

(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
2014 年 6 月 12 日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/087779 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 283/12 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/895 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079938
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 5 日(05.11.2013)
- (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 2012-264598 2012 年 12 月 3 日(03.12.2012) 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 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大庭 千尋(OHBA, Chihiro); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 小原 周一郎(KOBARU, Shuichiro); 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 前川 智夏(MAEKAWA, Tomoka); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 中園 智美(NAKAZONO, Satomi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号

ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, LT, 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, 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: ORGANOPOLYSILOXANE GRAFT POLYMER

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサングラフトポリマー

(57) Abstract: The present invention relates to an organopolysiloxane graft polymer which has an organopolysiloxane segment as the main chain, while having a polymer segment derived from an unsaturated monomer as a side chain, and wherein: the content of the organopolysiloxane segment in the organopolysiloxane graft polymer is from 35% by mass to 70% by mass (inclusive); and from 40% by mass to 90% by mass (inclusive) of a repeating unit derived from a nonionic unsaturated monomer having a glass transition temperature (T_g) of 60°C or more (excluding a repeating unit derived from an unsaturated monomer having an amino group) and from 10% by mass to 60% by mass (inclusive) of a repeating unit derived from a cationic unsaturated monomer are contained in the polymer segment derived from an unsaturated monomer.

(57) 要約: 主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中における前記オルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 35 質量%以上 70 質量%以下であり、前記の不飽和単量体由来の重合体セグメント中に、ガラス転移温度 T_g が 60 °C 以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位 (但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く) を 40 質量%以上 90 質量%以下含み、更にカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を 10 質量%以上 60 質量%以下含有する、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに関する。



WO 2014/087779 A1

明 細 書

発明の名称：オルガノポリシロキサングラフトポリマー

技術分野

[0001] 本発明は、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに関し、詳しくは、毛髪化粧料として有用なオルガノポリシロキサングラフトポリマーに関する。

背景技術

[0002] オルガノポリシロキサンは多くの優れた特徴を有していることから、様々な構造のオルガノポリシロキサンが、シャンプーやヘアコンディショナー等に含有され、感触向上剤等として使用されている。

例えば、特許文献1には、毛髪に柔軟な感触と自然な仕上がり感を与え、髪形を強固に固定し、外的要因（手指を髪に通す、風、振動等）に対してもヘアスタイルを崩すことなく、長時間維持することができ、また再整髪もできる整髪方法を提供することを目的として、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）変性オルガノポリシロキサンを含有する毛髪化粧料が開示されている。この発明では、上記化粧料を毛髪に適用し、毛髪温度50℃以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50℃未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定する整髪方法が開示されている。

また、特許文献2にはメルカプト変性シリコーンとラジカル重合性ビニルモノマーを溶液重合してなるオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含む化粧品組成物が開示されている。特許文献3にはオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含む毛髪化粧料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2011／062210号

特許文献2：特表平10－512233号公報

特許文献3：特開平6－92825号公報

発明の概要

[0004] 本発明は、主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中における前記オルガノポリシロキサンセグメントの含有量が35質量%以上70質量%以下であり、前記の不飽和単量体由来の重合体セグメント中に、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）を40質量%以上90質量%以下含み、更にカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を10質量%以上60質量%以下含有する、オルガノポリシロキサングラフトポリマーに関する。

発明を実施するための形態

[0005] 特許文献1の中で、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）変性オルガノポリシロキサン中のオルガノポリシロキサンセグメントの重量比は溶媒への溶解性・分散性、整髪時の形付けのしやすさ、整髪後の毛髪の感触などの諸性能の観点から35～65重量%が望ましいと記載されている。しかしこのポリ（N-アシルアルキレンイミン）変性オルガノポリシロキサンは、まず環状イミノエーテルのリビング重合を行い、末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）を得た後、オルガノポリシロキサンセグメント（たとえばアミノ変性シリコーン）と連結させることにより得られるが、リビング重合工程および連結工程において溶媒等の脱水が必要であり、また水やエタノール等のアルコール溶媒等の毛髪化粧料に配合可能な溶媒を重合溶媒として使用できないため、重合溶媒を乾燥等により除去する必要があり製造における負荷が大きい。

また、特許文献2の実施例に記載されているオルガノポリシロキサングラフトポリマーは、いずれもオルガノポリシロキサンセグメントの重量比が30重量%と低い。これは、特許文献1に記載されている整髪方法を満足しないと推察できる。

更に、特許文献3中、実施例4にはカチオン性基を有するラジカル重合性ビニルモノマーを用いたオルガノポリシロキサングラフトポリマーが開示されているが、該当ポリマーのオルガノポリシロキサンセグメントの重量比が15重量%と低く、これも、特許文献1に記載されている整髪方法を満足しないと推察できる。

本発明は、髪温度50℃以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50℃未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定する整髪方法に最適で、かつ、高湿度下でのセット保持性に優れるカチオン基を有するオルガノポリシロキサン化合物に関する。

[0006] 我々は、特定の構造を有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーを用いることで、毛髪温度50℃以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50℃未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定する整髪方法が可能であることを見出した。さらに上記オルガノポリシロキサングラフトポリマーは、高湿度下においても高いセット保持性を有することを見出した。

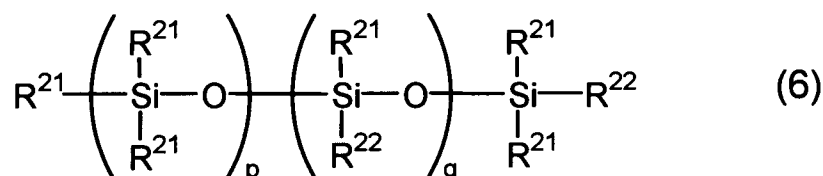
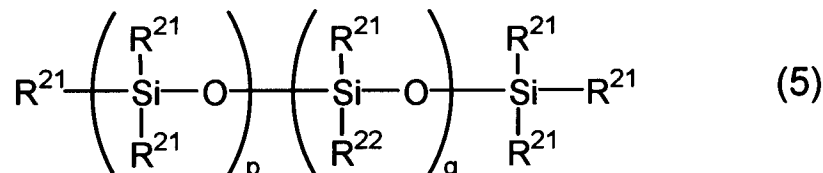
本発明は、以下のオルガノポリシロキサングラフトポリマー、その製造方法、その毛髪化粧料への使用、毛髪化粧料、及び毛髪化粧方法に関する。

[1] 主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中における前記オルガノポリシロキサンセグメントの含有量が35質量%以上70質量%以下であり、前記の不飽和単量体由来の重合体セグメント中に、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）を40質量%以上90質量%以下含み、更にカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を10質量%以上60質量%以下含有する、オルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[2] 主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不

飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法であって、下記一般式（５）又は（６）で表されるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度 T_g が 60°C 以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合させ、得られるオルガノポリシロキサングラフトポリマー中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 35 質量％以上 70 質量％以下、不飽和単量体由来の重合体セグメント中のガラス転移温度 T_g が 60°C 以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）の含有量が 40 質量％以上 90 質量％以下、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位の含有量が 10 質量％以上 60 質量％以下である、オルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[0007] [化1]



（一般式（５）及び（６）中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基又は炭素数 6 以上 14 以下のアリール基を表し、 R^{22} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基を表す。 p は、2 以上 4000 以下の数を表し、 q は、2 以上 500 以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。）

[0008] [3] 前記 [1] に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有

する毛髪化粧料。

[4] 前記[1]に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの毛髪化粧料への使用。

[5] 前記[1]に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを毛髪に適用する毛髪化粧方法。

[0009] 本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーは、髪温度50℃以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50℃未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定する整髪方法に最適で、かつ、高湿度下においても高いセット保持力を有する。

[0010] [オルガノポリシロキサングラフトポリマー]

本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマー（以下「本発明のグラフトポリマー」ともいう）は、主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有し、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中における前記オルガノポリシロキサンセグメントの含有量が35質量%以上70質量%以下であり、前記の不飽和単量体由来の重合体セグメント中にガラス転移温度（ T_g ）が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）を40質量%以上90質量%以下含み、更にカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を10質量%以上60質量%以下含有する。

本発明のグラフトポリマーにおいては、2つ以上の側鎖が、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの任意のケイ素原子に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して結合していることが好ましく、両末端を除く1以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることがより好ましく、両末端を除く2以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることが更に好ましい。

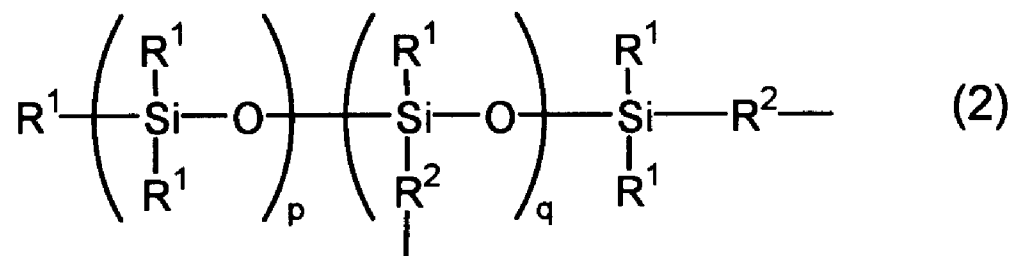
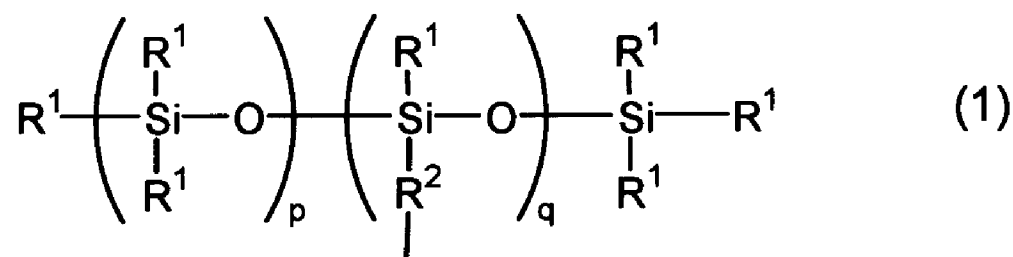
[0011] <オルガノポリシロキサンセグメント>

本発明のグラフトポリマーは、主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメ

ントを有する。

オルガノポリシロキサンセグメントの化学構造は特に限定されないが、好ましい具体例としては、下記一般式（１）又は（２）で表される変性オルガノポリシロキサンセグメントが挙げられる。

[0012] [化2]



[0013] 式中、 R^1 は、それぞれ独立に炭素数１以上２２以下のアルキル基又は炭素数６以上１４以下のアリール基を表し、 R^2 は、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基を表す。 p は、２以上４００以下の数を表し、 q は、２以上５０以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。

[0014] 前記一般式（１）及び（２）中、 R^1 で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐状、又は環状のアルキル基が挙げられ、 R^1 で表されるアルキル基の炭素数は、本発明のグラフトポリマーを毛髪化粧料へ配合した際の処方の安定性（以下「本発明のグラフトポリマーの水分散性」ともいう）の観点から好ましくは１以上１０以下、より好ましくは６以下である。 R^1 で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロ

ピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

R¹で表されるアリール基の炭素数は、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から好ましくは6以上12以下、より好ましくは9以下である。R¹で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

これらの中でも、R¹としては、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から炭素数1～6の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖又は分岐状のアルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0015] 前記一般式(1)及び(2)中、*p*は、2以上4000以下の数を表し、*q*は、2以上500以下の数を表す。*p*は、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料(以下「本発明の毛髪化粧料」ともいう)で毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から好ましくは50以上、より好ましくは100以上、更に好ましくは150以上であり、また、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下、更に好ましくは1000以下の数である。*q*は、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から好ましくは3以上、より好ましくは5以上であり、また、本発明の毛髪化粧料のセット力の観点から好ましくは50以下、より更に好ましくは30以下の数である。

[0016] 前記一般式(1)及び(2)中、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基(R²)の一部又は全部は、主鎖と側鎖である不飽和単量体由来の重合体セグメントとの間の連結基として機能する。不飽和単量体由来の共重合体セグメントと結合していないヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基が存在する場合は、該ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、主鎖及び

水素原子と結合している。

本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基の炭素数は、本発明のグラフトポリマー製造時の原料の入手性の観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上である。また、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基の炭素数は、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは8以下である。

[0017] 本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、酸素原子、硫黄原子、 -NH- 、 -COO- 、 -NHCO- 、及び $\text{-NR}^3\text{CO-}$ から選ばれる1つ以上の原子、又は官能基によって分断されていてもよい。すなわち、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、「 $\text{-(アルキレン基部分1)- (上記の原子又は官能基)- (アルキレン基部分2)-}$ 」という構造であってもよく、この場合、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基の炭素数とは、アルキレン基部分1の炭素数及びアルキレン基部分2の炭素数の和をいう。ここで R^3 は、炭素数1～3のアルキル基である。ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基のアルキレン基が分断されている場合は、本発明のグラフトポリマーの製造の容易さの観点から、 -NHCO- によって分断されていることが好ましい。

[0018] 本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、水酸基、アミノ基、アルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、ジアルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、アミノ基と炭素数2～4の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基、アルキル（炭素数1以上3以下）エステル基から選ばれる1つ以上の1価の基が置換していてもよい。この場合、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基の炭素数とは、前記置換基の炭素数を含まない。本発明のグラフトポリマー製造時の原料入手性の容易さの観点から、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、アセトアミド基、アルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の1価の基が置換していることが好ましい。

[0019] 本発明において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{14}-$ 、及び $-COO-$ から選ばれる、2価のヘテロ原子、又はヘテロ原子を含む2価の基が置換していてもよい。ここで R^{14} はジメチルアミノ基が置換していてもよいアルキル基（炭素数1以上3以下）である。該ヘテロ原子、又はヘテロ原子を含む2価の基は、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基が不飽和単量体由来の重合体セグメントとの連結基として働く場合には、不飽和単量体由来の重合体セグメントと結合している。その他の場合は水素原子と結合している。

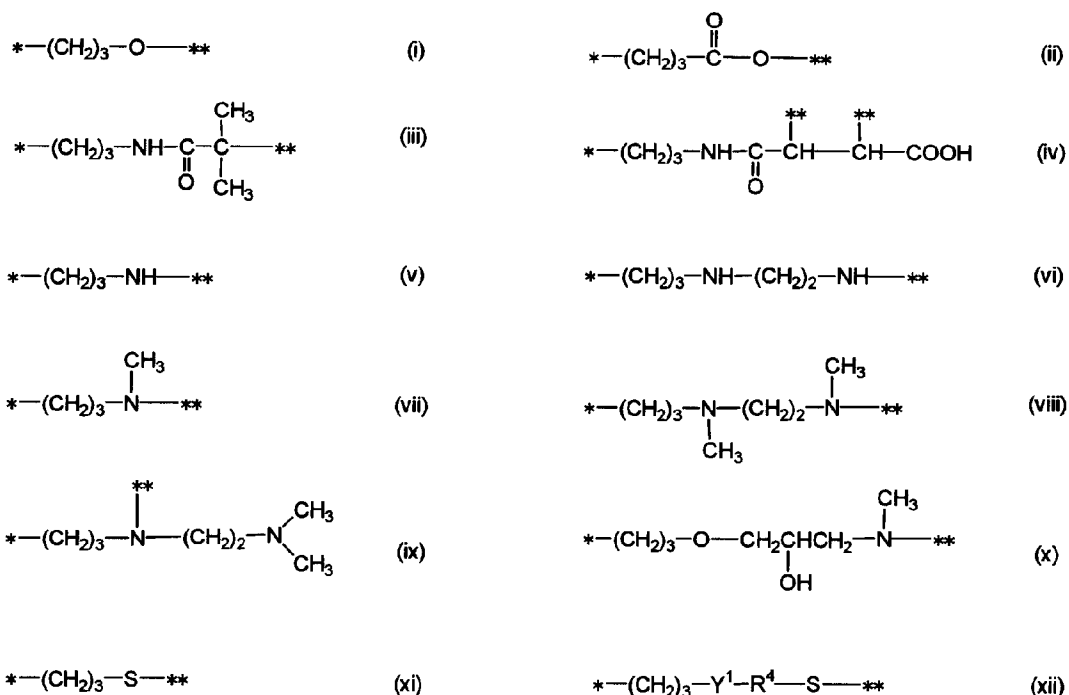
本発明のグラフトポリマーの製造の容易性の観点から、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基は、 $-S-$ が置換していることが好ましい。

ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基（ R^2 ）は、該ヘテロ原子、好ましくは窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子、より好ましくは硫黄原子を介して不飽和単量体由来の重合体セグメントと結合していることが好ましい。

したがって、 R^2 で表される「ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基」は、(i) 無置換のアルキレン基、(ii) 酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、及び $-NR^3CO-$ から選ばれる1つ以上の原子又は官能基によって分断されたアルキレン基、(iii) 水酸基、アミノ基、アルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、ジアルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、アミノ基と炭素数2～4の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基及びアルキル（炭素数1以上3以下）エステル基から選ばれる1種以上の基が置換したアルキレン基、(iv) $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{14}-$ 及び $-COO-$ から選ばれる2価のヘテロ原子、又はヘテロ原子を含む2価の基が置換したアルキレン基の他、上記(ii)、(iii)、(iv)の組合せからなるアルキレン基が該当する。

[0020] 本発明における、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基の具体例としては、下記式(i)～(xii)が例示される。中でも本発明のグラフトポリマーの製造上の容易さの観点から下記式(xi)及び(xii)が好ましく、下記式(xii)がより好ましい。

[0021] [化3]



[0022] 式 (i) ~ (xii) 中、*は、前記一般式 (1) におけるケイ素原子に結合する部位を表し、**は、不飽和単量体由来の重合体セグメントに結合する部位を表す。

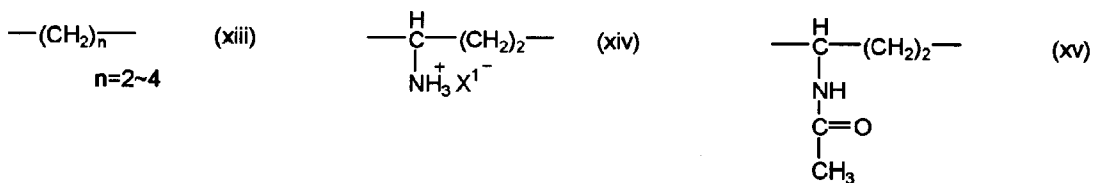
式 (xii) 中、Y¹は—O—、—OCO—、—COO—、—CONH—、—NHCO—から選ばれる一種以上であり、本発明のグラフトポリマーの製造上の容易さの観点から—CONH—又は—NHCO—が好ましく、—NHCO—がより好ましい。

