

(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  
2019年5月23日(23.05.2019)



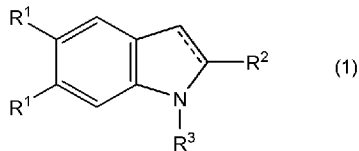
(10) 国際公開番号

WO 2019/098365 A1

- (51) 国際特許分類:  
*A61K 8/49* (2006.01)      *A61K 8/46* (2006.01)  
*A61K 8/19* (2006.01)      *A61K 8/73* (2006.01)  
*A61K 8/24* (2006.01)      *A61K 8/81* (2006.01)  
*A61K 8/365* (2006.01)      *A61Q 5/02* (2006.01)  
*A61K 8/39* (2006.01)      *A61Q 5/10* (2006.01)  
*A61K 8/41* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2018/042675
- (22) 国際出願日:                      2018年11月19日(19.11.2018)
- (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 2017-223220    2017年11月20日(20.11.2017) 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: 吉田 寛(YOSHIDA, Hiroshi); 〒1318501  
 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社  
 研究所内 Tokyo (JP). 坂井 優太(SAKAI, Yuta);  
 〒1318501 東京都墨田区文花2-1-3 花  
 王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 平山 益太  
 郎(HIRAYAMA, Masutaro); 〒6408580 和歌山  
 県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研  
 究所内 Wakayama (JP). 駒場 真吾(KOMABA,  
 Shingo); 〒1318501 東京都墨田区文花2-1-  
 3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 片岡 誠, 外(KATAOKA, Makoto et al.);  
 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番  
 2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人  
 大谷特許事務所 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,

(54) Title: HAIR COSMETIC

(54) 発明の名称: 毛髪化粧品



(57) Abstract: This hair cosmetic which comprises components (A)-(E), wherein the mass ratio (A)/(E) of component (A) with respect to component (E) is not less than 0.05 but less than 2. (A) A compound represented by general formula (1), or a salt thereof. (1) [In the formula, the broken line represents presence or absence of a  $\pi$  bond,  $R^1$  represents a hydroxyl group or an acetoxy group,  $R^2$  represents a hydrogen atom or -COOR (R represents a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group), and  $R^3$  represents a hydrogen atom, an acetyl group, a methyl group, or an ethyl group.] (B) Alkaline agent (C) Buffer (D) Anionic surfactant (E) Cationic polymer having a cationic charge density of 0.01-4.8 meq/g.

(57) 要約: 次の成分 (A) ~ (E) を含有し、成分 (E) に対する成分 (A) の質量比 (A) / (E) が、0.05以上2未満である毛髪化粧品。(A) 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩〔式中、破線は $\pi$ 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) アルカリ剤 (C) 緩衝剤 (D) アニオン性界面活性剤 (E) カチオン電荷密度が0.01 meq/g以上4.8 meq/g以下のカチオン性ポリマー



WO 2019/098365 A1

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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：毛髪化粧品

技術分野

[0001] 本発明は、毛髪化粧品に関する。

背景技術

[0002] 従来、白髪染め用の染毛剤として、メラニン前駆体である、5, 6-ジヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドリン又はこれらの誘導体を使用した空気酸化型染毛剤が知られている。これらメラニン前駆体は酸化剤を使用しないため染毛剤に用いた場合にも毛髪の傷みが少なく、また染毛剤用染料としての簡便性も高い。

例えば特許文献1には、上記メラニン前駆体、所定の硫酸塩型界面活性剤、所定のポリエトキシレート、及び増粘ポリマーを含有し、泡安定性に優れ、毛髪に塗布し易いエアゾール型一剤式染毛剤組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-326807号公報

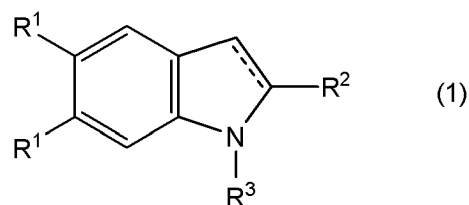
発明の概要

[0004] 本発明は下記[1]～[2]に関する。

[1] 次の成分(A)～(E)：

(A) 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩

[化1]



〔式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。]

