

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4063916号  
(P4063916)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8F 6/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 6/14
<b>CO8F 220/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 220/18
A61Q 5/06	(2006.01)	A61Q 5/06
A61K 8/81	(2006.01)	A61K 8/81

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-112549	(73) 特許権者	595123069
(22) 出願日	平成9年4月30日(1997.4.30)		ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公開番号	特開平10-45825		BASF Aktiengesellsc haft
(43) 公開日	平成10年2月17日(1998.2.17)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン(番地なし)
審査請求日	平成16年4月20日(2004.4.20)		D-67056 Ludwigshaf en, Germany
(31) 優先権主張番号	19617633.6	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成8年5月2日(1996.5.2)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ可溶性 (メタ) アクリル酸エステルを基礎とする共重合体の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) アクリル酸第三ブチルエステルもしくはメタクリル酸第三ブチルエステル又はその混合物 50 ~ 72 重量%と、

b) アクリル酸もしくはメタクリル酸又はその混合物 10 ~ 25 重量%と、

c) 少なくとも1つの他のフリーラジカル共重合可能な単量体 3 ~ 38 重量%との混合物からなる単量体混合物の pH 4 未満での乳化重合によりアルカリ可溶性共重合体の共重合体分散液を製造する方法において、重合終了後に共重合体分散液の pH を塩基の添加により 4 ~ 7 の範囲内の水準に調節することを特徴とする、アルカリ可溶性共重合体の共重合体分散液の製造法。

【請求項 2】

分散液の pH を 5 ~ 7 の範囲内の値に調節する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

単量体 (c) の少なくとも1つは、30 未満のガラス転移温度を有する単独重合体を生じる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

使用される単量体 (c) は、アクリル酸エチルエステル又はアクリル酸エチルエステルと N - 第三ブチルアクリルアミドとの混合物を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

乳化重合は、重合させるべき単量体のラテックス種を使用して実施される、請求項 1 に

10

20

記載された方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載された方法により得られる、共重合体分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、pH 4 未満でのフリーラジカル乳化重合によりアルカリ範囲内で可溶性である、(メタ)アクリル酸エステルを基礎とする共重合体の製造法及びこの方法により得ることができる共重合体からなる整髪組成物中の皮膜形成剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルカリ範囲内で水に可溶である、(メタ)アクリル酸エステルを基礎とする共重合体は、整髪剤として美容術の分野で頻繁に使用されている。例えば、欧州特許出願公開第 379082 号明細書には、アクリル酸第三ブチルエステル及び/又はメタクリル酸第三ブチルエステル 75 ~ 99 重量%、アクリル酸及び/又はメタクリル酸 1 ~ 25 重量%、ならびに他のフリーラジカル共重合可能な単量体 0 ~ 10 重量%からなる、10 ~ 50 の K 値を有する共重合体を皮膜形成剤として含む整髪組成物が記載されている。美容術における使用では、共重合体のカルボキシルの全部又は一部が、アミンにより中和されている。

【0003】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4314305 号明細書には、その皮膜形成剤がアクリル酸第三ブチルエステル及び/又はメタクリル酸第三ブチルエステル 30 ~ 72 重量%、アクリル酸及び/又はメタクリル酸 10 ~ 28 重量%、ラジカルによる共重合性単量体又はラジカルの共重合性単量体混合物 0 ~ 60 重量%からなる、欧州特許出願公開第 379082 号明細書に詳説された型の共重合体を含有するような整髪組成物が記載されており、この場合前記単量体の少なくとも 1 つは、30 未満のガラス転移温度を有する単重合体を生じる。

【0004】

欧州特許出願公開第 646606 号明細書には、水不溶性のモノエチレン系の不飽和芳香族単量体 25 ~ 75 重量%及び(メタ)アクリル酸 25 ~ 75 重量%からなる低分子量のアルカリ可溶性共重合体が記載されている。この型の共重合体は、プリントペースト、表面処理組成物、塗料、接着剤組成物及び紙用塗料に使用されている。前記共重合体は、pH 4.5 未満で分子量調整剤を使用して乳化重合により製造される。

