(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3913279号

(P3913279)

(45)発行日　平成19年5月9日(2007.5.9)　(24)登録日　平成19年2月9日(2007.2.9)

(51)Int.Cl.		F I		
A61K 8/60	(2006.01)	A61K	8/60	
A61K 8/73	(2006.01)	A61K	8/73	
A61Q 5/00	(2006.01)	A61Q	5/00	
C07H 15/04	(2006.01)	C07H	15/04	E
C08B 37/00	(2006.01)	C08B	37/00	K

請求項の数 4　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願平7-188163
(22)出願日　平成7年6月29日(1995.6.29)
(65)公開番号　特開平9-12589
(43)公開日　平成9年1月14日(1997.1.14)
審査請求日　平成14年1月25日(2002.1.25)

(73)特許権者　000227272
日澱化學株式会社
大阪府大阪市淀川区三津屋北３丁目３番２９号
(74)代理人　100089152
弁理士　奥村　茂樹
(72)発明者　中島　徹
大阪府堺市東湊町１丁４９番地
(72)発明者　渡辺　美広
大阪府高槻市大字出灰小字垣内２１番地

審査官　山田　拓

最終頁に続く

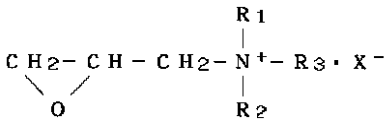
(54)【発明の名称】カチオン化還元水飴組成物を含有する化粧料組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴を、一般式（Ｉ）：

【化１】

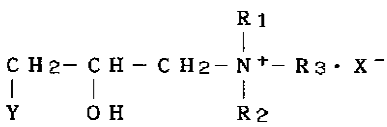


……（Ｉ）

（式中、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表す。）

又は一般式（II）：

【化２】

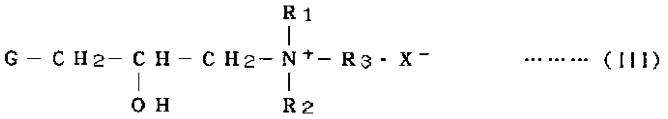


……（II）

（式中、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）

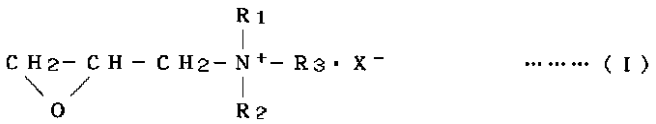
で示されるカチオン化剤と反応させて得られたカチオン化還元水飴混合物を含有する化粧料組成物。

【請求項２】
一般式（III）：
【化３】



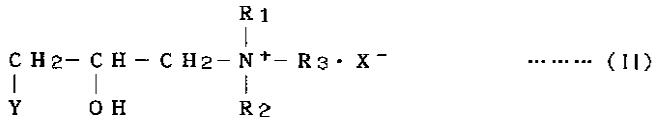
（式中、Ｇは還元水飴残基又はヒドロキシアルキル化還元水飴残基を表し、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表す。）
で示されるカチオン化還元水飴と、水とを含有する水系化粧料組成物。
【請求項３】
請求項２記載のカチオン化還元水飴と、他の任意成分とを含有する化粧料組成物。
【請求項４】
請求項２記載のカチオン化還元水飴と、水と、他の任意成分とを含有する水系化粧料組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ある特定のカチオン化還元水飴混合物を含有する化粧料組成物に関し、特に毛髪や皮膚に適用するのに適した化粧料組成物に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、毛髪等を洗浄するいわゆるシャンプーには、洗髪剤だけではなく、毛髪の仕上がり効果を向上させるために種々の物質が添加されるようになってきている。即ち、毛髪に自然な艶，柔軟性，しなやかさ等を付与するために、水溶性カチオン化ポリマーが添加されるようになってきている（特公昭４７－２０６３５号公報）。カチオン化ポリマーとしては、人体に対する無害性や毛髪や皮膚に対する親和性の要求から、天然物の誘導体が使用される傾向にある。例えば、加水分解蛋白質，ラノリン，脂質，ビタミン類，セルロース，グアーガム，澱粉等の誘導体の使用が試みられている。
【０００３】
具体的には、ヒドロキシエチルセルロースにカチオン化剤を反応させて得られるヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、或いはグアーガムにカチオン化剤を反応させて得られるグアーガムヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル等の使用が試みられているが、未だ十分な改善には到っていない。即ち、このようなカチオン化ポリマーを添加したシャンプーを使用した場合、カチオン化ポリマーが添加されていないシャンプーを使用した場合に比べて、毛髪に自然な艶，柔軟性，しなやかさが付与されるものの、洗髪後の毛髪乾燥時に、不快なべたつきが生じるということがあった。また、カチオン化ポリマーと洗髪剤である界面活性剤とがコンプレックスを生成して固化し、乾燥時に毛髪が部分的にごわつくということもあった。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
このため、本発明者等は、カチオン化ポリマーと界面活性剤とのコンプレックス生成による固化について検討し、カチオン化ポリマーが高分子量であるため、固化が著しいと考え、低分子量化したカチオン化澱粉を使用することを提案している（特開平７－１７８２６号公報、特開平７－１７８２７号公報）。この結果、従来の欠点であった、毛髪乾燥時のべたつきや毛髪のごわつきを低減させることができた。そして、本発明者等は、澱粉を更に低分子量化させたデキストリンを用いてカチオン化ポリマー（低分子量化しているので、カチオン化ポリマーというよりもカチオン化オリゴマーと呼ぶ方が正確である。）を得ることを試みた。

【０００５】
しかしながら、この試みは成功しなかった。即ち、デキストリンを使用してカチオン化剤を反応させて、カチオン化デキストリンを得ると、生成物が褐色に変色し、シャンプーの添加剤として用いることはできなかった。即ち、シャンプーの色が褐色になり、商業的に販売できるようなものではなかった。また、澱粉をカチオン化剤でカチオン化した後、低分子量化してカチオン化デキストリンを得ることも試みたが、この場合は、生成直後は変色しないが、長時間経過すると徐々に褐色に着色してゆくものであった。従って、このようなカチオン化デキストリンもまた、経時的変色のため、シャンプー等の添加剤として、商業的に販売できるものではなかった。
【０００６】
そこで、本発明者等は、澱粉を酸又は酵素で加水分解した澱粉部分加水分解物（主としてブドウ糖，マルトース，デキストリン及び水から成る）に含まれる還元糖（糖分子のアルデヒド基又はケト基が遊離又はヘミアセタール型で存在する単糖及びオリゴ糖）を、水素添加等により還元して得られる還元水飴、又はこの還元水飴をヒドロキシアルキル化したヒドロキシアルキル還元水飴に、カチオン化剤を反応させてカチオン化させたところ、生成したカチオン化還元水飴混合物は褐色に変色しにくく、また経時的にも褐色に変色しにくいものであった。本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
即ち、本発明は、還元節飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴を、一般式（Ｉ）：
【化９】



