(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-94329
(P2019-94329A)
(43)公開日　令和1年6月20日(2019.6.20)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
A61K	8/49	(2006.01)	A61K	8/49		4C083
A61K	8/81	(2006.01)	A61K	8/81		
A61Q	5/10	(2006.01)	A61Q	5/10		

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 22 頁）

(21)出願番号　特願2018-216808 (P2018-216808)
(22)出願日　平成30年11月19日 (2018.11.19)
(31)優先権主張番号　特願2017-223219 (P2017-223219)
(32)優先日　平成29年11月20日 (2017.11.20)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100118131
弁理士　佐々木　渉
(72)発明者　平山　益太郎
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　吉田　寛
東京都墨田区文花２－１－３　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】毛髪化粧料

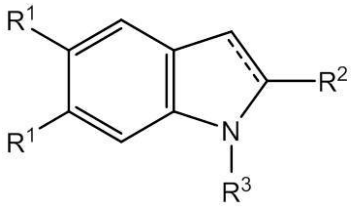
(57)【要約】
【課題】日常のヘアケア行動により簡単に白髪を目立たなくすることができ、継続使用により毛髪を十分なレベルまで染めることができる毛髪化粧料を提供する。
【解決手段】次の成分（Ａ）及び（Ｂ）を含有する毛髪化粧料。
（Ａ）下記一般式（１）で表される化合物又はその塩



(1)

〔式中、破線はπ結合の存在又は不存在を示す。Ｒ^{1}は水酸基又はアセトキシ基を示す。Ｒ^{2}は水素原子、又は－ＣＯＯＲ（Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基）を示す。Ｒ^{3}は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。〕
（Ｂ）平均重合度が７００以上１０，０００以下の、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる１種以上のポリマー
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）下記一般式（１）で表される化合物又はその塩
【化１】



(1)

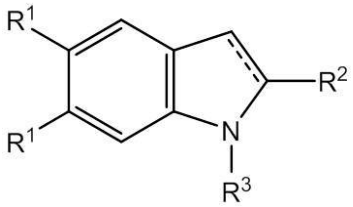
〔式中、破線はπ結合の存在又は不存在を示す。Ｒ^{1}は水酸基又はアセトキシ基を示す。Ｒ^{2}は水素原子、又は－ＣＯＯＲ（Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基）を示す。Ｒ^{3}は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。〕
（Ｂ）平均重合度が７００以上１０，０００以下の、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる１種以上のポリマー
を含有する毛髪化粧料。
【請求項２】
成分（Ｂ）の平均重合度が７００以上７，０００以下である請求項１に記載の毛髪化粧料。
【請求項３】
成分（Ａ）の含有量が０．０１質量％以上４０質量％以下である請求項１又は２に記載の毛髪化粧料。
【請求項４】
成分（Ｂ）の含有量が０．０５質量％以上５．０質量％以下である請求項１～３のいずれか１項に記載の毛髪化粧料。
【請求項５】
さらに、成分（Ｃ）として界面活性剤を含有する請求項１～４のいずれか１項に記載の毛髪化粧料。
【請求項６】
毛髪洗浄剤である請求項１～５のいずれか１項に記載の毛髪化粧料。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載された毛髪化粧料を毛髪に適用する工程を有する、毛髪の染色方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、毛髪化粧料に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、白髪染めには、２剤式のヘアカラー、１剤式のヘアマニキュア等の染毛剤を使用するのが一般的である。しかしながらこれら染毛剤を使用した染毛処理は、洗髪の必要性、周辺の汚れへの配慮などから、染毛を実施する場所が限定されるとともに、処理方法も複雑である。また、染毛処理により毛髪の色が急激に変化することによる染毛直後の不自然さや、染毛処理を行った部分の毛髪と、新しく伸びてきた白髪との間で色の段差が生じるなどの問題もあった。
【０００３】
これに対し、スタイリングなどの日常のヘアケア行動によって毛髪表面をメラニン重合物で覆うことで、簡単に白髪を目立たなくすることができ、継続使用により毛髪を染める

ことができる毛髪化粧料として、５，６－ジヒドロキシインドール誘導体及び造膜性ポリマーを含有する洗い流さないタイプの毛髪化粧料が提案されている（特許文献１参照）。
一方、毛髪の染色法において、遷移金属イオンを含有する組成物での処理と、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸を含有する組成物での処理とを連続して行うことで、当該５，６－ジヒドロキシインドール誘導体のメラニン様色素への変換を促進する方法が知られている（特許文献２参照）。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００７－３２６８０５号公報
【特許文献２】特開平０１－３１９４１３号公報

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
特許文献１に記載の毛髪化粧料は、日常のヘアケア行動により簡単に白髪を目立たなくすることができるが、染毛性が十分満足いくものではなかった。また、特許文献２に記載の方法は、操作が煩雑であり、かつ高度な処理技術を要するものであった。
【０００６】
本発明の課題は、シャンプーなどの日常のヘアケア行動により簡単に白髪を目立たなくすることができ、継続使用により毛髪を十分なレベルまで染めることができる毛髪化粧料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、毛髪化粧料において、所定のメラニン前駆体と、特定の平均重合度のポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる１種以上のポリマーを組み合わせて用いることにより、前記課題を解決できることを見出した。
すなわち、本発明は下記［１］～［２］に関する。
［１］次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）下記一般式（１）で表される化合物又はその塩
【化１】



(1)

〔式中、破線はπ結合の存在又は不存在を示す。R^1は水酸基又はアセトキシ基を示す。R^2は水素原子、又は－ＣＯＯＲ（Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基）を示す。R^3は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。〕
（Ｂ）平均重合度が７００以上１０，０００以下の、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる１種以上のポリマー
を含有する毛髪化粧料。
［２］上記［１］に記載された毛髪化粧料を毛髪に適用する工程を有する、毛髪の染色方法。

【発明の効果】
【０００８】
本発明の毛髪化粧料によれば、シャンプーなどの日常のヘアケア行動により簡単に白髪を目立たなくすることができ、継続使用により毛髪を十分なレベルまで染めることができる。

【発明を実施するための形態】
【０００９】
［毛髪化粧料］
本発明の毛髪化粧料は、次の成分（Ａ）及び（Ｂ）を含有する。
（Ａ）下記一般式（１）で表される化合物又はその塩
【化２】



(1)