(B) アルカリ剤

(C) 緩衝剤

(D) アニオン性界面活性剤

(E) カチオン電荷密度が0.01 meq/g以上4.8 meq/g以下のカチオン性ポリマー

を含有し、成分(E)に対する成分(A)の質量比(A)/(E)が、0.05以上2未満である毛髪化粧品。

[2] 上記[1]に記載された毛髪化粧品を毛髪に適用する工程を有する、毛髪の染色方法。

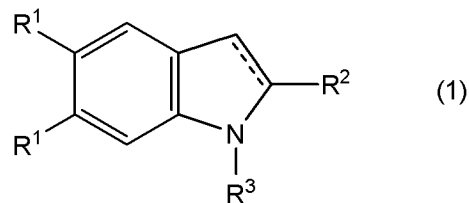
### 発明の詳細な説明

#### [0005] [毛髪化粧品]

本発明の毛髪化粧品は、次の成分(A)～(E)を含有し、成分(E)に対する成分(A)の質量比(A)/(E)が、0.05以上2未満である。

(A) 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩

[化2]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。]

(B) アルカリ剤

(C) 緩衝剤

(D) アニオン性界面活性剤

(E) カチオン電荷密度が $0.01\text{ meq/g}$ 以上 $4.8\text{ meq/g}$ 以下のカチオン性ポリマー

[0006] 前記メラニン前駆体を含む染毛剤は通常酸化型染毛剤と比較して染毛性が十分であるとはいえず、染毛性をさらに向上させることが望まれている。また、特許文献1に開示された技術は染毛剤に関する技術であるが、染毛剤の使用においては浴室や洗面所等、染毛を実施する場所が汚れないための養生が必要であるなど多大な手間がかかり、日常的に手軽に使用するものとはいえず、ある程度の染毛効果を得るにも長期間を要する。

そこで本発明者らは、日常的な洗髪において誰もが使用するシャンプー等の毛髪化粧料に前記メラニン前駆体を配合すれば、手軽にかつ短期間に高い染毛性を発揮できると考えて検討を行った。

[0007] しかしながら、例えば洗髪においては、水で濡れた毛髪にシャンプーを塗布して塗り広げるため、シャンプー中の成分は大幅に希釈されてしまう。また、シャンプーは界面活性剤等を用いて毛髪に付着した汚れを洗い流すものであるため、当該シャンプーを用いて毛髪を洗浄すると同時に、高い染毛性を発揮させるために十分な量のメラニン前駆体を毛髪表面に吸着させることは非常に困難である。

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、高い染毛性を発揮し得る毛髪化粧料を提供することにある。

[0008] 本発明者らは、所定のメラニン前駆体、アルカリ剤、緩衝剤、アニオン性界面活性剤、及び特定の電荷密度を有するカチオン性ポリマーを所定の比率で含有する毛髪化粧料により、前記課題を解決できることを見出した。

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、短期間で高い白髪染め効果を得ることができる。

[0009] 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、コンディショナーやトリートメント、染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、及び日常のヘアケア行動により簡単に染毛できるという観点からは毛髪洗浄剤が好ましい。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。

[0010] 上記成分（A）～（E）を含有する毛髪洗浄剤等の毛髪化粧料を日常的に使用することで、シャンプーなどの日常のヘアケア行動により高い染毛性を得ることができる。

高い染毛性を発現させるには、十分な量のメラニン前駆体（成分（A））を毛髪表面に吸着させることが好ましい。しかしながら前述したように、例えばシャンプー等の毛髪洗浄剤を用いて洗髪する場合、水で濡れた毛髪にシャンプーを塗布して塗り広げるため、シャンプー中の成分が大幅に希釈されてしまう。またシャンプーは界面活性剤等を用いて毛髪に付着した汚れを洗い流すものであるため、毛髪を洗浄すると同時に、短期間で白髪を染毛するに十分な量のメラニン前駆体を毛髪表面に吸着させることは非常に困難であった。

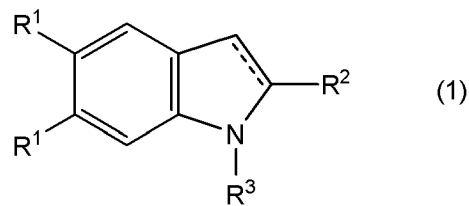
本発明者らは、上記のように界面活性剤を含有する毛髪化粧料が使用時に水で大幅に希釈されるような状況下においても、成分（A）を効率的に毛髪表面に吸着させることが必要であると考えて検討を行った。成分（D）のアニオン性界面活性剤と、成分（E）として特定の電荷密度を有するカチオン性ポリマーとを組み合わせることにより、毛髪化粧料が水で希釈されるとコアセルベーションを生じさせる。その結果、メラニン前駆体である成分（A）がコアセルベート内に高濃度で包含されると共に、毛髪表面へ高い濃度で吸着されることを見出した。なお、コアセルベーションとは、一般的には均一溶液から濃縮されたコロイドゾルが分離する現象をいうが、本発明においてはアニオン性界面活性剤とカチオン化ポリマーとが水不溶性の複合体を形成し相分離することをいう。