[0023] また、式 (xii) 中、R⁴は、水酸基、アミノ基、アルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、ジアルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、アミノ基と炭素数2～4の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基及びアルキル（炭素数1以上3以下）エステル基から選ばれる1つ以上の1価の置換基で置換されていてもよいアルキレン基である。R⁴のアルキレン基に置換していてもよい置換基としては、製造時の原料入手性の観点から、アセトアミド基、アルキル（炭素数1以上3以下）アミノ基、及びアミノ基である。

ことが好ましい。本発明のグラフトポリマーの製造上の容易さの観点から R^4 のアルキレン基の炭素数は好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上である。また、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、 R^4 のアルキレン基の炭素数は好ましくは 15 以下、より好ましくは 10 以下、更に好ましくは 6 以下である。

[0024] R^4 の具体例としては、下記式 (xiii) ~ (xv) が挙げられる。

[化4]



式 (xiv) 中、 X^{1-} は塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン、酢酸イオン、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル硫酸イオン等のアニオンを表す。

[0025] <不飽和単量体由来の重合体セグメント>

(T_g が 60°C 以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位)

本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーは、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有する。本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合の高湿度下におけるセット保持性の観点から、不飽和単量体由来の重合体セグメント中に T_g が 60°C 以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）を 40 質量%以上、好ましくは 45 質量%以上、より好ましくは 50 質量%以上含有する。また、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット後の毛髪の感触の観点から、90 質量%以下、好ましくは 85 質量%以下、より好ましくは 80 質量%以下含有する。

なお、アミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位は、製品中の環境、及び使用時の環境によってはプロトン化し、非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位ではなくなるため、本発明においては「非イオン性の不

飽和単量体由来の繰り返し単位」には含まれない。

[0026] 前記非イオン性単量体の T_g は、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及び高湿度下におけるセット保持性の観点から、 80°C 以上が好ましく、 100°C 以上がより好ましく、 110°C 以上が更に好ましく、また、 190°C 以下が好ましく、 170°C 以下がより好ましく、 150°C 以下が更に好ましい。

[0027] 本発明において不飽和単量体の T_g とは、該単量体を重合して得られるホモポリマーの T_g をいい、本発明において、 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体とは、Wiley-Interscience 社出版の「polymer handbook」第4版 第1巻 VI/193-VI/277 に記載の T_g が 60°C 以上の不飽和単量体をいう。また本発明において、不飽和単量体由来の繰り返し単位とは、該不飽和単量体を重合した場合に得られるホモポリマー中の繰り返し単位構造をいう。

[0028] T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体（但しアミノ基を有する不飽和単量体を除く）の具体例としては、例えば、アクリレート化合物、アクリルアミド化合物、メタクリレート化合物、メタクリルアミド化合物、スチレン化合物等が挙げられる。

[0029] アクリレート化合物の具体例としては、アダマンチルアクリレート、4-ビフェニルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、2-tert-ブチルフェニルアクリレート、4-tert-ブチルフェニルアクリレート、3,5-ジメチルアダマンチルアクリレート、フェロセニルエチルアクリレート、フェロセニルメチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル α -フルオロアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル α -フルオロアクリレート、2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル α -フルオロアクリレート、イソボルニルアクリレート、4-メトキシカルボニルフェニルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ペンタブロモベンジルアクリレート、ペンタクロロベンジルアクリレート等が挙げられる。

[0030] アクリルアミド化合物の具体例としては、アクリルアミド、N-sec-

ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、イソヘキシルアクリルアミド、イソオクチルアクリルアミド、N-(1-メチルブチル)アクリルアミド、N-メチル、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ピペリジル)アクリルアミド等が挙げられる。

[0031] メタクリレート化合物の具体例としては、アダマンチルメタクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、4-tert-ブチルフェニルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、4-シアノメチルフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シクロブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロオクチルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、2-デカヒドロナフチルメタクリレート、3,5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、3,3-ジメチル-2-ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、フェロセニルエチルメタクリレート、フェロセニルメチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、4-メトキシカルボニルフェニルメタクリレート、メチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、1,1,1-トリフルオロ-2-プロピルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、2,3-キシレニルメタクリレート、2,6-キシレニルメタクリレート等が挙げられる。

[0032] メタクリルアミド化合物の具体例としては、4-ブトキシカルボニルフェニルメタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N-カルボキシフェニルメタクリルアミド、4-エトキシカルボニルフェニルメタク

リルアミド、4-メトキシカルボニルフェニルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0033] スチレン化合物の具体例としては、4-アセチルスチレン、4-p-アニソイルスチレン、4-ベンゾイルスチレン、(2-ベンゾイルオキシメチル)スチレン、3-(4-ビフェニリル)スチレン、4-(4-ビフェニリル)スチレン、5-ブロモ-2-エトキシスチレン、5-ブロモ-2-メトキシスチレン、4-ブロモスチレン、2-ブトキシカルボニルスチレン、4-ブトキシカルボニルスチレン、2-ブトキシメチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、4-sec-ブチルスチレン、tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-ブチリルスチレン、2-カルボキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-クロロ-3-フルオロスチレン、4-クロロ-2-メチルスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、4-シアノスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,5-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、2,5-フルオロスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,5-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2-エトキシカルボニルスチレン、4-エトキシカルボニルスチレン、2-エトキシメチルスチレン、4-エトキシスチレン、2-エチルスチレン、2-フルオロ-5-メチルスチレン、4-フルオロスチレン、4-ヘキサノイルスチレン、4-ヘキサノイルカルボニルスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、2-イソブトキシカルボニルスチレン、4-イソブトキシカルボニルスチレン、2-イソペンチロキシカルボニルスチレン、2-イソペンチロキシメチルスチレン、2-メトキシカルボニルスチレン、4-メトキシカルボニルスチレン、2-メトキシメチルスチレン、4-メトキシメチルスチレン、4-メトキシ2-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチル

スチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、2-ペンチロキシカルボニルスチレン、パーフルオロスチレン、2-フェノキシカルボニルスチレン、4-フェノキシスチレン、4-フェニルアセチルスチレン、4-フェニルスチレン、スチレン、2, 4, 5-トリメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、ネオペンチルオキシエチレン、メトキシエチレン等が挙げられる。

[0034] また、上記以外にも、アダマンチルクロトネート、アダマンチルソルベート、3, 5-ジメチルアダマンチルクロトネート、4-ビニルフェノール、N-カルバゾイルエチレン、フェロセニルエチレン、フタルイミドエチレン、4-ピリジリエチレン、N-ビニルピロリドン等を挙げることできる。

[0035] これらの中でも、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及び高湿度下におけるセット保持性の観点から、tert-ブチルアクリレート、アクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、N, N-ジイソプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、イソヘキシルアクリルアミド、イソオクチルアクリルアミド、N-(1-メチルブチル)アクリルアミド、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、及びN-tert-ブチルメタクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、tert-ブチルアクリレート、N-tert-ブチルアクリルアミド、tert-ブチルメタクリレート、及びN-tert-ブチルメタクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上がより好ましく、N-tert-ブチルアクリルアミドが更に好ましい。

T_gが60℃以上の非イオン性不飽和単量体由来の繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上が混合していてもよい。

[0036] (カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位)

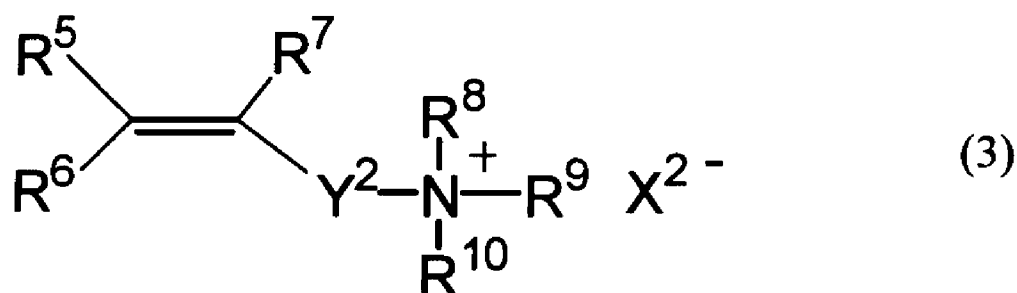
本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの側鎖である不飽和単量体由来の重合体セグメントは、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及び洗髪時の本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマ

一の除去容易性（以下「洗浄性」ともいう）の観点から、上記 T g が 60℃ 以上の非イオン性不飽和単量体の他、更にカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を 10 質量%以上、好ましくは 15 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上、含有する。また、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力の観点から、60 質量%以下、好ましくは 55 質量%以下、より好ましくは 50 質量%以下含有する。

[0037] 本発明において、カチオン性の不飽和単量体とは、カチオン性の官能基を有する不飽和単量体のことをいい、カチオン性の官能基とは、4 級アンモニウム基、ピリジニウム基等のように環境に依らず正電荷を有している官能基の他、1 級、2 級又は 3 級のアミノ基及びピリジノ基等のように環境によってプロトン化し正電荷を有する官能基をいう。

該カチオン性の不飽和単量体としては、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及び洗浄性の観点から、下記一般式（3）で表される化合物が好ましい。

[化5]



[0038] 式中、R⁵、R⁶、R⁷はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、R⁸、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を表す。R⁵及び R⁶は、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造時の原料入手性の観点から、水素原子であることが好ましい。R⁸、R⁹は本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造時の原料入手性の観点から、メチル基又はエチル基であることが好ましい。R¹⁰は本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造時の原料入手性の観点から、水素原子

であることが好ましい。Y²は炭素数1～12のアルキレン基、-COOR¹¹-、-CONHR¹¹-、-OCOR¹¹-、-R¹²-OCO-R¹¹-から選ばれる基である。ここで、R¹¹、R¹²はそれぞれ独立して炭素数1～5のアルキレン基であり、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造時の原料入手性の観点から、R¹¹は炭素数2～3のアルキレン基が好ましく、R¹²はメチレン基であることがより好ましい。本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造時の原料入手性の観点から、Y²は-COOR¹¹-、-CONHR¹¹-であることがより好ましい。

[0039] X²⁻は、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン；炭素数1以上3以下のアルキル硫酸イオン、酢酸イオン、乳酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、グリコール酸イオン等の有機酸イオン；等のアニオンを示す。本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット後の毛髪の感触、及び高湿度下におけるセット保持性の観点から、炭素数1以上3以下のアルキル硫酸イオン、乳酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、グリコール酸イオンであることが好ましく、乳酸イオンであることがより好ましい。

[0040] 尚、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの側鎖が、一般式(3)において、R⁸～R¹⁰の少なくとも一つが水素原子である構造式で表されるカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を有する場合、該繰り返し単位は特定の条件においては脱プロトン化して非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位となることがあるが、該単量体のT_gが60℃以上であっても、本発明においては、該単量体由来の繰り返し単位を、本発明のT_gが60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位とは見なさず、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位と見なす。

また、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの側鎖が、一般式(3)において、R⁸～R¹⁰の少なくとも一つが水素原子である構造式で表されるカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を有する場合、該繰り返し単位の一部は脱プロトン化していてもよい。

本発明の、カチオン性の不飽和単量体の具体例としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンおよびこれらを H^+X^{2-} で表される酸で中和した構造が挙げられる。ここで X^{2-} は上記一般式（3）中における X^{2-} と同じ意味を示す。更に、 X^{2-} を対イオンに持つ（メタ）アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、（メタ）アクロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウム、（メタ）アクロイルアミノエチルトリメチルアンモニウム、（メタ）アクロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム、ジアリルジメチルアンモニウム、1-エチル-4-ビニルピリジニウム、1, 2-ジメチル-5-ビニルピリジニウム等が挙げられる。

これらの中でも、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミドが好ましい。

[0041] （その他の不飽和単量体由来の繰り返し単位）

本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーにおいては、側鎖の不飽和単量体由来の重合体中には、 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体以外で、かつカチオン性の不飽和単量体以外である不飽和単量体由来の繰り返し単位を1種以上含んでもよい。 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体以外で、かつカチオン性の不飽和単量体以外である不飽和単量体繰り返し単位は特に限定されず、 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体およびカチオン性の不飽和単量体と共重合可能な不飽和単量体由来の繰り返し単位であればよい。 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体およびカチオン性の不飽和単量体と共重合可能な不飽和単量体としては、オレフィン、ハロゲン化オレフィン、ビニルエステル、 T_g が 60°C 未満の（メタ）アクリレート類、 T_g が 60°C 未満の（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。

。

[0042] 側鎖の不飽和単量体由来の重合体セグメント中、 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体由来の繰り返し単位の組成及びカチオン性不飽和単量体由来の繰り返し単位の組成の和は、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪の感触、及び高湿度下におけるセット保持性、及び洗髪時の本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの除去容易性の観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、好ましくは100質量%である。

[0043] <オルガノポリシロキサングラフトポリマーの構成>

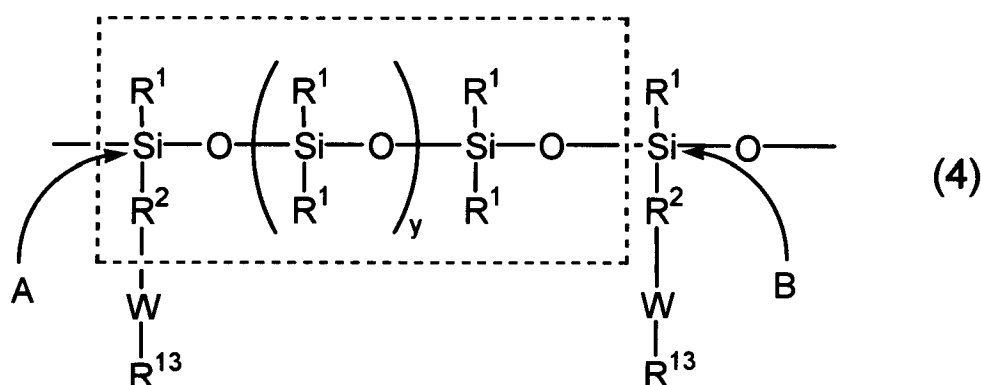
本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマー中におけるオルガノポリシロキサンセグメントの含有量は、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪の感触、及び高湿度下でのセット保持性の観点から、35質量%以上、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、また、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力および高湿度下でのセット保持性の観点から、70質量%以下、より好ましくは65質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

[0044] また、隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの数平均分子量(MN_g) (以下、「グラフト点間分子量」ということがある)は、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力と高湿度下でのセット保持性の観点から、好ましくは500以上、より好ましくは700以上、更に好ましくは1000以上、より更に好ましくは1500以上であり、また、好ましくは2万以下、より好ましくは1万以下、更に好ましくは4000以下、より更に好ましくは3000以下である。

ここで、「隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメント」とは、下記式に示すように、不飽和単量体由来の重合体セグメントのオルガノポリシロキサンセグメントに対する結合

点（結合点A）から、これに隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメントの結合点（結合点B）までの2点間において破線で囲まれた部分であって、1つの R^1SiO 単位と、1つの R^2 と、 $y+1$ 個の R^1SiO 単位とから構成されるセグメントをいう。

[0045] [化6]



[0046] 式中、 R^1 はそれぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を示し、 R^2 はヘテロ原子が含まれていてもよいアルキレン基を示し、 $-W-R^{13}$ は不飽和単量体由来の重合体セグメントを示し、 R^{13} は重合開始剤の残基を示し、 y は正の数を示す。

[0047] グラフト点間分子量は、上記式において破線で囲まれた部分の分子量の平均値であって、不飽和単量体由来の重合体セグメント1モル当たりのオルガノポリシロキサンセグメントの質量（ g/mol ）と解することができる。グラフト点間分子量は、本発明のグラフトポリマーが後述のラジカル反応性オルガノポリシロキサンから製造される場合であって、かつすべてのラジカル反応性官能基と不飽和単量体由来の重合体とが結合している場合には、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの単位質量あたりに存在するラジカル反応性官能基モル数（ mol/g ）の逆数の値と同一とみなされる。

[0048] また、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量（ MW_{si} ）は、後述のラジカル反応性オルガノポリシロキサンの入手性および本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力の観点から、好

ましくは5000以上、好ましくは1万以上、更に好ましくは2万以上であり、また、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、好ましくは20万以下、より好ましくは15万以下、更に好ましくは10万以下、より更に好ましくは6万以下である。

本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーが後述のラジカル反応性オルガノポリシロキサンから製造される場合には、オルガノポリシロキサンセグメントは、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンと共通の骨格を有するため、MW_{si}はラジカル反応性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量(MW_{ra})と略同一であり、本発明においては同一と見なす。なお、MW_{ra}は、実施例に記載の測定条件によるゲルろ過クロマトグラフ法(GPC)で測定し、ポリスチレン換算したものである。

[0049] <オルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法>

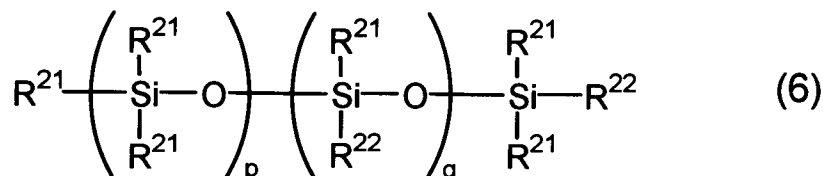
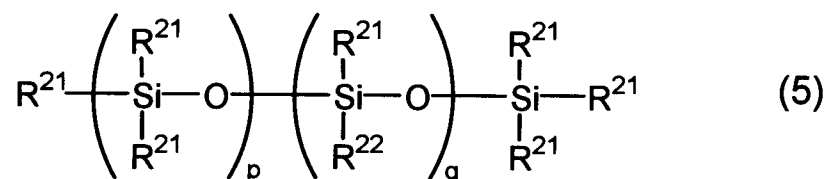
次に、本発明のグラフトポリマーの製造方法について説明する。本発明のグラフトポリマーの製造方法としては特に制限はないが、例えば(i)反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンと、該反応性官能基と反応しうる官能基を末端に有する不飽和単量体由来の重合体セグメントを反応させるgraft-on-to法(高分子反応法)、(ii)ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体をラジカル重合させるgraft-from法等があげられる。これらの中では製造時の負荷低減の観点から、(ii)ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、不飽和単量体をラジカル重合させるgraft-from法が好ましい。

以下graft-from法による本発明のグラフトポリマーの製造方法に関して説明する。

[0050] (ラジカル反応性オルガノポリシロキサン)

本発明のグラフトポリマーは、下記一般式(5)又は(6)で示される、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度T_gが60℃以上の非イオン性の不飽和単量体及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体をラジカル重合する方法により製造することができる。

[0051] [化7]



[0052] 式中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、 R^{22} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基（以下「ラジカル反応性基含有アルキル基」ともいう）を表す。

前記一般式（5）及び（6）中、 R^{21} の好ましい様態は、前記一般式（1）及び（2）中、 R^1 の好ましい様態と同様である。

前記一般式（5）及び（6）中の p 及び q は、それぞれ一般式（1）及び（2）の p 及び q と同義であり、好ましい様態は、それぞれ前記一般式（1）及び（2）中の p 及び q の好ましい様態と同様である。

