

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3950615号  
(P3950615)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

**C O 8 F 220/00 (2006.01)**

C O 8 F 220/00

**A 6 1 K 8/81 (2006.01)**

A 6 1 K 8/81

**A 6 1 Q 5/06 (2006.01)**

A 6 1 Q 5/06

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-135294 (P2000-135294)  
 (22) 出願日 平成12年5月9日(2000.5.9)  
 (65) 公開番号 特開2001-316422 (P2001-316422A)  
 (43) 公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)  
 審査請求日 平成15年11月25日(2003.11.25)

(73) 特許権者 000113470  
 ポーラ化成工業株式会社  
 静岡県静岡市駿河区弥生町6番48号  
 (74) 代理人 100100549  
 弁理士 川口 嘉之  
 (74) 代理人 100090516  
 弁理士 松倉 秀実  
 (74) 代理人 100089244  
 弁理士 遠山 勉  
 (72) 発明者 井柳 宏一  
 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560番地  
 ポーラ化成工業株式会社戸塚研究所内

審査官 中島 芳人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コポリマー及びそれを含有してなる化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

〔1〕下記A群から選択される親水基を有するモノマーの1種乃至は2種以上、及び下記B群から選択される親油基を有するモノマーの1種乃至は2種以上を構成モノマーとし、これらを重合してなるコポリマー及び/又はその塩、又は、

〔2〕下記A群から選択される親水基を有するモノマーの1種乃至は2種以上、下記B群から選択される親油基を有するモノマーの1種乃至は2種以上、及び下記C群から選択されるモノマーの1種乃至は2種以上を構成モノマーとし、これらを重合してなるコポリマー及び/又はその塩であって、

30～70 において曇点を有することを特徴とするコポリマー及び/又はその塩。

A群：メトキシポリエチレングリコール(23)メタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノアクリレート、ポリエチレングリコール(9)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート、メトキシトリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール(23)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(9)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(9)メタクリレート

B群：シクロヘキシルメタクリレート、2エチルヘキシルメタクリレート、nブチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、nヘキシルメタクリレート、イソブチルアクリレート、2エチルヘキシルアクリレート、nブチルアクリレート、nヘキシルアクリレート、nオクチルアクリレート

10

20

C群：2ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、スチレン、酢酸ビニル、2ヒドロキシエチルアクリレート、4ヒドロキシブチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート

【請求項2】

平均分子量がゲル濾過（GPC）カラムに於けるポリエチレン換算で5000～30000000であることを特徴とする、請求項1に記載のコポリマー及び/又はその塩。

【請求項3】

親水基を有するモノマーの1種乃至は2種以上の含有量が、総量で30～70重量%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のコポリマー及び/又はその塩。

【請求項4】

親油基を有するモノマーの1種乃至は2種以上の含有量が、総量で1～40重量%であることを特徴とする、請求項1～3何れか1項に記載のコポリマー及び/又はその塩。

【請求項5】

請求項1～4に記載のコポリマー及び/又はその塩から選ばれる1種乃至は2種以上を含有することを特徴とする化粧料。

【請求項6】

請求項5に記載の化粧料を毛髪に塗布し、しかる後、該化粧料が含有する前記コポリマー及び/又はその塩の曇点以上の加熱工程を経ることを特徴とする、毛髪表面上に前記コポリマー及び/又はその塩を析出させる方法。

【請求項7】

請求項5に記載の化粧料を毛髪に塗布し、しかる後、該化粧料が含有する前記コポリマー及び/又はその塩の曇点以上の加熱工程を経て、毛髪表面上に前記コポリマー及び/又はその塩を析出させることを特徴とする、整髪方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、30～70 に曇点を有する、コポリマー類及びそれを含有してなる化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】

