



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102300553 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201080005546. 6

A61Q 5/02(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 02. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2009-038093 2009. 02. 20 JP

JP 2005314615 A, 2005. 11. 10, 摘要, 权利要求, 说明书第 54 段, 实施例.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 27

JP 2005336387 A, 2005. 12. 08, 摘要, 实施例, 权利要求, 说明书第 50 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/052549 2010. 02. 19

审查员 丁伟

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/095717 JA 2010. 08. 26

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 石窪章 与田祥也

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 郑树槐

(51) Int. Cl.

A61K 8/81(2006. 01)

A61K 8/49(2006. 01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

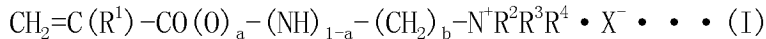
化妆品用组合物及毛发洗净剂

(57) 摘要

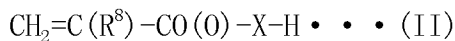
本发明提供一种化妆品用组合物及毛发洗净剂,其通过含表面活性剂等的洗净剂洗净后,金属吡硫鎓盐的残留性优异。该化妆品用组合物及毛发洗净剂含有共聚物和金属吡硫鎓盐,其中所述共聚物含有:相当于特定结构的阳离子性乙烯基类单体的结构单元、和相当于特定结构的非离子性乙烯基类单体的结构单元。

1. 一种化妆品用组合物,其含有共聚物(1)和吡硫鎓锌,所述共聚物(1)含有:下述通式(I)表示的相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元、和下述通式(II)和/或(III)表示的相当于非离子性乙烯基类单体(B)的结构单元,其中,

相对于构成所述共聚物的全部结构单元,相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元的比例为10~80重量%,且至少包含下述通式(II)表示的相当于非离子性乙烯基类单体(B)的结构单元,并且所述共聚物的重均分子量为10000~2000000,



式(I)中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 各自独立地表示甲基或乙基, $\text{R}^4$ 表示甲基、乙基或丁基, $\text{X}^-$ 表示氯离子、碘离子或溴离子, $a$ 表示0或1, $b$ 表示整数1~10,



式(II)中, $\text{R}^8$ 表示氢原子或甲基, $\text{X}$ 为 $\{-(\text{CH}_2)_c-(\text{CR}^{12}\text{R}^{13})_d-(\text{CHOH})_e-(\text{CH}_2\text{O})_f-\}$ 表示的2价的连接基,其中, $\text{R}^{12}$ 及 $\text{R}^{13}$ 各自独立地表示碳原子数1~3的烷基或碳原子数1~3的羟基烷基, $c$ 表示整数1~4, $d$ 表示0或1, $e$ 表示整数1~6, $f$ 表示整数0~2,



式(III)中, $\text{R}^9$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^{10}$ 及 $\text{R}^{11}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、或碳原子数1~4的羟基烷基,

所述共聚物(1)中相当于非离子性乙烯基类单体(B)的结构单元的含量为20~90重量%,

相对于全部化妆品用组合物,所述共聚物(1)的含量为0.05~2重量%、所述吡硫鎓锌的含量为0.05~2重量%。

2. 权利要求1所述的化妆品用组合物,其中,作为所述通式(II),至少包含(甲基)丙烯酸2,3-二羟丙酯。

3. 权利要求1或2所述的化妆品用组合物,其还含有阴离子表面活性剂。

4. 一种毛发洗净剂,其是使用权利要求1~3中任一项所述的化妆品用组合物而得到的。

## 化妆品用组合物及毛发洗净剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有特定结构的共聚物与金属吡硫鎓 (pyrithione) 盐的化妆品用组合物及毛发洗净剂。

### 背景技术

[0002] 在化妆品用组合物中添加以吡硫鎓锌 (pyrithione zinc) 为代表的金属吡硫鎓盐已广泛为人所知, 当将其配合到香波等毛发洗净剂中时, 可以有效地抑制头皮屑的产生。已知该头皮屑防止效果是由金属吡硫鎓盐残留在洗净后的头皮、毛发中所带来的, 洗净过程中这些物质的残留性会对其效果产生较大影响。为此, 需要洗净时显示出较高金属吡硫鎓盐残留性的化妆品用组合物。

[0003] 到目前为止, 在专利文献 1 中报道了通过配合特定的阳离子性多糖类聚合物来提高抗头皮屑粒子残留性的香波组合物等。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 : 日本特表 2005-524689 号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而, 还不能说专利文献 1 中显示的抗头皮屑粒子的残留性足够高, 因此还需要进一步提高其效果。

[0009] 另外, 同时满足使具有头皮屑防止效果的金属吡硫鎓盐这样的水难溶性分散物残留在毛发中, 以及作为毛发洗净剂本来的目的除去毛发和头皮的油分、尘埃等污垢这两方面要求是极其困难的课题。另外, 如专利文献 1 中所述, 在将以往的聚合物用于化妆品用途时, 像吡硫鎓锌这样的金属吡硫鎓盐的吸附效果并不充分。

[0010] 考虑在毛发洗净剂中添加大量例如金属吡硫鎓盐, 特别是吡硫鎓锌这样的头皮屑防止剂作为克服该方法的方法, 但该方法由于添加大量的头皮屑防止剂, 因此存在下述担心: 会导致使用后的光滑度等触感降低; 由于在毛发洗净剂使用后产生含大量头皮屑防止剂的废液, 可能会引起环境污染等。

[0011] 本发明的目的就是要解决上述问题, 本发明的目的在于提供一种化妆品用组合物, 其能够提高利用含表面活性剂等洗净剂洗净后的金属吡硫鎓盐的残留性, 仅少量使用金属吡硫鎓盐即可发挥充分的头皮屑防止效果。此外, 本发明的目的还在于提供一种毛发洗净剂, 该毛发洗净剂包含上述这样的组合物, 并且同时具有优异的除去毛发和头皮的油分、尘埃等污垢等洗净性, 以及头皮屑防止效果, 使用后的光滑度等触感也良好。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 本发明人等鉴于上述问题, 进行了深入研究, 结果发现: 通过含有具有特定量的羟

基和/或仅具有非离子性取代基的酰胺基、并具有特定量的阳离子性基团(以下,有时也将其称为官能团)的聚合物,可以显示出金属吡硫鎓盐、特别是吡硫鎓锌的高残留效果。另外还发现:添加有金属吡硫鎓盐、以及含有相当于特定结构的阳离子性乙烯基类单体的结构单元和相当于特定结构的非离子性乙烯基类单体的结构单元的共聚物的化妆品用组合物,显示出金属吡硫鎓盐的高残留性,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明的要点在于下述(i)~(v)。

[0015] (i) 一种化妆品用组合物,其含有阳离子性聚合物和金属吡硫鎓盐,所述阳离子性聚合物具有阳离子性基团,还具有选自羟基及仅具有非离子性取代基的酰胺基中的至少1个基团,并且所述阳离子性基团的量为0.1~10.0meq/g,以及满足下述条件中的至少一个:所述羟基的量为1.5~20.0meq/g、所述仅具有非离子性取代基的酰胺基的量为1.5~10.0meq/g,其中,所述化妆品用组合物作为毛发洗净剂使用时,金属吡硫鎓盐在未处理毛发及受损毛发中的至少一种毛发上的吸附量为20 $\mu$ g/g以上。

[0016] (ii) 一种化妆品用组合物,其含有共聚物(1)和金属吡硫鎓盐,所述共聚物(1)含有:下述通式(I)表示的相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元、和下述通式(II)和/或(III)表示的相当于非离子性乙烯基类单体(B)的结构单元,其中,相对于构成所述共聚物的全部结构单元,相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元的比例为10~80重量%,并且所述共聚物的重均分子量为10000~2000000。

[0017]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO}(\text{O})_a - (\text{NH})_{1-a} - (\text{CH}_2)_b - \text{N}^+ \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \cdot \text{X}^- \cdots$  (I)

[0018] (式中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 各自独立地表示碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的芳基或碳原子数1~24的芳烷基, $\text{R}^4$ 表示氢原子、碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的芳基、碳原子数1~24的芳烷基或 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \text{R}^5 \text{R}^6 \text{R}^7 \cdot \text{Y}^-$ , $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地表示碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的芳基或碳原子数1~24的芳烷基, $\text{X}^-$ 及 $\text{Y}^-$ 各自独立地表示阴离子,a表示0或1,b表示整数1~10。)

[0019]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^8) - \text{CO}(\text{O}) - \text{X} - \text{H} \cdots$  (II)