〔式中、破線はπ結合の存在又は不存在を示す。Ｒ^{1}は水酸基又はアセトキシ基を示す。Ｒ^{2}は水素原子、又は－ＣＯＯＲ（Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基）を示す。Ｒ^{3}は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。〕
（Ｂ）平均重合度が７００以上１０，０００以下の、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる１種以上のポリマー
【００１０】
本発明において毛髪化粧料としては、シャンプー等の毛髪洗浄剤の他、リンス、コンディショニング剤、トリートメント剤、スタイリング剤、育毛剤等が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果を得る観点からは毛髪洗浄剤であることが好ましい。毛髪化粧料の剤型には特に制限はなく、例えば液体状、泡状、ペースト状、クリーム状、固形状、粉末状等、任意の剤型とすることが可能である。例えば毛髪洗浄剤の場合は液体状、ペースト状又はクリーム状とすることが好ましく、液体状とすることがより好ましい。
【００１１】
上記成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含有する毛髪化粧料を日常的に使用することで、染毛剤を使用しなくても、シャンプー等の日常のヘアケア行動により簡単に白髪を目立たなくすることができ、高い染毛性を得ることができる。
本発明で用いる成分（Ａ）は、毛髪内に浸透し、空気酸化により重合してメラニン色素を生成することで白髪を黒髪に染めることができるメラニン前駆体である。しかしながら成分（Ａ）は、例えば毛髪化粧料の使用時に水中で凝集しやすいため、毛髪に浸透しにくく、十分に染毛することができなかった。
また、毛髪洗浄時に成分（Ａ）の多くがすすぎ流されてしまうという課題もあった。
本発明においては、メラニン前駆体である成分（Ａ）に対し、所定の範囲の平均重合度を有する成分（Ｂ）を組み合わせて用いることにより、例えば水中においても成分（Ａ）の分散性が向上し、凝集が抑制されて毛髪への浸透が促進される。そのため、成分（Ａ）を毛髪に残存させる効果も奏することができ、染毛性が向上すると考えられる。
成分（Ｂ）であるポリビニルアルコール（ＰＶＡ）及びポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）が成分（Ａ）の分散性を向上させる機構は定かではないが、ＰＶＡが有する疎水的な主鎖と成分（Ａ）とが相互作用することで成分（Ａ）の凝集を抑制することができ、またＰＶＡが親水的な水酸基を有することで、ＰＶＡと相互作用している成分（Ａ）の溶解性を維持できていると考えられる。ＰＶＰもＰＶＡと同様に疎水的な主鎖と親水的な側鎖を有していることから、上記と同様の機構で成分（Ａ）の凝集を抑制する効果を奏していると推察される。このような凝集抑制効果から、毛髪化粧料の使用時（例えば毛髪洗浄時）においても成分（Ａ）を毛髪に残存させる効果も奏していると考えられる。
【００１２】
＜成分（Ａ）＞
本発明の毛髪化粧料は、下記一般式（１）で表される化合物又はその塩である成分（Ａ）を含有する。成分（Ａ）は空気酸化により重合してメラニン色素に変換されるメラニン

前駆体であり、毛髪の染色剤として作用する。

【化３】



(1)

〔式中、破線はπ結合の存在又は不存在を示す。Ｒ^{1}は水酸基又はアセトキシ基を示す。Ｒ^{2}は水素原子、又は－ＣＯＯＲ（Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基）を示す。Ｒ^{3}は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。〕

成分（Ａ）のメラニン前駆体は、一般式（１）で表されるインドール誘導体又はインドリン誘導体、又はこれらの塩であり、本発明においてはその１種又は２種以上の組み合わせを用いることができる。成分（Ａ）は、染毛性の観点からインドール誘導体（すなわち、一般式（１）中の破線部分にπ結合が存在する）であることがより好ましい。

成分（Ａ）の入手性及び染毛性の観点から、一般式（１）において、Ｒ^{1}は好ましくは水酸基であり、Ｒ^{2}は好ましくは水素原子又は－ＣＯＯＲ（Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基）、より好ましくは水素原子又は－ＣＯＯＨである。Ｒ^{3}は好ましくは水素原子である。

【００１３】

前記一般式（１）で表される化合物としては、５，６－ジヒドロキシインドール、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸メチル、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸エチル、Ｎ－メチル－５，６－ジヒドロキシインドール、Ｎ－メチル－５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、Ｎ－エチル－５，６－ジヒドロキシインドール、Ｎ－エチル－５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、Ｎ－アセチル－５，６－ジヒドロキシインドール、Ｎ－アセチル－５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５－アセトキシ－６－ヒドロキシインドール、５－アセトキシ－６－ヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドリン、５，６－ジヒドロキシインドリン－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドリン－２－カルボン酸メチル、５，６－ジヒドロキシインドリン－２－カルボン酸エチル、Ｎ－メチル－５，６－ジヒドロキシインドリン、Ｎ－メチル－５，６－ジヒドロキシインドリン－２－カルボン酸、Ｎ－エチル－５，６－ジヒドロキシインドリン、Ｎ－エチル－５，６－ジヒドロキシインドリン－２－カルボン酸、Ｎ－アセチル－５，６－ジヒドロキシインドリン、Ｎ－アセチル－５，６－ジヒドロキシインドリン－２－カルボン酸、５－アセトキシ－６－ヒドロキシインドリン、５－アセトキシ－６－ヒドロキシインドリン－２－カルボン酸、等が挙げられる。

【００１４】

前記一般式（１）で表される化合物の塩としては、該化合物の塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩、クエン酸塩等が挙げられ、なかでも入手性の観点から臭化水素酸塩が好ましい。

また一般式（１）においてＲ^{2}が－ＣＯＯＨである場合、一般式（１）で表される化合物の塩としては、そのカルボン酸塩（Ｒ^{2}が－ＣＯＯ$^{-}$Ｘ$^{+}$（Ｘ$^{+}$は、Ｎａ$^{+}$、Ｋ$^{+}$等のアルカリ金属イオン、Ｃａ$^{+}$、Ｍｇ$^{+}$等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンなどの陽イオン）である）が挙げられる。

【００１５】

毛髪を自然な色合いに染める観点から、成分（Ａ）としては５，６－ジヒドロキシインドール、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドリン、５，６－ジヒドロキシインドリン－２－カルボン酸、及びこれらの塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、５，６－ジヒドロキシインドール、５，６－

ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドリン、及びこれらの塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上がより好ましく、５，６－ジヒドロキシインドール、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、及び５，６－ジヒドロキシインドリン臭化水素酸塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上がさらに好ましく、５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸からなる群から選ばれる１種又は２種がよりさらに好ましく、５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸を併用することがよりさらに好ましい。

５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸を併用する場合は、そのモル比は５０：５０～９９：１の範囲とすることが好ましく、８０：２０～９９：１の範囲とすることがより好ましく、８５：１５～９５：５の範囲とすることがさらに好ましい。５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸のモル比が上記範囲であると染毛後の毛髪の仕上がりが自然な色味に近づく。

５，６－ジヒドロキシインドールと５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸とのモル比は、逆相ＨＰＬＣにより定量することができる。

【００１６】

毛髪化粧料中の成分（Ａ）の含有量は、染毛性向上の観点から、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、さらに好ましくは０．１０質量％以上、よりさらに好ましくは０．１２質量％以上である。また、染毛性向上、配合安定性、操作性及び経済性の観点から、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以下、よりさらに好ましくは２質量％以下、よりさらに好ましくは１質量％以下、よりさらに好ましくは０．５質量％以下である。

【００１７】

＜成分（Ｂ）＞

本発明の毛髪化粧料は、平均重合度が７００以上１０，０００以下の、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる１種以上のポリマー成分（Ｂ）を含有する。毛髪化粧料において成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを組み合わせて用いることにより、例えばシャンプー等の毛髪洗浄剤に配合して使用した際に、水中においても成分（Ａ）の分散性が向上し、凝集が抑制されて毛髪への浸透が促進されるため、高い染毛性を得ることができる。なかでも染毛性向上の観点から、成分（Ｂ）はポリビニルアルコールであることが好ましい。