化粧料などの皮膚外用剤の分野において、ホモポリマー或いはコポリマーなどのポリマー類は、皮膜形成剤として、皮膚の水分散逸を防止する目的或いは毛髪などの形を整え維持する目的で広く使用されている。前者に於いては主として、水性担体とともに透明で一般的な溶状を呈するものが使用され、後者に於いては主として、水には溶けずアルコール類に可溶溶状のものが使用される。後者においてこのような溶状のものが私用されるのは、前者のような水性担体と容易に混合するものでは、汗或いは雨などにより、整髪力が損なわれることがままあるからである。後者のように水には容易に混合しない形であれば、このような汗や雨などによって整髪特性が損なわれることが極めて少ないためである。しかしながら、このようなポリマーに於いては、エタノールなどの様な低級アルコール或いは天然ガスやフロンのような液化ガスを使用することを必須とする。この為、環境的な配慮から、この様な製剤は使用しにくくなっているのが現状である。加えて、この様な製剤で毛髪などを処理した場合に於いては、その汚れは水のみでは容易には落とせず、溶剤として使用しているエタノールによるめがねのフレームの変質など問題もあり、この様な問題の解決が望まれていた。

【0003】

一方、曇点を有するコポリマー及び/又はその塩については未だ全く知られておらず、従って、曇点が30～70 の限定された温度範囲に存在するコポリマー及び/又はその塩もその存在は全く知られていなかった。加えて、この様なコポリマー及び/又はその塩が水溶性であるにもかかわらず、使用後に於いては疎水性の皮膜を形成し、整髪などに好適であることも知られていなかった。従って、この様なコポリマー及び/又はその塩を整髪

10

20

30

40

50

用の化粧料などの化粧料に含有させることも行われていなかった。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、この様な状況下為されたものであり、水溶性であって、使用後は疎水性の皮膜を形成するコポリマー及び／又はその塩及びそれを含有してなる、整髪などに有用な化粧料を提供することを課題とする。

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、この様な状況に鑑み、水溶性であって、使用後は疎水性の皮膜を形成するコポリマー及び／又はその塩及びそれを含有してなる、整髪などに有用な化粧料を求め、鋭意研究努力を重ねた結果、アクリル酸及びメタクリル酸の誘導体を構成モノマーとするコポリマーにおいて、同一分子内に親水基と親油基とを有し、30～70において、曇点を有することを特徴とする、コポリマー及び／又はその塩の水性担体溶液を曇点以上に加熱することにより、コポリマーが遊離し、疎水性の皮膜を形成することを見だし、解決課題の着想を得た。更に、詳細に検討を重ねた結果、該コポリマーを整髪料などの化粧料に含有させ、毛髪などを処置後、ドライヤーで加熱乾燥させることにより、疎水性に優れる皮膜を形成することを見だし、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、以下に示す技術に関するものである。

( 1 ) [ 1 ] 下記 A 群から選択される親水基を有するモノマーの 1 種乃至は 2 種以上、及び下記 B 群から選択される親油基を有するモノマーの 1 種乃至は 2 種以上を構成モノマーとし、これらを重合してなるコポリマー及び／又はその塩、又は、[ 2 ] 下記 A 群から選択される親水基を有するモノマーの 1 種乃至は 2 種以上、下記 B 群から選択される親油基を有するモノマーの 1 種乃至は 2 種以上、及び下記 C 群から選択されるモノマーの 1 種乃至は 2 種以上を構成モノマーとし、これらを重合してなるコポリマー及び／又はその塩であって、30～70において曇点を有することを特徴とするコポリマー及び／又はその塩。

A 群：メトキシポリエチレングリコール( 2 3 )メタクリレート、ポリエチレングリコール( 2 3 )モノアクリレート、ポリエチレングリコール( 9 )モノメタクリレート、ポリエチレングリコール( 2 3 )モノメタクリレート、メトキシトリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール( 2 3 )アクリレート、メトキシポリエチレングリコール( 9 )アクリレート、メトキシポリエチレングリコール( 9 )メタクリレート

B 群：シクロヘキシルメタクリレート、2エチルヘキシルメタクリレート、nブチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、nヘキシルメタクリレート、イソブチルアクリレート、2エチルヘキシルアクリレート、nブチルアクリレート、nヘキシルアクリレート、nオクチルアクリレート

