

(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/161214 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/46 (2006.01) A61Q 5/02 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01) C11D 1/28 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) C11D 1/90 (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063166
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 23 日(23.05.2012)
- (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 2011-116992 2011 年 5 月 25 日(25.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 資生堂(SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石森 綱行 (ISHIMORI, Tsunayuki) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 山下 貴弘(YAMASHITA, Takahiro) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岩橋 祐司(IWAHASHI, Yuji); 〒2210045 神奈川県横浜市神奈川区神奈川 2-18-16 Kanagawa (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーロパ (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, 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: SHAMPOO COMPOSITION

(54) 発明の名称: シャンプー組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a shampoo composition that prevents color fading and provides a good feel when used. [Solution] A shampoo composition characterized by containing the following: (i) an anionic surfactant, namely a taurine-derivative surfactant; (ii) an amphoteric surfactant, namely an alkylamido betaine surfactant; (iii) a cationic conditioning polymer; and (iv) a quaternary-ammonium-group-containing silylated urethane polymer.

(57) 要約: 【課題】褪色抑制効果及び使用感触に優れたシャンプー組成物を提供する。【解決手段】(i) タウリン誘導体型界面活性剤であるアニオン性界面活性剤と、(ii) アルキルアミドベタイン型界面活性剤である両性界面活性剤と、(iii) カチオン性コンディショニングポリマーと、(iv) 4 級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーと、を含有することを特徴とするシャンプー組成物。



WO 2012/161214 A1

明 細 書

発明の名称： シャンプー組成物

関連出願

[0001] 本出願は、2011年 5月25日付け出願の日本国特許出願2011-116992号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

[0002] 本発明はシャンプー組成物、特にそのヘアカラー褪色抑制効果及び使用感触の改善に関する。

背景技術

[0003] 近年、酸化染料を使用した頭髮のカラーリングが広く行われている。頭髮のカラーリングを楽しむ人々の主な悩みとしては、色持ちが悪く、染色後は通常1ヶ月程度で褪色が目立つようになり、頻回に染色を繰り返さなければ、綺麗なヘアカラーを保持することができないことが挙げられる。酸化染料の褪色は、洗髪等の際に毛髪内部に水が浸透して、毛髪内部に取り込まれていた染料が洗い流されることによって引き起こされるということが分かっており、ヘアカラーの褪色抑制効果を有するシャンプーやコンディショナー等が求められている。

[0004] 特許文献1には、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を配合した、褪色抑制効果を有するシャンプーが記載されている。また、特許文献2には、親油性カチオン界面活性剤とステロール類とを含有した、褪色抑制効果を有するトリートメントが記載されている。しかし、これらは何れも効果が不十分であり、ヘアカラーの持ちのよさを実感することができなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-315369号公報
特許文献2：特開2003-176214号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] また、酸化染料によるヘアカラーの場合、脱色に伴う毛髪の損傷により染色後に多少のきしみやごわつきを生じることがある。したがって、染色後の毛髪の場合、シャンプーをすすぐ際の指通りや髪のしなやかさの違いが、通常の毛髪よりも強く感じられる傾向にある。そのため、ヘアカラーを行った毛髪に使用するシャンプーにおいては、高い褪色抑制効果を有する成分の配合のみならず、該成分の効果を促進し、且つ、通常のシャンプーに配合されるものよりも指通りやしなやかさ等の使用感触が優れた成分を有することが求められてきた。

しかしながら、配合された褪色抑制効果を有する成分に対し、その効果を高めることが可能で、さらに使用感触も顕著に優れた成分の構成は、現在のところ得られていなかった。

[0007] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、褪色抑制効果及び使用感触に優れたシャンプー組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討をした結果、4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーが、シャンプー後のヘアカラーの褪色を大きく抑制し、また、該成分に対して特定のアニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤と、カチオン性コンディショニングポリマーとを併用することにより、前記褪色抑制効果のさらなる向上と、染色後の髪における優れた使用感触がもたらされることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明にかかるシャンプー組成物は、(i) タウリン誘導体型界面活性剤であるアニオン性界面活性剤と、(ii) アルキルアミドベタイン型界面活性剤である両性界面活性剤と、(iii) カチオン性コンディショニングポリマーと、(iv) 4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマー0.01～1質量%と、を含有することを特徴とする。

また、前記シャンプー組成物において、(iii) カチオン性コンディショニングポリマーが、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド/ジメ

チルアクリルアミド共重合体、及び、アクリル酸・アクリル酸メチル・塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体から選択される1種以上を含むことが好適である。

[0010] また、前記シャンプー組成物において、(i) アニオン性界面活性剤の配合量が、1～20質量%であり、且つ、(ii) 両性界面活性剤の配合量が、1～20質量%であることが好適である。

また、前記シャンプー組成物において、(iii) カチオン性コンディショニングポリマーの配合量が、0.01～2質量%であることが好適である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、染色後の毛髪に対する褪色抑制効果と、すすぎ時の指通りやしなやかさといった使用感触に優れたシャンプー組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

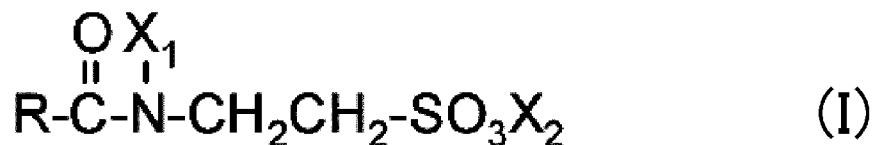
本発明にかかるシャンプー組成物は、(i) アニオン性界面活性剤と、(ii) 両性界面活性剤と、(iii) カチオン性コンディショニングポリマーと、(iv) 4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーと、を含有する。まず、各成分について説明する。

[0013] (i) アニオン性界面活性剤

本発明に配合されるアニオン性界面活性剤には、すすぎ時における良好な使用感触（指通り及びしなやかさ）を組成物に付与し、且つ、4級アンモニウム基含有シリル化ウレタンポリマーの褪色抑制効果を向上させる点から、特に、タウリン誘導体型界面活性剤が使用される。

タウリン誘導体型界面活性剤としては、例えば、下記一般式(1)で表されるN-アシルタウリン塩が挙げられる。

[化1]



[0014] 上記一般式（I）において、Rは直鎖又は分岐状のアルキル基を示し、その炭素数は好ましくは10～18、より好ましくは12～14である。X₁は、水素原子またはメチル基を示す。また、X₂としては、水素原子の他、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、低級アルカノールアミンカチオン、低級アルキルアミンカチオン、塩基性アミノ酸カチオンが挙げられる。

上記のようなN-アシルタウリン塩としては、例えば、N-ラウロイルタウリン、N-ミリストイルタウリン、N-ラウロイルメチルタウリンナトリウム、N-ミリストイルメチルタウリンナトリウム、N-ステアロイルメチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、パルミトイルメチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸タウリンナトリウム等が挙げられる。

上記の他、タウリン誘導体型界面活性剤としては、タウリン抱合胆汁酸又はその塩などが挙げられる。

本発明においては、なかでも、N-ラウロイルメチルタウリンナトリウム及びヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウムの使用が好適である。

なお、これらのタウリン誘導体型界面活性剤は、単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0015] 本発明にかかるシャンプー組成物における上記アニオン性界面活性剤、すなわちタウリン誘導体型界面活性剤の配合量は、シャンプーとして通常の洗浄効果を発揮できる量であれば特に制限されないが、使用感触並びに褪色抑制効果の面から、好ましくは組成物に対し1～20質量%、より好ましくは3～12質量%である。前記配合量が1質量%に満たないとシャンプーとし

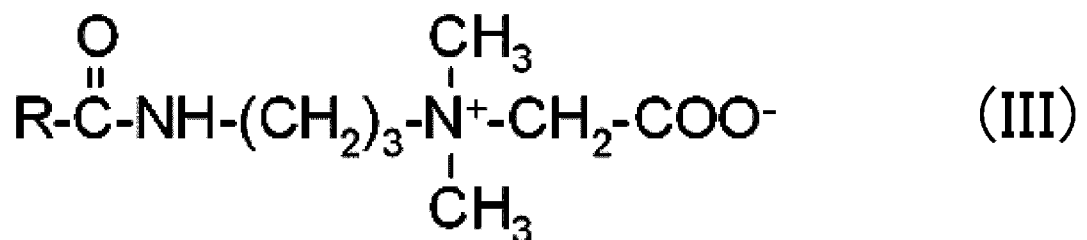
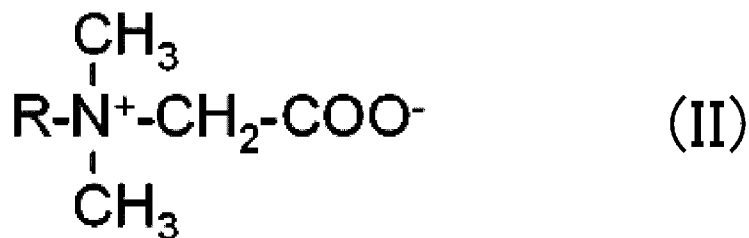
ての使用感触が不十分である。また、タウリン誘導体型界面活性剤の場合、その洗浄力の高さから、配合量が20質量%を越えると、使用感触ばかりでなく、褪色抑制効果も低下する傾向がある。

[0016] (ii) 両性界面活性剤

本発明に配合される両性界面活性剤には、すすぎ時の使用感触（指通り及びしなやかさ）を組成物に付与し、且つ、4級アンモニウム基含有シリル化ウレタンポリマーの褪色抑制効果を向上させる点から、特に、アルキルアミドベタイン型両性界面活性剤が使用される。

アルキルアミドベタイン型両性界面活性剤は、例えば、下記一般式（II）、（III）で表すことができる。

[化2]



上記式（II）及び（III）中、Rは直線又は分岐状のアルキル基を示し、その炭素数は好ましくは8～18、より好ましくは12～14である。

上記のようなアルキルアミドベタイン型両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、パーム核油アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン等が挙げられ、これらを単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。本発明にお

