

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年5月21日(21.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/072435 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/81 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079792
- (22) 国際出願日: 2014年11月11日(11.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-237345 2013年11月15日(15.11.2013) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 斉藤 裕映 (SAITO, Hiroaki); 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 阪口 智絵 (SAKAGUCHI, Chie); 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 花王株式会社内 Tokyo (JP). 津村 加奈 (TSUMURA, Kana); 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT

OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HAIR COSMETIC

(54) 発明の名称: 毛髪化粧品

(57) Abstract: A hair cosmetic containing components (A), (B), and water, component (B) being dispersed in an aqueous phase, and the pH being 6 or lower. (A) An oxyalkylene polymer represented by the formula: $-(AO)_n-$ (where A indicates a C_{2-6} alkylene group, and n indicates a number of 50-30,000. AO of number n comprises at least two types of alkyleneoxy groups, random polymerization and block polymerization are acceptable) (B) A polymer having a weight average molecular weight of 5000-1,000,000 and an acid value of 5-400, the polymer comprising a structural unit represented by formula (b1) and a structural unit represented by formula (b2): $-CH_2CR^1COOH-$ (b1) $-(CH_2CR^2COOR^3)-$ (b2) (where R^1 and R^2 indicate H or CH_3 , and R^3 indicates a C_{1-30} hydrocarbon group)

(57) 要約: 成分(A)、(B)及び水含有し、成分(B)が水相中に分散されており、pHが6以下である毛髪化粧品。(A) 式 $-(AO)_n-$ で表されるオキシアルキレン重合体〔Aは C_{2-6} のアルキレン基を示し、nは50～30,000の数を示す。n個のAOは少なくとも2種のアルキレンオキシ基からなり、ランダム重合でもブロック重合でもよい〕(B) 式(b1)で表される構成単位と式(b2)で表される構成単位からなり、重量平均分子量が5000～100万、酸価が5～400である重合体 $-(CH_2CR^1COOH)-$ (b1) $-(CH_2CR^2COOR^3)-$ (b2)〔 R^1 及び R^2 はH又は CH_3 を示し、 R^3 は C_{1-30} の炭化水素基を示す〕



WO 2015/072435 A1

明 細 書

発明の名称：毛髪化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、特定のポリマーを含有する毛髪化粧料に関する。

背景技術

[0002] 近年の整髪料では、髪型のセット保持力を高めるために粘着性ポリマーや強固な皮膜を形成するセット用ポリマーの配合量を増加させ、ポリマーの粘着性や強固なポリマー皮膜によって髪型を固定するのが一般的である。

[0003] 粘着性ポリマーを多く配合する整髪料は、ポリマーの粘着性によって髪同士を接着して髪型を作るとともに髪型の持続性を与えているが、反面でべたつきが強く発現し、髪を自然な感触に保つことが困難になってしまうことが多く、問題となっていた。これに対し、強固な皮膜を形成することによって整髪性とその持続性を与える整髪料は、べたつきは抑えられるものの、強固な皮膜によって髪型を維持させているため、ごわつきがあり、毛髪に自然な感触を与える点ではやはり不十分である。したがって、髪を望む形に整え、維持させることに加えて、同時に髪をごわつかせず、べたつかせない自然な感触に保つことが求められている。

[0004] また、外出先でも髪を水で濡らしたり整髪料を追使用したりすることなく手軽に整髪したいとの新たな求めに応じるべく、整髪剤には、優れた持続性に加えて再整髪できることが強く求められている。すなわち、自然な感触でありながら髪型を強固に保持でき、更に自由に再整髪できる整髪料が求められている。

[0005] 例えば特許文献1では特定のセット用ポリマーを用いることにより、再整髪を可能にした毛髪化粧料が提案されている。

[0006] 特許文献2では(a)固体のポリアルキレングリコール、(b)液体のアルコール、アルコール若しくはカルボン酸のアルキレンオキシド付加重合体、又はポリアルキレングリコール重合体、(c)皮膜形成性高分子、(d)糖アルコール

を特定比率で配合した整髪用化粧料が提案されている。この整髪用化粧料は再整髪力を付与すると共にセット力を向上させたものであることが知られている。

[0007] また、特許文献3では例えば、特定の毛髪セット用ポリマーに対して同等量範囲のポリアルキレングリコールを配合することで粘着性を付与し、セット性及び再整髪性に優れる毛髪化粧料とする技術を開示している。

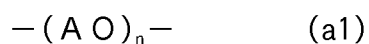
[0008] 一方、セット用ポリマーを配合した毛髪化粧料のべたつきをなくするためには、従来、油剤や不揮発性溶剤を配合して潤滑性を向上させることにより改善を図るのが一般的であるが、これらの成分の配合は、セット性や再整髪性を低下させてしまう原因ともなり得る。これに対し、このような従来両立できなかった毛髪化粧料のべたつき解消と、セット性や再整髪性の向上とを両立させる技術もある（特許文献4参照）。この技術は、自らのポリマー同士の粘着性（以下、「自着力」という）は高いが、他の物に対する粘着性（以下、「他着力」という）は低いという特徴を有する粘着性（以下、「自己選択粘着性」という）を持つポリマーを毛髪化粧料に配合することにより、十分なセット性と再整髪性を有し、かつ、べたつき感やごわつき感のないものとする技術である。

[0009] （特許文献1）特表2001-507368号公報
 （特許文献2）特開2010-275291号公報
 （特許文献3）特開2010-126523号公報
 （特許文献4）特開2010-168294号公報

発明の概要

[0010] 本発明は、次の成分(A)、成分(B)及び水含有し、成分(B)が水相中に分散されており、25℃でのpHが6以下である毛髪化粧料を提供するものである。

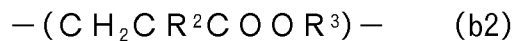
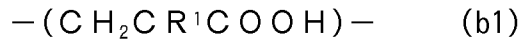
[0011] (A) 下記一般式(a1)で表されるオキシアルキレン重合体



〔式中、Aは炭素数2～6のアルキレン基を示し、nは50以上30,000以下の数を示す。ただし、n個のAOは、少なくとも2種のアルキレンオキシ基が

らなり、またその配列は、ランダム重合、ブロック重合のいずれでもよい。
]

[0012] (B) 下記一般式(b1)で表される構成単位と、下記一般式(b2)で表される構成単位からなり、重量平均分子量が5,000以上100万以下であって、酸価が5以上400以下である重合体



