

(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  
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/188936 A1

- (51) 国際特許分類:  
*A61Q 5/10* (2006.01) *A61K 8/49* (2006.01)  
*A61K 8/44* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050546
- (22) 国際出願日: 2019年12月24日(24.12.2019)
- (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 2019-051356 2019年3月19日(19.03.2019) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 門田 圭司 (MONDA, Keiji); 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社 研究所内 Tokyo (JP). 渡邊 雅彦 (WATANABE, Masahiko); 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社 研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

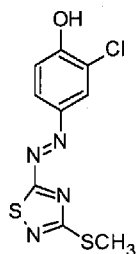
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

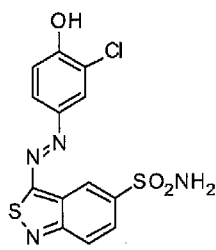
- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID HAIR DYE COMPOSITION

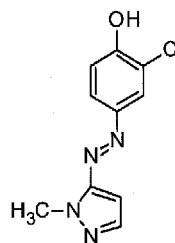
(54) 発明の名称: 液状染毛剤組成物



(A-1)



(A-2)



(A-3)

(57) Abstract: A liquid hair dye composition comprising components (A), (B) and (C), wherein the content of component (A) is 1.5 mass% or more. (A) An azo dye represented by any of formulae (A-1), (A-2) and (A-3); (B) a surfactant which is selected from among an anionic surfactant, a nonionic surfactant and an amphoteric surfactant and has an HLB of 7 or higher; and (C) water.

(57) 要約: 成分(A)、(B)及び(C)を含有し、成分(A)の含有量が1.5質量%以上である液状染毛剤組成物。(A) 下記式(A-1)、(A-2)及び(A-3)のいずれかで表されるアゾ染料 (B) アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選択される界面活性剤であって、HLBが7以上であるもの (C) 水

WO 2020/188936 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：液状染毛剤組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、液状染毛剤組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 染毛剤は、使用される染料又はメラニンに対する脱色作用の有無によって分類することができる。染毛剤の代表例としては、アルカリ剤及び酸化染料中間体を含む第1剤と酸化剤を含む第2剤から成る二剤型の永久染毛剤や、有機酸又はアルカリ剤と、酸性染料、塩基性染料、ニトロ染料等の直接染料の少なくとも一種とを含む一剤型の半永久染毛剤が挙げられる。

[0003] 永久染毛剤には、毛髪深部まで浸透し、毛髪を芯から表面まで均一に染め上げ、色が抜け難く、染毛効果が持続するという優れた面がある反面、酸化染料によって付与される色調がそれほど鮮やかでないという問題がある。また、直接染料の中には、ニトロ染料など鮮やかな色が得られるものも存在するが、その反面、染めた毛髪の褪色が時間経過と共に著しくなるという問題がある。そこで、永久染毛剤において、酸化染料に直接染料を併用してより鮮やかな色を得ようとする方法も提案されている（例えば、特許文献1）。

[0004] しかし、直接染料は、永久染毛剤に含まれるアルカリ剤や酸化剤に対して安定なものが少なく、保存中に分解や析出が生じ、直接染料の染毛性が著しく低下してしまう場合があった。そのため、直接染料を、アルカリ剤を含有する第1剤や酸化剤を含有する第2剤とは別の組成物に含有させておき、これを使用直前に第1剤及び第2剤と混合して毛髪に適用する方法が提案されている（特許文献2）。

[0005] (特許文献1) 特開2010-024158号公報

(特許文献2) 国際公開第2018/087203号パンフレット

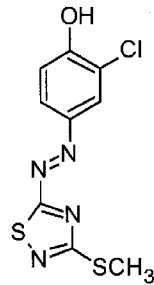
### 発明の概要

[0006] 本発明は、成分(A)、(B)及び(C)を含有し、成分(A)の含有量が1.5質量%以

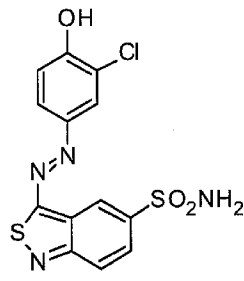
上である液状染毛剤組成物を提供するものである。

(A) 下記式(A-1)、(A-2)及び(A-3)のいずれかで表される1種又は2種以上のアゾ染料

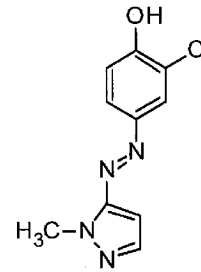
[0007] [化1]



(A-1)



(A-2)



(A-3)

[0008] (B) アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される1種又は2種以上の界面活性剤であって、HLBが7以上であるもの

(C) 水

[0009] さらに本発明は、他の製剤と混合することにより染毛色を調整した後、染毛に用いる前記液状染毛剤組成物の使用方法を提供するものである。

### 発明の詳細な説明

[0010] 直接染料を、使用直前に他の製剤と混合して毛髪に適用するという混合調色を行う場合、直接染料濃度の低い染毛剤を混合すると、混合後の組成物中の染料自体の濃度が低くなりやすく、染毛の結果得られる色が意図したものと異なる、染毛後の髪色の予測がしにくい、という問題があった。このような混合調色を行う際の染毛後の髪色の予測性を高めるためには、前述した第1剤や第2剤とは別の組成物としては、少ない添加量で様々な発色や色強度に調色を可能とすべく、直接染料の濃度の高い染毛剤を少量用いることが必要となる。

[0011] 更に特許文献2に記載されるアゾ染料は、水又は各種溶剤への溶解度が低く、前記アゾ染料を組成物中に高濃度配合しようとした場合には、保存中に

析出が生じるという問題があり、特定の直接染料に対してジオールのような溶媒を多量に用いることで保存安定性を向上させることが提案されている。しかしながら、多量の溶媒を加えた場合は、染料が溶媒中で過度に安定溶解された結果、毛髪内への染料供給が低下し、染毛性が低下しやすいという問題があることが分かった。

[0012] 一方、本発明者らは、永久染毛剤と混合して染毛する際に、前記アゾ染料を高濃度で毛髪に適用することで、前記アゾ染料を毛髪の特定期間まで浸透させることができ、毛髪を2層の色相に染毛することができ、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化するという、今までにない効果が奏されることを見いだしている（例えば、特願2018-175683号公報参照）。

[0013] したがって本発明は、前記アゾ染料を高濃度に含有するにもかかわらず保存中にアゾ染料が析出することがなく、優れた染毛性が得られる液状染毛剤組成物に関する。また、本発明は、永久染毛剤と混合して染毛することにより、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化するという効果を十分に発現させることができ、しかも永久染毛剤との混合による調色の際に染毛後の髪色の予測もし易い液状染毛剤組成物に関する。

[0014] 本発明者らは鋭意検討した結果、前記アゾ染料と共に、特定HLBを有するアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選択される1種以上の界面活性剤を共存させることにより、前記アゾ染料の溶解性を顕著に向上させることができることを見出し、本発明を完成した。

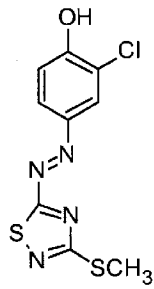
[0015] [定義]

本発明において液状とは、「ASTM D 4359-90:Standard Test Method for Determining Whether a Material is a Liquid or Solid」に基づく固体-液体判定試験により、「液体」と判定される物質の状態をいい、クリーム状、ジェル状などの剤形を含み得るものである。

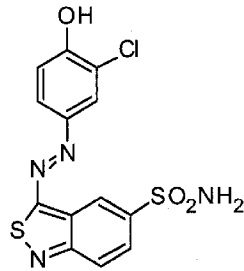
[0016] [成分(A)：アゾ染料]

本発明の液状染毛剤組成物は、成分(A)として、下記式(A-1)、(A-2)及び(A-3)のいずれかで表される1種又は2種以上のアゾ染料を含有する。

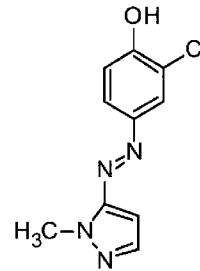
[0017] [化2]



(A-1)



(A-2)



(A-3)

[0018] 本発明の液状染毛剤組成物中における成分(A)の含有量は、染毛性を良好にする観点、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化するという染毛効果を得る観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、1.5質量%以上であって、好ましくは1.6質量%以上、より好ましくは1.7質量%以上、更に好ましくは1.8質量%以上であり、また、成分(A)の溶解性、保存安定性を良好にする観点から、好ましくは10.0質量%以下、より好ましくは9.0質量%以下、更に好ましくは8.5質量%以下、更に好ましくは8.0質量%以下であり、経済性をも勘案すれば、更に好ましくは7.18質量%以下、更に好ましくは7.0質量%以下、更に好ましくは6.5質量%以下、更に好ましくは6.0質量%以下、更に好ましくは5.71質量%以下、更に好ましくは5.5質量%以下である。