【００１８】

成分（Ｂ）の平均重合度は、７００以上１０，０００以下である。成分（Ｂ）の平均重合度が７００以上であれば染毛性向上効果が良好であり、１０，０００以下であれば毛髪化粧料への溶解性が良好である。

染毛性向上の観点から、成分（Ｂ）の平均重合度は好ましくは８００以上、より好ましくは１，０００以上、さらに好ましくは１，２００以上、よりさらに好ましくは１，８００以上である。一方、毛髪化粧料への溶解性の観点からは、当該平均重合度は好ましくは７，０００以下、より好ましくは３，７００以下、さらに好ましくは３，６００以下であり、よりさらに好ましくは２，６００以下、よりさらに好ましくは２，４５０以下、よりさらに好ましくは２，３００以下である。

成分（Ｂ）は２種以上用いてもよく、この場合の成分（Ｂ）の平均重合度は、それぞれのポリマーの平均重合度と配合量から加重平均を算出することにより求められる。

【００１９】

成分（Ｂ）がポリビニルアルコールである場合、ポリビニルアルコールの鹸化度には特に制限はないが、染毛性向上、及び毛髪化粧料への配合時の取り扱い性の観点から、好ましくは７０％以上であり、好ましくは９５％以下、より好ましくは９０％以下である。

【００２０】

毛髪化粧料中の成分（Ｂ）の含有量は、染毛性向上の観点から、毛髪化粧料中の含有量

として、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１５質量％以上、さらに好ましくは０．２０質量％以上、よりさらに好ましくは０．２５質量％以上である。一方、配合安定性向上の観点からは、好ましくは５．０質量％以下、より好ましくは３．０質量％以下、さらに好ましくは１．０質量％以下、よりさらに好ましくは０．５質量％以下である。

【００２１】

染毛性向上の観点から、毛髪化粧料中の成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の質量比（Ｂ）／（Ａ）は、好ましくは０．００１以上、より好ましくは０．０１以上、さらに好ましくは０．１以上、よりさらに好ましくは０．５以上、よりさらに好ましくは１以上である。一方、配合安定性向上の観点からは、成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の質量比（Ｂ）／（Ａ）は、好ましくは１０００以下、より好ましくは２００以下、さらに好ましくは１００以下、よりさらに好ましくは５以下である。

【００２２】

＜成分（Ｃ）：界面活性剤＞

本発明の毛髪化粧料は、染毛性向上の観点、及び毛髪化粧料としての効果を有効に発現させる観点から、さらに、成分（Ｃ）として界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤が挙げられる。毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合は成分（Ｃ）として少なくともアニオン性界面活性剤を含有することが好ましく、毛髪化粧料がリンス、コンディショニング剤である場合は成分（Ｃ）として少なくともカチオン性界面活性剤を含有することが好ましい。さらに、両性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる１種以上の界面活性剤を併用してもよい。

【００２３】

（アニオン性界面活性剤）

毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合は、アニオン性界面活性剤を含有することが好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、α－スルホ脂肪酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸、リン酸モノ又はジエステル、スルホコハク酸エステル等が挙げられ、これらのうち１種又は２種以上を用いることができる。

アニオン性界面活性剤のアニオン性基の対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；炭素数２又は３のアルカノール基を１～３個有するアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等）が挙げられる。

なかでも、毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合の良好な泡立ち、洗い易さ、染毛性向上効果の観点から、アルキルエーテル硫酸塩及びアルキルエーテルカルボン酸塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上が好ましい。上記アルキルエーテル硫酸塩としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸等が挙げられ、アルキルエーテルカルボン酸塩としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩等が挙げられる。

【００２４】

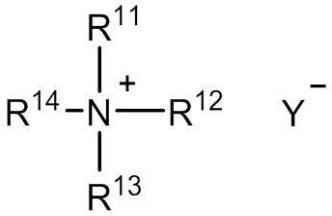
毛髪化粧料が成分（Ｃ）としてアニオン性界面活性剤を含有する場合、その含有量は、毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合の良好な泡立ち、洗い易さの観点から、毛髪化粧料中、好ましくは３質量％以上、より好ましくは５質量％以上、さらに好ましくは８質量％以上である。また、染毛性向上、及び毛髪ダメージ抑制の観点からは、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下、よりさらに好ましくは１５質量％以下である。

【００２５】

（カチオン性界面活性剤）

カチオン性界面活性剤としては、下記一般式で表されるモノ又はジ長鎖アルキル４級アンモニウム塩が挙げられる。

【化４】



〔式中、R^{11}は直鎖若しくは分岐鎖の炭素数８以上２２以下のアルキル基、$R^{15}CONH(CH_2)_m-$、$R^{15}-O-(CH_2)_m-$又は$R^{15}COO(CH_2)_m-$（R^{15}は直鎖又は分岐鎖の炭素数７以上２１以下のアルキル基を示し、ｍは１以上４以下の数を示す。）で表される基を示し、R^{12}は直鎖若しくは分岐鎖の炭素数１以上２２以下のアルキル基、又は前記$R^{15}CONH(CH_2)_m-$、$R^{15}-O-(CH_2)_m-$若しくは$R^{15}COO(CH_2)_m-$で表される基を示し、R^{13}及びR^{14}はそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基を示し、Y^-は塩化物イオン、臭化物イオン又はメトサルフェートイオンを示す。〕

【００２６】

カチオン性界面活性剤の具体例としては、毛髪に対して優れた感触を付与させる観点から、塩化モノアルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化モノアルキロキシアルキルトリメチルアンモニウム、及び臭化モノアルキルトリメチルアンモニウムからなる群から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、なかでも塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（ステアルトリモニウムクロリド）、塩化セチルトリメチルアンモニウム（セトリモニウムクロリド）、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム（ラウリルトリモニウムクロリド）、塩化ジアルキル（Ｃ１２～Ｃ１８）ジメチルアンモニウム、及び塩化オクタデシロキシプロピルトリメチルアンモニウムからなる群から選ばれる１種又は２種以上がより好ましい。

【００２７】

毛髪化粧料が成分（Ｃ）としてカチオン性界面活性剤を含有する場合、その含有量は、毛髪に対して優れた感触を付与する観点から、毛髪化粧料中、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上であり、また、毛髪の感触低下抑制の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下である。

【００２８】

（両性界面活性剤）

両性界面活性剤としては、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン等のベタイン系界面活性剤；ラウリルヒドロキシスルタイン等のスルタイン系界面活性剤；が挙げられる。なかでも、ベタイン系界面活性剤が好ましく、脂肪酸アミドプロピルベタインがより好ましい。脂肪酸アミドプロピルベタインは、炭素数８以上１８以下、さらには炭素数１０以上１６以下のアシル基を有するものが好ましく、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、パーム核油脂肪酸アミドプロピルベタイン、及びヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインからなる群から選ばれる１種又は２種以上が好ましい。