いて特に好ましくはヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインである。

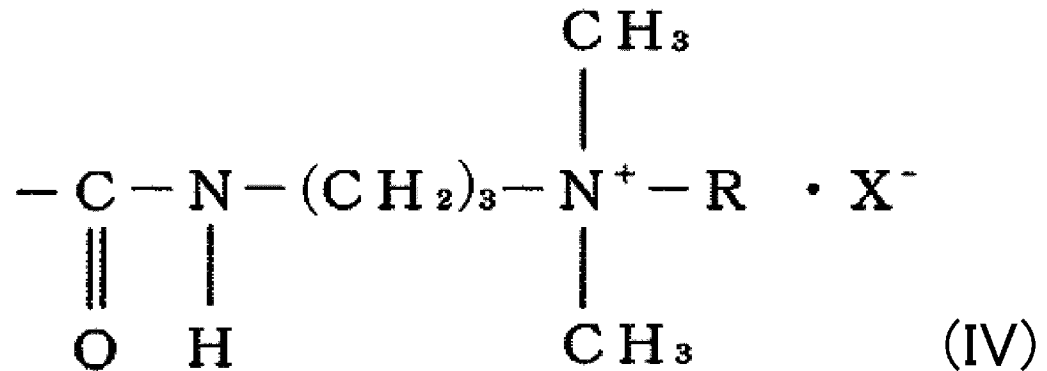
[0017] 本発明にかかるシャンプー組成物における (i i) 両性界面活性剤、すなわちアルキルアミドベタイン型両性界面活性剤の配合量は、シャンプーとして通常の洗浄効果を発揮できる量であれば特に制限されないが、使用感触並びに褪色抑制効果の面から、好ましくは組成物に対して 1 ~ 20 質量%である。前記配合量が 1 質量%に満たないとシャンプーとしての使用感触が不十分であり、20 質量%を越えると、使用感触・褪色抑制効果ともに低下する傾向がある。

[0018] (i i i) カチオン性コンディショニングポリマー

本発明に配合されるカチオン性コンディショニングポリマーとしては、通常、毛髪化粧料にコンディショニング成分として用いられるカチオン性ポリマーを使用することができる。そのようなポリマーとしては、例えば、天然多糖類からの半合成品であるカチオン化セルロース、カチオン化ローカストビーンガム、カチオン化グアガム、カチオン化デンプンなどや、合成品であるジアリル四級アンモニウム塩のホモポリマー、ジアリル四級アンモニウム塩・アクリルアミド共重合体、四級化ポリビニルピロリドン誘導体、ポリグリコールポリアミン縮合物、ビニルイミダゾリウムトリクロライド・ビニルピロリドン共重合体、ヒドロキシエチルセルロース・ジメチルジアリルアンモニウムクロライド共重合体、ビニルピロリドン・四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリビニルピロリドン・アルキルアミノアクリレート共重合体、ポリビニルピロリドン・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、ビニルピロリドン・メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体、アルキルアクリルアミド・アクリレート・アルキルアミノアルキルアクリルアミド・ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体、アジピン酸・ジメチルアミノヒドロキシプロピルエチレントリアミン共重合体などが挙げられ、これらを本発明に使用することも可能であるが、すすぎ時の使用感触（指通り及びしなやかさ）をより向上させる点において、特に、下記一般式 (I V) で表される構造を有する

カチオン性ポリマーを用いることが好ましい。

[化3]



[0019] 上記式 (IV) において、Rは、1～3級アミノ基、4級アンモニウム基、ヒドロキシル基からなる群より選択される基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基を示す。また、X⁻は上記構造を電氣的に中性とする数の1価の陰イオンを示す。

上記において、1級アミノ基は-NH₂、2級アミノ基は-NHR¹、3級アミノ基は-NHR²R³、4級アンモニウム基は-N⁺R⁴R⁵R⁶を表し、R¹～R⁶はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基、すなわち、メチル基、エチル基、プロピル基のいずれかである。

[0020] したがって、「1～3級アミノ基、4級アンモニウム基、ヒドロキシル基からなる群より選択される基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基」としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム基 (-CH₂CH(OH)CH₂N⁺(CH₃)₃)、ヒドロキシプロピルジメチルアミノ基 (-CH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₂)、ヒドロキシプロピルモノメチルアミノ基 (-CH₂CH(OH)CH₂NHCH₃)、ヒドロキシプロピルアミノ基 (-CH₂CH(OH)CH₂NH₂)、ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウム基 (-CH₂CH(OH)CH₂N⁺(CH₂CH₃)₃)、ヒドロキシプロピルジエチルアミノ基 (-CH₂CH(OH)CH₂N(CH₂CH₃)₂)、ヒドロキシプロピルモノエチルアミ

ノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$)、ヒドロキシプロピルト
リプロピルアンモニウム基 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)、ヒドロキシプロピルジプロピルアミノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、ヒドロキシプロピルモノプロピルアミノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、トリメチルプロピルアンモニウム基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)、ジメチルプロピルアミノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、メチルプロピルアミノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$)、プロピルアミノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)、ヒ
ドロキシエチルトリメチルアンモニウム基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)、ヒドロキシエチルジメチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、ヒドロキシエチルモノメチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_3$)、ヒドロキシエチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$)、ヒドロキ
シエチルトリエチルアンモニウム基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)、ヒドロキシエチルジエチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、ヒドロキシエチルモノエチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$)、ヒドロキシエチルトリプロピルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)、ヒドロキシエチルジプロピルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、ヒドロキシエチルモノプロ
ピルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、トリメチルエ
チルアンモニウム基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)、ジメチルエチルアミノ
基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、モノメチルエチルアミノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$)、エチルアミノ基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)、ヒドロキシメチルト
リメチルアンモニウム基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)、ヒドロキシメチ
ルジメチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、ヒドロキシメチルモ
ノメチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{NHCH}_3$)、ヒドロキシメチルアミノ基
($-\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$)、ヒドロキシメチルトリエチルアンモニウム基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)、ヒドロキシメチルジエチルアミノ基 ($-\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、ヒドロキシメチルモノエチルアミノ基

($-\text{CH}(\text{OH})\text{NHCH}_2\text{CH}_3$)、ヒドロキシメチルトリプロピルアンモニウム基($-\text{CH}(\text{OH})\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)、ヒドロキシメチルジプロピルアミノ基($-\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)、ヒドロキシメチルモノプロピルアミノ基($-\text{CH}(\text{OH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、トリメチルメチルアンモニウム基($-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)、ジメチルメチルアミノ基($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)、モノメチルメチルアミノ基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$)、メチルアミノ基($-\text{CH}_2\text{NH}_2$)が挙げられる。

本発明においては、Rが、特にメチル基、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム基であることが好ましい。

[0021] X⁻に適する1価の陰イオンとしては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メチル硫酸、エチル硫酸等のイオンが挙げられる。なお、前記陰イオンの数は、式(IV)中の陽イオンの数に応じ、電氣的に中性となるように設定される。

[0022] 上記式(IV)で表される構造は、例えば、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(MAPTAC)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム(AAPTAC)などの構成モノマーとして、単独重合させる、あるいは一般的なビニル系ないしアクリル系モノマーなどと共重合させることによって、ポリマーの側鎖として導入することができる。共重合体の場合、式(IV)で表される構造を有する構成モノマーは、モル比で1%以上、好ましくは10%以上含まれていればよい。

上記式(IV)に示す構造を有するカチオン性ポリマーとしては、例えば、塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム重合体；アクリルアミド・塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体；アクリル酸・アクリル酸メチル・塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体；塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド共重合体；ポリクオタニウム-74（アクリル酸・塩化メタクリルアミドプロピルジメチルアンモニウム・ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム共重合体）が挙げられ、これらの1種又は2種以上を

好適に用いることができる。

前記化合物の市販品としては、例えば、マーコート 2001 及びマーコート 2003（ナルコジャパン株式会社製）、ダイヤスリーク C-822（三菱化学株式会社製）、ポリクオタニウム-74（ローディア株式会社製）等が挙げられる。

[0023] 本発明においては、(iii) カチオン性コンディショニングポリマーとして、特に、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド共重合体、及び、アクリル酸・アクリル酸メチル・塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体の 1 種又は 2 種以上を含むことが好ましい。

[0024] 本発明にかかるシャンプー組成物における (iii) カチオン性コンディショニングポリマーの配合量は、シャンプーとして通常のコンディショニング効果を発揮できる量であれば特に制限されないが、染色後の毛髪に対する使用感触をより向上させる点において、好ましくは組成物に対し 0.01～2 質量%、より好ましくは 0.02～1 質量%である。前記配合量が 0.01 質量%に満たない、あるいは 2 質量%を超えると、すすぎ時の指通りやしなやかさが不十分となることがある。

[0025] (iv) 第 4 級アンモニウム基含有シリル化ウレタンポリマー

第 4 級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーとしては、ウレタン系ポリマーに少なくとも 1 個の第 4 級アンモニウム基と、少なくとも 1 個の反応性シリル基を有する化合物であればよい。反応性シリル基としては、加水分解性シリル基とシラノール基を挙げることができる。

[0026] 本発明における第 4 級アンモニウム含有シリル化ウレタン系ポリマーとしては、なかでも、下記成分 (A)、成分 (B)、及び成分 (C) に対する構成単位を含み、前記成分 (C) 由来の第 3 級アミン部位が第 4 級アンモニウムイオン化されたウレタン系ポリマーのイソシアネート末端に、下記成分 (D) が結合してウレア結合を形成した構造を有する化合物が好ましい。