C 群：2ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、スチレン、酢酸ビニル、2ヒドロキシエチルアクリレート、4ヒドロキシブチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート

( 2 ) 平均分子量がゲル濾過( G P C )カラムに於けるポリエチレン換算で5000～30000であることを特徴とする、( 1 )に記載のコポリマー及び／又はその塩。

( 3 ) 親水基を有するモノマーの 1 種乃至は 2 種以上の含有量が、総量で30～70重量%であることを特徴とする、( 1 )又は( 2 )に記載のコポリマー及び／又はその塩。

( 4 ) 親油基を有するモノマーの 1 種乃至は 2 種以上の含有量が、総量で1～40重量%であることを特徴とする、( 1 )～( 3 )何れか 1 つに記載のコポリマー及び／又はその塩。

( 5 ) ( 1 )～( 4 )に記載のコポリマー及び／又はその塩から選ばれる 1 種乃至は 2 種以上を含有することを特徴とする化粧料。

( 6 ) ( 5 )に記載の化粧料を毛髪に塗布し、しかる後、該化粧料が含有する前記コポリマー及び／又はその塩の曇点以上の加熱工程を経ることを特徴とする、毛髪表面上に前

10

20

30

40

50

記コポリマー及び／又はその塩を析出させる方法。

(7) (5)に記載の化粧料を生体に塗布し、しかる後、該化粧料が含有する前記コポリマー及び／又はその塩の曇点以上の加熱工程を経て、生体表面上に前記コポリマー及び／又はその塩を析出させることを特徴とする、整髪方法。

【0006】

【発明の実施の形態】

(1) 本発明のコポリマー本発明のコポリマーは、アクリル酸及びメタクリル酸の誘導体を構成モノマーとするコポリマーにおいて、同一分子内に親水基と親油基とを有し、30～70において、曇点を有することを特徴とする。ここで、アクリル酸或いはメタクリル酸の誘導体としては、親油基を有するものとしてはnブチルアクリレート、nブチルメ  
10  
タアクリレート、イソブチルアクリレート、イソアミルメタアクリレート、nヘキシルアクリレート、nヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、nオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレ  
ト、ドデシルメタアクリレートが挙げられ、親水基を有するものとしては、ポリオキシエ  
チレン或いはポリオキシプロピレンの付加物、該付加物のアルキルエーテル乃至はアシル  
エステル等が好ましく例示できる。この様なモノマーの含有量としては、親油基を有する  
モノマーから選ばれる1種乃至は2種以上を総量で1～40重量%、更に好ましくは3～  
30重量%を構成モノマーとして含有し、親水基を有するモノマーから選ばれる1種乃至  
は2種以上を総量で30～70重量%、更に好ましくは、35～65重量%を構成モノマ  
ーとして含有するものである。親水基を有する構成モノマーと親油基を有する構成モノ  
20  
マーとをこの様な量比にコントロールする事により、曇点を前記30～70に収めること  
が出来る。本発明の30～70の曇点を有するコポリマー及び／又はその塩には、上記  
構成モノマー以外に通常共重合体で使用されるモノマーを構成モノマーとして、本発明の  
効果を損なわない範囲に於いて、含有することが出来る。かかる任意の構成モノマーとし  
ては、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸  
2ヒドロキシエチル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸4ヒドロキシブチ  
ル、酢酸ビニル、スチレンが挙げられる。本発明のコポリマーはこれらのモノマーを常法  
に従って処理することにより製造することが出来る。即ち、溶媒などにモノマーを溶かし、  
重合開始剤などを加えた後、加熱などすればよい。重合開始剤としては、通常使用され  
ているものであれば、特段の限定なく使用することが可能であり、例えば、過酸化ベンゾ  
30  
イルなどのような過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のようなアゾ系の化合物、過  
硫酸塩、過硫酸塩と亜硫酸塩(レドックス系開始剤)等を用いて重合を開始すればよい。  
本発明のコポリマーは水溶性を有する為、溶媒が水と混和するものであればそのまま濃縮  
し得ることもできるし、溶媒が水と混和しないものであれば、反応後水を加えてフラッ  
ッシングすれば水の方へとコポリマーは移行する。しかる後に水相をとり、濃縮すれば本発  
明のコポリマーを得ることが出来る。ここで本発明で言う水溶性とは、水に対する溶状をい  
い、具体的には、コポリマー1重量部に水99重量部を加え一様な系を作成した場合、そ  
の液の可視光に対する透過度が90%以上であることを意味する。本発明のコポリマーは  
ランダムタイプの共重合体であっても良いし、グラフトタイプの共重合体でも、ブロック  
タイプでもこれらの組合せでも何れも使用可能である。かくして得られたコポリマーは、  
40  
水溶性を有するばかりでなく、曇点を有し、水溶液を毛髪などに塗布し、ドライヤーなど  
で加熱した場合、該加熱によりコポリマーが曇点以上の温度となり、析出し被膜を形成す  
る特性がある。又、親水基と親油基を有することにより、この様な皮膜は可塑剤が存在し  
なくとも可塑性を有する。又、前記の如く水溶性を有するため、製剤化にあたっては水を  
溶媒として用いることが出来、エタノールなどの有機溶剤をかなり減量した剤形での組成  
物を作成することが出来る。従って、整髪料などの頭髮用化粧料として特に好ましく使用  
され、水を主成分とし、多価アルコールやエタノールなどを10重量%程度含有する、水  
性担体とともに製剤化し、ドライヤーの使用のもとに速やかに疎水性皮膜を形成する整髪  
剤として好適に適用される他、皮膚表面に保護膜を形成する目的で皮膚化粧料、爪用化粧  
料等の化粧料に配合できるほか、ヒートガンなどにより固定可能な水性ペイントや金属、  
50