[0053] 本発明においてラジカル反応性官能基とは、ラジカルを発生し得る官能基のことをいい、例えば、エチレン性不飽和基、クロロ基やブロモ基等のハロゲノ基、スルファニル基（メルカプト基）等が挙げられる。これらの中では不飽和単量体との反応性、分子量制御の観点からスルファニル基を有するものが好ましい。

[0054] 一般式（5）及び（6）において、 R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基のアルキル基の炭素数は、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの入手の容易性の観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上である。また、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは8以下である。

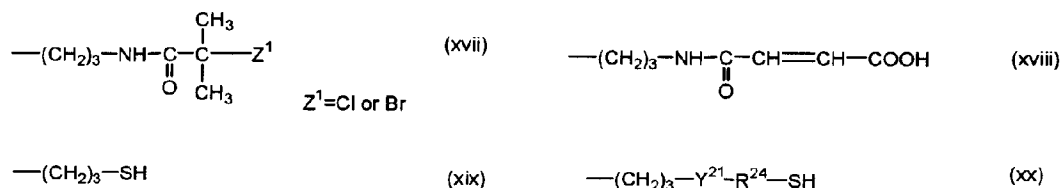
なお、本発明において、ラジカル反応性基含有アルキル基の炭素数には、ラジカル反応性官能基が炭素を有する場合であってもラジカル反応性官能基の炭素数は含まれず、またラジカル反応性基含有アルキル基が前述の1価の基が置換したものであった場合も、該1価の基の炭素数は含まれない。

[0055] 一般式(5)及び(6)において、 R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基は、水酸基、アミノ基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、ジアルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、アミノ基と炭素数2～4の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基及びアルキル(炭素数1以上3以下)エステル基から選ばれる1つ以上の置換基で置換されていてもよい。これら置換基の内、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの製造時の原料入手の容易さの観点から、アセトアミド基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、又はアミノ基が好ましい。

[0056] 一般式(5)及び(6)において、 R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基のアルキル基は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、及び $-NR^{23}CO-$ から選ばれる1つ以上の原子、又は官能基によって分断されていてもよい。ここで R^{23} は、炭素数1～3のアルキル基である。ラジカル反応性基含有アルキル基が分断されている場合は、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの入手性又は製造の容易さの観点から、 $-NHCO-$ によって分断されていることが好ましい。

[0057] 本発明におけるラジカル反応性基含有アルキル基の具体例としては、下記式(xvii)～(xx)が挙げられ、中でもラジカル反応性オルガノポリシロキサンの製造上、又は入手の容易さの観点から下記式(xix)又は(xx)が好ましい。式(xx)中の Y^{21} 及び R^{24} 及びその好ましい様態は、それぞれ前記式(xii)中の Y^1 及び R^4 及びその好ましい様態と同様である。

[化8]



[0058] 前述の様にラジカル反応性オルガノポリシロキサン⁽¹⁾の重量平均分子量 (MW_{ra}) は、本発明においてはMW_{si}と同一とみなされるため、その好ましい様態も前記MW_{si}の好ましい様態と同様である。

なお、MW_{ra}は、実施例に記載の測定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算したものである。

[0059] ラジカル反応性オルガノポリシロキサン⁽¹⁾の単位質量あたりに存在するラジカル反応性官能基⁽²⁾のモル数は、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の向上の観点から、好ましくは1/500mol/g以下、より好ましくは1/700mol/g以下、更に好ましくは1/1000mol/g以下、より更に好ましくは1/1500mol/g以下であり、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、好ましくは1/1万mol/g以上、より好ましくは1/5000mol/g以上、更に好ましくは1/3000mol/g以上、より更に好ましくは1/2500mol/g以上である。

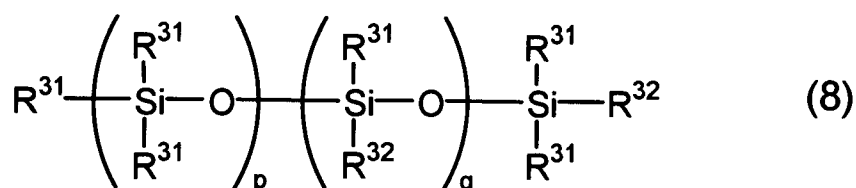
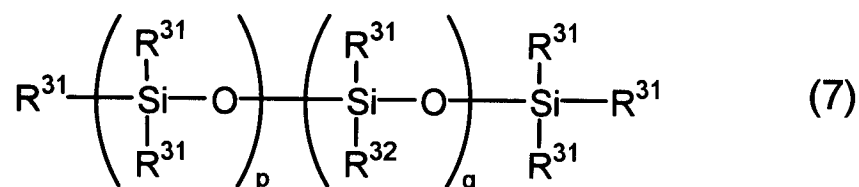
[0060] ラジカル反応性基がスルファニル基であるラジカル反応性オルガノポリシロキサン⁽¹⁾は市販品としても入手することができ、例えばKF-2001 (信越化学工業株式会社製、重量平均分子量1.6万、単位質量あたりに存在するスルファニル基のモル数1/1900mol/g) 等がある。

[0061] (反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン)

またラジカル反応性オルガノポリシロキサン⁽¹⁾は、下記一般式(7)又は(8)で示される反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンと、ラジカル

反応性付与剤とを反応させて得ることもできる。一般式（７）及び（８）で示される反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンは、種々の構造のものが市販されており、入手が容易である。

[化9]



[0062] 式中、 R^{31} は、それぞれ独立に炭素数１～２２のアルキル基又は炭素数６～１４のアリール基を表し、 R^{32} は反応性官能基を有するアルキル基（以下「反応性基含有アルキル基」ともいう）を表す。 p 及び q は、それぞれ一般式（５）及び（６）の p 及び q と同義であり、好ましい様態は、それぞれ前記一般式（５）及び（６）中の p 及び q の好ましい様態と同様である。

一般式（７）及び（８）中の、 R^{31} の好ましい様態は、一般式（５）及び（６）における R^{21} の好ましい様態と同様である。

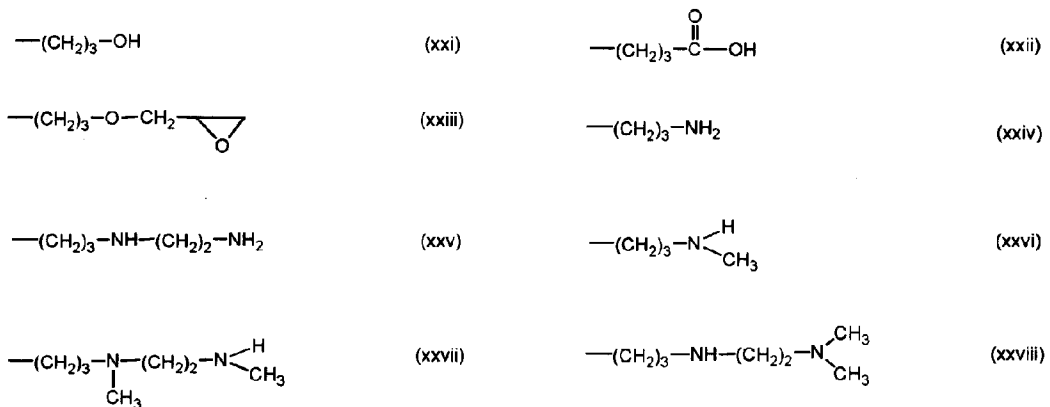
[0063] 本発明において反応性官能基とは、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、又はエポキシ基を言う。

反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンは、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、及びエポキシ基から選ばれる１種以上の置換基を有している。

[0064] 一般式（７）及び（８）において、 R^{32} で示される反応性基含有アルキル基の炭素数は、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの入手の容易性の観点から、好ましくは２以上、より好ましくは３以上である。また、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、好ましくは１５以下、より好ましくは１０以下、更に好ましくは５以下である。

[0065] 本発明における反応性基含有アルキル基の具体例としては、下記式 (xxi) ~ (xxviii) が挙げられ、入手性の観点から (xxi) ~ (xxiv) から選ばれる一種以上が好ましく、反応性の観点から (xxiv) がより好ましい。

[化10]



[0066] 反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの重量平均分子量 (MW_{sim}) は、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の観点から、好ましくは3000以上、より好ましくは5000以上、更に好ましくは1万以上、より更に好ましくは2万以上である。また、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、好ましくは20万以下、より好ましくは15万以下、更に好ましくは10万以下、より更に好ましくは6万以下である。

なお、本発明において MW_{sim} は、実施例に記載の測定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算したものである。

[0067] 反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの単位質量あたりに存在する反応性官能基のモル数は、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪形状の保持力の向上の観点から、好ましくは $1/500 \text{ mol/g}$ 以下、より好ましくは $1/700 \text{ mol/g}$ 以下、更に好ましくは $1/1000 \text{ mol/g}$ 以下、より更に好ましくは $1/1500 \text{ mol/g}$ 以下であり

、また、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、好ましくは $1/10000 \text{ mol/g}$ 以上、より好ましくは $1/5000 \text{ mol/g}$ 以上、更に好ましくは $1/3000 \text{ mol/g}$ 以上、より更に好ましくは $1/2500 \text{ mol/g}$ 以上である。

[0068] (ラジカル反応性付与剤)

本発明においてラジカル反応性付与剤とは、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基と反応して、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性官能基を付加する剤をいう。

[0069] ラジカル反応性付与剤としては、分子内にラジカル反応性官能基と、カルボキシ基、エステル基、エポキシ基、ヒドロキシル基、及びラクトン類から選ばれる一種以上の官能基とを有する化合物や、置換基を有していてもよいチオラクトン類が挙げられる。

ラジカル反応性付与剤のラジカル反応性官能基及びその好ましい様態は、前記ラジカル反応性オルガノポリシロキサンのラジカル反応性官能基及びその好ましい様態と同様である。中でも、重合時の反応性の観点から、ラジカル反応性付与剤はスルファニル基（メルカプト基）を有しているものが好ましく、例えば、3-メルカプトプロピオン酸等のスルファニル基とカルボキシ基を分子内に有する化合物、 γ -ブチロラクトンチオール等のスルファニル基を有するラクトン類等が挙げられる。また、置換基を有していてもよいチオラクトンとしては、 γ -チオブチロラクトン、N-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトン、DL-ホモシステインチオラクトン塩酸塩等が挙げられる。これらの内、ラジカル反応性付与剤としては、反応性オルガノポリシロキサンとの反応性、重合時の反応性の観点からN-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトンがより好ましい。

[0070] ラジカル反応性付与剤の使用量は、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基の総量に対し、反応性の観点から、0.8当量以上が好ましく、0.9当量以上がより好ましく、0.95当量以上が更に好ましい。反応後の未反応のラジカル反応性付与剤を低減させるという観点から

、 1. 2 当量以下が好ましく、 1. 1 当量以下がより好ましく、 1. 0 5 当量以下が更に好ましい。

[0071] (ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの製造)

ラジカル反応性付与剤と反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンとの反応では、溶媒を用いてもよい。

溶媒としては水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

環境負荷低減の観点からは、溶媒は用いないことが好ましい。

[0072] 反応温度は、反応性の観点から 5 0 °C 以上が好ましく、 7 0 °C 以上がより好ましく、 9 0 °C 以上が更に好ましく、得られるラジカル反応性ポリシロキサンの化学的安定性の観点から、 2 0 0 °C 以下が好ましく、 1 5 0 °C 以下がより好ましく、 1 2 0 °C 以下が更に好ましい。

反応時間は、反応を十分に進行させる観点から 1 時間以上が好ましく、 2 時間以上がより好ましく、生産性の観点から 1 0 時間以下が好ましく、 5 時間以下がより好ましい。

反応は、得られるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの反応性の観点から、反応性オルガノポリシロキサンの官能基とラジカル反応性付与剤との反応が 5 0 % 以上進行するまで行うことが好ましく、 8 0 % 以上進行するまで行うことがより好ましく、 9 0 % 以上進行するまで行うことが更に好ましく、 9 5 % 以上進行するまで行うことがより更に好ましい。

転化率の測定法は、反応に用いる反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基、及びラジカル反応性付与剤によって異なるが、いずれも公知の方法によって測定できる。例えば反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基がアミノ基であり、ラジカル反応性付与剤が

チオラクトン類である場合には、アミノ基の転化率は「石油製品全塩基価試験方法（過塩素酸法）」（J I S K 2 5 0 1）によって求められ、またチオラクトン類の転化率は、ガスクロマトグラフ法を用いて求めることができる。

[0073] （不飽和単量体の重合）

ラジカル反応性オルガノポリシロキサンが存在下、不飽和単量体を重合させる方法は特に限定されず、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法等を採用しうるが、特に溶液重合法が好ましい。

[0074] 原料となる不飽和単量体の使用量は、本発明のグラフトポリマーの水分散性の観点から、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンと不飽和単量体の総量に対して、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力および高湿度下でのセット保持性の観点から、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは55質量%以下である。

[0075] 原料となる不飽和単量体中、T_gが60℃以上の非イオン性不飽和単量体（但しアミノ基を有する不飽和単量体を除く）の組成は、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした後の高湿度下におけるセット保持性の観点から、全不飽和単量体の総量に対して、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。また本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした後の毛髪の感触の観点から、原料となる不飽和単量体中、T_gが60℃以上の不飽和単量体（但しアミノ基を有する不飽和単量体を除く）の組成は、全不飽和単量体の総量に対して、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

原料となる不飽和単量体中の、T_gが60℃以上の非イオン性不飽和単量体（但しアミノ基を有する不飽和単量体を除く）の具体例及びその好ましい様態は、前記（T_gが60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し

し単位)の項に記載した具体例及びその好ましい様態と同様である。

[0076] また、原料となる不飽和単量体中、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした後のセット力、及び洗浄性の観点から、カチオン性の不飽和単量体の組成は、全不飽和単量体の総量に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。また本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした後のセット力の観点から、原料となる不飽和単量体中、カチオン性の不飽和単量体の組成は、全不飽和単量体の総量に対して、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

原料となる不飽和単量体中のカチオン性の不飽和単量体及びその好ましい様態は、前記(カチオン性の不飽和単量体由来の繰返し単位)の項に記載のカチオン性の不飽和単量体及びその好ましい様態と同様である。

[0077] さらに、原料となる不飽和単量体は、前記T_gが60℃以上の非イオン性不飽和単量体およびカチオン性の不飽和単量体以外の不飽和単量体を含有していてもよい。

該不飽和単量体は、T_gが60℃以上の非イオン性不飽和単量体およびカチオン性の不飽和単量体と共重合可能な不飽和単量体であればよい。

具体例としては、オレフィン、ハロゲン化オレフィン、ビニルエステル、T_gが60℃未満の(メタ)アクリレート類、T_gが60℃未満の(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

原料となる不飽和単量体中、T_gが60℃以上の非イオン性不飽和単量体及びカチオン性不飽和単量体の組成の和は、本発明の毛髪化粧料で毛髪をセットした場合のセット力及びセット後の毛髪の感触、及び高湿度下におけるセット保持性、及び洗髪時の本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの除去容易性の観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である。

[0078] 不飽和単量体の重合を、溶液重合法で行う場合、用いる溶媒としては、原

料であるラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体、及び得られる本発明のグラフトポリマーが溶解又は均一に分散すれば特に制限はない。

溶媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してよい。

これらの中で、より均一な側鎖分子量分布を有する本発明のグラフトポリマー得る観点から、水、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1以上8以下のアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル等の炭素数2以上8以下のエステル、ジエチルエーテル、及びテトラヒドロフラン等の炭素数2以上8以下のエーテルから選ばれる1種以上の溶媒を用いることが好ましく、本発明のグラフトポリマーを毛髪化粧料用途等に用いる場合、製品への製造時の溶媒の持ち込みの観点から水、エタノール等の炭素数1以上3以下のアルコールから選ばれる1種以上を用いることがより好ましい。

[0079] 溶媒の使用量は、原料であるラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体及び得られるオルガノポリシロキサングラフトポリマーのいずれもが溶解又は均一に分散すれば特に制限はないが、製造時に投入するラジカル反応性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体の総質量に対して、製造時の操作性の観点から、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、100質量%以上が更に好ましく、また、反応性の観点から、900質量%以下が好ましく、400質量%以下がより好ましい、200質量%以下が更に好ましく、150質量%以下がより更に好ましい。

[0080] 重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤、過酸化

ラウロイル、過酸化ベンゾイル等の過酸化物系開始剤、過硫酸アンモニウム等の過硫酸系開始剤等が挙げられる。また光照射等によりラジカルを発生させることにより重合を開始してもよい。重合開始剤の使用量は特に制限がないが、得られる本発明のグラフトポリマーの重量平均分子量の観点から、投入する不飽和単量体の総質量に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、反応性の観点から、投入する不飽和単量体の総質量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。

[0081] 重合反応時の温度は、用いる重合開始剤、溶媒の種類等により適宜選択できるが、重合反応速度の観点から、通常50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。また、重合反応に用いる設備負荷低減のため常圧で反応させることが好ましく、溶媒の沸点以下で反応させる観点から、重合反応時の温度は、120℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましく、90℃以下が更に好ましく、80℃以下がより更に好ましい。

[0082] 重合反応は、不飽和単量体の転化率が80%以上になるまで行うことが好ましく、90%以上まで行うことがより好ましい。転化率は実施例の方法で測定できる。

重合反応時間は通常0.1時間以上60時間以下であり、操作性の観点から0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましい。また生産性の観点から、30時間以下が好ましく、20時間以下がより好ましく、10時間以下が更に好ましい。重合反応を、原料を滴下して行う場合、重合反応時間は、滴下時間を含む。重合反応の時間は、重合反応温度を変えることにより制御することができる。

[0083] 原料となるラジカル反応性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体、溶媒、重合開始剤等は一括添加して重合反応を行ってもよいが、組成をコントロールするために、分割添加又は滴下など、分割又は連続的に一定時間以上をかけて添加して重合反応を行ってもよい。例えば、(1)ラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体、溶媒を混合して加熱し、そこに重

合開始剤を溶解させた溶液を一括あるいは滴下で添加する方法；（２）溶媒を加熱したところに、ラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体、重合開始剤をそれぞれ別々に又は混合させて溶媒に溶解させた溶液を滴下する方法；（３）ラジカル反応性オルガノポリシロキサン、不飽和単量体の一部及び溶媒を混合して加熱し、そこに重合開始剤及び不飽和単量体の残部を溶解させた溶液を一括あるいは滴下で添加する方法等がある。