[式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は炭素数1以上30以下の炭化水素基を示す。]

[0013] 更に本発明は、上記の毛髪化粧料を毛髪に適用し、髪型を整える整髪方法を提供するものである。

[0014] 更に本発明は、上記の毛髪化粧料の整髪剤としての使用を提供するものである。

発明の詳細な説明

[0015] 特許文献4に記載の毛髪化粧料では、毛髪に塗布後、すぐに高い粘着性が発現して毛髪同士が強く接着してしまうため、ヘアスタイルを作りこむことが困難であった。例えば、ドライヤーの温風を当てながらブラシでくせ付けするようなセット方法への適用は困難であった。

[0016] 従って本発明は、ドライヤー等を用いてくせ付けするようなセットをする場合であってもヘアスタイルを作り込むことができるよう、乾燥時の粘着力の発現速度が適度であり、べたつき感やごわつき感がなく、十分なセット性と再整髪性を有する毛髪化粧料に関する。

[0017] 本発明者は、特定の構造を有するオキシアルキレン重合体と特定の構造及び特定の酸価を有する(メタ)アクリル酸系ポリマーを酸型の状態で組み合わせ、かつ水相のpHを6以下とした場合に、後者の(メタ)アクリル酸系ポリマーが水相中に分散状態で存在するようになり、毛髪に適用後、乾燥による粘着力の発現を遅らせ、ヘアスタイルを作り込む時間を確保することができることを見出した。更にこの組成物は、乾燥後はオキシアルキレン重合体

と（メタ）アクリル酸系ポリマーが互いに混合し、均質な透明皮膜を毛髪上に形成して、十分なセット性と再整髪性を発揮し、しかも整髪後のべたつき感やごわつき感もない毛髪化粧料となることを見出した。

[0018] <重量平均分子量の測定方法>

本発明において、成分(A)、成分(B)及びその他の重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算値をいうものとする。

[0019] [(A)：オキシアルキレン重合体]

一般式(a1)において、 n は、毛髪化粧料の乾燥後に十分な自己選択粘着性を得る観点から、50以上であり、更には100以上、更には150以上、更には250以上、更には1,000以上であることが好ましい。また、毛髪化粧料の乾燥後に十分な自己選択粘着性を発揮すると共に、組成物の粘度増加に伴う使用性低下を回避する観点から、30,000以下であり、更には12,000以下、更には4,000以下、更には3,000以下、更には2,500以下であることが好ましい。

[0020] また、一般式(a1)において、 A は炭素数2～6のアルキレン基であり、 n 個の AO は少なくとも2種のアルキレンオキシ基の組み合わせからなるが、 n 個の AO は、炭素数2～4の2種以上のアルキレンオキシ基の組み合わせであることが好ましく、更には炭素数2と炭素数3のアルキレンオキシ基との組み合わせ、すなわちエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基との組み合わせであることが好ましい。また、 $(AO)_n$ における2種以上の AO の配列形態は、ランダム重合、ブロック重合のいずれでもよい。

[0021] 成分(A)のオキシアルキレン重合体は、毛髪化粧料の乾燥後において自己選択粘着性を発現する観点から、成分(A)の全体中におけるプロピレンオキシ基の割合が、1質量%以上であることが好ましく、更には3質量%以上、更には5質量%以上、更には10質量%以上であることが好ましい。また、水への溶解性を良好なものとし、毛髪化粧料の乾燥後に十分な自己選択粘着性を得る観点から、成分(A)の全体中におけるプロピレンオキシ基の割合が、60質量%以下であることが好ましく、更には50質量%以下、更には40質量%以下、

更には30質量%以下、更には15質量%以下であることが好ましい。

[0022] 成分(A)のオキシアルキレン重合体の重量平均分子量は、毛髪化粧料の乾燥後に十分な自己選択粘着性を得る観点から、3,000以上が好ましく、更には5,000以上、更には7,000以上、更には1万以上、更には5万以上が好ましい。また、毛髪化粧料の乾燥後に十分な自己選択粘着性を発揮すると共に、粘度増加に伴う使用性低下を回避する観点から、150万以下が好ましく、更には60万以下、更には20万以下、更には15万以下、更には10万以下が好ましい。

[0023] 成分(A)の製造方法は特に限定されないが、アルキレンオキシド等の酸素を含む環状化合物の開環重合によって製造されるのが好ましく、その重合の触媒としては塩基触媒あるいは酸触媒のいずれが用いられても良い。

[0024] 本発明の毛髪化粧料における成分(A)のオキシアルキレン重合体の含有量（エアゾール式の場合は原液中の含有量。以下同じ）は、毛髪化粧料の乾燥後における整髪性及びヘアスタイル保持性を良好なものとする観点から、0.01質量%以上、更には0.05質量%以上、更には0.1質量%以上、更には0.5質量%以上、更には1質量%以上が好ましい。また、適度な整髪のしやすさを確保する観点から、20質量%以下、更には15質量%以下、更には10質量%以下、更には5質量%以下が好ましい。

[0025] [(B)：構成単位(b1)と(b2)を有する重合体]

本発明の毛髪化粧料は、毛髪に塗布する前には粘着性を発現しないにも拘わらず、塗布後に乾燥すると自己選択粘着性を発現する。このためには、成分(B)は、毛髪化粧料中では水中に分散している状態であることが必要である。更に毛髪化粧料を毛髪に塗布した後、乾燥の進行によって成分(A)と成分(B)が均一に混ざり、自己選択粘着性を発現する必要がある。このような特徴を得るため、成分(B)の構造は以下のように特定される。

[0026] 構成単位(b1)と(b2)を有する重合体は、毛髪化粧料を毛髪に塗布、乾燥した後、毛髪化粧料が自己選択粘着性を発現し、セット性と再整髪性に優れ、ごわつき感のないものとする観点から、構成単位(b1)のほとんどが未中和の酸型のまま存在することが必要である。構造単位(b1)は、一部中和されてい

てもよいが、毛髪化粧料のpHが、自己選択粘着性を発現する観点から、6以下であることが必要であり、5.9以下、更には5.8以下であることが好ましい。一方、毛髪化粧料の乾燥後において自己選択粘着性が良好なものとする観点から、毛髪化粧料のpHが2以上、更には2.5以上、更には3以上、更には3.5以上であることが好ましい。また、成分(B)の重合体における、中和前の酸型のカルボキシ基に対する中和に用いる塩基の当量の割合は、0~40%、更には、0~20%、更には、0~10%が好ましい。