[0019] [成分(B) : HLBが7以上である界面活性剤]

成分(B)は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選択される界面活性剤の1種又は2種以上であって、HLBが7以上である。

[0020] これらの界面活性剤のうち、成分(A)の溶解性を向上させ、保存安定性を良好にする観点、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化する効果を得る観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤から選択される1種又は2種以上であって、HLBが7以上であるものが好ましい。

[0021] 成分(B)のHLBは、成分(A)の溶解性を向上させ、保存安定性を良好にする観

点、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化する効果を得る観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、7以上であって、好ましくは7以上50以下、より好ましくは7以上40以下である。本発明においてHLBとは、デイビス法（例えば、鈴木敏行，色材，77[10]，564-469（2004）参照）により、官能基ごとに定められた基数から以下に示す式に従って計算される値をいうものとする。

$$\text{HLB} = 7 + \Sigma (\text{親水基の基数}) + \Sigma (\text{親油基の基数})$$

[0022] アニオン性界面活性剤としては、例えば、硫酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩及びリン酸塩型のアニオン性界面活性剤が挙げられる。より具体的には、成分(A)の溶解性、保存安定性を向上させ、良好な染毛性を得る観点から、アルキル又はアルケニル硫酸塩、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エーテルカルボン酸塩及びN-アシルアミノ酸塩から選ばれる1種又は2種以上が好ましく挙げられ、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩及びN-アシルアミノ酸塩から選ばれる1種又は2種以上が更に好ましく、N-アシルアミノ酸塩から選ばれる1種又は2種以上が更に好ましい。

[0023] アルキル又はアルケニル硫酸塩のアルキル基又はアルケニル基としては、成分(A)の溶解性、保存安定性を向上させ、良好な染毛性を得る観点から、直鎖又は分岐鎖の炭素数8~20のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、直鎖又は分岐鎖の炭素数10~18のアルキル基又はアルケニル基がより好ましく、直鎖の炭素数12~14のアルキル基が更に好ましい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、上記の点から、ラウリル硫酸塩、ミリスチル硫酸塩、セチル硫酸塩、ステアリル硫酸塩及びオレイル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上を含むことが好ましく、ラウリル硫酸塩、ミリスチル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上を含むことがより好ましく、ラウリル硫酸塩を含むことが更に好ましい。

[0024] アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩のアルキル基としては、成分(A)の溶解性、保存安定性を向上させ、良好な染毛性を得る観点から、直鎖又は分

岐鎖の炭素数8~20のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、直鎖又は分岐鎖の炭素数10~18のアルキル基又はアルケニル基がより好ましく、直鎖の炭素数12~14のアルキル基が更に好ましい。

[0025] アルキル又はアルケニ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又はアルケニルエーテル硫酸塩が好ましく、そのポリオキシエチレンの平均付加モル数は、上記の観点から、0.5~10が好ましく、0.5~5がより好ましく、0.5~4が更に好ましく、0.5~2が更に好ましい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、上記の観点から、ポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(1)ミリスチルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(2)ミリスチルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸塩及びポリオキシエチレン(3)ミリスチルエーテル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、ポリオキシエチレン(1)ミリスチルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸塩及びポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上を含むことがより好ましく、ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸塩を含むことが更に好ましい。

[0026] アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩のアルキル基又はアルケニル基は、成分(A)の溶解性、保存安定性を向上させ、良好な染毛性を得る観点から、直鎖又は分岐鎖の炭素数12~16のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、直鎖又は分岐鎖の炭素数12~14のアルキル基がより好ましく、直鎖の炭素数12~14のアルキル基が更に好ましい。また、アルキル又はアルケニ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又はアルケニルエーテルカルボン酸塩が好ましく、上記と同様の観点から、そのポリオキシエチレンの平均付加モル数は、1~10であるのが好ましく、2~5であるのがより好ましい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、上記の観点から、ポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンミリスチルエーテルカルボン酸

塩、及びポリオキシエチレンパルミチルエーテルカルボン酸塩から選ばれる1種又は2種以上を含むことが好ましく、ポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボン酸塩及びポリオキシエチレンミリスチルエーテルカルボン酸塩から選ばれる1種又は2種を含むことが好ましく、ポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボン酸塩を含むことが更に好ましい。

[0027] N-アシルアミノ酸塩のアシル基は、成分(A)の溶解性、保存安定性を向上させ、良好な染毛性を得る観点から、炭素数10~18の飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖を有する脂肪酸を由来としたものが好ましく、炭素数12~16の飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖を有する脂肪酸を由来としたものがより好ましく、炭素数12~14の飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖を有する脂肪酸を由来としたものが更に好ましい。これら脂肪酸のなかでも、上記と同様の観点から、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、及びオレイン酸から選ばれる1種以上が好ましく、ラウリン酸がより好ましい。また、N-アシルアミノ酸のアシル基は、上記の脂肪酸の混合脂肪酸を由来としたもの、例えば、ヤシ油、パーム核油等を原料にして得られたものであってもよい。なかでも、ヤシ油脂肪酸やパーム核脂肪酸を原料にして得られたものが好ましく、ヤシ油脂肪酸を原料にして得られたものがより好ましい。

[0028] N-アシルアミノ酸塩のアミノ酸部分は、成分(A)の溶解性、保存安定性を向上させ、良好な染毛性を得る観点から、グリシン及びアラニンから選ばれる中性アミノ酸、グルタミン酸及びアスパラギン酸から選ばれる酸性アミノ酸が好ましく、酸性アミノ酸がより好ましく、グルタミン酸が更に好ましい。また、これらのアミノ酸部分はD体、L体、D体とL体の混合物のいずれであってもよく、L体であることが好ましい。

[0029] 上記N-アシルアミノ酸塩は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、上記の観点から、N-ラウロイルグルタミン酸塩、N-ミリスチルグルタミン酸塩、N-ココイルグルタミン酸塩及びN-ラウロイルアスパラギン酸塩から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、N-ラウロイルグルタミン酸塩、N-ミリスチルグルタミン酸塩及びN-ココイルグ

ルタミン酸塩から選ばれる1種以上を含むことがより好ましく、N-ココイルグルタミン酸塩を含むことが更に好ましい。

[0030] これらの好適なアニオン性界面活性剤を構成する塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属；アンモニウム；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等由来の有機アンモニウムから構成される塩が挙げられる。これらのうち、市場での入手性の観点から、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が好ましい。

[0031] 非イオン性界面活性剤としては、炭素数8~18のアルキル基又はアルケニル基と1~5個のグルコシド単位を有するアルキル又はアルケニルポリグルコシド；ポリエチレングリコールソルビタンステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸及びラウリン酸エステルのようなソルビタンエステル；脂肪酸ポリグリコールエステル；「プルロニック（登録商標）」の商品名で市販されているエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの重縮合物；ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルが挙げられる。

[0032] 非イオン性界面活性剤のうち、アルカリ条件下での安定性、成分(A)の溶解性を向上させる観点から、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルが好ましい。ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルのアルキル基又はアルケニル基は、直鎖又は分岐鎖の炭素数10~22のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、直鎖又は分岐鎖の炭素数12~20のアルキル基又はアルケニル基がより好ましく、分岐鎖の炭素数12~20のアルキル基及び直鎖の炭素数12~20のアルケニル基が更に好ましい。

[0033] また、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルのポリオキシエチレンの平均付加モル数は、上記の観点から、15~200が好ましく、18~150の範囲がより好ましく、20~60の範囲が更に好ましい。より具体的には、ラウレス-23、セテス-25、イソセテス-20、セテス-40、オクチルドデセス-25、オレス-50、ベヘネス-30及びセテス-150から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、ラウレス-23、セテス-25、イソセテス-20、セテス-40、オクチルド

デセス-25及びオレス-50から選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、イソセテス-20、オクチルドデセス-25及びオレス-50から選ばれる1種又は2種以上が更にましい。

[0034] 両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、脂肪酸アミドアルキルベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタインのようなスルホベタイン等の種々の公知のベタイン、ココアミノアセテート、ココアミノプロピオネート、ココアンホプロピオン酸Na、ココアンホ酢酸Na等の長鎖アルキルアミノ酸等が好ましい。