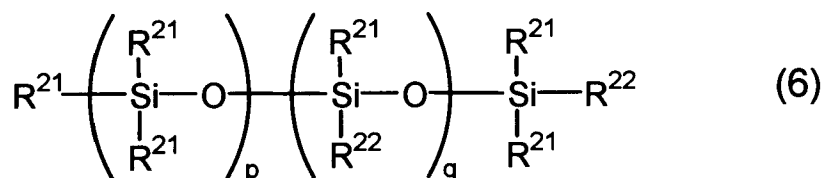
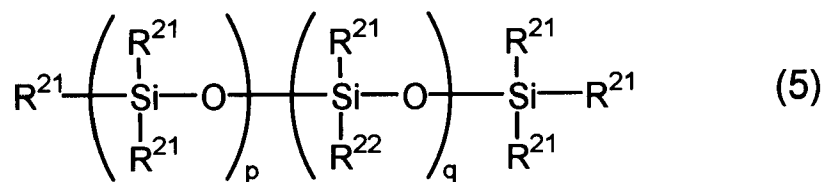
また重合反応終了後に必要に応じて公知の方法によって精製や未反応の不飽和単量体の低減等を行ってもよい。例えば、重合開始剤を添加して加熱することや膜精製、水蒸気蒸留、吸着剤処理等による未反応の不飽和単量体やその他不純物の低減を行ってもよい。

[0084] 前述の方法により本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを製造することができるが、本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーは本発明の製造方法によって製造することもできる。

すなわち、主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法であって、下記一般式（５）又は（６）で表されるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度 T_g が 60°C 以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合させ、得られるオルガノポリシロキサングラフトポリマー中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が 35 質量％以上 70 質量％以下、不飽和単量体由来の重合体セグメント中のガラス転移温度 T_g が 60°C 以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）の含有量が 40 質量％以上 90 質量％以下、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位の含有量が 10 質量％以上 60 質量％以下である、オルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法によって製造することができる。

[0085]

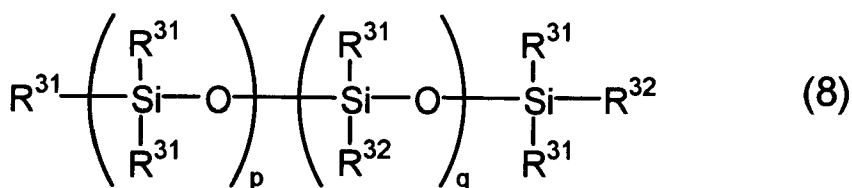
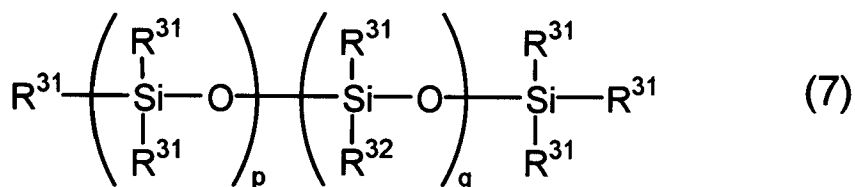
[化11]



[0086] 一般式（５）及び（６）中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数１以上２２以下のアルキル基又は炭素数６以上１４以下のアリール基を表し、 R^{22} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基を表す。 p は、２以上４０００以下の数を表し、 q は、２以上５００以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。

[0087] 本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法において、用いられる化合物、使用量、使用割合、及び条件等は、前述の好適範囲と同様である。例えば、前記ラジカル反応性オルガノポリシロキサンとしては、下記一般式（７）又は（８）で表される反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性付与剤を反応させて得られるものが好ましい。

[0088] [化12]



[0089] 式中、 R^{31} は、それぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、 R^{32} は反応性官能基を有するアルキル基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。

[0090] [毛髮化粧料]

(本発明のグラフトポリマー (成分 (A)))

本発明の毛髪化粧料は、本発明のグラフトポリマー（以下「成分（Ａ）」ともいう）を含有する。これにより、柔軟な感触と、手指を髪に通してもヘアスタイルが崩れないセット特性と、より自然な仕上がりが得られる。

[0091] 成分(A)の含有量は、本発明の毛髪化粧料の毛髪のセット力、セットの持続性、洗浄性の観点から、毛髪化粧料の全質量基準（但し、毛髪化粧料がスプレータイプであって、噴射剤を含有する場合は、全質量には噴射剤の質量は含まれない。）で、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、より更に好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。また、かかる含有量とすることで、特に後述する有機溶剤と、有機酸又はその塩を併用した場合に、有機酸及び有機溶剤による毛髪改質効果（まとめり向上等）を妨げることなく、セット力及びセット後の毛髪形状の保持力の両性能をより一層向上させることができる。

[0092] (溶媒)

その他、本発明の毛髪化粧料においては、毛髪のセット力、使用感の良さ、毛髪化粧料を調製する際の操作性の観点から、溶媒として水、炭素数 1 以上 3 以下の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和アルコールから選ばれる 1 種以上を含有させることができる。中でも、溶媒としては、水、エタノール、及びイソプロパノールから選ばれる 1 種以上が好ましく、水、エタノール、及びイソプロパノールを併用することも好ましい。

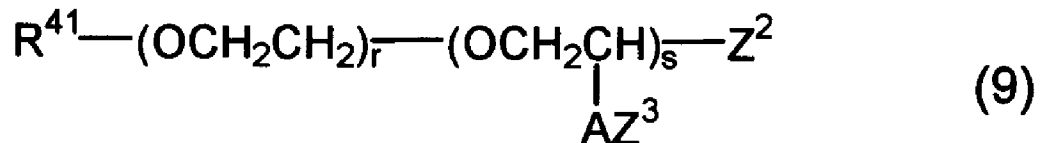
ールから選ばれる１種以上がより好ましい。

[0093] (有機溶剤(成分(B)))

また、本発明の毛髪化粧料は、毛髪のハリ及びコシ向上効果、毛髪の柔らかさやまとまり性改善効果、改質効果の促進(弾性の向上、耐湿性の向上等)のほか、成分(A)と相溶させることで毛髪のセット力を向上させる観点から、更に、次の(b1)～(b5)から選ばれる有機溶剤(以下、「成分(B)」という)を好ましい成分として含有することができる。

[0094] (b1) 一般式(9)で表される化合物

[化13]



[式中、 R^{41} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は基 $\text{R}^{42}-\text{Ph}-\text{R}^{43}$ -(R^{42} ; 水素原子、メチル基又はメトキシ基、 R^{43} ; 結合手又は炭素数1～3の飽和若しくは不飽和の二価の炭化水素基、 Ph ; パラフェニレン基)を示し、 A は結合手又は炭素数1～4の二価の飽和炭化水素基を示し、 Z^2 及び Z^3 はそれぞれ独立に水素原子又は水酸基を示し、 r 及び s はそれぞれ独立に0～5の数を示す。ただし、 $r=s=0$ であるときは、 Z^2 は水酸基であり、また R^{41} は水素原子、炭素数1～3のアルキル基及び基 $\text{R}^{42}-\text{Ph}-$ のいずれでもない。]

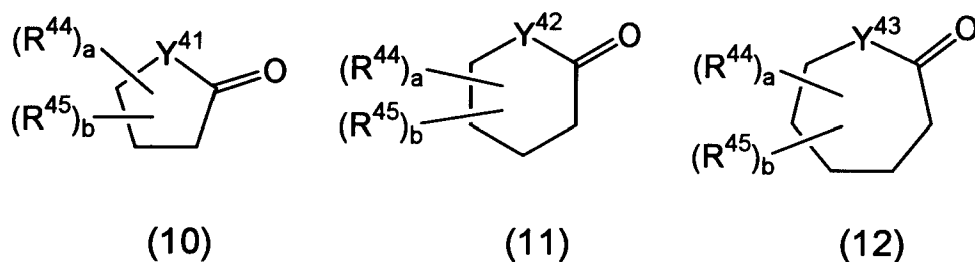
(b2) 窒素原子に炭素数1～18のアルキル基又はアルケニル基が結合したN-アルキルピロリドン又はN-アルケニルピロリドン

(b3) 炭素数2～4のアルキレンカーボネート

(b4) 数平均分子量200～1,000のポリプロピレングリコール

(b5) 一般式(10)、(11)又は(12)で表されるラクトン又は環状ケトン

[化14]



[式中、Y⁴¹～Y⁴³はメチレン基又は酸素原子を示し、R⁴⁴及びR⁴⁵は相異なる置換基を示し、a及びbはそれぞれ独立に0又は1を示す。]

[0095] 成分(B)である有機溶剤のうち、(b1)としては、ブタノール、イソブタノール等のC₄～C₆の直鎖又は分岐鎖の脂肪族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、フェネチルアルコール、p-アニシルアルコール、p-メチルベンジルアルコール、フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0096] (b2)としては、N-メチルピロリドン、N-オクチルピロリドン、N-ラウリルピロリドン等が挙げられる。

[0097] (b3)としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

[0098] (b4)の数平均分子量200～1,000のポリプロピレングリコールとしては、数平均分子量300～500のものが好ましい。ここで、数平均分子量とは、GPCにより測定されるポリスチレン換算の数平均分子量をいう。

[0099] (b5)において、一般式(10)～(12)中のR⁴⁴及びR⁴⁵としては、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、カ

ルボキシ基、フェニル基、スルホアルキル基、リン酸アルキル基、カルボキシアルキル基等が好ましく、中でも炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等がより好ましい。これらの基は、 γ -ラク톤の場合には γ 位、 δ -ラク톤の場合には δ 位（すなわちヘテロ酸素原子の隣接メチレン）に置換していることが好ましい。また、一般式（10）～（12）で表される化合物の水溶性を増大させたい場合には、 R^{44} 又は R^{45} としてスルホン酸基、リン酸基、カルボキシ基等の酸性基や該酸性基が置換したアルキル基を有するのが好ましい。

（b5）のうち、ラク톤としては、 γ -ブチロラク톤、 γ -カプロラク톤、 γ -バレロラク톤、 δ -バレロラク톤、 δ -カプロラク톤、 δ -ヘプタノラク톤等が挙げられるが、ラク톤の安定性の点から、 γ -ラク톤、特に γ -ブチロラク톤、 γ -カプロラク톤が好ましい。

（b5）のうち、環状ケトンとしては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-メチルシクロヘプタノン等が挙げられる。

[0100] また、本発明で用いる成分（B）は、成分（B）の浸透促進の観点から 25℃で液体であることが好ましい。

また成分（B）の浸透促進の観点から、成分（B）の $C \log P$ が -2 ～ 3 であることが好ましく、浸透促進の点から、-1 ～ 2 であることがより好ましい。ここで、 $C \log P$ とは、オクタノール相と水相の間での物質の分配を表す尺度である、下記式（1）で定義されるオクタノール-水-分配係数（ $\log P$ ）の計算値をいい、ケミカルレビューズ、71 巻、6 号（1971）にその例が記載されている。

$$\log P = \log \left(\frac{[\text{物質}]_{\text{Octanol}}}{[\text{物質}]_{\text{Water}}} \right) \quad (1)$$

〔式中、 $[\text{物質}]_{\text{Octanol}}$ は 1-オクタノール相中の物質のモル濃度を、 $[\text{物質}]_{\text{Water}}$ は水相中の物質のモル濃度を示す。〕

[0101] 主な成分（B）の $C \log P$ を具体的に示すと、ジプロピレングリコール（-0.67）、1,3-ブタンジオール（-0.29）、ベンジルアルコ

ール（１．１）、２－ベンジルオキシエタノール（１．２）、２－フェニルエタノール（１．２）、１－フェノキシ－２－プロパノール（１．１）、ポリプロピレングリコール４００（０．９）、プロピレンカーボネート（－０．４１）、γ－ブチロラクトン（－０．６４）である。これら成分（Ｂ）のうち、ベンジルアルコール、２－ベンジルオキシエタノールが好ましい。

[0102] 成分（Ｂ）は、２種以上を併用してもよく、またその合計含有量は、毛髪のハリ及びコシの向上効果、毛髪の柔らかさやまとまり性の改善効果、改質効果の促進（弾性の向上、耐湿性の向上等）のほか、成分（Ａ）と併用することで毛髪のセット力を向上させる観点から、毛髪化粧料中の０．１～４０質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましく、１～５質量％が更に好ましい。

[0103] （有機カルボン酸又はその塩（成分（Ｃ）））

また、本発明で使用する毛髪化粧料には、成分（Ｂ）とともに、毛髪の内部改質（空洞補修など）効果、毛髪のハリ及びコシ向上効果、毛髪の柔らかさやまとまり性改善効果のほか、成分（Ａ）と相溶させることで毛髪のセット力を向上させる観点から、ヒドロキシ基を有していてもよい有機カルボン酸又はその塩（以下、「成分（Ｃ）」という）を含有させることができる。この場合、成分（Ｃ）の浸透促進の観点から、好ましい成分（Ｂ）としては、ジプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、２－ベンジルオキシエタノール、プロピレンカーボネート及びポリプロピレングリコール（数平均分子量が好ましくは３００～５００、より好ましくは４００）が挙げられる。

[0104] 成分（Ｃ）の有機カルボン酸としては、成分（Ｃ）の浸透促進の観点から炭素数２～８の有機カルボン酸が好ましい。

成分（Ｃ）の有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸；ポリグルタミン酸等のポリカルボン酸；グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、グリセリン酸、リン

ゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；グルタミン酸、アスパラギン酸等の酸性アミノ酸等が挙げられる。中でも、成分（C）の浸透促進の観点から炭素数2～6のヒドロキシカルボン酸が好ましく、とりわけ乳酸、リンゴ酸がより好ましい。

これら有機カルボン酸の塩としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、有機アミン化合物との塩が挙げられる。

[0105] これら成分（C）は2種以上を併用してもよく、その合計含有量は、毛髪の内部改質（空洞補修など）効果、毛髪のハリ及びコシ向上効果、毛髪の柔らかさやまとまり性改善効果のほか、成分（A）と併用することで毛髪のセット力を向上させる観点から、毛髪化粧料中の0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、0.5～10質量%が更に好ましい。

[0106] 成分（C）の有機カルボン酸又はその塩と、成分（B）の有機溶剤との質量比は、毛髪の内部改質（空洞補修など）効果、毛髪のハリ及びコシの向上効果、毛髪の柔らかさやまとまり性の改善効果などを効果的に発現させるために、（C）：（B）＝10：1～1：7の範囲が好ましく、4：1～1：3の範囲であることがより好ましい。

[0107] （セットポリマー（成分（D）））

また、本発明で使用する毛髪化粧料にセットポリマーである成分（A）に加え、更にセットポリマー（以下、「成分（D）」ともいう）を必要に応じて、配合することもできる。

成分（D）のセットポリマーとしては、下記1）～8）に示すものが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0108] 1）ビニルピロリドン系ポリマー

ポリビニルピロリドン

市販品として、ルビスコールK12、K30（以上、BASF社製）、PVP K15、K30（以上、Ashland社製）等が挙げられる。

[0109] ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体

市販品として、ルビスコールVA28、VA73（以上、BASF社製）、PVP/VAE-735、S-630（以上、Ashland社製）等が挙げられる。

[0110] ビニルピロリドン／酢酸ビニル／プロピオン酸ビニル三元共重合体

市販品として、ルビスコールVAP343（BASF社製）等が挙げられる。

[0111] ビニルピロリドン／アルキルアミノアクリレート共重合体

市販品として、ルビフレックス（BASF社製）、コポリマー845、937、958（以上、GAF社製）等が挙げられる。

[0112] ビニルピロリドン／アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体

市販品として、ルビフレックスVBM35（BASF社製）等が挙げられる。

[0113] ビニルピロリドン／アルキルアミノアクリレート／ビニルカプロラクタム共重合体

市販品として、コポリマーVC-713（Ashland社製）等が挙げられる。

[0114] 2) 酸性ビニルエーテル系ポリマー

メチルビニルエーテル／無水マレイン酸アルキルハーフエステル共重合体

市販品として、ガントレッツES-225、ES-425、SP-215（以上、Ashland社製）等が挙げられる。

[0115] 3) 酸性ポリ酢酸ビニル系ポリマー

酢酸ビニル／クロトン酸共重合体

市販品として、レジン28-1310（アクゾノーベル社製）、ルビセツトCA66（BASF社製）等が挙げられる。

[0116] 酢酸ビニル／クロトン酸／ネオデカン酸ビニル共重合体

市販品として、レジン28-2930（アクゾノーベル社製）等が挙げられる。

[0117] 酢酸ビニル／クロトン酸／プロピオン酸ビニル共重合体

市販品として、ルビセットCAP（BASF社製）等が挙げられる。

[0118] 4) 酸性アクリル系ポリマー

(メタ)アクリル酸／(メタ)アクリル酸エステル共重合体

市販品として、プラスサイズL53P（互応化学（株）製）、ダイヤホールド（三菱ケミカルホールディングス社製）等が挙げられる。

[0119] アクリル酸／アクリル酸アルキルエステル／アルキルアクリルアミド共重合体

市販品として、ウルトラホールド8（BASF社製）、アンフォーマーV-42（アクゾノーベル社製）等が挙げられる。

[0120] 5) 両性アクリル系ポリマー

(メタ)アクリルエチルベタイン／(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体

例えば、N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタインと、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体等が例示され、市販品としてはユカフォーマーM-75、SM（以上、三菱ケミカルホールディングス社製）等が挙げられる。

[0121] アクリル酸アルキルエステル／メタクリル酸ブチルアミノエチル／アクリル酸オクチルアミド共重合体

例えば、オクチルアクリルアミド／アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー等が例示され、市販品として、アンフォーマー28-4910（アクゾノーベル社製）等が挙げられる。

[0122] 6) 塩基性アクリル系ポリマー

アクリルアミド・アクリルエステル系共重合体

例えば、特開平2-180911号公報、特開平8-291206号公報の実施例に記載されているもの等が挙げられる。

[0123] 7) セルロース誘導体

カチオン性セルロース誘導体

市販品として、セルコートH-100、L-200（アクゾノーベル社製）

）等が挙げられる。

[0124] 8) キチン・キトサン誘導体

ヒドロキシプロピルキトサン

市販品として、キトフィルマー（一丸ファルコス社製）等が挙げられる。

[0125] カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルキトサン、キトサンとピロリドンカルボン酸、乳酸、グリコール酸等の一価酸又はアジピン酸、コハク酸等の二価酸との塩、市販品として、カイトマーPC（ピロリドンカルボン酸塩）、カイトマーL（乳酸塩）（以上、ダウケミカル製）等が挙げられる。

[0126] これらのセットポリマーの中で、アクリル系ポリマー及びビニルピロリドン系ポリマーから選ばれるセットポリマーが特に好ましい。セットポリマーの含有量は、毛髪化粧料の全質量基準で、好ましくは0.05～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは0.3～5質量%である。

[0127] （コンディショニング成分）

本発明で使用する毛髪化粧料には、コンディショニング効果の更なる向上のため、油剤及びシリコーン類（但し、本発明の成分（A）を除く）から選ばれるコンディショニング成分を含有させることができる。