ガラス、繊維などの表面処理剤として使用することも可能である。この様な水溶性にして、曇点以上の温度で加熱乾燥・被膜形成後は疎水性と可塑性の被膜を形成する物質は今のところ知られていない。又、この様な本発明のコポリマーにおいて、好ましい分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定によるポリエチレン換算数平均分子量が5000～300000であり、更に好ましくは7000～250000である。これはこの範囲より小さくとも大きくとも皮膜特性を損なう場合があるからである。

#### 【0007】

##### (2) 本発明の化粧料

上記本発明のコポリマーは、特に好適に化粧料の分野に適用される。これは、本発明のコポリマーの特徴が、曇点を有するためドライヤーなどの処置により、疎水性の皮膜を形成することであり、この様な処置が必要な用途に好適だからである。更に、可塑剤無しであっても可塑性を有する皮膜を形成し、且つ、該皮膜が疎水性を有する性質が、特に内分泌攪乱物質を避けなければならない化粧料にとって好適であるからである。又、この事より、化粧料に於いてもドライヤーを使用する頭髮用の化粧料に適用するのが特に好ましい。本発明の化粧料において、上記コポリマーは、毛髪の形状を整える整髪料、皮膚などから水分が散逸するのを防ぐ、皮膚などの保護皮膜として、或いは、皮脂や風などの物理的な力により、皮膚上に施したメイクアップが崩れるのを防ぐ、メイクアップ化粧料などに於ける、色材などの固着媒体としての機能を有する。具体的に適用される例としては、例えば、クリーム、乳液、化粧水、パック料など基礎化粧料、ネイルカラー、リップカラー、マスカラ、アイライナー、ファンデーション、アンダーメイクアップなどのメイクアップ化粧料、ヘアリキッド、セットローション、ヘアカラー、ヘアマスカラなどの頭髮用の化粧料等が例示でき、頭髮用の化粧料としてはエタノールなどの有機溶剤や天然ガスやフロンガスなどの液化ガスを含まない剤形のものが特に好適に例示できる。本発明の化粧料に於いては、上記コポリマーは唯1種含有することも出来るし、2種以上を組み合わせることも出来る。本発明の化粧料に於ける、上記コポリマーの好ましい含有量は、0.01～30重量%であり、更に好ましくは0.1～15重量%である。