[0020] (式中, $\text{R}^8$ 表示氢原子或甲基,X表示含2个以上羟基的2价的连接基团。)

[0021]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^9) - \text{CO} - \text{NR}^{10} \text{R}^{11} \cdots$  (III)

[0022] (式中, $\text{R}^9$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^{10}$ 及 $\text{R}^{11}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、或碳原子数1~4的羟基烷基。)

[0023] (iii) 上述(i)项或上述(ii)项所述的化妆品用组合物,其中,所述金属吡硫鎓盐为吡硫鎓锌。

[0024] (iv) 上述(i)项~上述(iii)项中任一项所述的化妆品用组合物,其还含有阴离子表面活性剂。

[0025] (v) 一种毛发洗净剂,其是使用上述(i)项~上述(iv)项中任一项所述的化妆品用组合物而得到的。

[0026] 发明的效果

[0027] 已知金属吡硫鎓盐能有效地防止头皮屑。通过使用配合有金属吡硫鎓盐的头发洗净剂等,使金属吡硫鎓盐残留在头发中来发挥效果,如果能够残留更多,则可得到更高的头皮屑防止效果。对于本发明的化妆品用组合物而言,其通过含表面活性剂等的洗净剂洗净

后,金属吡硫鎓盐的残留性特别优异。由此,仅少量使用金属吡硫鎓盐即可发挥充分的头皮屑防止效果。

[0028] 特别是,在本发明的化妆品用组合物用作洗净剂的情况下,可以提供洗净性及头皮屑防止效果均优异、并且使用后的光滑度等触感良好的洗净剂,所述洗净性是除去身体,特别是毛发和头皮的油分、尘埃等污垢等的性质。

### 具体实施方式

[0029] 下面,对本发明的实施方式进行详细说明,下面所述的对构成要件的说明是本发明实施方式的代表例,本发明不受这些内容的限定。

[0030] 需要说明的是,本说明书中的“阳离子性基团”表示含有例如像季铵的氮这样的带正电的原子的官能团,其可形成盐,在溶液中也可以为电离后的状态。此外,“阳离子性单体”及“阳离子性聚合物”分别表示含有带正电的原子的单体及聚合物。此外,“非离子性单体”表示不含具有电荷的原子的电中性的单体。此外,在所述“阳离子性基团”、“阳离子性聚合物”、“阳离子性单体”等中使用的“阳离子性”不包括被称为所谓“两性”的、含有具有正电荷的原子和具有负电荷的原子两者的物质。

[0031] 在本发明中,“仅具有非离子性取代基的酰胺基”是指电中性的取代基与酰胺基的氮原子直接键合而形成的基团,以本说明书的实施例为例,“仅具有非离子性取代基的酰胺基”相当于在共聚物(i)、(ii)及(vii)中使用的HEAA中键合有羟乙基的酰胺基、DMAA中键合有甲基的酰胺基。

[0032] 此外,在本说明书中,“聚合物”还包括来源于天然物质的聚合物。另外,(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称。(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸也具有同样含义。另外,在本说明书中,所使用的“~”的含义为:包含在其前后记载的数值作为下限值及上限值。

[0033] <化妆品用组合物>

[0034] 本发明的化妆品用组合物是指用于毛发及皮肤的任意的化妆品,广泛包括例如、香波、润丝(rinse)、护发素、护发膏(treatment)、染发剂、烫发剂、出浴用护发膏、发膜(hair pack)、定型喷雾(hair spray)、摩丝(hair foam)、定型(styling)剂、沐浴露、卸妆品(make cleansing)、洗手液、乳液、化妆水、洗剂(lotion)、乳剂(cream)、美容液、防晒霜、粉底、口红、染睫毛油、眼睑膏、脱毛剂等所谓的化妆品。另外,其使用形态可以包括:涂敷在肌肤、毛发等与整体充分融合后进行冲洗(洗掉),或不进行冲洗等任何形态。

[0035] 特别优选本发明的化妆品用组合物用于毛发用途,包含本发明化妆品用组合物的毛发洗净剂的头皮屑防止效果优异,优选使用。在此,毛发洗净剂是指涂抹在毛发上然后冲洗的物质,可以举出例如香波、润丝、护发素、护发膏等。头皮屑防止效果升高是因为发挥头皮屑防止效果的金属吡硫鎓盐在毛发上的吸附量得以提高。

[0036] 一般来说,为了使从毛发上冲洗香波时的触感光滑,需要对聚合物及毛发化妆品的组成进行设计,使得在用水对香波进行稀释时,生成由阳离子性聚合物和表面活性剂构成的不溶于水的析出物(下面,有时也称为复合物(complex))。

[0037] 作为使作为头皮屑防止剂的金属吡硫鎓盐(特别是吡硫鎓锌)大量吸附在毛发上的方法,可以考虑:(1)使析出物中掺有金属吡硫鎓盐的方法;(2)在洗涤时使析出物大

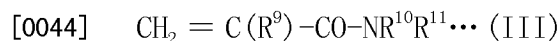
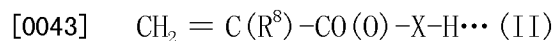
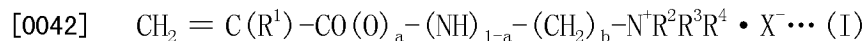
量吸附在毛发上的方法等。

[0038] 作为(1)的具体方法(使析出物中掺有大量金属吡硫鎓盐的方法),认为提高共聚物与作为金属吡硫鎓盐的组成成分的金属离子之间的相互作用性是有效的,例如,优选含有大量具有螯合效果的羟基等作为共聚物的结构单元。

[0039] 此外,作为(2)的具体方法(在洗涤时使析出物大量吸附在毛发上的方法),可以举出:使共聚物具有适当的阳离子性基团的量;使结构具有柔软性;使共聚物的结构为与毛发表面具有高亲和性的结构等。为了使析出物满足这些条件,可以考虑下述方法:例如,通过聚合物的结构单元量来对阳离子性基团的量进行控制;为了使结构具有柔软性而在共聚物的主链中使用丙烯酸类树脂;为了提高与毛发的亲和性而引入酰胺基等具有氢键性的结构等。

[0040] 鉴于以上情况,第一发明的化妆品用组合物是含有阳离子性聚合物和金属吡硫鎓盐的化妆品用组合物,所述阳离子性聚合物具有阳离子性基团,还具有选自羟基及仅具有非离子性取代基的酰胺基中的至少1个基团,并且该阳离子性基团的量为 $0.1 \sim 10.0 \text{ meq/g}$ ,且满足下述条件中的至少一个:所述羟基的量为 $1.5 \sim 20.0 \text{ meq/g}$ 、所述仅具有非离子性取代基的酰胺基的量为 $1.5 \sim 10.0 \text{ meq/g}$ 。并且,当该化妆品用组合物作为毛发洗净剂使用时,金属吡硫鎓盐在未处理毛发及受损毛发中的至少一种毛发上的吸附量为 $20 \mu\text{g/g}$ 以上。

[0041] 另外,第二发明的化妆品用组合物含有共聚物(1)和金属吡硫鎓盐,所属共聚物(1)含有下述式(I)表示的相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元、及下述式(II)和/或(III)表示的相当于非离子性乙烯基类单体(B)的结构单元,且相对于构成所述共聚物的全部结构单元,相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元的比例为 $10 \sim 80\%$ ,并且所述共聚物的重均分子量为 $10000 \sim 2000000$ 。



[0045] 在所述式(I)中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 各自独立地表示碳原子数 $1 \sim 24$ 的烷基、碳原子数 $1 \sim 24$ 的芳基或碳原子数 $1 \sim 24$ 的芳烷基, $\text{R}^4$ 表示氢原子、碳原子数 $1 \sim 24$ 的烷基、碳原子数 $1 \sim 24$ 的芳基、碳原子数 $1 \sim 24$ 的芳烷基或 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \text{R}^5 \text{R}^6 \text{R}^7 \cdot \text{Y}^-$ , $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地表示碳原子数 $1 \sim 24$ 的烷基、碳原子数 $1 \sim 24$ 的芳基或碳原子数 $1 \sim 24$ 的芳烷基, $\text{X}^-$ 及 $\text{Y}^-$ 各自独立地表示阴离子,a表示0或1,b表示整数 $1 \sim 10$ 。另外,在式(II)中, $\text{R}^8$ 表示氢原子或甲基,X表示含2个以上的羟基的2价的连接基团。另外,在式(III)中, $\text{R}^9$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^{10}$ 及 $\text{R}^{11}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 $1 \sim 4$ 的烷基、或碳原子数 $1 \sim 4$ 的羟基烷基。