……（Ｉ）

（式中、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表す。）
又は一般式（II）：
【化１０】



……（II）

（式中、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）
で示されるカチオン化剤と反応させて得られたカチオン化還元水飴混合物を含有する化粧料組成物に関するものである。
【０００８】
まず、本発明で使用するカチオン化還元水飴混合物について説明する。このカチオン化還元水飴混合物は、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴に、特定のカチオン化剤を反応させて得られるものである。還元水飴は、前記したとおり、澱粉を酸又は酵素で加水分解した澱粉部分加水分解物（主としてブドウ糖，マルトース，デキストリン及び水から成る）に含まれる還元糖（糖分子のアルデヒド基又はケト基が遊離又はヘミアセタール型で存在する単糖及びオリゴ糖）を、水素添加等により還元して得られるものである。従って、その組成としては、一般的に単糖アルコール（ソルビット）及び二糖アルコールを主体とするもので、四糖以上のアルコールの含有量が９０重量％以下のものである。例えば、単糖アルコールが０～１００重量％の任意の量であり、二糖アルコールが０～１００重量％の任意の量であり、三糖アルコールが０～４０重量％の任意の量であり、四糖以上のアルコールが９０重量％以下の任意の量であって、合計が１００重量％となるような組成のものが還元水飴と呼ばれるものである。従って、還元水飴は、種々の少糖類アルコール

の混合物であると言え、この還元水飴をカチオン化したものも混合物となる。このため、本発明では、還元水飴又はヒドロキシアルキル還元水飴に特定のカチオン化剤を反応させて得られたものを、カチオン化還元水飴混合物と呼んでいるのである。

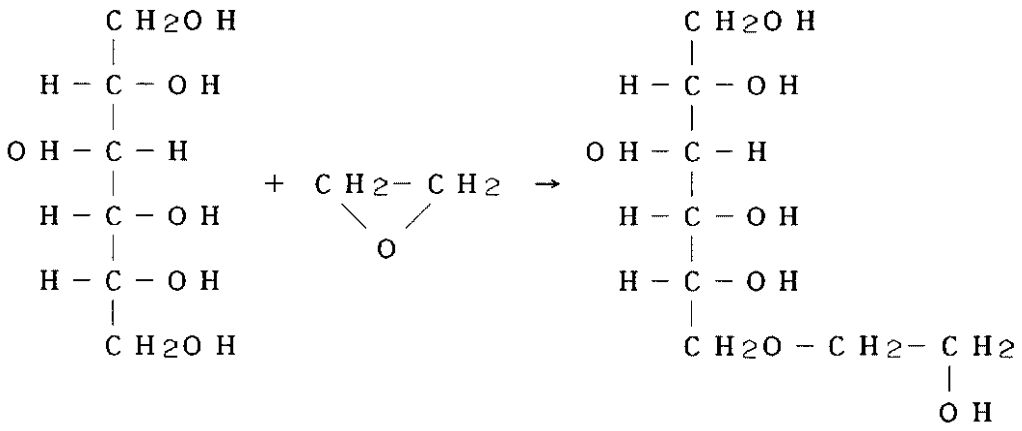
【０００９】

還元水飴とデキストリンとの決定的な相違は、還元糖の持っているアルデヒド基又はケト基（ケトン基）を持っているか否かである。即ち、還元水飴は、このアルデヒド基又はケト基が還元されてアルコールになっているものであり、デキストリンはアルデヒド基又はケト基をそのまま持っているものである。また、相対的な相違としては、還元水飴の方がデキストリンよりも糖鎖長の平均が短いことである。しかし、この相違は決定的な相違ではなく、比較的糖鎖長の平均が長いものであっても、アルデヒド基又はケト基が還元されているものは還元水飴と呼ばれることもあるし、また比較的糖鎖長の平均が短くてもアルデヒド基又はケト基を持っているとデキストリンと呼ばれることもある。

【００１０】

本発明においては、還元水飴をそのまま使用することもあるし、また還元水飴をヒドロキシアルキル化したヒドロキシアルキル化還元水飴を使用することもある。ヒドロキシアルキル化還元水飴は、上記した還元水飴に、１，２－アルキレンオキシド又は１－ハロゲノ－２－ヒドロキシアルカンを反応させて得られるものである。１，２－アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド等を使用するのが好ましい。１－ハロゲノ－２－ヒドロキシアルカンとしては、エチレンクロルヒドリン、１－ハロゲノ－２－ヒドロキシプロパン、１－ハロゲノ－２－ヒドロキシブタン等を使用するのが好ましい。１，２－アルキレンオキシド又は１－ハロゲノ－２－ヒドロキシアルカンは、還元水飴の水酸基から水素原子を引き抜いて、エーテル結合によって還元水飴と結合するものである。例えば、還元水飴中のソルビット等の糖アルコールの主として６位，２位又は３位の炭素に結合している水酸基から水素原子を引き抜いて、酸素原子と１，２－アルキレンオキシド又は１－ハロゲノ－２－ヒドロキシアルカンの１位の炭素原子とが結合すると考えられる。エチレンオキシドとソルビットを用いて得られるヒドロキシアルキル化ソルビットの、反応構造式の一例を示せば、次のとおりである。

【化１１】



【００１１】

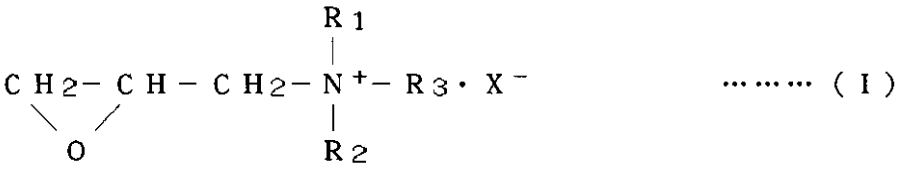
ヒドロキシアルキル化還元水飴のＭＳ値は、０．０５～１．８であるのが好ましく、特に０．２～１．０であるのがより好ましい。ここで、ＭＳ値とは、還元水飴の無水グルコース単位当りに結合した（付加した）ヒドロキシアルキル基のモル数のことを意味している。例えば、上記化１１に示したヒドロキシアルキル化ソルビットは、無水グルコース単位当り１モルのヒドロキシアルキル基が結合しており、ＭＳ値は１である。現実には、還元水飴の無水グルコース単位当りには、ヒドロキシアルキル基が１個又は２個以上結合したものや、ヒドロキシアルキル基が結合していないものが混在しており、ＭＳ値はこれらの

平均値として示される。ＭＳ値の測定方法は、ヒドロキシアルキル化還元水飴がヒドロキシプロピル化還元水飴の場合は、「医薬品添加物規格　１９９３」（厚生省業務局審査課監修、薬事日報社発行）の第２５５～２５６頁に記載されたヒドロキシプロピルスターチ定量法（ガスクロ法）に準拠して行われる。また、ヒドロキシアルキル化還元水飴がヒドロキシエチル化還元水飴の場合は、「生物化学実験法１９　澱粉・関連糖質実験法」（中村道徳・貝沼圭二編、１９８６年１０月１０日初版、学会出版センター発行）の第２９４～２９７頁に記載された（ｉ）ヒドロキシアルキル澱粉のｂ）モル置換率の測定方法に準拠して行われる。また、ヒドロキシアルキル化還元水飴として、ヒドロキシプロピル化還元水飴及びヒドロキシエチル還元水飴以外のものの場合にも、これらの記載に準拠して行われる。

【００１２】

以上のようにして準備した還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴に、カチオン化剤を反応させる。使用するカチオン化剤としては、下記一般式（Ｉ）で示される２，３－エポキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩（グリシジルトリアルキルアンモニウム塩）、又は下記一般式（II）で表される３－ハロゲノ－２－ヒドロキシトリアルキルアンモニウム塩が単独で又は混合して用いられる。