【００２９】

毛髪化粧料が成分（Ｃ）として両性界面活性剤を含有する場合、その含有量は、毛髪へのなじみ易さ、良好な泡立ちの観点から、毛髪化粧料中、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、さらに好ましくは０．１５質量％以上、よりさらに好ましくは０．５０質量％以上、よりさらに好ましくは１．０質量％以上であり、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１２質量％以下、さらに好ましくは１０質量％以下である。

【００３０】
（非イオン性界面活性剤）
非イオン性界面活性剤としては、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アルケニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、高級脂肪酸ショ糖エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、アルキルサッカライド、アルキルアミンオキサイド、アルキルアミドアミンオキサイド等が挙げられる。これらのうち、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、及びアルキルサッカライドからなる群から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテルがより好ましい。
【００３１】
毛髪化粧料が成分（Ｃ）として非イオン界面活性剤を含有する場合、その含有量は、毛髪化粧料中、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０２質量％以上であり、また、毛髪の感触低下抑制の観点から、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。
【００３２】
＜油剤（Ｄ）＞
本発明の毛髪化粧料は、毛髪の感触向上の観点、染毛性向上の観点、及び毛髪化粧料としての効果を有効に発現させる観点から、さらに成分（Ｄ）として油剤を含有することができる。
油剤としては、スクワレン、スクワラン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、シクロパラフィン等の炭化水素類；ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボガド油、オリーブ油等のグリセリド類；ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバロウ等のロウ類；パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル、モノステアリン酸プロピレングリコール、オレイン酸オレイル、２－エチルヘキサン酸ヘキサデシル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸トリデシル等のエステル類；カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸、イソステアリル酸、イソパルミチン酸等の高級脂肪酸類；その他、イソステアリルグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル等が挙げられる。油剤は、１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００３３】
油剤を用いる場合、その含有量は、毛髪の感触向上の観点、染毛性向上の観点、及び、毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合の洗浄性の観点から、毛髪化粧料中、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１質量％以上、さらに好ましくは２質量％以上であり、毛髪すすぎ時の指通り及び配合安定性の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは３質量％以下である。
【００３４】
＜アルカリ剤＞
本発明の毛髪化粧料は、染毛性向上の観点から、さらにアルカリ剤を含有することができる。アルカリ剤は毛髪を膨潤させてキューティクルを開き、成分（Ａ）等の染色剤成分を毛髪の内部まで浸透させる作用と共に、成分（Ａ）の重合反応を促進し、染毛性を向上させる作用を有する。
アルカリ剤としては、通常の染毛剤に使用されるアルカリ剤であれば特に制限なく用いることができる。当該アルカリ剤としては、例えば、アンモニア；モノ－、ジ－又はトリメタノールアミン、モノ－、ジ－又はトリエタノールアミン等のアルカノールアミン；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、Ｎ－メチルエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ化合物等が挙げられ、これらの１種又は２種以上を用いることができる。アルカノールアミン、アルキルアミン、又は

アラルキルアミンの炭素数は、水溶性の観点から、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下である。
なかでも、染毛性の観点からは、成分（Ｂ）はアンモニア、アルカノールアミン、アルキルアミン、アラルキルアミン、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムからなる群から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、アンモニア及びアルカノールアミンからなる１種又は２種以上を含むことがより好ましく、モノアルカノールアミンを含むことがさらに好ましく、モノエタノールアミンを含むことがよりさらに好ましい。
【００３５】
毛髪化粧料中のアルカリ剤の含有量は、高染毛性を得る観点から、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、さらに好ましくは０．５質量％以上であり、刺激性を抑制する観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは３質量％以下である。
【００３６】
＜緩衝剤＞
本発明の毛髪化粧料は、ｐＨ緩衝能を向上させる観点から、さらに緩衝剤を含有することができる。緩衝剤を含有することで、例えば毛髪化粧料が使用時に水で希釈された場合にも、成分（Ａ）が高い染毛性を発現するために最適なｐＨ範囲を維持しやすくなる。
当該緩衝剤としては、ｐＨ緩衝作用を有するものであれば特に制限されないが、メラニン前駆体である成分（Ａ）は塩基性条件で空気中の酸素と反応し、メラニン色素に変換されやすいため、毛髪化粧料のｐＨを塩基性条件に調整できる緩衝剤が好ましい。
上記観点から、緩衝剤は、塩基性成分として、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等の炭酸塩や、グリシン、四ホウ酸ナトリウム、又は塩化アンモニウムをいずれか１種含有する緩衝剤；又は、炭酸ナトリウム－重炭酸ナトリウム等の、２種以上の塩基性成分の組み合わせからなる緩衝剤が好ましく、炭酸塩を含有する緩衝剤がより好ましく、重炭酸ナトリウムを含有する緩衝剤がより好ましい。
【００３７】
緩衝剤は、緩衝剤成分として、さらにプロトン化剤を含有してもよい。プロトン化剤は一塩基酸及び多塩基酸のいずれでもよく、有機酸（炭素数１以上８以下、但しアスコルビン酸を除く）及び無機酸のいずれでもよい。当該プロトン化剤としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、ギ酸、酢酸、クエン酸からなる群から選ばれる１種又は２種以上が挙げられ、リン酸及びクエン酸からなる群から選ばれる１種又は２種がより好ましい。
【００３８】
染毛性向上の観点から、緩衝剤を構成する緩衝剤成分は、重炭酸ナトリウムと、リン酸及びクエン酸からなる群から選ばれる１種又は２種との組み合わせからなることがさらに好ましい。
【００３９】
毛髪化粧料中の緩衝剤の含有量は、毛髪化粧料のｐＨを所望の範囲に調整できる量であれば特に制限はないが、毛髪化粧料が水で希釈された場合のｐＨ緩衝能を向上させる観点から、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１．０質量％以上、さらに好ましくは１．５質量％以上である。また、処方安定性の観点からは、毛髪化粧料中の緩衝剤の含有量は、好ましくは５．０質量％以下、より好ましくは４．０質量％以下、さらに好ましくは３．５質量％以下である。
なお、緩衝剤の含有量とは、緩衝剤を構成する緩衝剤成分の有効成分量の合計を意味する。
【００４０】
＜その他の成分＞
本発明の毛髪化粧料は、前記成分の他、毛髪化粧料又は染毛剤に通常使用される成分を、本発明の目的を損なわない範囲で適宜含有してもよい。当該成分としては、例えば、酸化防止剤、シリコーン、高級アルコール、芳香族アルコール、成分（Ａ）以外の染色剤、成分（Ｂ）以外のポリマー、抗フケ剤、ビタミン剤、殺菌剤、抗炎症剤、防腐剤、キレー

ト剤、保湿剤、パール剤、セラミド類、香料、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【００４１】

（酸化防止剤）

酸化防止剤としては、亜硫酸、アスコルビン酸、チオグリコール酸、Ｌ－システイン、Ｎ－アセチル－Ｌ－システイン及びそれらの塩が挙げられる。成分（Ａ）の安定化、及び染色性向上の観点からはアスコルビン酸及びその塩が好ましい。

酸化防止剤を用いる場合、その含有量は、毛髪化粧料中、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上であり、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは２質量％以下である。