[0046] <阳离子性聚合物>

[0047] 在本发明的化妆品用组合物中使用的阳离子性聚合物具有阳离子性基团,该阳离子性基团的量的上限通常为 $10.0 \text{ meq/g}$ 、优选为 $5.0 \text{ meq/g}$ ,其下限通常为 $0.1 \text{ meq/g}$ 、优选为 $0.4 \text{ meq/g}$ 。阳离子性基团的量多于 $10.0 \text{ meq/g}$ 时,在添加到香波中时,有出现生成凝聚物等配合性变差的倾向,如果少于 $0.1 \text{ meq/g}$ ,则作为毛发洗净剂使用时有降低与毛发的吸附性的倾向。

[0048] 对于在本发明的化妆品用组合物中使用的阳离子性聚合物而言,其结构中需要含有羟基及仅具有非离子性取代基的酰胺基中的至少一种官能团。羟基量的上限通常为 20.0meq/g、优选为 15.0meq/g、特别优选为 10.0meq/g,其下限通常为 1.5meq/g、优选为 2.0meq/g、特别优选为 2.5meq/g。此外,仅具有非离子性取代基的酰胺基的量的上限通常为 10.0meq/g、优选为 8.0meq/g、更优选为 6.0meq/g,其下限通常为 1.5meq/g、优选为 2.0meq/g、更优选为 2.5meq/g。

[0049] 本发明的阳离子性聚合物满足上述羟基的量、及上述仅具有非离子性取代基的酰胺基的量中的至少一个条件。但是,当阳离子性聚合物不含仅具有非离子性取代基的酰胺基时,羟基的量为 4.2meq/g 以上会提高金属吡硫鎓盐吸附效果,因此优选。当羟基的量多于 20.0meq/g 时、或仅具有非离子性取代基的酰胺基的量多于 10.0meq/g 时,共聚物的亲水性升高,存在洗涤时难以生成析出物的倾向。另外,如果羟基的量少于 1.5meq/g、且仅具有非离子性取代基的酰胺基的量少于 1.5meq/g,则金属吡硫鎓盐的吸附量有减少的倾向。

[0050] 由此,本发明的化妆品组合物中含有的聚合物含有羟基及仅具有非离子性取代基的酰胺基中的至少一种,所述羟基的量为 1.5 ~ 20.0meq/g,所述仅具有非离子性取代基的酰胺基的量为 1.5 ~ 10.0meq/g,并且阳离子性基团的量为 0.1 ~ 10.0meq/g。需要说明的是,在本说明书中,各官能团的量由每 1g 阳离子性聚合物的官能团的毫克当量来表示,可以通过多种方法来进行确定、分析,看成是合成该聚合物时的投入量的值是较为简便的方法,本申请的实施例中使用的也是该方法。

[0051] 本发明的阳离子性聚合物只要满足上述各官能团的量即可,没有特别限定,如果列举具体例,则可以列举:阳离子改性纤维素醚衍生物、阳离子改性半乳甘露聚糖多糖类、二甲基二烯丙基卤化铵和丙烯酰胺的共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵和乙烯基吡咯烷酮的共聚物、含季铵基的聚合性乙烯基单体和各种乙烯基单体的共聚物等。

[0052] 另外,如果列举作为上述含季铵基的聚合性乙烯基单体和各种乙烯基单体的共聚物特别优选使用的物质,则可以列举:N-(甲基)丙烯酰氧基乙基-N,N,N-三甲基氯化铵及N-(甲基)丙烯酰氨基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵中的1种或2种与选自N-羟乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸2,3-二羟丙酯及甲基丙烯酸2-羟乙酯中的任意1种以上组合而得到的共聚物。

[0053] 此外,本发明的阳离子性聚合物除上述记载的聚合物之外,只要满足各官能团的量,还可以使用如下所述的共聚物(1)中所包含的物质。另外,以上列举的阳离子性聚合物可以使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0054] <共聚物(1)>

[0055] 作为用于本发明的化妆品用组合物中的聚合物,可以举出含有通式(I)表示的相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元、及通式(II)或(III)表示的相当于非离子性乙烯基类单体(B)的结构单元的共聚物(以下,有时称为共聚物(1))。

[0056] 本发明的化妆品用组合物含有的共聚物(1)具有相当于包含具有阳离子性基团的乙烯基类单体和非离子性乙烯基类单体的单体混合物的共聚物的结构。即,所述共聚物(1)是含有通式(I)表示的相当于阳离子性乙烯基类单体(A)(以下,有时称为阳离子性乙烯基类单体(A))的结构单元、和通式(II)或(III)表示的相当于非离子性乙烯基类单体(B)(以下,有时称为非离子性乙烯基类单体(B))的结构单元的共聚物。

[0057] 作为阳离子性乙烯基类单体 (A), 只要是下述通式 (I) 表示的 (甲基) 丙烯酸类季铵盐单体即可, 没有特别限定, 可以举出例如: N- 甲基丙烯酰氧基乙基 -N, N, N- 三甲基氯化铵等 (甲基) 丙烯酸酯类季铵盐、N- 甲基丙烯酰氨基丙基 -N, N, N- 三甲基氯化铵等 (甲基) 丙烯酰胺类季铵盐。

[0058]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO}(\text{O})_a - (\text{NH})_{1-a} - (\text{CH}_2)_b - \text{N}^+ \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \cdot \text{X}^- \cdots$  (I)

[0059] (式中,  $\text{R}^1$  表示氢原子或甲基,  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  各自独立地表示碳原子数 1 ~ 24 的烷基、碳原子数 1 ~ 24 的芳基或碳原子数 1 ~ 24 的芳烷基,  $\text{R}^4$  表示氢原子、碳原子数 1 ~ 24 的烷基、碳原子数 1 ~ 24 的芳基、碳原子数 1 ~ 24 的芳烷基或  $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \text{R}^5 \text{R}^6 \text{R}^7 \cdot \text{Y}^-$ ,  $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$  各自独立地表示碳原子数 1 ~ 24 的烷基、碳原子数 1 ~ 24 的芳基或碳原子数 1 ~ 24 的芳烷基,  $\text{X}^-$  及  $\text{Y}^-$  各自独立地表示阴离子, a 表示 0 或 1, b 表示整数 1 ~ 10。)

[0060]  $\text{R}^1$  优选为甲基,  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  各自独立地优选为碳原子数 1 ~ 24 的烷基, 更优选甲基或乙基, 特别优选甲基。  $\text{R}^4$  优选为碳原子数 1 ~ 24 的烷基, 更优选甲基、乙基或丁基, 特别优选甲基。  $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$  各自独立地优选为碳原子数 1 ~ 24 的烷基, 更优选甲基或乙基, 特别优选甲基。作为  $\text{X}^-$  及  $\text{Y}^-$  表示的阴离子, 各自独立地优选为氯离子、碘离子或溴离子。 b 优选整数 1 ~ 5, 更优选 2 和 3。

[0061] 下面列举一些阳离子性乙烯基类单体 (A): N-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N, N, N- 三甲基氯化铵、N-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N- 乙基 -N, N- 二甲基铵 = 单乙基硫酸盐、N-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N, N, N- 三乙基铵 = 单乙基硫酸盐、N-[3-{N'-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N', N'-二甲基铵}-2-羟丙基]-N, N, N- 三甲基氯化铵、N-[3-{N'-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N', N'-二乙基铵}-2-羟丙基]-N, N, N- 三乙基氯化铵等具有阳离子性基团的 (甲基) 丙烯酸酯类; N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N, N, N- 三甲基氯化铵、N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N- 乙基 -N, N- 二甲基铵 = 单乙基硫酸盐、N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N, N- 二乙基 -N- 甲基氯化铵、N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N, N- 二乙基 -N- 甲基铵 = 单甲基硫酸盐、N-[3-{N'-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N', N'-二甲基铵}-2-羟丙基]-N, N, N- 三甲基氯化铵、N-[3-{N'-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N', N'-二乙基铵}-2-羟丙基]-N, N, N- 三甲基氯化铵等具有阳离子性基团的 (甲基) 丙烯酰胺类等。

[0062] 其中, 优选使用 N-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N, N, N- 三甲基氯化铵、N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N, N, N- 三甲基氯化铵, 特别优选 N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N, N, N- 三甲基氯化铵。

[0063] 另外, 对于共聚物 (1) 所具有的相当于阳离子性乙烯基类单体 (A) 的结构单元而言, 例如, 可以通过使上述这样的阳离子性乙烯基类单体 (A) 聚合而获得, 也可以通过下述方法来获得: 使下述通式 (IV) 表示的阳离子性乙烯基类单体的前体共聚, 然后利用阳离子化剂进行阳离子化反应来对共聚物进行阳离子化处理, 从而转变为相应的具有阳离子基团的结构。

