総 説

毛髪コンディショニング剤用 ポリマー

別府 耕次・小宮 薫

旭電化工業株式会社 研究開発本部油剤開発研究所
(〒116 東京都荒川区東尾久 8-4-1)

Polymers for Hair Conditioning Agents

Kohji BEPPU and Kaoru KOMIYA

Organic Chemicals Development Laboratory,

R & D Division, Asahi Denka Kogyo K.K.

(8-4-1, Higashi-ogu, Arakawa-ku, Tokyo, 〒116)

Many different polymers are used in the cosmetic industry and many new ones have been developed through application of new synthetic technology.

Polymer applications include thickeners emulsifiers, moisturizing agents, and conditioning agents, owing to properties such as surface activity, gelling and rheology.

The reasons why the structures and features of the polymers make them suitable for use as hair conditioning agents are discussed along with trends in the development of new hair conditioning agents. New polymers with multifunctions should find increasing application as hair conditioning agents, in the future.

1 はじめに

香粧品に使用されているポリマーの種類は、天然ポリマーから合成ポリマーまで多種にわたっている。たとえば、増粘剤としてアラビアゴム、トラガント、カラギナン、キサンタンガム、ゼラチン、硫酸コンドロイチン=ナトリウム等の天然ポリマー、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、コメデンプン、コムギデンプン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコール等の半合成ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等の合成ポリマーが使用され、乳化剤としてはカゼイン、エラスチン等のタンパク質、糖タンパク、アルギン酸塩等の天然多糖類、セルロース誘導体のような天然ポリマーやポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体等の合成ポリマーが使用されている。また、これらのポリマーは増粘剤、乳化剤としての

機能の他に結合剤、保湿剤、コンディショニング剤等として香粧品の用途に幅広く使用されている。

この中でコンディショニング剤は、シャンプー、リンス、トリートメント等の市場の大きい製品群に欠くことのできない成分である。これら製品群は最近若者層における毛髪の漂白、染色、シャンプー回数の増大により、リンス効果のあるシャンプーが開発され急速に需要が拡大した。それに伴い、シャンプー、リンス等の処方が見直されると共にコンディショニング剤の開発も盛んになってきている。

ここではコンディショニング剤、特に毛髪コンディショニング剤用ポリマーの近年の開発および応用について述べたい。

2 コンディショニング剤の種類

コンディショニング剤は大きく分類してカチオン界面活性剤、カチオン性ポリマーやシリコーン誘導体、タンパク質誘導体等がある。

カチオン界面活性剤は毛髪を柔軟にし、くし(櫛)通りを良くする効果があるためリンスやトリートメントの主成分として使用され、その主構造は長鎖アルキル第四級

連絡者：別府耕次

Table-1 Cationic polymers for cosmetics.

Natural and modified natural polymers	
1) Cationic cellulose	
• Copolymer of hydroxyethylcellulose and diallyldimethylammonium chloride	(Polyquaternium- 4)
• Polymeric quaternary ammonium salt of hydroxyethylcellulose and a trimethylammonium substituted epoxide	(Polyquaternium-10)
2) Cationic guar gum	
• Guar hydroxypropyltrimethylammonium chloride	
Synthetic Polymers	
1) Adipic acid/dimethylaminohydroxypropyldiethylenetriamine copolymer	
2) Adipic acid/epoxypropyldiethylenetriamine copolymer	
3) Poly(methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride)	
4) Copolymer of acrylamide and β -methacryloyloxyethyltrimethylammonium methosulfate	(Polyquaternium- 5)
5) Polymer of diallyldimethylammonium chloride	(Polyquaternium- 6)
6) Copolymer of acrylamide and diallyldimethylammonium chloride	(Polyquaternium- 7)
7) Methyl and octadecyl dimethylaminoethyl methacrylate quaternized with dimethyl sulfate	(Polyquaternium- 8)
8) Poly(dimethylaminoethyl methacrylate)quaternized with methyl bromide	(Polyquaternium- 9)
9) Quaternized poly(vinylpyrrolidone/dimethylaminoethyl methacrylate)	(Polyquaternium-11)
10) Quaternized poly(ethyl methacrylate/abietyl methacrylate/diethylaminoethyl methacrylate)	(Polyquaternium-12)
11) Quaternized poly(ethyl methacrylate/oleyl methacrylate/diethylaminoethyl methacrylate)	(Polyquaternium-13)
12) Copolymer of acrylamide and ethylmethacryloyloxytrimethylammonium chloride	(Polyquaternium-15)
13) Copolymer of poly(vinylpyrrolidone and methoimidazolinium chloride)	(Polyquaternium-16)
14) Diethylmethylpoly(oxypropylene)ammonium chloride	