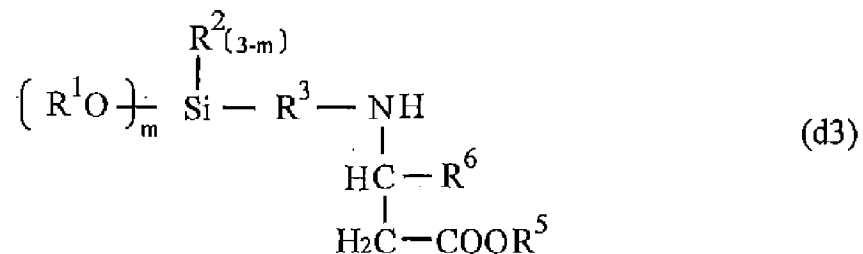
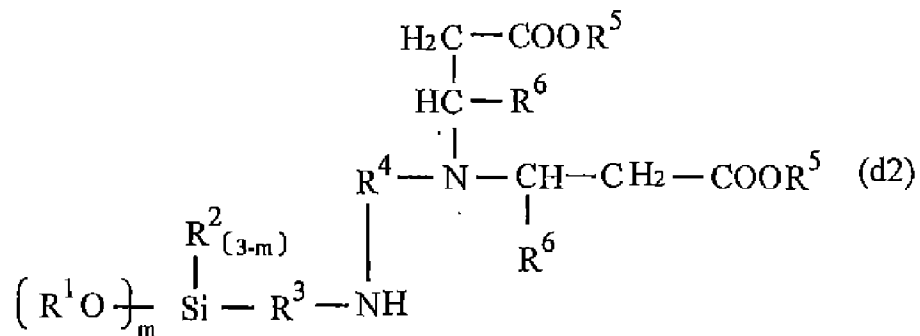
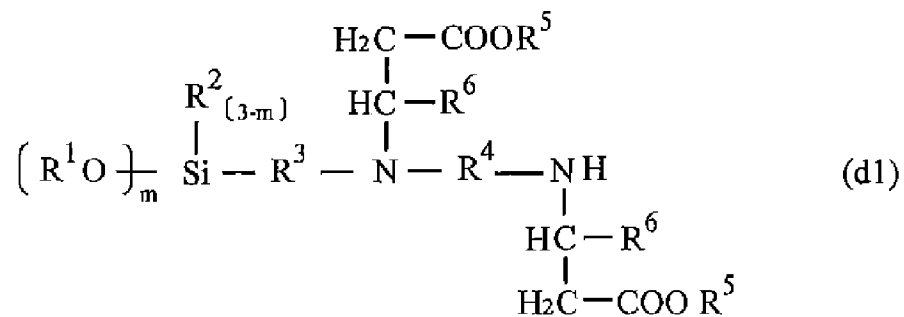
成分 (A)：ポリイソシアネート化合物

成分（Ｂ）：ポリオール化合物

成分（Ｃ）：ヒドロキシル基を２個以上有する第３級アミン化合物

成分（Ｄ）：下記式（ｄ１）、（ｄ２）又は（ｄ３）で表されるエステル変性アミノ基含有アルコキシシラン

[化４]



（上記式中、 R^1 、 R^2 は、同一又は異なって、アルキル基を示し、 R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。 R^5 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^6 は水素原子又は $-\text{COOR}^{6'}$ を

示し、 $R^{6'}$ はアルキル基を示す。また、 m は 1 ～ 3 の整数である。 m が 1 である場合、2 個の R^2 は同一であってもよく、異なってもよい。 m が 2 以上の整数である場合、2 個以上の R^1O - 基は同一であってもよく、異なってもよい)

[0027] 上記第 4 級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーは、少なくとも下記工程 (1)、(2)、(3) を経て合成することができる。

工程 (1) : 上記成分 (A)、成分 (B)、及び成分 (C) を反応させてウレタン系ポリマーを合成する工程

工程 (2) : 成分 (C) 由来の第 3 級アミン部位を第 4 級アンモニウムイオン化する工程

工程 (3) : ウレタン系ポリマーのイソシアネート末端に、上記成分 (D) を反応させる工程

[0028] [成分 (A) : ポリイソシアネート化合物]

成分 (A) は、分子内に少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物であればよく、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

[0029] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 3-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0030] 脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0031] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0032] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0033] また、前記脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートによる二量体や三量体、反応性生物又は重合物(例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの

二量体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応性生物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応性生物、ポリメチレンポリフェノールイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネート等) 等も挙げることができる。

[0034] 本発明における成分(A)としては、なかでも、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 3-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン等を好適に用いることができる。これらは単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。また、脂肪族ポリイソシアネートを使用すると変色の少ない樹脂を得ることができる。

[0035] [成分(B): ポリオール化合物]

成分(B)としては、ヒドロキシル基を2個以上有する化合物であればよく、例えば、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール、3価以上の多価アルコールのポリアルキレンオキシド付加物又はその末端水酸基が封止された誘導体、ヒマシ油等を挙げることができる。本発明における成分(B)としては、なかでも、製造時の取り扱いが比較的容易なことから、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、3価以上の多価アルコールのポリアルキレンオキシド付加物又はその末端水酸基が封止された誘導体から選択される化合物が好ましい。

[0036] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール

、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）等のポリアルキレングリコール；エチレンオキシドープロピレンオキシド共重合体等の複数のアルキレンオキシドを含む（アルキレンオキサイドー他のアルキレンオキサイド）共重合体等を挙げることができる。本発明においては、商品名「PTMG2000」（三菱化学（株）製）等の市販品を使用してもよい。

[0037] 前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体；環状エステル（ラクトン）の開環重合体；多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの3種類の成分による反応物等を用いることができる。これらは単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0038] 前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジ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、トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレンジオール、1,3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1,3-トリメチレンジオール、1,5-ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1,5-ペンタメチレンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類（1,4-シクロヘキサンジオール等）、ビスフェノール類（ビスフェノールA等）、糖アルコール類（キシリトール、ソルビトール等）等を挙げることができる。多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸等を挙げることができる。また、環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラク

トン等を挙げることができる。

[0039] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物；環状炭酸エステルの開環重合物等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。多価アルコールとホスゲンとの反応に使用する多価アルコールとしては、前記多価アルコールの例と同様の例を挙げることができる。また、前記環状炭酸エステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート等を挙げることができる。なお、本発明においてポリカーボネートポリオールとは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合と共にエステル結合を有していてもよい。

[0040] 前記3価以上の多価アルコールのポリアルキレンオキシド付加物又はその末端水酸基が封止された誘導体としては、3価以上の多価アルコールが有するヒドロキシル基の1つに、ポリアルキレンオキシドが付加して得られる化合物又は該付加物の末端水酸基がメチル、エチル基等のアルキル基やアセチル、ベンゾイル基等のアシル基で封止された誘導体を挙げることができる。

[0041] 前記3価以上の多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、キシリトール、ソルビトール等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。本発明においては、なかでもトリメチロールプロパン、トリメチロールエタンが好ましい。

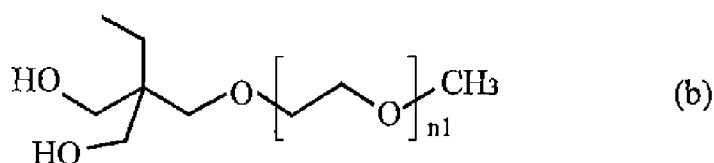
[0042] また、前記ポリアルキレンオキシドとしては、単一のアルキレンオキシドを含むアルキレンオキシド誘導体、複数のアルキレンオキシドを含む（アルキレンオキサイドー他のアルキレンオキサイド）共重合体を挙げることができる。そして、前記アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テト

ラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド等の炭素数2～8のアルキレンオキシドの他、ジペンタンエチレンオキシド、ジヘキサンエチレンオキシド等の脂肪族エポキシド；トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オクチレンオキシド等の脂環エポキシド；スチレンオキシド、1,1-ジフェニルエチレンオキシド等の芳香族エポキシド等を挙げることができる。本発明におけるポリアルキレンオキシドとしては、なかでも、水分散安定性に優れる点でエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の炭素数2～4のアルキレンオキシドを含むことが好ましく、特にエチレンオキシドを含むことが好ましい。

[0043] 本発明における3価以上の多価アルコールのポリアルキレンオキシド付加物又はその末端水酸基が封止された誘導体としては、例えば、トリメチロールプロパンモノ（ポリエチレンオキシドメチルエーテル）、トリメチロールプロパンモノ（ポリエチレンオキシドエチルエーテル）等のトリメチロールプロパンモノ（ポリアルキレンオキシドアルキルエーテル）；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシアルキレンソルビタンモノ脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリルモノステアレート等のポリオキシエチレングリセリルモノ脂肪酸エステル；トリメチロールプロパンモノ（ポリエチレンオキシドメチルエーテル）等のトリメチロールプロパンモノ（ポリアルキレンオキシドアルキルエーテル）等を挙げることができる。

[0044] 本発明においては、なかでも、トリメチロールプロパンモノ（ポリアルキレンオキシドアルキルエーテル）が好ましく、特に、下記式（b）

[化5]



(上記式中、 n_1 は10～40の整数を示す)

で表される化合物が好ましい。本発明においては、商品名「Ymer N120」(Perstorp社製)等の市販品を使用してもよい。

[0045] 本発明における成分(B)の数平均分子量としては、例えば、500～5000程度が好ましく、なかでも800～3000程度が好ましい。数平均分子量が500を下回ると、褪色抑制効果が低下する傾向がある。一方、数平均分子量が5000を上回ると、水分散安定性が低下する傾向がある。

[0046] 本発明における成分(B)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、3価以上の多価アルコールのポリアルキレンオキシド付加物又はその末端水酸基が封止された誘導体から選択される1以上の化合物を含むことが好ましく、特に、ウレタン系ポリマーにペンダント型のノニオン側鎖(親水基)を導入することにより、更に毛髪表面への吸着性が向上し、褪色抑制効果をより一層向上させることができる点で、少なくとも3価以上の多価アルコールのポリアルキレンオキシド付加物又はその末端水酸基が封止された誘導体(特に、上記式(b)で表される化合物)を含むことが好ましい。

成分(B)中の3価以上の多価アルコールのポリアルキレンオキシド付加物又は該付加物の末端水酸基が封止された誘導体の割合としては、例えば5～100質量%、好ましくは10～50質量%、特に好ましくは20～40質量%である。

[0047] [成分(C): ヒドロキシル基を2個以上有する第3級アミン化合物]

成分(C)としては、カチオン化し得る第3級アミンと2個以上のヒドロキシル基を有していればよく、例えば、トリエタノールアミン、トリーn-プロパノールアミン、トリーi s o-プロパノールアミン等のトリアルカノールアミン; N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等のN-炭化水素基置換-ジアルカノールアミン等を挙げることができる。

[0048] 本発明における成分(C)としては、なかでも、N-炭化水素基置換-N

、N-ジアルカノールアミンが好ましく、特にN-メチル-N,N-ジエタノールアミン、N-エチル-N,N-ジエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジプロパノールアミンが好ましい。