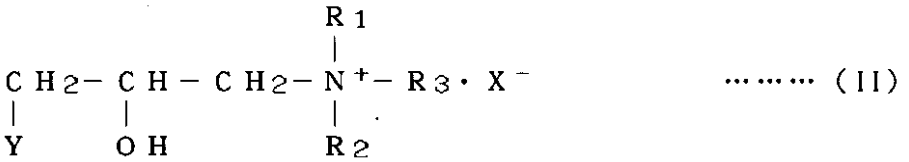
【化１２】



……（Ｉ）

（式中、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表す。）

【化１３】



……（II）

（式中、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）

【００１３】

一般式（Ｉ）及び一般式（II）の式中におけるR_1，R_2，R_3は、鎖状若しくは分枝状のアルキル基であってもよく、また不飽和炭化水素基（アルケニル基等）や芳香族基（フェニル基等）等であってもよい。一般的には、R_1，R_2，R_3はアルキル基であるのが好ましく、特にR_1及びR_3が炭素数１～３のアルキル基であってR_2が炭素数１～１８のアルキル基であるのが最も好ましい。また、一般式（Ｉ）及び一般式（II）の式中におけるＸは、陰イオンとなりうるものであれば無機性のものであっても有機性のものであってもよく、一般的にハロゲンイオンであるのが好ましく、塩素イオン（Cl^-）であるのが最も好ましい。なお、一般的（II）中のＹは、ハロゲン原子であって、一般的に塩素原子であるのが好ましい。

【００１４】

一般式（Ｉ）で示される化合物のうち、本発明において好適に使用しうるものを例示すれ

ば、２，３－エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルトリプロピルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルジメチルオクチルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルジメチルデシルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルジメチルラウリルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルジメチルミリスチルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルジメチルパルミチルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルジメチルドデシルアンモニウムクロライド、２，３－エポキシプロピルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド等を用いることができる。

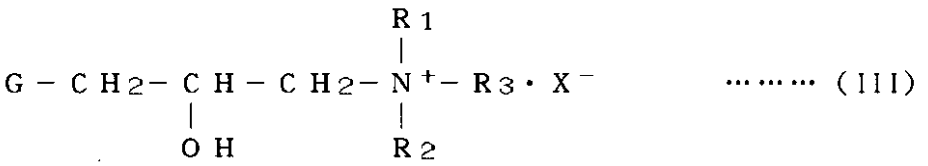
【００１５】

一般式（II）で示される化合物のうち、本発明において好適に使用しうるものを例示すれば、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシトリメチルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシトリエチルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシトリプロピルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシジメチルオクチルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシジメチルラウリルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシジメチルミリスチルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシジメチルパルミチルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシジメチルドデシルアンモニウムクロライド、３－ハロゲノ－２－ヒドロキシジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド等を用いることができる。

【００１６】

還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴と、一般式（Ｉ）又は（II）で示されるカチオン化剤との反応は、水及びアルカリ性物質の存在下で行われる。即ち、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴に、カチオン化剤，水及びアルカリ性物質を添加して反応を進行させる。カチオン化剤，水及びアルカリ性物質の添加順序は任意である。また、反応温度は４０～８０℃程度が好ましい。還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴とカチオン化剤との反応は、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の主として６位，２位又は３位の炭素に結合している水酸基から水素原子を引き抜いて、エーテル結合によってカチオン化剤の３位の炭素が結合すると考えられる。従って、得られるカチオン化還元水飴混合物は、一般的に下記一般式（III）の如き構造式を持つものを含有しているのである。

【化１４】

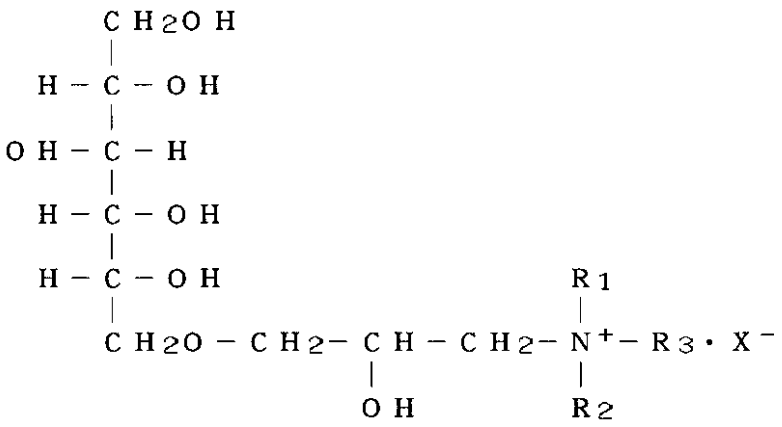


（式中、Ｇは還元水飴残基又はヒドロキシアルキル化還元水飴残基を表し、R_1，R_2，R_3は炭化水素基を表し、X^-は無機性陰イオン又は有機性陰イオンを表す。）

【００１７】

上記の説明からも明らかなように、Ｇは還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の、主として６位，２位又は３位の炭素原子に結合している水酸基から水素原子を引き抜いたものであり、これを還元水飴残基又はヒドロキシアルキル化還元水飴残基と称している。還元水飴としてソルビットを使用した場合におけるカチオン化ソルビットの構造式の一例を示せば、化１５のとおりである。

【化１５】



【００１８】
還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴に対するカチオン化剤の使用量は、任意である。一般的に言えば、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴のモル数（種々の糖鎖長のものの混合物であるから平均モル数という意味である。）に対して、１モル比以上のカチオン化剤を使用すると、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の分子に対して、１個以上のカチオン化剤が結合したものが共存することになる。また、１モル比未満のカチオン化剤を使用すると、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴に対して、カチオン化剤が結合していないものと１個以上のカチオン化剤が結合しているものとが共存することになる。本発明においては、上記したいずれの場合であってもよいが、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の一分子に、１個のカチオン化剤が結合しているカチオン化還元水飴を含有させる程度に、カチオン化剤の使用量を抑制することが好ましい。何故なら、カチオン化剤の使用量を多くすると、全ての還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の分子に、２個以上のカチオン化剤が結合してしまうが、本発明の目的とする性能（例えば経時的な変色防止）の更なる向上は望めず、カチオン化剤が無駄になってしまうからである。

【００１９】
以上の説明からも明らかなように、本発明においてカチオン化還元水飴と言うときは、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の一分子に、１個のカチオン化剤が結合しているものを指している。また、カチオン化還元水飴混合物というときは、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の一分子に１個のカチオン化剤が結合しているカチオン化還元水飴を含有し、その他、カチオン化剤が結合されていない還元水飴若しくはヒドロキシアルキル化還元水飴を含有していたり、又はカチオン化剤が還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の一分子に、２個以上結合しているものをも含有しているものを指している。

【００２０】
カチオン化還元水飴混合物の窒素含有率は、０．２～３．５重量％であるのが好ましい。窒素含有率が０．２重量％未満の場合には、カチオン化の程度が低すぎて、人の毛髪或いは羊毛や綿繊維等へのイオン吸着性が低下する恐れがある。また、窒素含有率が３．５重量％を超えても、更なるイオン吸着性の向上や更なる性能の向上が望めず、性能的に飽和状態になる。この窒素含有率は、カチオン化還元水飴混合物の重量中に占める、窒素原子の重量の割合である。例えば、化１５に示したカチオン化ソルビット（但し、R_1，R_2，R_3はメチル基とし、Ｘは塩素原子とする。）の窒素含有率は、４．２重量％である。従って、還元水飴として単糖アルコールであるソルビット１００％を使用した場合には、カ