[0035] 両性界面活性剤のうち、アルカリ条件下での安定性、成分(A)の溶解性を向上させ、染毛性を向上させる観点から、脂肪酸アミドアルキルベタインが好ましい。脂肪酸アミドアルキルベタインの脂肪酸基の炭素数は8~22が好ましく、8~18がより好ましく、10~14が更に好ましい。脂肪酸アミドアルキルベタインのアルキル基は炭素数2~6が好ましく、2~4がより好ましい。具体的には、ラウラミドプロピルベタインが好ましい。

[0036] 本発明の液状染毛剤組成物中における成分(B)の含有量は、成分(A)を安定に溶解し、保存安定性を向上させ、染毛性を良好にする観点、及び製剤を液状に維持する観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは18質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは13質量%以下である。

[0037] 本発明の液状染毛剤組成物中における成分(B)に対する成分(A)の質量比〔(A)/(B)〕は、成分(A)を安定に溶解し、保存安定性を向上させる観点、及び成分(A)を効果的に毛髪内に供給し、染毛性を良好にする観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは1以上、更に好ましくは2以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である。

[0038] [成分(C) : 水]

本発明の液状染毛剤組成物は、成分(C)として、媒体である水を含有する。

本発明の液状染毛剤組成物中における成分(C)の含有量は、成分(A)の溶解性、保存安定性を向上させる観点、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化する効果を得る観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、好ましくは2質量%超、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは39質量%以上であり、また、好ましくは95.5質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下である。

[0039] 本発明の液状染毛剤組成物中における成分(C)に対する成分(B)の質量比 [(B)/(C)] は、成分(A)を安定に溶解し、保存安定性を向上させる観点、及び製剤を液状に維持する観点から、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.08以上であり、また、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.2以下である。

[0040] [成分(D)：アルカリ剤]

本発明の液状染毛剤組成物は、良好な保存安定性と高染毛性を両立させるため、更に成分(D)としてアルカリ剤を含有することが好ましい。アルカリ剤としては、アンモニア及びその塩；モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノブタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールメチルアミン、モノエタノールジメチルアミン、ジエタノールメチルアミン、モノエタノールエチルアミン、モノエタノールジエチルアミン、ジエタノールエチルアミン、モノエタノールプロピルアミン、モノエタノールジプロピルアミン、ジエタノールプロピルアミン、モノエタノールブチルアミン、ジエタノールブチルアミン等のアルカノールアミン及びその塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；1,3-プロパンジアミン等のアルカンジアミン及びその塩；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸グアニジン等の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩などが挙げられる。これらのうち、保存安定性と高染毛性を良好にする観点から、アルカノールアミン及びその塩が好ましく、アンモニア、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ2-メチルプロパノールがより好ましく、なかで

も2-アミノ2-メチルプロパノールが好ましい。これら成分(D)は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0041] 本発明の液状染毛剤組成物中における成分(D)の含有量は、良好な保存安定性を得る観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.25質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、皮膚刺激抑制の観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは12.5質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、更に好ましくは9.0質量%以下である。

[0042] [成分(E)：モノアルコール又はジオール]

本発明の液状染毛剤組成物は、保存安定性をより向上させる観点から、成分(E)としてモノアルコール又はジオールを含有してもよい。モノアルコールとしては、低級アルカノール、芳香族アルコール、アルコキシアアルコールが挙げられ、ジオールとしては、アルキレングリコール、ジアルキレングリコール、ポリエチレングリコールが挙げられる。より具体的には、モノアルコールとしては、炭素数2又は3の低級モノアルコールであるエタノール、1-プロパノール及び2-プロパノール；ベンジルアルコール、2-ベンジルオキシエタノール等の単環芳香族モノアルコール；エトキシエタノール、エトキシジグリコール、メトキシエタノール等のアルコキシアアルコールが好ましく、ジオールとしては、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール等の炭素数2～6のジオールが好ましい。成分(E)は、成分(A)の保存安定性、均染性を良好にさせる観点から、炭素数2又は3の低級モノアルコール、単環芳香族モノアルコール、及び炭素数2～6のジオールから選択される1種又は2種以上を含むことが好ましく、炭素数2又は3の低級モノアルコール及び炭素数2～6のジオールから選択される1種又は2種以上を含むことがより好ましく、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール及びジエチレングリコールから選択される1種又は2種以上を含むことが更に好ましく、2-プロパノール及びプロピレングリコールから選択される1種又は2種を含むことが更に

好ましい。

[0043] 本発明の液状染毛剤組成物中における成分(E)の含有量は、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化する効果を得る観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、好ましくは70質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下であり、また、好ましくは0.1質量%以上である。

[0044] [成分(A)以外の直接染料]

本発明の液状染毛剤組成物には、染毛色を調整するために、成分(A)以外の直接染料を併用することもできる。ただし、成分(A)による染毛性に影響を与えない観点より、成分(A)の含有量が、全直接染料中の1質量%以上100質量%以下が好ましく、5質量%以上100質量%以下がより好ましく、10質量%以上100質量%以下が更に好ましく、20質量%以上100質量%以下が更に好ましく、50質量%以上100質量%以下が更に好ましく、80質量%以上100質量%以下が更に好ましい。

[0045] 成分(A)以外の直接染料としては、アニオン染料、カチオン染料、中性染料が挙げられる。アニオン染料としては、例えば酸性黒1、酸性青1、酸性青3、食用青色2号、食用青色5号、酸性青7、酸性青9、酸性青74、酸性橙3、酸性橙6、酸性橙7、酸性橙10、酸性赤1、酸性赤14、酸性赤18、酸性赤27、酸性赤50、酸性赤52、酸性赤73、酸性赤87、酸性赤88、酸性赤92、酸性赤155、酸性赤180、酸性紫9、酸性紫43、酸性紫49、酸性黄1、酸性黄23、酸性黄3、食用黄色8号、酸性橙24、酸性緑25、溶剤緑7、溶剤赤73、酸性赤95、溶剤赤43、溶剤赤48、酸性赤33、溶剤紫13、酸性黄73、食用赤色17号、食用赤色1号、食用黄色3号、食用青色2号、食用黒色1号、食用黒色2号、分散黒9、分散紫1と、それらのアルカリ金属塩（ナトリウム塩やカリウム塩）等が挙げられる。カチオン染料としては、例えば塩基性青6、塩基性青7、塩基性青9、塩基性青26、塩基性青41、塩基性青99、塩基性茶4、塩基性茶16、塩基性茶17、Natural Brown 7、塩基性緑1、塩基性赤2、塩

基性赤12、塩基性赤22、塩基性赤76、塩基性紫1、塩基性紫2、塩基性紫3、塩基性紫10、塩基性紫14、塩基性黄57、塩基性赤51、塩基性黄87、塩基性青17、塩基性橙31等が挙げられる。ニトロ染料を含む中性染料としては、HC青2、HC青4、HC青5、HC青6、HC青7、HC青8、HC青9、HC青10、HC青11、HC青12、HC青13、HC茶1、HC茶2、HC緑1、HC橙1、HC橙2、HC橙3、HC橙5、HC赤BN、HC赤1、HC赤3、HC赤7、HC赤8、HC赤9、HC赤10、HC赤11、HC赤13、HC赤54、HC赤14、HC紫BS、HC紫1、HC紫2、HC黄2、HC黄4、HC黄5、HC黄6、HC黄7、HC黄8、HC黄9、HC黄10、HC黄11、HC黄12、HC黄13、HC黄14、HC黄15、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、ピクラミン酸、1,2-ジアミノ-4-ニトロベンゼン、1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン、3-ニトロ-4-アミノフェノール、1-ヒドロキシ-2-アミノ-3-ニトロベンゼン、2-ヒドロキシエチルピクラミン酸、3-ニトロ-p-ヒドロキシエチルアミノフェノール、4-ヒドロキシプロピルアミノ-3-ニトロフェノール、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2'-ニトロ-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

[0046] [他の溶剤、界面活性剤]

本発明の液状染毛剤組成物は、製剤の粘度調整、感触調整を目的として、更に成分(C)、(E)以外の溶剤を含有することができる。成分(C)、(E)以外の溶剤としては、グリセリン等の3価以上のポリオール；N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のN-アルキルピロリドン；炭酸プロピレン等の炭酸アルキレン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン等のラクトンなどが挙げられる。また、成分(C)、(E)以外の溶剤を含有する場合は、均染性を維持し、成分(A)を効果的に毛髪内に供給し、染毛性を良好にする観点から、液状染毛剤組成物中に0~30質量%であることが好ましく、0~20質量%であることがより好ましく、0~10質量%であることが更に好ましく、残部を成分(C)の水とすることが好ましい。

[0047] 本発明の液状染毛剤組成物中には、成分(A)の溶解性を良好に維持する観点から、カチオン性界面活性剤を実質的に含有しないことが好ましく、液状染毛剤組成物におけるカチオン性界面活性剤の含有量は、好ましくは3質量

