ヘアーラッカー粘結剤の高温・高湿下の性質

The properties of the hair spray resins.

三 上 正 勝

Masakatsu MIKAMI

Experiments are conducted to obtain the comparative performance data at high temperature and humidity on some commercial hair spray resins. The quantitative evaluation of the hair-setting ability of the resin was made by "Curl Retention Test", whereas the stickiness of the resin was measured by using a Sward Rocker Hardness Meter. It was found that the test results were affected by the type of the resin as well as the kind of the neutralizer used.

1. 緒 言

今日までに、ヘアーラッカーの粘結性成分として、それぞれ特徴をもった多くの天然、あるいは合成樹脂が開発され実用されるにおよんできたが、それらの性質を適確にとらえてその特徴を明らかにした報告は少なく、したがって、粘結剤の性質の判定は経験的な触感による方法、およびモニターなどによる使用テストが主たる手段となっているため、素材の不均一さ、試験の煩雑さ、条件設定のむづかしさ、などの点で研究活動のうえで大きな支障となっている。一方整髪剤の分野において大きな役割を占めるヘアーラッカーは、その理想とする性状、すなわち、自然なセットの仕上がりやセットしたカールの保持力の持続性、とくに高温・高湿下での挙動を、その性能の中で求める傾向にある。

われわれは、ヘアーラッカーの粘結性樹脂成分として、ビニル系単量体、なかでも変性アクリル系樹脂の応用開発に従事してきたが、その際に行なった性能試験の方法である、カールリテンションおよびスオードロッカーテストの内容と結果について、ここに報告する。

2. 実験および結果

本報告に述べるテストは、いずれもエアゾールとしたものを試料とし、また入手した比較対象とする市販エアゾールに関しては、実験の均一性を期するため、エアゾールから同一のバルブを有するエアゾール缶へ、内容物に移したものを試料として用いた。またわれわれが開発

Table-1 試作樹脂によるエアゾール処方

原 料	試 料	53A-1	53A-2	53B-1	53B-2
試作 Resin	53A	3.0%	4.0%		
"	53B			3.0%	4.0%
香 料		0.3	0.3	0.3	0.3
無 水 エ タ ノール		96.7	95.7	96.7	95.7
フロンF11/F12の組成		50/50	50/50	50/50	50/50
原液/ガスの割合		40/60	40/60	40/60	40/60

したアクリル系樹脂に関しては、Table-1のようなエアゾールを作成し試料とした。

なお、試作のエアゾール処方に述べているアクリル系樹脂は、Fig. 1のような構造を持ち、53Aの場合は存在するカルボキシル基を2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP) にて、53Bの場合は2-アミノ-2-メチル-1-3-プロパンジオール (AMPD) にて中和したものである。

R₁, R₂: C₁₋₁₈ の直鎖の脂肪族アルコール

R₂: 2-メチル-1-プロパノール或いは 2-メチル-1-3-プロパンジオール

Fig.-1 アクリル系樹脂の構造

2・1 カールリテンションテスト^{1,2)}

2・1・1 試験方法

パーマメントなどの毛髪に対する処理の未経験の女性の毛髪で、くせのない部分の長さが約23 cmのものを、約2 g分束ねて試験用毛髪(試験片)とする。つぎに、その試験片をよくシャンプーし、蒸留水にてすすぎ風乾しておく。試験片の下端に10 gのクリップをとりつけて

スプレーしたとき、試験片がとび散らないようにして、毎分30回転するモーターに接続する。そして試験片を回転させながら、約15 cmの距離から試料エアゾールを10秒間スプレーし、直ちに指で付着した液滴をならして、直径1.2 cmの樹脂製ロッドに巻きクリップする。これを55~60℃にて30分間乾燥し、デシケーターに入れて冷やしてから、Fig. 2のごとく、ら線状にほどいて、垂直に立てたガラス板(0.5 cm 毎に目盛をほどこしたもの)に取り付け、38~40℃95%RHに調湿した部屋に放置して、30分間隔で試験片の毛先の位置を10時間にわたって記録する。なお、カールリテンション値は次の式にて計算する。

$$\text{カールリテンション値(\%)} = \frac{L - L_t}{L - L_0} \times 100$$

L : 試験片を十分に伸ばしたときの長さ ($L=23$)。

L_0 : 試験片を調湿条件のもとにおく前のカール先端の位置。

Fig. 2 カールした試験片を測定用ガラス板に取り付けたときの状態

Fig. 2 高湿調湿時のカールリテンション

L_t : 調湿条件のもとに一定時間放置されたときのカール先端の位置。

ヘアースプレー A, R, W はいずれも米国製品であり、53A-1, 53A-2, 53B-1, 53B-2は先ほどのTable-1の内容を持つものである。この実験に際して、スプレーされた樹脂粘結剤の毛髪に対する付着量を確認するために、試験片を60℃に保った乾燥器に2時間乾燥後、デシケーターに入れ、24時間経過したものを試料として、カールリテンションの試料のつくり方に準じて樹脂分を付着、次の式にて、付着率を求めた。

$$\begin{aligned} \text{付着率(\%)} &= \frac{\text{付着後の試験片の重量(g)} - \text{試験片の重量(g)}}{\text{試験片の重量(g)}} \\ &\times 100 \end{aligned}$$