チオン化剤はソルビットのモル数に対して、１モル比未満を使用して、カチオン化還元水飴混合物を製造するのが好ましいことが分かる。即ち、カチオン化ソルビット混合物は、ソルビットの一分子に対してカチオン化剤が一個結合しているものと、ソルビットにカチオン化剤が結合していないものとを主体とする混合物であるのが好ましいのである。なお、窒素含有率の測定方法は、「第十二改正日本薬局方」（財団法人日本公定書協会・第一法規出版株式会社発行）の第４３～４４頁に記載された窒素定量法（セミミクロケルダール法）に基づいて行われる。

【００２１】

還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴とカチオン化剤とを反応させる際に使用する水の量は、反応触媒であるアルカリ性物質等を溶解するのに必要な量で良い。具体的には、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の重量と同程度の重量の水を存在させるのが良い。還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴は、純粋な形態ではなく、水溶液の形態で販売されていることが多く、一般的に７０重量％程度の濃度になっている。従って、水溶液形態の還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴を利用する場合には、濃度が５０重量％程度になるように、水を添加するのが好ましい。水の量が多すぎると、副反応である水とカチオン化剤との反応が進行する恐れがあり、カチオン化剤の有効利用量が低下する恐れがある。

【００２２】

反応触媒であるアルカリ性物質としては、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、水酸化カルシウム，水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、エチレンジアミン，ジエチレントリアミン，トリエチルアミン，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の有機アミン等を用いることができる。また、アンモニア，テトラメチルアンモニウムヒドロキシド，テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等も用いることができる。このうち、本発明において使用するのに最も好ましいアルカリ性物質は、水酸化ナトリウムである。

【００２３】

アルカリ性物質の添加量は、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して、０．００１～１．０モルであるのが好ましい。アルカリ性物質の量が０．００１モル以下であると、反応触媒としての効果が不十分になる。また、アルカリ性物質の量が１．０モルを超えると、副反応が進行したり、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴に解重合が生じる恐れがある。

【００２４】

還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴とカチオン化剤との反応が終了した後、使用した触媒であるアルカリ性物質を鉱酸或いは有機酸等により中和する。中和後の反応液を、カチオン化還元水飴混合物の非溶媒である、アセトン，メタノール，プロパノール，ブタノール，テトラヒドロフラン，ジオキサン等の溶媒又はこれらの混合溶媒と混合することにより、カチオン化還元水飴混合物を晶出・回収する。しかる後に、水中において再溶解し、更に再晶出といった工程を数回繰り返した後に乾燥させることにより、一般的にカチオン化還元水飴を含有する精製されたカチオン化還元水飴混合物を得ることができる。

【００２５】

また、カチオン化還元水飴混合物の精製方法として、中和後の反応液を電気透析膜を通す方法も採用することができる。即ち、未反応のカチオン化剤，還元水飴若しくはヒドロキシアルキル化還元水飴に結合しなかったカチオン化剤のジヒドロキシ化物，又は中和塩等を電気透析膜に通過させ、カチオン化還元水飴混合物は電気透析膜を通過させないようにして、一般的にカチオン化還元水飴を含有する精製されたカチオン化還元水飴混合物を得ることもできる。

【００２６】

本発明に係る組成物は、上記の方法で得られたカチオン化還元水飴混合物を含有するものである。また、カチオン化還元水飴混合物中には、還元水飴又はヒドロキシアルキル化還元水飴の一分子に、一個のカチオン化剤が結合しているカチオン化還元水飴を主体として

含有することが好ましいので、このようなカチオン化還元水飴と水とを含有する組成物であってもよい。この組成物は、還元水飴水溶液又はヒドロキシアルキル化還元水飴水溶液に、カチオン化剤を添加して反応させ、水溶液状態のカチオン化還元水飴混合物を生成させることによって、容易に製造することができる。更に、このような方法以外の方法を使用して、本発明に係る組成物を製造してもよい。この組成物を、他の種々の成分に添加することによって、種々のタイプの化粧料として用いることができる。化粧料のタイプとしては、ローション，シャンプー，ヘアリンス，ヘアトリートメント，ヘアトニック，ヘアセット剤等の洗髪若しくは整髪料、ヘアクリーム，パーマネント剤等の頭髪化粧料、毛染め剤，化粧水，乳液，クリームパック等のフェーシャル化粧料、ファンデーション，口紅，アイシャドウ等のメーキャップ化粧料、ボディシャンプー，クレンジングフォーム，シェービングフォーム，石鹸等の洗浄料、皮膚保護用クレーム，芳香化粧料，サンスクリーン剤等を挙げることができる。

【００２７】

また、このような種々のタイプの化粧料に用いられる場合、本発明に係る組成物が添加される種々の成分としては、ヤシ油，オリーブ油，ヒマシ油，カルナウバロウ，キャンデリラロウ，ラノリン，ミツロウ，スクワラン，トリグリセリド類，高級脂肪酸，流動パラフィン，固形パラフィン，ミクロクリスタリンワックス，ワセリン，セレシン，油脂エステル類，ポリアルキレングリコール，シリコーンオイル等の油性原料、高級脂肪酸石鹸，高級アルコール硫酸エステル塩若しくはスルホン酸塩，高級アルコールリン酸エステル等のアニオン界面活性剤、第四級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤、ベタイン構造型のイミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤、ポリオキシエチレン型若しくは多価アルコール型等のノニオン界面活性剤、各種ガム類，アルギン酸塩，セルロース誘導体，ポリビニルアルコール，ポリアクリル酸塩，カルボキシメチルビニルポリマー，ポリエチレンオキサイド，ベントナイト等の増粘剤、グリセリン，プロピレングリコール，ソルビトール，ブチレングリコール，乳酸塩，２－ピロリドン－５－カルボン酸塩，ヒアルロン酸，デルマタン硫酸，コラーゲン等の保湿剤、タルク，カオリン，二酸化チタン，マイカ，微粉末シリカ，軽質炭酸カルシウム，重質炭酸カルシウム，微結晶セルロース，ナイロン微粒子等の粉末、ビタミン類，ホルモン，抗ヒスタミン剤，アミノ酸類，酵素剤等の薬剤、紫外線吸収剤、キレート剤、酸化防止剤、色素、香料、抗菌剤、防腐剤等が挙げられる。

【００２８】

本発明において、化粧料の剤型は任意であり、溶液系，可溶化系，乳化系，粉末分散系，水－油二層系，水－油－粉末三層系等のどのような剤型であってもかまわない。即ち、水を含有しない固形状の化粧料であってもかまわないし、また水を含有する水系化粧料であってもかまわない。また、本発明に係る組成物は、化粧料としてだけではなく、羊毛や綿等の繊維処理剤（風合改良処理剤，洗濯糊等）、乳化剤、乳化助剤等の種々の用途に使用しうるものである。

【００２９】

【実施例】

以下、製造例１～４で得られたカチオン化還元水飴混合物を、化粧料に使用した場合の例を実施例１ａ～２２ｅに挙げた。また、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物について、刺激性や毒性について試験した例を試験例１～４として挙げた。

製造例１

まず、還元水飴として、サンエイ糖化株式会社製の「ダイヤトール」を準備した。この「ダイヤトール」は、単糖アルコール（ソルビット）１０重量％以下、二糖アルコール５０～５６重量％、三糖アルコール１５～２５重量％、四糖以上の糖アルコール２０～２５重量％の糖アルコール組成を持つものであり、濃度７０重量％の水溶液形態のものである。この還元水飴水溶液２００ｇに、濃度１５重量％の水酸化ナトリウム水溶液２０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．０９モル）を添加し、次に濃度８０重量％のグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液８０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．５モル）を加え、加温し５０℃で７時間反応させた。反

