

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11)特許番号

特許第4008289号
(P4008289)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日 (2007. 9. 7)

(51) Int.Cl.

F I

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 16/28 (2006.01)

C08F 20/36 (2006.01)

A 6 1 K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/02 (2006.01)

C08F 8/30

C08F 16/28

C O 8 F 20/36

A61K 8/81

A 6 1 Q 5/02

請求項の数 5 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-151562 (P2002-151562)

(22) 出願日 平成14年4月18日 (2002. 4. 18)

(65) 公開番号 特開2003-34704 (P2003-34704A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

審査請求日 平成17年3月11日 (2005.3.11)

(31) 優先權主張番号 特願2001-157878 (P2001-157878)

(32) 優先日 平成13年4月19日(2001.4.19)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区明石町6番4号

(72) 発明者 吉島 洋

千葉県袖ヶ浦市北袖10番地 東邦化学工業株式会社内

(72) 發明者 森 芳彦

千葉県袖ヶ浦市北袖10番地 東邦化学工業株式会社内

(72) 発明者 箱田 聖一

千葉県袖ヶ浦市北袖10番地 東邦化学工業株式会社内

審査官 武貞 亜弓

[最終頁に続く](#)

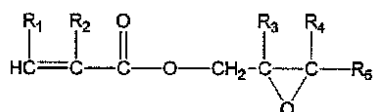
(54) 【発明の名称】 コンディショニング効果を提供するカチオン性ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

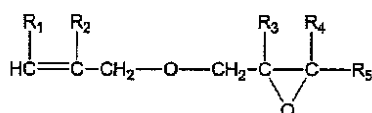
アミノ酸を側鎖に持つ水溶性高分子を酸により中和することにより得られるアミノ酸変性カチオン化ポリマーであって、下記化学式（１）で表されるエチレン性二重結合を有するオキシラン化合物の重合体及び／または下記化学式（２）で表されるアリル性二重結合を有するオキシラン化合物の重合体に由来する主鎖構造を有し、前記オキシラン化合物中のオキシラン基の開環反応を通じて結合した、一部又は全部が酸により中和された塩基性アミノ酸を側鎖または架橋基として有するアミノ酸変性カチオン化ポリマー。

化学式 (1)



(式中 R₁ は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、R₂ は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R₃、R₄ 及び R₅ は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基を示す)

化学式 (2)



(式中 R₁ は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、R₂ は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R₃、R₄ 及び R₅ は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基を示す)

【請求項 2】

中和に使用する酸の量が、アミノ酸変性カチオン化ポリマーを構成する塩基性アミノ酸と反応した前記オキシラン化合物由来のセグメント 1 個に対し 0.2 ~ 1.0 個である請求項 1 に記載のアミノ酸変性カチオン化ポリマー。

【請求項3】

前記重合体が、さらにエチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体に由来する繰返し単位を有する共重合体である請求項 1 又は 2 に記載のアミノ酸変性カチオン化ポリマー。

【請求項 4】

前記化学式(1)で表されるエチレン性二重結合を有するオキシラン化合物が、グリシジルアクリレート及び/またはグリシジルメタクリレートである請求項1～3のいずれか1項に記載のアミノ酸変性カチオン化ポリマー。

【請求項 5】

前記化学式(2)で表されるアリル性二重結合を有するオキシラン化合物が、アリルグリシジルエーテル及び/またはメタアリルグリシジルエーテルである請求項1~3のいずれか1項に記載のアミノ酸変性カチオン化ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は、毛髪や皮膚に対する吸着性が良く、頭髮用化粧料に配合した場合、すすぎ時になめらかな指通りを与えるとともに、乾燥後には柔らかで、ベタつきのないサラサラな仕上げ感など、優れたコンディショニング特性を与えかつ、皮膚化粧料に配合した場合には、つっぱり感を改善し、ベタつきのないサラッとした感触を与えるカチオン性ポリマーと、それを配合した化粧料組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

シャンプー、リンス等の頭髪用化粧料においては、洗浄性を与えるためアニオン界面活性剤が汎用されるが、洗浄の際、頭髪の油脂成分が必要以上に除去され、洗浄後、頭髪のなめらかさが失われパサパサした硬い感触となり、櫛通りが悪くなることから、裂毛や枝毛が生じやすくなる等の問題を生じることがある。さらには、洗髪、すすぎ時の髪の絡まり合いによりこれらの症状は助長される。また、皮膚化粧料にもアニオン界面活性剤が汎用されるが、皮膚に対してつっぱり感が生じるという問題もある。このような不都合を解消するために、頭髪化粧料及び皮膚化粧料等の化粧料組成物にはコンディショニング剤が配合されている。

【 0 0 0 3 】

頭髮用化粧料の場合、コンディショニング剤は毛髪に吸着することが必須であり、コンディショニング効果を与える物質としては、イオン性に基づく吸着作用を用いるカチオン性水溶性ポリマーと、化学的吸着作用を利用するアミノ酸誘導体等がある。前者としては、セルロース誘導体やグアーガム、澱粉等のポリサッカライドに第4級窒素を導入して得られる水溶性高分子が利用されている。例えば、特公昭47-20635号公報にはシャンプーや毛髪化粧料に、第4級窒素を導入したセルロース誘導体であるカチオン変性セルロ

ース誘導体があげられている。また特公昭60-42761号公報には第4級窒素を導入したカチオン変性デンプンが、特公平7-17491号公報には第4級窒素を導入したカチオン変性グアーガムがシャンプー、リンス等のヘアケア製品に用いられている。さらに、特開平1-128914号公報にはジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体と第4級窒素を導入したセルロース誘導体とを配合したシャンプー組成物があげられている。また、これらのカチオン性水溶性ポリマーはクリーミーな泡質を得るなど泡の改質、及び皮膚に対してのしっとり感を付与する効果からボディソープ等の皮膚化粧品へも配合されている。

【0004】

一方、化学的吸着作用によるコンディショニング効果を与える物質として最も汎用的に使用されているのは、塩化アルキルトリメチルアンモニウム等のアルキル第4級アンモニウム塩である。また、近年アミドアミン化合物や、コラーゲン蛋白加水分解物等のアミノ酸誘導体等も用いられている。例えば、特開平8-325122号公報にはアミドアミン化合物とカチオン性ポリマー、両性界面活性剤を配合したシャンプー組成物があげられている。また、特開平11-106314号公報にはエポキシアルカン類と塩基性アミノ酸の反応によって得られる塩基性アミノ酸誘導体が挙げられている。特にアミノ酸誘導体は、毛髪に対する吸着量がpH6~7で最も多く、また毛髪の損傷度合いが大きくなるに従い吸着量は増す。

【0005】

また、ボディソープなどの皮膚化粧料の場合、グリセリン等の保湿剤を配合することでもつつぱり感を解消している。

【0006】

【本発明が解決しようとする課題】

カチオン変性セルロース誘導体等のカチオン性水溶性ポリマーは、洗髪時にアニオン界面活性剤と複合塩を形成して毛髪に吸着し、すすぎ時の優れたコンディショニング効果を示す反面、乾燥後にベタつき感やゴワつき感が残り感触が悪くなるという課題がある。また、カチオン変性グアーガムは、乾燥後のベタつき感は少ないものの、吸着量が少なく、すすぎ時のコンディショニング効果は弱いという課題がある。ジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体等は乾燥後の感触はサラサラで良好であるが、吸着量が少なくコンディショニング効果は弱いという課題がある。また、吸着量を上げるためジアルキルジアリルアンモニウム塩の組成比を高めた共重合体では、吸着量は多くなるものの、乾燥後のベタつき感が増すという課題が生ずる。また、イオン性官能基を高分子化合物に導入すると、たとえ少量であっても、その高分子の物理的・化学的性質に大きな影響を与える。例えば、カチオン変性セルロース誘導体、カチオン変性グアーガム、ジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体等は、分子内にカチオン性の官能基である第4級アンモニウム塩基を持つことにより、アニオン性高分子との配合時に複合塩の発生等が見られ、処方を組む上で制約等を受ける。しかし、3級アミノ基を分子内にもつものは、この影響を受けることはない。

【0007】

一方、アミノ酸誘導体は毛髪に対する吸着量は適度に有するが、すすぎ時に落ちやすくシャンプーなど洗い流し製品においては、コンディショニング効果は余り期待できず、カチオン性高分子等の水溶性高分子を処方内に添加し、その効果を補っている。その為、これらの物質は主に、ヘアリンスやヘアトリートメントへの応用が多く見られる。

【0008】

また、アミドアミン化合物は生分解性及び低刺激性等において優れるものの、毛髪等に対する吸着量が少なく、アルキル第4級アンモニウム塩、4級化ポリペプチド化合物、カチオン性水溶性ポリマー等の他のコンディショニング剤との併用により化粧料組成物として使用されている。更に、アルキル第4級アンモニウム塩は皮膚及び眼粘膜に対する刺激が大きく、アルキル第4級アンモニウム塩に代わるコンディショニング剤の開発が求められている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

また、カチオン性水溶性ポリマー等のコンディショニング剤や、グリセリン等の保湿剤は、つっぱり感は解消するものの、処方中の配合量によってはベタつき感、ぬるつき感を生ずる場合も有る。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