この結果、付着率は53A-1, 53B-1, W, R, Aから噴霧される量としては約2.5% (0.05 g)であり、53A-2, 53B-2は約1.8% (0.036 g)となる。

Wはカールリテンションで、高温・高湿環境のもとで、強いカール保持力を維持しているが、この中に含まれている樹脂成分が形成するフィルムの水溶性は、ほとんどなく、シャンプーによる洗髪後も、完全に脱落しないものである。われわれは、試料ヘアースプレーとして、米国産の7品種について試験を行なったが、Fig. 3に示したW, R, Aは現代のヘアースプレーの傾向を端的に物語っている。すなわち、Wは非常に耐湿性の強いもので、他方では洗髪あるいはこれに基づくフィーリングを軽視したものでヘアースプレー粘結剤として、漸新的な要素を抱合したものであり、Rは現在主流となっているセット力の強い耐湿性にめぐるカールを与え、十分洗髪性をもったものでフィーリング的にもすぐれたもの、Aはやや性能的にとり残されつつあるものなどである。

2.2 スオードロッカーテスト^{3,5)}

2.2.1 試験方法

水平に保ったミガキ板ガラスの上に、Table-1のエアゾールおよび市場より入手した試験用エアゾールを均一に表面に凸凹が生じないように噴霧して、風などで表面がなめらかさを失なわないように注意深く保ち、30分間自然乾燥する。その後、60℃にて30分間乾燥器中で乾燥してから、20℃・65%RH, 23℃・90%RH, 60℃の条件下で、JIS K-5400に準じてスオードロッカーを用いて測定する。

2.2.2 結果

なお、スオードロッカー値は、標準ミガキ板ガラス板にて50となるよう調整したものである。

Table-2 スオードロッカー値

試料	測定条件		
	20°C, 65%RH	23°C, 90%RH	60°C
R	4	4	3
A	14	2	6
W	12	11	10
S (Unscnt)	25	21	20
S (Extra Hold)	7	3	7
V (Hard)	24	9	17
V (Hard-to-Hold)	25	12	18
A-1 (Hard)	23	14	16
A-2 (Super Hard)	24	16	20
B-1 (Standard)	16	5	5
B-2 (Strong)	18	16	20
53A-1	24	17	20
53A-1	25	19	21
53B-2	25	17	21
53B-2	25	19	21

本試験において表われた結果が示す樹脂の性質は、フィルムの硬さ、粘着性、みかけの乾燥性、吸湿性、フィルムの連続性（フィルムの均一透明性につながる）添加剤の影響などが混合されたものと考えられる。したがって、20°C・65%RH のような条件で高い値を示しても、温度や湿度が上昇すると極端に値が低下するものがあり、旧来のヘアースプレー粘結剤として開発された樹脂のなかにはこの傾向が著しい。このことは粘結剤が形成するフィルムが連続しない脆弱なものである場合、あるいは樹脂を構成する単量体の吸湿性が大きい場合が原因している。また、Table-1 に示した試作の樹脂および市場のもの2・3品種の樹脂が高温・高湿での強い性質を示しているが、これらに共通する点については総括の項で述べることにする。さらに添加剤との関連性についても検討したが、その種類により可塑性を増やし粘着性につながる傾向にあるものや、各条件下において低い値を示すもの、すなわち耐湿性を向上させるものも見受けられこれらを応用することによって、ヘアースプレーの性能をある点まで改良することはできるが、この件に関しては主題と異なるので、別の機会に報告したい。

3. 考 察

近年のヘアースプレーの傾向として、Humidity Proof Wind Proof, Hard to Hold without stiffness といったことがいわれているが、このたびの実験において、樹脂の性質およびヘアースプレーの処方に、このような意図を持ったものが多く見られる。われわれが行なった実験の結果から考えると、樹脂フィルムの硬さとセットの硬さは必ずしも質（毛髪の表面での拡がり具合）、添加

Fig. 4 高温高湿時のカールリテンション

剤、エアゾール製品の組成などによって、フレーキング性の減少、ごわごわした不自然さの改善、粘着性の低下が可能となる。それでは今回の実験において、樹脂の本質が示す傾向について、構造との関係から述べる。

なお、本テストに供した樹脂は Table-3 に示すとき組成のものである。

Table-3 と表中の物質のカールリテンション (Fig-4) より考えられることは、その構成成分の中に、塩基性物質で中和できるフリーなカルボキシル基を持っているものが、そうでないものに比べて、カール保持力にすぐれているということである。また、フリーのカルボキシル基を有するものの中で、(1)は共重合しているアクリル酸あるいはメタアクリル酸エステルの親油基、(2)は共重合しているビニルエーテルおよびカルボキシル基のアルキルエステル化物、(3)は共重合しているビニルエステル基、(4)は共重合しているビニルピロリドンおよびビニルエステル基といったように組合わされているカルボキシル