応終了後、反応液を濃硝酸で中和した後、電気透析を行った。電気透析は、旭化成工業株式会社製のマイクロ・アシライザーＧ３で、分直分子量３００のカートリッジＡＣ－２２０－４０を使用した。得られた水溶液形態のカチオン化還元水飴混合物の濃度は５５．０重量％であり、窒素含有率は３．０重量％であった。

【００３０】

製造例２

まず、還元水飴として、サンエイ糖化株式会社製の「マルチメイト」（登録商標）を準備した。この「マルチメイト」（登録商標）は、単糖アルコール（ソルビット）５重量％以下、二糖アルコール７５重量％以上、三糖アルコール１５重量％以下、四糖以上の糖アルコール１０重量％以下の糖アルコール組成を持つものであり、濃度７０重量％の水溶液形態のものである。この還元水飴水溶液２００ｇに、濃度１５重量％の水酸化ナトリウム水溶液２０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．０９モル）を添加し、次に濃度８０重量％のグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液６０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．３７モル）を加え、加温し５０℃で７時間反応させた。反応終了後、反応液を濃硝酸で中和した後、大量のアセトンで沈澱させ、この沈澱物を水に溶解させ、更にメタノールで晶出させて精製させて、カチオン化還元水飴混合物を得た。精製品は、水に溶解させ、６０重量％濃度の水溶液に調整した。なお、カチオン化還元水飴混合物の窒素含有率は、２．２重量％であった。

【００３１】

製造例３

まず、還元水飴として、サンエイ糖化株式会社製の「ダイヤトールＮ」を準備した。この「ダイヤトール」は、単糖アルコール（ソルビット）４２～４８重量％以下、二糖アルコール２７～３３重量％、三糖アルコール１０～１５重量％、四糖以上の糖アルコール１０～１５重量％の糖アルコール組成を持つものであり、濃度７０重量％の水溶液形態のものである。この還元水飴水溶液２００ｇに、濃度１５重量％の水酸化ナトリウム水溶液２６ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．１１モル）を添加し、更にプロピレンオキシド２７ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．５５モル）を加え、ヒドロキシアルキル化還元水飴水溶液を得た。次に濃度８０重量％のグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液６５ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．４モル）を加え、加温し５０℃で８時間、耐圧反応器内で反応させた。反応終了後、反応液を濃硝酸で中和した後、電気透析を行った。電気透析は、製造例１と同様の方法で行った。得られた水溶液形態のカチオン化還元水飴混合物の濃度は５８．９重量％であり、プロピレンオキシドのＭＳ値０．３であり、窒素含有率は２．４重量％であった。

【００３２】

製造例４

まず、還元水飴として、サンエイ糖化株式会社製の「ダイヤトールＬＨ」を準備した。この「ダイヤトール」は、単糖アルコール（ソルビット）１０重量％以下、二糖アルコール１０～２０重量％、三糖アルコール１０～２０重量％、四糖以上の糖アルコール６０～７０重量％の糖アルコール組成を持つものであり、濃度７０重量％の水溶液形態のものである。この還元水飴水溶液２００ｇに、濃度１５重量％の水酸化ナトリウム水溶液２６ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．１１モル）を添加し、更にエチレンオキシド３０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．８０モル）を加え、加温し５０℃で７時間、耐圧反応器内で反応させ、ヒドロキシアルキル化還元水飴水溶液を得た。次に濃度８０重量％のグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液６５ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．４モル）を加え、加温し５０℃で７時間反応させた。反応終了後、反応液を濃硝酸で中和した後、製造例２と同様の方法で精製した。得られた水溶液形態のカチオン化還元水飴混合物の濃度は５３．５重量％であり、エチレンオキシドのＭＳ値は０．４であり、窒素含有率は２．４重量％であった。

【００３３】
製造例５
まず、還元水飴として、サンエイ糖化株式会社製のソルビット水溶液（濃度７０重量％）を準備した。このソルビット水溶液２００ｇに、濃度１５重量％の水酸化ナトリウム水溶液２０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．０９モル）を添加し、次に、濃度４１重量％の３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル－ジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド水溶液３０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．０３モル）、及び濃度８０重量％のグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液４０ｇ（還元水飴の無水グルコース単位の１モルに対して０．２５モル）を加え、加温し５０℃で７時間反応させた。反応終了後、反応液を濃硝酸で中和した後、製造例２と同様の方法で精製して、カチオン化還元水飴混合物を得た。精製品は、水に溶解させ、６０重量％濃度の水溶液に調整した。なお、カチオン化還元水飴混合物の窒素含有率は、１．５重量％であった。
【００３４】
実施例１ａ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のシャンプーを調整した。

ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム	１５．０重量部
イミダゾリン型両性界面活性剤	１．５重量部
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	４．５重量部
安息香酸ナトリウム	０．５重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	０．２重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	３．０重量部
水	７５．３重量部
香料及び色素	適量

このシャンプーは、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、洗髪中においては、豊かな泡立ち、滑らかさ及び指通りの良さを与え、更にすすぎ後においても指通り及び櫛通りは滑らかで、ブローがしやすいものであった。また、乾燥後においても、指通り及び櫛通りは滑らかで、べたつきやごわつきが感じられなかった。
【００３５】
実施例１ｂ，１ｃ，１ｄ及び１ｅ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１ａと同様のシャンプーを得た（実施例１ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例１ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例１ｄ）、製造例５で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例１ｅ）を得た。これらのシャンプーは、いずれも実施例１ａに係るシャンプーと同様の性能を持つものであった。
【００３６】
実施例２ａ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のシャンプーを調整した。

アルキル硫酸トリエタノールアミン塩	１７．０重量部
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	２．０重量部
カチオン化セルロース	０．５重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	３．０重量部
メチルパラベン	０．５重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	０．２重量部
水	７６．８重量部

香料及び色素　適量
このシャンプーは、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、洗髪中においては、豊かな泡立ち、滑らかさ及び指通りの良さを与え、更にすすぎ後においても指通り及び櫛通りは滑らかで、乾燥後においては、べたつきやごわつきが感じられず、更にさっぱりとした風合に仕上がった。

【００３７】

実施例２ｂ，２ｃ，２ｄ及び２ｅ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例２ａと同様のシャンプーを得た（実施例２ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例２ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例２ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例２ｅ）を得た。これらのシャンプーは、いずれも実施例２ａに係るシャンプーと同様の性能を持つものであった。

【００３８】

実施例３ａ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のシャンプーを調整した。

ココイルメチルタウリンナトリウム	８．０重量部
イミダゾリミウムベタイン	１０．０重量部
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	０．５重量部
ジメチルポリシロキサン	６．０重量部
セチル－２－エチル－ヘキサノエート	１．０重量部
ポリ（ジメチルジアリルアンモニウムクロリド）	０．１重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	３．０重量部
水	７１．４重量部

防腐剤及び香料　適量
このシャンプーは、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、洗髪中及びすすぎ時においては、滑らかな指通りを与え、乾燥後においても、指通り及び櫛通りは滑らかで、べたつきやごわつきが感じられず、さらさらした感じに仕上がった。