かかる実情において、本発明はアミノ酸誘導体の毛髪に対する適度な吸着作用を持ちかつ、すすぎ時に落ちることなくコンディショニング効果を持続し、従来のカチオン性水溶性ポリマーのもつ、乾燥時のベタつき感やゴワつき感、すすぎ時のコンディショニング効果の弱さを改善し、更には、皮膚に対するつっぱり感を解消しかつ、ベタつき感、ぬるつき感を改善すべく鋭意検討を行った結果、アミノ酸変性重合性単量体を主成分とする単量体の繰り返し単位からなる、側鎖にアミノ酸を持つアミノ酸変性水溶性高分子及び/またはアミノ酸変性重合性単量体を主成分とする単量体と、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる1種類の単量体との共重合体からなる、側鎖にアミノ酸を持つアミノ酸変性水溶性高分子を、酸により中和する事で得られるアミノ酸変性カチオン化ポリマーがこの目的に適合し得る事を見出し、本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 1 1 】

アミノ酸変性高分子に関しては特開昭60-158203号公報で開示されているが、アミノ酸に関しては光学活性なアミノ酸に限定されている。また、得られたアミノ酸変性高分子はCu、Ni、Co等の遷移金属の塩とすることで光学分割能が得られ、さらにこの物をシリカゲルやガラスビーズなどの無機担体或いはポリスチレンゲルやポリアクリルアミドゲルなどの有機担体に塗布等の物理的吸着もしくは化学結合により担体に担持することで、光学分割能をもつ液体クロマトグラフィー用の充填剤として用いられることが示されている。しかし、このアミノ酸変性高分子を化粧料用のコンディショニング剤として用いる事はどこにも示されていない。さらに、本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーは側鎖にアミノ酸を持つアミノ酸変性水溶性高分子中のアミノ酸を塩基性アミノ酸とし、塩基性アミノ酸中のアミノ基部分を酸により中和することで、カチオン性を帯びた水溶性高分子の形態をとり、このカチオン性を帯びた水溶性高分子がコンディショニング剤として優れた効果を発揮する。よって、アミノ酸変性高分子をCu、Ni、Co等の遷移金属の塩とすることで、光学分割能を有する液体クロマトグラフィー用の充填剤とは、本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーは、構造、物性及び機能とも異なるものである。

20

30

【 0 0 1 2 】

更にアミノ酸系高分子として、特開2000-119233号公報にアミノ酸中のアミノ基の窒素原子をポリエポキシ化合物等の架橋剤により結合した、ポリアミノ酸誘導体が、化粧料用途でしっとり感、毛髪への光沢付与、トリートメント効果、及び毛髪や皮膚への湿潤性付与に優れた効果を有することが示されている。しかしながら、これらの物質は、アミノ酸中のアミノ基同士を結合した、主鎖がアミノ酸の構造を採るポリアミノ酸であるため、アミノ酸中のアミノ基が親水性基として充分機能せず、ある一定以上の分子量の高分子となった場合に、水を含めた溶媒中での安定性に欠く性質を持っている。よって、水溶性で洗浄時のコンディショニング効果を有する本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーとは、構造、物性及び機能とも異なるものである。

40

【 0 0 1 3 】

本発明のアミノ酸変性水溶性高分子を得るには、一つの合成方法としてアミノ酸との反応性基を有する重合性単量体と塩基性アミノ酸とを反応させて得られた、塩基性アミノ酸変性重合性単量体を従来公知の方法で重合することにより得ることが出来る。また同様に、アミノ酸変性水溶性高分子が共重合体の場合も、塩基性アミノ酸変性重合性単量体と、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる1種類の単量体とを従来公知の重合方法により共重合させることで得ることが出来る。これらの重合方法には、過酸化物やアゾ系化合物を開始剤としたラジカル重合法、或いはグリニヤール試薬やアルキル金属類を用いたイオン重合法、放射線重合法などが挙げられる。また別の合成方法としては

50

、アミノ酸との反応性基を有する重合性単量体を先の重合方法により重合した後、塩基性アミノ酸と反応する事によっても得ることが可能であり、同様に共重合体の場合は、アミノ酸との反応性基を有する重合性単量体と、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる１種類の単量体とを先の重合方法により重合した後、塩基性アミノ酸と反応する事によっても得ることが可能である。さらには、アミノ酸との反応性基を有する重合性単量体を塩基性アミノ酸と反応させながら先の重合方法により重合し得ることも可能であり、同様に共重合体の場合は、アミノ酸との反応性基を有する重合性単量体を塩基性アミノ酸と反応させながら、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる１種類の単量体と先の重合方法により共重合し得ることも可能である。しかし、本発明のアミノ酸変性水溶性高分子を得る合成方法はいずれの合成方法によっても合成可能であり、これらの方法に限定されるものではない。

【 0 0 1 4 】

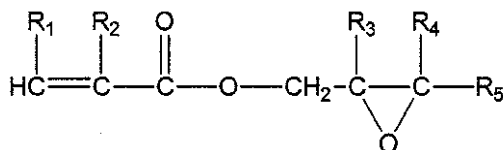
塩基性アミノ酸を重合性単量体に付加変性する方法は、下記化学式（１）及び／または下記化学式（２）で表されるオキシラン化合物をアルカリ条件下に、低級アルコール、多価アルコール等の有機溶媒、あるいはこれら有機溶媒と水との混合溶媒で反応させることができる。例えば、特開昭４８－２２４１７号公報記載の方法により容易に合成することが可能である。但し、アルギニンの場合にはアルカリ条件下にせずともオキシラン化合物と反応することが可能である。

【 0 0 1 5 】

このとき、塩基性アミノ酸と重合性単量体の反応系内に重合開始剤等を添加することで、塩基性アミノ酸との付加反応と重合反応を同時に行うこともできる。また、共重合体を得る場合には、塩基性アミノ酸と重合性単量体の反応系内に重合開始剤と、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体を添加することで、塩基性アミノ酸との付加反応と共重合反応を同時に行うことができる。

【 0 0 1 6 】

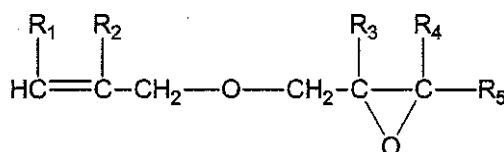
化学式 (1)



(式中 R₁ は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、R₂ は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R₃、R₄ 及び R₅ は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基を示す)

【 0 0 1 7 】

化学式 (2)



(式中 R₁ は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、R₂ は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R₃、R₄ 及び R₅ は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基を示す)

【 0 0 1 8 】

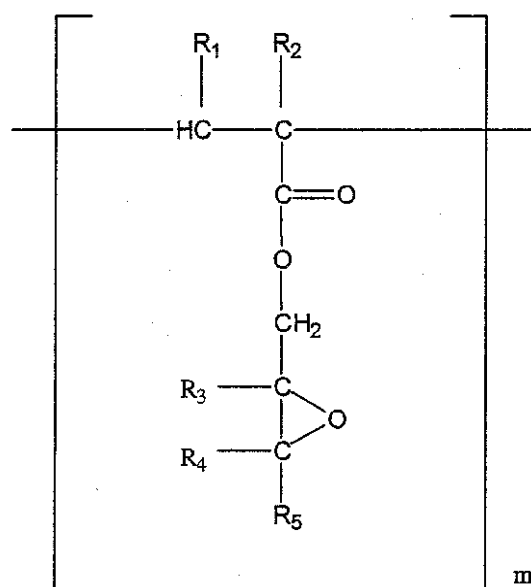
一方、アミノ酸との反応性基を有する重合性単量体、すなわちオキシラン化合物をラジカ

ル重合方法、イオン性重合方法、放射線重合方法など従来公知の重合方法により重合させ、下記化学式(3)及び/または下記化学式(4)で表されるアミノ酸との反応性基を有した高分子のオキシラン化合物を、低級アルコール、多価アルコール等の有機溶媒、あるいはこれら有機溶媒と水との混合溶媒中で、塩基性アミノ酸と反応させることで本発明の物質であるアミノ酸変性水溶性高分子を得ることもできる。共重合体の場合は、オキシラン化合物と、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる1種類の単量体とを従来公知の重合方法により重合させ、アミノ酸との反応性基を有した高分子の共重合オキシラン化合物を、低級アルコール、多価アルコール等の有機溶媒、あるいはこれら有機溶媒と水との混合溶媒中で、塩基性アミノ酸と反応させることで得ることもできる。

【0019】

10

化学式(3)



20

(式中 R_1 は水素、炭素数1～3個のアルキル基又は炭素数2～3個のアルケニル基、 R_2 は水素、カルボキシメチル基又は炭素数1～3個のアルキル基、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々水素又は炭素数1～3個のアルキル基、 m は40以上の整数を示す)