%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.001質量%以下である。

[0048] [コンディショニング成分]

本発明の液状染毛剤組成物は、毛髪への適用に好適なコンディショニング成分を含むことができ、コンディショニング成分としては、カチオン性ポリマー、シリコン、高級アルコール、有機コンディショニングオイル等が挙げられる。

[0049] [pH]

本発明の液状染毛剤組成物のpHは、染毛性向上の観点から、好ましくは7.5以上、より好ましくは8.0以上、更に好ましくは8.5以上、更に好ましくは9.0以上であり、また、皮膚刺激抑制の観点から、好ましくは12.0以下、より好ましくは11.5以下、更に好ましくは11.0以下である。なお、本発明において、液状染毛剤組成物のpHは、pHメーター（F-51、堀場製作所社製）を用いて、水で10質量倍希釈したときの25℃における値をいう。

[0050] 組成物を上記pHに調整するためのpH調整剤としては、塩酸、リン酸等の無機酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸等の有機酸、塩化アンモニウム、塩酸モノエタノールアミン等の塩酸塩、リン酸二水素一カリウム、リン酸一水素二ナトリウム等のリン酸塩等が挙げられる。

[0051] [その他の任意成分]

本発明の液状染毛剤組成物には、その安定な液状形態、及び染毛剤としての機能を損ねない限りにおいて、通常化粧品原料として用いられる他の成分を更に加えることができる。このような任意成分としては、浸透促進剤、パール化剤、防腐剤、金属封鎖剤、安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保湿剤、賦香剤等を挙げることができ、具体的な任意成分としては、タンパク質加水分解物、タンパク質誘導體、アミノ酸、植物抽出物、ビタミン、香料等が挙げられる。

[0052] [使用方法]

本発明の液状染毛剤組成物は、単独でそのまま染毛剤組成物として用いる

こともできる。また、直接染料である成分(A)を高濃度に含有するため、混合調色した場合であっても染毛後の髪色を予測しやすく、使用前に他の製剤と混合した後、毛髪に適用して染毛に使用することができる。ここで、「他の製剤」としては、水、アルカリ剤を含有する水溶液等の希釈用液剤のほか、シャンプー、コンディショナー、染毛剤組成物が挙げられる。本発明の液状染毛剤組成物との混合性を良好にする観点から、他の製剤の剤形は液状であることが好ましい。この染毛剤組成物としては、直接染料を含有する一剤式染毛剤組成物、アルカリ剤及び酸化染料前駆体を含有する第1剤並びに酸化剤を含有する第2剤からなる二剤式染毛剤組成物等が挙げられる。

[0053] なかでも、本発明の液状染毛剤組成物を前記二剤式染毛剤組成物の第1剤及び第2剤と混合して用いた場合には、この混合液を毛髪へ塗布することによって、毛髪断面の中心部は酸化染料による染色、毛髪断面の周辺部は成分(A)によって染色される結果、毛髪を2層の色相に染毛することができる。このような2層の色相に染色された毛髪では、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化するという、今までにない染毛効果が得られる。

[0054] 本発明の液状染毛剤組成物を二剤式染毛剤組成物の第1剤及び第2剤と混合して染毛を行う方法としては、次の工程(Ⅰ)及び(Ⅱ)を有する染毛方法が挙げられる。

工程(Ⅰ)：アルカリ剤及び酸化染料前駆体を含有する第1剤、酸化剤を含有する第2剤、並びに第3剤としての本発明の液状染毛剤組成物を混合する工程

工程(Ⅱ)：工程(Ⅰ)にて調製された混合液を毛髪へ塗布する工程

[0055] [工程(Ⅰ)]

工程(Ⅰ)は、アルカリ剤及び酸化染料前駆体を含有する第1剤、酸化剤を含有する第2剤、並びに第3剤である本発明の液状染毛剤組成物を混合する工程である。第1剤に使用するアルカリ剤及び酸化染料前駆体、第2剤に使用する酸化剤は、特に限定されず、二剤式の酸化染毛剤に通常使用されるものを採用することができる。

- [0056] 工程(1)で調製された混合液中におけるアルカリ剤の含有量は、毛髪を十分に膨潤させて染毛効果を得る観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.4質量%以上であり、また、好ましくは7質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは4質量%以下である。
- [0057] 二剤式染毛組成物に用いられる酸化染料前駆体としては、通常染毛剤に使用されるものであれば制限なく用いることができる。
- [0058] 染料前駆体としては、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)-プロパン、1,5-ナフタレンジオール、1-ナフトール、1-ヒドロキシエチル-4,5-ジアミノピラゾール、1-ヘキシル-1H-ピラゾール-4,5-ジアミノピラゾール、2,2'-[(4-アミノフェニル)イミノ]ビスエタノール、2,2'-メチレンビス-4-アミノフェノール、2,3-インドリンジオン、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、2,4-ジアミノフェノール、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、2,5,6-トリアミノ-4-ピリミジノール、2,6-ジアミノピリジン、2,6-ジヒドロキシ-3,4-ジメチルピリジン、2,6-ジヒドロキシエチルアミノトルエン、2,6-ジメトキシ-3,5-ピリジンジアミン、2,7-ナフタレンジオール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2-アミノ-4-ヒドロキシエチルアミノアニソール、2-アミノ-5-エチルフェノール、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2-メチル-1-ナフトール、2-メチル-5-ヒドロキシエチルアミノフェノール、2-メチルレゾルシノール、2-メトキシ-メチル-p-フェニレンジアミン、3,3'-ジイミノジフェノール、3-アミノ-2,6-ジメチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシトルエン、4-アミノ-m-クレゾール、4-クロロレゾルシノール、4-ホルミル-1-メチルキノリニウム-p-トルエンスルホン酸、5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノール、5-アミノ-4-クロロ-o-クレゾール、5-アミノ-6-クロロ-o-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、6-ヒドロキシインドール、6-メトキシ-2-メチルアミノ-3-アミノピリジン、m-アミノフェノール、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,5-ジアミノ-1,4-キノンジミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミ

ン、p-アミノフェノール、p-フェニレンジアミン、p-メチルアミノフェノール、アセトキシ-2-メトキシナフタレン、オルトアミノフェノール、カテコール、ジヒドロキシインドリン、ジフェニルアミン、タンニン酸、トルエン-2,5-ジアミン、トルエン-3,4-ジアミン、ヒドロキシエチル-3,4-メチレンジオキシアニリン、ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、ヒドロキシエチルアミノピラゾロピリジン、ヒドロキシプロピルビス(N-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン)、ヒドロキシベンゾモルホリン、ヒドロキノン、ピロガロール、フェニルメチルピラゾロン、フロログルシン、メタフェニレンジアミン、メチルイミダゾリウムプロピルp-フェニレンジアミン、レゾルシノール、没食子酸等及びこれらの塩が挙げられる。

[0059] 混合液中における酸化染料前駆体の含有量は、十分な染毛性を得る観点から、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.002質量%以上、更に好ましくは0.004質量%以上、更に好ましくは0.01質量%以上であり、また、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは4質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

[0060] 混合液中における酸化剤の含有量は、毛髪に対する脱色性、染毛性の観点から、好ましくは0.06質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、また、好ましくは17質量%以下、より好ましくは12.5質量%以下、更に好ましくは11質量%以下、更に好ましくは9質量%以下である。

[0061] 混合液中における染料(A)の含有量は、毛髪を2層の色相に染毛して、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化するという染毛効果が得られる観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.08質量%以上、更に好ましくは0.10質量%以上であり、また、混合液中で溶解して均一な染まりを得る観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1.0質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下で

ある。

[0062] 本発明の液状染毛剤組成物と二剤式染毛剤組成物との混合液中には、成分(A)の溶解性を良好に維持する観点から、カチオン性界面活性剤を実質的に含有しないことが好ましく、液状染毛剤組成物中におけるカチオン性界面活性剤の含有量は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.001質量%以下である。

[0063] 工程(Ⅰ)においては、毛髪を2層に染毛し、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化するようにする観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、混合液中における染料(A)と酸化染料前駆体の質量比(染料(A)/酸化染料前駆体)が、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.015以上、更に好ましくは0.03以上、更に好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.3以上となり、また、好ましくは5000以下、より好ましくは500以下、更に好ましくは100以下、更に好ましくは50以下、更に好ましくは10以下、更に好ましくは8以下となるように混合する。

[0064] [混合比]

第1剤と第2剤の混合質量比(第2剤/第1剤)は、十分な染毛性を得る観点から、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.5以上であり、また、好ましくは5以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下である。また、第1剤と第2剤の合計質量に対する第3剤の質量比(第3剤/(第1剤+第2剤))は、毛髪を2層の色相に染毛して、毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化するという染毛効果の高さの観点、染毛後の髪色を予測した調色のし易さの観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上であり、また、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.3以下、更に好ましくは0.2以下である。