【0005】

前記共重合体が、整髪剤として使用されるべきものである場合には、この共重合体は髪から容易に洗い流されるものでなければならない。このことは、通常アルカリ金属の水酸化物又は、有利に有機アミンを使用して、カルボキシルの一部又は全部の中和によって水に可溶性共重合体を形成させることにより通常は達成されている。部分的に又は完全に中和された共重合体の溶液の pH は、通常 8.0 ~ 9.5 の範囲内にある。

【0006】

共重合体は、溶液重合、懸濁重合、又は乳化重合で溶液により製造され、この乳化重合は、生じる分散液が物理的脱臭、例えば分散液中へ水蒸気を通すことによって、残留単量体及び臭い物質を含有しなくともよいという利点を持つ。

【0007】

しかしながら、乳化重合により得られた分散液は次の 2 つの欠点を持つ：

a) 得られた分散液のせん断安定性が不十分である。一般に物理的脱臭に用いられる工業的な装置では、分散液は強いせん断力を受ける。せん断安定性が不十分である分散液において、部分的な又は完全な凝集及び/又は沈降、及び/又は装置中の析出物という結果を生じる。

【0008】

b) 重合により得られた分散液は、カルボキシルの存在のために酸性であり、また 6 カ月

10

20

30

40

50

間の貯蔵試験の経過中に、約 0.3 単位の pH の減少を示す。實際上これは望ましくなく、容認できないことである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、十分な安定性の共重合体分散液を供給するフリーラジカル乳化重合によりアルカリ可溶性の(メタ)アクリル酸エステルを基礎とする共重合体を製造する方法を供給することである。殊に、共重合体分散液が、公知の技術水準の分散液よりも良好なせん断安定性及び貯蔵安定性を有することを意図するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記目的は、意外なことに、重合で得られた分散液の pH が、4 ~ 7 の範囲内の水準に調節されている場合に、達成されることが見出された。

【0011】

従って、本発明によれば、分散液の pH を重合後に塩基を添加することにより 4 ~ 7 の範囲内の水準に調節することを特徴とする、pH 4 未満でのフリーラジカル乳化重合によりアルカリ可溶性(メタ)アクリル酸エステルを製造するための方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】

重合は少なくとも 1 つのアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル又はその混合物及び該エステル又はその混合物と共重合可能でありかつ少なくとも 1 つのカルボキシルを有する少なくとも 1 つの単量体を含有する単量体混合物から出発する。

【0013】

適当なアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルは、乳化重合を該エステル自身に与えるもの、殊にアクリル酸又はメタクリル酸と C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルコール、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、第二ブタノール、イソブタノール、第三ブタノール等とのエステルである。好ましくは、アクリル酸第三ブチルエステル又はメタクリル酸第三ブチルエステルが記載される。

【0014】

カルボキシルを有する単量体は、有利にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、又はクロトン酸である。

【0015】

特に好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸又はその混合物が記載される。

【0016】

共重合体の性質を変えるために、必要に応じて、少なくとも 1 つの他の単量体を共重合させることも可能である。この単量体、又は前記単量体の少なくとも 1 つは、30 以下のガラス転移温度を有する単独重合体を生成する。好ましくはこのような単量体は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキルアクリレート又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキル(メタ)アクリレート又は N-C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキルアクリルアミド又は N-C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキル(メタ)アクリルアミド、殊に N-C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルアクリルアミドもしくは N-C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルメタクリルアミド又は前記単量体の 2 つ又はそれ以上の混合物である。前記の(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド中の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第二ブチル、又は第三ブチルが適当である。特に好ましい単量体は、アクリル酸エチルエステル又はその N-第三ブチルアクリルアミドとの混合物である。

【0017】

特に好ましい 1 つの実施態様において、共重合体は、

- a) アクリル酸第三ブチルエステルもしくはメタクリル酸第三ブチルエステル又はその混合物 30 ~ 72 重量%と、
- b) アクリル酸もしくはメタクリル酸又はその混合物 10 ~ 28 重量%と、
- c) フリーラジカル共重合可能な単量体又は単量体の混合物 0 ~ 60 重量%とのフリーラ