[0128] 油剤は、乾燥後の毛髪まとまり感向上のために使用される。油剤としては、スクワレン、スクワラン、流動イソパラフィン、軽質流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン、 α -オレフィンオリゴマー、流動パラフィン、シクロパラフィン等の炭化水素類；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リド類；ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、マイクロクリスタリンワックス、セレシンワックス、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、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；ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、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、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸トリデシル等のエス

テル類；カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸、イソステアリル酸、イソパルミチン酸等の高級脂肪酸類；コレステロール、ワセリン、コレステリルイソステアレート、スフィンゴ脂質等の固体脂；その他、ホホバ油、イソステアリルグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテルなどが挙げられる。これらの中で、スクワレン、スクワラン、流動イソパラフィン、軽質流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン、 α -オレフィンオリゴマー等の分岐炭化水素類が好ましい。

[0129] 油剤の含有量は、まとまりの良さや、べたつき感のなさの点から、毛髪化粧料中の0.05～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、0.5～5質量%が更に好ましい。

[0130] シリコーン類（但し、本発明の成分（A）を除く）としては、ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸変性シリコーン、ポリグリセリン変性シリコーン、脂肪族アルコール変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、環状シリコーン、アルキル変性シリコーン等が例示される。中でも、ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーンが好ましい。

[0131] ジメチルポリシロキサンは、毛髪に良好な潤滑性を付与することができ、ポリエーテル変性シリコーンは、毛髪に滑らかさを付与することができ、アミノ変性シリコーンは、毛髪にしっとり感を付与することができる。本発明においては、求める性能に応じて、各種のシリコーン類を単独で又は2種以上を使用することができる。

ジメチルポリシロキサンとしては、求める感触に応じて $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 程度の粘度のものから、エマルジョンとして供給される場合が多い $1,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 程度の粘度のものまで使用できる。ジメチルポリシロキサンの粘度は、好ましくは $5,000\sim 1,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $5\text{ 万}\sim 1,000\text{ mm}^2/\text{s}$ である。なお、上記粘度は 25°C における粘度である。

[0132] ポリエーテル変性シリコーンは、ポリオキシアルキレン基を有するシリコーン類であればよく、ポリオキシアルキレン基を構成する基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基を挙げることができる。より具体的には、例えば、KF-6015、KF-945A、KF-6005、KF-6009、KF-6013、KF-6019、KF-6029、KF-6017、KF-6043、KF-353A、KF-354A、KF-355A（以上、信越化学工業社製）、FZ-2404、SS-2805、FZ-2411、FZ-2412、SH3771M、SH3772M、SH3773M、SH3775M、SH3749、SS-280Xシリーズ、BY22-008M、BY11-030、BY25-337（以上、東レ・ダウコーニング社製）等が挙げられる。

[0133] アミノ変性シリコーンとしては、平均分子量が約3,000~10万の、アモジメチコーン(Amodimethicone)の名称でCTFA辞典（米国、Cosmetic Ingredient Dictionary）第3版中に記載されているものが好ましい。市販品としては、SM 8704C（東レ・ダウコーニング社製）、DC 929（ダウコーニング社製）、KT 1989（GE東芝シリコーン社製）、8500 Conditioning Agent、DOW CORNING TORAY SS-3588、DOW CORNING TORAY SILSTYLE 104（東レ・ダウコーニング社製）等が挙げられる。

[0134] シリコーン類（但し、本発明の成分（A）を除く）の含有量は、指通り性や、べたつき感のなさの点から、本発明の毛髪化粧料中の0.05~20質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好ましく、0.5~5質量%が更に好ましい。

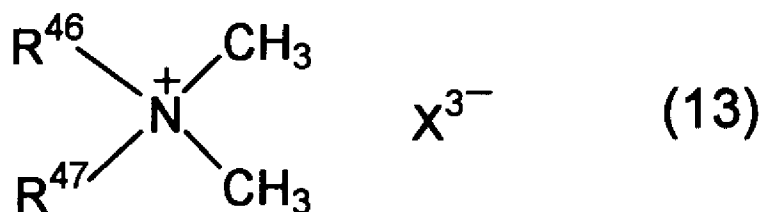
[0135] （界面活性剤）

本発明の毛髪化粧料には、油剤の可溶化、分散性等を含めた系の安定性、及び感触向上の点から、界面活性剤を含有させることができる。界面活性剤としては、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤及び

アニオン界面活性剤のいずれをも使用できる。

[0136] カチオン界面活性剤としては、次の一般式（13）で表されるアンモニウム塩又は第4級アンモニウム塩が挙げられる。

[化15]



〔式中、 R^{46} 及び R^{47} は各々独立して水素原子、炭素数1～28のアルキル基又はベンジル基を示し、同時に水素原子、ベンジル基若しくは炭素数1～3の低級アルキル基又はこれらの組み合わせとなる場合を除く。 X^{3-} はアンモニウム又は4級アンモニウムの対イオンを示す。〕

[0137] ここで R^{46} 及び R^{47} は、その一方が炭素数16～24のアルキル基であることが好ましく、炭素数22のアルキル基がより好ましく、炭素数22の直鎖アルキル基が更に好ましい。また他方は炭素数1～3の低級アルキル基であることが好ましく、メチル基がより好ましい。 X^{3-} としては、エチル硫酸イオン、メチル硫酸イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオンが例示される。

[0138] カチオン界面活性剤としては、モノ長鎖アルキル四級アンモニウム塩が好ましい。具体的には、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルベンザルコニウム等が挙げられ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、又は塩化ベヘニルトリメチルアンモニウムが好ましい。

[0139] 非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、高級脂肪酸ショ糖エステル、ポ

リグリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸モノ又はジエタノールアミド、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、アルキルサッカライド系界面活性剤、アルキルアミノオキサイド、アルキルアミドアミノオキサイド等が挙げられる。これらのうち、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、又はポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンアルキルエーテルがより好ましい。

[0140] 両性界面活性剤としてはイミダゾリン系、カルボベタイン系、アミドベタイン系、スルホベタイン系、ヒドロキシスルホベタイン系、アミドスルホベタイン系等が挙げられる。中でも、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン等のベタイン系界面活性剤が好ましく、脂肪酸アミドプロピルベタインがより好ましい。脂肪酸アミドプロピルベタインは、炭素数8～18のアシル基を有するものが好ましく、炭素数10～16のアシル基を有するものがより好ましく、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、パーム核油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインが更に好ましい。

[0141] アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホン脂肪酸塩、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、リン酸モノ又はジエステル型界面活性剤、スルホコハク酸エステル等が挙げられる。上記界面活性剤のアニオン性残基の対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；炭素数2又は3のアルカノール基を1～3個有するアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等）を挙げることができる。

。

[0142] これらのうち、本発明の毛髪化粧料を使用した際の感触の観点から、カチオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

界面活性剤の含有量は、本発明の毛髪化粧料を使用した際の感触の観点、及び有機溶剤や油剤を配合する場合の該有機溶剤や油剤の可溶化、乳化等を含めた系の安定性の点から、毛髪化粧料中の0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましい。

[0143] (多価アルコール)

更に、本発明で使用する毛髪化粧料には、成分(B)以外の多価アルコールを含有させることができる。多価アルコールは、成分(B)の可溶化、安定分散に寄与し、また、成分(B)と相乗的に働き、ツヤや毛髪の改質効果の向上を促進する。多価アルコールとしては、グリセリン、ソルビトールなどが挙げられ、グリセリンが好ましい。

多価アルコールは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

多価アルコールの含有量は、毛髪化粧料中の0.1～10質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましい。

[0144] (その他の成分)

本発明で使用する毛髪化粧料には、上記成分のほか、通常の毛髪化粧料に用いられる成分を目的、用途、剤型等に応じて適宜配合できる。このような成分としては、例えば、ジंकピリチオン、オクトピロックス等の抗フケ剤；ビタミン剤；トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤；グリチルリチン酸ジカリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤；メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤；キレート剤；パンテノール等の保湿剤；染料、顔料等の着色剤；ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール、粘土鉱物等の粘度調整剤；有機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のpH調整剤；植物エキス類；パール化剤；香料；色素；紫外線吸収剤；酸化防止剤；その他エンサイクロペディア・オブ・シャンプー・

イングリーディエント [ENCYCLOPEDIA OF SHAMPOO INGREDIENTS (MICELLE PRESENTATION)] に記載されている成分等が挙げられる。

[0145] (毛髪化粧料の形態)

本発明で使用する毛髪化粧料は、常法に従い各種剤型に調製することができ、例えば、ミスト、ローション、トニック等の液状組成物だけでなく、ゲル状、ペースト状、クリーム状、ワックス状等の半固形状組成物とすることができる。

[0146] また、本発明の毛髪化粧料は、噴射剤を含有させてエアゾール型毛髪化粧料としてもよい。噴射剤としては、通常エアゾール型化粧料に用いられているものであれば特に限定されるものではなく、例えば、プロパン、ブタン又はそれらの混合物（液化石油ガスを含む）等の低級飽和炭化水素、ジメチルエーテル等のエーテル類、窒素ガス、炭酸ガス、亜酸化窒素ガス等を使用することができる。これらは単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

噴射剤の含有量は、本発明の毛髪化粧料（但し噴射剤を除く）に対して 0.01～100質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

[0147] さらに、本発明の毛髪化粧料は、成分（A）のオルガノポリシロキサンを含有する組成物を泡吐出容器に充填することにより、ノンエアゾール型毛髪化粧料とすることができる。泡吐出容器としては、組成物を空気と混合し、泡状態として吐出させるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、軟質容器の胴部を手指で押圧することにより使用するスクイズフォーマー、ポンプ機構を備えたキャップの頭を手指で押圧することにより使用されるポンプフォーマー、トリガータイプ等が挙げられる。

[0148] スクイズフォーマーとしては、実公昭62-042785号公報、実公昭62-042786号公報、実公昭62-042787号公報に記載のもの、またそれに準ずるものが挙げられ、また、ポンプフォーマーとしては特開平7-315463号公報、特開平08-230961号公報等に記載のもの、またそれに準ずるものが挙げられる。これらの容器は、より泡質を向上

させる目的で、吐出部に網体を装着させる場合が多く、その中でも100～300メッシュの網体を1枚ないし2枚装着させたものが好ましい。

[0149] このような毛髪化粧料は、ヘアスタイリング剤、ヘアコンディショニング剤等として用いるのが好ましい。その剤型としては、ポンプスプレー、エアゾールスプレー、ポンプフォーム、エアゾールフォーム、ジェル、ローション、ミスト、クリーム等が好ましい。中でも、ポンプスプレー、ポンプフォーム、エアゾールフォームがより好ましい。

[0150] 上述した実施の形態に関し、本発明はさらに以下のオルガノポリシロキサングラフトポリマー、それを含有する毛髪化粧料などを開示する。

[0151] <1>主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中における前記オルガノポリシロキサンセグメントの含有量が35質量%以上、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上であり、また、70質量%以下、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下であり、前記の不飽和単量体由来の重合体セグメント中に、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）を40質量%以上90質量%以下含み、更にカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を10質量%以上60質量%以下含有する、オルガノポリシロキサングラフトポリマー。

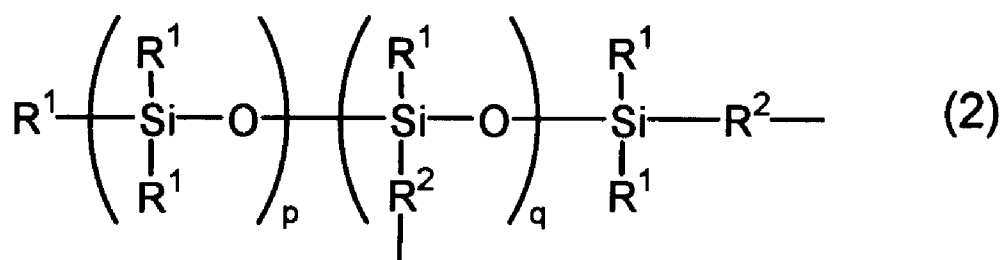
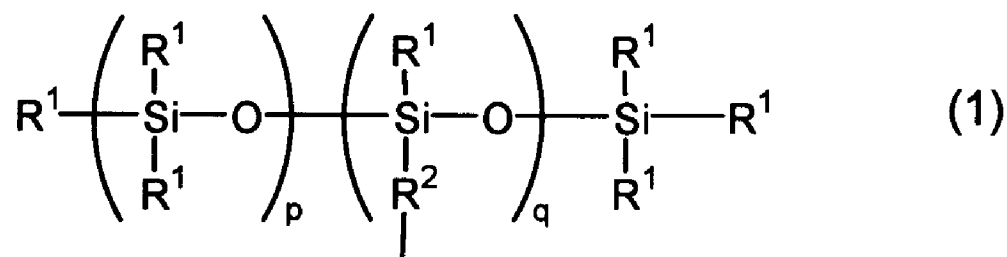
[0152] <2>前記オルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が5000以上、好ましくは1万以上、より好ましくは2万以上であり、また、20万以下、好ましくは15万以下、より好ましくは10万以下、更に好ましくは6万以下である、前記<1>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<3>前記オルガノポリシロキサンセグメント中の隣接する不飽和単量体由来の重合体セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの数平

均分子量 (MNg) が500以上、好ましくは700以上、より好ましくは1000以上、更に好ましくは1500以上であり、2万以下、好ましくは1万以下、より好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下である、前記<1>又は<2>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[0153] <4>前記オルガノポリシロキサンセグメントが、下記一般式(1)又は(2)で表される変性オルガノポリシロキサンセグメントである、前記<1>～<3>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化16]



(一般式(1)及び(2)中、R¹は、それぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリール基を表し、R²は、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基を表す。pは、2以上4000以下の数を表し、qは、2以上500以下の数を表す。式中、p個の繰り返し単位とq個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

[0154] <5>前記一般式(1)及び(2)において、R¹が炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、好ましくは炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖のアルキル

基、より好ましくはメチル基である、前記<4>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<6>前記一般式(1)及び(2)において、pが50以上、好ましくは100以上、より好ましくは150以上であり、また、2000以下、好ましくは1500以下、より好ましくは1000以下である、前記<4>又は<5>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

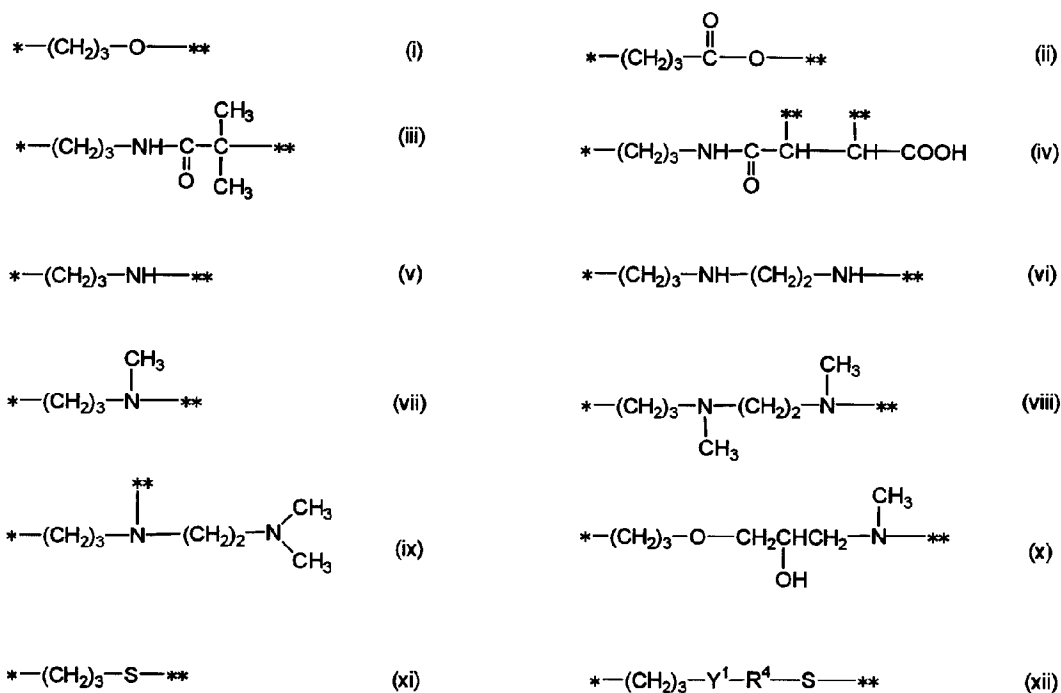
<7>前記一般式(1)及び(2)において、qが3以上、好ましくは5以上であり、また、50以下、好ましくは30以下である、前記<4>~<6>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<8>前記一般式(1)及び(2)において、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基(R^2)の炭素数が2以上、好ましくは3以上であり、また、20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である、前記<4>~<7>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<9>前記一般式(1)及び(2)におけるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基(R^2)のヘテロ原子、好ましくは窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子、より好ましくは硫黄原子を介して不飽和単量体由来の重合体セグメントと結合している、前記<4>~<8>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[0155] <10>前記一般式(1)及び(2)におけるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基(R^2)が下記式(i)~(xii)から選ばれる基、好ましくは下記式(xi)及び(xii)から選ばれる基、より好ましくは下記式(xii)である、前記<4>~<9>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化17]



(式 (i) ~ (xii) 中、*は、前記一般式 (1) 又は (2) におけるケイ素原子に結合する部位を表し、**は、不飽和単量体由来の重合体セグメントに結合する部位を表す。

式 (xii) 中、 Y^1 は $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ から選ばれる原子又は基であり、式 (xii) 中、 R^4 は、水酸基、アミノ基、アルキル (炭素数 1 以上 3 以下) アミノ基、ジアルキル (炭素数以上 3 以下) アミノ基、アミノ基と炭素数 2 ~ 4 の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、及びアルキル (炭素数 1 以上 3 以下) エステル基から選ばれる 1 つ以上の置換基で置換されていてもよいアルキレン基である。)

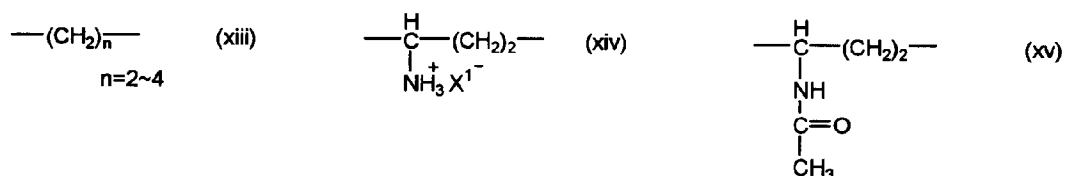
[0156] < 1 1 > 前記式 (xii) において、 Y^1 が $-CONH-$ 又は $-NHCO-$ 、好ましくは $-NHCO-$ である、前記< 1 0 >に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 1 2 > 前記式 (xii) において、 R^4 がアセトアミド基、アルキル (炭素数 1 以上 3 以下) アミノ基、又はアミノ基で置換されていてもよいアルキレン基