[0065] [工程(Ⅱ)]

工程(Ⅱ)は、工程(Ⅰ)にて調製された混合液を毛髪へ塗布する工程である。混合液を毛髪に塗布する際には、浴比、すなわち毛髪の質量に対する

塗布される混合液の質量の比（塗布される混合液の質量）／（毛髪の質量）、混合液を毛髪に塗布してから洗髪するまでの放置時間及び放置温度が、仕上がりに大きく影響する。

[0066] 浴比（塗布される混合液の質量）／（毛髪の質量）は、染毛性向上、色ムラ防止の観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.4以上であり、また、経済性とタレ落ちリスク低減の観点から、好ましくは2以下、より好ましくは1.75以下、更に好ましくは1.5以下である。

[0067] 混合液を毛髪に塗布してから洗髪するまでの放置時間は、染毛性向上の観点から、好ましくは1分以上、より好ましくは5分以上、更に好ましくは10分以上であり、また、皮膚刺激抑制の観点から、好ましくは60分以下、より好ましくは45分以下、更に好ましくは40分以下である。

[0068] 混合液を毛髪に塗布して放置している間の温度は、染毛性向上の観点から、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、更に好ましくは20℃以上であり、また、皮膚刺激抑制の観点から、好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、更に好ましくは40℃以下である。

[0069] [工程（III）]

工程（II）の後、毛髪は、すすいでもよく、また、洗浄してもよい。すすぎには、当該技術分野で既知の任意の水溶性媒体、好ましくは水、より好ましくは水道水を用いることができ、洗浄には、当該技術分野で既知の任意の洗浄剤組成物、好ましくはシャンプー組成物を用いることができる。毛髪の根元部分、先端部分及びその間の部分は、同時に又は別々に、すすぐことができ、また洗浄することができる。

[0070] [工程（IV）]

工程（III）の後に、又は工程（III）の前に、又は工程（III）に代えて、毛髪に当該技術分野で既知の任意のコンディショニング組成物を適用してもよい。

[0071] [工程（V）]

工程（II）、（III）又は（IV）の後、毛髪を乾燥することができる。毛髪

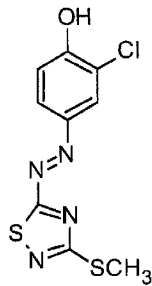
の乾燥には、乾燥用具、例えばタオル又はヘアドライヤーなどの電気乾燥用具を使用することができ、乾燥は、部分的又は完全に行うことができる。

[0072] 以上述べた実施形態に関し、以下に本発明の好ましい態様を更に開示する。

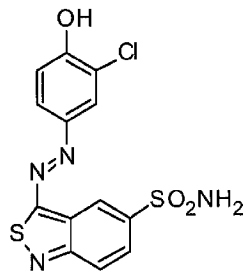
[0073] <1> 下記成分(A)、(B)及び(C)を含有し、成分(A)の含有量が1.5質量%以上である液状染毛剤組成物。

(A) 下記式(A-1)、(A-2)及び(A-3)のいずれかで表される1種又は2種以上のアゾ染料

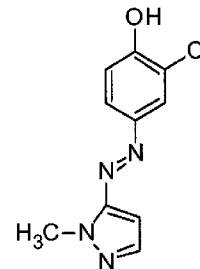
[0074] [化3]



(A-1)



(A-2)



(A-3)

[0075] (B) アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される1種又は2種以上の界面活性剤であって、HLBが7以上であるもの

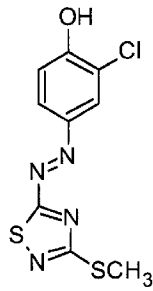
(C) 水

[0076] <2> 下記成分(A)、(B)及び(C)を含有し、成分(A)の含有量が1.5質量%以上5.5質量%以下である液状染毛剤組成物。

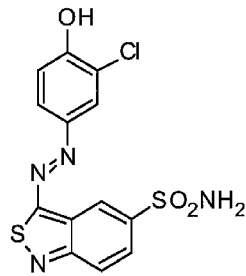
(A) 下記式(A-1)、(A-2)及び(A-3)のいずれかで表される1種又は2種以上のアゾ染料

[0077]

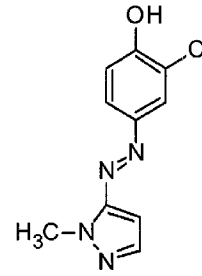
[化4]



(A-1)



(A-2)



(A-3)

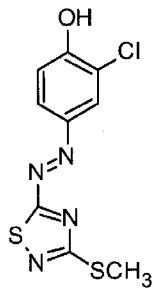
[0078] (B) アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される1種又は2種以上の界面活性剤であって、HLBが7以上50以下であるもの

(C) 水

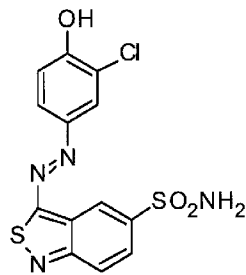
<3> 下記成分(A)、(B)及び(C)を含有し、成分(A)の含有量が1.5質量%以上5.5質量%以下である液状染毛剤組成物。

(A) 下記式(A-1)、(A-2)及び(A-3)のいずれかで表される1種又は2種以上のアゾ染料

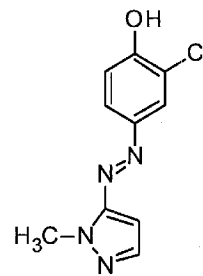
[0079] [化5]



(A-1)



(A-2)



(A-3)

[0080] (B) アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される1種又は2種以上の界面活性剤であって、HLBが7以上40以下であるもの

(C) 水

[0081] <4> 成分(B)が、アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤から選

択される1種又は2種以上である<1>~<3>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0082] <5> 成分(B)が、アルキル又はアルケニル硫酸塩、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エーテルカルボン酸又はその塩及びN-アシルアミノ酸塩から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0083] <6> 成分(B)が、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩及びN-アシルアミノ酸塩から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0084] <7> 成分(B)が、N-アシルアミノ酸塩から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0085] <8> 成分(B)が、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルを含む<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0086] <9> 成分(B)が、脂肪酸基の炭素数が10~14であり、アルキル基の炭素数が2~4である脂肪酸アミドアルキルベタインである<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0087] <10> 成分(B)が、直鎖の炭素数12~14のアルキル基又はアルケニル基を有し、ポリオキシエチレンの平均付加モル数が0.5~4であるアルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0088] <11> 成分(B)が、ポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(1)ミリスチルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(2)ミリスチルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸塩及びポリオキシエチレン(3)ミリスチルエーテル硫酸塩から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0089] <12> 成分(B)が、アシル基が炭素数10~18の飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖を有する脂肪酸由来のものであり、アミノ酸部分がグルタミン酸及びア

スパラギン酸から選ばれる1種であり、アミノ酸部分がL体であるN-アシルアミノ酸塩から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

- [0090] <13> 成分(B)が、N-ラウロイルグルタミン酸塩、N-ミリストイルグルタミン酸塩及びN-ココイルグルタミン酸塩から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0091] <14> 成分(B)が、炭素数が12~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、ポリオキシエチレンの平均付加モル数が20~60であるポリオキシアルキル又はアルケニルエーテルである<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0092] <15> 成分(B)が、ラウレス-23、セテス-25、イソセテス-20、セテス-40、オクチルドデセス-25及びオレス-50から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0093] <16> 成分(B)が、ラウラミドプロピルベタイン、ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸塩、ココイルグルタミン酸ナトリウム、イソセテス-20、オクチルドデセス-25及びオレス-50から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0094] <17> 液状染毛剤組成物における成分(B)の含有量が、3質量%以上20質量%以下である<1>~<16>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0095] <18> 液状染毛剤組成物における成分(B)の含有量が、4質量%以上18質量%以下である<1>~<16>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0096] <19> 液状染毛剤組成物における成分(B)の含有量が、5質量%以上15質量%以下である<1>~<16>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0097] <20> 液状染毛剤組成物における成分(B)の含有量が、7質量%以上13質量%以下である<1>~<16>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0098] <21> 液状染毛剤組成物における成分(B)に対する成分(A)の質量比 [(A)/ (B)] が、0.1以上20以下である<1>~<20>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