【００４２】

（シリコーン）

シリコーンは、例えば毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合、泡の質感、泡の滑り感、洗浄時のきしみ低減、乾燥時の滑らかさを向上させる効果を有する。当該シリコーンとしては、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；アモジメチコーン、アミノエチルアミノプロピルジメチコーン、アミノプロピルジメチコーン等のアミノ変性シリコーン；環状シリコーン；ポリエーテル変性シリコーン；脂肪酸変性シリコーン；アルコール変性シリコーン；アルコキシ変性シリコーン；エポキシ変性シリコーン；フッ素変性シリコーン；アルキル変性シリコーン等が挙げられる。これらのシリコーンは、１種又は２種以上を含有することができる。

なかでも、上記と同様の観点から、シリコーンとしてはジメチルポリシロキサンが好ましい。

シリコーンを用いる場合、その含有量は、上記と同様の観点から、毛髪化粧料中、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上、さらに好ましくは０．５質量％以上、よりさらに好ましくは２質量％以上であり、上記と同様の観点及び経済性の観点から、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは８質量％以下である。

【００４３】

（高級アルコール）

本発明の毛髪化粧料は、高級アルコールを含有することができる。毛髪化粧料がリンス、コンディショニング剤、及びトリートメント剤からなる群から選ばれる毛髪化粧料である場合には乳化安定性が向上し、毛髪洗浄剤の場合は泡立ちが向上するなどの効果を奏する。

高級アルコールとしては、一般式R^{21}－ＯＨ〔式中、R^{21}は炭素数１２以上２４以下の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示す。〕で表されるものを用いることができる。R^{21}は、好ましくは炭素数１２以上２４以下の直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基、より好ましくは炭素数１２以上２４以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、又は、炭素数１２以上２４以下の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基、さらに好ましくは炭素数１２以上２４以下の直鎖アルキル基、又は、炭素数１２以上２４以下の直鎖アルケニル基である。

高級アルコールとしては例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナービルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。高級アルコールは、１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００４４】

高級アルコールは、毛髪化粧料の経時による粘度変化を抑える観点から、上記一般式中のR^{21}が、（１ａ）炭素数１２以上１８以下の直鎖アルキル基であるものと、（１ｂ）炭素数２０以上２４以下の直鎖アルキル基であるものとの組み合わせであることが好ましく、（１ａ）炭素数１４以上１８以下の直鎖アルキル基であるものと、（１ｂ）炭素数２０以上２２以下の直鎖アルキル基であるものとの組み合わせであることがより好ましい。成分（１ａ）と成分（１ｂ）との質量比〔（１ａ）：（１ｂ）〕は、経時による粘度変化を抑える観点から、好ましくは５：９５～９５：５、より好ましくは１０：９０～９０：

１０、さらに好ましくは１５：８５～８５：１５、よりさらに好ましくは２０：８０～８０：２０である。

【００４５】

毛髪化粧料が高級アルコールを含有する場合、その含有量は、乳化安定性向上の観点からは、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上、さらに好ましくは１質量％以上であり、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下、さらに好ましくは１０質量％以下である。

【００４６】

（芳香族アルコール）

本発明の毛髪化粧料は、ポリマー成分の溶解性の観点から、さらに芳香族アルコールを含有してもよい。芳香族アルコールとしては、ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、γ－フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコール、アニスアルコール、ｐ－メチルベンジルアルコール、α，α－ジメチルフェネチルアルコール、α－フェニルエタノール、フェノキシエタノール等が挙げられる。これらのうち、ベンジルオキシエタノール及びベンジルアルコールからなる群から選ばれる１種以上が好ましく、ベンジルアルコールがより好ましい。

芳香族アルコールを用いる場合、その含有量は、上記と同様の観点から、毛髪化粧料中、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上であり、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下、さらに好ましくは２質量％以下である。

【００４７】

（成分（Ａ）以外の染色剤）

本発明の毛髪化粧料は、さらに、成分（Ａ）以外の染色剤を含有してもよい。当該染色剤としては、通常染毛剤に用いられる酸化染料（プレカーサー及びカップラーから構成される）、直接染料が挙げられる。

酸化染料におけるプレカーサーとしては、例えば、パラフェニレンジアミン、トルエン－２，５－ジアミン、２－クロロ－パラフェニレンジアミン、Ｎ－メトキシエチルパラフェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）パラフェニレンジアミン、２－（２－ヒドロキシエチル）パラフェニレンジアミン、２，６－ジメチルパラフェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、１，３－ビス（Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－Ｎ－（４－アミノフェニル）アミノ）－２－プロパノール、ＰＥＧ－３，３，２’－パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、パラメチルアミノフェノール、３－メチル－４－アミノフェノール［＝４－アミノメタクレゾール］、２－アミノメチル－４－アミノフェノール、２－（２－ヒドロキシエチルアミノメチル）－４－アミノフェノール、オルトアミノフェノール、２－アミノ－５－メチルフェノール、２－アミノ－６－メチルフェノール、２－アミノ－５－アセタミドフェノール、３，４－ジアミノ安息香酸、５－アミノサリチル酸、２，４，５，６－テトラアミノピリミジン、２，５，６－トリアミノ－４－ヒドロキシピリミジン、４，５－ジアミノ－１－（４’－クロロベンジル）ピラゾール、１－ヒドロキシエチル－４，５－ジアミノピラゾール、並びにこれらの塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

【００４８】

酸化染料におけるカップラーとしては、例えば、メタフェニレンジアミン、２，４－ジアミノフェノキシエタノール、２－アミノ－４－（２－ヒドロキシエチルアミノ）アニソール［＝２－アミノ－４－（β－ヒドロキシエチル）アミノアニソール］、２，４－ジアミノ－５－メチルフェネトール、２，４－ジアミノ－５－（２－ヒドロキシエトキシ）トルエン、２，４－ジメトキシ－１，３－ジアミノベンゼン、２，６－ビス（２－ヒドロキシエチルアミノ）トルエン、２，４－ジアミノ－５－フルオロトルエン、１，３－ビス（２，４－ジアミノフェノキシ）プロパン、メタアミノフェノール、２－メチル－５－アミノフェノール［＝５－アミノオルトクレゾール］、２－メチル－５－（２－ヒドロキシエチルアミノ）フェノール、２，４－ジクロロ－３－アミノフェノール、２－クロロ－３－アミノ－６－メチルフェノール、２－メチル－４－クロロ－５－アミノフェノール、Ｎ－

シクロペンチル－メタアミノフェノール、２－メチル－４－メトキシ－５－（２－ヒドロキシエチルアミノ）フェノール、２－メチル－４－フルオロ－５－アミノフェノール、レゾルシン、２－メチルレゾルシン、４－クロロレゾルシン、１－ナフトール、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，７－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２－イソプロピル－５－メチルフェノール、４－ヒドロキシインドール、５－ヒドロキシインドール、６－ヒドロキシインドール、７－ヒドロキシインドール、６－ヒドロキシベンゾモルホリン、３，４－メチレンジオキシフェノール、２－ブロモ－４，５－メチレンジオキシフェノール、３，４－メチレンジオキシアニリン、１－（２－ヒドロキシエチル）アミノ－３，４－メチレンジオキシベンゼン、２，６－ジヒドロキシ－３，４－ジメチルピリジン、２，６－ジメトキシ－３，５－ジアミノピリジン、２，３－ジアミノ－６－メトキシピリジン、２－メチルアミノ－３－アミノ－６－メトキシピリジン、２－アミノ－３－ヒドロキシピリジン、２，６－ジアミノピリジン、並びにこれらの塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