30

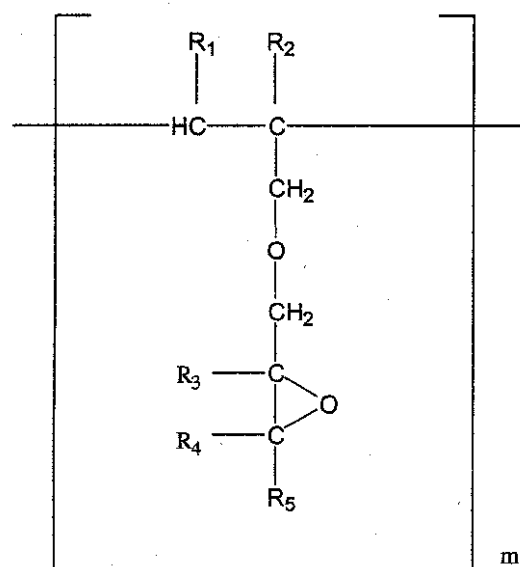
【0020】

本発明によるアミノ酸変性水溶性高分子を構成するアミノ酸との反応性基を有する重合性単量体としては、化学式(1)で表されるエポキシ基を有するグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルソルベート、グリシジルメタイタコネート、エチルグリシジルマレート、グリシジルビニルスルフォネートなど、エチレン性二重結合を有するオキシラン化合物や、化学式(2)で表されるエポキシ基を有するアリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル、アリル-メチルグリシジルエーテル、メタアリル-メチルグリシジルエーテルなど、アリル性二重結合を有するオキシラン化合物が挙げられる。これらのオキシラン化合物は一種類を各々単独で用いることもできるし、二種類以上を混合して用いることもできる。これらの内、好ましくはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテルである。

40

【0021】

化学式 (4)



10

(式中 R_1 は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、 R_2 は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 m は 40 以上の整数を示す)

20

【0022】

この重合性単量体と反応する塩基性アミノ酸としては、天然、合成いずれのアミノ酸も使用でき、例えば、リジン、ヒスチジン、アルギニン、オルニチン、ヒドロキシリジン等が挙げられる。これらのアミノ酸は一種類を各々単独で用いることもできるし、二種類以上を混合して用いることもできる。これらアミノ酸の内、好ましくはアルギニンである。また、D 体、L 体及び DL 体の何れも使用できる。

【0023】

塩基性アミノ酸の内、例えばアルギニンの場合については塩基性アミノ酸 1 分子についてオキシラン化合物が 2 分子付加した化合物でも良い。

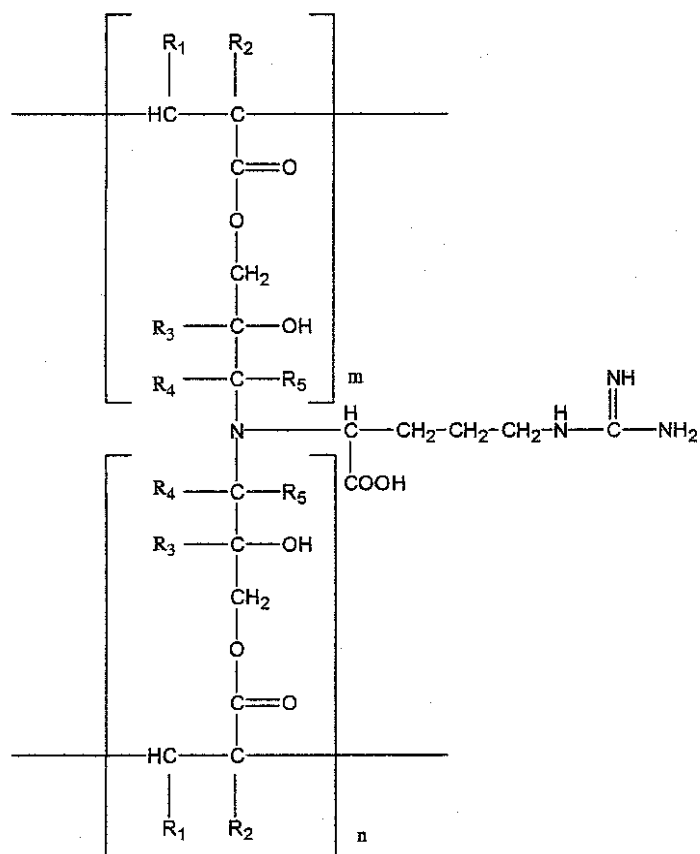
30

【0024】

塩基性アミノ酸と反応するオキシラン化合物が化学式 (3) 及び / または化学式 (4) で表されるの高分子オキシラン化合物である場合、重合性単量体であるオキシラン化合物と同様に、アルギニンの場合については塩基性アミノ酸 1 分子について高分子を構成するオキシラン化合物セグメントが 2 個付加した下記化学式 (5) 及び / または下記化学式 (6) で表される化合物でも良い。更に、オキシラン化合物セグメントが、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体との共重合体である場合は下記化学式 (7) 及び / または下記化学式 (8) で表される化合物でも良い。

【0025】

化学式 (5)



(式中 R₁ は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、R₂ は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R₃、R₄ 及び R₅ は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、m 及び n は各々 40 以上の整数を示す)

【0026】

しかし、特に好ましいのは塩基性アミノ酸 1 分子に対し重合性単量体であるオキシラン化合物が 1 分子付加した塩基性アミノ酸変性重合性単量体の重合体と、高分子を構成するオキシラン化合物セグメントが 1 個付加した化合物である。

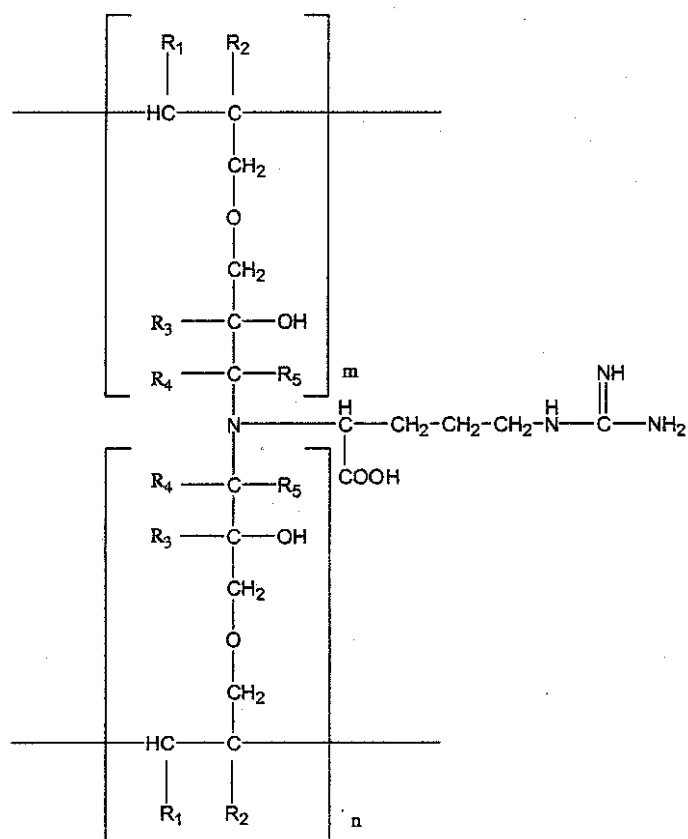
【0027】

10

20

30

化学式 (6)



(式中 R_1 は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、 R_2 は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 m 及び n は各々 40 以上の整数を示す)

【0028】

オキシラン化合物と塩基性アミノ酸との反応によって得られる生成物は、通常単一化合物ではなく、塩基性アミノ酸 1 分子にオキシラン化合物が 1 分子付加したものと、2 分子以上付加した混合物からなる。これらの混合物は、例えばクロマトグラフィー等で単一化合物に単離精製してから、その 1 種類を本発明の物質として化粧料に配合し、使用しても良いし、単離精製せずに混合物のまま使用しても良い。さらには、オキシラン化合物が有機溶媒や水と反応した反応生成物、及び未反応の塩基性アミノ酸が混合物中に存在していても良いが、その割合は、30% 以下が好ましい。30% を越える場合は、化粧料に配合した場合に本来のコンディショニング効果を損なう場合がある。

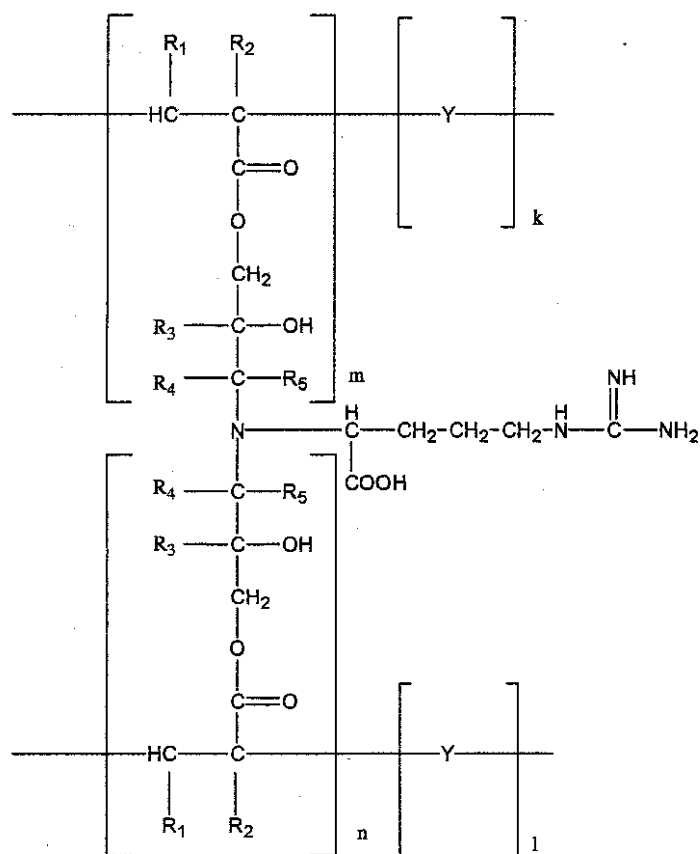
【0029】

10

20

30

化学式 (7)