- [0099] <22> 液状染毛剤組成物中における成分(B)に対する成分(A)の質量比 [(A) / (B)] が、0.5以上15以下である<1>~<20>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0100] <23> 液状染毛剤組成物中における成分(B)に対する成分(A)の質量比 [(A) / (B)] が、1以上10以下である<1>~<20>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0101] <24> 液状染毛剤組成物中における成分(B)に対する成分(A)の質量比 [(A) / (B)] が、2以上8以下である<1>~<20>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0102] <25> 液状染毛剤組成物中における成分(C)の含有量が、2質量%超95.5質量%以下である<1>~<24>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0103] <26> 液状染毛剤組成物中における成分(C)の含有量が、10質量%以上95質量%以下である<1>~<24>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0104] <27> 液状染毛剤組成物中における成分(C)の含有量が、39質量%以上90質量%以下である<1>~<24>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0105] <28> 液状染毛剤組成物中における成分(C)に対する成分(B)の質量比 [(B) / (C)] が、0.02以上1.0以下である<1>~<27>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0106] <29> 液状染毛剤組成物中における成分(C)に対する成分(B)の質量比 [(B) / (C)] が、0.05以上0.5以下である<1>~<27>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0107] <30> 液状染毛剤組成物中における成分(C)に対する成分(B)の質量比 [(B) / (C)] が、0.08以上0.2以下である<1>~<27>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0108] <31> 更に成分(D)アルカリ剤を含有する<1>~<30>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。
- [0109] <32> 成分(D)が、アンモニア、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン及び2-アミノ2-メチルプロパノールから選択される1種又は2種以上

を含有する<31>に記載の液状染毛剤組成物。

[0110] <33> 成分(D)が、アンモニア及び2-アミノ2-メチルプロパノールから選択される1種又は2種以上を含有する<31>に記載の液状染毛剤組成物。

[0111] <34> 液状染毛剤組成物中における成分(D)の含有量が、0.1質量%以上15質量%以下である<31>~<33>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0112] <35> 液状染毛剤組成物中における成分(D)の含有量が、0.2質量%以上12.5質量%以下である<31>~<33>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0113] <36> 液状染毛剤組成物中における成分(D)の含有量が、0.25質量%以上10質量%以下である<31>~<33>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0114] <37> 液状染毛剤組成物中における成分(D)の含有量が、0.5質量%以上9.0質量%以下である<31>~<33>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[0115] <38> さらに、下記成分(E)を70質量%以下含有する<1>~<37>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

(E) モノアルコール及びジオールからなる群より選ばれる1種又は2種以上

[0116] <39> 液状染毛剤組成物中における成分(E)の含有量が、0.1質量%以上40質量%以下である<38>に記載の液状染毛剤組成物。

[0117] <40> 液状染毛剤組成物中における成分(E)の含有量が、0.1質量%以上20質量%以下である<38>に記載の液状染毛剤組成物。

[0118] <41> 液状染毛剤組成物中における成分(E)の含有量が、0.1質量%以上10質量%以下である<38>に記載の液状染毛剤組成物。

[0119] <42> 液状染毛剤組成物中における成分(E)の含有量が、0.1質量%以上5質量%以下である<38>に記載の液状染毛剤組成物。

[0120] <43> 他の製剤と混合することにより染毛色を調整して用いられる<1>

～<42>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

- [0121] <44> 他の製剤が、シャンプー、コンディショナー及び染毛剤組成物から選択される1種であり、好ましくは染毛剤組成物である<43>に記載の液状染毛剤組成物。
- [0122] <45> 他の製剤が、アルカリ剤及び酸化染料前駆体を含有する第1剤並びに酸化剤を含有する第2剤からなる二剤式染毛剤組成物である<43>に記載の液状染毛剤組成物。
- [0123] <46> 二剤式染毛剤組成物の第1剤と第2剤の混合液に対して0.01以上0.4以下の比率で混合される<45>に記載の液状染毛剤組成物。
- [0124] <47> 他の製剤と混合することにより染毛色を調整した後、染毛に用いる<1>～<42>のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物の使用方法。
- [0125] <48> 他の製剤が、シャンプー、コンディショナー及び染毛剤組成物から選択される1種であり、好ましくは染毛剤組成物である<47>に記載の液状染毛剤組成物の使用方法。
- [0126] <49> 他の製剤が、アルカリ剤及び酸化染料前駆体を含有する第1剤並びに酸化剤を含有する第2剤からなる二剤式染毛剤組成物である<47>に記載の液状染毛剤組成物の使用方法。
- [0127] <50> 二剤式染毛剤組成物の第1剤と第2剤の混合液に対して0.01以上0.4以下の比率で混合される<49>に記載の液状染毛剤組成物の使用方法。

## 実施例 1

- [0128] 実施例1～12及び比較例1～8

表1及び2に示す成分を混合して液状染毛剤組成物を調製し、下記方法に従って染料の溶解性、保存安定性及び二剤式染毛剤組成物と混合して染毛した場合の染毛効果について評価した。

- [0129] [染料の溶解性の評価方法]

表1及び2に示す成分の染料以外の成分を均一溶解して界面活性剤溶液を調製した後、染料を加え20分以上攪拌して液状染毛剤組成物を調製した。液状染毛剤組成物を目視にて観察し、下記基準で溶解性を評価した。なお、こ

の評価が「X」であったものについては、他の評価は行っていない。

A：均一に混合され、不溶物を認めない

X：均一に混合されず、不要物を認める

[0130] [保存安定性]

前記染料の溶解性の評価方法において、調製直後の溶解性の評価が「A」であった液状染毛剤組成物について、 $-5^{\circ}\text{C}$ 、 $5^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ1週間保存した後の溶解性を目視にて観察し、下記基準で評価した。

A：不溶物を認めない

X：不要物を認める

[0131] また、表3に示す組成の酸化染毛剤の第1剤及び第2剤を調製し、これらの酸化染毛剤と表1及び2に示す各液状染毛剤組成物を用いて下記染毛方法に従って染毛を行い、酸化染毛剤のみを用いて染毛した場合との色差、及び毛髪を見る角度によって毛髪の外観の色相や色調が変化する効果について評価した。

[0132] <染毛方法>

白色毛 (Natural White、IHIP社製) を用いて、長さ15cm、重さ約1gの毛束を作製し評価用毛髪とした。

第1剤4g、第2剤6g、及び液状染毛剤組成物1.25gをプラスチックビーカーに量り取り、葉さじで10回混合した。この混合液約1gを評価用毛髪に刷毛で塗付し、 $30^{\circ}\text{C}$ で30分放置して染毛した。毛髪を $40^{\circ}\text{C}$ の温水で30秒以上すすぎ、シャンプー洗浄しコンディショナーで処理した後乾燥した。

[0133] [毛髪を見る角度による毛髪の外観の色相や色調変化の評価方法]

染毛後の乾いた毛髪を、セリック社製の人工太陽照明灯 (形式 XC-100AP、100W) 下、約30cmの距離にある毛束を観察した。評価者が評価用毛束の一端を固定し、他端を動かすことで毛髪の見え角度を変えた場合の毛髪の色の変化を観察した。

評価は5名の評価者により、色変化の度合いを直接判定法の非制限的選択回答方式で評価した。すなわち、10cmの長さの直線を水平に引き、直線の左

端が「角度を変えても全く色変化を感じない」と評価する場合、右端が「角度により全く別の色が見える」と評価する場合と設定し、実施例及び比較例の毛髪を評価した場合に、これらの間でどの位置に評価できるかを線を引いて回答してもらった。そして、この直線上で左端から何cmの位置に線を引いたかをチェックすることで毛髪の外観の色相や色調変化の程度を表した。評価者5名の平均をスコアとして表1及び2に示した。スコアが高い方が、毛髪を見る角度による毛髪の外観の色相や色調変化が大きいことを表す。

[0134] 〔色差〕

酸化染毛剤のみ（第1剤4 g、第2剤6 g、第3剤アンモニア1.12質量%水溶液1.25 g）を用いた以外は前記同様に染毛した場合との色差（ $\Delta E$ ）を、色差計（CR-400、コニカミノルタ社製）を用いて測定した。

[0135]

[表1]

	成分(質量%;アクティブ量)	実施例										比較例								
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4									
(B)	ラウラミドプロピルベタイン(HLB*>27.43)*1	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ラウレス硫酸Na(HLB*=40.66)*2	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ココイルグルタミン酸Na(HLB*>20)*3	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ラウレス-23(HLB*=10.79)*4	-	-	-	10	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	オクチルドデセス-25(HLB*=7.65)*5	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)'	セテス-2(HLB*=1.96)*6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	ステアロトリモニウムクロリド(HLB*=6.43)*7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
(A)	HC赤18	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0.5	2
(D)	アンモニア	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
(E)	プロピレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶解性	配合直後	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	X	X	A	X
保存安定性	-5°C 1週間後	A	A	A	X	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	-	X	-
	5°C 1週間後	A	A	A	X	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	-	X	-
	20°C 1週間後	A	A	A	X	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	-	X	-
	40°C 1週間後	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	-	X	-
染毛評価	毛髪を見る角度による毛髪の外観の色相	6.1	6.3	7.7	5.6	5.8	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	-
	や色調の変化の向上	13.7	19.1	20.5	14.7	15.1	11.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.5	-
	酸化染料のみによる染毛との色差(ΔE)	13.7	19.1	20.5	14.7	15.1	11.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.5	-