[0064]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO}(\text{O})_a - (\text{NH})_{1-a} - (\text{CH}_2)_b - \text{N}^+ \text{R}^2 \text{R}^3 \cdots$  (IV)

[0065] (式中,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、a、b 与上述式 (I) 中的各项含义相同, 优选的范围也相同。)

[0066] 作为阳离子性乙烯基单体的前体, 可以举出例如: N-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N, N- 二甲基胺、N-(甲基) 丙烯酰氧基乙基 -N, N- 二乙基胺等具有叔胺结构的 (甲基) 丙烯酸酯类; N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N, N- 二甲基胺、N-(甲基) 丙烯酰氨基丙基 -N, N- 二

乙基胺等具有叔胺结构的(甲基)丙烯酰胺类等。

[0067] 作为阳离子化剂,可以举出氯甲烷等卤代烷及 3-氯-2-羟丙基-N,N,N-三甲基氯化铵等含阳离子基团的阳离子化剂等。阳离子化反应可以在如下条件下进行:例如,向共聚物溶液中添加阳离子化剂,并在 20~100℃进行 1~20 小时。

[0068] 需要说明的是,阳离子性乙烯基类单体(A)或其前体可单独使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。

[0069] 共聚物(1)中的相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元的含量优选为 10 重量%以上、更优选为 20 重量%以上、进一步优选为 25 重量%以上,且优选为 80 重量%以下、更优选为 70 重量%以下、进一步优选为 60 重量%以下。在化妆品用组合物中组合使用了阴离子表面活性剂时,所述相当于该阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元与阴离子表面活性剂形成复合物,可认为使共聚物(1)容易附着在毛发上。通过使相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元为 10 重量%以上,可以更充分地、与阴离子表面活性剂形成复合物,从而能够更充分地确保与毛发等的吸附力,另外,通过使相当于阳离子性乙烯基类单体(A)的结构单元为 80 重量%以下,可以在不产生凝聚等的情况下添加到化妆品用组合物中,因此优选。

[0070] 作为非离子性乙烯基类单体(B),只要是下述通式(II)或(III)表示的物质即可,没有特别限定,这些物质具有由非离子性乙烯基类单体(B)来源的亲水性向共聚物(1)赋予亲水性的效果。可以认为:通过单体(B),提高了共聚物(1)的水溶性,同时,在共聚物(1)与表面活性剂形成复合物时,也可以保持共聚物的水溶性。作为非离子性乙烯基类单体(B),优选组合使用 2 种以上下述通式(II)及(III)的任意之一,特别优选组合使用通式(II)及(III)的情况。

[0071]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^8) - \text{CO}(\text{O}) - \text{X} - \text{H} \cdots$  (II)

[0072] (式中, $\text{R}^8$ 表示氢原子或甲基,X表示含 2 个以上羟基的 2 价的连接基团。)

[0073]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^9) - \text{CO} - \text{NR}^{10}\text{R}^{11} \cdots$  (III)

[0074] (式中, $\text{R}^9$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^{10}$ 及 $\text{R}^{11}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、或碳原子数 1~4 的羟基烷基)。作为通式(II)表示的非离子性乙烯基类单体,只要是包括在该通式中的物质即可,没有特别限定,优选 X 为碳原子数 2~9 且含有 2 个以上羟基的 2 价的连接基团,该 2 价的连接基团可以含有氧原子和/或氮原子。更优选 X 为  $-(\text{CH}_2)_c - (\text{CR}^{12}\text{R}^{13})_d - (\text{CHOH})_e - (\text{CH}_2\text{O})_f -$  表示的含 2 个以上羟基的 2 价的连接基,其中, $\text{R}^{12}$ 及 $\text{R}^{13}$ 各自独立地表示碳原子数 1~3 的烷基或碳原子数 1~3 的羟基烷基,c 表示整数 1~4,d 表示 0 或 1,e 表示整数 1~6,f 表示整数 0~2。其中,{ } 内的  $-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{CR}^{12}\text{R}^{13})-$ 、 $-(\text{CHOH})-$  及  $-(\text{CH}_2\text{O})-$  这 4 种连接基团的顺序是任意的,可以无规地存在。例如 c 为 2、d 为 0、e 为 1、f 为 0 时,{ } 内的结构可以为  $\{-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-(\text{CHOH})-\}$ ,也可以为  $\{-(\text{CH}_2)-(\text{CHOH})-(\text{CH}_2)-\}$ 。特别优选 X 为  $\{-(\text{CH}_2)_c - (\text{CHOH})_e - \}$ 、 $\{-(\text{CH}_2)_c - (\text{CR}^{12}\text{R}^{13}) - (\text{CHOH}) - \}$  或  $\{ - [ (\text{CH}_2) - (\text{CHOH}) - (\text{CH}_2\text{O}) ]_g - \}$  表示的含有 2 个以上羟基的 2 价的连接基团,其中  $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、及 c~f 与上述相同,g 表示整数 1~3。

[0075] 作为通式(II)表示的非离子性乙烯基类单体,例如有:(甲基)丙烯酸 2,3-二羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2,3,4-三羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸 2,3,4,5,6-五羟基己基酯、(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、(甲基)丙烯酸二甘油酯、(甲基)丙烯酸三甘油酯等,最优选

(甲基)丙烯酸 2,3-二羟丙酯。

[0076] 作为通式 (III) 表示的非离子性乙烯基类单体,  $R^9$  优选为氢原子。 $R^{10}$  及  $R^{11}$  各自独立地优选氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、或碳原子数 1~4 的羟基烷基。作为碳原子数 1~4 的烷基、或碳原子数 1~4 的羟基烷基, 可以举出例如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、羟甲基、2-羟乙基等。 $R^{10}$  和  $R^{11}$  的碳原子数之和优选为 2 以上且 4 以下, 最优选为 2。 $a$  优选为整数 1~3, 最优选为 2。

[0077] 作为通式 (III) 表示的非离子性乙烯基类单体, 只要是包括在该通式中的物质即可, 没有特别限定, 例如有: N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺等烷基丙烯酰胺类; N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺等二烷基丙烯酰胺类; N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二(羟甲基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺等羟基烷基(甲基)丙烯酰胺类。

[0078] 需要说明的是, 非离子性乙烯基类单体 (B) 可单独使用 1 种, 也可以组合使用 2 种以上。由于可进一步提高化妆品用组合中金属吡硫鎓盐的残留性, 因此优选使用通式 (II) 表示的非离子性乙烯基类单体。

[0079] 共聚物中相当于非离子性乙烯基类单体 (B) 的结构单元的含量优选为 20 重量%以上、更优选为 30 重量%以上、进一步优选为 40 重量%以上, 且优选为 90 重量%以下、更优选为 80 重量%以下、进一步优选为 75 重量%以下。通过使所述相当于非离子性乙烯基类单体 (B) 的结构单元为 20 重量%以上, 可以提高共聚物 (1) 的水溶性, 在与例如阴离子表面活性剂形成复合物时, 也可以保持充分的水溶性, 另外, 通过使所述相当于非离子性乙烯基类单体 (B) 的结构单元为 90 重量%以下, 在保持与阴离子表面活性剂的复合物方面来看是优选的。

[0080] 在共聚物 (1) 中, 还可以进一步含有来源于其它乙烯基类单体的结构单元。但是, 当共聚物 (1) 中存在阴离子性官能团, 特别是使用阴离子性表面活性剂时, 有时会成为形成复合物的障碍, 因此优选阴离子性官能团较少的物质 (例如, 为全部官能团的 10% 以下), 更优选实质上不含阴离子性官能团的物质。在此, 实质上不含是指, 例如, 在 pH3~8 时不显示出阴离子性。

[0081] 作为其它乙烯基类单体, 可以举出: 碳原子数 1~22 的醇与(甲基)丙烯酸形成的酯、碳原子数 1~22 的烷基胺与(甲基)丙烯酸形成的酰胺、乙二醇、1,3-丙二醇等与(甲基)丙烯酸形成的单酯、该单酯的羟基进一步经甲醇、乙醇等醚化而形成的酯、(甲基)丙烯酰吗啉、羟甲基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺等非离子性单体; N,N-二甲基-N,N-二烯丙基氯化铵等二烯丙基类季铵盐、L-精氨酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应物等氨基酸类阳离子性单体; 含甜菜碱 (betaine) 基的(甲基)丙烯酸酯、含甜菜碱基的(甲基)丙烯酰胺等两性单体; 含氧化胺基的(甲基)丙烯酸酯、含氧化胺基的(甲基)丙烯酰胺等半极性单体等。