10

20

30

40

50

ジカル重合により得られ、この場合、前記単量体の少なくとも1つは30以下のガラス転移温度を有する単重合体を生じる。

【0018】

単量体 a) 50 ~ 72 重量%、特に60 ~ 70 重量%、単量体 b) 10 ~ 25 重量%、特に15 ~ 23 重量%、単量体 c) 3 ~ 38 重量%、特に7 ~ 25 重量%を使用することは、好ましい。

【0019】

特に好ましい共重合体は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4314305号明細書に記載されているが、該明細書的全記載内容は、参考のために本明細書中に取り入れられている。

10

【0020】

新規重合体のK値は、一般に10 ~ 90、有利に10 ~ 60、特に15 ~ 50の範囲内にある。望ましいK値は、重合条件、例えば重合温度及び重合開始剤の濃度の選択により慣習的に定めることができる。K値は、調整剤、例えば、アルデヒド、ハロゲン、硫黄化合物を使用することによって減少させることもでき、この場合これらの例は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロモトリクロロメタン、メルカプトエタノール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、チオグリコール酸又はドデシルメルカプタンである。重合させる単量体を基準にした調整剤量は、通常10重量%まで、有利に0.1 ~ 5重量%である。

【0021】

K値は、フィッケンシャー(Fikentscher)の方法、Cellulosechemie、第13巻、(1932) 58 ~ 64、により25で1重量%の濃度のエタノール溶液中で測定され、かつ分子量の1つの尺度である。

20

【0022】

新規共重合体のガラス転移温度は、通常50 ~ 130、特に60 ~ 100の範囲内にある。

【0023】

共重合体は、通常、重合開始剤、ペルオキシ化合物又はアゾ化合物を使用することにより製造され、この場合これら化合物の例は、過酸化ジベンゾイル、第三ブチルペルピバレート、第三ブチルペル2-エチルヘキサノエート、ジ-第三ブチルペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ペルオキシ)ヘキサン、過硫酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)又は2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等、過酸化水素又はレドックス重合開始剤である。前記重合開始剤は、通常、重合させるべき単量体に対して10重量%まで、有利に0.02 ~ 5重量%の量で使用される。

30

【0024】

重合は、このような目的に適した保護コロイド及び/又は乳化剤の存在下で実施されるべきである。適当な保護コロイドの例は、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体又はポリビニルピロリドンである。乳化剤は、アニオン性、カチオン性又は非イオン性のいずれでもよい。適当な乳化剤の例は、エトキシ化されたモノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノール、エトキシ化された脂肪アルコール又はソルビタンエステル、アルキル硫酸又はアルキルエーテル硫酸のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩、アルキルスルホン酸のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩、リグニンスルホン酸のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩、アルキルアリアルスルホン酸のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩又はアルキルジフェニルオキシドスルホネートである。

40

【0025】

乳化重合は、通常、酸素を遮断しながら20 ~ 200で連続的にか又は回分的に実施さ

50

れる。

【 0 0 2 6 】

単量体及び分散剤の量は、30～80重量%の濃度で共重合体分散液を生じるような程度に有利に選択される。

【 0 0 2 7 】

好ましくは、前記単量体の少なくとも一部、重合開始剤及び、使用される場合に調整剤は、重合の経過中に反応容器中に一様に計量される。しかしながら、冷却が必要とされる場合には、単量体及び重合開始剤を反応器に充填し、かつ次いで後に重合を実施することも可能である。

【 0 0 2 8 】

1つの好ましい実施態様によれば、重合は、重合させるべき単量体から常法で第1重合段階で有利に製造される種ラテックスを使用して実施される。その後、単量体混合物の残存部分は有利に計量される付加（供給技術）により添加される。

【 0 0 2 9 】

重合終了後に、残留単量体含量は、適当な重合開始剤の添加と共に常用の後重合の実施により減少させることができる。必要に応じて、物理的脱臭もまた常法で、例えばバッチ中に水蒸気を通過させることにより行うことができる。