【００４９】

直接染料としては、酸性染料、ニトロ染料、分散染料、塩基性染料、特開２００３－３４２１３９号公報記載の直接染料等が挙げられる。

酸性染料としては、青色１号、紫色４０１号、黒色４０１号、だいだい色２０５号、赤色２２７号、赤色１０６号、黄色２０３号、酸性橙３等が挙げられる。ニトロ染料としては、２－ニトロパラフェニレンジアミン、２－アミノ－６－クロロ－４－ニトロフェノール、３－ニトロ－ｐ－ヒドロキシエチルアミノフェノール、４－ニトロオルトフェニレンジアミン、４－アミノ－３－ニトロフェノール、４－ヒドロキシプロピルアミノ－３－ニトロフェノール、ＨＣ青２、ＨＣ橙１、ＨＣ赤１、ＨＣ黄２、ＨＣ黄４、ＨＣ黄５、ＨＣ赤３、Ｎ，Ｎ－ビス－（２－ヒドロキシエチル）－２－ニトロパラフェニレンジアミン等が挙げられる。分散染料としては、分散紫１、分散青１、分散黒９等が挙げられる。塩基性染料としては、塩基性青９９、塩基性茶１６、塩基性茶１７、塩基性赤７６、塩基性赤５１、塩基性黄５７、塩基性黄８７、塩基性橙３１等が挙げられる。これらの直接染料は１種又は２種以上を用いることができる。

【００５０】

成分（Ａ）以外の上記染色剤は、１種又は２種以上を用いることができる。当該染色剤としては酸化染料が好ましく、プレカーサーとしてはパラフェニレンジアミン、トルエン－２，５－ジアミン、パラアミノフェノール、４－アミノメタクレゾール、１－ヒドロキシエチル－４，５－ジアミノピラゾール並びにこれらの塩、カップラーとしては２，４－ジアミノフェノキシエタノール、メタアミノフェノール、２－メチル－５－アミノフェノール、レゾルシン、２－メチルレゾルシン、４－クロロレゾルシン、１－ナフトール、２－アミノ－３－ヒドロキシピリジン、２－アミノ－４－（β－ヒドロキシエチル）アミノアニソール、並びにこれらの塩が好ましい。

【００５１】

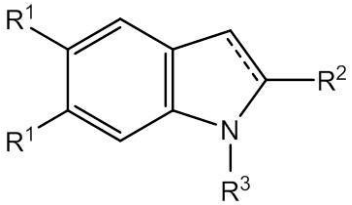
成分（Ａ）以外の染色剤を用いる場合、その含有量は、毛髪化粧料中、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上であり、好ましくは１質量％以下、より好ましくは０．５質量％以下である。

【００５２】

（水性媒体）

毛髪化粧料は、通常、水性媒体を含有する。水性媒体としては、水；エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；１，３－ブチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数６以下の低分子ジオール及びトリオールが挙げられ、水が好ましい。毛髪化粧料中の水性媒体の含有量は、毛髪化粧料の剤型により適宜選択することができるが、通常、１～９５質量％の範囲である。水性媒体として水を用いる場合には、毛髪化粧料中の水の含有量は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、さらに好ましくは７０質量％であり、また、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下である。

【００５３】
＜ｐＨ＞
本発明の毛髪化粧料のｐＨは、染毛性向上の観点から、好ましくは８．０以上、より好ましくは８．５以上、さらに好ましくは９．０以上である。メラニン前駆体である成分（Ａ）は塩基性条件で空気中の酸素と反応し、メラニン色素に変換されやすいためである。当該ｐＨは、染毛性向上、及び毛髪へのダメージ抑制の観点から、好ましくは１２．０以下、より好ましくは１１．０以下、さらに好ましくは１０．５以下、よりさらに好ましくは１０．０以下である。
上記ｐＨは２５℃における測定値であり、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。
【００５４】
本発明の毛髪化粧料の製造方法は特に限定されない。例えば、前記各成分を実施例に記載の方法で配合し、公知の攪拌装置等を用いて混合することにより製造できる。
【００５５】
［毛髪の染色方法］
本発明はさらに、前記毛髪化粧料を毛髪に適用する工程を有する、毛髪の染色方法を提供する。例えば、毛髪化粧料がシャンプー等の毛髪洗浄剤である場合は、該毛髪洗浄剤を毛髪に塗布し、泡立てて毛髪を洗浄した後、水で洗い流す。毛髪化粧料がコンディショニング剤、トリートメント剤又は染毛剤の場合は、該毛髪化粧料を毛髪に塗布し、必要に応じて短時間（１～５分程度）放置した後に水で洗い流す。以上のような工程を日常的に繰り返すことにより、容易に、かつ短期間で白髪染めを行うことができる。
毛髪化粧料による染色効果を実感する観点から、毛髪に適用する毛髪化粧料中の成分（Ａ）の量としては、１週間あたり毛髪１００ｇに対して、通常０．００１ｇ以上、好ましくは０．０１ｇ以上、より好ましくは０．０３ｇ以上であり、コストの観点から、１０ｇ以下、好ましくは５ｇ以下、より好ましくは１ｇ以下である。
【００５６】
上述の実施形態に関し、本発明は以下を開示する。
＜１＞
次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）下記一般式（１）で表される化合物又はその塩
【化５】



(1)

〔式中、破線はπ結合の存在又は不存在を示す。R^1は水酸基又はアセトキシ基を示す。R^2は水素原子、又は－ＣＯＯＲ（Ｒは水素原子、メチル基又はエチル基）を示す。R^3は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。〕
（Ｂ）平均重合度が７００以上１０，０００以下の、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンからなる群から選ばれる１種以上のポリマー
を含有する毛髪化粧料。
＜２＞
成分（Ａ）が５，６－ジヒドロキシインドール、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドリン、及びこれらの塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上である＜１＞に記載の毛髪化粧料。
＜３＞
成分（Ａ）が５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－