#### 【0008】

本発明の化粧料に於いては、上記必須成分であるコポリマー以外に、通常化粧料で 사용되는任意成分を含有することが出来る。かかる任意の成分としては、例えば、スクワラン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類、ホホバ油、カルナウバワックス、オレイン酸オクチルドデシル等のエステル類、オリーブ油、牛脂、椰子油等のトリグリセライド類、ステアリン酸、オレイン酸、リチノレイン酸等の脂肪酸、オレイルアルコール、ステアシルアルコール、オクチルドデカノール等の高級アルコール、スルホコハク酸エステルやポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤類、アルキルベタイン塩等の両性界面活性剤類、ジアルキルアンモニウム塩等のカチオン界面活性剤類、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、これらのポリオキシエチレン付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤類、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール等の多価アルコール類、増粘・ゲル化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色材、防腐剤、粉体等を含有することができる。これらの内、特に注目すべきは、通常この様な剤形ではエタノールなどの有機溶剤を、コポリマーのベヒクルとして40重量%用いなければならないが、本発明のコポリマーは水溶性であるため、10重量%程度まで減量できることである。これら任意の成分と必須成分とを常法に従って処理することにより、本発明の化粧料は製造される。

#### 【0009】

##### 【実施例】

以下に、実施例を挙げて、本発明について更に詳細に説明を加えるが、本発明がこの様な実施例にのみ限定されないことは言うまでもない。

#### 【0010】

##### < 実施例 1 >

10

20

30

40

50

## 製造例 1

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール(9)アクリレート28.0g、nオクチルアクリレート12.0g及び酢酸エチル80ml、エタノール80mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過酸化ベンゾイル0.2gを混合溶媒10mlに溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。溶媒の沸点で重合を8時間行った。反応終了後混合溶媒から水にフラッシングをおこなってポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥し、コポリマー1を得た。このものの曇点と分子量とを測定した。曇点の確認は次の方法に従って行った。即ち、コポリマーの5wt%水溶液を所定の温度で30分間加熱し、溶液からポリマーが相分離するかを観察する。ポリマーが相分離により不溶化した温度を曇点とした。分子量の測定は次の方法に従って行った。即ち、20mMの磷酸一水素カリウム水溶液にアクリロニトリル30v%を添加した混合溶液を溶離液とし、トーソー(株)TSK-GEL PWシリーズをカラムとして用いたGPCによりポリエチレン換算分子量として測定した。コポリマー1の曇点は70であり、分子量は9000であった。これより、このコポリマー1は本発明のコポリマーと認定された。

10

【0011】

&lt;実施例2&gt;

## 製造例 2

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール(23)メタクリレート30.0g、シクロヘキシルメタクリレート12.0g、2ヒドロキシエチルメタクリレート18.0g及びエタノール80ml、水60mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム0.5gを水10mlに溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。80℃に加熱して重合を12時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調製した後、エタノールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー2を得た。このものの曇点は50であり、平均分子量は40000であった。これより、このコポリマー2は本発明のコポリマーであると認定された。

20

【0012】

&lt;実施例3&gt;

## 製造例 3

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール(23)メタクリレート24.0g、2エチルヘキシルメタクリレート9.0g、2ヒドロキシエチルメタクリレート12.0g、メチルメタクリレート15.0g及びイソプロピルアルコール180ml、市販標準中性リン酸緩衝溶液(pH6.86)120mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム1.0gを水10mlに溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。65℃に加熱して重合を16時間行った。反応終了後水酸化カルシウム1.8gを反応系に添加し65℃で2時間攪拌した。濾過により粉末を除去した後、イソプロピルアルコールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー3を得た。このものの曇点を測定したところ、40であり、平均分子量は60000であった。これより、このコポリマーは本発明のコポリマーであることが認定された。

30

40

【0013】

&lt;実施例4&gt;