アンモニウム塩である。しかし、シャンプーのコンディショニング剤として用いる場合は、シャンプーの主基材として使用されるアニオン界面活性剤とコンプレックスを生じ、沈殿したり洗浄性や泡立ちを悪くするため、アニオン界面活性剤に両性界面活性剤や非イオン界面活性剤等を加えることによってアニオン界面活性剤との相溶性を高める等の手段がとられる。

タンパク質誘導体等には過加水分解タンパクやアシル化コラーゲン等があるが、これらは主に毛髪保護剤として効果が顕著である¹⁾。

カチオン性ポリマーには毛髪をしなやかにし、しっとり感をあたえる効果がある。カチオン性ポリマーはその代表的な種類を Table-1 に示したように天然物由来ポリマーと合成ポリマーがある。カチオン性ポリマーをシャンプーのコンディショニング剤として用いる場合は、アニオン界面活性剤との相溶性が悪いため、シャン

プーの主基材に両性界面活性剤や非イオン界面活性剤を用いる等の方法によりシャンプー中に可溶化または分散させて用いる。カチオン性ポリマーがコンディショニングシャンプーにおいてコンディショニング性を発揮する原理は、シャンプー中では可溶化あるいは分散状態で存在しているが、洗髪、すすぎ時に水で希釈されることによりその状態が壊れコンプレックスとして析出し、毛髪に物理的、化学的に吸着すると考えられている²⁾。

シリコーンは毛髪にすべりやつや(艶)をあたえる優れた効果を有しており、カチオン性ポリマーとは異なる感触を与えることから、その誘導体として水溶性シリコーン、シリコーン乳化物、有機性シリコーンが開発され、コンディショニング剤として用いられている。

この中でカチオン性ポリマーとシリコーン誘導体のポリマー型コンディショニング剤は近年、高分子合成技術の発展に伴い新しい機能を付与したポリマーの合成が可

能となっており、新しいコンディショニング剤用ポリマーの研究開発が盛んに行われている。

以下にコンディショニング剤用ポリマーとして使用されているカチオン性ポリマーとシリコン誘導体についてその構造と特徴について述べる。

3 カチオン性ポリマーの種類と構造

3.1 天然系カチオン性ポリマー

天然系カチオン性ポリマーの最大の特徴は経口毒性、皮膚刺激性といった安全性の面ですぐれていることにある。その代表的なものにカチオン化セルロースおよびカチオン化グアーガムがある。

a) カチオン化セルロース

Fig.-1にその構造と合成方法について示す。カチオン化セルロースはグリシジルトリメチルアンモニウムクロリドによりヒドロキシエチルセルロースを部分的に第四級化して合成される。主成分は無水グルコース単位当たりオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) を 1.6~1.8 mol, 第四級窒素基 (N) を 0.3~0.4 mol 含有している。

カチオン化セルロースの特徴としては、毛髪をしっとりなめらかにし、まとめやすくするコンディショニング効果、くし通りが良くなり、ブラッシングによる毛髪表

Fig.-1 Structure of cationic cellulose.

Fig.-2 Structure of cationic guar gum.

面の損傷を防止する毛髪表面の保護効果、ブラッシングによる静電気の発生を減少させる帯電防止効果の他に、シャンプーの泡立ちを良くする効果等がある^{3)~5)}。

b) カチオン化グアーガム

カチオン化グアーガムは D-ガラクトースと D-マンノースの構成比が 1 : 2 で構成されているガラクトマンナンを原料とし、これにカチオン化剤を反応させて得られる。その構造を Fig.-2 に示す。

カチオン化グアーガムは原料の特徴を残し、セルロース誘導体等に比較して高い粘度を示すため、増粘性効果もある⁶⁾。

3.2 合成系カチオン性ポリマー

合成系カチオン性ポリマーの特徴は、カチオン基一個当たりの分子量が天然系ポリマーに比べ小さいため、少量で高いコンディショニング効果を得ることが期待できることにある。また、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体等の様にカチオン性モノマーと非イオン性モノマーの比率を変えることにより所望のポリマーを容易に得ることもできる。これら合成系カチオン性ポリマーの代表的な構造および特徴について示す。

a) アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミン共重合体

構造を Fig.-3 に示す。特徴はほとんどのアニオン界

Fig.-3 Structure of adipic acid/dimethylaminohydroxypropyl-diethylenetriamine copolymer.