２－カルボン酸からなる群から選ばれる１種又は２種である＜１＞又は＜２＞に記載の毛髪化粧料。
＜４＞
成分（Ａ）として５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸を併用し、５，６－ジヒドロキシインドールと５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸とのモル比が５０：５０～９９：１である＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜５＞
成分（Ｂ）の平均重合度が７００以上７，０００以下である＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜６＞
成分（Ｂ）の平均重合度が７００以上３，７００以下である＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜７＞
成分（Ｂ）の平均重合度が１，０００以上２，３００以下である＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜８＞
成分（Ｂ）の平均重合度が１，８００以上２，３００以下である＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜９＞
成分（Ｂ）がポリビニルアルコールである＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１０＞
ポリビニルアルコールの鹸化度が７０％以上９５％以下である＜９＞に記載の毛髪化粧料。
【００５７】
＜１１＞
成分（Ａ）の含有量が０．０１質量％以上４０質量％以下である＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１２＞
成分（Ａ）の含有量が０．０５質量％以上５質量％以下である＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１３＞
成分（Ａ）の含有量が０．１０質量％以上１質量％以下である＜１＞～＜１２＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１４＞
成分（Ｂ）の含有量が０．０５質量％以上５．０質量％以下である＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１５＞
成分（Ｂ）の含有量が０．２０質量％以上１．０質量％以下である＜１＞～＜１４＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１６＞
成分（Ｂ）の含有量が０．２５質量％以上０．５質量％以下である＜１＞～＜１５＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１７＞
毛髪化粧料中の成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の質量比（Ｂ）／（Ａ）が０．００１以上１０００以下である＜１＞～＜１６＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜１８＞
毛髪化粧料中の成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の質量比（Ｂ）／（Ａ）が０．１以上５以下である＜１＞～＜１７＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。

＜１９＞
さらに、成分（Ｃ）として界面活性剤を含有する＜１＞～＜１８＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜２０＞
成分（Ｃ）が非イオン性界面活性剤である＜１９＞に記載の毛髪化粧料。
【００５８】
＜２１＞
非イオン界面活性剤の含有量が０．０１質量％以上５質量％以下である＜２０＞に記載の毛髪化粧料。
＜２２＞
さらにアルカリ剤を含有する＜１＞～＜２１＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜２３＞
アルカリ剤の含有量が０．０１質量％以上１０質量％以下である＜２２＞に記載の毛髪化粧料。
＜２４＞
ｐＨが８．０以上１２．０以下である＜１＞～＜２３＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜２５＞
次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）５，６－ジヒドロキシインドール、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドリン、及びこれらの塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上
（Ｂ）平均重合度が７００以上３，７００以下のポリビニルアルコール
を含有し、
成分（Ａ）の含有量が０．０５質量％以上５質量％以下、成分（Ｂ）の含有量が０．２０質量％以上１．０質量％以下であり、
ｐＨが８．０以上１２．０以下である毛髪化粧料。
＜２６＞
次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸からなる群から選ばれる１種又は２種
（Ｂ）平均重合度が７００以上３，７００以下のポリビニルアルコール
を含有し、
成分（Ａ）の含有量が０．０５質量％以上５質量％以下、成分（Ｂ）の含有量が０．２０質量％以上１．０質量％以下であり、
ｐＨが８．０以上１２．０以下である毛髪化粧料。
＜２７＞
次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸からなる群から選ばれる１種又は２種
（Ｂ）平均重合度が１，０００以上２，３００以下のポリビニルアルコール
を含有し、
成分（Ａ）の含有量が０．０５質量％以上５質量％以下、成分（Ｂ）の含有量が０．２０質量％以上１．０質量％以下であり、
ｐＨが８．０以上１２．０以下である毛髪化粧料。
＜２８＞
次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）５，６－ジヒドロキシインドール及び５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸からなる群から選ばれる１種又は２種
（Ｂ）平均重合度が１，８００以上２，３００以下のポリビニルアルコール

を含有し、
成分（Ａ）の含有量が０．０５質量％以上５質量％以下、成分（Ｂ）の含有量が０．２０質量％以上１．０質量％以下であり、
ｐＨが８．０以上１２．０以下である毛髪化粧料。
＜２９＞
次の成分（Ａ）及び（Ｂ）：
（Ａ）５，６－ジヒドロキシインドール、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸、５，６－ジヒドロキシインドリン、及びこれらの塩からなる群から選ばれる１種又は２種以上
（Ｂ）平均重合度が７００以上３，７００以下のポリビニルアルコール
を含有し、
毛髪化粧料中の成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の質量比（Ｂ）／（Ａ）が０．１以上５以下であり、
ｐＨが８．０以上１２．０以下である毛髪化粧料。
＜３０＞
毛髪洗浄剤、リンス、コンディショニング剤、トリートメント剤、スタイリング剤、又は育毛剤である＜１＞～＜２９＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
【００５９】
＜３１＞
毛髪洗浄剤である＜１＞～＜３０＞のいずれかに記載の毛髪化粧料。
＜３２＞
＜１＞～＜３１＞のいずれかに記載された毛髪化粧料を毛髪に適用する工程を有する、毛髪の染色方法。
【実施例】
【００６０】
以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されない。なお本実施例において、ｐＨの測定、毛髪化粧料の調製及び評価は以下の方法により行った。
【００６１】
〔ｐＨ測定〕
ｐＨメーター（ＨＯＲＩＢＡ　Ｌｔｄ．製、ｐＨメーター本体：ポータブル型ｐＨメータ　Ｄ－７１、電極：マイクロＴｏｕｐＨ電極　９６１８Ｓ－１０Ｄ）を用いて、毛髪化粧料の２５℃におけるｐＨを測定した。
【００６２】
〔毛髪化粧料（シャンプー）の調製〕
実施例１～８、比較例１～３
表１に示す組成のシャンプーを以下の方法により製造した。
１００ｍＬスクリュー管（株式会社マルエム製）に、アニオン性界面活性剤「エマールＥ－２７Ｃ」（花王（株）製、ポリオキシエチレン（２）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、有効成分量：２７質量％）４４．５ｇ（有効分：１２ｇ）、イオン交換水２５．８ｇ、モノエタノールアミン１．５ｇ、クエン酸水溶液（５０％）１．０ｇ（有効分：０．５ｇ）、アスコルビン酸０．２ｇ、重炭酸ナトリウム２．０ｇ、各種ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）水溶液（３質量％）１０ｇ（有効分：０．３ｇ）を添加し、マグネティックスターラーを用いて均一になるまで混合した後、溶液の脱気を行った。脱気した溶液を窒素で充たされたグローブボックス内に導入し、３０ｍＬスクリュー管（株式会社マルエム製）に全量（８５．０ｇ）のうち８．５ｇ入れた。そこへ成分（Ａ）の溶液を１．５ｇ添加し、窒素雰囲気下、マグネティックスターラーで均一になるまで混合し、評価用シャンプーを得た。なお、各例におけるシャンプーのｐＨはいずれも９．６であった。
【００６３】
〔染毛性評価〕
株式会社ビューラックスより購入した質量１ｇの中国人白髪（１０ｃｍ／商品名：人毛

白髪（１００％）、商品番号：ＢＭ－Ｗ－Ａ）の毛束を、以下に示す組成のプレーンシャンプーで２回洗浄して乾燥させた後、染毛性評価に用いた。

（プレーンシャンプー）	（質量％）
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（エマールＥ－２７Ｃ（有効成分量：２７質量％）、花王（株）製）	４２
ヤシ油脂肪酸Ｎ－メチルエタノールアミド（アミノーン　Ｃ－１１Ｓ、花王（株）製）	３
クエン酸	０．２
メチルパラベン	０．３
精製水	残　余
計	１００

【００６４】

毛束を水道水で３０秒間濯ぎ、濯いだ毛束に対して、浴比１：１：０．１（毛束：水：シャンプー）となるように、各例で得られたシャンプーを毛束へ均一に塗布し、毛束を１分間泡立てた後、水道水で３０秒間濯いだ。毛束をタオルドライした後にドライヤーの温風で乾かした。