【００３９】

実施例３ｂ，３ｃ，３ｄ及び３ｅ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例３ａと同様のシャンプーを得た（実施例３ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例３ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したシャンプー（実施例３ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したシャンプーを得た。これらのシャンプーは、いずれも実施例３ａに係るシャンプーと同様の性能を持つものであった。

【００４０】

実施例４ａ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のリンスを調整した。

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	５．０重量部
水溶性ラノリン	１．０重量部
カチオン化グアーガム	０．５重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	４．０重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	０．１重量部
水	７９．４重量部

防腐剤，香料，着色剤　適量

このリンスは、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、すすぎ時において、滑らかな指通りを与え、乾燥後においては、良好なつやを与え、しっとりとした感触を与えるものであった。

【００４１】

実施例４ｂ，４ｃ，４ｄ及び４ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例４ａと同様のリンスを得た（実施例４ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したリンス（実施例４ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したリンス（実施例４ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したリンス（実施例４ｅ）を得た。これらのリンスは、いずれも実施例４ａに係るリンスと同様の性能を持つものであった。

【００４２】

実施例５ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のリンスを調整した。

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	５．０重量部
セチルアルコール	３．０重量部
プロピレングリコール	６．０重量部
ポリオキシエチレンセチルエーテル	１．０重量部
グリセリン	４．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	４．０重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	０．１重量部
水	７６．９重量部
防腐剤，香料，着色剤	適量

このリンスは、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、すすぎ時において、滑らかな指通りを与え、乾燥後においては、良好なつやを与え、しっとりとした感触を与えるものであった。

【００４３】

実施例５ｂ，５ｃ，５ｄ及び５ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例５ａと同様のリンスを得た（実施例５ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したリンス（実施例５ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したリンス（実施例５ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したリンス（実施例５ｅ）を得た。これらのリンスは、いずれも実施例５ａに係るリンスと同様の性能を持つものであった。

【００４４】

実施例６ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のヘアセット剤（ヘアムース）を調整した。

オクタメチルシクロテトラシロキサン	１０．０重量部
ジメチルポリシロキサン	２．０重量部
グリセリン	１．０重量部
ポリエチレン（１２０）硬化ヒマシ油エステル	２．０重量部
両性樹脂	３．０重量部
エタノール	１０．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	４．０重量部
ｎ－ブタン	７．０重量部
水	６１．０重量部
香料	適量

このヘアセット剤は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、これを使用した場合、毛髪に良好なつやを与え、ベタツキ感も少なくと、しっとりとした感触を与えるものであった。

【００４５】

実施例６ｂ，６ｃ，６ｄ及び６ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例６ａと同様のヘアセット剤を得た（実施例６ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したヘアセット剤（実施例６ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したヘアセット剤（実施例６ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したヘアセット剤（実施例６ｅ）を得た。これらのヘアセット剤は、いずれも実施例６ａに係るヘアセット剤と同様の性能を持つものであった。

【００４６】

実施例７ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の整髪料を調整した。

流動パラフィン	１５．０重量部
ラノリンアルコール	２．０重量部
ラウリン酸ジエタノールアミド	３．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	８．０重量部
水	７２．０重量部

この整髪料は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、これを使用した場合、毛髪は良好に整髪されると同時に柔軟で良好な感触を与えるものであった。

【００４７】

実施例７ｂ，７ｃ，７ｄ及び７ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例７ａと同様の整髪料を得た（実施例７ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した整髪料（実施例７ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した整髪料（実施例７ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した整髪料（実施例７ｅ）を得た。これらの整髪料は、いずれも実施例７ａに係る整髪料と同様の性能を持つものであった。

【００４８】

実施例８ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の整髪料を調整した。

イソプロピルアルコール	２５．０重量部
キトサン	０．５重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	５．０重量部
１０％蟻酸	０．４重量部
香油	０．２重量部
水	６８．９重量部

この整髪料は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、これを使用した場合、毛髪は良好に整髪されると同時に柔軟で良好な感触を与えるものであった。

【００４９】

実施例８ｂ，８ｃ，８ｄ及び８ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例８ａと同様の整髪料を得た（実施例８ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオ

ン化還元水飴混合物を使用した整髪料（実施例８ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した整髪料（実施例８ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した整髪料（実施例８ｅ）を得た。これらの整髪料は、いずれも実施例８ａに係る整髪料と同様の性能を持つものであった。

【００５０】

実施例９ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の酸性染毛料を調整した。

ベンジルアルコール	１０．０重量部
イソプロピルアルコール	１６．０重量部
クエン酸	２．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	３．０重量部
ナフトールブルーブラック	０．３重量部
オレンジIII	０．１重量部
アリズロールパール	０．２重量部
カルボキシメチルセルロース	０．４重量部
水	６８．０重量部

この酸性染毛料は、長期間放置しておいても、変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、これの使用時においては、櫛通りが滑らかであり、またすすぎ及び乾燥後はさっぱりとした風合を与えるものであった。また、損傷した毛髪に対する保護効果も良好であり、染毛効果も良好であった。

【００５１】

実施例９ｂ，９ｃ，９ｄ及び９ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例９ａと同様の酸性染毛料を得た（実施例９ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した酸性染毛料（実施例９ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した酸性染毛料（実施例９ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した酸性染毛料（実施例９ｅ）を得た。これらの酸性染毛料は、いずれも実施例９ａに係る酸性染毛料と同様の性能を持つものであった。

【００５２】

実施例１０ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の酸化染毛料を調整した。

［１剤］

プロピレングリコール	１０．０重量部
ＰＥＧ－４００	１０．０重量部
イソプロパノール	４．０重量部
イソステアリン酸ＰＫ	８．５重量部
ポリオキシエチレン（５モル付加）オクチルフェニルエーテル	２３．０重量部
ポリオキシエチレン（１０モル付加）オクチルフェニルエーテル	０．５重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	３．０重量部
ナトリウムハイドロサルファイト	０．１重量部
Ｌ－アスコルビン酸	０．６重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	０．５重量部
アンモニア水	６．４重量部
パラフェニレンジアミン	２．０重量部
水	３１．４重量部

［２剤］

過酸化水素水（３０％）	２０．０重量部
過酸化水素水安定化剤	適量
水	８０．０重量部

この酸化染毛料のうち、［１剤］は長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、この酸化染毛料の使用時においては、櫛通りが滑らかであり、またすすぎ及び乾燥後はさっぱりとした風合を与えるものであった。また、損傷した毛髪に対する保護効果も良好であり、染毛効果も良好であった。

【００５３】

実施例１０ｂ，１０ｃ，１０ｄ及び１０ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１０ａと同様の酸化染毛料を得た（実施例１０ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した酸化染毛料（実施例１０ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した酸化染毛料（実施例１０ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した酸化染毛料（実施例１０ｅ）を得た。これらの酸化染毛料は、いずれも実施例１０ａに係る酸化染毛料と同様の性能を持つものであった。

【００５４】

実施例１１ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の毛髪用パーマネント加工剤を調整した。

カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	１．５重量部
チオグリコール酸	１０．０重量部
２５％アンモニア	８．０重量部

炭酸水素アンモニウム　６．１重量部
水　７４．４重量部
このパーマネント加工剤は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、このパーマネント加工剤を、タオルで水分をぬぐい去り、カーラーに巻き上げた毛髪に均一に塗布した後、約２０分間作用させ、その後水で洗い流し、公知の方法で酸化処理した。毛髪は良好にパーマネント加工されると同時に、自然で柔軟な感触が得られた。