である、前記<10>又は<11>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<13>前記式 (xii) において、 R^4 が下記式 (xiii)~(xv) から選ばれる基である、前記<10>~<12>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化18]



(式 (xiv) 中、 X^- はアニオンを表す。)

[0157] <14>前記不飽和単量体由来の重合体セグメント中の、ガラス転移温度 T_g が 60°C 以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）の含有量が、45質量%以上、好ましくは50質量%以上であり、また、85質量%以下、好ましくは80質量%以下である、前記<1>~<13>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<15>前記非イオン性単量体の T_g が、好ましくは 80°C 以上、より好ましくは 100°C 以上、更に好ましくは 110°C 以上であり、また、好ましくは 190°C 以下、より好ましくは 170°C 以下、更に好ましくは 150°C 以下である、前記<1>~<14>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

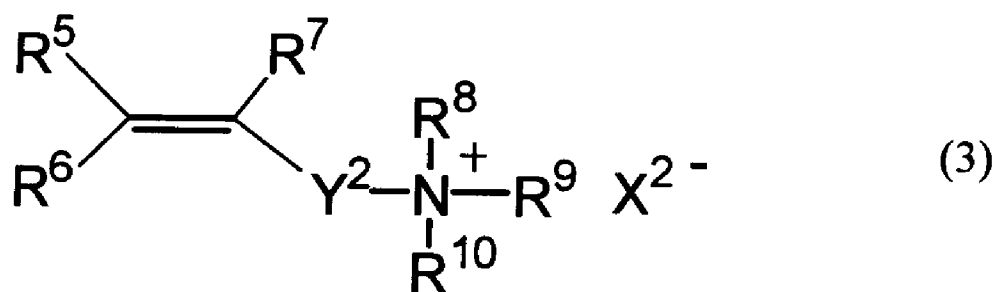
<16>前記非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位が、tert-ブチルアクリレート、アクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、イソヘキシルアクリルアミド、イソオクチルアクリルアミド、N-(1-メチルブチル)アクリルアミド、sec-ブチルメタクリレート、tert-

t-ブチルメタクリレート、及びN-tert-ブチルメタクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上の不飽和単量体由来の繰り返し単位、好ましくはtert-ブチルアクリレート、N-tert-ブチルアクリルアミド、tert-ブチルメタクリレート、及びN-tert-ブチルメタクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上の不飽和単量体由来の繰り返し単位、より好ましくはN-tert-ブチルアクリルアミド由来の繰り返し単位である、前記<1>~<15>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[0158] <17>前記不飽和単量体由来の重合体セグメント中の、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位の含有量が、15質量%以上、好ましくは20質量%以上であり、また、55質量%以下、好ましくは50質量%以下である、前記<1>~<16>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<18>前記カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位が下記一般式(3)で表される化合物由来の繰り返し単位である、前記<1>~<17>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化19]



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。 Y^2 は炭素数1~12のアルキレン基、 $-\text{COOR}^{11}-$ 、 $-\text{CONHR}^{11}-$ 、 $-\text{OCOR}^{11}-$ 、 $-\text{R}^{12}-\text{OCO}-\text{R}^{11}-$ から選ばれる基であり、 R^{11} 、 R^{12} はそ

れぞれ独立して炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基である。X²⁻は、アニオンを示す。）

< 1 9 > 前記一般式 (3) において、R⁵及びR⁶が水素原子である、前記< 1 8 >に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 2 0 > 前記一般式 (3) において、R⁸及びR⁹がそれぞれメチル基又はエチル基である、前記< 1 8 >又は< 1 9 >に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 2 1 > 前記一般式 (3) において、R¹⁰が水素原子である、前記< 1 8 >～< 2 0 >のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 2 2 > 前記一般式 (3) において、R¹¹が炭素数 1 ～ 5、好ましくは炭素数 2 ～ 3 のアルキレン基である、前記< 1 8 >～< 2 1 >のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 2 3 > 前記一般式 (3) において、R¹²がメチレン基である、前記< 1 8 >～< 2 2 >のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 2 4 > 前記一般式 (3) において、Y²が-COOR¹¹-, 又は-CONHR¹¹-である、前記< 1 8 >～< 2 2 >のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 2 5 > 前記一般式 (3) において、X²⁻が、ハロゲン化物イオン、及び有機酸イオンから選ばれるアニオン、好ましくは塩化物イオン、臭化物イオン、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル硫酸イオン、酢酸イオン、乳酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、及びグリコール酸イオンから選ばれるアニオン、更に好ましくは、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル硫酸イオン、乳酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、グリコール酸イオンから選ばれるアニオン、より更に好ましくは乳酸イオンである、前記< 1 8 >～< 2 4 >のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

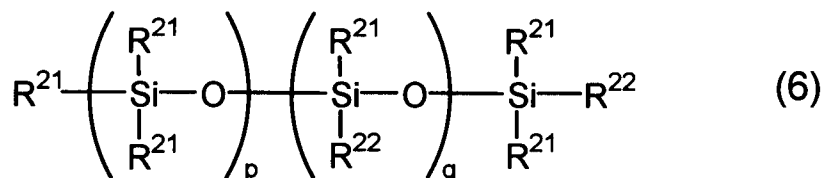
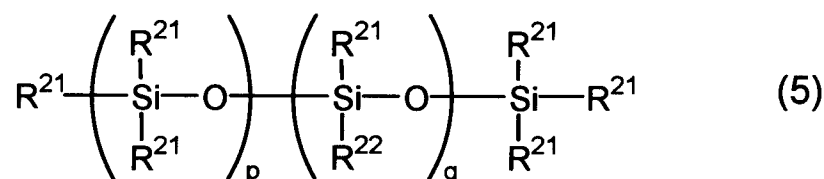
< 2 6 > 側鎖の不飽和単量体由来の重合体セグメント中、T_gが 6 0℃以上の非イオン性不飽和単量体由来の繰り返し単位の組成及びカチオン性不飽和

単量体由来の繰り返し単位の組成の和が、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である、前記<1>~<25>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[0159] <27>ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合させることによって得られる、前記<1>~<26>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<28>下記一般式(5)又は(6)で表されるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合させることによって得られる、前記<1>~<27>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化20]



(一般式(5)及び(6)中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリール基を表し、 R^{22} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

[0160] <29>前記一般式(5)及び(6)において、 R^{21} が炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、好ましくは炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、より好ましくはメチル基である、前記<28>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<30>前記一般式(5)及び(6)において、 p が50以上、好ましくは100以上、より好ましくは150以上であり、また、2000以下、好ましくは1500以下、より好ましくは1000以下である、前記<28>又は<29>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<31>前記一般式(5)及び(6)において、 q が3以上、好ましくは5以上であり、また、50以下、好ましくは30以下である、前記<28>～<30>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<32>ラジカル反応性官能基が、エチレン性不飽和基、ハロゲノ基、及びスルファニル基から選ばれる基、好ましくはスルファニル基である、前記<28>～<31>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

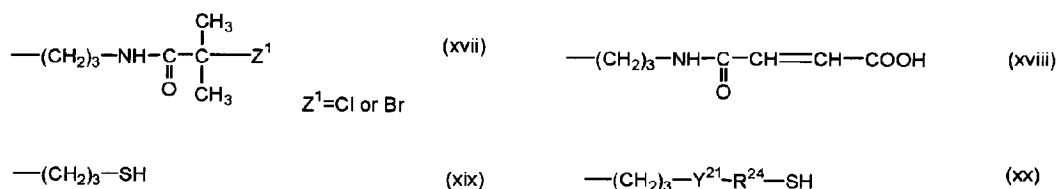
<33>一般式(5)及び(6)において R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基の炭素数が、2以上、好ましくは3以上であり、20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である、前記<28>～<32>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<34>一般式(5)及び(6)において R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基が、水酸基、アミノ基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、ジアルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、アミノ基と炭素数2～4の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、カルボキシ基及びアルキル(炭素数1以上3以下)エステル基から選ばれる1つ以上の置換基、好ましくはアセトアミド基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、又はアミノ基で置換されていてもよい、前記<28>～<33>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<35>一般式(5)及び(6)において R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基が、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、及び $-NR^{23}CO-$ から選ばれる1つ以上の原子又は官能基、好ましくは $-NHCO-$ によって分断されている、前記<28>~<34>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。但し、前記 R^{23} は炭素数1~3のアルキル基である。

[0161] <36>一般式(5)及び(6)において R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基が、下記式(xvii)~(xx)で表される基から選ばれる基、好ましくは下記式(xix)又は(xx)で表される基である、前記<28>~<35>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化21]



(式(xx)中、 Y^{21} は $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ から選ばれる原子又は基であり、式(xx)中、 R^{24} は、水酸基、アミノ基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、ジアルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、アミノ基と炭素数2~4の脂肪酸が脱水縮合して得られるアミド基、及びアルキル(炭素数1以上3以下)エステル基から選ばれる1つ以上の置換基で置換されていてもよいアルキレン基、好ましくはアセトアミド基、アルキル(炭素数1以上3以下)アミノ基、又はアミノ基で置換されていてもよいアルキレン基である。)

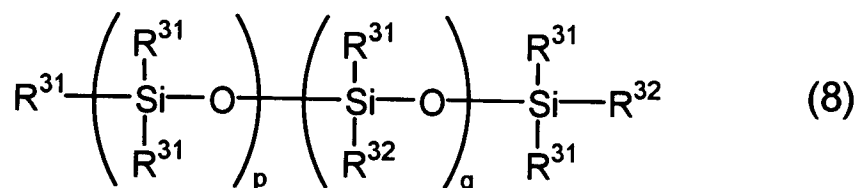
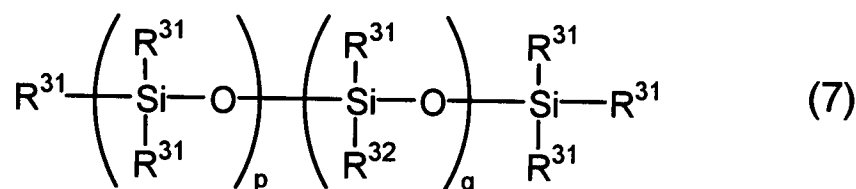
<37>ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの単位質量当たり存在するラジカル反応性官能基のモル数が、 $1/500 \text{ mol/g}$ 以下、好ましくは $1/700 \text{ mol/g}$ 以下、より好ましくは $1/1000 \text{ mol/g}$ 以下、更に好ましくは $1/1500 \text{ mol/g}$ 以下であり、 $1/1 \text{ 万 mol/g}$ 以上、好ましくは $1/5000 \text{ mol/g}$ 以上、より好ましくは $1/300$

0 mol/g 以上、更に好ましくは 1/2500 mol/g 以上である、前記<28>~<36>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[0162] <38>ラジカル反応性オルガノポリシロキサンが、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性付与剤を反応させて得られる、前記<27>~<37>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<39>ラジカル反応性オルガノポリシロキサンが、下記一般式(7)又は(8)で示される反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンと、ラジカル反応性付与剤とを反応させて得られた物である、前記<27>~<38>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化22]



(式中、 R^{31} は、それぞれ独立に炭素数1~22のアルキル基又は炭素数6~14のアリール基を表し、 R^{32} は反応性官能基を有するアルキル基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

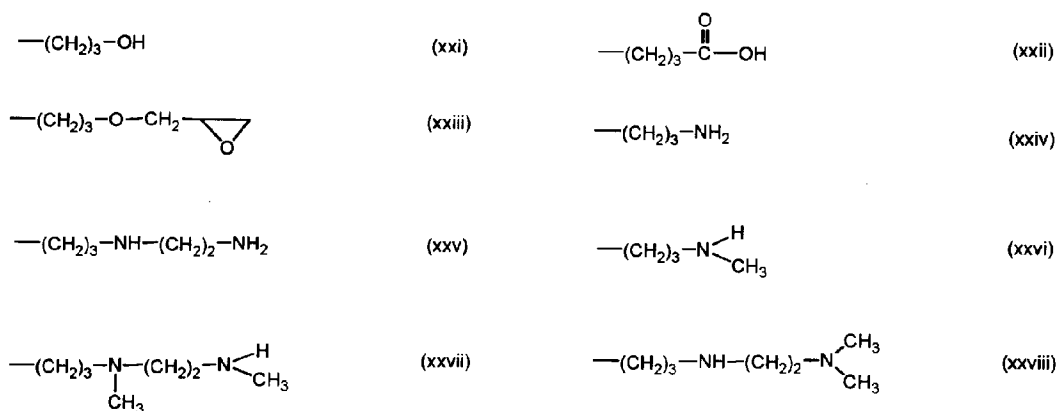
[0163] <40>反応性官能基が、水酸基、アミノ基、カルボキシ基及びエポキシ基から選ばれる基である、前記<38>又は<39>に記載のオルガノポリシ

ロキサングラフトポリマー。

<4 1>一般式(7)及び(8)において、 R^{32} で示される反応性基含有アルキル基の炭素数が2以上、好ましくは3以上であり、15以下、好ましくは10以下、より好ましくは5以下である、前記<3 9>又は<4 0>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<4 2>一般式(7)及び(8)において、 R^{32} で示される反応性基含有アルキル基が、下記式(xxi)～(xxviii)から選ばれる基、好ましくは(xxi)～(xxiv)から選ばれる基、より好ましくは(xxiv)である、前記<3 9>～<4 1>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化23]



[0164] <4 3>反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン¹の重量平均分子量が、3000以上、好ましくは5000以上、より好ましくは1万以上、更に好ましくは2万以上であり、20万以下、好ましくは15万以下、より好ましくは10万以下、更に好ましくは6万以下である、前記<3 8>～<4 2>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<4 4>反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン¹の単位質量あたりに存在する反応性官能基のモル数が $1/500 \text{ mol/g}$ 以下、好ましくは $1/700 \text{ mol/g}$ 以下、より好ましくは $1/1000 \text{ mol/g}$ 以下、より更に好ましくは $1/1500 \text{ mol/g}$ 以下であり、 $1/1 \text{ mol/g}$ 以上、好ましくは $1/5000 \text{ mol/g}$ 以上、より好ましくは $1/300$

0 m o l / g 以上、より更に好ましくは 1 / 2 5 0 0 m o l / g 以上である、前記< 3 8 > ~ < 4 3 > のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 4 5 > ラジカル反応性付与剤が、分子内にカルボキシ基、エステル基、エポキシ基、ヒドロキシル基、ラクトン類から選ばれる一種以上の官能基とラジカル反応性官能基を有する化合物、又は置換基を有していてもよいチオラクトン類である、前記< 3 8 > ~ < 4 4 > のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 4 6 > ラジカル反応性付与剤のラジカル反応性官能基が、エチレン性不飽和基、ハロゲノ基、及びスルファニル基から選ばれる基、好ましくはスルファニル基である、前記< 4 5 > に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 4 7 > ラジカル反応性付与剤が、3-メルカプトプロピオン酸、 γ -ブチロラクトンチオール、 γ -チオブチロラクトン、N-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトン、及びDL-ホモシステインチオラクトン塩酸塩から選ばれる1種以上の化合物、好ましくはN-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトンである、前記< 3 8 > ~ < 4 6 > に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

< 4 8 > ラジカル反応性付与剤の使用量が、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの反応性官能基の総量に対し、0.8当量以上、好ましくは0.9当量以上、より好ましくは0.95当量以上であり、1.2当量以下、より好ましくは1.1当量以下、更に好ましくは1.05当量以下である、前記< 3 8 > ~ < 4 7 > のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[0165] < 4 9 > 不飽和単量体の使用量が、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンと不飽和単量体の総量に対して、30質量%以上、好ましくは40質量%以上であり、65質量%以下、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下である、前記< 2 7 > ~ < 4 8 > のいずれかに記載のオルガノ

ポリシロキサングラフトポリマー。

<50>不飽和単量体中、 T_g が60℃以上の非イオン性不飽和単量体（但しアミノ基を有する不飽和単量体を除く）の組成が、全不飽和単量体の総量に対して、40質量%以上、好ましくは45質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、また90質量%以下、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下である、前記<27>～<49>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<51>前記非イオン性単量体の T_g が、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは110℃以上であり、また、好ましくは190℃以下、より好ましくは170℃以下、更に好ましくは150℃以下である、前記<27>～<50>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<52>前記非イオン性の不飽和単量体が、tert-ブチルアクリレート、アクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、イソヘキシルアクリルアミド、イソオクチルアクリルアミド、N-(1-メチルブチル)アクリルアミド、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、及びN-tert-ブチルメタクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上の不飽和単量体、好ましくはtert-ブチルアクリレート、N-tert-ブチルアクリルアミド、tert-ブチルメタクリレート、及びN-tert-ブチルメタクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上の不飽和単量体、より好ましくはN-tert-ブチルアクリルアミドである、前記<27>～<51>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<53>不飽和単量体中、カチオン性の不飽和単量体の組成が、全不飽和単量体の総量に対して、10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、また60質量%以下、好ましくは55質量

%以下、より好ましくは50質量%以下である、前記<27>~<52>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<54>前記カチオン性の不飽和単量体が前記<18>に記載の一般式(3)で表される化合物である、前記<27>~<53>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<55>前記一般式(3)において、 R^5 及び R^6 が水素原子である、前記<54>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<56>前記一般式(3)において、 R^8 及び R^9 がそれぞれメチル基である、前記<54>又は<55>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<57>前記一般式(3)において、 R^{10} が水素原子である、前記<54>~<56>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<58>前記一般式(3)において、 R^{11} が炭素数1~5、好ましくは炭素数2~3のアルキレン基である、前記<54>~<57>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<59>前記一般式(3)において、 R^{12} がメチレン基である、前記<54>~<58>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<60>前記一般式(3)において、 Y^2 が $-COOR^{11}-$ 、又は $-CONHR^{11}-$ である、前記<54>~<59>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<61>前記一般式(3)において、 X^{2-} が、ハロゲン化物イオン、及び有機酸イオンから選ばれるアニオン、好ましくは塩化物イオン、臭化物イオン、炭素数1以上3以下のアルキル硫酸イオン、酢酸イオン、乳酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、及びグリコール酸イオンから選ばれるアニオン、更に好ましくは、炭素数1以上3以下のアルキル硫酸イオン、乳酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、グリコール酸イオンから選ばれるアニオン、より更に好ましくは乳酸イオンである、前記<54>~<60>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラ

フトポリマー。

<62>不飽和単量体中、 T_g が60℃以上の非イオン性不飽和単量体及びカチオン性不飽和単量体の組成の和が、70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、100質量%以下である、前記<27>～<61>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<63>重合が、溶媒存在下に行われる溶液重合である、前記<27>～<62>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<64>溶媒が、炭素数1以上8以下のアルコール、炭素数2以上8以下のエステル、及び炭素数2以上8以下のエーテルから選ばれる1種以上の溶媒、好ましくは水、炭素数1以上3以下のアルコールから選ばれる1種以上である、前記<63>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<65>溶媒の使用量が、ラジカル反応性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体の総質量に対して、60質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは100質量%以上であり、900質量%以下、好ましくは400質量%以下、より好ましくは200質量%以下、更に好ましくは150質量%以下である、前記<63>又は<64>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[0166] <66>重合を重合開始剤、好ましくはアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、及び過硫酸系開始剤から選ばれる重合開始剤、より好ましくは2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、及び過硫酸アンモニウムから選ばれる重合開始剤、更に好ましくは、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の存在下に行う、前記<27>～<65>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<67>重合開始剤の使用量が、使用する不飽和単量体の総質量に対して、0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上であり、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好まし

くは2質量%以下である、前記<66>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<68>重合を50℃以上、好ましくは60℃以上、120℃以下、好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下、更に好ましくは80℃以下で行う、前記<27>~<67>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<69>重合を、不飽和単量体の転化率が80%以上、好ましくは90%以上、100%以下まで行う、前記<27>~<68>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

<70>重合を0.1時間以上、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、60時間以下、好ましくは30時間以下、より好ましくは20時間以下、更に好ましくは10時間以下行う、前記<27>~<69>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

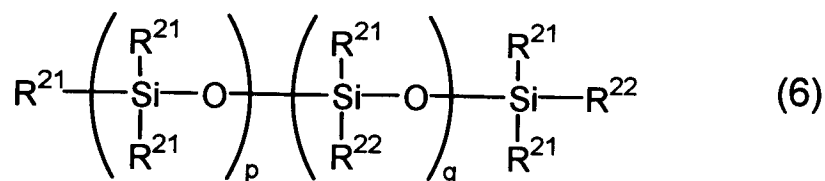
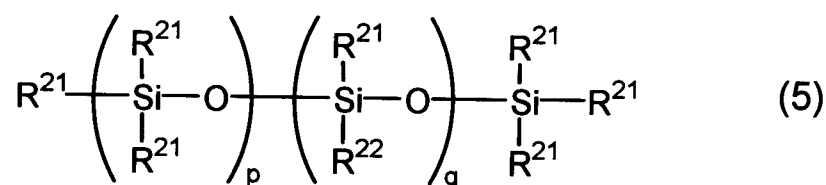
[0167] <71>ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合する、前記<1>~<70>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

<72>ラジカル反応性オルガノポリシロキサンが、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性付与剤を反応させて得られる、前記<71>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

<73>主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法であって、下記一般式(5)又は(6)で表されるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合させ、得られるオルガノポリシロキサングラフトポリマー中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が35質量%以上70質量%以下、不飽和単量体由来の重合体セグメント中のガラス転移温度 T_g

が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）の含有量が40質量%以上90質量%以下、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位の含有量が10質量%以上60質量%以下である、オルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[化24]



（一般式（5）及び（6）中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリール基を表し、 R^{22} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。）

<74>ラジカル反応性官能基が、エチレン性不飽和基、ハロゲノ基、及びスルファニル基から選ばれる基、好ましくはスルファニル基である、前記<73>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

<75>一般式（5）及び（6）において R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基の炭素数が、2以上、好ましくは3以上であり、20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である、前記<73>又は<74>に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

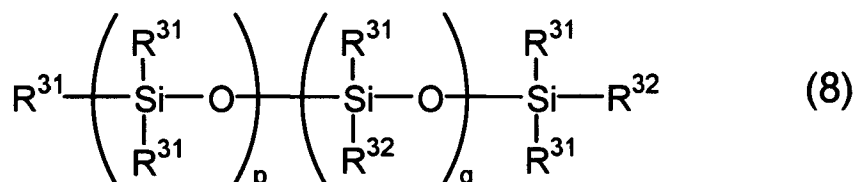
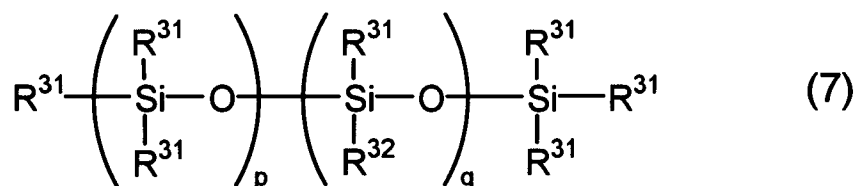
<76>ラジカル反応性オルガノポリシロキサン¹の重量平均分子量が、好ましくは5000以上、好ましくは1万以上、更に好ましくは2万以上であり、また、好ましくは20万以下、より好ましくは15万以下、更に好ましくは10万以下、より更に好ましくは6万以下である、前記<73>~<75>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

<77>ラジカル反応性オルガノポリシロキサン¹の単位質量あたりに存在するラジカル反応性官能基²のモル数が、 $1/500 \text{ mol/g}$ 以下、好ましくは $1/700 \text{ mol/g}$ 以下、より好ましくは $1/1000 \text{ mol/g}$ 以下、更に好ましくは $1/1500 \text{ mol/g}$ 以下であり、 $1/1 \text{ 万 mol/g}$ 以上、好ましくは $1/5000 \text{ mol/g}$ 以上、より好ましくは $1/3000 \text{ mol/g}$ 以上、更に好ましくは $1/2500 \text{ mol/g}$ 以上である、前記<73>~<76>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

<78>不飽和単量体中、 T_g が60℃以上の非イオン性不飽和単量体及びカチオン性不飽和単量体の組成の和が、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である、前記<73>~<77>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

<79>ラジカル反応性オルガノポリシロキサン¹が、下記一般式(7)又は(8)で表される反応性官能基²を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性付与剤を反応させて得られる、前記<73>~<78>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[化25]



(式中、 R^{31} は、それぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、 R^{32} は反応性官能基を有するアルキル基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

<80>反応性官能基が、水酸基、アミノ基、カルボキシ基及びエポキシ基から選ばれる基である、前記<73>～<79>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

<81>前記<1>～<70>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料。

<82>前記<1>～<70>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの毛髪化粧料への使用。

<83>前記<1>～<70>のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを毛髪に適用する毛髪化粧方法。

実施例

[0168] 以下の実施例において、特に断らない限り「%」は「質量%」を意味する。

<反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンの重量平均分子量 (MW_{sim})

）及びラジカル反応性オルガノポリシロキサン（MWra）のGPC測定条件＞

カラム：K-804L（東ソー株式会社製）2つを直列につないで使用

溶離液：1 mMジメチルドデシルアミン／クロロホルム

流量：1.0 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：RI

サンプル：5 mg/mL、500 μL

上記条件を用い、ポリスチレン換算で重量平均分子量を測定した。

[0169] ＜側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサン（反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン）から合成したスルファニル基変性オルガノポリシロキサン（ラジカル反応性オルガノポリシロキサン）の単位質量当たりのスルファニル基のモル数の算出＞

側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサン（反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン）、及び側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンとN-アセチル-DL-ホモシステインチオラクトン（ラジカル反応性付与剤）との反応により得られたスルファニル基変性オルガノポリシロキサン（ラジカル反応性オルガノポリシロキサン）を含む混合物のアミノ基量を測定することにより、反応により消費されたアミノ基量を測定した。アミノ基量の測定は、ASTM D 2073に準拠した方法で行った。具体的には、フラスコに試料（ラジカル反応性オルガノポリシロキサン）を約10 gはかりとり、エタノールを50 mL加えて攪拌し、電位差滴定装置を用いて0.2 mol/Lのエタノール性塩酸溶液で滴定し、同時にブランク試験を行って補正して測定した。

アミノ基量の測定結果から、まずアミノ基の転化率； α （%）を下記式（I）により求めた。

$$\alpha (\%) = [1 - [a_1 \times (f + g) / (a_0 \times f)]] \times 100 \quad (\text{II})$$

上式中、 a_0 、 a_1 は、それぞれ側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシ

ロキサンの単位質量当たりのアミノ基のモル数、及びラジカル反応性付与剤との反応後の反応混合物中の単位質量当たりのアミノ基のモル数を表し、 f は側鎖一級アミノプロピルオルガノポリシロキサンの仕込み総質量、 g はラジカル反応性付与剤の仕込み総質量を示す。

反応後のラジカル反応性オルガノポリシロキサン上には、反応により消費されたアミノ基と同数のスルファニル基が生成したと見なして、下記計算式 (III) から、スルファニル基変性オルガノポリシロキサンの単位質量当たりのスルファニル基のモル数 (S) を算出した。

$$S \text{ (mol/g)} = (a_0 \times f \times \alpha / 100) / [f + (a_0 \times f \times \alpha / 100) \times h] \quad \text{(III)}$$

上式中、 a_0 、 a_1 、 f 、 g は、それぞれ上記式 (II) 中の a_0 、 a_1 、 f 、 g と同じ意味を示し、 h はラジカル反応性付与剤の分子量を表す。

[0170] <不飽和単量体の転化率測定方法>

重合反応時の不飽和単量体の転化率はガスクロマトグラフィーを用い、以下の条件で未反応の不飽和単量体を測定し、転化率を算出した。

[ガスクロマトグラフィーの測定条件]

カラム：SUPELCO PTA-5 (Sigma-Aldrich 製、30 m × 250 μm × 0.5 μm)

モード：スプリットレスモード

注入口温度：250℃

オーブン：40～280℃

検出器：FID

検出器温度：300℃

サンプル：50 mg/g エタノール溶液、1.0 μL

[0171] 合成例 1

(ラジカル反応性オルガノポリシロキサン A の合成)

還流冷却管、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンとして、側鎖一級アミ

ノプロピル変性オルガノポリシロキサンKF-8003（重量平均分子量50000、単位質量当たりのアミノ基のモル数； $1/1970 \text{ mol/g}$ 、信越化学工業社製）を100g、N-アセチル-DL-ホモシステインチオラク톤を8g仕込んだ。窒素雰囲気下で、100℃に昇温し、3時間攪拌し、スルファニル基を有するラジカル反応性オルガノポリシロキサンSi-SH Aを合成した。電位差滴定測定によりアミノ基の残存量を測定したところ、原料とした側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンのアミノ基の98%がN-アセチル-DL-ホモシステインチオラク톤と反応していた（アミノ基転化率98%）。したがってラジカル反応性オルガノポリシロキサンSi-SH Aの単位質量当たりのスルファニル基のモル数は $1/2170 \text{ mol/g}$ である。GPC測定により求めたラジカル反応性オルガノポリシロキサンSi-SH Aの重量平均分子量は、50000であった。

[0172] 合成例2

合成例1において、側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンの単位質量当たりのアミノ基のモル数、及び重量平均分子量を表1に示す条件のもの（東レ・ダウコーニング社製）に変えた以外は、合成例1と同様の操作を行い、ラジカル反応性オルガノポリシロキサンSi-SH Bを得た。

[0173] [表1]

表1

		合成例	
		1	2
側鎖一級アミノプロピル 変性オルガノポリシロキサン	重量平均分子量	50000	30000
	アミノ基のモル数(mol/g) *1	1/1970	1/2030
反応によるアミノ基転化率(%)		98	99
ラジカル反応性 オルガノポリシロキサン	名称	Si-SH A	Si-SH B
	重量平均分子量	50000	30000
	スルファニル基のモル数(mol/g) *2	1/2170	1/2210

*1 側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンの単位質量当たり

*2 ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの単位質量当たり

[0174] 実施例 1

＜オルガノポリシロキサングラフトポリマー A の合成＞

還流冷却器、温度計、窒素導入管、攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコにエタノール 20 g を仕込んだ。窒素雰囲気下、常圧においてエタノールの還流温度で攪拌しながら、下記溶液 (a) および溶液 (b) をそれぞれ別の滴下ポートに入れ、同時に 3 時間かけて滴下した。

溶液 (a) : N-[(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド (和光純薬工業株式会社製、以下、「DMA PAA」という) 14.7 g、N-tert-ブチルアクリルアミド (和光純薬工業株式会社製、以下、「tBuAAm」という) 9.8 g、エタノール 45.6 g を混合した溶液。

溶液 (b) : ラジカル反応性オルガノポリシロキサン Si-SH A (上記合成例 1 にて合成) 30 g、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業株式会社製、アゾ系重合開始剤、商品名: V-65B) 0.3 g、エタノール 16.2 g を混合した溶液。

[0175] 滴下終了後、エタノールを還流させながらで 1 時間攪拌した。この時点で重合はほぼ終了しており、DMA PAA と tBuAAm の転化率を測定したところ、それぞれ 87% と 86% であった。その後、未反応の不飽和単量体の低減のために、溶液 (C) を 1 時間かけて滴下した。

溶液 (C) : 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業株式会社製、アゾ系重合開始剤、商品名: V-65B) 0.3 g、エタノール 10 g を混合した溶液。

[0176] 滴下終了後、エタノールを還流させながら 1 時間攪拌したのち、DMA PAA と tBuAAm の転化率を測定したところ、それぞれ 95% と 94% であった。反応溶液を室温まで放冷し、中和剤として乳酸 (和光純薬工業株式会社製) 8.5 g を加えた。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサングラフトポリマー A を淡黄色固体として得た。

[0177] 実施例 2 ~ 11

＜オルガノポリシロキサングラフトポリマー B ~ K の合成＞

実施例 1 において、用いたラジカル反応性オルガノポリシロキサン、 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体、カチオン性不飽和単量体の種類及び仕込み量、中和剤の添加量を表 2 に示す条件に変えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、オルガノポリシロキサングラフトポリマー B～K の固体を得た。

[0178] [表2]

表2			実施例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ラジカル反応性 オルガノポリシロキサン	Si-SH A	仕込量(g)	30.0	30.0	30.0	—	19.0	38.2	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
		仕込質量組成 ¹⁾	55%	55%	55%	—	35%	70%	55%	55%	55%	55%	55%
	Si-SH B	仕込量(g)	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—	—
		仕込質量組成 ¹⁾	—	—	—	55%	—	—	—	—	—	—	—
T_g が 60°C 以上 である非イオン性 不飽和単量体	tBuAAm	仕込量(g)	9.8	16.0	22.1	16.0	22.9	10.6	—	16.0	—	12.3	17.2
		仕込質量組成 ²⁾	40%	65%	90%	65%	65%	65%	—	65%	—	50%	70%
	tBuMA	仕込量(g)	—	—	—	—	—	—	16.0	—	16.0	—	—
		仕込質量組成 ²⁾	—	—	—	—	—	—	65%	—	65%	—	—
カチオン性 不飽和単量体	DMPAA	仕込量(g)	14.7	8.6	2.5	8.6	12.4	5.7	8.6	—	—	6.1	3.7
		仕込質量組成 ²⁾	60%	35%	10%	35%	35%	35%	35%	—	—	25%	15%
	DEAEMA	仕込量(g)	—	—	—	—	—	—	—	8.6	8.6	—	—
		仕込質量組成 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	35%	35%	—	—
その他 不飽和単量体	HEAAm	仕込量(g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.1	—
		仕込質量組成 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25%	—
	PEGMA	仕込量(g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7
		仕込質量組成 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15%
中和剤	乳酸	添加量(g)	8.5	5.0	1.4	5.0	7.1	3.3	5.0	4.2	4.2	3.5	2.1
オルガノポリシロキサングラフトポリマー			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K

1) ラジカル反応性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体仕込み総量中のラジカル反応性オルガノポリシロキサン組成

2) 不飽和単量体仕込み総量中の、各不飽和単量体の組成

[0179] 比較例 1～4

<オルガノポリシロキサングラフトポリマー L～O の合成>

実施例 1 において、用いたラジカル反応性オルガノポリシロキサン、 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体、カチオン性不飽和単量体の種類及び仕込み量を表 3 に示す条件に変えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、オルガノポリシロキサングラフトポリマー L～O の固体を得た。

[0180]

[表3]

表3

			比較例			
			1	2	3	4
ラジカル反応性 オルガノポリシロキサン	Si-SH A	仕込量(g)	21.8	30.0	16.4	40.9
		仕込質量組成 ¹⁾	40%	55%	30%	75%
T _g が60℃以上 である非イオン性 不飽和単量体	tBuAAm	仕込量	31.065	8.1	24.9	8.9
		仕込質量組成 ²⁾	95%	33%	65%	65%
好イオン性 不飽和単量体	DMPAA	仕込量	1.6	8.1	13.4	4.8
		仕込質量組成 ²⁾	5%	33%	35%	35%
その他 不飽和単量体	HEAAm	仕込量	—	8.1	—	—
		仕込質量組成 ²⁾	—	33%	—	—
中和剤	乳酸	添加量(g)	0.9	4.1	7.7	2.8
オルガノポリシロキサングラフトポリマー			L	M	N	O

1) ラジカル反応性オルガノポリシロキサン及び不飽和単量体仕込み総量中の
ラジカル反応性オルガノポリシロキサン組成

2) 不飽和単量体仕込み総量中の、各不飽和単量体の組成

[0181] 表2および表3中の記号は以下の意味を示す。

t B u M A : メタクリル酸 t-ブチル (和光純薬工業株式会社製)

D E A E M A : メタクリル酸ジエチルアミノエチル (和光純薬工業株式会社製)

H E A A m : N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド (株式会社興人製)

P E G M A : メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール (平均付加モル数9) (日本乳化剤株式会社製)

[0182] [評価]

<毛髪セット力評価>

実施例1～11及び比較例1～4で得られたオルガノポリシロキサングラフトポリマーの5質量%エタノール溶液を調製し、該溶液を下記の条件で毛髪に塗布してセット力評価を行った。結果を表4にまとめて示す。

[0183] (評価条件)

長さ30cm、重さ6gのコカシアン毛のくせ毛の毛束を評価に用いた

。この毛束全体が湿るように水で濡らし、各オルガノポリシロキサングラフトポリマーの5質量%エタノール溶液を1.2g塗布し、表側及び裏側から交互に5回ずつくしを通した。次いで毛束をドライヤーで完全に乾燥させた後、ストレートアイロン（株式会社クレイツ製、登録商標：CREATE ION、150～160℃）で毛束の根本をはさみ、そのまま毛先に向かってアイロンを滑らすようにして毛束を伸ばす行為を3回繰り返し、その後、同様の処理を更にくしを添えて2回繰り返した。この一連の処理が完了し、室温まで冷却させた後、以下の基準に従って目視評価を行った。各評価は3名の専門パネラーによるのべ5回の評価の平均値を示した。

[0184] （評価基準）

（1）ヘアスタイルの仕上がり

上記の毛束処理条件において、室温まで冷却させた後の毛束の状態について、以下の判定基準により目視評価した。評価平均値が4.0以上であれば、ヘアスタイルの仕上がりは良いといえる。