\*: デイビスの式から算出

[表2]

	成分(質量%;アクティブ量)								実施例		比較例		実施例		比較例	
	7	8	9	5	6	10	11	12	7	8						
(B)	10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ラウラミドプロピルベタイン(HLB* > 27.43) *1															
	ラウレス硫酸Na(HLB* = 40.66) *2															
	ラウレス-23(HLB* = 10.79) *4															
(A)	1.5	1.5	1.5	0.3	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HC青18															
	HC黄16															
(D)	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
(C)	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	合計															
溶解性	配合直後															
	-5°C 1週間後															
	5°C 1週間後															
	20°C 1週間後															
	40°C 1週間後															
保存安定性	毛髪を見る角度による毛髪の外観の色相や色調の変化の向上															
染毛評価	6.9	5.8	6.2	2.4	-	5.1	5.8	5.6	2.7	-	-	-	-	-	-	-
	33.9	41.5	35.2	17.7	-	17.3	24.2	17.5	11.7	-	-	-	-	-	-	-

\*: デイビスの式から算出

[0137] \*1 : アンヒトール20AB (花王社製)

- \*2 : エマールE-227 (花王社製)
- \*3 : アミソフトCS-22B (味の素社製)
- \*4 : エマルゲン123P (花王社製)
- \*5 : エマルゲン2025G (花王社製)
- \*6 : BC-2 (日光ケミカルズ社製)
- \*7 : コータミン86W (花王社製)

[0138] [表3]

		(質量%)
第1剤	トルエン-2,5-ジアミン	0.38
	2,4-ジアミノフェノキシエタノール塩酸塩	0.53
	アスコルビン酸	0.15
	無水亜硫酸ナトリウム	0.20
	アンモニア	1.68
	EDTA・4Na	0.05
	精製水	残量
	第1剤合計	100.00
第2剤	過酸化水素	5.80
	精製水	残量
	第2剤合計	100.00

[0139] 処方例 1 ~ 16

表4~6に示す第1剤、表12~14に示す第2剤及び表15に示す第3剤を調製する。表16~19に示す組み合わせにて、第1剤、第2剤及び第3剤を、それぞれ1 : 1 : 0.2の混合比で混合して使用される。

[0140]

[表4]

第1剤処方例 I-A	(質量%)
ラウラミドDEA *8	10.0
イソステアリルグリセリル *9	10.0
ブトキシエタノール	9.0
オクチルドデセス-20 *10	7.0
エタノール	6.0
オレイルアルコール	5.0
プロピレングリコール	4.0
オレイン酸	2.5
アンモニア	1.5
モノエタノールアミン	2.7
ステアラミドエチルジエチルアミン *11	2.5
EDTA 4Na	0.8
塩化アンモニウム	pH 9.8になる量
亜硫酸Na	0.5
アスコルビン酸	0.5
酸化染料(処方例od-A~od-Eのいずれか)	各処方例に記載の含有量
精製水	残量

[0141] \*8 : アミゾール LDE-G (川研ファインケミカル社製)

\*9 : GE-IS(U) (花王社製)

\*10 : エマルゲン2020G (花王社製)

\*11 : Ayacol AMINEAMIDE 50E (成和化成社製)

[0142] [表5]

第1剤処方例 I-B	(質量%)
セテアリルアルコール	7.0
ラノリンアルコール	1.0
ラウレス硫酸Na *2	2.8
EDTA 4Na	0.1
亜硫酸Na	0.4
アスコルビン酸	0.3
アンモニア	1.3
塩化アンモニウム	pH 9.8になる量
酸化染料(処方例od-A~od-Eのいずれか)	各処方例に記載の含有量
精製水	残量

[0143] \*2 : エマールE-227 (花王株式会社製)

[0144] [表6]

第1剤処方例 I -C	(質量%)
デシルグルコシド <sup>*13</sup>	3.2
ラウレス-23 <sup>*4</sup>	2.0
プロピレングリコール	4.0
ポリクオタニウム-7 <sup>*14</sup>	0.4
アンモニア	2.4
炭酸水素アンモニウム	0.1
塩化アンモニウム	pH 9.8になる量
EDTA 4Na	0.1
亜硫酸Na	0.4
アスコルビン酸	0.3
酸化染料(処方例od-A~od-Eのいずれか)	各処方例に記載の含有量
精製水	残量

[0145] \*13 : AG-10LK (花王社製)

\*4 : エマルゲン123P (花王社製)

\*14 : マーコート550 (日本ルーブリゾール社製)

[0146] 上記の第1剤処方に用いる酸化染料は、下記の酸化染料処方例od-A~od-Eである。

[0147] [表7]

酸化染料処方例od-A	(質量%)
N-フェニル-p-フェニレンジアミン	0.08
p-フェニレンジアミン	0.08
トルエン-2,5-ジアミン	0.08
N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン	0.08
2,4,5,6-テトラアミノピリミジン	0.08
ジヒドロキシインドリン	0.08
ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン	0.08
2,6-ジヒドロキシエチルアミノトルエン	0.1
1-ナフトール	0.1
レゾルシノール	0.1
4-クロロレゾルシノール	0.1
6-メトキシ-2-メチルアミノ-3-アミノピリジン	0.1
5-アミノ-4-クロロ-o-クレゾール	0.1
アセトキシ-2-メトキシナフタレン	0.1

[0148]

[表8]

酸化染料処方例od-B	(質量%)
6-ヒドロキシインドール	0.08
2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン	0.08
p-メチルアミノフェノール	0.08
1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン	0.08
フェニルメチルピラゾロン	0.08
2-メチル-1-ナフトール	0.1
2,7-ナフトレンジオール	0.1
m-アミノフェノール	0.1
2,6-ジヒドロキシ-3,4-ジメチルピリジン	0.1
2-メチル-5-ヒドロキシエチルアミノフェノール	0.1
ヒドロキシベンゾモルホリン	0.1
2,6-ジメトキシ-3,5-ピリジンジアミン	0.1

[0149] [表9]

酸化染料処方例od-C	(質量%)
ヒドロキシプロピル ビス(N-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン)	0.08
2-アミノ-5-エチルフェノール	0.08
p-アミノフェノール	0.08
1-ヒドロキシエチル-4,5-ジアミノピラゾール	0.08
2,2'-メチレンビス-4-アミノフェノール	0.08
1-ヘキシル-1H-ピラゾール-4,5-ジアミノピラゾール	0.08
1,5-ナフトレンジオール	0.1
4-アミノ-2-ヒドロキシルエン	0.1
2,4-ジアミノフェノキシエタノール	0.1
2-メチルレゾルシノール	0.1
4-アミノ-m-クレゾール	0.1
2-アミノ-4-ヒドロキシエチルアミノアニソール	0.1
ヒドロキシエチル-3,4-メチレンジオキシアニリン	0.1

[0150]

[表10]

酸化染料処方例od-D	(質量%)
2,5,6-トリアミノ-4-ピリミジノール	0.08
ヒドロキシエチルアミノピラゾロピリジン	0.08
N-フェニル-p-フェニレンジアミン	0.08
1,2,4-トリヒドロキシベンゼン	0.08
6-アミノ-m-クレゾール	0.08
2-クロロ-p-フェニレンジアミン	0.08
メチルイミダゾリウムプロピルp-フェニレンジアミン	0.08
4-ホルミル-1-メチルキノリニウム-p-トルエンスルホン酸	0.1
2,3-インドリンジオン	0.1
5-アミノ-6-クロロ-o-クレゾール	0.1
2,6-ジアミノピリジン	0.1
3-アミノ-2,6-ジメチルフェノール	0.1
2,6-ジヒドロキシエチルアミノトルエン	0.1

[0151] [表11]

酸化染料処方例od-E	(質量%)
カテコール	0.08
ヒドロキノン	0.08
ピロガロール	0.08
没食子酸	0.08
2,2'-[(4-アミノフェニル)イミノ]ビスエタノール	0.08
タンニン酸	0.08
2,4-ジアミノフェノール	0.08
メタフェニレンジアミン	0.1
ジフェニルアミン	0.1
フロロゲルシン	0.1
3,3'-ジイミノジフェノール	0.1
トルエン-3, 4-ジアミン	0.1
オルトアミノフェノール	0.1
5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノール	0.1
N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,5-ジアミノ-1,4-キノンジミン	0.1