[0027] 構成単位(b1)及び(b2)における R^1 及び R^2 は、水素原子又はメチル基である。また、 R^3 は、炭素数1~30の炭化水素基であるが、当該炭化水素基は、飽和でも不飽和でもよく、また直鎖でも分岐鎖でもよい。 R^3 の炭素数は、毛髪化粧料をべたつき感が少ないものとする観点から、2以上が好ましく、また、成分(B)の水相中への分散性を良好なものとする観点から、18以下、更には16以下、更には12以下が好ましい。

[0028] また、成分(B)の酸価は、毛髪化粧料の乾燥後において自己選択粘着性が良好なものとする観点から、5以上であり、30以上、更には65以上、更には100以上であることが好ましい。また、成分(B)の水溶性を下げ、水中に安定に分散した状態で存在するようにする観点から、成分(B)の酸価は400以下であり、370以下、更には360以下、更には325以下、更には180以下であることが好ましい。

[0029] なお、成分(B)の酸価は、カタログ値がある場合はカタログ値を用いる。カタログ値が無い場合は、医薬部外品原料規格2006 I（薬事日報社）の「28. 酸価測定法」に記載されている第3法によって求める。

[0030] 成分(B)が上述の酸価を満たし自己選択粘着性を良好にする観点から、成分(B)の構成単位である(b1)及び(b2)の質量比(b1)/(b2)は、好ましくは1/99以上、より好ましくは3/97以上、更に好ましくは8/92以上であり、また、好ましくは49/51以下、より好ましくは45/55以下、更に好ましくは41/59以下である。

[0031] 成分(B)中の(b1)及び(b2)の質量比は、ポリマー合成時の仕込み量から算出

することもできるが、(b1)の分子量と成分(B)の酸価から算出することもできる。成分(B)として市販のポリマーを使用する場合は、(b1)の分子量と成分(B)の酸価を用い、以下の式に従って(b1)/(b2)を算出するのが好ましい。

[0032] (成分(B)中の(b1)の質量%)

$$= (\text{成分(B)の酸価}) / 1000 / 56.11 \times ((b1)の分子量) \times 100$$

$$(\text{成分(B)中の(b2)の質量\%}) = 100 - (\text{成分(B)中の(b1)の質量\%})$$

$$(b1)/(b2) = (\text{成分(B)中の(b1)の質量\%}) / (\text{成分(B)中の(b2)の質量\%})$$

[0033] また、自己選択粘着性を良好にする観点から、成分(B)は非架橋性重合体であることが好ましい。

[0034] また、成分(B)の重合体は、(b1)、(b2)以外の構成単位を有していてもよいが、そのような構成単位は、成分(B)全体の30質量%以下、更には20質量%以下、更には15質量%以下、更には10質量%以下であることが好ましい。また、(b1)、(b2)以外の構成単位を有しなくても良い。(b1)、(b2)以外の構成単位としては、例えば、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル等のビニルの構造を有する化合物や、アルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸アルコキシPEG等の構造を有する化合物に由来するノニオン性の構成単位；N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド等の化合物に由来するカチオン性の構成単位；クロトン酸等の(メタ)アクリル酸以外のモノカルボン酸や、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸類、アクリロイルオキシエチルホスフェート等のリン酸類などに由来するアニオン性の構成単位；カルボキシベタイン、スルホベタイン、ホスホベタイン等の構造を有する化合物に由来する両性の構成単位が挙げられる。

[0035] 成分(B)の製造方法は特に限定されないが、上記の構成単位を形成し得るアクリルモノマーを既存の重合方法、例えばラジカル重合、リビング重合、リビングラジカル重合、官能基移動重合(Group-Transfer polymerization)、開環重合等によって重合せしめることによって製造できる。この場合の重合

体の構造様式は特に限定されず、ランダム重合体、ブロック重合体、グラフト重合体のいずれでも構わないが、オキシエチレン重合体と共に十分な選択自着性を発揮させる観点から、ランダム重合体が好ましい。

[0036] 成分(B)の重量平均分子量は、毛髪化粧料の乾燥後において自己選択粘着性が良好なものとする観点から、5,000以上であり、7,000以上、更には1万以上が好ましい。また、毛髪上に形成された皮膜が硬くなるのを抑制し、再整髪性に優れたものとする観点から、100万以下であり、80万以下、更には60万以下が好ましい。

[0037] このような成分(B)の重合体の好ましいものとして、ルビマー100P (BASFジャパン社、INCI名: Acrylates Copolymer)、ルビマーPro55 (BASFジャパン社、INCI名: Acrylates Copolymer)、ルビフレックスSoft (BASFジャパン社、INCI名: Acrylates Copolymer)、ルビゲルFIT (BASFジャパン社、INCI名: Acrylates/C10-C30 methacrylate copolymer)、ダイトゾール5000SL (大東化成社、INCI名: Acrylates Copolymer) が挙げられる。

[0038] 本発明の毛髪化粧料における成分(B)の含有量は、毛髪化粧料の乾燥後における整髪性及びヘアスタイル保持性を良好なものとする観点から、0.01質量%以上、更には0.05質量%以上、更には0.1質量%以上、更には0.5質量%以上、更には1質量%以上が好ましい。また、適度な整髪のしやすさを有するものとする観点から、20質量%以下、更には15質量%以下、更には10質量%以下、更には5質量%以下が好ましい。

[0039] 本発明の毛髪化粧料における成分(A)と成分(B)の質量比(A)/(B)は、成分(A)と成分(B)の相互作用により毛髪化粧料の乾燥後において自己選択粘着性が良好なものとする観点から、25/75以上が好ましく、35/65以上、更には40/60以上が好ましい。また、毛髪化粧料の乾燥後において自己選択粘着性が良好なものとする観点から、70/30以下、更には65/35以下、更には60/40以下が好ましい。

[0040] [他のセット用ポリマー]