[0082] 共聚物 (1) 中的来源于其它乙烯基类单体的结构单元的含量可以在不超出本发明的主旨的范围内适当地设定。例如, 可以在不损害作为水溶性树脂的溶解性、用于毛发用途的化妆品用组合时的调节效果等的范围内适当设定。通常, 为共聚物 (1) 中的 30 重量%以下, 更优选为 20 重量%以下。

[0083] 共聚物 (1) 中的相当于阳离子性乙烯基类单体 (A) 的结构单元、相当于非离子性乙烯基类单体 (B) 的结构单元、及来源于其它乙烯基类单体的结构单元的含量,可以根据制造共聚物 (1) 时所使用的各单体的量来计算,也可以根据羟基或氨基键合部位的 IR 吸收、与羟基或氨基的键合部位、阳离子基团邻接的甲基的  $^1\text{H-NMR}$ 、或者与羟基或氨基的键合部位、阳离子基团邻接的甲基的  $^{13}\text{C-NMR}$  等来进行测定。

[0084] 本发明中使用的共聚物 (1) 优选具有如下的水溶解性:在常温即  $25^\circ\text{C}$  下可以形成 5 重量%以上浓度的水溶液的程度。即,优选如下的水溶性树脂:该水溶性树脂的 5 重量%以上浓度的水溶液在波长 550nm 下对水的透过率为 80%以上,且水溶液均匀稳定。更优选能够形成 20 重量%以上浓度的水溶液。

[0085] 本发明涉及的共聚物 (1) 可以如下制造:例如,将提供各种结构单元的单体或其前体混合,通过溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等方法使其共聚,然后根据需要进行阳离子化反应。

[0086] 聚合反应优选在水和 / 或亲水性溶剂中进行。作为亲水性溶剂,可以举出:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇类溶剂等。这些水和 / 或亲水性溶剂可以单独使用,也可以组合 2 种以上使用。其中,优选使用醇类溶剂或水。

[0087] 在聚合反应中可以使用聚合引发剂,作为聚合引发剂,可以使用:2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(1-环己腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺)、2,2'-偶氮(2-脒基丙烷)二盐酸盐等偶氮化合物;过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化十二烷酰等过氧化物;过硫酸盐、或其氧化还原体系等,没有特别限定。相对于全部单体,优选使用 0.01 ~ 5 重量%范围的聚合引发剂,更优选使用 0.1 ~ 3 重量%范围的聚合引发剂。

[0088] 就聚合反应而言,例如可以在氮、氩等非活性气体气氛下,优选在  $30 \sim 120^\circ\text{C}$ 、更优选在  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ ,通常进行 1 ~ 30 小时。聚合结束后,可以通过蒸馏除去溶剂、添加不良溶剂等适当的方法,从反应液中分离出生成的共聚物。得到的共聚物 (1) 可以直接用于制造本发明的化妆品用组合物,或进一步经过纯化后用于制造本发明的化妆品用组合物。可以根据需要,组合再沉淀、溶剂清洗、膜分离等适当的方法来进行纯化。

[0089] 作为本发明中使用的共聚物 (1),可以利用无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等任意结构的共聚物,没有特别限定。

[0090] 无规共聚物可以通过下述方法来合成:在混合有用于聚合的全部单体的状态下,添加引发剂,使反应一次进行的方法;或边滴加部分单体或全部单体,边缓慢地使反应进行的方法等。也可一边改变单体的组成一边滴加并进行聚合。嵌段共聚物可以利用公知的自由基引发剂或催化剂等来合成。接枝共聚物可以利用具有乙烯基类官能团的大分子单体的方法、或使具有反应性官能团的聚合物之间进行反应的方法等来合成。

[0091] 其中,能够利用廉价的原料进行合成而不需要特别的步骤的合成方法在工业方面利用价值高,因此优选,最优选能够利用通常的原料最简单地进行的无规共聚物。

[0092] 需要说明的是,当共聚物 (1) 添加到化妆品用组合物中时,可以组合使用多种共

聚物。此时,可以分别合成共聚物,然后进行混合并添加。或者,首先制造 1 种共聚物,然后在其反应液中添加构成其它种类的共聚物的单体成分并使其聚合,从而可以得到二种共聚物的混合物。同样地,反复进行单体成分的添加和聚合,可以进一步获得多种共聚物的混合物。在本发明中,优选能够简单地进行制造的后一种方法。

[0093] 优选共聚物 (1) 的重均分子量为 10000 ~ 2000000。通过使重均分子量为 10000 以上,特别是在使用阴离子表面活性剂时,共聚物 (1) 与阴离子表面活性剂形成的复合物附着在毛发、肌肤上,由此可进一步提高金属吡硫鎓盐的输送(デリバリー)效果。更优选共聚物 (1) 的重均分子量为 100000 以上,进一步优选为 200000 以上。通过使重均分子量为 2000000 以下,可以保持适当的共聚物 (1) 的溶液粘度,从而提高添加性,在制造方面的操作也变得更为容易。共聚物 (1) 的重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(例如,使用水/甲醇/乙酸/乙酸钠作为展开溶剂)来测定,并使用聚乙二醇作为标准物质来确定重均分子量。更优选共聚物 (1) 的重均分子量为 1000000 以下,进一步优选为 700000 以下。

[0094] 优选共聚物 (1) 的溶液粘度处于适当的范围,例如,优选能够制成共聚物 (1) 的 20 重量%水溶液的程度。更优选共聚物 (1) 的 20 重量%水溶液在 25℃的粘度为 100000mPa·s 以下,更优选为 50000mPa·s 以下,进一步优选为 20000mPa·s 以下,最优选为 5000mPa·s 以下。但是,通常为 10mPa·s 以上。这是因为,形成高浓度时,作为产品的输送较为容易。

[0095] 例如,可以通过控制共聚物 (1) 的聚合度来进行粘度的调整。另外,也可以通过添加多官能丙烯酸酯等交联剂、或增减其添加量来控制分子量及粘度。但是,即使仅稍微添加过多的交联剂,有时就会出现导致分子量及粘度急剧增加等、在工业制造中难以控制的情况。如果分子量及粘度变得过大,则如上所述有时添加性会降低,因此不优选。因此,使用交联剂时,优选使交联剂的添加量处于在进行聚合时分子量不会增加的范围。例如,相对于共聚物 (1) 的量,为 0.1 重量%以下,更优选为 0.01 重量%以下。最优选在共聚物 (1) 聚合时不使用交联剂,不含有交联剂作为共聚物 (1) 的构成成分。

[0096] 作为共聚物 (1) 的分子量的控制方法,也有在聚合时使用链转移剂的方法。添加链转移剂可以减少分子量。但是,如果其添加量过多,则有时会出现分子量变得过小等、在工业制造中难以控制的情况。另外,通常使用硫醇类作为链转移剂,例如巯基乙酸、烷基硫醇(アルキルチオール),巯基乙酸等是气味恶化的原因,也具有不利的一面。因此,优选不含链转移剂。

[0097] 在本发明的化妆品用组合物中,对共聚物 (1) 的含量没有特别限定,可以根据其用途使用优选的量,特别是作为毛发洗净剂时,优选为组合物中的 0.05 ~ 2 重量%。更优选为 0.1 重量%以上,进一步优选为 0.2 重量%以上。

[0098] <金属吡硫鎓盐>

[0099] 对于本发明的化妆品用组合物而言,其在本发明的聚合物中进一步含有金属吡硫鎓盐。金属吡硫鎓盐具有抗菌活性效果,在添加到化妆品用组合物中时,显示出头皮屑防止效果。通过使用添加有金属吡硫鎓盐的头发洗净剂等,使其残留在头发中可以发挥效果,如果能够更多地残留,则可以获得更高的头皮屑防止效果。本发明的化妆品用组合物通过同时添加金属吡硫鎓盐和本发明的聚合物,在使用该化妆品用组合物后,可以实现金属吡硫鎓盐对毛发/皮肤等的优异的残留性。

[0100] 在第一发明中,本发明的化妆品用组合物作为毛发洗净剂使用时,金属吡硫鎓盐在未处理毛发及受损毛发中的至少一种毛发上的吸附量通常为  $20 \mu\text{g/g}$  以上。因此,优选根据构成化妆品用组合物的聚合物的种类(或作为聚合物原料的单体的种类及组合)、组合等使吸附量为  $30 \mu\text{g/g}$  以上,更优选为  $40 \mu\text{g/g}$  以上,进一步优选为  $65 \mu\text{g/g}$  以上。