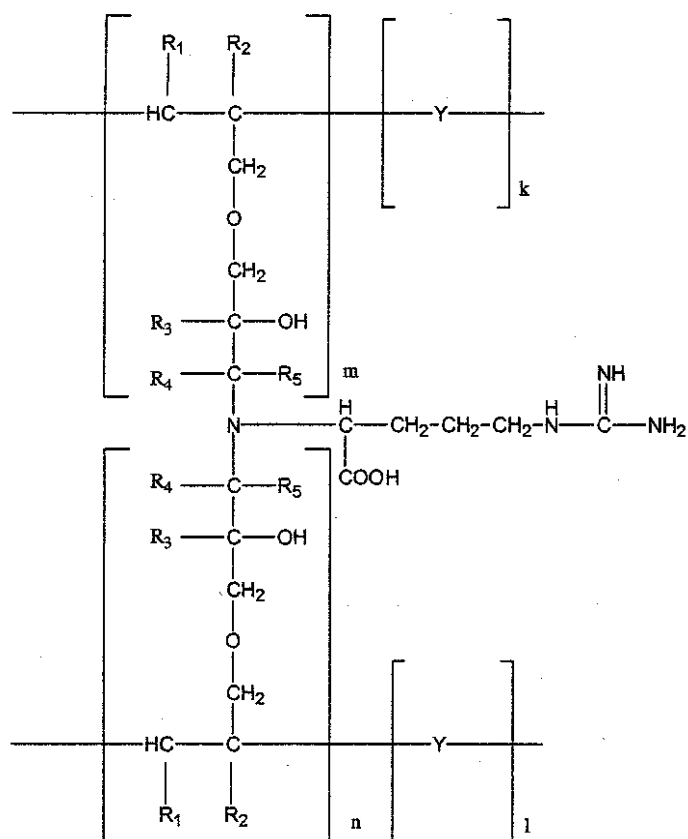
(式中 R₁ は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、R₂ は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R₃、R₄ 及び R₅ は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、Y はエチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体、k 及び l は各々 1 以上でかつ、k + m 及び l + n は各々 40 以上の整数を示す)

【0030】

アミノ酸変性水溶性高分子を中和する酸としては、塩酸、硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、グリコール酸、酒石酸、グルタミン酸及び/またはその誘導体、アスパラギン酸及び/またはその誘導体、ピロリドンカルボン酸等の有機酸を用いることができる。特に好ましい酸としては、塩酸、酢酸、クエン酸、乳酸、グリコール酸が挙げられる。

【0031】

化学式 (8)



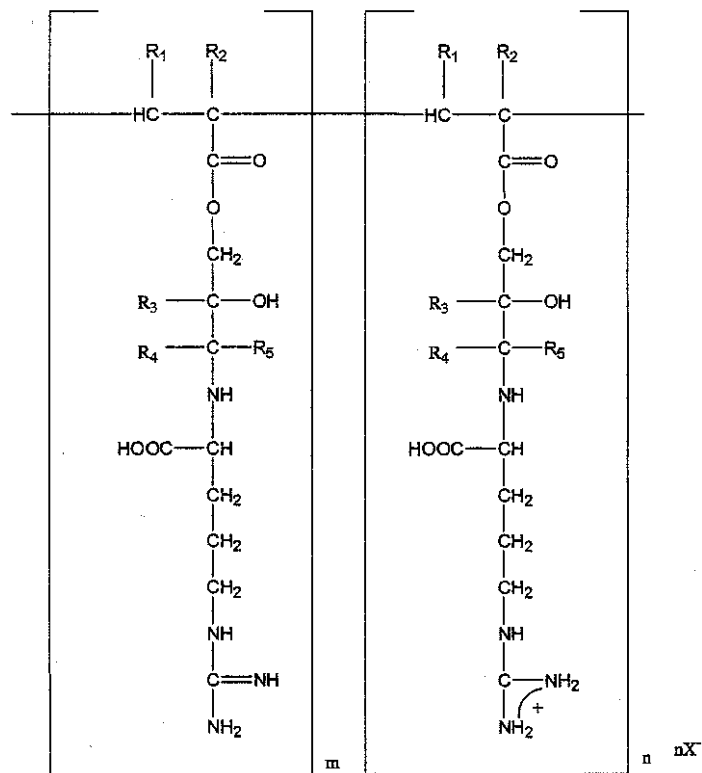
(式中 R_1 は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、 R_2 は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 Y はエチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体、 k 及び l は各々 1 以上でかつ、 $k + m$ 及び $l + n$ は各々 40 以上の整数を示す)

【0032】

これらの酸により中和することで、アミノ酸変性水溶性高分子中のアミノ基がカチオン性を帯び、本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーが得られる。このときの酸の量としては、本発明のアミノ酸変性水溶性高分子を構成する、塩基性アミノ酸と反応した重合性単量体セグメント 1 個に対し 0.2 ~ 1.0 個が好ましい。例えば、塩基性アミノ酸がアルギニンの場合、下記化学式 (9) 及び / または下記化学式 (10) で表される構造のカチオン性ポリマーを得ることができる。同様にエチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体との共重合体の場合は下記化学式 (11) 及び / または下記化学式 (12) で表される構造のカチオン性ポリマーを得ることができる。

【0033】

化学式 (9)



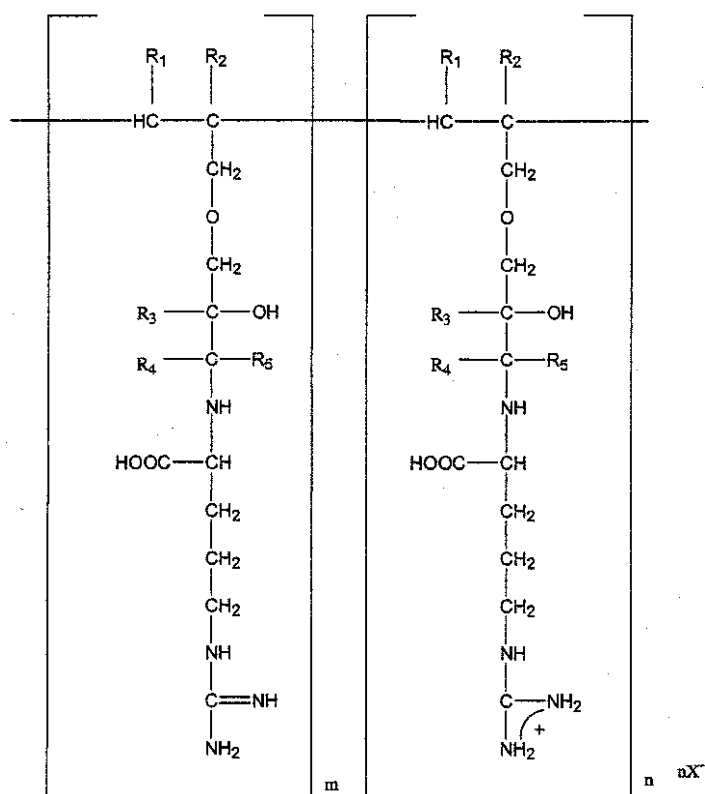
10

20

(式中 R_1 は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、 R_2 は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 m は 0 以上でかつ、 $m + n$ は 40 以上でかつ、 $0 \leq n / (m + n) \leq 1$ である整数、 X^- は陰イオンを示す)

【0034】

化学式 (10)



(式中 R₁ は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、R₂ は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R₃、R₄ 及び R₅ は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、m は 0 以上でかつ、m + n は 40 以上でかつ、0.2 ≤ n / (m + n) ≤ 1.0 である整数、X⁻ は陰イオンを示す)

【0035】

中和の方法としては、先のアミノ酸変性水溶性高分子を所要量の酸により中和する方法と、所要量の酸により中和した塩基性アミノ酸変性重合性単量体を先に示した重合方法により重合することでも得られる。

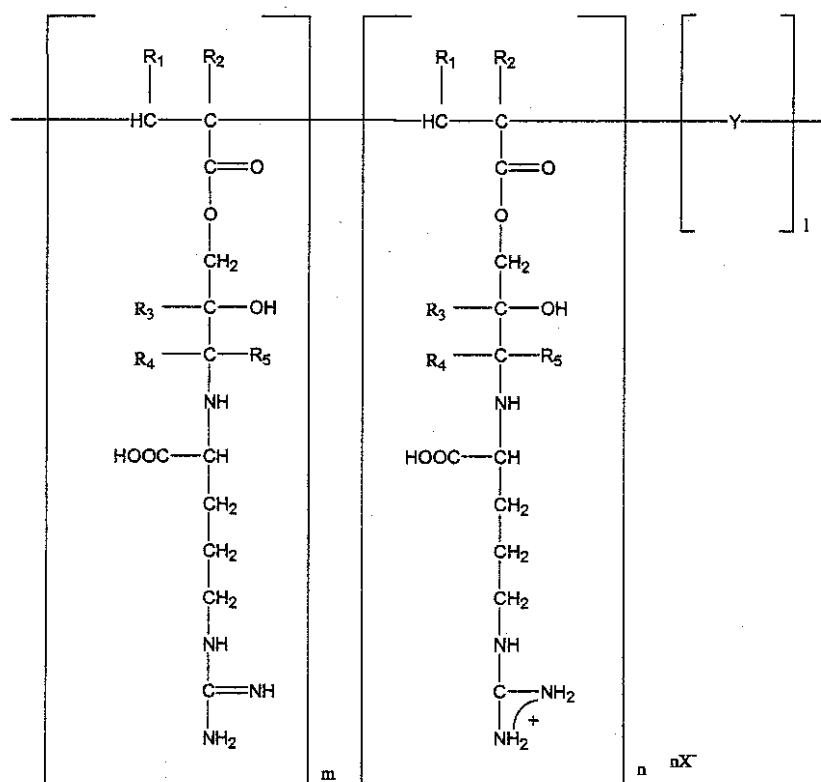
【0036】

10

20

30

化学式 (11)