本発明の毛髪化粧料において、成分(A)及び(B)に加え、更に他のセット用

ポリマーを任意成分として加えることで、更にセット保持力を向上させることができる。かかるセット用ポリマーとしては、ユカフォーマーR205、ユカフォーマー301（以上、三菱化学社）、RAMレジン（大阪有機化学社）等の（メタクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン／メタクリル酸アルキル）コポリマー；ダイヤフォーマーZ-651（三菱化学社）等の（アクリレーツ／アクリル酸ラウリル／アクリル酸ステアリル／メタクリル酸エチルアミンオキシド）コポリマー；ウルトラホールド8、ウルトラホールドStrong（以上、BASFジャパン社）等のアクリル酸／アクリル酸アミド／アクリル酸エチル共重合体；ルビフレックスSilk（BASFジャパン社）等のアクリル酸アルキル・メタクリル酸・シリコン共重合体；ルビセットP.U.R.（BASFジャパン社）等のポリウレタン；ルビスコールPlus（BASFジャパン社）等のポリビニルカプロラクタム；アンフォーマー28-4910、アンフォーマーLV-71（以上、アクゾノーベル社）等の（オクチルアクリルアミド／アクリル酸ヒドロキシプロピル／メタクリル酸ブチルアミノエチル）コポリマー；アンフォーマーHC（アクゾノーベル社）等の（アクリル酸アルキル／オクチルアクリルアミド）コポリマー；レジン28-2930（アクゾノーベル社）等の（酢酸ビニル／クロトン酸／ネオデカン酸ビニル）コポリマー；ダイナムX（アクゾノーベル社）等のポリウレタン-14・AMP-アクリレーツコポリマー；アクアフレックスSF-40（アイエスピー・ジャパン社）等の（PVP／ビニルカプロラクタム／アクリル酸DMAPA）コポリマー；アクアフレックスFX-64（アイエスピー・ジャパン社）等の（イソブチレン／エチルマレイミド／ヒドロキシエチルマレイミド）コポリマー；スタイリーゼCC-10（アイエスピー・ジャパン社）等の（ビニルピロリドン／アクリル酸DMAPA）コポリマー；PVP/VA E-735（アイエスピー・ジャパン社）や、ルビスコールVA64P（BASFジャパン社）等の（ビニルピロリドン／酢酸ビニル）コポリマーなどが挙げられる。

[0041] 上記セット用ポリマーの中でも、選択粘着性を更に改善する点から、アクリル酸／アクリル酸アミド／アクリル酸エチル共重合体、アクリル酸アルキル・メタクリル酸・シリコン共重合体、ポリウレタン、（メタクリロイル

オキシエチルカルボキシベタイン／メタクリル酸アルキル) コポリマー、(オクチルアクリルアミド／アクリル酸ヒドロキシプロピル／メタクリル酸ブチルアミノエチル) コポリマー、アクリル酸／アクリル酸アミド／アルキル酸エチル共重合体、ポリビニルカプロラクタム、(アクリル酸アルキル／オクチルアクリルアミド) コポリマーが好ましく、更には、アクリル酸／アクリル酸アミド／アクリル酸エチル共重合体、ポリウレタンが好ましい。これら成分(A)及び(B)以外のセット用ポリマーは、2種以上を併用することもできる。

[0042] またその含有量は、本発明の毛髪化粧料における優れた自己選択粘着性という特長を保持する観点から、成分(A)及び(B)の合計量と、それ以外のセット用ポリマーとの質量比 $[(A) + (B)] / [\text{他のセットポリマー}]$ が、60/40以上、更には70/30以上、更には80/20以上となる範囲とするのが好ましい。また、99/1以下、更には97/3以下となる範囲とするのが好ましい。

[0043] [媒体]

本発明の毛髪化粧料は、水を支持媒体として含有するが、更に、低級アルコール(エタノール、イソプロパノール等)、ラクトン類等を併用することもでき、これらは単独で又は混合して用いることができる。これらのうち、成分(B)の分散性確保の観点から、水、又は水とエタノールの混合系が好ましい。また、水以外の溶媒の含有量は、成分(B)の分散性確保の観点から、20質量%以下が好ましく、更には10質量%以下、更には5質量%以下が好ましい。

[0044] [任意成分]

本発明の毛髪化粧料中には、上記成分のほかに、自己選択粘着性を損なわないかたちで適度な粘着性、再粘着性を付与する目的で、可塑剤成分を加えることができる。このような可塑剤成分としては、グリセリン、1,3-ブタンジオール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、非イオン界面活性剤等が挙げられる。

[0045] また、本発明の効果を妨げない限度内(0.1~10質量%)で、化粧料用油剤

を添加することができる。このような化粧料用油剤としては、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボカド油、オリーブ油等のグリセライド類；ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバロウ等のロウ類；セチルアルコール、オレイルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、2-オクチルドデカノール等の高級アルコール類；ミリスチン酸イソプロピル、ラウリル酸ヘキシル、乳酸セチル、モノステアリン酸プロピレングリコール、オレイン酸オレイル、2-エチルヘキサン酸ヘキサデシル、ミリスチン酸オクチルドデシル酸のエステル類；流動パラフィン、ワセリン、スクワラン、水添ポリイソブテン等の炭化水素油類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル等のシリコーン誘導体などが挙げられる。更にこれらの化粧料用油剤を乳化安定化するために乳化剤を添加することができる。乳化剤としてはアニオン性、両性、カチオン性、非イオン性のいずれの界面活性剤も使用することができる。

[0046] 更に、本発明の毛髪化粧料には、商品価値を高めるために香料や色素、毛髪化粧料の経日的変質防止のために防腐剤や酸化防止剤を添加することができ、また、更に必要に応じて、調湿剤、硬化剤、帯電防止剤、消泡剤、分散剤、増粘剤、紫外線吸収剤、有色染料、染料定着剤、噴射剤等を添加することもできる。

[0047] [剤型]

本発明の毛髪化粧料の剤型としては、特に制限はなく、透明液状、ローション状、乳液状、霧状（エアゾール、ノンエアゾール）、泡状（エアゾール、ノンエアゾール）などが可能である。

[0048] エアゾール式毛髪化粧料は、以上の毛髪化粧料を噴射剤と共に耐圧容器に充填することにより製造される。噴射剤としては、液化石油ガス（LPG）、ジメチルエーテル（DME）、炭酸ガス、窒素ガス、これらの混合物等が挙げられる。また、HFC-152a等の代替フロンを使用することもできる。噴射剤の量は

、良好な噴射特性と良好な粘着特性を得るために、原液と噴射剤の質量比で、原液／噴射剤＝5／95～99／1、特に20／80～95／5の範囲が好ましい。また、耐圧容器内の圧力が良好な噴射特性と良好な粘着特性を得るためには、25℃の温度で0.12～0.45MPaになるように調整するのが好ましい。