【 0 0 3 0 】

分散液のpHは、常用の塩基、例えばNaOHのようなアルカリ金属水酸化物、アンモニア又は有機アミン、有利に共重合体の洗浄除去を簡易化するために、その後のカルボキシルの中和にも使用されるものを添加することにより4～7、有利に5～7、特に5.5～7に調節される。適当なアミンの例は、モノ-、ジ-又はトリアルカノールアミン、例えばモノ-、ジ-又はトリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン又は2-アミノ-2-メチルプロパノール、アルカンジオールアミン、例えば2-アミノ-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、又は例えば第一級、第二級、又は第三級アルキルアミン、N,N-ジエチルプロピルアミンである。

【 0 0 3 1 】

pHの4～7への調節は、必要に応じて、緩衝液を添加することにより達成してもよい。好ましい緩衝液は、アルカリ金属及び/又はアンモニウムの炭酸塩又は炭酸水素塩を基礎にしている。

【 0 0 3 2 】

塩基及び/又は緩衝液は、有利に希薄な水溶液の形で分散液に添加されている。

【 0 0 3 3 】

新規共重合体は、皮膜形成剤として特に美容術に有用である。この新規共重合体は良好な整髪効果を示し、実際に髪と一緒にべた付くことを引き起こさないことは注目に値する。

【 0 0 3 4 】

新規方法で得ることの可能な共重合体分散液は、直接的に水性整髪処方物中に配合されることができるか、又は例えば噴霧乾燥により乾燥させることができ、したがってこの共重合体は、粉末として使用されることができかつヘアトリートメント組成物中に配合させることができる。

【 0 0 3 5 】

新規分散液の乾燥により得られる粉末は、有利に髪用化粧処方物への使用に適当であるような程度にエタノール中に可溶性でなくてはならない。

【 0 0 3 6 】

ヘアトリートメント組成物に使用するためには、重合体中のカルボキシルの全部又は一部は、アルカリ金属水酸化物又はアミンで有利に30～100%、好ましくは50～100%の濃度で中和される。使用することができるアミンは前記のものである。

【 0 0 3 7 】

次の例により本発明を詳説するが、本発明はこれによって制限されるものではない。以下に示された試験データは、次のようにして得られた：

10

20

30

40

50

せん断安定性：

分散液試料は、9000rpmの速度で15分間攪拌された。せん断安定性の1つの尺度として、光散乱により測定される粒径分布が決定された。分散液がせん断安定性である場合には、攪拌により与えられたせん断の結果として粒径分布に重要な変化がみられない。この差異が5%以上を超える場合には、分散液はせん断に対して不安定である。

【0038】

エタノール中での溶解性：

分散液試料は、凍結乾燥又は噴霧乾燥により粉末に変換され、この粉末はエタノール(5%w/w)に溶解され、かつ2-アミノ-2-メチルプロパノールを使用して100%の程度まで中和される。

10

【0039】

溶解性についての試験は目で見ても行われる。評価の水準は次の通りである：澄明、ほとんど澄明、混濁、著しく混濁。用途についての視点、ならびに澄明及びほとんど澄明という分類から容認可能であることが示される。

【0040】

水中での溶解性：

試験はエタノール中での溶解性と同様である。

【0041】

貯蔵時のpH安定性：

分散液のpHは、25で6カ月貯蔵後に測定される。分散液は、pHが0.15以下で変化した場合には、貯蔵時に安定性であるといわれる。

20

【0042】

凝集の割合：

単量体の初期重量に対する分散液中の凝集の割合は、ろ過により決定される。凝集の形成は、凝集の割合が0.1%以上である場合に、起こったものとみなされる。

【0043】

以下に記載された例や比較例では、分散液は次のようにして製造された：

ラウリル硫酸ナトリウム1g、市販の非イオン系乳化剤6.7g、水100g、エチルヘキシルチオグリコレート1.3g、メタクリル酸60g、アクリル酸第三ブチルエステル210g及びアクリル酸エチルエステル30gが使用され、水500gを有する重合容器中への、約75~85で約2時間に亘る、供給技術により計量された乳濁液が製造される。同時に重合開始剤、水に溶解された過硫酸ナトリウム1gは、同様に連続的に運転された。添加の終了後、後重合は、前記温度で1~2時間実施される。