【００５５】

実施例１１ｂ，１１ｃ，１１ｄ及び１１ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１１ａと同様のパーマネント加工剤を得た（実施例１１ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したパーマネント加工剤（実施例１１ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したパーマネント加工剤（実施例１１ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したパーマネント加工剤（実施例１１ｅ）を得た。これらのパーマネント加工剤は、いずれも実施例１１ａに係るパーマネント加工剤と同様の性能を持つものであった。

【００５６】

実施例１２ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の調色整髪料を調整した。

カチオン化還元水飴混合物（製造例１）　３．０重量部
乳酸　１．０重量部
セチルトリメチルアンモニウムクロリド５０％水溶液　０．１重量部
アシッド・ブラウンIV　０．１重量部
水　９５．８重量部
この調色整髪料は、長期間放置しておいても、変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、この調色整髪料２０ｍｌを、洗浄後タオルで水分をぬぐい去った毛髪に付与して乾燥させる。これによって、毛髪は赤味褐色に染色されると共に良好にセットされた。

【００５７】

実施例１２ｂ，１２ｃ，１２ｄ及び１２ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１２ａと同様の調色整髪料を得た（実施例１２ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した調色整髪料（実施例１２ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した調色整髪料（実施例１２ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した調色整髪料（実施例１２ｅ）を得た。これらの調色整髪料は、いずれも実施例１２ａに係る調色整髪料と同様の性能を持つものであった。

【００５８】

実施例１３ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の調色整髪料を調整した。

カチオン化還元水飴混合物（製造例１）　２．０重量部
１，４－ジ（β－ヒドロキシエチルアミノ）－２－ニトロ－５－クロルベンゼン　０．２重量部
エチルアルコール　２５．０重量部
水　７２．８重量部
この調色整髪料は、長期間放置しておいても、変色しにくく、経日安定性に優れたもので

あった。また、この調色整髪料２０ｍｌを、洗浄後タオルで水分をぬぐい去った毛髪に付与して乾燥させる。これによって、毛髪は赤味紫色に染色されると共に良好にセットされた。

【００５９】

実施例１３ｂ，１３ｃ，１３ｄ及び１３ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１３ａと同様の調色整髪料を得た（実施例１３ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した調色整髪料（実施例１３ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した調色整髪料（実施例１３ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した調色整髪料（実施例１３ｅ）を得た。これらの調色整髪料は、いずれも実施例１３ａに係る調色整髪料と同様の性能を持つものであった。

【００６０】

実施例１４ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の毛髪保護剤を調整した。

カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	２．０重量部
セチルステアリルアルコール	４．０重量部
１０％乳酸	１．５重量部
ココス（ペンタエトキシ）メチルアンモニウムクロライド	２．５重量部
ポリオキシエチレン（２０モル付加）ソルビタンモノオレエート	１．０重量部
水	８９．０重量部

この毛髪保護剤は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、この調色整髪料３５ｍｌを、洗浄した毛髪上に塗布し、約５分間の作用時間を置いた後、水で洗い流す。これによって、良好な感触、つや及びブラッシング性を有する毛髪が得られた。

【００６１】

実施例１４ｂ，１４ｃ，１４ｄ及び１４ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１４ａと同様の毛髪保護剤を得た（実施例１４ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した毛髪保護剤（実施例１４ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した毛髪保護剤（実施例１４ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した毛髪保護剤（実施例１４ｅ）を得た。これらの毛髪保護剤は、いずれも実施例１４ａに係る毛髪保護剤と同様の性能を持つものであった。

【００６２】

実施例１５ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の毛髪保護剤を調整した。

カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	５．０重量部
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	１．０重量部
ラウリルピリジニウムクロライド	０．５重量部
水	９３．５重量部

（１０％蟻酸を添加してＰＨ５．０に調整）

この毛髪保護剤は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、この調色整髪料３５ｍｌを、洗浄した毛髪上に塗布し、約５分間の作用時間を置いた後、水で洗い流す。これによって、良好な感触、つや及びブラッシング性を有する毛髪が得られた。

【００６３】

実施例１５ｂ，１５ｃ，１５ｄ及び１５ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１５ａと同様の毛髪保護剤を得た（実施例１５ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した毛髪保護剤（実施例１５ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した毛髪保護剤（実施例１５ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した毛髪保護剤（実施例１５ｅ）を得た。これらの毛髪保護剤は、いずれも実施例１５ａに係る毛髪保護剤と同様の性能を持つものであった。

【００６４】

実施例１６ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の乳液を調整した。

流動パラフィン	５０．０重量部
ミツロウ	１０．０重量部
水	３２．０重量部
セチルアルコール	３．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	５．０重量部
香料及び防腐剤	適量

この乳液は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、この乳液は使用時の伸びが良く、使用後もベタツキ感が少なく、またしっとりとした感触を与えるものであった。

【００６５】

実施例１６ｂ，１６ｃ，１６ｄ及び１６ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１６ａと同様の乳液を得た（実施例１６ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した乳液（実施例１６ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した乳液（実施例１６ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した乳液（実施例１６ｅ）を得た。これらの乳液は、いずれも実施例１６ａに係る乳液と同様の性能を持つものであった。

【００６６】

実施例１７ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のセットローションを調整した。

エタノール	１４．０重量部
グリセリン	２．０重量部
ポリオキシエチレン（２０モル付加）ソルビタンモノラウレート	１．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	２．０重量部
水	８１．０重量部
香料及び色素	適量

このセットローションは、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。更に、このセットローションはエタノール含有水溶液であるにも拘らず、沈澱やゲル化等を起こさず、透明感及び清澄感を長期感に亙って維持するものであった。また、このセットローションは使用時の伸びに優れ、使用後もしっとりとした感触を与えるものであった。

【００６７】

実施例１７ｂ，１７ｃ，１７ｄ及び１７ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１７ａと同様のセットローションを得た（実施例１７ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したセットローション（実施例１７ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したセットローション（実施例１７ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したセットローション（実施例１７ｅ）を得た。これらのセットローションは、いずれも実施例１７ａに係るセットローションと同様の性能を持つものであった。

【００６８】

実施例１８ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の皮膚用クリームを調整した。

ステアリルアルコール	３．０重量部
羊毛ロウアルコール	１．０重量部
ワセリン	１．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	１．５重量部
１０％乳酸	０．８重量部
ナトリウムセチルステアリル硫酸エステル	１．０重量部
水	９１．７重量部

この皮膚用クリームは、長期間放置しておいても、変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、この皮膚用クリームは使用時の伸びに優れ、使用後もベタツキ感が少なく、しっとりとした感触を与えるものであった。

【００６９】

実施例１８ｂ，１８ｃ，１８ｄ及び１８ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１８ａと同様の皮膚用クリームを得た（実施例１８ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した皮膚用クリーム（実施例１８ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した皮膚用クリーム（実施例１８ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した皮膚用クリーム（実施例１８ｅ）を得た。これらの皮膚用クリームは、いずれも実施例１８ａに係る皮膚用クリームと同様の性能を持つものであった。

【００７０】
実施例１９ａ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のクレンジングクリームを調整した。

流動パラフィン	３０．０重量部
ワセリン	２０．０重量部
水	２８．０重量部
ステアリン酸モノグリセライド	１０．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	６．０重量部
ポリオキシエチレン（２０モル付加）ソルビタンモノラウレート	３．０重量部
グリセリン	３．０重量部
香料及び防腐剤	適量

このクレンジングクリームは、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、このクレンジングクリームは使用時の伸びが良く、使用後もベタツキ感が少なく、しっとりとした滑らかな感触を与えるものであった。