[0049] 〔整髪方法〕

本発明の毛髪化粧料は、整髪剤として好適に使用することができる。本願発明の毛髪化粧料は、毛髪に塗布する前の状態では粘着性の無い組成物であるにもかかわらず、髪に塗布し、なじませ、ヘアスタイルを作っている間にゆっくりと粘着性を発現する。このため、毛髪に塗布する際や、ブラシ等を用いて形付けをする際には毛髪全体に均一に塗布しやすく、ブラシを通して引掛かることがなく、自由に髪を取り扱い、形付けをすることができる。一方で、形付けをして毛髪化粧料が乾燥した後は、毛髪化粧料が自己選択粘着性を有するしっかりとした透明被膜になり、毛髪同士を強い粘着で保持させることができる。このため、本発明の毛髪化粧料の整髪剤としての使用方法、すなわち整髪方法としては、i) 本発明の毛髪化粧料を毛髪に適用するステップ、ii) その後髪型を整えるステップを含む整髪方法が好ましい。本発明の毛髪化粧料は、濡れ髪に適用してもよく、乾き髪に適用してもよい。

[0050] また、ii) のステップにおいて髪型を整える際に、熱を与えながら髪に形付けを行うことが好ましい。例えば、濡らした毛髪をタオルドライした後、本発明の毛髪化粧料を適用し、アイロン又はドライヤーを用いて乾燥させたり形付けをしたりするのが好ましい。また、ii) のステップにおいてアイロン又はドライヤーを用いて乾燥させたり形付けをしたりする場合にブラシや櫛を用いて毛髪を梳きながら形付けする整髪方法が更に好ましい。このような方法により、毛髪に対し効果的に形状をつけることができ、その形状を持続させることができる。

[0051] また、i) のステップの前に濡らした毛髪をタオルドライするステップを行っても良い。その後、i) のステップで本発明の毛髪化粧料を毛髪の根元

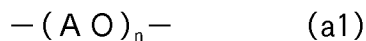
や内側から全体的に均一に塗布し、更にii)のステップでドライヤーを用いて乾燥させると、見た目や感触をボリュームアップさせることができる点で好ましい。

[0052] また、本発明の毛髪化粧料を毛髪に適用し、毛髪をセットした後、ドライヤーやアイロンを使わず、セットした髪型を作り変えたり、乱れた髪型を元の形状に整えたりすることもできる。このような一度セットした後における整髪は、手指によって簡便に行うことができる。

[0053] 以上述べた実施形態に関し、以下に本発明の好ましい態様を更に開示する。

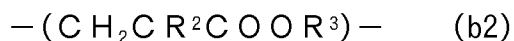
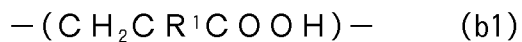
[0054] <1> 次の成分(A)、成分(B)及び水を含むし、成分(B)が水相中に分散されており、25℃でのpHが6以下である毛髪化粧料。

(A) 下記一般式(a1)で表されるオキシアルキレン重合体



[式中、Aは炭素数2～6のアルキレン基を示し、nは50以上30,000以下の数を示す。ただし、n個のAOは、少なくとも2種のアルキレンオキシ基からなり、またその配列は、ランダム重合、ブロック重合のいずれでもよい。]

(B) 下記一般式(b1)で表される構成単位と、下記一般式(b2)で表される構成単位からなり、重量平均分子量が5,000以上100万以下であって、固形分の酸価が5以上400以下である重合体



[式中、R¹及びR²は水素原子又はメチル基を示し、R³は炭素数1以上30以下の炭化水素基を示す。]

[0055] <2> 成分(A)のオキシアルキレン重合体の重量平均分子量が、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは7,000以上、更に好ましくは1万以上、更に好ましくは5万以上であり、また、好ましくは150万以下、より好ましくは60万以下、更に好ましくは20万以下、更に好ましくは15

万以下、更に好ましくは10万以下である<1>に記載の毛髪化粧料。

[0056] <3> 成分(A)中のn個のAOが、好ましくは炭素数2~4の2種以上のアルキレンオキシ基の組み合わせ、より好ましくはエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基との組み合わせである<1>又は<2>に記載の毛髪化粧料。

[0057] <4> 成分(A)の全体中におけるプロピレンオキシ基の割合が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、また、好ましくは60質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である<1>~<3>のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[0058] <5> 成分(B)の重合体の重量平均分子量が、好ましくは7,000以上、より好ましくは1万以上であり、また、好ましくは80万以下、より好ましくは60万以下である<1>~<4>のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[0059] <6> 成分(A)の含有量が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である<1>~<5>のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[0060] <7> 成分(B)の含有量が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である<1>~<6>のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[0061] <8> 成分(A)における一般式(a1)中のnが、好ましくは100以上、より好ましくは150以上、更に好ましくは250以上、更に好ましくは1,000以上であり、また、好ましくは12,000以下、より好ましくは4,000以下、より好ましくは3,000以下、より好ましくは2,500以下である<1>~<7>のいずれかに記載の毛髪化粧料。

- [0062] <9> 毛髪化粧料のpHが、好ましくは5.9以下、より好ましくは5.8以下であり、また、好ましくは2以上、より好ましくは2.5以上、更に好ましくは3以上、更に好ましくは3.5以上である<1>~<8>のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [0063] <10> 成分(B)における一般式(b2)中のR³の炭素数が、好ましくは2以上であり、また、好ましくは18以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは12以下である<1>~<9>のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [0064] <11> 成分(B)の酸価が、好ましくは30以上、より好ましくは65以上、更に好ましくは100以上であり、また、好ましくは370以下、更に好ましくは360以下、更に好ましくは325以下、更に好ましくは180以下である<1>~<10>のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [0065] <12> 成分(A)と成分(B)の質量比(A)/(B)が、好ましくは25/75以上、より好ましくは35/65以上、更に好ましくは40/60以上であり、また、好ましくは70/30以下、より好ましくは65/35以下、更に好ましくは60/40以下である<1>~<11>のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [0066] <13> 成分(B)の重合体における(b1)及び(b2)以外の構成単位の質量割合が、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10%質量以下である<1>~<12>のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [0067] <14> 成分(B)の構成単位である(b1)及び(b2)の質量比(b1)/(b2)が、好ましくは1/99以上、より好ましくは3/97以上、更に好ましくは8/92以上であり、また、好ましくは49/51以下、より好ましくは45/55以下、更に好ましくは41/59以下である<1>~<13>のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [0068] <15> 成分(B)が、好ましくは非架橋性重合体である<1>~<14>のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [0069] <16> 次のステップ i) 及び ii) を含む整髪方法。
i) <1>~<15>のいずれかに記載の毛髪化粧料を毛髪に適用するステップ

ii) その後髪型を整えるステップ

[0070] <17> 好ましくは、ii) のステップで髪型を整える際に熱を与えながら髪に形付けを行う<16>に記載の整髪方法。

[0071] <18> 好ましくは、ii) のステップで髪型を整える際に、ブラシや櫛を用いて毛髪を梳きながら髪に形付けを行う<16>又は<17>に記載の整髪方法。