[0049] [成分(D) : エステル変性アミノ基含有アルコキシシラン]

本発明における成分(D)は、上記式(d1)、(d2)又は(d3)で表される。式中、 R^1 、 R^2 は、同一又は異なって、アルキル基を示し、 R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。 R^5 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^6 は水素原子又は $-COOR^{6'}$ を示し、 $R^{6'}$ はアルキル基を示す。また、 m は1～3の整数である。 m が1である場合、2個の R^2 は同一であってもよく、異なってもよい。 m が2以上の整数である場合、2個以上の R^1O -基は同一であってもよく、異なってもよい。

[0050] 上記式(d1)、(d2)、(d3)中の R^1 、 R^2 は、同一又は異なってアルキル基を示す。前記アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、s-ペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、s-ヘキシル、t-ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル基等を挙げることができる。本発明の R^1 、 R^2 におけるアルキル基としては、なかでも炭素数1～6程度のアルキル基（特に安全性の点でエチル基）が好ましい。

[0051] 上記式(d1)、(d2)、(d3)中の R^3 、 R^4 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。前記アルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、デカメチレン、テトラデカメチレン基等を挙げることができる。本発明の R^3 、 R^4 におけるアル

キレン基としては、なかでも炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基が好ましい。前記アリーレン基としては、例えば、フェニレン、ナフチレン、アントリレン基等を挙げることができる。本発明の R^3 、 R^4 におけるアリーレン基としては、なかでも炭素数 6 ～ 10 のアルキレン基が好ましい。

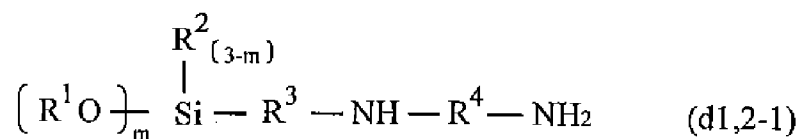
[0052] また、 R^3 、 R^4 が有していてもよい置換基としては、例えば、フェニル基等のアリール基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等を挙げることができる。また、該置換基は、さらに他の置換基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アシル基、アミノ基等）を有していてもよい。

[0053] 上記式 (d 1)、(d 2)、(d 3) 中の R^5 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。前記アルキル基としては、上記 R^1 、 R^2 におけるアルキル基の例と同様の例を挙げることができる。本発明の R^5 におけるアルキル基としては、なかでも炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましい。前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基等の炭素数 3 ～ 20 の単環、多環又は縮合環式のシクロアルキル基等を挙げることができる。前記アリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ビフェニル基等の炭素数 6 ～ 20 のアリール基等を挙げることができる。前記アラルキル基としては、例えば、前記アリール基で置換された前記アルキル基等を挙げることができる。

[0054] 上記式 (d 1)、(d 2)、(d 3) 中の R^6 は、水素原子又は $-COOR^{6'}$ を示し、 $R^{6'}$ はアルキル基を示す。 $R^{6'}$ におけるアルキル基としては、上記 R^1 、 R^2 におけるアルキル基の例と同様の例を挙げることができ、なかでも炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましい。

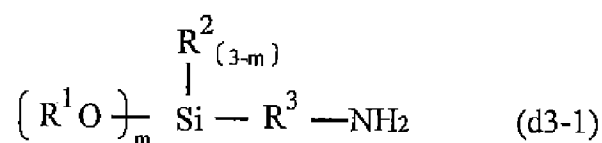
[0055] 上記式 (d 1)、(d 2)、(d 3) で表されるエステル変性アミノ基含有アルコキシシランは、例えば、下記式 (d 1、2-1)

[化6]



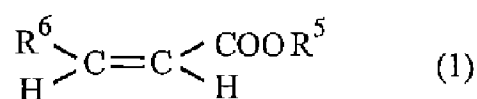
(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m は前記式(d1)～(d3)に同じ)
で表される第1級及び第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物、又は下
記式(d3-1)

[化7]



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m は前記式(d1)～(d3)に同じ)
で表される第1級アミノ基含有アルコキシシラン化合物における第1級又は
第2級アミノ基の窒素原子に、下記式(1)

[化8]



(上記式中、 R^5 、 R^6 は前記式(d1)～(d3)に同じ)
で表される不飽和カルボン酸エステルの不飽和結合(炭素-炭素二重結合)
をマイケル付加反応することにより合成することができる。前記マイケル付
加反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。また、反応に際
し加熱や加圧を行ってもよい。

[0056] 式(d1、2-1)で表される第1級及び第2級アミノ基含有アルコキシ
シラン化合物としては、例えば、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロ
ピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプトピルト
リエトキシシラン等のN-(アミノアルキル)アミノアルキルトリアルコキ

シシラン；N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のN-（アミノアルキル）アミノアルキルアルキルジアルコキシシラン等を挙げることができる。本発明においては、商品名「KBE602」、「KBM602」、「KBE603」、「KBM603」（以上、信越化学工業（株）製）等の市販品を使用してもよい。

[0057] 式（d3-1）で表される第1級アミノ基含有アルコキシシラン化合物としては、例えば、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、2-アミノエチルトリメトキシシラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリブトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシラン；2-アミノエチルメチルジメトキシシラン、2-アミノエチルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジプロポキシシラン等の（アミノアルキル）アルコキシシラン等を挙げることができる。本発明においては、商品名「KBE902」、「KBM902」、「KBE903」、「KBM903」（以上、信越化学工業（株）製）等の市販品を使用してもよい。

[0058] 上記式（1）で表される不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、3-ブチルシクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、グリシジルアクリレート等を挙げることができる。本発明における式（1）で表される不飽和カルボン酸エステルとしては、なかでも、n-ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が好ましい。

[0059] [工程（1）：ウレタン系ポリマーの合成]

ウレタン系ポリマーは、上記成分（A）、（B）、（C）を、ポリオール

化合物とポリイソシアネート化合物からウレタン系ポリマーを調製する公知乃至慣用の方法に準じて反応させることにより合成することができる。ウレタン系ポリマー合成には、反応促進のために重合触媒を用いてもよい。

[0060] 前記重合触媒としては、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応に用いられる公知乃至慣用の重合触媒（硬化触媒）を用いることができ、例えば、アミン化合物等の塩基性化合物を挙げることができる。アミン化合物等の塩基性化合物としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類；三共エアプロダクツ社製の商品名「D A B C O」シリーズや「D A B C O B L」シリーズ、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセー7-エン（DBU）等の複数の窒素原子を含む直鎖状或いは環状の第三級アミン又は第四級アンモニウム塩等を挙げることができる。

[0061] また、反応は溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等を挙げることができる。反応時の雰囲気は特に制限されず、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等から選択される。反応温度は、反応成分の種類等に応じて適宜選択でき、例えば、20～150℃、好ましくは20～100℃程度である。反応は常圧下で行ってもよく、減圧下又は加圧下で行ってもよい。反応時間は、成分の反応性に応じて適宜選択でき、例えば、2～20時間、好ましくは3～10時間程度である。

[0062] 成分（A）、成分（B）、成分（C）の使用量としては、特に制限されることがなく求める諸物性に応じて適宜調整することができ、例えば、成分（A）におけるイソシアネート基／成分（B）及び成分（C）におけるヒドロキシル基（NCO／OH基）（当量比）が、1より大きく1.5以下（好ましくは1より大きく1.3以下、さらに好ましくは1より大きく1.2以下）となるような範囲である。該NCO／OH基の比が大きすぎると（例えば

、 1.5（当量比）を越えると）、分散性が低下する傾向がある。一方、該 NCO/OH 基の比が小さすぎると（例えば、1 以下（当量比）であると）、シリル基導入が十分に行えず、褪色抑制効果が低下する傾向がある。

[0063] さらに、成分（C）は、ウレタン系ポリマー中のカチオン化し得る第3級アミンの含有量が、2～90質量%（好ましくは2～50質量%、更に好ましくは5～20質量%）となるような割合で含まれていることが好ましい。該カチオン化し得る第3級アミンの含有量が上記範囲を上回ると、粘度が高くなりすぎ、使用しづらくなる傾向がある。一方、該カチオン化し得る第3級アミンの含有量が上記範囲を下回ると、水分散安定性が低下する傾向がある。

[0064] ウレタン系ポリマーの末端イソシアネート基含有量としては、例えば、0.3～7.0重量%程度が好ましい。末端イソシアネート基含有量が7.0重量%を上回ると、水分散が困難となる傾向がある。一方、末端イソシアネート基含有量が0.3重量%を下回ると、合成時の粘度が高くなりすぎて、合成が困難となる傾向がある。

[0065] [工程（2）：第3級アミン部位の第4級アンモニウムイオン化]

上記工程（1）を経て得られたウレタン系ポリマーにおける成分（C）由来の第3級アミン部位を第4級アンモニウムイオン化（カチオン化）することにより、第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーを合成することができる。

[0066] 第3級アミンの窒素原子をカチオン化する方法としては、例えば、上記工程（1）を経て得られたウレタン系ポリマーにアルキル化剤（第4級化剤）を反応させて、成分（C）由来の第3級アミン部位に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1～20のアルキル基；ビニル、イソプロペニル、アリル、メタリル、3-ブテニル、2-メチルー1-ブテニル、3-メチルー1-ブテニル、2-メチルー3-ブテニル、3-メチルー3-ブテニル基等の炭素数2～20のアルケニル基；ベンジル、2-フェニルエチル基等の炭素数7～11のアラルキル基等を導入する方法等を挙げるこ

とができる。

[0067] 前記アルキル化剤（第4級化剤）としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等の硫酸エステル；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ベンジルクロリド、ベンジルブロミド等のハロゲン化物等を挙げることができる。

[0068] 上記アルキル化剤の使用量としては、適宜調整することができ、ウレタン系ポリマー中の第3級アミン部位（第3級アミノ基）1モルに対して、例えば、30モル%以上（好ましくは50～120モル%、さらに好ましくは80～100モル%）となるような範囲内である。アルキル化剤の使用量が上記範囲を上回ると、反応時の熱上昇が激しく作業性が低下する傾向がある。一方、アルキル化剤の使用量が上記範囲を下回ると、褪色抑制効果が低下する傾向がある。