## 製造例 4

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにポリエチレングリコール(23)モノアクリレート48.0g、nヘキシルメタクリレート8.0g、nブチルメタクリレート8.0g、2ヒドロキシエチルメタクリレート16.0g、及びエチルアルコール160ml、水60mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行い、65℃に加熱後に過硫酸カリウム1.5gを水10mlに溶解した溶液及び亜硫酸水素ナトリウム1.5gを水10mlに溶解した溶液を添加した。温度を65℃に保ち重合

50

を10時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調製した後、エタノールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー4を得た。このものの曇点は60であり、平均分子量は120000であり、このコポリマーは本発明のコポリマーであることが認定された。

【0014】

<実施例5>

製造例5

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート40.0g、ドデシルメタクリレート4.8g、2ヒドロキシエチルメタクリレート20.0g、エチルメタクリレート15.2g及びイソプロピルアルコール150ml、市販標準酸性フタル酸緩衝液(pH4.01)100mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム0.7gを水10mlに溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。80に加熱して重合を12時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調製した後、エタノールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー5を得た。このものの曇点は55であり、平均分子量は80000であった。

【0015】

<実施例6>

製造例6

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにポリエチレングリコール(9)モノメタクリレート39.0g、イソアミルメタクリレート9.0g、メチルメタクリレート9.0g、スチレン3.0g及び酢酸エチル80ml、イソプロピルアルコール60mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。これに2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)0.2gを混合溶媒10mlに溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。溶媒の沸点で重合を16時間行った。反応終了後混合溶媒を蒸発除去しコポリマー6を得た。このものの曇点は60であり、平均分子量は10000であり、このコポリマーは本発明のコポリマーであることがわかった。

【0016】

<実施例7>

製造例7

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート20.0g、メトキシトリプロピレングリコールメタクリレート10.0g、nヘキシルメタクリレート5.0g、メチルメタクリレート10.0g、酢酸ビニル5.0g及びメタノール180ml、水70mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸カリウム0.5gを水10mlに溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。80に加熱して重合を6時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調製した後、メタノールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー7を得た。このものの曇点は45であり、平均分子量は200000であった。これより、このコポリマーは本発明のコポリマーであることがわかった。

【0017】

<実施例8>

製造例8

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール(23)アクリレート20.0g、イソブチルアクリレート8.0g、2ヒドロキシエチルアクリレート12.0g、及びイソプロピルアルコール90ml、市販標準中性リン酸緩衝溶液(pH6.86)60mlの混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム1.0gを水10mlに溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。70に加熱して重合を16時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調製した後、イソプロピルアルコールを除去してポリマーの水溶液を得た。

これを凍結乾燥しコポリマー 8 を得た。このものの曇点は 60 であり、平均分子量は 20000 であった。これより、このコポリマーは本発明のコポリマーであると認定された。

【0018】

< 実施例 9 >

製造例 9

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール (9) アクリレート 27.0 g、2 エチルヘキシルアクリレート 3.0 g、4 ヒドロキシブチルメタクリレート 18.0 g、イソプロピルアクリレート 12.0 g 及びイソプロピルアルコール 240 ml を採り攪拌混合した。これに過酸化ベンゾイル 0.5 g をイソプロピルアルコール 10 ml に溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。溶媒の沸点で重合を 16 時間行った。反応終了後イソプロピルアルコールを除去しコポリマー 9 を得た。このものの曇点は 50 であり、平均分子量は 11000 であった。これより、このコポリマーは本発明のコポリマーと認定された。

【0019】

< 実施例 10 >

製造例 10

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール (9) メタクリレート 36.0 g、n ブチルアクリレート 9.0 g、メチルメタクリレート 15.0 g 及びイソプロピルアルコール 180 ml、市販標準中性リン酸緩衝溶液 (pH 6.86) 120 ml の混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム 1.0 g を水 10 ml に溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。65 に加熱して重合を 14 時間行った。反応終了後水酸化カルシウム 1.8 g を反応系に添加し 65 で 2 時間攪拌した。濾過により粉末を除去した後、イソプロピルアルコールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー 10 を得た。このものの曇点は 65 であり、平均分子量は 30000 であった。これより、このコポリマーは本発明のコポリマーであると認定された。