[0072] <19> <1>~<15>のいずれかに記載の毛髪化粧料の整髪剤としての使用。

実施例

[0073] 以下の例において、各ポリマーの重量平均分子量及び成分(B)の重合体の酸価は、以下の方法で測定した。

[0074] <重量平均分子量の測定方法>

カタログ値等が無く、重量平均分子量を測定する必要がある場合は、GPC装置として、商品名「HLC-8220GPC」（東ソー社）を用い、以下の測定条件で測定した。

[0075] 成分(B)以外の重合体を測定する場合は、

- ・ サンプル濃度：0.25質量%
- ・ サンプル注入量：100 μ L
- ・ 溶離液：クロロホルム
- ・ 流速：1.0mL/min
- ・ 測定温度：40℃
- ・ カラム：商品名「K-G」（1本）+商品名「K-804L」（2本）（以上、Shodex社製）の計3本をつないで分析した。

[0076] 成分(B)の重合体を測定する場合は、

- ・ サンプル濃度：0.25質量%
- ・ サンプル注入量：100 μ L
- ・ 溶離液：N,N-ジメチルホルムアミド溶液（60mmol/L H_3PO_4 、50mmol/L LiBr）

- ・流速：1.0mL/min
- ・測定温度：40℃
- ・カラム：商品名「TSKgel α-M」（2本）（以上、東ソー社製）をつないで分析した。

[0077] また、検出器及び標準サンプルは、いずれの測定条件下においても以下に記載のものを使用して測定した。

- ・検出器：示差屈折計（GPC装置 商品名「HLC-8220GPC」（東ソー社）に付属）
- ・ポリスチレン標準サンプル：「TSKstandard POLYSTYRENE F-10」（分子量10.2万）、F-1（1.02万）、A-1000（870）（以上、東ソー社）、及び「POLYSTYRENE STANDARD」（分子量90万、3万；西尾工業社）

[0078] ＜酸価の測定方法＞

カタログ値等が無く、成分(B)の酸価を測定する必要がある場合は、日本医薬部外品原料規格2006に記載の酸価測定法（第2法）に従って測定を行った。成分(B)が溶液または分散液である場合は溶液又は分散液の酸価を測定し、成分(B)の濃度に応じて、以下の計算式でポリマーの酸価を算出した。

[0079] ポリマーの酸価＝ポリマー溶液又は分散液の酸価÷ポリマーの濃度（％）×100

[0080] 合成例1 比較例6で使用するアクリル酸アルキル/アクリル酸（*8）の合成
テフロン（登録商標）製三日月型攪拌翼、還流冷却器、温度計を備えた500 mLガラス製セパラブルフラスコにイソプロピルアルコール82.1 gを仕込んだ。次に、反応器内を20kPaに減圧した後、常圧の窒素を吹込む置換操作を3回行った。その後、フラスコをオイルバスにつけ、100rpmで攪拌しながら反応液を80℃まで昇温した。昇温を確認後、98質量％アクリル酸180.9 g、アクリル酸ステアリル89.1 g 及びイソプロピルアルコール73.4 g の混合溶液と、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）1.44 g 及びイソプロピルアルコール13.0 g の混合溶液をそれぞれ別々に反応溶液に4時間かけて滴下した。内温を80℃に保ったまま更に1時間攪拌し、次にジメチル2,2'-アゾビス

(2-メチルプロピオネート) 0.72 g 及びイソプロピルアルコール6.5 g の混合溶液を30分かけて反応溶液に滴下した。内温を80℃に保ったまま更に6時間攪拌し、反応溶液を室温まで冷却した。その後、イソプロピルアルコールを留去し、ポリマーを得た。得られたポリマーは酸価472、重量平均分子量14,000であった。

[0081] 実施例1～15、比較例1～6

表1～2に示す組成物を常法により調製した。なお、pHは、2-アミノメチルプロパノール（AMP）及び乳酸を用いて、常法により25℃で規定のpHとなるように調整した。これらの組成物について、以下の評価方法に従い評価した。

[0082] <組成物の外観>

各組成物20 g をマルエム社製透明スクリー管No.6に入れ、4 mm間隔で白と黒を交互に描いた縞模様の紙をスクリー管の背後に置き、各組成物を正面から見たときに背後の縞模様が見えるか否かを下記の基準で判定した。

白濁：組成物が白く濁り、縞模様が見えない

微濁：組成物が白く濁っているが、縞模様が見える

透明：組成物に濁りがなく、縞模様が見える

[0083] <皮膜の透明性及び自着力／他着力の評価方法>

各組成物0.4 g を、二軸延伸PETフィルム（東レ社製、ルミラーL-38-T60）上に30mm×20mmの範囲に塗布し、25℃、40%RHで24時間放置して乾燥させ、皮膜を作製した。このPETフィルム上の皮膜を25℃、40～65%RHの環境下において、以下の方法により皮膜の透明性及び自着力、他着力の評価を行った。

[0084] （皮膜の透明性）

評価は7名のパネラーで行い、PETフィルム上の乾燥キャスト膜の1 cm下方に6ポイントの明朝体で印刷した文書を置き、上から見たときの下の文字の見え方について、「文字が鮮明に読み取れる」／「文字が不鮮明だが読み取れる」／「文字が不鮮明で読み取れない」のいずれであるのかを択一的に選択させた。「文字が鮮明に読み取れる」／「文字が不鮮明だが読み取れる」

／「文字が不鮮明で読み取れない」と答えたパネラーの人数を順に示す。

[0085] (自着力)

1 g/cm²の力でPETフィルム上の乾燥キャスト膜同士を張り合わせて、1秒後にT字型剥離形式で剥離速度30mm/secで引き剥がしたときの抵抗力について、実施例1の自着力をスコア5、比較例1の自着力をスコア1として、5段階にスコア化して、官能により評価した。