[0069] また、上記カチオン化反応は溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等を挙げることができる。反応時の雰囲気は特に制限されず、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等から選択される。反応温度は、反応成分の種類等に応じて適宜選択でき、例えば、0～100℃、好ましくは20～80℃程度である。反応は常圧下で行ってもよく、減圧下又は加圧下で行ってもよい。反応時間は、反応率に応じて適宜選択でき、例えば、10分～5時間、好ましくは30分～3時間程度である。

[0070] [工程（3）：シリル化]

上記工程（2）で得られた第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーのイソシアネート末端に、上記成分（D）を富化させることにより、第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーを合成することができる（シリル化反応）。尚、工程（3）の処理は上記工程（2）の処理を施す前に行ってもよい。その場合は、上記工程（1）で得られたウレタン系ポリマーのイソシアネート末端に、上記成分（D）を付加させることにより、シリル

化ウレタン系ポリマーを合成し、その後、工程（２）において第３級アミン部位の窒素原子を第４級アンモニウムイオン化することにより、第４級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーを合成することができる。以下、工程（２）－工程（３）の方法について記載するが、工程（３）－工程（２）の場合も同様である。

[0071] 上記シリル化反応は、上記工程（２）で得られた第４級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーと成分（Ｄ）を混合し、必要に応じて加熱することにより行うことができる。該シリル化反応を行うことにより、前記第４級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーの末端のイソシアネート基がエステル変性アルコキシシリル化されて、第４級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーが得られる。シリル化反応に際しては、必要に応じて重合触媒を使用してもよい。また、この反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。

[0072] 成分（Ｄ）は、第４級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマー中のケイ素原子の含有量が０．０５～１０質量％（好ましくは０．０５～５質量％、さらに好ましくは０．０５～２質量％）となるような割合で付加することが好ましい。該ケイ素含有量が上記範囲を上回ると、保存安定性が低下する傾向があり、一方、該ケイ素含有量が上記範囲を下回ると、褪色抑制効果が低下する傾向がある。

[0073] シリル化反応時の雰囲気は特に制限されず、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等から選択される。反応温度は、反応成分の種類等に応じて適宜選択でき、例えば、２０～１００℃、好ましくは４０～８０℃程度である。反応は常圧下で行ってもよく、減圧下又は加圧下で行ってもよい。反応時間は、適宜選択でき、例えば、１０分～３時間、好ましくは２０分～２時間程度である。

[0074] [工程（４）：シリコーン鎖付加]

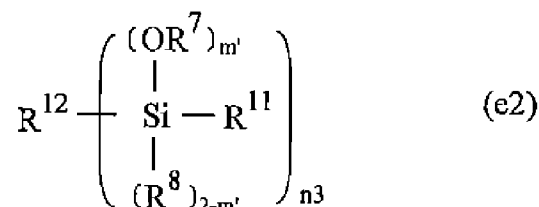
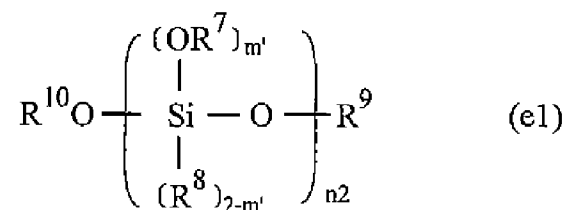
上記工程（１）～（３）を経て得られた、第４級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーには、上記成分（Ｄ）由来の末端アルコキシシリル

基に、更に、加水分解性珪素原子含有基を有する化合物を反応させて、前記第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーにシリコーン鎖を付加する工程を設けてもよい（工程（4））。第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーにシリコーン鎖を付加することにより、毛髪表面への吸着性を更に向上させることができ、褪色抑制効果をより一層向上させることができる。

[0075] 加水分解性珪素原子含有基を有する化合物としては、加水分解性珪素原子含有基を分子中に少なくとも1つ有する化合物であれば特に制限されない。加水分解性珪素原子含有基としては、例えば、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、ハロゲン化シリル基（例えば、塩素化シリル基、ブロモ化シリル基、ヨウ素化シリル基、フッ素化シリル基等）等の加水分解性シリル基等を挙げることができる。なお、加水分解性シリル基において、珪素原子に結合している基又は原子（アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子等）は、1つの珪素原子に、通常、1～3個（好ましくは2又は3個）結合しており、同一の基（特にアルコキシ基）や原子が結合していてもよく、異なる基や原子が2種以上組み合わせられて結合していてもよい。

[0076] 本発明における加水分解性シリル基としては、アルコキシシリル基やヒドロシリル基が好ましく、特にアルコキシシリル基が好ましい。アルコキシシリル基を分子中に少なくとも1つ有する化合物としては、特に、下記式（e 1）又は（e 2）

[化9]



で表されている化合物（E）を好適に用いることができる。

[0077] 式（e 1）中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。 m' は1又は2である。 $n2$ は1以上の整数である。また、式（e 2）中、 R^{11} は（ OR^7 ）又は R^8 を示し、 R^{12} は有機基を示す。 $n3$ は1以上の整数である。 R^7 、 R^8 、 m' は前記に同じ。

[0078] R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} におけるアルキル基としては、上記 R^1 、 R^2 におけるアルキル基の例と同様の例を挙げることができ、なかでも炭素数1～10（さらに好ましくは1～6、特に1～4）のアルキル基が好ましい。

[0079] また、 R^7 、 R^8 のアルキル基は置換基を有していてもよい。また、該置換基等を介して、 R^7 、 R^8 のアルキル基は、他のアルキル基（例えば、他の珪素原子に結合している R^7 、 R^8 のアルキル基等）と結合して環（芳香族性環や非芳香族性環）を形成していてもよい。さらにまた、 R^7 と R^8 は、それぞれ、同一又は異なる珪素原子に結合している R^7 、 R^8 と結合していてもよい。

[0080] m' は1又は2であり、好ましくは2である。なお、 m' が2の場合は、 R^8 が存在せず、式（e 1）中の珪素原子に2つの（ OR^7 ）基が結合していることを意味している。 $n2$ は1以上の整数である。前記式（e 1）で表される化合物は、 $n2$ が1の場合は、単量体であることを意味しており、 $n2$ が

2以上の整数の場合は、オリゴマー又はポリマー等の多量体であることを意味している。

[0081] 前記式 (e 1) で表される化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；メトキシトリエトキシシラン等のアルコキシトリアルコキシシラン；ジメトキシジエトキシシラン等のジアルコキシジアルコキシシラン等の単量体の化合物；ポリテトラメトキシシラン、ポリテトラエトキシシラン、ポリテトラプロポキシシラン、ポリテトライソプロポキシシラン、ポリテトラブトキシシラン等のポリテトラアルコキシシラン；ポリ（メトキシエトキシシラン）等のポリ（アルコキシアルコキシシラン）；ポリ（メトキシシラン）、ポリ（ブトキシシラン）等のポリ（アルコキシシラン）；ポリ（メトキシメチルシラン）、ポリ（メトキシエチルシラン）、ポリ（エトキシメチルシラン）等のポリ（アルコキシアルキルシラン）等の多量体の化合物等が挙げられる。

[0082] 前記式 (e 2) において、 R^{11} は OR^7 又は R^8 であり、 R^7 、 R^8 、 m' は、式 (e 1) における R^7 、 R^8 、 m' と同じである。また、同一の珪素原子に結合している複数の OR^7 や R^8 は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0083] また、 R^{12} の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基や、該アルキル基の主鎖中に炭素原子以外の原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子等）を有するヘテロ原子含有基等が挙げられ、これらの置換基を有していてもよいアルキル基やヘテロ原子含有基は、1価又は多価のいずれの形態を有していてもよい。 R^{12} の有機基としては、例えば、ビニル基、メルカプト基の他、ビニルーアルキル基、ビニルー（アルキル）－アリール基、ビニルー（アルキル）－シクロアルキル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基（ビニルーカルボニルオキシアルキル基）、（メタ）アクリロイルオキシアリール基、メルカプト－アルキル基、メルカプト－（アルキル）－アリール基、メルカプト－（アルキル）－シク

ロアルキル基等を挙げることができる。

[0084] n は 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ~ 4 の整数（更に好ましくは 1 又は 2、特に好ましくは 1）である。なお、 n が 2 以上の整数である場合、 $R^{1,2}$ の有機基に、2 つ以上の加水分解性珪素原子含有基が結合していることを意味している。

[0085] 前記式 (e 2) で表される化合物のうち、 $R^{1,2}$ がアルキル基である化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシランや、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソプロピルジメトキシメチルシラン、イソプロピルジエトキシメチルシラン等のジアルキルジアルコキシシランの他、これらに対応するトリアルキルアルコキシシラン等を挙げることができる。

[0086] また、 $R^{1,2}$ が置換基（例えば、グリシドキシ基、イソシアネート基、アミノ基等）を有するアルキル基である化合物としては、例えば、前記 $R^{1,2}$ がアルキル基である化合物として例示されたものに対応する化合物等を挙げることができる。

[0087] 前記式 (e 2) で表される化合物のうち、 $R^{1,2}$ がビニル基である化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン；ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等の（ビニル）アルキルジアルコキシシランや、これらに対応する（ビニル）ジアルキル（モノ）アルコキシシラン等を挙げることができる。

[0088] 前記式 (e 2) で表される化合物のうち、 $R^{1,2}$ が（メタ）アクリロイルオキシアルキル基である化合物としては、例えば、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の（メタ）アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン；3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メ

タ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルアルキルジアルコキシシランや、これらに対応する(メタ)アクリロキシアルキルジアルキル(モノ)アルコキシシラン等を挙げることができる。

[0089] 前記式(e 2)で表される化合物のうち、 R^{12} がメルカプトアルキル基である化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン；3-メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジイソプロポキシシラン等の(メルカプトアルキル)アルキルジアルコキシシランや、これらに対応する(メルカプトアルキル)ジアルキル(モノ)アルコキシシラン等を挙げることができる。

[0090] このようなジアルコキシシリル基を有する化合物としては、なかでも、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、イソプロピルジメトキシメチルシラン、イソプロピルジエトキシメチルシラン等のジアルキルジアルコキシシラン；ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等の(ビニル)アルキルジアルコキシシラン；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルアルキルジアルコキシシラン等を好適に用いることができる。