30

【0044】

【実施例】

この方法は、以下の実施例1~5及び比較例1~4に従って変更されている。

【0045】

実施例1

重合終了後に、アンモニア2gを水溶液の形で分散液に添加した。溶液のpHは5.8であった。

40

【0046】

実施例2

重合終了後に、アンモニア2gを炭酸水素アンモニウム水溶液の形で分散液に添加した。溶液のpHは5.8であった。

【0047】

実施例3

重合終了後に、アンモニア1.8gを炭酸アンモニウム水溶液の形で分散液に添加した。溶液のpHは5.7であった。

【0048】

実施例4

50

重合終了後に、2 - アミノ - 2 - メチルプロパノール 8 . 5 g を水溶液の形で分散液に添加した。溶液の pH は 5 . 9 であった。

【 0 0 4 9 】

実施例 5

重合開始時に、使用された単量体乳濁液約 1 0 % を、最初の充填で閉じ込め、種ラテックスを、第 1 の重合段階で重合開始剤溶液の適当な割合を使用して前記乳濁液から製造した。第 2 の重合段階において、残留単量体混合物及び残留重合開始剤溶液を、最初の充填物中に連続的にはあるが別々に計量して供給した。重合終了後、pH を、水溶液の形のアンモニア 2 . 0 g を添加することにより 5 を超えるように調節した。

【 0 0 5 0 】

10

比較例 1

分散液を pH の修正なしにドイツ連邦共和国特許出願公開第 4 3 1 4 3 0 5 号明細書の実施例 2 の記載と同様に製造した。

【 0 0 5 1 】

比較例 2

水溶液の形のアンモニア 2 g を、乳濁液供給流に添加した。

【 0 0 5 2 】

比較例 3

水溶液の形のアンモニア 2 g を、最初の充填で閉じ込めた。

【 0 0 5 3 】

20

比較例 4

水溶液の形のアンモニア 1 g ずつを、乳濁液供給流及び最初の充填物に添加した。

【 0 0 5 4 】

実施例及び比較例に従って得られた分散液を使用することにより、前記試験を実施した。得られた結果は表に示されている：

表

実施例 No.	せん断 安定性	エタノール中 での溶解性	水中での 溶解性	$\Delta$ pH	凝 集
1	安定	ほとんど澄明	澄明	0. 2 未満	0. 1 % 未満
2	安定	ほとんど澄明	澄明	0. 2 未満	0. 1 % 未満
3	安定	ほとんど澄明	澄明	0. 2 未満	0. 1 % 未満
4	安定	ほとんど澄明	澄明	0. 2 未満	0. 1 % 未満
5	安定	澄明	澄明	0. 2 未満	0. 1 % 未満

30

比較例

1	不安定	ほとんど澄明	澄明	0. 3	0. 1 % 未満
2	安定	著しく混濁	著しく混濁	0. 2 未満	3 % を超える
3	安定	著しく混濁	混濁	0. 2 未満	3 % を超える
4	安定	著しく混濁	著しく混濁	0. 2 未満	3 % を超える

40

比較例 1 は、公知技術（ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4 3 1 4 3 0 5 号明細書及び欧州特許出願公開第 6 4 6 6 0 6 号明細書）に記載された方法を表す。この分散液は、溶解性及び凝集の形成に関連して要件に適合しているが、それにもかかわらずそのせん断安定性及び pH 安定性について不十分であることが明白である。

【 0 0 5 5 】

比較例 2、3、及び 4 は、重合中に pH が増加することにより、実際に望ましいせん断安

50

定性及びpH安定性を達成することが可能であるが、しかし共重合体の溶解性及び凝集の形成が要件に一致することのない状況を犠牲にしたときのみ可能であることを示す。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

これとは異なり、新規方法により得られた分散液は、せん断安定性及びpH安定性であり、十分に水及びエタノールに可溶であり、形成される凝集を有していない。結果として、相互に矛盾して現れる要件は、同時に適合される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 フォルカー シェールマン  
ドイツ連邦共和国 レーマーベルク フォイアーバッハシュトラッセ 8アー

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 国際公開第94/024986(WO, A1)  
特開平08-041132(JP, A)  
英国特許出願公開第01021887(GB, A)  
特開平05-065303(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00- 6/28

C08F 220/18

A61Q 5/00- 5/15

A61K 8/81