[0086] (他着力)

1 g/cm²の力で乾燥キャスト膜を指で押さえた後、0.1秒後に100mm/sで指を剥がすときに感じる抵抗力について、比較例3の他着力をスコア5、実施例1の他着力をスコア1として、5段階にスコア化して、官能により評価した。

[0087] <粘着性発現時間>

長さ25cm、7 gの中国人ストレート毛トレスに各組成物を1.0 g塗布し、軽く伸ばした後に1秒間に1回の頻度で指を通して20cmの距離でドライヤー（松下電工製EH5311）を用いてブローを行い、手指に粘着性を感じるまでの時間（単位：秒）を粘着性発現時間とした。

粘着性発現までの時間が15秒以上であれば、十分にヘアスタイルを作りこむことができる。

[0088] <整髪性の評価>

長さ25cm、重さ3 gの中国人ストレート毛トレスを水で濡らして、タオルドライ後、各組成物を1 g適用し、毛髪を手ぐしで内巻きのカールを作りながら1分間ドライヤー乾燥して整髪を行った。整髪後のトレスについて、毛流れの揃いが良く、毛の細かい飛び出しがなく、思い通りにカールの形がつけられるという観点から評価を行った。評価は7名のパネラーに上記操作によって各組成物を用いて処理した際に「形付けしやすい」／「どちらともいえない」／「形付けしにくい」のいずれであるのかを択一的に選択させた。「形付けしやすい」／「どちらともいえない」／「形付けしにくい」と答えたパネラーの人数を順に示す。

[0089] <再整髪性の評価>

整髪性の評価で使用し、手ぐしでカール付けした評価用トレスに対し、5回クシ通し（デルリンスムーズコーム#802（ストレート）；滝川株式会社）をして毛束の形をくずした後、再度手指を使って、毛束をクシ通し前の形に戻す操作を行った。操作後のトレスについて、カールのだれがなく、毛の細かい飛び出しがなく、元の毛束の形に戻るという観点から評価を行った。評価は7名のパネラーに上記操作を行った際に「再整髪しやすい」／「どちらともいえない」／「再整髪しにくい」のいずれであるのかを択一的に選択させた。「再整髪しやすい」／「どちらともいえない」／「再整髪しにくい」と答えたパネラーの人数を順に示す。

[0090] <整髪後の指へのべたつき感のなさの評価>

整髪後のトレスの感触について、7名のパネラーに「べたつきがない」／「どちらともいえない」／「べたつきがある」のいずれであるのかを択一的に選択させた。「べたつきがない」／「どちらともいえない」／「べたつきがある」と答えたパネラーの人数を順に示す。

[0091] <整髪後のごわつき感のなさの評価>

整髪後のトレスの感触について、7名のパネラーに「ごわつきがない」／「どちらともいえない」／「ごわつきがある」のいずれであるのかを択一的に選択させた。「ごわつきがない」／「どちらともいえない」／「ごわつきがある」と答えたパネラーの人数を順に示す。

[0092] 表1及び表2中の注釈（*0～*8）については、以下のとおりである。

*0：重量平均分子量2200、E0/P0質量比＝20/80、ブロック重合（三洋化成社ニューポールPE-62）

（E0/P0質量比から算出した重合度：E0は10、P0は30）

*1：重量平均分子量100,000、E0/P0質量比＝90/10、ランダム重合（明成化学工業社EP1010N）

（E0/P0質量比から算出した重合度：E0は2000、P0は200）

*2：重量平均分子量16,000、E0/P0質量比＝80/20、ブロック重合（三洋化成

社ニューポールPE-108)

(E0/P0質量比から算出した重合度：E0は300、P0は55)

*3：重量平均分子量5,000、E0/P0質量比=70/30、ランダム重合（ADEKA社アデカポリエーテルPR5007)

(E0/P0質量比から算出した重合度：E0は80、P0は26)

*4：重量平均分子量3,400、E0/P0質量比=40/60、ブロック重合（三洋化成社ニューポールPE-74)

(E0/P0質量比から算出した重合度：E0は30、P0は35)

*5：R³=t-Bu, Et、酸価122~162、重量平均分子量60,000、R¹=Me, R²=H (BASF社Luvimer Pro55)

*6：R³=Et、酸価283~350、重量平均分子量500,000、R¹=Me, R²=H (BASF社Luviflex Soft)

*7：R³=C2-C22アルキル、酸価283~350、R¹=CH₃, R²=H, CH₃ (BASF社Luvigel FIT)

*8：R³=C₁₈アルキル、酸価472、重量平均分子量14,000、R¹, R²=H

[0093]

[表1]

(質量%:全てアクティブ量)		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)	オキシアルキレン重合体(*1)	1.2	1.2	1.2	-	-	-	-	-	-	1.8	1.5	0.9
	オキシアルキレン重合体(*2)	-	-	-	1.2	1.2	-	-	-	-	-	-	-
	オキシアルキレン重合体(*3)	-	-	-	-	-	1.2	1.2	-	-	-	-	-
	オキシアルキレン重合体(*4)	-	-	-	-	-	-	-	1.2	1.2	-	-	-
(B)	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*5)	1.8	-	-	1.8	-	1.8	-	-	-	1.2	1.5	2.1
	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*6)	-	1.8	-	-	1.8	-	1.8	1.8	-	-	-	-
	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*7)	-	-	1.8	-	-	-	-	-	1.8	-	-	-
(B')	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
その他	AMP	-	適量	適量	-	適量	-	適量	適量	適量	-	-	-
	乳酸	適量	-	-	適量	-	適量	-	-	-	適量	適量	適量
	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
処方pH		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
配合比(A)/(B)		40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	60/40	50/50	30/70
評価	組成物の外観	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁
	自着力(官能スコア)	5	5	4	5	5	5	4	4	4	5	5	3
	他着力(官能スコア)	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1
	皮膜の透明性	7/0/0	7/0/0	7/0/0	7/0/0	7/0/0	7/0/0	7/0/0	7/0/0	7/0/0	5/2/0	7/0/0	7/0/0
	粘着性発現時間(秒)	24	30	28	25	24	31	34	28	25	26	26	22
	整髪性	7/0/0	7/0/0	5/2/0	7/0/0	5/2/0	6/1/0	6/1/0	5/2/0	5/2/0	7/0/0	6/1/0	5/1/1
	再整髪性	6/1/0	7/0/0	5/2/0	6/1/0	5/2/0	6/1/0	5/2/0	5/2/0	5/1/1	6/1/0	6/1/0	4/3/0
	べたつき感のなさ	7/0/0	6/1/0	6/1/0	7/0/0	6/1/0	5/2/0	6/1/0	6/1/0	6/1/0	5/2/0	5/1/1	6/1/0
ごわつき感のなさ		7/0/0	7/0/0	7/0/0	5/2/0	7/0/0	5/1/1	6/1/0	6/1/0	6/1/0	4/3/0	5/2/0	6/1/0