[0091] また、トリアルコキシシリル基を有する化合物としては、なかでも、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン；3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロ

キシプロピルトリエトキシシラン等の（メタ）アクリロキシアシルトリアルコキシシラン等を好適に用いることができる。

[0092] 化合物（E）の使用量としては、例えば、第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマー中のシリル基1モルに対して1～50モル（好ましくは5～40モル、さらに好ましくは5～20モル）となるような割合で使用する事が好ましい。化合物（E）の使用量が上記範囲を上回ると、保存安定性が低下する傾向がある。

[0093] シリコーン鎖付加反応時の雰囲気は特に制限されず、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等から選択される。反応温度は、反応成分の種類等に応じて適宜選択でき、例えば20～100℃、好ましくは40～80℃程度である。反応は常圧下で行ってもよく、減圧下又は加圧下で行ってもよい。反応時間は、適宜選択でき、例えば、1～20時間、好ましくは1～5時間程度である。

[0094] 本発明にかかるシャンプー組成物における（iv）第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタンポリマーの配合量は特に制限されないが、その褪色抑制効果を考慮すると、好ましくは組成物に対して0.01～1質量%、より好ましくは0.05～0.6質量%である。前記配合量が0.01質量%に満たないと、褪色抑制効果が不十分であり、1質量%を超えると、適用後の毛髪がごわごわする等、使用感を低下させることがある。

[0095] 本発明にかかるシャンプー組成物は、上記成分（i）～（iv）に加え、本発明の効果を損ねない範囲において、通常化粧品や医薬品に用いられる他の成分を配合し、常法により製造することができる。

他の成分としては、例えば、油分、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、粉末成分、保湿剤、天然高分子、合成高分子、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン、酸化防止剤、酸化防止助剤、香料、水等が挙げられる。

[0096] 油分としては、液体油脂、固体油脂、炭化水素油、シリコーン油が挙げられる。

液体油脂としては、例えば、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン等が挙げられる。

[0097] 固体油脂としては、例えば、カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

[0098] 炭化水素油としては、例えば、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

[0099] シリコーン油としては、例えば、鎖状ポリシロキサン（例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等）；環状ポリシロキサン（例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等）、3次元網目構造を形成しているシリコーン樹脂、シリコーンゴム、各種変性ポリシロキサン（アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、ポリエーテル・アルキル共変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合変性ポリシロキサン、直鎖アミノポリエーテル変性ポリシロキサン、アミドアルキル変性ポリシロキサン、アミノグリコール変性ポリシロキサン、アミノフェニル変性ポリシロキサン、カルビノール変性ポリシロキサン、ポリグリセリン変性ポリシロキサン、ポリグリセリン・アルキル共変性ポリシロキサン等）、ジメチコノール、アクリルシリコーン類等が挙げられる。シリコーン油の配合条件としては、組成物中で可溶化されていても、乳化されていてもよく、また乳化した場合の粒子径も、通常の洗浄剤組成物の技術と同一である。

[0100] カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩（例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリ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等）；アルキルピリジニウム塩（例えば、塩化セチルピリジニウム等）；塩化ジステアリルジメチルアンモニウムジアルキルジメチルアンモニウム塩；塩化ポリ（N，N’－ジメチルー3，5－メチレンピペリジニウム）；アルキル四級アンモニウム塩；アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩；アルキルイソキノリニウム塩；ジアルキルモリホニウム塩；POEアルキルアミン；アルキルアミン塩；ポリアミン脂肪酸誘導体；アミルアルコール脂肪酸誘導体；塩化ベンザルコニウム；塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。

[0101] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等の脂肪酸アルカノールアミド類；ソルビタンモノステアレート、セスキオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類；ラウリン酸ジエチレングリコール、ラウリン酸プロピレングリコール、モノオレイン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール等のアルキレングリコール脂肪酸エステル類；硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、POEソルビタンモノオレエート、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類；POE－ソルビットモノラウレート等のPOEソルビット脂肪酸エステル類；POE－グリセリンモノイソステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類；ポリエチレングリコールモノオレエート、POEジステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類；POE－オクチルドデシルエーテル等のPOEアルキルエーテル類；POEノニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類；POE・POPアルキルエーテル類；プルロニック型類；POEヒマシ油；POE硬化ヒマシ油誘導体；糖エステル系、糖エーテル系、糖アミド系等の糖類；アルキルグリコシドなどが挙げられる。

[0102] 粉末成分としては、例えば、無機粉末（例えば、タルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、パーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、弗素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹼（例えば、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム）、窒化ホウ素等）；有機粉末（例えば、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、スチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四弗化エチレン粉末、セルロース粉末等）；無機白色顔料（例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛等）；無機赤色系顔料（例えば、酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等）；無機褐色系顔料（例えば、 γ -酸化鉄等）；無機黄色系顔料（例えば、黄酸化鉄、黄土等）；無機黒色系顔料（例えば、黒酸化鉄、低次酸化チタン等）；無機紫色系顔料（例えば、マンゴバイオレット、コバルトバイオレット等）；無機緑色系顔料（例えば、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等）；無機青色系顔料（例えば、群青、紺青等）；パール顔料（例えば、酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等）；金属粉末顔料（例えば、アルミニウムパウダー、銅パウダー等）；

ジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等の有機顔料（例えば、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、及び青色404号などの有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、

黄色 203 号、緑色 3 号及び青色 1 号等) ; 天然色素 (例えば、クロロフィル、 β -カロチン等) ; 粘土鉱物 (ベントナイト、ヘクトライト、ラポナイト等) 等が挙げられる。

[0103] 保湿剤としては、例えば、ポリ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、イソプレングリコール、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、d-1-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン (EO) PO 付加物、イザヨイバラ抽出物、セイヨウノコギリソウ抽出物、メリロート抽出物などが挙げられる。

[0104] 天然の水溶性高分子としては、例えば、植物系高分子 (例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、タマリンドガム、ローカストビーンガム、ペクチン、カンテン、クインスシード (マルメロ)、アルゲコロイド (カッソウエキス)、デンプン (コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ)、グリチルリチン酸) ; 微生物系高分子 (例えば、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン等) ; 動物系高分子 (例えば、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等) 等が挙げられる。また、これらの誘導体 (POE・POP 変性、アルキル変性、カチオン化、アニオン化、シリル化類) も挙げられる。

[0105] 半合成の水溶性高分子としては、例えば、デンプン系高分子 (例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等) ; セルロース系高分子 (メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末及びこれら高分子の疎水変性化合

物<例：一部をステアロキシ変性>及びこれら高分子のカチオン変性化合物等）；アルギン酸系高分子（例えば、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エステル等）；ペクチン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0106] 合成の水溶性高分子としては、例えば、ビニル系高分子（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー等）；ポリオキシエチレン系高分子（例えば、ポリエチレングリコール20,000、40,000、60,000のポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体等）；ポリ（ジメチルジアリルアンモニウムハライド）型カチオン性高分子（例えば、マーコート100（Merquat 100）米国メルク社製）；ジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドの共重合体型カチオン性ポリマー（例えば、マーコート550（Merquat 550）米国メルク社製）；アクリル系高分子（例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等）；ポリエチレンイミン；カチオンポリマー；ケイ酸A1Mg（ビーガム）；ポリクオタニウム-39等が挙げられる。

[0107] 紫外線吸収剤としては、例えば、安息香酸系紫外線吸収剤（例えば、パラミノ安息香酸(以下、PABAと略す)、PABAモノグリセリンエステル、N,N-ジプロポキシPABAエチルエステル、N,N-ジエトキシPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAブチルエステル等）；アントラニル酸系紫外線吸収剤（例えば、ホモメンチルーN-アセチルアントラニレート等）；サリチル酸系紫外線吸収剤（例えば、アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p-イソプロパノールフェニルサリシレート等）；桂皮酸系紫外線吸収剤（例えば、オクチルシンナメート、エチルー4-イソプロピルシンナメート、メチルー2,5-ジイソプロピルシンナメート、エチルー2,4-ジイソプロピルシンナメート、メチルー2,4-ジイソプロピルシンナメート、プロピルーp-メトキシシンナメート、イソプロピルーp-

メトキシシンナメート、イソアミルー p-メトキシシンナメート、オクチル-
p-メトキシシンナメート(2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメ-
ート)、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-
p-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメ-
ート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセ-
リルモノ-2-エチルヘキサノイル-ジパラメトキシシンナメート等) ; ベ-
ンゾフェノン系紫外線吸収剤(例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノ-
ン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジ-
ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-
テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフ-
ェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-
ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩、4-フェ-
ニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-4'-フェニル-ベンゾフェノ-
ン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフ-
ェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノン等) ; 3-(4'-
-メチルベンジリデン)-d, l-カンファー、3-ベンジリデン-d, l-
-カンファー ; 2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール ; 2, 2'-ヒ-
ドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール ; 2-(2'-ヒドロキ-
シ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール ; 2-(2'-ヒド-
ロキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール ; ジアニソイルメタン ;
4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン ; 5-(3, 3-ジメ-
チル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オン等) ; トリアジン
系紫外線吸収剤(例えば、2-4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキ-
シプロピル) オキシ]-2-ヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-
-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-4-[(2-ヒドロ-
キシ-3-トリデシルオキシプロピル) オキシ]-2-ヒドロキシフェニル
) -4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン
等) が挙げられる。

[0108] 金属イオン封鎖剤としては、例えば、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸四ナトリウム塩、エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク酸、エデト酸、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸3ナトリウム等が挙げられる。

[0109] pH調整剤としては、例えば、乳酸-乳酸ナトリウム、クエン酸-クエン酸ナトリウム、コハク酸-コハク酸ナトリウム等の緩衝剤等が挙げられる。

ビタミン類としては、例えば、ビタミンA、B1、B2、B6、C、E及びその誘導体、パントテン酸及びその誘導体、ビオチン等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、トコフェロール類、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸エステル類等が挙げられる。