【００７１】
実施例１９ｂ，１９ｃ，１９ｄ及び１９ｅ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例１９ａと同様のクレンジングクリームを得た（実施例１９ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したクレンジングクリーム（実施例１９ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したクレンジングクリーム（実施例１９ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したクレンジングクリーム（実施例１９ｅ）を得た。これらのクレンジングクリームは、いずれも実施例１９ａに係るクレンジングクリームと同様の性能を持つものであった。

【００７２】
実施例２０ａ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のファンデーションを調整した。

ステアリン酸	３．０重量部
流動パラフィン	２５．０重量部
トリエタノールアミン	１．５重量部
プロピレングリコール	１０．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	１０．０重量部
酸化チタン	６．０重量部
ベントナイト	１０．０重量部
水	３４．５重量部
顔料（酸化鉄）	適量
香料及び防腐剤	適量

このファンデーションは、長期間放置しておいても、変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、このファンデーションは使用時の伸びが良好であった。

【００７３】
実施例２０ｂ，２０ｃ，２０ｄ及び２０ｅ
製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化

還元水飴混合物を使用した他は、実施例２０ａと同様のファンデーションを得た（実施例２０ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したファンデーション（実施例２０ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したファンデーション（実施例２０ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したファンデーション（実施例２０ｅ）を得た。これらのファンデーションは、いずれも実施例２０ａに係るファンデーションと同様の性能を持つものであった。

【００７４】

実施例２１ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合のパック剤を調整した。

ポリビニルアルコール	２０．０重量部
グリセリン	４．０重量部
エチルアルコール	６．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	１２．０重量部
水	５８．０重量部
香料及び防腐剤	適量

このパック剤は、長期間放置しておいても、褐色に変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、このパック剤は使用時の伸びが良く、使用感に優れたものであった。

【００７５】

実施例２１ｂ，２１ｃ，２１ｄ及び２１ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例２１ａと同様のパック剤を得た（実施例２１ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したパック剤（実施例２１ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用したパック剤（実施例２１ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用したパック剤（実施例２１ｅ）を得た。これらのパック剤は、いずれも実施例２１ａに係るパック剤と同様の性能を持つものであった。

【００７６】

実施例２２ａ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物を用い、下記配合の口紅を調整した。

ミツロウ	３０．０重量部
ヒマシ油	４４．０重量部
ラノリン	５．０重量部
硬化油	３．０重量部
レーキ	７．０重量部
流動パラフィン	４．０重量部
色素	２．０重量部
カチオン化還元水飴混合物（製造例１）	５．０重量部
顔料及び色素	適量

この口紅は、長期間放置しておいても、変色しにくく、経日安定性に優れたものであった。また、この口紅は使用時の伸びが良く、保湿性に優れ、しっとりとした感触を与えるものであった。

【００７７】

実施例２２ｂ，２２ｃ，２２ｄ及び２２ｅ

製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例２で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した他は、実施例２２ａと同様の口紅を得た（実施例２２ｂ）。同様に、製造例１で得られたカチオン化還元水飴混合物に代えて、製造例３で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した口紅（実施例２２ｃ）、製造例４で得られたカチオン化還元水飴混合物を使用した口紅（実施例２２ｄ）、及び製造例５で得られたカチオン還元水飴混合物を使用した口紅（実施例２２ｅ）を得た。これらの口紅は、いずれも実施例２

２ａに係る口紅と同様の性能を持つものであった。

【００８６】

試験例１

製造例１で合成した水溶液形態のカチオン化還元水飴混合物を用い、ニュージーランドホワイト種ウサギの皮膚に対する刺激性を評価するための試験を行った。６匹のウサギの非擦過皮膚に被験物質（カチオン化還元水飴混合物水溶液）を４時間、半閉塞条件下で貼付したところ、皮膚刺激性の徴候は認められなかった。被験物質の皮膚一次刺激指数は０．０であった。従って、被験物質はＤｒａｉｚｅによる分類表に従って、ウサギの皮膚に対しては「非刺激性物質」として分類された。腐食作用は認められなかった。

【００８７】

試験例２

製造例１で合成した水溶液形態のカチオン化還元水飴混合物を用い、ニュージーランドホワイト種ウサギの眼に対する刺激性を評価するための試験を行った。被験物質（カチオン化還元水飴混合物水溶液）を６匹の各ウサギの眼に１回投与し、洗浄しなかったところ、一過性の軽微の結膜の発赤が認められた。その他の眼に対する影響は認められなかった。ウサギの眼に対する刺激性の評価は、最大平均評点が０．７で、修正Ｋａｙ　ａｎｄ　Ｃａｌａｎｄｒａ分類表によるとウサギの眼に対して「事実上非刺激性物質（スケール１から８のうち２）」として分類された。また、陽性の作用は認められなかった。

【００８８】

試験例３

製造例１で合成した水溶液形態のカチオン化還元水飴混合物を用い、白色モルモットにおける皮膚感作性をＡｄｊｕｖａｎｔ　１　Ｐａｔｃｈ接触感作法で評価するための試験を実施した。本試験は、佐藤（１９８１）が開発した方法に従って行った。本試験のために試験動物１０匹及び対照動物１０匹を使用した。予備の刺激性試験の結果に基づいて、局所感作相及び局所誘発相を下記の通りに選定した。

記

局所感作：供給されたままの未希釈液

局所誘発：供給されたままの未希釈液及び蒸留水中７５容積％（ｖ／ｖ）

反応結果は下記表２の通りであった。

【表２】

処置群	被験物質濃度	発現率	平均反応率	
			２４時間後	４８時間後
試験動物	供給されたままの未希釈液	０／１０	０．０	０．０
対照動物		０／１０	０．０	０．０
試験動物	蒸留水中７５容積％（ｖ／ｖ）	０／１０	０．０	０．０
対照動物		０／１０	０．０	０．０

以上の結果より、被験物質は本試験条件下でモルモットの皮膚に対して感作性はないと考えられた。

【００８９】

試験例４

製造例１で合成した水溶液形態のカチオン化還元水飴混合物を用い、ヒトの皮膚に対する２４時間のクローズドパッチテストを以下に示す試験方法で行った結果、ヒトの皮膚に対しての一次刺激性は全く認められなかった。

［試験方法］

貼付片（鳥居薬品株式会社製）に供試品（カチオン化還元水飴混合物水溶液）０．０３ｇを塗布した後、男女モニター４０名の上腕内側部に、これを２４時間貼付する。貼付片を除去して３０～６０分経過後に肉眼判定を行い、本邦判定基準にて判定する。また、陽性、半陽性の検体があれば、再度２４時間後に肉眼判定を行い、本邦判定基準にて再度判定する。

【００９０】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明に係る化粧料組成物、即ちカチオン化還元水飴混合物を含有する化粧料組成物、或いはカチオン化還元水飴と水とを含有する水系化粧料組成物は、経時的に変色しにくく、好適なものである。

【００９１】

また、本発明に係る化粧料組成物中に含有されているカチオン化還元水飴等は、還元水飴又はヒドロキシアルキル還元水飴から誘導されるものであって、比較的に分子量の低いものである。従って、この組成物を毛髪に適用した場合には、従来公知のカチオン化ポリマー等の場合と比較して、毛髪の損傷部分（キューティクル）の内部にまで良好にカチオン化還元水飴等が浸透し、損傷部分が修復されるという予期しない効果を発揮するものであった（実施例９ａ～１０ｅ）。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５９－１４２２９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０１７８２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０１７８２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０４８２３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２７３８０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２６９９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２５９９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A61K 8/00-8/99
A61Q 1/00-99/00
C07H 15/04
C08B 37/00
CA(STN)