(式中 R_1 は水素、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ~ 3 個のアルケニル基、 R_2 は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々水素又は炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、 m は 0 以上、 1 は 1 以上でかつ、 $1 + m + n$ は 40 以上でかつ、 $0.2 \leq n / (m + n) \leq 1.0$ である整数、 Y はエチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体、 X^- は陰イオンを示す)

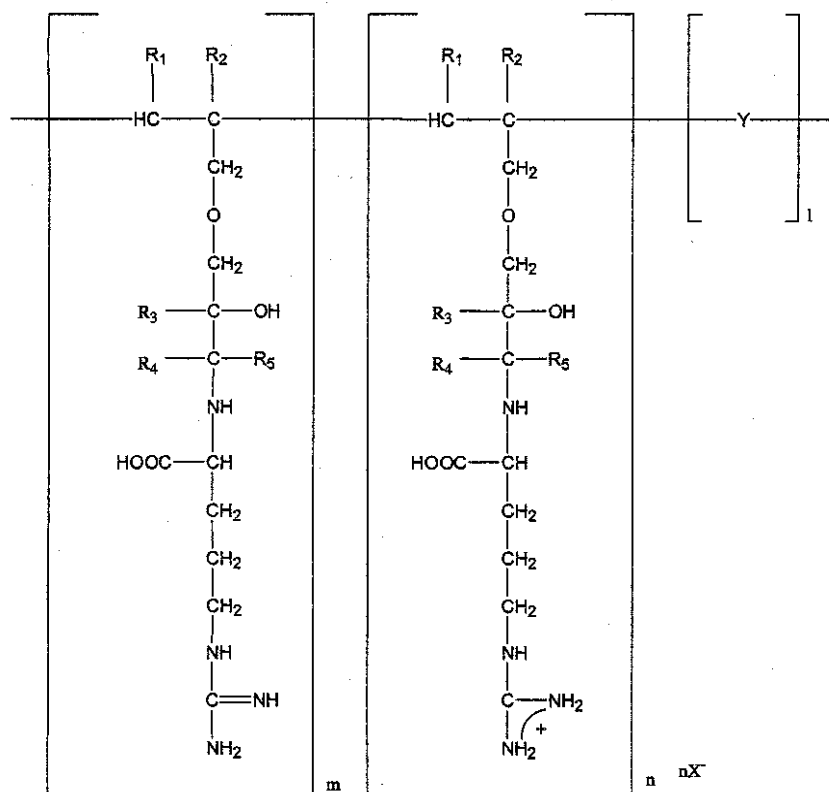
【0037】

本発明で、オキシラン化合物と共重合を行う単量体として用いられる、エチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体の中で、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -アルキルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸エステル類、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、ビニルアセトアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-メトキシエチル、メタクリル酸 2-エトキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 2-エトキシエチル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、コハク酸 2-メタクリロイルオキシエチル、マレイン酸 2-メタクリロイルオキシエチル、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリロイルエチルジメチルベタイン、 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、 N -メチルカルボキシベタイン、アリルオキシ-ヒドロキシプロピル-ヒドロキシエチルセルロース、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アクリルアミドグリコール酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸ナトリウム、アリルホスホン酸、グリシジルアクリレートと酸性及び中性アミノ酸との反応物、グリシジルメタクリレートと酸性及び中性アミノ酸との反応物、アリルグリシジルエーテルと酸性及び中性アミノ酸との反応物、メタアリルグリシジルエーテルと酸性及び中性アミノ酸との反応物であり、より好ましくは、アクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール、アリルオキシ-ヒドロキシプロピル-ヒドロキシエチルセルロース、メタクリル酸及び、アクリル酸であ

る。これらは各々市販品を用いることができ、アクリルアミドは商品名アクリルアミド（三菱化学（株）社製）、N - メチロールアクリルアミドは商品名N - メチロールアクリルアミド（ナカライデスク（株）社製）、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールは商品名ME - 15、ME - 20及びME - 100（東邦化学工業（株）社製）、アリルオキシ - ヒドロキシプロピル - ヒドロキシエチルセルロースは商品名Tylose HL 40YP2 AM（クラリアントポリマー（株）社製）、メタクリル酸は商品名メタクリル酸（三菱レイヨン（株）社製）、アクリル酸は商品名アクリル酸100%（三菱化学（株）社製）として容易に入手可能である。

【0038】

化学式（12）



（式中 R_1 は水素、炭素数 1 ～ 3 個のアルキル基又は炭素数 2 ～ 3 個のアルケニル基、 R_2 は水素、カルボキシメチル基又は炭素数 1 ～ 3 個のアルキル基、 R_3 、 R_4 及び R_5 は各々水素又は炭素数 1 ～ 3 個のアルキル基、 m は 0 以上、 l は 1 以上でかつ、 $l + m + n$ は 40 以上でかつ、 $0.2 \leq n / (m + n) \leq 1.0$ である整数、 Y はエチレン性及びアリル性二重結合を有する単量体より選ばれる 1 種類の単量体、 X^- は陰イオンを示す）

【0039】

本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーの化粧料に対する配合量は 0.1 ～ 5 重量%が好ましく、0.1 重量%未満では効果が十分に発揮されず、5 重量%を越えると使用後にベタつき感やゴワつき感が生じ使用感が悪くなる。

【0040】

本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーを公知の処方により処方系内に所要量配合することで本発明の化粧料が得られるが、化粧料中の他の成分は特に限定されず、化粧料に一般に用いられる成分を任意成分として配合することが可能である。配合可能な他の成分を下記に例示する。

【0041】

アニオン界面活性剤としては、アルキル（炭素数 8 ～ 24）硫酸塩、アルキル（炭素数 8 ～ 24）エーテル硫酸塩、アルキル（炭素数 8 ～ 24）ベンゼンスルホン酸塩、アルキル

(炭素数 8 ~ 24) リン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル (炭素数 8 ~ 24) エーテルリン酸塩、アルキル (炭素数 8 ~ 24) スルホコハク酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル (炭素数 8 ~ 24) エーテルスルホコハク酸塩、アシル (炭素数 8 ~ 24) 化アラニン塩、アシル (炭素数 8 ~ 24) 化グルタミン酸塩、アシル (炭素数 8 ~ 24) 化イセチオン酸塩、アシル (炭素数 8 ~ 24) 化サルコシン酸塩、アシル (炭素数 8 ~ 24) 化タウリン塩、アシル (炭素数 8 ~ 24) 化メチルタウリン塩、 - スルホ脂肪酸エステル塩、エーテルカルボン酸塩、ポリオキシアルキレン脂肪酸モノエタノールアミド硫酸塩、長鎖 (炭素数 8 ~ 24) カルボン酸塩等が挙げられる。

【0042】

ノニオン界面活性剤としては、アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、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グリコールエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、テトラポリオキシアルキレンエチレンジアミン縮合物類、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンヒマシ油誘導体、ポリオキシアルキレン硬化ヒマシ油誘導体、アルキルポリグリコシド、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0043】

両性界面活性剤としては、アルキル (炭素数 8 ~ 24) アミドプロピルベタイン、アルキル (炭素数 8 ~ 24) カルボキシベタイン、アルキル (炭素数 8 ~ 24) スルホベタイン、アルキル (炭素数 8 ~ 24) ヒドロキシスルホベタイン、アルキル (炭素数 8 ~ 24) アミノカルボン酸、アルキル (炭素数 8 ~ 24) イミダゾリニウムベタイン、アルキル (炭素数 8 ~ 24) アミンオキシド、3 級窒素及び 4 級窒素を含むアルキル (炭素数 8 ~ 24) リン酸エステル等が挙げられる。

【0044】

高分子としてはアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性の高分子を配合することができる。アニオン性高分子の例としては、アクリル酸誘導体 (ポリアクリル酸及びその塩、アクリル酸・アクリルアミド・アクリル酸エチル共重合体及びその塩等)、メタクリル酸誘導体 (ポリメタクリル酸及びその塩、メタクリル酸・アクリルアミド・ジアセトンアクリルアミド・アクリル酸アルキルエステル・メタクリル酸アルキルエステル共重合体及びその塩等)、クロトン酸誘導体 (酢酸ビニル・クロトン酸共重合体等)、マレイン酸誘導体 (無水マレイン酸・ジイソブチレン共重合体、イソブチレン・マレイン酸共重合体等)、ポリグルタミン酸及びその塩、ヒアルロン酸及びその塩、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー等が挙げられる。

【0045】

カチオン性高分子の例としては、第 4 級窒素変性ポリサッカライド (カチオン変性セルロース誘導体、カチオン変性グアーガム、カチオン変性ローカストビーンガム、カチオン変性デンプン等)、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体 (塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム等)、ビニルピロリドン誘導体 (ビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体塩、ビニルピロリドン・メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド共重合体、ビニルピロリドン・塩化メチルビニルイミダゾリウム共重合体等)、メタクリル酸誘導体 (メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル共重合体、メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール共重合体等) 等が挙げられる。