[0110] その他の配合可能成分としては、例えば、防腐剤（エチルパラベン、ブチルパラベン、1, 2-アルカンジオール（炭素鎖長6～14）及びその誘導体、フェノキシエタノール、メチルクロロイソチオゾリンオン等）；消炎剤（例えば、グリチルリチン酸誘導体、グリチルレチン酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒノキチオール、酸化亜鉛、アラントイン等）；美白剤（例えば、ユキノシタ抽出物、アルブチン等）；各種抽出物（例えば、オウバク、オウレン、シコン、シャクヤク、センブリ、バーチ、セージ、ビワ、ニンジン、アロエ、ゼニアオイ、アイリス、ブドウ、ヨクイニン、ヘチマ、ユリ、サフラン、センキュウ、ショウキュウ、オトギリソウ、オノニス、ニンニク、トウガラシ、チンピ、トウキ、海藻等）；賦活剤（例えば、ローヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体等）；血行促進剤（例えば、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸 β -ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、タンニン酸、 α -ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シ克蘭デレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチ

ルコリン、ベラパミル、セファランチン、γ-オリザノール等）；抗脂漏剤（例えば、硫黄、チアントール等）；抗炎症剤（例えば、トラネキサム酸、チオタウリン、ヒポタウリン等）；芳香族アルコール（ベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノール等）等が挙げられる。

[0111] 本発明に係るシャンプー組成物を毛髪に適用すると、上記第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーが速やかに毛髪表面に強固に吸着し、水ですすいでも洗い流されることがない。そのため、洗髪の際に毛髪内部への水分の浸透を抑制することができ、毛髪内部からの染料の流出を抑制し、優れた褪色抑制効果を発揮することができる。

さらに、特定アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性コンディショニングポリマーを併用することにより、前記褪色抑制効果がより促進されると共に、染色後の毛髪に対し、すすぎ時の指通りやしなやかさ等において、良好な使用感触を付与することができる。

そのため、日々の洗髪用途に、本発明に係るシャンプー組成物からなるシャンプー等を使用すると、ヘアカラーの褪色を有意に抑制することができ、美しいヘアカラーを維持することができる。また同時に、染色によるごわつき等を緩和し、指通りの良いしなやかな毛髪を得ることができる。

[0112] なお、本発明に係るシャンプー組成物におけるヘアカラーの褪色抑制効果は、ヘアカラーを施した毛髪について、洗髪等を施す前と後に毛髪の色を分光測色計を使用して測定し、その色差（ ΔE ）によって評価することができる。色差（ ΔE ）がゼロに近いほど褪色抑制効果が高いことを意味する。

[0113] 本発明にかかるシャンプー組成物を使用して洗髪処理（洗浄－すすぎ－乾燥を5回繰り返す処理）を施す場合、洗髪処理の前後における毛髪の色差（ ΔE_s ）としては、例えば2.05以下、好ましくは2.00以下、特に好ましくは1.60以下である。色差が上記範囲を超えると、褪色抑制効果を実感することが困難となる傾向がある。

実施例

[0114] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの

実施例に限定されるものではない。なお、以下、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

[0115] まず、以下の試験で用いた褪色抑制効果及び使用感触の評価方法を説明する。

＜褪色抑制効果の評価方法＞

1. 白髪100%の毛束（ビューラックス社製）をブラウン系ヘアカラー（商品名「ディアニストNB8」、資生堂プロフェッショナル（株）製）を使用して染色した。
2. 染色を施した毛束（染色毛束）について、毛の色を分光測色計（商品名「CM-2500d」、コニカミノルタ社製）を使用して測定した（ C_1 ）。
3. 実施例及び比較例で得られたシャンプー（各シャンプーについて、サンプル数を10とした）を使用して染色毛束に洗浄処理（シャンプーすすぎー乾燥を5回繰り返す処理）を施した。
4. 洗浄後の染色毛束について、毛の色を上記と同様に分光測色計を使用して測定し、その平均値（ C_2 ）を算出し、洗浄処理の前後における色差（ $\Delta E_s : C_1 - C_2$ ）を求め、比較例と比較して、下記評価基準に従って褪色抑制効果を評価した。

評価基準

（各実施例の ΔE_s ）－（比較例の ΔE_s ）の値が－1以下：◎◎

（各実施例の ΔE_s ）－（比較例の ΔE_s ）の値が－1を越え、－0.5以下：◎

（各実施例の ΔE_s ）－（比較例の ΔE_s ）の値が－0.5を越え、0以下：○

（各実施例の ΔE_s ）－（比較例の ΔE_s ）の値が0を越える：×

[0116] ＜使用感触の評価方法＞

洗浄後の染色毛束について、10名の専門パネラーによる官能試験を行い、比較例と比較したすすぎ時の毛髪の指通り性及びしなやかさを下記の基準で評価した。

比較例に比べ、同等又は良いと回答したパネラーが70%以上：◎◎

比較例に比べ、同等又は良いと回答したパネラーが50%以上70%未満
：◎

比較例に比べ、同等又は良いと回答したパネラーが30%以上50%未満
：○

比較例に比べ、同等又は良いと回答したパネラーが30%未満：×

[0117] 次に、以下の試験で使用した第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーの製造方法を説明する。

第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーの調製例1

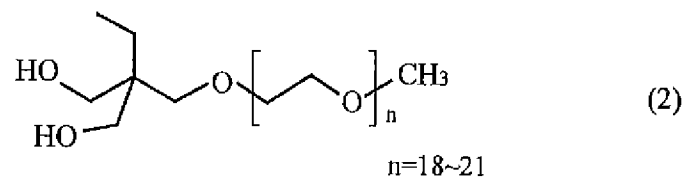
エステル変性アミノ基含有アルコキシシラン（化合物A）の調製例

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（商品名「KBE903」、信越化学工業（株）製）221.4部に対して、ラウリルアクリレート240.4部の割合で混合し、50℃で7日間反応させて、エステル変性アミノ基含有アルコキシシラン（化合物A）を得た。

[0118] 製造例1

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置の付いた4つ口フラスコに、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量：1944.5、商品名「PTMG2000」、三菱化学（株）製）50部、下記式（2）で表されるトリメチロールプロパンモノ（ポリエチレンオキシドメチルエーテル）（数平均分子量：1089.3、商品名「YmerN120」、Perrstorp社製）25部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン（MDA）25部、イソホロンジイソシアネート（IPDI）60.4部、及びメチルエチルケトン（MEK）50部、触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン（DBU）0.1部を配合し、80～85℃の温度で、窒素雰囲気下、5時間反応を行い、第3級アミンを含有するウレタン系ポリマーを含む反応混合物を得た。

[化10]



[0119] このウレタン系ポリマーを含む反応混合物にメチルエチルケトン（MEK）150部を加えて50℃に冷却し、第4級化剤としてジメチル硫酸25.2部を加え、50～60℃で30分～1時間かけて第3級アミン部位の第4級アンモニウムイオン化を行い、第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーを製造した。

[0120] この第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーの反応混合物に、調製例1で得られた化合物A9.9部を配合して混合した後、65～75℃の温度で窒素雰囲気下1時間反応を行い、第4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマーを含む反応混合物（1）を得た。

[0121] 次に、反応混合物（1）を40℃まで冷却した後、拘束攪拌下、脱イオン水1000部を加えた。その後、減圧下、45～50℃で溶剤を留去して水性分散液（1）を得た。

[0122] 下記表1及び2に示す処方により製造した各シャンプー組成物について、上記評価（褪色抑制効果及び使用感触）を行った。結果を表1及び2に示す。なお、各評価における実施例との比較には、比較例1-1を基準として用いた。

[表1]

	実施例							
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
ヤシ油脂肪酸メチルタリナトリウム	3	6	10	12	15	6	20	3
POE(2)ラリルエーテル硫酸ナトリウム	..	..	..	..	..	..	..	..
ヤシ油脂肪酸アミト [®] プロピル [®] ル [®] タイン	3	6	10	12	6	15	3	20
カチオン化セルロース	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第4級アンモニウム基含有ウレタン系ホ [®] リマー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミト [®]	2	2	2	2	2	2	2	2
プロピレングリコール	1	1	1	1	1	1	1	1
クエン酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	90.2	84.2	76.2	72.2	75.2	75.2	73.2	73.2
ΔE _s	1.0	0.9	1.1	1.2	1.5	1.3	1.8	1.5
褪色抑制効果	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎	◎
使用感触（すすぎ時の指通り性）	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
使用感触（すすぎ時のしなやかさ）	○	○	○	○	○	○	○	○

[表2]

	比較例			
	1-1	1-2	1-3	1-4
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	--	--	0.5	--
POE(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	14	14	14	14
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	--	--	--	0.5
カチオン化セルロース	0.5	0.5	0.5	0.5
第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマー	--	0.2	0.2	0.2
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	2	2	2	2
プロピレングリコール	1	1	1	1
クエン酸	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	82.4	82.2	81.7	81.7
ΔE_s	2.3	1.4	1.4	1.4
褪色抑制効果	--	◎	◎	◎
使用感触（すすぎ時の指通り性）	--	×	×	×
使用感触（すすぎ時のしなやかさ）	--	×	×	×

(製造方法)

精製水にプロピレングリコール及びカチオン化セルロースを加え、十分に攪拌溶解させた後、残りの成分を順次添加しシャンプー組成物を得た。

[0123] 表1及び2において、比較例1-2の褪色抑制効果が、比較例1-1に比べて高かったことから、第4級アンモニウム基含有ウレタンポリマーの配合により、褪色抑制効果が向上することが明らかである。

また、アニオン性界面活性剤であるタウリン誘導体型界面活性剤（ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム）と、アルキルアミドベタイン型両性界面活性剤（ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン）との両方を配合した実施例1-1～1-8は、洗浄剤としてアニオン性界面活性剤であるアルキルエー

テル硫酸エステル塩（POE（2）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム）を用いた比較例 1-1、1-2、タウリン誘導体型界面活性剤と POE（2）ラウリルエーテル硫酸ナトリウムを配合した比較例 1-3、アルキルアミドベタイン型両性界面活性剤と POE（2）ラウリルエーテル硫酸ナトリウムを配合した比較例 1-4 に比べ、すすぎ時の指通り性及びしなやかさに向上が認められた。