Fig.-4 Structure of adipic acid/epoxypolypropyl-diethylenetriamine copolymer.

Fig.-5 Structure of poly(methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride).

Fig.-6 Structure of polymer of diallyldimethylammonium chloride.

Fig.-7 Structure of copolymer of acrylamide and diallyldimethyl ammonium chloride.

面活性剤と配合でき、刺激性が少ない⁷⁾。

b) アジピン酸/エポキシプロピルジエチレントリアミン共重合体

構造を Fig.-4 に示す。特徴は毛髪への定着性が良好である⁷⁾。

c) ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム=クロリド

構造を Fig.-5 に示す。特徴は毛髪に柔らかで滑らかな感触を与える⁷⁾。

d) ポリジアリルジメチルアンモニウム=クロリド

構造を Fig.-6 に示す。特徴はコンディショニング性および保湿性にすぐれる^{4), 5), 7)}。

e) アクリルアミド/ジアリルジメチルアンモニウム=クロリド共重合体

構造を Fig.-7 に示す。特徴はすぐれたコンディショ

Fig.-8 Structure of copolymer of acrylamide and methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride.

Fig.-9 Structure of copolymer of vinylpyrrolidone and vinylimidazolium chloride.

Fig.-10 Structure of diethylmethylpoly(oxypropylene)ammonium chloride.

ニング性と保湿性を有している^{4), 5), 7)}。

f) アクリルアミド/メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム=クロリド共重合物

構造を Fig.-8 に示す。特徴は毛髪の湿時および乾燥時の整髪性、くし通りの改善、泡立ちが良好である⁸⁾。

g) ビニルピロリドン/ビニルイミダゾリニウム=メチルクロリド共重合体

構造を Fig.-9 に示す。特徴は毛髪導電性良好で広範囲の pH にて使用可能である^{1), 7)}。

h) ジエチルメチルポリ(オキシプロピレン)アンモニウム=クロリド

構造を Fig.-10 に示す。特徴は刺激性が少なく、アニオン界面活性剤との相容性にすぐれる。

これら合成系カチオン性ポリマーの内、弊社にて製品化している、

d) ポリ(ジアリルジメチルアンモニウム=クロリド)

e) アクリルアミド/ジアリルジメチルアンモニウム=クロリド共重合体

Table-2 Properties of Adekacatioace PD-50.

Activity (%)	pH	Color (APHA)	Viscosity (cP)
40	6.1	30	10,000

h) ジエチルメチルポリ(オキシプロピレン)アンモニウム=クロリド

についてさらに詳しく説明する。

3・2・1 ポリ(ジアリルジメチルアンモニウム=クロリド)

ジアリルジメチルアンモニウム=クロリドのホモポリマーであるこのポリマーは、第四級塩素基一個当たりの分子量が約162と小さく、少量でも高いコンディショニング効果が期待できる。またシャンプーの泡立ちが良好で、なおかつきめ細かい泡を形成する効果がある。

Table-2 にポリ(ジアリルジメチルアンモニウム=クロリド)であるアデカチオエース PD-50の物性例と**Fig.-11** にやし油アルキルベタインに配合したときのロスマイルズ法による泡立ち試験を示す。

このポリマーは高い洗浄力を有するアニオン界面活性剤やイミダゾリン両性界面活性剤には溶解しない欠点がある。そこで、優れたコンディショニング効果を有するこのポリマーを、これらの界面活性剤に溶解させる研究開発が行われている。その一つに、特定のベタイン系界面活性剤と特定の界面活性剤との組み合わせにより、ア

Table-3 Example of recipe of shampoo.

Ingredient	Content (%)
Triethanolamine dodecyl poly(oxyethylene)sulfate (3 EO)	8
Lauramidepropylbetaine	8
Lauroyl diethanolamide	5
Adekacatioace PD-50	1.0
Perfume, coloring agent	As required
Water	Balance

Table-4 Solubility of copolymer of acrylamide (AAm) and dimethyl and diallyl-dimethylammonium chloride (DM) with anionic surfactant.