このようなシャンプーによる染毛処理を、１５回行った。

染毛処理前後において、毛束の色相（Ｌ、ａ*、ｂ*）を測定した。毛束の色相は、ハンディ型分光色差計（日本電色工業（株）製、色差計「ＮＦ７７７」）を用いて、毛束の上部（毛を束ねている側）から２～３ｃｍの位置を５回測定し、その平均値とした。染毛前後での色相から、下記（Ｉ）式に従い色差ΔＥを算出した。

【００６５】

$$\Delta E = \{(L_1 - L_0)^2 + (a^*_1 - a^*_0)^2 + (b^*_1 - b^*_0)^2\}^{0.5} \quad \cdots (I)$$

（L_0、a^*_0、b^*_0：染毛前の色相、L_1、a^*_1、b^*_1：染毛後の色相）

【００６６】

【表１】

表１

		実施例							比較例		実施例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	8	3
(A)	(A1) 5,6-ジヒドロキシインドール溶液	15.0		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0		
	(A2) 5,6-ジヒドロキシインドール溶液		15.0									
	(A3) 5,6-ジヒドロキシインドリン・HBr溶液										15.0	15.0
(B)	(B1) PVA（平均重合度2000、鹸化度79-81％）	0.3	0.3								0.3	
	(B2) PVA（平均重合度2500、鹸化度79-81％）			0.3								
	(B3) PVA（平均重合度3500、鹸化度87-89％）				0.3							
	(B4) PVA（平均重合度2400、鹸化度87-89％）					0.3						
	(B5) PVA（平均重合度1700、鹸化度87-89％）						0.3					
	(B6) PVA（平均重合度1000、鹸化度87-89％）							0.3				
(B)'	(B1)' PVA（平均重合度500、鹸化度87-89％）								0.3			
その他	アニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム 27%）	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5
	モノエタノールアミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	重炭酸ナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	クエン酸水溶液(50%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	アスコルビン酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	イオン交換水	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.8	35.5	35.8
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
質量比(B)/(A)		1.8	2.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	-	0	2.0	0
染毛性評価（ΔE）		29	30	26	25	25	27	27	22	18	12	8

【００６７】

表中の成分を以下に示す。なお表１に記載した成分量（質量％）はいずれも有姿である。

成分（Ａ）：

（Ａ１）５，６－ジヒドロキシインドール溶液；特許第５５７０１６１号公報に記載された方法により製造した溶液（５，６－ジヒドロキシインドール：１質量％、５，６－ジヒドロキシインドール－２－カルボン酸：０．１４質量％、エタノール：２０質量％、水：残部）

（Ａ２）５，６－ジヒドロキシインドール溶液；ＭＡＴＲＩＸ　ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＣ社製、５，６－ジヒドロキシインドール：１質量％、エタノール：２０質量％、水：残部

（Ａ３）５，６－ジヒドロキシインドリン臭化水素酸塩溶液；ＡＫ－ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製、５，６－ジヒドロキシインドリン臭化水素酸塩：１質量％、エタノール：２０質量％、水：残部

【００６８】

成分（Ｂ）：

（Ｂ１）ポリビニルアルコール（平均重合度２，０００、鹸化度７９－８１％）；（株）クラレ製「ＰＶＡ－４２０」

（Ｂ２）ポリビニルアルコール（平均重合度２，５００、鹸化度７９－８１％）；日本酢ビ・ポバール（株）製「ＪＬ－２５Ｅ」

（Ｂ３）ポリビニルアルコール（平均重合度３，５００、鹸化度８７－８９％）；（株）クラレ製「ＰＶＡ－２３５」

（Ｂ４）ポリビニルアルコール（平均重合度２，４００、鹸化度８７－８９％）；（株）

クラレ製「ＰＶＡ－２２４」
（Ｂ５）ポリビニルアルコール（平均重合度１，７００、鹸化度８７－８９％）；（株）クラレ製「ＰＶＡ－２１７」
（Ｂ６）ポリビニルアルコール（平均重合度１，０００、鹸化度８７－８９％）；（株）クラレ製「ＰＶＡ－２１０」
上記（Ｂ１）～（Ｂ６）の平均重合度は（株）クラレ及び日本酢ビ・ポバール（株）のカタログを引用した。

【００６９】
成分（Ｂ）’：
（Ｂ１）’ポリビニルアルコール（平均重合度５００、鹸化度８７－８９％）；日本合成化学工業（株）製「ＥＧ－０５」
上記（Ｂ１）’の平均重合度は特許第５４１６５８６号の記載を引用した。

【００７０】
アニオン性界面活性剤：
ポリオキシエチレン（２）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム；花王（株）製「エマールＥ－２７Ｃ」、有効成分量：２７質量％

【００７１】
表１より、本発明の毛髪化粧料はいずれも高い染毛性を発現することがわかる（実施例１～８）。これに対し、使用する成分（Ｂ）の平均重合度が本願の規定範囲外である比較例１、及び、成分（Ｂ）を含有しない比較例２、３の毛髪化粧料は、本発明の毛髪化粧料と比較して染毛性が低下する。

【００７２】
処方例１（シャンプー処方）
実施例１においてポリビニルアルコール（ＰＶＡ）水溶液（３質量％）に代えてポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）水溶液（３質量％）を使用したこと以外は、前記と同様の方法で、表２に示す組成のシャンプーを製造した。シャンプーのｐＨは９．６であった。

【００７３】
【表２】

表2

		処方例1
(A)	(A1) 5,6-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼｲﾝﾄﾞｰﾙ溶液	15.0
(B)	(B7) PVP	0.3
その他	ｱﾆｵﾝ性界面活性剤（ﾎﾟﾘｵｷｼｴﾁﾚﾝ(2)ﾗｳﾘﾙｴｰﾃﾙ硫酸ﾅﾄﾘｳﾑ、27%）	44.5
	モノエタノールアミン	1.5
	重炭酸ナトリウム	2.0
	クエン酸水溶液(50%)	1.0
	アスコルビン酸	0.2
	イオン交換水	35.5
合計（質量%）		100.0

【００７４】
表中の成分を以下に示す。なお表２に記載した成分量（質量％）はいずれも有姿である。
（Ａ１）５，６－ジヒドロキシインドール溶液；前記と同じ
（Ｂ７）ポリビニルピロリドン（平均重合度１，５００）；和光純薬工業（株）製「ポリビニルピロリドンＫ９０」
アニオン性界面活性剤：
ポリオキシエチレン（２）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム；花王（株）製「エマール

Ｅ－２７Ｃ」、有効成分量：２７質量％
【産業上の利用可能性】
【００７５】
本発明の毛髪化粧料によれば、シャンプーなどの日常のヘアケア行動により簡単に白髪を目立たなくすることができ、継続使用により毛髪を十分なレベルまで染めることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　坂井　優太
東京都墨田区文花２－１－３　花王株式会社研究所内

Ｆターム(参考) 4C083 AB312 AC302 AC542 AC782 AC851 AC852 AD071 AD072 AD111 AD112
AD642 CC36 EE07 EE26