【0046】

ノニオン性高分子の例としては、アクリル酸誘導体 (アクリル酸ヒドロキシエチル・アク

10

20

30

40

50

リル酸メトキシエチル共重合体、ポリアクリル酸アミド等)、ビニルピロリドン誘導体(ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体等)、ポリオキシアルキレングリコール誘導体(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)、セルロース誘導体(メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリサッカライド及びその誘導体(グアーガム、ローカストビーンガム、デキストラン等)、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂等が挙げられる。

【0047】

両性高分子の例としては、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体(アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体等)、メタクリル酸誘導体(ポリメタクリロイルエチルジメチルベタイン、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-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体等)等が挙げられる。

10

【0048】

油分としては、オリーブ油、ホホバ油、流動パラフィン、脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。また、パール化剤としては、脂肪酸エチレングリコール等、懸濁剤としてはポリスチレン乳化物等が挙げられる。

【0049】

その他の成分としては、カチオン界面活性剤、可溶化剤(エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等)、保湿剤(グリセリン、ソルビトール、マルチトール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヒアルロン酸等)、酸化防止剤、シリコーン及びシリコーン誘導体、高級アルコール、高級脂肪酸、増粘剤、金属封鎖剤(エデト酸塩等)、pH調整剤、紫外線吸収剤、殺菌剤、防腐剤、色素、香料、起泡増進剤等が挙げられる。

20

【0050】

さらに別の態様において、アミドアミン化合物の有機酸及び/または無機酸と、高級脂肪酸及び/または高級アルコールを添加することができる。

【0051】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0052】

実施例1

L-リジン50%水溶液29.4g(0.1mol)を11wt%のイソプロパノール水溶液181.5gに溶解させた後、48%水酸化ナトリウム水溶液8.3g(0.1mol)を添加し均一溶解した。40℃まで加温しグリシジルメタクリレート(以下GMAと記す)14.2g(0.1mol)を6時間で滴下した。滴下後60℃に昇温し、同温度で10時間反応させる。反応後30℃以下に冷却し、35%塩酸20.9g(0.2mol)を加え中和する。中和後窒素を導入し2時間脱酸素を行う。脱酸素後80℃まで昇温し過硫酸アンモニウムを0.2g添加し2時間重合を行う。2時間後更に同量の過硫酸アンモニウムを0.2g添加し、更に同温度にて3時間重合を行う。重合反応終了後pH5~7に調整した後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の17%水溶液品220gを得た。

40

【0053】

実施例2

L-アルギニン17.4g(0.1mol)を30wt%のイソプロパノール水溶液104.4gに溶解させた後、40℃まで加温しGMA14.2g(0.1mol)を6時間で滴下した。滴下後60℃に昇温し、同温度で10時間反応させる。反応終了後35%塩酸にてpH6~7に調製した。調整後蒸留水335gを加え、更にアクリルアミド7.2g(0.1mol)を加え溶解させた後、窒素を導入し2時間脱酸素を行う。脱酸素後55℃まで昇温しV-50(アゾ系開始剤:和光純薬社製)を0.1g添加し6時間重合を

50

行う。6時間後更にV-50を0.5g添加し、更に同温度にて10時間重合を行う。重合反応終了後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の9%水溶液品430gを得た。

【0054】

実施例3

L-アルギニン17.4g(0.1mol)を30wt%のイソプロパノール水溶液104.4gに溶解させた後、40℃まで加温しGMA14.2g(0.1mol)を6時間で滴下した。滴下後60℃に昇温し、同温度で10時間反応させる。反応終了後35%塩酸にてpH6~7に調製した。調整後蒸留水364gを加え、更にN-メチロールアクリルアミド10.1g(0.1mol)を加え溶解させた後、窒素を導入し2時間脱酸素を行う。脱酸素後55℃まで昇温しV-50(アゾ系開始剤：和光純薬社製)を0.1g添加し6時間重合を行う。6時間後更にV-50を0.5g添加し、更に同温度にて10時間重合を行う。重合反応終了後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の9%水溶液品462gを得た。

【0055】

実施例4

L-アルギニン17.4g(0.1mol)を30wt%のイソプロパノール水溶液104.4gに溶解させた後、40℃まで加温しGMA14.2g(0.1mol)を6時間で滴下した。滴下後60℃に昇温し、同温度で10時間反応させる。反応終了後35%塩酸にてpH6~7に調製した。調整後蒸留水422gを加え、更にメタクリル酸メトキシポリエチレングリコール(商品名ME-100：東邦化学工業(株)社製)10.5g(0.01mol)を加え溶解させた後、窒素を導入し2時間脱酸素を行う。脱酸素後55℃まで昇温しV-50(アゾ系開始剤：和光純薬社製)を0.1g添加し6時間重合を行う。6時間後更にV-50を0.5g添加し、更に同温度にて10時間重合を行う。重合反応終了後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の8%水溶液品521gを得た。

【0056】

実施例5

L-アルギニン17.4g(0.1mol)を30wt%のイソプロパノール水溶液104.4gに溶解させた後、40℃まで加温しGMA14.2g(0.1mol)を6時間で滴下した。滴下後60℃に昇温し、同温度で10時間反応させる。反応終了後35%塩酸にてpH6~7に調製した。調整後蒸留水783gを加え、更にアリルオキシ-ヒドロキシプロピル-ヒドロキシエチルセルロース(商品名TyloseHL40YP2AM：クラリアントポリマー(株)社製)31.6gを加え溶解させた後、窒素を導入し2時間脱酸素を行う。脱酸素後55℃まで昇温しV-50(アゾ系開始剤：和光純薬社製)を0.1g添加し6時間重合を行う。6時間後更にV-50を0.5g添加し、更に同温度にて10時間重合を行う。重合反応終了後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の7%水溶液品897gを得た。

【0057】

実施例6

L-アルギニン17.4g(0.1mol)を30wt%のイソプロパノール水溶液104.4gに溶解させた後、40℃まで加温しGMA14.2g(0.1mol)を6時間で滴下した。滴下後60℃に昇温し、同温度で10時間反応させる。反応終了後35%塩酸にてpH3~4に調製した。調整後蒸留水335gを加え、更にアクリル酸7.2g(0.1mol)を加え溶解させた後、窒素を導入し2時間脱酸素を行う。脱酸素後55℃まで昇温しV-50(アゾ系開始剤：和光純薬社製)を0.1g添加し6時間重合を行う。6時間後更にV-50を0.5g添加し、更に同温度にて10時間重合を行う。重合反応終了後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の9%水溶液品430gを得た。

【0058】

実施例 7

GMA 14.2 g (0.1 mol) をイソプロパノール 24.0 g に添加し窒素を液中に導入し 2 時間脱酸素を行う。脱酸素後 80 まで昇温し AIBN (アゾビスブチルニトリル) 0.1 g を添加し 10 時間同温度にて重合を行う。L-アルギニン 17.4 g (0.1 mol) を 10 wt % のイソプロパノール水溶液に 80.4 g 溶解させた後、40 まで昇温する。昇温後 37 wt % GMA 重合体イソプロパノール溶液 38.2 g を 6 時間で滴下する。滴下後 60 に昇温し、同温度で 10 時間反応させる。重合反応終了後蒸留水 220 g で希釈、pH 5 ~ 7 に調整した後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の 11 % 水溶液品 295 g を得た。

【0059】

10

実施例 8

L-アルギニン 17.4 g (0.1 mol) を 30 % のイソプロパノール水溶液 156.6 g に溶解させた後、窒素を液中に導入し 2 時間脱酸素を行う。80 まで加温し過硫酸アンモニウム 0.2 g を添加する。予め窒素にて脱酸素しておいた GMA 14.2 g (0.1 mol) を 1 時間で滴下した。滴下後更に過硫酸アンモニウム 0.2 g を添加し、同温度で 2 時間更に反応を行った。重合反応終了後蒸留水 95 g で希釈、pH 5 ~ 7 に調整した後、減圧にてイソプロパノールを除去、本発明品の化合物の 16 % 水溶液品 195 g を得た。

【0060】

実施例 9

実施例 1 ~ 8 で得たアミノ酸変性カチオン化ポリマーを用いて表 1 の (A) に示した組成のシャンプーを調整した。表 1 中の (A) の (12) を 60 に加熱し、(1) を撈拌しながら加え溶解させ、溶解を確認した後、50 ~ 60 で (3) ~ (8) を撈拌しながら加えて均一とし、更に 30 ~ 40 で (9) ~ (11) を同様に撈拌しながら加え均一に混合した。こうして表 1 の (A) に示した組成のシャンプーを各々調整し、実施例 1 ~ 8 で得た本発明品の順に本発明品の処方 1 ~ 8 とした。尚、標準品として表 1 の標準品 (B) に示したアミノ酸変性カチオン化ポリマーを配合しないシャンプーを調整した。表 1 中の (B) の (12) を 60 に加熱し、50 ~ 60 で (3) ~ (8) を撈拌しながら加えて均一とし、更に 30 ~ 40 で (9) ~ (11) を同様に撈拌しながら加え均一に混合した。こうして表 1 の (B) に示した組成のシャンプーを調整し、標準品とした。