DM/AAm (wt%)	Penetrating power*
100/ 0	0.00
70/30	0.00
60/40	0.01
50/50	0.20
40/60	0.98
30/70	0.99

Penetrating power of 25 % sodium dodecylpoly(oxyethylene)sulfate (3 EO) [99.5 wt%] with copolymer [0.5 wt%], Blank=1.00

ニオン界面活性剤やイミダゾリン両性界面活性剤への溶解が可能となることが報告されている。これはまたすすぎ時のコンプレックスの析出性が良好でコンディショニング効果に優れた洗浄剤組成物となる⁹⁾。その処方例を**Table-3**に示す。

3・2・2 アクリルアミド/ジアリルジメチルアンモニウム=クロリド共重合体

このポリマーは、ジアリルジメチルアンモニウム=モノマーにアクリルアミドモノマーを共重合させたものであり、非イオン性のアクリルアミドを任意に共重合させることにより所望のカチオン性の性質を調整でき、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウム=クロリド)の欠点であったアニオン界面活性剤との溶解性を改善できる所に特徴がある。

Table-4 にジアリルジメチルアンモニウム=クロリドとアクリルアミドのモノマー比を変えて共重合させ、アニオン界面活性剤〔硫酸ドデシルポリ(オキシエチレン)=ナトリウム:3 EO〕と配合した時の溶解性データを示す。製品としてはアデカチオエース PDA-245 をはじめ各種品揃えされている。

Table-4 より、アクリルアミドの重量比が50 wt%以上において、アニオン界面活性剤との溶解性が向上し

Fig.-11 Foaming test of Adekacatioace PD-50 (0.5 % solution at 40°C by Ross-Miles method)

Table-5 Properties of Adekacol CC.

	Adekacol CC-9	Adekacol CC-36	Adekacol CC-42
Apearance (25°C)	Clear liquid	Clear liquid	Clear liquid
Activity (%)	>98	>98	>98
Specific gravity (25°C)	1.01	1.01	1.01
pH	6~8	6~8	6~8
Molecular weight	600	1,600	2,500

Table-6 Stability of Adekacol CC with anionic surfactant.

(○ : stable, × : separated)

	Adekacol CC-9			Adekacol CC-36			Adekacol CC-42		
Content x %	3%	6%	9%	3%	6%	9%	3%	6%	9%
40°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0°C	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Recipe : Sodium dodecylpoly(oxyethylene)sulfate (activity) 10 % Adekacol CC x % Water Balanc									
Condition : 7 d at 40°C and 0°C									

ていることがわかる。

3・2・3 ジエチルメチルポリ(オキシプロピレン)アンモニウム=クロリド

構造は Fig.-10 に示した様に、ポリオキシプロピレン鎖を親油基とする第四級アンモニウム塩型ポリマーで

ある。その物性例を Table-5 に示す。

特徴としては、

- (1) 眼や皮膚に対する刺激性が低く、安全性が高い。
- (2) アニオン界面活性剤との相溶性が良好である。
- (3) 帯電防止性に優れている。

等がある。

Table-6 にアニオン界面活性剤〔硫酸アルキルポリ(オキシエチレン)=ナトリウム〕との配合系における安定性データを示すように、アニオン界面活性剤との相溶性は分子量に関係なく良好である。

安全性については、アデカール CC-9, CC-36, CC-42 の 1 % 水溶液は、ウサギの眼に対するドレーズ法の試験で刺激性を示さない。タンパク質変性作用¹⁰⁾においては代表的な低刺激性界面活性剤であるベタイン型の両性界面活性剤と同程度であり、皮膚刺激性は弱いことが推定される (Table-7)。

4 シリコン誘導体ポリマー

シリコン誘導体ポリマーの特徴は従来のシリコンのシャンプーの泡立ちや洗浄性に悪影響を与えるといった欠点を改良したものである。その代表的な構造と特徴を以下に示す。

a) ポリエーテル変性シリコン

構造を Fig.-12 に示す。特徴としては泡立ち良好でアニオン界面活性剤の眼刺激性を軽減する。

b) アミノ変性シリコン

構造を Fig.-13 に示す。特徴としては、滑らかさ、つや、くし通りが良好等である。

Table-7 Percent denaturation and composition of surfactants for detergents.

Composition	A	B
Protein ovalbumin	0.0225 %	0.0225 %
Test substance	0.6 %	0.2 %
Anionic surfactant*	—	0.4 %
Percent denaturation (%)		
Test substance	A	B
Adekacol CC- 9	5	45
36	—	26
42	—	24
Lauramidepropylbetaine	16	32
Dodecyldimethylbetaine	58	22
Dodecylimidazoliumbetaine	4	52
Blank(only anionic surfactant)	0	100

Anionic surfactant : 25 % sodium dodecylpoly(oxyethylene)sulfate (3 EO)

Fig.-12 Structure of polysiloxane polyether copolymer.