【0020】

< 実施例 11 >

製造例 11

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール (23) メタクリレート 24.0 g、n ヘキシルアクリレート 6.0 g、2 ヒドロキシエチルメタクリレート 12.0 g、メチルメタクリレート 18.0 g 及びイソプロピルアルコール 180 ml、市販標準中性リン酸緩衝溶液 (pH 6.86) 120 ml の混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム 1.0 g を水 10 ml に溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。70 に加熱して重合を 16 時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.0 に調製した後、イソプロピルアルコールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー 11 を得た。このものの曇点は 45 であり、平均分子量は 30000 であった。これより、本発明のコポリマーであると認定された。

【0021】

< 比較例 1 >

製造例 12

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール (23) メタクリレート 15.0 g、n ヘキシルアクリレート 24.0 g、2 ヒドロキシエチルメタクリレート 21.0 g、及びイソプロピルアルコール 180 ml、市販標準中性リン酸緩衝溶液 (pH 6.86) 120 ml の混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム 1.0 g を水 10 ml に溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。70 に加熱して重合を 16 時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.0 に調製した後、イソプロピルアルコールを除去してポリマーの水溶

10

20

30

40

50



液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー 12 を得た。このものの曇点は 20 であり、平均分子量は 15000 であった。これよりこのコポリマーは本発明のコポリマーではないと認定された。

【0022】

< 比較例 2 >

製造例 13

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメトキシポリエチレングリコール(23)メタクリレート 51.0 g、nヘキシルアクリレート 9.0 g 及びイソプロピルアルコール 180 ml、市販標準中性リン酸緩衝溶液(pH 6.86) 120 ml の混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム 1.0 g を水 10 ml に溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。70 に加熱して重合を 16 時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.0 に調製した後、イソプロピルアルコールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー 13 を得た。このものの曇点は 80 であり、平均分子量は 70000 であった。これより、このコポリマーは本発明のコポリマーではないと認定された。

10

【0023】

< 比較例 3 >

製造例 14

冷却器、攪拌機、窒素導入管付きフラスコにメタクリル酸 42.0 g、nヘキシルアクリレート 9.0 g、2ヒドロキシエチルメタクリレート 9.0 g、及びイソプロピルアルコール 180 ml、市販標準中性リン酸緩衝溶液(pH 6.86) 120 ml の混合溶媒を採り攪拌混合した。これに過硫酸アンモニウム 1.0 g を水 10 ml に溶解した溶液を添加した後攪拌を続けながら窒素気流で充分置換を行った。70 に加熱して重合を 16 時間行った。反応終了後水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.0 に調製した後、イソプロピルアルコールを除去してポリマーの水溶液を得た。これを凍結乾燥しコポリマー 14 を得た。このものの曇点は存在せず、平均分子量は 10000 であった。このものは本発明のコポリマーではないと認定された。

20

【0024】

耐水性試験

上記コポリマー 1 ~ 14 について、10 重量%水溶液を作成し、毛束に 10 g に 1 ml 均一に塗布した。塗布後、通常のドライヤー条件で熱風乾燥させ試料とした。各試料は、流水で 3 分間流し、風乾して、その後 ATR-IR により流水処理の前後のメチレンの伸縮のピーク強度の差より残存度を測定した。結果を表 1 に示す。これより、本発明の曇点を有するコポリマーは何れも優れた耐水性を有していることがわかる。更には、本発明のコポリマーは塗布時は一様な水性溶液で、ドライヤー処置により疎水膜を生成して、毛髪に好適に固定されるので、特に優れた特性を有することがわかる。

30

【0025】

【表 1】

試料	残存量 (%)
コポリマー 1	89
コポリマー 2	92
コポリマー 3	83
コポリマー 4	87
コポリマー 6	84
コポリマー 7	95
コポリマー 8	88
コポリマー 9	91
コポリマー 10	87
コポリマー 11	91
コポリマー 12	75
コポリマー 13	71
コポリマー 14	45