【0061】

表 1 の (A) にて調整した各々のシャンプーについて、10 名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。洗髪時における泡立ち、指通り、濡れた髪の手触り、及びすすぎ後のきしみ感、また使用後 (乾いた髪) の柔らかさ、しっとり感、サラサラ感、櫛通りの良さ及び、艶を表 1 の標準品 (B) にて調整した標準品と比較し、下記表 2 及び表 3 の方法にて数値化し、その積算値を求めた。この評価結果を表 4 に示した。

【0062】

【表 1】

表 1 シャンプー処方

配合成分		配合比（％、固形分換算）	(A)	標準品 (B)	比較品 (C)
(1)	本発明品（実施例 1～8）		1	0	0
(2)	比較品		0	0	1
(3)	ホリオキシエチレン(1.5)ラウリルエーテル硫酸 トリエタノールアミン		6	6	6
(4)	ホリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム		3	3	3
(5)	ヤシ油脂肪酸アミトプロピルヘタイン		4.5	4.5	4.5
(6)	ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミト		2	2	2
(7)	ジプロピレングリコール		3	3	3
(8)	ジステアリン酸エチレングリコール		1	1	1
(9)	エデト酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1
(10)	安息香酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1
(11)	クエン酸水溶液(pH調整用;pH5.5～6.0)		適量	適量	適量
(12)	蒸留水		残量	残量	残量

【0063】

比較例 1

本発明で用いるアミノ酸変性カチオン化ポリマーと、その効果を比較するためエチレンオキシド平均付加モル数 1.8、窒素含有率 1.8 重量％のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース（カチナール HC-100；東邦化学工業（株）社製）を用いて表 1 の比較品（C）に示した組成のシャンプーを調整した。表 1 中の（C）の（12）を 60 に加熱し、（2）を撈拌しながら加え溶解させ、溶解を確認した後、50～60 で（3）～（8）を撈拌しながら加えて均一とし、更に 30～40 で（9）～（11）を同様に撈拌しながら加え均一に混合した。こうして表 1 の（C）に示した組成のシャンプーを調整し、比較品 1 とした。実施例 9 と同様に、洗髪時における泡立ち、指通り、濡れた髪の手触り、及びすすぎ後のきしみ感、また使用後（乾いた髪）の柔らかさ、しっとり感、サラサラ感、櫛通りの良さ及び、艶を標準品と比較した。この結果を表 4 中に示した。

【0064】

【表 2】

表 2 評価項目（使用時）

点数	評価項目	
	泡立ち	洗髪時の指通り
+2	多い	良い
+1	やや多い	やや良い
0	同等	同等
-1	やや少ない	やや悪い
-2	少ない	悪い
点数	評価項目	
	濡れた髪の手触り	すすぎ後のきしみ感
+2	滑らか	少ない
+1	やや滑らか	やや少ない
0	同等	同等
-1	ややベタつく	やや多い
-2	ベタつく	多い

【0065】

【表 3】

表 3 評価項目 (使用後)

	評 価 項 目		
点数	柔らかさ	しっとり感	
+ 2	柔らかい	しっとり	
+ 1	やや柔らかい	ややしっとり	
0	同等	同等	
- 1	ややゴワつく	ややパサつく	
- 2	ゴワつく	パサつく	
	評 価 項 目		
点数	サラサラ感	櫛通りの良さ	艶
+ 2	サラサラ	良い	良い
+ 1	ややサラサラ	やや良い	やや良い
0	同等	同等	同等
- 1	ややベタつく	やや悪い	やや悪い
- 2	ベタつく	悪い	悪い

10

【 0 0 6 6 】

比較例 2

比較例 1 のシャンプー処方と同様に、ガラクトマンナン多糖類であるグアーガムをカチオン化したカチオン変性グアーガム（カチナール C G - 1 0 0 ; 東邦化学工業（株）社製、窒素含有率 1 . 8 重量 % ）、塩化ジアリルジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体（ M E ポリマー 0 9 W ; 東邦化学工業（株）社製）、 N - [3 - アルキルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル] - L - アルギニン（化粧品種別配合成分規格収載品）の 3 点について処方を組み（記述順に比較品 2、3、4）評価を行った。この結果を表 4 中に示した。

20

【 0 0 6 7 】

【表 4】

表 4 シャンプー性能 評価結果

		本発明品の処方								比較品			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
使用時	泡立ち	10	13	12	13	13	11	12	10	11	11	10	6
	洗髪時の指通り	12	14	13	14	15	12	13	12	14	8	7	12
	濡れた髪の手触り	9	13	12	13	14	11	12	12	13	8	8	12
	すすぎ後のきしみ感	10	14	13	13	14	11	13	11	14	7	6	13
使用後	柔らかさ	9	14	13	14	15	12	12	12	3	9	8	6
	サラサラ感	10	13	13	12	12	13	12	10	0	2	10	1
	しっとり感	11	14	14	14	15	11	12	12	11	11	5	8
	櫛通りの良さ	10	14	14	13	14	12	11	12	2	11	11	5
	艶	4	6	6	6	6	5	5	4	3	5	6	2

30

【 0 0 6 8 】

表 4 の結果より、アミノ酸変性水溶性高分子の有機酸及び / または無機酸中和物であるアミノ酸変性カチオン化ポリマーにより、シャンプーの性能が改善された事がわかる。

40

【 0 0 6 9 】

また、本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーは、カチオン変性ヒドロキシエチルセルロースより使用後（乾いた髪）の櫛通りに優れ、ベタつき感の少ない、柔らかでサラサラな感触を与えることがわかった。さらに、ガラクトマンナン多糖類であるグアーガムをカチオン化したものとは洗髪時の指通りに優れ、またすすぎ後のきしみ感も少なく、滑らかな感触を与え、使用後（乾いた髪）においてはサラサラ感を得られることがわかった。さらに、塩化ジアリルジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体とは洗髪時の適度なぬめり感により指通りに優れ、またすすぎ後のきしみ感も少なく、使用後（乾いた髪

50

）においては柔らかで、しっとりした感触を与えることがわかった。またさらに、N - [3 - アルキルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル] - L - アルギニンと比較すると、洗髪時の泡立ちに優れ、使用後ではサラサラした感触を与えることがわかった。

【 0 0 7 0 】

実施例 1 0

実施例 1 ～ 8 で得たアミノ酸変性カチオン化ポリマーを用いて表 5 の (A) に示した組成のリンスを調整した。表 5 中の (A) の (3) ～ (8) を 8 0 に加熱し攪拌して均一にした溶液に、予め (1 0) に (1) を攪拌しながら溶解した溶液を 8 0 に加熱し、攪拌しながら加えた後、冷却しながら (9) を加えて均一に混合した。こうして表 5 の (A) に示した組成のリンスを各々調整し、実施例 1 ～ 8 で得た本発明品の順に本発明品の処方 9 ～ 1 6 とした。尚、標準品として表 5 の標準品 (B) に示したアミノ酸変性カチオン性ポリマーを配合しないリンスを調整した。表 5 中の (B) の (3) ～ (8) を 8 0 に加熱し攪拌して均一にした溶液に、8 0 に加熱した (1 0) を攪拌しながら加えた後、冷却しながら (9) を加えて均一に混合した。こうして表 5 の (B) に示した組成のリンスを調整し、標準品とした。

【 0 0 7 1 】

【表 5】

表 5 リンス処方

配合成分		配合比 (%、固形分換算)	(A)	標準品 (B)	比較品 (C)
(1)	本発明品 (実施例 1 ～ 8)		1	0	0
(2)	比較品		0	0	1
(3)	ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド・クエン酸塩		2.5	2.5	2.5
(4)	乳酸セチル		2	2	2
(5)	ポリオキシエチレン(4)ステアリルエーテル		1	1	1
(6)	パルミチン酸イソプロピル		1	1	1
(7)	セタノール		6	6	6
(8)	パラオキシ安息香酸メチル		0.1	0.1	0.1
(9)	クエン酸水溶液 (pH 調整用 ; pH4.0 ～ 4.5)		適量	適量	適量
(10)	蒸留水		残量	残量	残量

【 0 0 7 2 】

表 5 の (A) にて調整した各々のリンスについて、1 0 名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。乾いた髪の柔軟性、櫛通り、きしみ感、しっとり感、サラサラ感及び、艶を表 5 の標準品 (B) にて調整した標準品と比較し、下記表 6 の方法にて数値化しその積算値を求めた。この評価結果を表 7 に示した。

【 0 0 7 3 】

【表 6】

表 6

評価項目

評 価 項 目			
点数	柔軟性	櫛通り	きしみ感
+ 2	柔らかい	良い	少ない
+ 1	やや柔らかい	やや良い	やや少ない
0	同等	同等	同等
- 1	やや硬い	やや悪い	やや多い
- 2	硬い	悪い	多い
評 価 項 目			
点数	しっとり感	サラサラ感	髪の艶
+ 2	しっとり	サラサラ	良い
+ 1	ややしっとり	ややサラサラ	やや良い
0	同等	同等	同等
- 1	ややパサつく	ややベタつく	やや悪い
- 2	パサつく	ベタつく	悪い