5：毛髪のくせはまっすぐに伸び、毛束全体が1枚の板のようにまとまっている。

4：毛髪のくせはまっすぐに伸び、毛束のほぼ全体がまとまっている。

3：毛髪のくせは伸びているが、毛束のまとまりが弱い。

2：毛髪のくせは伸びているが、毛束のまとまりが全くない。

1：全く毛髪のくせが伸びない。

[0185] （2）高湿度下でのセット保持性

上記の毛髪処理条件において一連の処理が完了した後の毛束を、温度25℃、相対湿度90%以上の環境下に、毛先を下に向けて吊るして放置した。1時間放置した時の毛束の状態について目視で評価した。評価平均値が3.0以上であれば、高湿度下でのセット保持性は良いといえる。

5：毛髪のくせは伸びたままであり、毛束全体がまとまったままである。

4：毛髪のくせはほぼ伸びたままだが、毛束の先のまとまりが弱い。

3：毛髪全体にうねりがあり、毛束のまとまりが弱い。

2：毛髪のうねりが顕著にあらわれており、毛束のまとまりが弱い。

1：毛束全体がばらばらになっている。

[0186] [表4]

表4

		実施例											比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
オルガノポリシロキサン グラフトポリマー		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
毛髪 セット性	ヘアスタイルの 仕上がり	4.6	5.0	4.8	5.0	5.0	4.0	4.8	4.8	4.4	4.4	4.6	3.4	3.2	3.2	3.4
	高湿度下での セット保持性	3.8	5.0	5.0	5.0	3.4	3.2	4.8	4.6	4.2	3.8	3.6	3.2	1.4	2.4	2.2

産業上の利用可能性

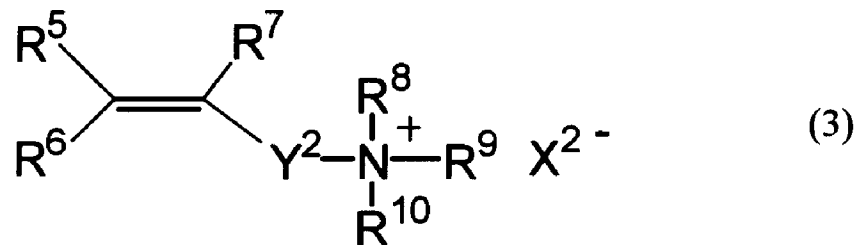
[0187] 本発明のオルガノポリシロキサングラフトポリマーは、髪温度50℃以上において毛髪を形付けした後、毛髪の温度を50℃未満に冷却することにより、形付けした髪型を固定する整髪方法に最適で、かつ、高湿度下でのセット保持性に優れ、毛髪化粧料として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーであって、オルガノポリシロキサングラフトポリマー中における前記オルガノポリシロキサンセグメントの含有量が35質量%以上70質量%以下であり、前記の不飽和単量体由来の重合体セグメント中に、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位（但しアミノ基を有する不飽和単量体由来の繰り返し単位を除く）を40質量%以上90質量%以下含み、更にカチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位を10質量%以上60質量%以下含有する、オルガノポリシロキサングラフトポリマー。
- [請求項2] 前記オルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が5000以上20万以下である、請求項1に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。
- [請求項3] 前記オルガノポリシロキサンセグメントのグラフト点間分子量が5000以上2万以下である、請求項1又は2に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。
- [請求項4] 前記非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位がtert-ブチルアクリレート、アクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、イソヘキシルアクリルアミド、イソオクチルアクリルアミド、N-(1-メチルブチル)アクリルアミド、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、及びN-tert-ブチルメタクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上の不飽和単量体由来の繰り返し単位である、請求項1～3のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[請求項5] 前記カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位が下記一般式（3）で表される化合物由来の繰り返し単位である、請求項1～4のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化1]

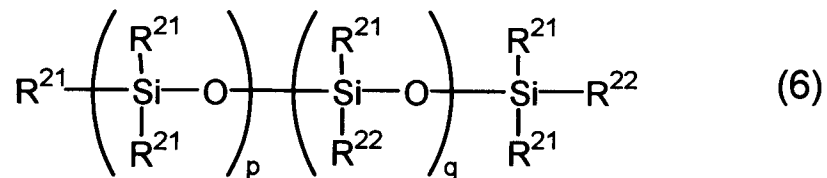
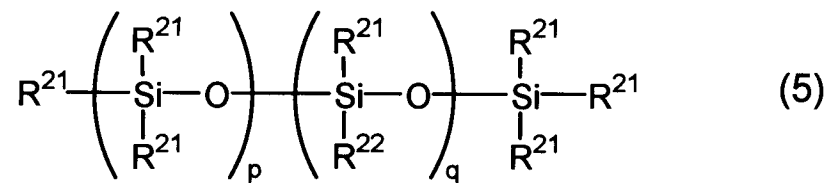


（式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。 Y^2 は炭素数1～12のアルキレン基、 $-\text{COOR}^{11}-$ 、 $-\text{CONHR}^{11}-$ 、 $-\text{OCOR}^{11}-$ 、 $-\text{R}^{12}-\text{OCO}-\text{R}^{11}-$ から選ばれる基であり、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立して炭素数1～5のアルキレン基である。 X^{2-} は、アニオンを示す。）

[請求項6] 前記不飽和単量体由来の重合体セグメント中、 T_g が60℃以上の非イオン性不飽和単量体由来の繰り返し単位及びカチオン性不飽和単量体由来の繰り返し単位の和が、90質量%以上、100質量%以下である、請求項1～5のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[請求項7] 下記一般式（5）又は（6）で表されるラジカル反応性オルガノポリシロキサン存在下、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合させることによって得られる、請求項1～6のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化2]

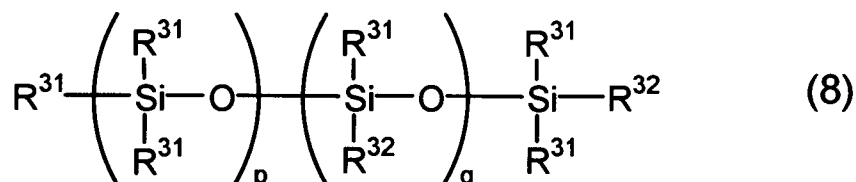
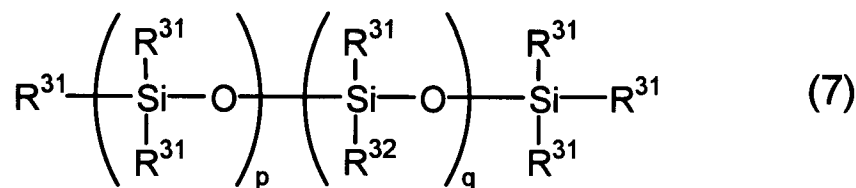


(一般式(5)及び(6)中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリール基を表し、 R^{22} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

[請求項8] ラジカル反応性官能基が、エチレン性不飽和基、ハロゲン基、及びスルファニル基から選ばれる基である、請求項7に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[請求項9] ラジカル反応性オルガノポリシロキサンが、下記一般式(7)又は(8)で表される反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性付与剤を反応させて得られる、請求項7又は8に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[化3]



(式中、 R^{31} は、それぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、 R^{32} は反応性官能基を有するアルキル基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

[請求項10]

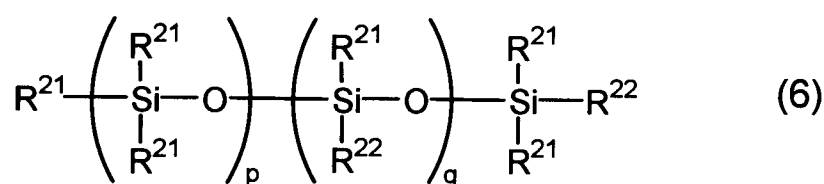
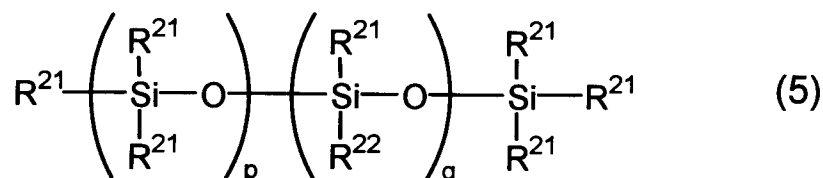
反応性官能基が、水酸基、アミノ基、カルボキシ基及びエポキシ基から選ばれる基である、請求項7～9のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマー。

[請求項11]

主鎖としてオルガノポリシロキサンセグメントを有し、側鎖として不飽和単量体由来の重合体セグメントを有するオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法であって、下記一般式(5)又は(6)で表されるラジカル反応性オルガノポリシロキサンの存在下、ガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体、及びカチオン性の不飽和単量体を含む不飽和単量体を重合させ、得られるオルガノポリシロキサングラフトポリマー中のオルガノポリシロキサンセグメントの含有量が35質量%以上70質量%以下、不飽和単量体由来の重合体セグメント中のガラス転移温度 T_g が60℃以上の非イオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位(但しアミノ基を有する不飽

和単量体由来の繰り返し単位を除く)の含有量が40質量%以上90質量%以下、カチオン性の不飽和単量体由来の繰り返し単位の含有量が10質量%以上60質量%以下である、オルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[化4]



(一般式(5)及び(6)中、 R^{21} は、それぞれ独立に炭素数1以上22以下のアルキル基又は炭素数6以上14以下のアリール基を表し、 R^{22} は、ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

[請求項12] ラジカル反応性官能基が、エチレン性不飽和基、ハロゲノ基、及びスルファニル基から選ばれる基である、請求項11に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[請求項13] 一般式(5)及び(6)において R^{22} で示されるラジカル反応性基含有アルキル基の炭素数が、2以上20以下である、請求項11又は12に記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[請求項14] ラジカル反応性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量が、5000以上20万以下である、請求項11～13のいずれかに記載のオ

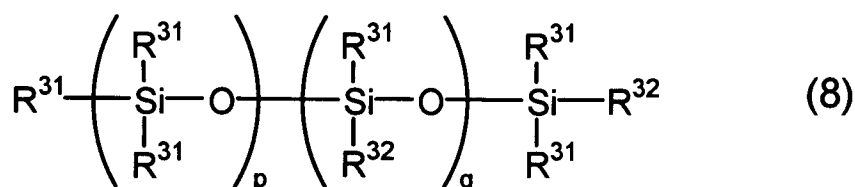
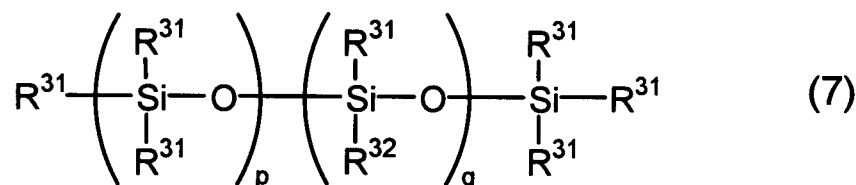
ルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[請求項15] ラジカル反応性オルガノポリシロキサン単位質量あたりに存在するラジカル反応性官能基のモル数が、 $1/10000 \text{ mol/g}$ 以上、 $1/500 \text{ mol/g}$ 以下である、請求項11～14のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[請求項16] 不飽和単量体中、 T_g が 60°C 以上の非イオン性不飽和単量体及びカチオン性不飽和単量体の含有量の和が、90質量%以上、100質量%以下である、請求項11～15のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[請求項17] ラジカル反応性オルガノポリシロキサンが、下記一般式(7)又は(8)で表される反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンにラジカル反応性付与剤を反応させて得られる、請求項11～16のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。

[化5]



(式中、 R^{31} は、それぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を表し、 R^{32} は反応性官能基を有するアルキル基を表す。 p は、2以上4000以下の数を表し、 q は、2以上500以下の数を表す。式中、 p 個の繰り返し単位と q 個の繰り返し単位の結合様式は、それぞれの繰り返し単位がブロック状につながっていてもよいし、ランダム状につながっていてもよい。)

- [請求項18] 反応性官能基が、水酸基、アミノ基、カルボキシ基及びエポキシ基から選ばれる基である、請求項11～17のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの製造方法。
- [請求項19] 請求項1～10のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを含有する毛髪化粧料。
- [請求項20] 請求項1～10のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーの毛髪化粧料への使用。
- [請求項21] 請求項1～10のいずれかに記載のオルガノポリシロキサングラフトポリマーを毛髪に適用する毛髪化粧方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F283/12(2006.01)i, A61K8/895(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)

C08F283/12, A61K8/895, A61Q5/06, C08L

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	JP 11-269269 A (Huels AG.), 05 October 1999 (05.10.1999),	1-3, 6-9, 11-17
Y	claims; paragraphs [0013] to [0025]; examples & US 6201093 B1 & EP 930342 A2 & CN 1229807 A	10, 18
X	JP 2008-127526 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008),	1-4, 6-9, 11-17
Y	claims; paragraphs [0020], [0024], [0029]; example 2 (Family: none)	10, 18



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

"I" 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

22 January, 2014 (22.01.14)

Date of mailing of the international search report

04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-239175 A (Nissin Chemical Industry Co., Ltd.),	1-3, 6-9, 11-17
Y	25 September 1989 (25.09.1989), claims; page 3, upper right column, line 8 to lower left column, line 14; page 5, upper left column, line 7 to lower left column, line 16 & US 4985155 A & KR 10-1995-0007822 B	10, 18
Y	JP 2006-272320 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims (Family: none)	10, 18
Y	JP 11-500746 A (L'Oreal), 19 January 1999 (19.01.1999), claims & US 6350439 B1 & US 6440404 B1 & EP 855897 A1 & WO 1997/014395 A1	1-21
Y	JP 10-511988 A (L'Oreal), 17 November 1998 (17.11.1998), claims; page 12 & US 6007800 A & EP 859581 A1 & WO 1997/012585 A1	1-21
Y	JP 2001-510779 A (BASF AG.), 07 August 2001 (07.08.2001), claims; paragraphs [0001], [0032] to [0039] & US 6403074 B1 & EP 998254 A1 & WO 1999/004750 A2 & CN 1265021 A	1-21
Y	JP 9-110633 A (L'Oreal), 28 April 1997 (28.04.1997), claims; paragraphs [0001], [0015], [0016], [0024] & US 6011126 A & EP 773016 A1	1-21
Y	JP 2011-504185 A (The Procter & Gamble Co.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims; paragraph [0069] & US 2010/0297041 A1 & EP 2217198 A1 & WO 2009/073384 A1	1-21
Y	JP 2004-506669 A (BASF AG.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; paragraph [0004] & US 2003/0199642 A1 & EP 1313432 A1 & WO 2002/015854 A1 & CN 1447677 A	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-81018 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 27 March 2001 (27.03.2001), claims; paragraphs [0003], [0004] (Family: none)	1-21
A	JP 2006-505686 A (Rhodia Chimie), 16 February 2006 (16.02.2006), claims & US 2006/0217285 A1 & US 2007/0094809 A1 & EP 1558658 A1 & EP 1558720 A1 & WO 2004/044023 A1 & WO 2004/044114 A1 & CN 1735636 A	1-21
A	JP 2000-355523 A (Kanebo, Ltd.), 26 December 2000 (26.12.2000), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079938

Claims 10 and 18

An organopolysiloxane graft polymer wherein "the reactive functional group is a group that is selected from among a hydroxyl group, an amino group, a carboxy group and an epoxy group" in the above-mentioned claims cannot be considered to be disclosed within the meaning of PCT Article 5 even by looking at examples or the like in the description of this international application. Consequently, it cannot be considered that the above-mentioned claims are fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Claims 7 and 11

"An alkylene group having a radically reactive functional group" is a clerical error for "an alkyl group having a radically reactive functional group".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F283/12(2006.01)i, A61K8/895(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. C08F283/12, A61K8/895, A61Q5/06, C08L

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X	JP 11-269269 A（ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト） 1999. 10. 05, 特許請求の範囲、[0013]-[0025]実施例 & US 6201093 B1	1-3, 6-9, 11-17
Y	& EP 930342 A2 & CN 1229807 A	10, 18
X	JP 2008-127526 A（三菱レイヨン株式会社）2008. 06. 05, 特許請求の範囲、[0020][0024][0029]実施例 2（ファミリーなし）	1-4, 6-9, 11-17
Y		10, 18
X	JP 1-239175 A（日信化学工業株式会社）1989. 09. 25, 特許請求の範囲、3 頁右上欄 8 行－左下欄 1 4 行、5 頁左上欄 7 行－左下欄 1 6	1-3, 6-9, 11-17

☒ 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

2 2 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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	行 & US 4985155 A & KR 10-1995-0007822 B	10, 18
Y	JP 2006-272320 A (三洋化成工業株式会社) 2006. 10. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10, 18
Y	JP 11-500746 A (ロレアル) 1999. 01. 19, 特許請求の範囲 & US 6350439 B1 & US 6440404 B1 & EP 855897 A1 & WO 1997/014395 A1	1-21
Y	JP 10-511988 A (ロレアル) 1998. 11. 17, 特許請求の範囲、12頁 & US 6007800 A & EP 859581 A1 & WO 1997/012585 A1	1-21
Y	JP 2001-510779 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001. 08. 07, 特許請求の範囲、[0001][0032]-[0039] & US 6403074 B1 & EP 998254 A1 & WO 1999/004750 A2 & CN 1265021 A	1-21
Y	JP 9-110633 A (ロレアル) 1997. 04. 28, 特許請求の範囲、[0001][0015][0016][0024] & US 6011126 A & EP 773016 A1	1-21
Y	JP 2011-504185 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2011. 02. 03, 特許請求の範囲、[0069] & US 2010/0297041 A1 & EP 2217198 A1 & WO 2009/073384 A1	1-21
Y	JP 2004-506669 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2004. 03. 04, 特許請求の範囲、[0004] & US 2003/0199642 A1 & EP 1313432 A1 & WO 2002/015854 A1 & CN 1447677 A	1-21
A	JP 2001-81018 A (大阪有機化学工業株式会社) 2001. 03. 27, 特許請求の範囲、[0003][0004] (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2006-505686 A (ロディア・シミ) 2006. 02. 16, 特許請求の範囲 & US 2006/0217285 A1 & US 2007/0094809 A1 & EP 1558658 A1 & EP 1558720 A1 & WO 2004/044023 A1 & WO 2004/044114 A1 & CN 1735636 A	1-21
A	JP 2000-355523 A (鐘紡株式会社) 2000. 12. 26, 特許請求の範囲、[0001] (ファミリーなし)	1-21

請求項 10、18

この出願の明細書中の実施例等をみても、上記請求項における「反応性官能基が、水酸基、アミノ基、カルボキシ基及びエポキシ基から選ばれる基」であるオルガノポリシロキサングラフトポリマーについては、PCT第5条の意味において開示されているとはいえず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられているとはいえない。

請求項 7、11

「ラジカル反応性官能基を有するアルキレン基」は、「ラジカル反応性官能基を有するアルキル基」の誤記である。