[0101] 此外,与受损毛发相比,本发明更重视未处理毛发上的金属吡硫鎓盐吸附效果。因此,在满足未处理毛发及受损毛发中的至少一种毛发上的金属吡硫鎓盐的吸附量为  $65 \mu\text{g/g}$  以上的情况下,更优选在未处理毛发上的吸附量为  $65 \mu\text{g/g}$  以上,特别优选为  $180 \mu\text{g/g}$  以上,最优选为  $295 \mu\text{g/g}$  以上。另外,在未处理毛发及受损毛发中的任意一种毛发上,通过本发明的构成而能够实现的金属吡硫鎓盐的吸附量均为  $2000 \mu\text{g/g}$  左右。

[0102] 此外,在本发明中,特别重视未处理毛发上的金属吡硫鎓盐吸附量的理由如下。金属吡硫鎓盐,特别是以吡硫鎓锌为代表的头皮屑防止剂是通过杀死头皮上的菌来产生效果的。因此,优选头皮屑防止剂较多地吸附在接近头皮的部分。一般来说,接近头皮部分的毛发是健康的毛发,远离头皮的部分的毛发是具有热/紫外线等物理伤害的头发。如果为本发明中所述的未处理毛发和受损毛发,则与受损毛发相比,未处理毛发处于与接近头皮的健康毛发相接近的状态,因此,与受损毛发相比,更重视未处理毛发上的金属吡硫鎓盐的吸附量。另外,对未处理毛发及受损毛发上的金属吡硫鎓盐的吸附量的评价方法如下所述。

[0103] (评价方法)

[0104] 将毛发洗净剂适用到准备好的毛发束上,然后对毛发上的金属吡硫鎓盐吸附量进行定量。对于所使用的毛发束而言,使用“根部对齐的人毛发黑发(100%)(未处理毛发  $10\text{g} \times 30\text{cm}$ ):Beaulax 公司制造”作为“未处理毛发”。此外,使用对“未处理毛发”进行漂白处理后的毛发作为“受损毛发”。需要说明的是,漂白处理如下进行:使用 Milbon 公司制造的 Promatiz brave oxidane(プロマテイスブレーブオキシタン)6.0(过氧化氢 6%乳剂)12g 与 Meros 化学公司制造的粉末漂白 MR 26g 混合而得到的混合物作为漂白剂,并涂敷在 1 束毛发束上,放置 30 分钟后进行水洗,再涂敷聚氧乙烯(3)月桂醚硫酸钠并进行清洗。

[0105] (金属吡硫鎓盐的吸附量)

[0106] 利用  $40^\circ\text{C}$  的流水润湿约 10g 的毛发束 30 秒,然后除去水直到水滴不再落下,涂敷 1g 毛发洗净剂,利用梳子用 1 分钟梳理 100 次并使毛发洗净剂起泡。将上述毛发束在  $40^\circ\text{C}$  的流水中洗涤 30 秒后,在温度  $23^\circ\text{C}$ 、湿度 60% 的条件下干燥过夜。然后,在 0.5N 氢氧化钾的甲醇/水(4/1(重量比))溶液中浸渍毛发束 2 分钟,提取毛发上吸附的吡硫鎓锌,得到提取液。通过测定提取液的吸光度(288nm)来对金属吡硫鎓盐的吸附量进行评价。预先将金属吡硫鎓盐溶解在 0.5N 氢氧化钾(KOH)的甲醇/水(4/1(重量比))溶液中,利用浓度不同的多个标准样品制作标准曲线,并通过已测定的提取液的吸光度和标准曲线来确定吸附量。需要说明的是,吸光度测定中的空白是将“未处理毛发”浸渍在 0.5N KOH 的甲醇/水(4/1(重量比))溶液中 2 分钟所得到的提取液。此外,预先测定各毛发束的重量,以每单位重量的毛发的金属吡硫鎓盐吸附量的形式计算出金属吡硫鎓盐的吸附量。

[0107] 在本发明的化妆品用组合物作为毛发洗净剂使用时,显示出高的金属吡硫鎓盐的

毛发吸附性的原因是,共聚物具有使毛发残留性高的析出物析出的阳离子性基团的量和酰胺基量,或者含有提高析出物和金属吡硫鎓盐之间的相互作用的结构。

[0108] 虽然通过组合使用本发明的聚合物和金属吡硫鎓盐来提高金属吡硫鎓盐的残留性的理由尚不确定,但认为可赋予下述效果从而提高了金属吡硫鎓盐的残留性:本发明的聚合物提高了金属吡硫鎓盐的分散性;或在使用阴离子表面活性剂时阳离子性聚合物或共聚物(1)与阴离子表面活性剂等形成复合物,在附着在毛发/皮肤等上时,该复合物也对金属吡硫鎓盐起作用,从而促进金属吡硫鎓盐附着在毛发、皮肤上;或防止洗涤流失等效果。

[0109] 对于金属吡硫鎓盐没有特别限制,可以优选出锌、锡、镉、镁、铝、及锆的吡硫鎓盐。其中,特别优选锌的吡硫鎓盐即吡硫鎓锌(双[1-羟基-2(1H)-吡啶硫代硫酸]锌)。

[0110] 本发明的化妆品用组合物中的金属吡硫鎓盐的添加比例可以根据赋予组合物的功能来改变,例如优选相对于全部组合物为0.05~2重量%。

[0111] <阴离子表面活性剂>

[0112] 另外,从更加有效地利用化妆品用组合物的金属吡硫鎓盐的残留效果方面考虑,优选在本发明的化妆品用组合物中进一步添加阴离子表面活性剂。

[0113] 阴离子表面活性剂的使用量通常为1~25重量%,优选为5~20重量%。使用量低于1重量%时,作为洗净剂使用时可能会损害洗净功能。此外,高于25重量%时,可能会导致洗净剂的粘度难以升高、或妨碍析出物的形成。

[0114] 作为阴离子表面活性剂,可以使用 $\alpha$ -烯烃磺酸盐( $\alpha$ -olefin sulfonate)、高级醇硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、石蜡磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚羧酸酯盐、烷基磺基琥珀酸盐、N-酰基- $\beta$ -丙氨酸盐、N-酰基谷氨酸盐、酰基甲基牛磺酸盐等洗净剂组合物中常用的表面活性剂。作为这些阴离子表面活性剂的抗衡离子,可以举出钠、钾、铵、三乙醇胺、二乙醇胺等。另外,任选组合使用多种阴离子表面活性剂。

[0115] <任意成分>

[0116] 只要不损害本发明的化妆品用组合物的效果,除了添加上述成分之外,可以在本发明的化妆品用组合物中任意添加通常能够添加到化妆品中的成分。对于化妆品用组合物中含有的其它成分没有特别限定,可以在不损害本发明的目的、效果的范围内进行添加。作为所涉及的成分,可以举出下述物质,除阳离子性聚合物或共聚物(1)、及金属吡硫鎓盐之外,还可以适当地添加下述成分来制造本发明的化妆品用组合物。

[0117] 作为水溶性高分子,可以举出例如甲基纤维素、羟甲基纤维素等。另外,作为阴离子性高分子,可以举出丙烯酸衍生物(聚丙烯酸及其盐、丙烯酸-丙烯酰胺-丙烯酸乙酯共聚物及其盐等)、甲基丙烯酸衍生物、巴豆酸衍生物等,作为非离子性高分子,可以举出丙烯酸衍生物(丙烯酸羟乙酯-丙烯酸甲氧基乙酯共聚物、聚丙烯酰胺等)、乙烯基吡咯烷酮衍生物(聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物等),此外,作为两性高分子,可以举出二甲基二烯丙基氯化铵衍生物(丙烯酰胺-丙烯酸-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、丙烯酸-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物等)等。上述这些物质优选在化妆品用组合物中含有0.1~1重量%。

[0118] 作为两性表面活性剂,可以举出例如:2-十一烷基-N,N,N-(羟乙基羧基甲

基)-2-咪唑啉钠、2-山萘基-2-咪唑啉氢氧化物-1-羧基乙氧基二钠盐(2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキシド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩)等咪唑啉类两性表面活性剂;2-十七烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉甜菜碱、月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、烷基甜菜碱、氨基甜菜碱、磺基甜菜碱等甜菜碱类表面活性剂等。