Fig. 5 中和剤および中和率によるカールリテンションの変化

Table-3 樹脂の構造別分類

No.	構 造 式	中 和 剤	中 和 率
(1)	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \\ \cdots\cdots\text{CH}_2 & -\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2-\cdots\cdots \\ & & & & & & \\ & \text{COOR}_1 & & \text{COONH}_2\text{R}_2 & \text{COOR}_3 & \text{COONH}_2\text{R}_2 & \end{array}$	2-アミノ-2-メチル 1,3-プロパンジオール (AMPD)	70モル% (酸価: 134)
(2)	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{COOR} & & \text{COONH}_2\text{R} & & \\ & & & & & & \\ \cdots\cdots\text{CH}_2 & -\text{CH}- & \text{CH}- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \cdots\cdots \\ & & & & & & \\ & \text{COCH}_3 & & & & \text{COCH}_3 & \end{array}$	AMPD	20モル% (酸価: 270)
(3)	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & \\ & & & & & & \\ \cdots\cdots\text{CH}_2 & -\text{CH}- & \text{CH}- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \cdots\cdots \\ & & & & & & \\ & \text{OCOCH}_3 & & \text{COONH}_2\text{R} & & \text{OCOCH}_3 & \end{array}$	AMPD	55モル% (酸価: 67)
(4)	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & \\ & & & & & & \\ \cdots\cdots\text{CH}_2 & -\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2-\cdots\cdots \\ & & & & & & \\ & \text{COOR}_1 & & \text{COOR}_3 & & \text{COONH}_2\text{R}_2 & \\ & & & & & \text{N} & \\ & & & & & / \quad \backslash & \\ & & & & & \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} & \\ & & & & & & \\ & & & & & \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 & \end{array}$	AMPD	55モル% (酸価: 80)
(5)	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{OCOCH}_3 & & \text{OCOCH}_3 & & \\ & & & & & & \\ \cdots\cdots\text{CH}_2 & -\text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \cdots\cdots \\ & & & & & & \\ & & & \text{N} & & & \\ & & & / \quad \backslash & & & \\ & & & \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} & & & \\ & & & & & & \\ & & & \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 & & & \end{array}$	—	—

Table-4 試作樹脂の内容

No.	樹脂の組成	中 和 剤	中和率	洗 髪 性
1	アクリル系共重合体	2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)	60%	△フィルムの水溶性の限界
2	"	"	70	○よく溶解する
3	"	"	75	○ "
4	"	"	80	○ "
5	アクリル系共重合体	2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジ オール (AMPD)	60%	×ほとんど脱落しない
6	"	"	70	○よく溶解する
7	"	"	75	○ "
8	"	"	80	○ "
9	アクリル系共重合体	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジ オール (AEPD)	60%	×ほとんど脱落しない
10	"	"	70	△フィルムの水溶性の限界
11	"	"	75	○よく溶解する
12	"	"	80	○ "

Table-5 中和剤および中和率の変化によるスオードロッカーの変化

条 件 No.	ス オ ー ド ロ ッ カ ー 値		
	20°C, 65% RH	23°C, 90% RH	60°C
1	26	24	25
2	25	20	23
3	24	16	20
4	21	13	17
5	26	25	24
6	26	24	22
7	25	20	21
8	23	17	19
9	23	21	22
10	20	19	20
11	18	17	16
12	16	15	14

基以外の単量体の疎水性を比べてみると、その差が樹脂フィルム耐湿性に大いに関係があるといえる。つぎにもう一つの要素である中和剤の差と中和率について、われわれが試作した樹脂について述べる。実験に用いた樹脂の内容は Table-4 に示したごとくである。

また、Table-4 に示した組成の樹脂が示すカールリテンションおよびスオードロッカーは Fig.-5, Table-5 に示す。

中和剤や中和率の関係は、樹脂の構成モノマーの親水性に関わることは前に述べたが、一方、中和剤の分子量、融点、塩基としての解離度（これは吸湿性に影響がある）なども、Fig.-5, Table-5 より大いに考慮する必要がある。たとえば、AEPDなどはその分子量の大きさと低い融点を持つがゆえに、樹脂に可塑性を与え、粘着性も他の中和剤に比して多いものになる。

今回行なった実験において得られた結果が、ヘアーラッカー粘結剤の性質を決めるすべてとは思われないが、

カール保持力、オール・ウェザー型のヘアースプレーを開発するうえにおける確認法として、その傾向を数値として捕えることができたということは、今後、大いに役立つところもあろうかと考える。高温、高湿下でのカールの硬さについては、ストレインゲージや回転式硬軟度比較計などにより、さらに広汎な試験をすることによって、経験的な判断から、資料による性能分析が可能になると思われる。(昭和47年2月2日受理)

参考文献

- 1) J. Grande, Drug and Cosmetic Industry **107** (12) 58 (1969)
- 2) A. L. Micchelli and F. T. Koehler, J. Soc., Cosm., Chemists **19**, 863 (Dec. 9, 1968)
- 3) J. P. 575, 899 (1970)
- 4) U. S. P. 3, 577, 517 (1971)
- 5) JIS K-5400