10

【 0 0 7 4 】

比較例 3

本発明で用いるアミノ酸変性カチオン化ポリマーと、その効果を比較するためエチレンオキシド平均付加モル数 1.8、窒素含有率 1.8 重量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースを用いて表 5 の比較品 (C) に示した組成のリンスを調整した。表 5 中の (C) の (3) ~ (8) を 80 に加熱し攪拌して均一にした溶液に、予め (10) に (2) を攪拌しながら溶解した溶液を 80 に加熱し、攪拌しながら加えた後、冷却しながら (9) を加えて均一に混合した。こうして表 5 の (C) に示した組成のリンスを調整し、比較品 5 とした。実施例 10 と同様に、リンス使用後の乾いた髪の柔軟性、櫛通り、きしみ感、しっとり感、サラサラ感及び、艶を標準品と比較した。この結果を表 7 中に示した。

20

【 0 0 7 5 】

比較例 4

比較例 3 のリンス処方と同様に、塩化ジアリルジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体、N - [3 - アルキルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル] - L - アルギニンの 2 点

30

【 0 0 7 6 】

【表 7】

表 7

リンス性能評価結果

		本発明品の処方								比較品		
		9	10	11	12	13	14	15	16	5	6	7
乾いた髪	柔軟性	11	13	12	13	13	11	12	11	7	8	13
	櫛通り	10	12	12	12	13	11	11	11	4	5	13
	きしみ感	9	12	11	12	13	12	10	10	4	7	12
	サラサラ感	13	13	13	12	12	14	13	12	-1	11	5
	しっとり感	10	10	10	11	12	9	9	9	10	4	13
	艶	7	8	7	7	8	7	7	7	0	0	6

40

【 0 0 7 7 】

表 7 の結果より、アミノ酸変性水溶性高分子の有機酸及び / または無機酸中和物であるアミノ酸変性カチオン化ポリマーにより、リンスの性能が改善された事がわかる。

【 0 0 7 8 】

また、本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーは、カチオン変性ヒドロキシエチルセルロースより櫛通りに優れ、柔らかくベタつき感の少ない、サラサラした感触を与えること

50

がわかった。さらに、塩化ジアリルジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体との比較では櫛通りに優れ、しっとりした感触を与えることがわかった。N-[3-アルキルオキシ-2-ヒドロキシプロピル]-L-アルギニンと比較した場合は、滑らかでサラサラした感触を与えることがわかった。

【0079】

実施例 11

実施例 1～8 で得たアミノ酸変性カチオン化ポリマーを用いて表 8 の (A) に示した組成のボディソープを調整した。表 8 中の (A) の (11) を 60 に加熱し、(1) を撈拌しながら加え溶解させ、溶解を確認した後、50～60 で (3)～(7) を撈拌しながら加えて均一とし、更に 30～40 で (8)～(10) を同様に撈拌しながら加え均一に混合した。こうして表 8 の (A) に示した組成のボディソープを各々調整し、実施例 1～8 で得た本発明品の順に本発明品の処方 17～24 とした。尚、標準品として表 8 の標準品 (B) に示したアミノ酸変性カチオン性ポリマーを配合しないボディソープを調整した。表 8 中の (B) の (11) を 60 に加熱し、50～60 で (3)～(7) を撈拌しながら加えて均一とし、更に 30～40 で (8)～(10) を同様に撈拌しながら加え均一に混合した。こうして表 8 の (B) に示した組成のボディソープを調整し、標準品とした。

【0080】

【表 8】

表 8 ボディソープ処方

配合成分		配合比 (%、固形分換算)	(A)	標準品 (B)	比較品 (C)
(1)	本発明品 (実施例 1～8)		1	0	0
(2)	比較品		0	0	1
(3)	ラウリル硫酸アンモニウム		8	8	8
(4)	ホリオキシエチレン(3)ラウリエーテル硫酸ナトリウム		2	2	2
(5)	ホリオキシエチレン(2)ラウリエーテルリン酸ナトリウム		5	5	5
(6)	ヤシ油脂脂肪酸アミト [®] プロピルヘタイン		4	4	4
(7)	ヤシ油脂脂肪酸シ [®] エタノールアミト [®]		3	3	3
(8)	エト [®] 酸ナトリウム		0.2	0.2	0.2
(9)	安息香酸ナトリウム		0.2	0.2	0.2
(10)	クエン酸水溶液(pH 調整用 ; pH5.7～6.2)		適量	適量	適量
(11)	蒸留水		残量	残量	残量

【0081】

表 8 の (A) にて調整した各々のボディソープについて、10 名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。使用時の泡の量及び質、すすぎ易さ、すすぎ後のつっぱり感及びぬめり感、乾いた後のつっぱり感、ベタつき感、しっとり感を表 8 の標準品 (B) にて調整した標準品と比較し、下記表 9 及び表 10 の方法にて数値化しその積算値を求めた。この評価結果を表 11 に示した。

【0082】

比較例 5

本発明で用いるアミノ酸変性カチオン化ポリマーと、その効果を比較するためエチレンオキシド平均付加モル数 1.8、窒素含有率 1.8 重量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースを用いて表 8 の比較品 (C) に示した組成のボディソープを調整した。表 8 中の (C) の (11) を 60 に加熱し、(2) を撈拌しながら加え溶解させ、溶解を確認した後、50～60 で (3)～(7) を撈拌しながら加えて均一とし、更に 30～40 で (8)～(10) を同様に撈拌しながら加え均一に混合した。こうして表 8 の (C) に示した組成のボディソープを調整し、比較品 8 とした。実施例 11 と同様に、使用時の泡の量及び質、すすぎ易さ、すすぎ後のつっぱり感及びぬめり感、乾いた後のつっぱり感

、ベタつき感、しっとり感を標準品と比較した。この結果を表 1 1 中に示した。

【 0 0 8 3 】

【表 9】

表 9 評価項目 (使用時)

	評	価	項	目
点数	泡の量		泡の質	
+ 2	多い		良い	
+ 1	やや多い		やや良い	
0	同等		同等	
- 1	やや少ない		やや悪い	
- 2	少ない		悪い	

	評	価	項	目
点数	すすぎ易さ	すすぎ後の つっぱり感	すすぎ後の ぬめり感	
+ 2	良い	少ない	少ない	
+ 1	やや良い	やや少ない	やや少ない	
0	同等	同等	同等	
- 1	やや悪い	やや多い	やや多い	
- 2	悪い	多い	多い	

10

20

【 0 0 8 4 】

【表 1 0】

表 1 0 評価項目 (使用後)

評 価 項 目			
点数	乾いた後の つっぱり感	乾いた後の ベタつき感	乾いた後の しっとり感
+ 2	少ない	サラサラ	しっとり
+ 1	やや少ない	ややサラサラ	ややしっとり
0	同等	同等	同等
- 1	やや多い	ややベタつく	ややカサつく
- 2	多い	ベタつく	カサつく

30

【 0 0 8 5 】

比較例 6

比較例 5 のボディソープ処方と同様に、塩化ジアリルジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体について処方を組み、比較品 9 とし評価を行った。この結果を表 1 1 中に示した。

【 0 0 8 6 】

【表 1 1】

表 1 1 ボディソープ性能 評価結果

		本発明品の処方								比較品	
		17	18	19	20	21	22	23	24	8	9
使用時	泡の量	10	13	13	12	13	12	12	10	10	13
	泡の質	11	13	13	12	13	11	12	11	10	11
	すすぎ易さ	9	9	8	8	8	10	9	8	-1	8
	すすぎ後のつっぱり感	10	13	12	12	13	10	12	11	10	9
	すすぎ後のぬめり感	10	8	9	8	8	11	8	9	-5	5
使用後	乾いた後のつっぱり感	9	14	13	14	14	10	13	12	7	8
	乾いた後のベタつき感	9	11	11	10	10	12	10	10	-3	-1
	乾いた後のしっとり感	10	11	10	11	12	9	11	9	9	8

40

【 0 0 8 7 】

50

表 1 1 の結果より、アミノ酸変性水溶性高分子の有機酸及び／または無機酸中和物であるアミノ酸変性カチオン化ポリマーによりボディソープの性能が改善される事がわかる。

【 0 0 8 8 】

また、本発明のアミノ酸変性カチオン化ポリマーは、カチオン変性ヒドロキシエチルセルロースよりすすぎ後のぬめり感が無く、乾いた後でのつっぱり感を低減し、ベタつかずにサラサラした感触を与えることがわかった。さらに、塩化ジアリルジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体との比較ではつっぱり感が改善され、ベタつかずにサラサラした感触を与えることがわかった。

【 0 0 8 9 】

【 発明の効果 】

本発明のアミノ酸変性水溶性高分子を酸により中和したアミノ酸変性カチオン化ポリマーは、シャンプー、リンス等の頭髮用化粧料に配合することでアミノ酸誘導体の毛髪に対する適度な吸着作用を持ちかつ、すすぎ時に落ちることなく、また従来のカチオン性ポリマーのもつ、乾燥時のベタつき感やゴワツキ感を改善し、すすぎ時の滑らかな指通りを与えると共に、乾燥後に柔らかでサラサラな仕上がり感を与え、ボディソープ等の皮膚化粧料に配合した場合には、つっぱり感のないサラとした感触を与える。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
A 6 1 Q 5/12 (2006.01) A 6 1 Q 5/12
A 6 1 Q 19/10 (2006.01) A 6 1 Q 19/10

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 0 3 6 4 4 1 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 5 8 2 0 3 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 3 5 7 4 3 (J P , A)
岸部正行・隅田卓・角田和成, ' アミノ酸を側鎖とするビニルモノマーの合成とその応用 ', 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 2 0 0 0 年, (平成 1 1 年版), p.84

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 8/00- 8/50
CA(STN)
REGISTRY(STN)