[0119] 作为亲水性非离子表面活性剂,可以举出例如:聚氧乙烯(以下简称为POE)山梨糖醇酐脂肪酸酯类(例如,POE山梨糖醇酐单油酸酯、POE山梨糖醇酐单硬脂酸酯、POE山梨糖醇酐单油酸酯、POE山梨糖醇酐四油酸酯等);POE山梨糖醇脂肪酸酯类(例如,POE山梨糖醇单月桂酸酯、POE山梨糖醇单油酸酯、POE山梨糖醇五油酸酯、POE山梨糖醇单硬脂酸酯等);POE甘油脂肪酸酯类(例如,POE甘油单硬脂酸酯、POE甘油单异硬脂酸酯、POE甘油三异硬脂酸酯等POE单油酸酯等);POE脂肪酸酯类(例如,POE二硬脂酸酯、POE单二油酸酯、二硬脂酸乙二醇酯等);POE烷基醚类(例如,POE月桂醚、POE油基醚、POE硬脂基醚、POE山萘基醚、POE-2-辛基十二烷基醚、POE胆甾烷醇醚等);普鲁洛尼克(Pluronic)型非离子表面活性剂(例如,普鲁洛尼克等);POE·聚氧丙烯(以下,有时简称为POP)烷基醚类(例如,POE·POP鲸蜡醚、POE·POP-2-癸基十四烷基醚、POE·POP单丁基醚、POE·POP氢化羊毛脂、POE·POP甘油醚等);四POE·四POP乙二胺缩合物类(例如,Tetronic等);POE蓖麻油固化蓖麻油衍生物(例如,POE蓖麻油、POE固化蓖麻油、POE固化蓖麻油单异硬脂酸酯、POE固化蓖麻油三异硬脂酸酯、POE固化蓖麻油单焦谷氨酸单异硬脂酸二酯、POE固化蓖麻油马来酸等);POE蜂蜡·羊毛脂衍生物(例如,POE山梨糖醇蜂蜡等);烷醇酰胺(例如,椰子油脂肪酸二乙醇酰胺、月桂酸单乙醇酰胺、脂肪酸异丙醇酰胺等);POE丙二醇脂肪酸酯;POE烷基胺;POE脂肪酰胺;蔗糖脂肪酸酯;烷基乙氧基二甲基氧化胺;三油基磷酸等。

[0120] 作为亲油性非离子表面活性剂,可以举出例如:山梨糖醇酐脂肪酸酯类(例如,山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐单异硬脂酸酯、山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、五(2-乙基己酸)二甘油山梨糖醇酐酯、四(2-乙基己酸)二甘油山梨糖醇酐酯等);聚甘油脂肪酸甘油酯类(例如,单棉子油脂肪酸甘油酯、单芥酸甘油酯、倍半油酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -油酸焦谷氨酸甘油酯、单硬脂酸苹果酸甘油酯(モノステアリン酸グリセリンゴ酸)等);丙二醇脂肪酸酯类(例如,丙二醇单硬脂酸酯等);固化蓖麻油衍生物;甘油烷基醚等。

[0121] 作为油分,可以举出:链状聚硅氧烷(二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷等)、环状聚硅氧烷(八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷等)、形成了三维网状结构的硅树脂、硅橡胶、各种改性聚硅氧烷(烷基改性聚硅氧烷、苯基改性聚硅氧烷、氨基改性聚硅氧烷、聚醚改性聚硅氧烷、氟改性聚硅氧烷等)、直链醇(月桂醇、鲸蜡醇、硬脂醇、山萘醇、肉豆蔻醇、油醇、鲸蜡/硬脂醇(Cetostearyl alcohol)等)、支链醇(单硬脂基甘油醚(鲨肝醇)、2-癸基十四烷醇、羊毛脂醇、胆固醇、植物甾醇、己基十二烷醇、异硬脂醇、辛基十二烷醇等)、橄榄油、霍霍巴油、液体石蜡、脂肪酸烷基酯油等。油分优选在化妆品用组合中含有0.1~3重量%。

[0122] 作为具有头皮屑防止效果的金属吡硫鎓盐之外的抗菌活性物质,可以举出:吡罗克酮乙醇胺盐(Piroctone olamine)(1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2(1H)-吡

啉酮单乙醇胺)、环吡酮胺(6-环己基-1-羟基-4-甲基-2(1H)-吡啉酮单乙醇胺)、硫化硒、粒子状硫、焦油、硫、whitfield 软膏、castellani 涂布剂、氯化铝、龙胆紫、十一烯酸及其金属盐、高锰酸钾、硫代硫酸钠、丙二醇、苦橙油、尿素调制物、灰黄霉素、8-羟基喹啉、氯碘羟喹、噻苯咪唑、硫代氨基甲酸盐(thiocarbamate)、卤普罗近(haloprogin)、聚烯、羟基吡啉酮、吗啉、苯甲胺、烯丙基胺(例如、特比萘芬(terbinafine))、茶树油、丁香叶油、芫荽(coriander)、玫瑰草(palmarosa)、小檗碱(berberine)、红百里香(Thyme Red)、桂皮油、肉桂醛、香茅酸、扁柏醇(hinokitol)、磺化页岩油(Ichthyol pale)、Sensiva SC-50、Elestab HP-100、壬二酸、溶细胞酶(lyticase)、丁基氨基甲酸酯碘代丙炔酯(IPBC)、辛基异噻唑啉酮这样的异噻唑啉酮及吡咯、以及这些物质的组合。

[0123] 可以在不损害本发明效果的范围内适当地添加作为其它成分的下述物质:动植物的天然提取物及其衍生物、柠檬酸、乳酸等有机酸、氯化钠等无机盐、氨基酸类(谷氨酸或其盐、精氨酸或其盐、甘氨酸等)、增溶剂(乙醇、异丙醇、丁醇等)、多元醇类(乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、聚丙二醇、1,3-丁二醇、甘油、一缩二甘油、异戊二醇等)、糖类(山梨糖醇、麦芽糖醇、木糖醇、葡萄糖、果糖、甘露醇、肌醇等)、透明质酸等高分子类、抗氧化剂、紫外线吸收剂、杀菌剂、防腐剂、螯合剂、香料、染色剂、高级脂肪酸、增稠剂、金属络合剂(乙二胺四乙酸盐等)、pH 调节剂、起泡促进剂等。

[0124] 实施例

[0125] 下面,列举实施例及比较例,对本发明的具体实施方式进行更详细的说明,但只要不超过本发明的主旨,本发明不受这些实施例的限定。

[0126] <评价方法>

[0127] 将毛发洗净剂适用于准备好的毛发束上,然后对毛发上的吡硫鎓锌吸附量进行定量。就所使用的毛发束而言,使用“根部对齐的人毛发黑发(100%)(未处理毛发10g×30cm):Beaulax 公司制造”作为“未处理毛发”。此外,使用对“未处理毛发”进行漂白处理后的毛发作为“受损毛发”。需要说明的是,漂白处理如下进行:使用 Milbon 公司制造的 Promatiz brave oxidane6.0(过氧化氢6%乳剂)12g 与 Meros 化学公司制造的粉末漂白 MR 26g 混合而得到的混合物作为漂白剂,并涂敷在1束毛发束上,放置30分钟后进行水洗,再涂敷聚氧乙烯(3)月桂醚硫酸钠并进行清洗。

[0128] <吡硫鎓锌吸附量>

[0129] 利用40℃的流水润湿约10g的毛发束30秒,然后除去水直到水滴不再落下,涂敷1g毛发洗净剂,利用梳子用1分钟梳理100次并使毛发洗净剂起泡。将上述毛发束在40℃的流水中洗涤30秒后,在温度23℃、湿度60%的条件下干燥过夜。然后,在0.5N氢氧化钾的甲醇/水(4/1(重量比))溶液中浸渍毛发束2分钟,提取毛发上吸附的吡硫鎓锌,得到提取液。通过测定提取液的吸光度(288nm)来对吡硫鎓锌的吸附量进行评价。预先将吡硫鎓锌溶解在0.5N氢氧化钾(KOH)的甲醇/水(4/1(重量比))溶液中,利用浓度不同的多个标准样品制作标准曲线,并通过已测定的提取液的吸光度和标准曲线来确定吸附量。需要说明的是,吸光度测定中的空白是将“未处理毛发”浸渍在0.5N KOH的甲醇/水(4/1(重量比))溶液中2分钟所得到的提取液。