10

## 【0026】

## &lt; 実施例 16 &gt;

上記コポリマー 1 ~ 14 を用いて、手に付いたコポリマーの洗浄性の試験を行った。即ち、それぞれのコポリマーの 10 重量% 水溶液を作成し、0.1 ml 手に付け、軽く擦り、流水で流した。その後、軽く手をタオルで拭き取り、残り感を : 残り感無し、 : やや残り感あり、× : 明確な残り感の基準で判定した。結果を表 2 に示す。これより、本発明のコポリマーは何れも、ドライヤー処理を行わなければ、容易に水洗できることがわかる。

20

## 【0027】

## 【表 2】

試料	残存感
コポリマー 1	○
コポリマー 2	○
コポリマー 3	○
コポリマー 4	○
コポリマー 6	○
コポリマー 7	○
コポリマー 8	○
コポリマー 9	○
コポリマー 10	○
コポリマー 11	○
コポリマー 12	△
コポリマー 13	○
コポリマー 14	○

30

40

## 【0028】

## &lt; 実施例 17 &gt;

下記に示す処方に従って、整髪用の化粧料を作成した。即ち、処方成分を 80 で加熱可溶化し、攪拌冷却して整髪料用の化粧料組成物を得た。このものを噴霧用のノズルを有する容器に充填し、整髪料とした。このものを専門パネラーにより評価した。評価時点は整髪直後と整髪後 4 時間であった。評価基準は : 良い、 : やや良い、× : 悪いであった

50

。結果を表 4 に示す。本発明の整髪料は優れた整髪力を長時間維持する作用に優れていることがわかる。又、本発明により、有機溶剤であるエタノールの使用量を 10 重量%に低減できることもわかる。

コポリマー *	10	重量部
エタノール	10	重量部
ジメチコン	0.5	重量部
P O E ( 20 ) セチルエーテル	0.3	重量部
P O E ( 9 ) ラウリルエーテル	0.7	重量部
1, 3 - ブタンジオール	0.5	重量部
水	70	重量部

10

\* 詳細は表 3 に示す。

【 0029 】

【 表 3 】

コポリマー	整髪直後	整髪後 4 時間
コポリマー 1	○	○
コポリマー 2	○	○
コポリマー 3	○	○
コポリマー 4	○	○
コポリマー 5	○	○
コポリマー 6	○	○
コポリマー 7	○	○
コポリマー 8	○	○
コポリマー 9	○	○
コポリマー 10	○	○
コポリマー 11	○	○
コポリマー 12	△	△
コポリマー 13	○	△
コポリマー 14	△	△

20

30

【 0030 】

< 実施例 18 >

下記に示す処方に従って、本発明の化粧料である化粧水を作成した。これらの化粧水について、散逸水分量を測定し、20%以上抑制のものに、10%以上20%未満のものに、10%未満のものに×を付してクラス分けを行った。これらの結果を表 4 に示す。これらの化粧水は何れも保水性に優れるものであった。

コポリマー **	1	重量部
1, 3 - ブタンジオール	5	重量部
エタノール	5	重量部
水	89	重量部

40

\*\* 表 4 に詳細を記す。

【 0031 】

【 表 4 】

コポリマー	散逸水分量の抑制
コポリマー１	○
コポリマー２	○
コポリマー３	○
コポリマー４	○
コポリマー５	○
コポリマー６	○
コポリマー７	○
コポリマー８	○
コポリマー９	○
コポリマー１０	○
コポリマー１１	○
コポリマー１２	△
コポリマー１３	△

10

【 0 0 3 2 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、水溶性であって、使用後は疎水性の皮膜を形成するコポリマー及び／又はその塩及びそれを含有してなる、整髪などに有用な化粧料を提供することが出来る。 20

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-213221(JP,A)  
特開平09-012652(JP,A)  
特開平11-279234(JP,A)  
特開平01-129008(JP,A)  
特開昭60-170608(JP,A)  
特開2000-344835(JP,A)  
特開平09-067244(JP,A)  
特開平07-207216(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F220/00~220/40

CA(STN)