[0152]

[表12]

第2剤処方例 II-A	(質量%)
過酸化水素	6.0
リン酸	pH3になる量
エチドロン酸	0.04
サリチル酸	0.01
ラウリル硫酸Na <sup>*15</sup>	0.2
セテアリルアルコール	1.7
精製水	残量

[0153] \*15 : エマール10パウダー (花王社製)

[0154] [表13]

第2剤処方例 II-B	(質量%)
過酸化水素	6.0
リン酸	pH3になる量
セテアリルアルコール	7.0
ラノリンアルコール	1.0
ラウレス硫酸Na <sup>*2</sup>	2.8
エチドロン酸	0.04
精製水	残量

[0155] \*2 : エマールE-227 (花王社製)

[0156] [表14]

第2剤処方例 II-C	(質量%)
過酸化水素	6.0
リン酸	pH3になる量
ラウレス硫酸Na <sup>*2</sup>	1.9
セチルアルコール	1.5
エチドロン酸	0.04
精製水	残量

[0157] \*2 : エマールE-227 (花王社製)

[0158]

[表15]

第3剤処方例Ⅲ-A	(質量%)
ラウレス硫酸Na <sup>*2</sup>	10.0
2-アミノ-2-メチルプロパノール	4.0
HC赤18	0.25
HC黄16	1.1
HC青18	1.1
精製水	残量

[0159] \*2 : エマールE-227 (花王社製)

[0160] [表16]

組み合わせ	処方例1	処方例2	処方例3	処方例4
第1剤	処方例Ⅰ-A	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-C
酸化染料	処方例od-A	処方例od-A	処方例od-A	処方例od-A
第2剤	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-B	処方例Ⅱ-C
第3剤	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A

[0161] [表17]

組み合わせ	処方例5	処方例6	処方例7	処方例8
第1剤	処方例Ⅰ-A	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-C
酸化染料	処方例od-B	処方例od-B	処方例od-B	処方例od-B
第2剤	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-B	処方例Ⅱ-C
第3剤	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A

[0162] [表18]

組み合わせ	処方例9	処方例10	処方例11	処方例12
第1剤	処方例Ⅰ-A	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-C
酸化染料	処方例od-C	処方例od-C	処方例od-C	処方例od-C
第2剤	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-B	処方例Ⅱ-C
第3剤	処方例Ⅲ-1	処方例Ⅲ-1	処方例Ⅲ-1	処方例Ⅲ-1

[0163] [表19]

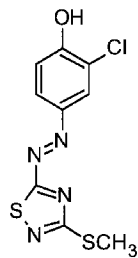
組み合わせ	処方例13	処方例14	処方例15	処方例16
第1剤	処方例Ⅰ-A	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-B	処方例Ⅰ-C
酸化染料	処方例od-D	処方例od-D	処方例od-D	処方例od-D
第2剤	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-A	処方例Ⅱ-B	処方例Ⅱ-C
第3剤	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A	処方例Ⅲ-A

## 請求の範囲

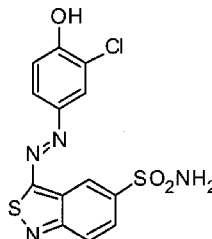
[請求項1] 下記成分(A)、(B)及び(C)を含有し、成分(A)の含有量が1.5質量%以上である液状染毛剤組成物。

(A) 下記式(A-1)、(A-2)及び(A-3)のいずれかで表される1種又は2種以上のアゾ染料

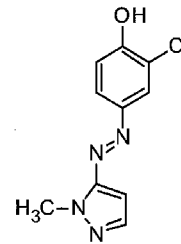
[化1]



(A-1)



(A-2)



(A-3)

(B) アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される1種又は2種以上の界面活性剤であって、HLBが7以上であるもの

(C) 水

[請求項2] さらに、下記成分(E)を70質量%以下含有する請求項1に記載の液状染毛剤組成物。

(E) モノアルコール及びジオールからなる群より選ばれる1種又は2種以上

[請求項3] 成分(A)の含有量が1.5質量%以上10質量%以下である請求項1又は2に記載の液状染毛剤組成物。

[請求項4] 成分(B)に対する成分(A)の質量比(A)/(B)が0.1以上20以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[請求項5] 他の製剤と混合することにより染毛色を調整して用いられる請求項1～4のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物。

[請求項6] 他の製剤が、シャンプー、コンディショナー及び染毛剤組成物から選択される1種である請求項5に記載の液状染毛剤組成物。

- [請求項7]           他の製剤が、アルカリ剤及び酸化染料前駆体を含有する第1剤並びに酸化剤を含有する第2剤からなる二剤式染毛剤組成物である請求項6に記載の液状染毛剤組成物。
- [請求項8]           二剤式染毛剤組成物の第1剤と第2剤の混合液に対して0.01以上0.4以下の比率で混合される請求項7に記載の液状染毛剤組成物。
- [請求項9]           他の製剤と混合することにより染毛色を調整した後、染毛に用いる請求項1～8のいずれか1項に記載の液状染毛剤組成物の使用方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/050546

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 A61Q 5/10 (2006.01) i; A61K 8/44 (2006.01) i; A61K 8/49 (2006.01) i  
 FI: A61K8/49; A61Q5/10; A61K8/44  
 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)  
 A61Q5/10; A61K8/44; A61K8/49

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-011297 A (KAO CORP.) 21.01.2016 (2016-01-21) claims 1-2, 5-7, 11, paragraphs [0019], [0027], [0034], [0063], [0076], [0109]-[0111]	1-9
A	JP 2010-024158 A (KAO CORP.) 04.02.2010 (2010-02-04) entire text	1-9
A	US 2017/0273883 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 28.09.2017 (2017-09-28) entire text	1-9
A	KAO, "Anti-Brassiness Hair Colour Supplement", Mintel GNPD, May 2017, [retrieval date 13 March 2020], ID:4854927, online <https://portal.mintel.com/>, entire text	1-9
A	KAO, "Hair Color Supplement", Mintel GNPD, June 2018, [retrieval date 13 March 2020], ID:5730273, online <https://portal.mintel.com/>, entire text	1-9
A	KAO, "Blonde Perfecting Treatment", Mintel GNPD, July 2018, [retrieval date 13 March 2020], ID:5815653, online <https://portal.mintel.com/>, entire text	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 March 2020 (13.03.2020)	Date of mailing of the international search report 24 March 2020 (24.03.2020)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2019/050546

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-011297 A	21 Jan. 2016	US 2017/0196792 A1 paragraphs [0017], [0025], [0032], [0062], [0076], [0111]-[0112], table 5, claims 12-13, 16- 18	
JP 2010-024158 A	04 Feb. 2010	WO 2015/186816 A1	
US 2017/0273883 A1	28 Sep. 2017	EP 3153153 A1 (Family: none) EP 3222267 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61Q 5/10(2006.01)i; A61K 8/44(2006.01)i; A61K 8/49(2006.01)i FI: A61K8/49; A61Q5/10; A61K8/44		
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（IPC）） A61Q5/10; A61K8/44; A61K8/49 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） Mintel GNPD		
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
X	JP 2016-011297 A（花王株式会社）21.01.2016（2016-01-21） [請求項1]-[請求項2], [請求項5]-[請求項7], [請求項11], [0019], [0027], [0034], [0063], [0076], [0109]-[0111]	1-9
A	JP 2010-024158 A（花王株式会社）04.02.2010（2010-02-04） 全文	1-9
A	US 2017/0273883 A1（The PROCTER & GAMBLE COMPANY）28.09.2017（2017-09-28） 全文	1-9
A	Kao, Anti-Brassiness Hair Colour Supplement, Mintel GNPD, 2017.05, [検索日 2020.03.13], ID:4854927, online <https://portal.mintel.com/> 全文	1-9
A	Kao, Hair Color Supplement, Mintel GNPD, 2018.06, [検索日 2020.03.13], ID:5730273, online <https://portal.mintel.com/> 全文	1-9
A	Kao, Blonde Perfecting Treatment, Mintel GNPD, 2018.07, [検索日 2020.03.13], ID:5815653, online <https://portal.mintel.com/> 全文	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵 触するものではなく、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 13.03.2020	国際調査報告の発送日 24.03.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡田 三恵 4D 3768 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/050546

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-011297	A	21.01.2016	US	2017/0196792	A1	[0017], [0025], [0032], [0062], [0076], [0111]- [0112], 表5, 請求項 12-13, 16-18
				WO	2015/186816	A1	
				EP	3153153	A1	
JP	2010-024158	A	04.02.2010	(ファミリーなし)			
US	2017/0273883	A1	28.09.2017	EP	3222267	A1	