[0094]

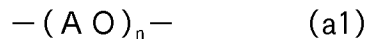
[表2]

(質量%; 全てアクリビ量)		実施例			比較例					
		13	14	15	1	2	3	4	5	6
(A')	オキシアルキレン重合体(*0)						1.5	1.5	1.5	
(A)	オキシアルキレン重合体(*1)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	-	-	-	1.5
	オキシアルキレン重合体(*2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	オキシアルキレン重合体(*3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	オキシアルキレン重合体(*4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*5)	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*6)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	-	1.5	-	-
	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*7)	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-
(B')	アクリル酸アルキル/アクリル酸コポリマー(*8)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
その他	AMP	-	適量	適量	適量	適量	-	適量	適量	適量
	乳酸	-	-	-	-	-	適量	-	-	-
	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
処方pH		4.1	5	6	7	8	4.5	4.5	4.5	4.6
配合比(A)/(B)		40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	50/50	50/50	50/50	50/50
評価	組成物の外観	白濁	白濁	白濁	透明	透明	白濁	白濁	白濁	透明
	自着力(官能スコア)	5	5	5	1	1	5	4	3	5
	他着力(官能スコア)	1	1	1	1	1	5	3	2	1
	皮膜の透明性	7/0/0	7/0/0	7/0/0	0/2/5	0/1/6	7/0/0	7/0/0	7/0/0	7/0/0
	粘着性発現時間(秒)	31	24	23	5	7	19	24	23	5
	整髪性	7/0/0	7/0/0	7/0/0	6/1/0	6/1/0	6/1/0	5/1/1	3/2/2	7/0/0
	再整髪性	7/0/0	7/0/0	6/1/0	0/2/5	0/1/6	6/1/0	2/2/3	2/3/2	7/0/0
	べたつき感のなさ	6/1/0	7/0/0	6/1/0	5/1/1	5/1/1	0/2/5	2/3/2	2/3/2	7/0/0
	ごわつき感のなさ	7/0/0	6/1/0	6/1/0	2/3/2	1/3/3	5/1/1	5/1/1	5/2/0	6/1/0

請求の範囲

[請求項1] 次の成分(A)、成分(B)及び水を含む、成分(B)が水相中に分散されており、25℃でのpHが6以下である毛髪化粧料。

(A) 下記一般式(a1)で表されるオキシアルキレン重合体



[式中、Aは炭素数2～6のアルキレン基を示し、nは50以上30,000以下の数を示す。ただし、n個のAOは、少なくとも2種のアルキレンオキシ基からなり、またその配列は、ランダム、ブロックのいずれでもよい。]

(B) 下記一般式(b1)で表される構成単位と、下記一般式(b2)で表される構成単位からなり、重量平均分子量が5,000以上100万以下であって、酸価が5以上400以下である重合体



[式中、R¹及びR²は水素原子又はメチル基を示し、R³は炭素数1以上30以下の炭化水素基を示す。]

[請求項2] 成分(B)の構成単位である(b1)及び(b2)の質量比(b1)/(b2)が、1/99以上49/51以下である請求項1に記載の毛髪化粧料。

[請求項3] 成分(B)の重合体における(b1)及び(b2)以外の構成単位の質量割合が10%質量以下である請求項1又は2に記載の毛髪化粧料。

[請求項4] 成分(B)が非架橋性重合体である請求項1～3のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[請求項5] 成分(A)のオキシアルキレン重合体の重量平均分子量が3,000以上150万以下である請求項1～4のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[請求項6] 成分(A)のオキシアルキレン基がエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基である請求項1～5のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[請求項7] 成分(A)の全体中におけるプロピレンオキシ基の割合が1質量%以上60質量%以下である請求項1～6のいずれかに記載の毛髪化粧料。

- [請求項8] 成分(A)と成分(B)の質量比が25／75以上70／30以下である請求項1～7のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [請求項9] 成分(A)における一般式(a1)中のnが、250以上12,000以下である請求項1～8のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [請求項10] 成分(A)の含有量が、0.01質量％以上20質量％以下である請求項1～9のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [請求項11] 成分(B)の含有量が、0.01質量％以上20質量％以下である請求項1～10のいずれかに記載の毛髪化粧料。
- [請求項12] 次のステップ i) 及び ii) を含む整髪方法。
- i) 請求項1～11のいずれかに記載の毛髪化粧料を毛髪に適用するステップ
 - ii) その後髪型を整えるステップ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/81(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q5/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K8/81, A61K8/86, A61Q5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-12467 A (Mandom Corp.), 15 January 2003 (15.01.2003), claims; paragraphs [0001] to [0015] (Family: none)	1-12
Y	JP 2000-204025 A (Kose Corp.), 25 July 2000 (25.07.2000), claims; paragraphs [0001] to [0009], [0012] to [0018] (Family: none)	1-12
Y	JP 2012-6915 A (Kao Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraph [0013] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February 2015 (04.02.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079792

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-72310 A (L'Oreal), 17 March 1998 (17.03.1998), paragraphs [0030], [0031] & US 5989570 A & EP 815849 A1 & CN 1181925 A & KR 10-1998-0000408 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61K8/81(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q5/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61K8/81, A61K8/86, A61Q5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-12467 A（株式会社マンドム）2003.01.15, 特許請求の範囲、 【0001】－【0015】（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2000-204025 A（株式会社コーセイ）2000.07.25, 特許請求の範囲、 【0001】－【0009】、【0012】－【0018】（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2012-6915 A（花王株式会社）2012.01.12, 【0013】（ファミリーなし）	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

手島 理

4 D

5 0 8 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-72310 A (ロレアル) 1998.03.17, 【0030】、【0031】 & US 5989570 A & EP 815849 A1 & CN 1181925 A & KR 10-1998-0000408 A	1-12