[0130] 此外,预先测定各毛发束的重量,以每单位重量的毛发的吡硫鎓锌吸附量的形式

计算出吡硫鎓锌的吸附量。

[0131] <重均分子量的测定>

[0132] 使用凝胶渗透色谱(装置:东曹株式会社制造, SC8010、SD8022、RI8020、CO8011、PS8010, 色谱柱:和光纯药工业株式会社 Wakopak(Wakobeads G-40、G-50), 展开溶剂:水/甲醇/乙酸/乙酸钠=6/4/0.3/0.41(重量比)), 以聚乙二醇作为标准物质对共聚物(i)的重均分子量进行测定。

[0133] <粘度的测定>

[0134] 使共聚物(i)形成20重量%的水溶液, 利用B型粘度计, 使用转子No. 2, 在30rpm、25°C条件下进行粘度的测定。

[0135] <实施例1>

[0136] (共聚物(i)的制造)

[0137] 向具备回流冷凝器、滴液漏斗、温度计、氮气导入管及搅拌装置的反应器中加入200重量份蒸馏水, 向滴液漏斗中加入单体混合液, 该单体混合液含有下述物质: 作为阳离子性乙烯基单体(A)的N-甲基丙烯酰氧基乙基-N,N,N-三甲基氯化铵(DMC)43重量份、作为非离子性乙烯基单体(B)的N-羟乙基丙烯酰胺(HEAA)57重量份、以及蒸馏水100重量份, 对反应器进行氮气置换后, 将反应器加热至90°C。将0.5重量份的2,2'-偶氮二(2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺)加入到反应器中, 然后通过滴液漏斗用4小时滴加单体混合液。滴加结束后, 在90°C反应20小时, 然后进行冷却, 从而得到共聚物(i)。

[0138] 得到共聚物(i)中, 相当于各单体的结构单元在全部结构单元中的比例为DMC/HEAA=43/57(重量%), 重均分子量为370000, 粘度为550mPa·s、阳离子性基团的量为2.07meq/g, 羟基的量为4.95meq/g。

[0139] 结果如表1所示。

[0140] (毛发洗净剂的配制)

[0141] 使用通过上述方法得到的共聚物(i), 配制具有表2组成的毛发洗净剂。表中的数值为各成分的重量(重量份)。

[0142] (化妆品用组合物的评价)

[0143] 使用通过上述方法配制的毛发洗净剂, 并对毛发(未处理毛发及受损毛发)中的吡硫鎓锌的吸附量进行测定、并评价了吡硫鎓锌盐的残留性。评价结果如表2所示。

[0144] <实施例2~6、比较例1>

[0145] (共聚物(ii)~(vii)的制造)

[0146] 除了分别使用表1的单体组成中记载的单体以外, 按照与共聚物(i)同样的制造方法, 制造了共聚物(ii)~共聚物(vii)。得到的共聚物的重均分子量、粘度、阳离子性基团的量、羟基的量、酰胺基的量如表1所示。另外, 相当于各单体的结构单元在全部结构单元中的比例与表1所示的作为各共聚物的原料的各单体的比例(重量%)相同。

[0147] 需要说明的是, 使用共聚物(v)的是比较例1。

[0148] (毛发洗净剂的配制及评价)

[0149] 除了使用共聚物(ii)~(vii)以外, 按照与实施例1相同的方法配制了毛发洗净剂并进行了评价。毛发洗净剂的组成及评价结果如表2所示。

[0150] <比较例2>

[0151] （毛发洗净剂的配制及评价）

[0152] 除了使用阳离子化羟乙基纤维素（JR400 :Calgon 公司制造）代替共聚物（i）以外，按照与实施例 1 同样的方法配制了毛发洗净剂并进行了评价。毛发洗净剂的组成及评价结果如表 2 所示。

[0153] < 比较例 3 >

[0154] （毛发洗净剂的配制及评价）

[0155] 除了使用阳离子改性瓜尔胶（Jaguar C13S :ROHM 公司制造）代替共聚物（i）以外，按照与实施例 1 所述方法同样的方法配制了毛发洗净剂并进行了评价。毛发洗净剂的组成及评价结果如表 2 所示。

[0156]

表 1

	单体组成(重量份)							平均 分子量	粘度 [mPa·s]	阳离子性 基团的量 (meq/g)	羧基的量 (meq/g)	仅具有非 离子性取 代基的酰 胺基的量 (meq/g)
	阳离子性乙烯基类单体 (A)			非离子性乙烯基类单体 (B)								
	DMC	DMAPAAC	HEAA	DMAA	GLM	HEMA						
共聚物(i)	43		57					370,000	550	2.07	4.95	4.95
共聚物(ii)		57		43				300,000	890	2.76	0.00	4.34
共聚物(iii)	47				53			380,000	780	2.26	6.62	0.00
共聚物(iv)		47			53			230,000	270	2.27	6.62	0.00
共聚物(v)	47					53		260,000	380	2.26	4.07	0.00
共聚物(vi)	47		13		40			325,000	645	1.93	5.78	3.91
共聚物(vii)	23			27	27			467,000	890	1.93	3.75	3.03

DMC: N-甲基丙烯酰氧基乙基-N,N,N,N-三甲基氯化铵  
 DMAPAAC: N-丙烯酰氧基丙基-N,N,N,N-三甲基氯化铵  
 HEAA: N-羟乙基丙烯酰胺  
 DMAA: N,N-二甲基丙烯酰胺  
 GLM: 甲基丙烯酸 2,3-二羟丙酯  
 HEMA: 甲基丙烯酸 2-羟乙酯

[0157]

表 2

成分	实施例						比较例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
共聚物(i)	0.5								
共聚物(ii)		0.5							
共聚物(iii)			0.5						
共聚物(iv)				0.5					
共聚物(vi)					0.5				
共聚物(vii)						0.5			
共聚物(v)							0.5		
阳离子纤维素									0.5
阳离子瓜尔胶									
阳离子瓜尔胶									
阳离子瓜尔胶									
阴离子表面活性剂	9	9	9	9	9	9	9	9	9
两性表面活性剂	5	5	5	5	5	5	5	5	5
非离子表面活性剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH 调节剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
柠檬酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
吡硫鎓锌	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3
蒸馏水	100	100	100	100	100	100	100	100	100
合计									
吡硫鎓锌吸附量	2	290	174	62	311	342	0	2	0
未处理毛发 [µg/g]									
吡硫鎓锌吸附量	63	32	83	302	285	257	0	12	6
受损毛发 [µg/g]									

阳离子纤维素 JR400 (Calgon 公司制造)  
 阳离子瓜尔胶 Jaguar C13S (ROHM 公司制造)  
 聚氧乙烯(3)月桂酰硫酸钠: スタンダード ES-3DS(コフニクス公司制造)  
 椰油酰胺丙基甜菜碱: AM-3130N (Nikko chemicals 公司制造)  
 椰油单乙醇酰胺: Amizol CME (Kawaken Fine 公司制造)  
 吡硫鎓锌: Tomicide ZPT50 (API 公司制造)

[0158] < 结果的评价 >

[0159] 1) 根据表 2 所示的吡硫鎓锌吸附量的结果, 实施例 1 ~ 4 显示出在未处理毛发或受损毛发上的高吸附性。另外, 特别是实施例 5、6, 对未处理毛发及受损毛发两者均显示出高吸附性。

[0160] 2) 比较例 1 在共聚物的制造中使用了甲基丙烯酸 N-羟乙酯作为非离子性乙烯基类单体,在未处理毛发及受损毛发上未吸附吡硫鎓锌。

[0161] 3) 比较例 2 使用了作为水溶性树脂的阳离子化羟乙基纤维素代替本发明的共聚物,未处理毛发及受损毛发上的吡硫鎓锌吸附性差。

[0162] 4) 比较例 3 使用了作为水溶性树脂的阳离子化瓜尔胶代替本发明的共聚物,未处理毛发及受损毛发上的吡硫鎓锌吸附性差。

[0163] 工业实用性

[0164] 就本发明的化妆品用组合物而言,其通过含表面活性剂等的洗净剂洗净后,金属吡硫鎓盐的残留性特别优异,仅使用少量金属吡硫鎓盐即可充分发挥头皮屑防止效果。

[0165] 特别是,在使用本发明的化妆品用组合物作为洗净剂的情况下,可以提供洗净性及头皮屑防止效果均优异、并且使用后的光滑度等触感良好的洗净剂,所述洗净性是除去身体,特别是毛发和头皮的油分、尘埃等污垢等的性质。因此,本发明的化妆品用组合物可特别优选作为毛发洗净剂使用。

[0166] 需要说明的是,在此引用 2009 年 2 月 20 日提出申请的日本专利申请 2009-038093 号的说明书、权利要求书、摘要的全部内容,并引入作为本发明的公开内容。