タウリン誘導体型界面活性剤を 20 質量%とした実施例 1-7 においても、前記効果は十分に認められたが、タウリン誘導体型界面活性剤を 3～12 質量%配合した実施例 1-1～1-4 においては、褪色抑制効果及び使用感触が特に顕著に改善した。なお、さらに詳細に検討したところ、タウリン誘導体型界面活性剤の配合効果は、1 質量%の配合から認められた。

また、実施例 1-2 に対する 1-6 の結果が示すとおり、アルキルアミドベタイン型両性界面活性剤の配合を増加しても良好な効果は維持されるが、実施例 1-1 に対する 1-8 の結果を考慮すると、アルキルアミドベタイン型両性界面活性剤の配合量は、20 質量%程度までとすることが好適であると考えられる。なお、さらに詳細に検討したところ、アルキルアミドベタイン型両性界面活性剤の配合効果は、1 質量%の配合から十分に認められた。

したがって、本発明においては、第 4 級アンモニウム基含有ウレタンポリマーに併せて、アニオン性界面活性剤としてタウリン誘導体型界面活性剤と、両性界面活性剤としてアルキルアミドベタイン型界面活性剤とを配合することが好ましく、タウリン誘導体型界面活性剤の配合量は、好ましくは 1～20 質量%、より好ましくは 3～12 質量%である。また、アルキルアミドベタイン型界面活性剤は 1～20 質量%とすることが好適である。

[0124] また、下記表 3 及び 4 に示す処方により製造した各シャンプー組成物について、上記評価（使用感触）を行った。結果を表 3 及び 4 に示す。なお、各評価における実施例との比較には、比較例 2-1 を基準として用いた。

[表3]

	実施例									
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ヤシ油脂肪酸アミト [®] プロピルヘタイン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
塩化トリメチルアミト [®] プロピルアクリルアミト [®] /ジメチルアクリルアミト [®] 共重合体 (*1)	0.02	0.1	0.2	0.5	1	2	..	..	..	..
アクリル酸・アクリル酸メチル・塩化メタクリルアミト [®] プロピルトリメチルアンモニウム共重合体 (*2)	..	..	..	..	..	..	0.02	0.1	0.2	0.5
カチオン化グアガム	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..
第4級アンモニウム基含有ウラン系ホリマー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミト [®]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
プロピレングリコール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
クエン酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	84.68	84.6	84.5	84.2	83.7	82.7	84.68	84.6	84.5	84.2
使用感触 (すすぎ時の指通り性)	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎
使用感触 (すすぎ時のしなやかさ)	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎

[表4]

	実施例			比較例	
	2-11	2-12	2-13	2-14	2-1
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	6	6	6	6	6
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベータイン	6	6	6	6	6
塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド/ジメチルアクリルアミド共重合体 (*1)	--	--	0.01	0.5	--
アクリル酸・アクリル酸メチル・塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体 (*2)	1	2	0.01	0.5	--
カチオン化グアガム	--	--	--	--	0.5
第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	2	2	2	2	2
プロピレングリコール	1	1	1	1	1
クエン酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	83.7	82.7	84.68	83.7	84.2
使用感触（すすぎ時の指通り性）	◎◎	◎	◎◎	◎◎	--
使用感触（すすぎ時のしなやかさ）	◎	○	◎◎	◎	--

* 1 : ダイアスリーク C-822（三菱化学株式会社製）

* 2 : マーコート 2001（ナルコジャパン株式会社製）

（製造方法）

精製水にカチオン性コンディショニングポリマーを加え、十分に攪拌溶解させた後、残りの成分を順次添加しシャンプー組成物を得た。

[0125] 表3及び4に示すとおり、カチオン性コンディショニングポリマーとして、MAPTAC構造を有する塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド/ジメチルアクリルアミド共重合体、又はアクリル酸・アクリル酸メチル・塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体、あるいはその両方を用いた実施例は、該ポリマーとしてカチオン化グアガムを用いた比較例2-1に比べ、いずれも良好な使用感触を示した。

また、実施例における比較では、いずれのカチオン性コンディショニング

ポリマーを用いた場合も、配合量が過度に高くなると使用感触が低下する傾向が認められ、表3の結果では特に0.02～1質量%の配合が好適であったが、さらに詳しく検討した結果、0.01～2質量%の配合で、使用感触が十分に向上することが分かった。

したがって、本発明においては、カチオン性コンディショニングポリマーとして、MAPTAC構造を有するカチオン性ポリマーを用いることが好ましく、その配合量として好ましくは0.01～2質量%、より好ましくは0.02～1質量%である。

[0126] また、下記表5に示す処方により製造した各シャンプー組成物について、上記評価（褪色抑制効果及び使用感触）を行った。結果を表5に示す。なお、各評価における実施例との比較には、比較例3-1を基準として用いた。

[表5]

	実施例						比較例	
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-1	3-2
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	6	6	6	6	6	6	6	6
ヤシ油脂肪酸アミト [®] プロピルヘタイン	6	6	6	6	6	6	6	6
塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド [®] /シメチルアクリルアミド [®] 共重合体 (*1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマー	0.01	0.05	0.1	0.2	0.6	1	..	1.1
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド [®]	2	2	2	2	2	2	2	2
プロピレングリコール	1	1	1	1	1	1	1	1
クエン酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	84.39	84.35	84.3	84.2	83.8	83.4	84.4	83.3
ΔEs	1.5	1.1	1.1	1.0	0.9	0.9	2.2	0.9
褪色抑制効果	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	..	◎◎
使用感触（すすぎ時の指通り性）	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	..	×
使用感触（すすぎ時のしなやかさ）	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	○	..	×

* 1 : ダイヤスリークC-822（三菱化学株式会社製）

（製造方法）

精製水にカチオン性コンディショニングポリマーを加え、十分に攪拌溶解させた後、残りの成分を順次添加しシャンプー組成物を得た。

[0127] 表5に示すとおり、第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマー無配合の比較例3-1に比べ、該ポリマーを0.01～1質量%配合した実施例では、褪色抑制効果だけでなく、使用感触も向上した。特に、第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーの配合量が0.05～0.6質量%のとき、褪色抑制効果及び使用感触ともに著しく高まった。

一方、第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーを1.1質量%配合した比較例3-2では、褪色抑制効果は向上したものの、使用感触の改善はほとんど認められなかった。

したがって、本発明における第4級アンモニウム基含有ウレタン系ポリマーの配合量は、0.01～1質量%であり、好ましくは0.05～0.6質量%である。

請求の範囲

- [請求項1] (i) タウリン誘導体型界面活性剤であるアニオン性界面活性剤と、
、
 (ii) アルキルアミドベタイン型界面活性剤である両性界面活性剤と、
 (iii) カチオン性コンディショニングポリマーと、
 (iv) 4級アンモニウム基含有シリル化ウレタン系ポリマー0.01～1質量%と、
を含有することを特徴とするシャンプー組成物。
- [請求項2] (iii) カチオン性コンディショニングポリマーが、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド共重合体、及び、アクリル酸・アクリル酸メチル・塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体から選択される1種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載のシャンプー組成物。
- [請求項3] (i) アニオン性界面活性剤の配合量が、1～20質量%であり、
且つ、
 (ii) 両性界面活性剤の配合量が、1～20質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシャンプー組成物。
- [請求項4] (iii) カチオン性コンディショニングポリマーの配合量が、0.01～2質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のシャンプー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/46(2006.01)i, A61K8/44(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/87(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, C11D1/28(2006.01)i, C11D1/90(2006.01)i, C11D3/37(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)

A61K8/46, A61K8/44, A61K8/81, A61K8/87, A61Q5/02, C11D1/28, C11D1/90, C11D3/37, C08G18/83

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-93711 A (Shiseido Co., Ltd.), 18 April 1991 (18.04.1991), claims; page 3, upper left column, lines 4 to 17; examples & US 5225112 A & EP 416447 A1 & KR 10-0181944 B	1-4
A	JP 2004-359575 A (Nikko Chemicals Co., Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims; paragraphs [0001], [0018]; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2006-282565 A (Kose Corp.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-4



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

"T" 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
17 August, 2012 (17.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063166

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 2007-254294 A (Shiseido Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; paragraph [0001]; examples & US 2010/0168253 A1 & EP 2143782 A1 & CN 102329692 A	1-4
A	JP 2004-315369 A (Seiwa Kasei Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; paragraph [0001]; examples & US 2004/0202637 A1 & EP 1466582 A1	1-4
A	WO 2006/073174 A1 (Shiseido Co., Ltd.), 13 July 2006 (13.07.2006), claims; paragraph [0017] & JP 2006-213706 A	1-4
P,A	JP 2012-57110 A (Konishi Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims; paragraph [0093]; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/46(2006.01)i, A61K8/44(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/87(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, C11D1/28(2006.01)i, C11D1/90(2006.01)i, C11D3/37(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. A61K8/46, A61K8/44, A61K8/81, A61K8/87, A61Q5/02, C11D1/28, C11D1/90, C11D3/37, C08G18/83

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CPlus(STN)

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
A	JP 3-93711 A (株式会社資生堂) 1991.04.18, 特許請求の範囲, 3 頁左上欄 4-17 行, 実施例 & US 5225112 A & EP 416447 A1 & KR 10-0181944 B	1-4
A	JP 2004-359575 A (日光ケミカルズ株式会社) 2004.12.24, 特許請 求の範囲, 段落 【0001】, 【0018】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2006-282565 A (株式会社コーセー) 2006.10.19, 特許請求の範 囲, 段落 【0001】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

1 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

松本 直子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

9 5 4 6

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
A	JP 2007-254294 A (株式会社資生堂) 2007. 10. 04, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 実施例 & US 2010/0168253 A1 & EP 2143782 A1 & CN 102329692 A	1-4
A	JP 2004-315369 A (株式会社成和化成) 2004. 11. 11, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 実施例 & US 2004/0202637 A1 & EP 1466582 A1	1-4
A	WO 2006/073174 A1 (株式会社資生堂) 2006. 07. 13, 請求の範囲, 段落[0017] & JP 2006-213706 A	1-4
P, A	JP 2012-57110 A (コニシ株式会社) 2012. 03. 22, 特許請求の範囲, 段落【0093】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4