Fig.-13 Structure of silicone polymer end-blocked with amino functional groups.

5 最近の特許による開発例

最近の公開特許（平成 4～6 年）より、シャンプー、リンスに限定して使用されているポリマーの状況をまとめた (Table-8)。

近年の傾向としてコンディショニング効果とスタイリング効果の両方を向上させる処方およびポリマーの開発が多くみられる。その中で特徴的な幾つかの例を以下に示す。

5.1 シリコン共重合体

シリコンは毛髪に優れたはっ水性、滑り性を与える反面他の基剤との相溶性が悪くスタイリング効果の低下

Table-8 Patents of polymers for shampoos and rinses.

Cationic cellulose	9
Cationic silicone	14
Copolymer of diallyldimethylammonium chloride	7
Poly(vinylpyrrolidone)	4
Poly(ethyleneimine)	10
Acrylic polymer	3
Cationic guar gum	2

や手触り感において油っぽいという欠点があった。それを改良するためシリコンマクロモノマーと種々の親水性モノマー、疎水性モノマーとを共重合することが行われている。これらは、毛髪に優れた光沢、艶、滑らかな感触を与え、更にはセット性等のスタイリング効果と、柔軟性やくし通り性等のコンディショニング効果を与えることを特徴としている (Table-9)。

5.2 シリコンとカチオン性ポリマーの配合

シリコン共重合体と同様に、シリコンとカチオン性ポリマーを配合することにより、シリコンの特性とカチオン性ポリマーの特性を併せ持つことを特徴としている (Table-10)。

5.3 両性モノマー/カチオンモノマーおよびアニオン性モノマー共重合体

くし通り性および感触性良好等のコンディショニング性を有すると共にアニオン界面活性剤との相溶性を改良

Table-10 Patents of silicone polymer with cationic polymer.

Jpn. Kokai	Structure
'93-65217	Polydimethylsiloxane and diallyldimethylammonium chloride
'93-179297	Silicone and copolymer of diallyldimethylammonium chloride and anionic monomer

Table-11 Patents of copolymer of amphoteric, cationic and anionic monomer.

Jpn. Kokai	Structure
'93-246828	Polymer of <i>N</i> -alkylacrylamide, <i>N</i> -vinylpyrrolidinone, diallyldimethylammonium chloride, diallylamine, acrylic acid and vinyl acetate.
'94-107526	Polymer of acrylamide, diallyldimethylammonium chloride, acrylic acid and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid

Table-9 Patents of copolymer of silicone.

Jpn. Kokai	Structure
'92-175318	$\text{X}-(\text{CH}_2)_m(\text{SiO})_n\text{Si}-\text{R}$ X : radical polymeric function
'92-360812	R : methyl, phenyl, etc.
'92-359912～4	$m=1\sim10$ $n=5\sim150$
'93-924	$\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_3$ $n=1\sim300$ $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$

したことを特徴としている (Table-11)。

6 今後のコンディショニング剤用ポリマーについて

最近の特許にみられる様に今後のコンディショニング剤に要求される機能はコンディショニング効果のみならず、スタイリング性を兼ね備えたものであろう。そのために従来のポリマーで成しえなかった機能を持たせた新規モノマーの開発や、安全性はもとより環境への影響の少ない生分解性のポリマー等の新規基材の開発が必要であると思われる。

〔平成7年(1995年)1月18日受理〕

文 献

- 1) 刈米孝雄, 洗淨設計, 1987 (34), 74
- 2) E. D. Goddard, R. B. Hannan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 561 (1977)
- 3) 柳川琢磨, 橋本 茂, *Fragrance J.*, 1978 (31), 77
- 4) B. Idson, W. Lee, *Cosmetics & Toiletries*, 98 (10), 41 (1983)
- 5) A. L. L. Hunting, *Cosmetics & Toiletries*, 99 (6), 57 (1984)
- 6) 堀江和生, *Fragrance J.*, 21 (12), 69 (1993)
- 7) R. Y. Lochhead, *Cosmetics & Toiletries*, 103 (12), 23 (1988)
- 8) 刈米孝雄, 油脂, 47 (10), 61 (1994)
- 9) 鈴木康夫, 小林誉宜, 矢作和行, 公開特許, 平 4-108, 724
- 10) 宮澤 清, 小川正孝, 光井武夫, 粧技誌, 18 (2), 96 (1984)