また後述するように、成分（A）が高い染毛性を発現するための最適なpH範囲が存在する。毛髪化粧品に成分（C）の緩衝剤を用いることで、毛髪化粧品が使用時に水で希釈された場合にも上記pH範囲を維持することが容易になるので、高い染毛性を得ることができる。

[0011] <成分（A）>

本発明の毛髪化粧品は、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]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>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）で表される化合物であ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 $\pi$ 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<sup>1</sup>は好ましくは水酸基であり、R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は好ましくは水素原子である。

[0012] 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。

[0013] 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。

[0014] 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、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種以上がより好ましく、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。

[0015] 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0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、経済性の観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、よりさらに好ましくは0.8質量%以下である。

[0016] <成分(B)>

本発明の毛髪化粧料は、アルカリ剤である成分(B)を含有する。成分(B)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。成分(B)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；モノー、ジー又はトリメタノールアミン、モノー、ジー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。

[0017] 毛髪化粧料中の成分(B)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。

[0018] <成分(C)>

本発明の毛髪化粧料は、緩衝剤である成分(C)を含有する。成分(C)を含有することで、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、成分(C)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。

[0019] 成分(C)は、緩衝剤成分として、pH緩衝能を向上させる観点から、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。

[0020] 染毛性向上の観点から、成分(C)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。

[0021] 毛髪化粧品中の成分(C)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、毛髪化粧品中の成分(C)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、成分(C)の含有量とは、成分(C)を構成する緩衝剤成分の有効成分量の合計を意味する。

[0022] <pH>

本発明の毛髪化粧料のpHは、成分(A)の重合反応を促進し、染毛性を向上させる観点から、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。

[0023] <成分 (D)>

本発明の毛髪化粧料は、アニオン性界面活性剤である成分 (D) を含有する。成分 (D) は毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合には毛髪の洗浄効果を付与すると共に、後述する成分 (E) のカチオン性ポリマーとの組み合わせにより毛髪化粧料が水で希釈された系においてコアセルベーションを生じさせ、成分 (A) を高濃度でコアセルベート内に包含させると共に毛髪表面へ吸着させて、高い染毛性を発現させる作用を有する。

[0024] 当該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、 $\alpha$ -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、及びコアセルベーション形成による染毛性向上効果の観点から、成分 (D) としては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塩等が挙げられ、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。

[0025] 毛髪化粧品中の成分（D）の含有量は、毛髪化粧品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、及びコアセルベーション形成の観点から、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。

[0026] <成分（E）>

本発明の毛髪化粧品は、成分（E）として、カチオン電荷密度が $0.01 \text{ meq/g}$ 以上 $4.8 \text{ meq/g}$ 以下のカチオン性ポリマーを含有する。成分（E）は、前記成分（D）との組み合わせによりコアセルベーションを生じさせ、成分（A）を高濃度でコアセルベート内に包含させると共に毛髪表面へ吸着させて、高い染毛性を発現させる作用を有する。

本発明においてカチオン性ポリマーとは、カチオン性基を有するものであり、かつ、全体としてカチオン性を示す水溶性のポリマーをいう。すなわち当該カチオン性ポリマーには、カチオン性基のみを有しアニオン性基を有さないカチオン性ポリマーの他、カチオン性基及びアニオン性基を有し、かつ全体としてカチオン性を示す両性ポリマーも本発明のカチオン性ポリマーに含まれる。

なお上記アニオン性基とは、アニオン基、又は、イオン化されてアニオン基になり得る基をいう。

[0027] 本発明において、カチオン性ポリマーのカチオン電荷密度とは、（1）カチオン性基を有しかつアニオン性基を有さないカチオン性ポリマーの場合は、カチオン性ポリマー1gあたりに含有されるカチオン性基のモル数 $\times 1000$ （ $\text{meq/g}$ ）をいう。また、（2）カチオン性基及びアニオン性基を

有するポリマーの場合は、全体としてカチオン性を示すことが必要であり、この場合のカチオン電荷密度は、カチオン性基のモル数×1000（カチオン電荷密度； $\text{meq/g}$ ）からアニオン性基のモル数×1000（アニオン電荷密度； $\text{meq/g}$ ）を差し引いた値をいい、当該値が陽性で、 $0.01\text{meq/g}$ 以上 $4.8\text{meq/g}$ 以下の範囲であるものが成分（E）に含まれる。

本発明の毛髪化粧料は、成分（E）として、カチオン性ポリマーを2種以上用いてもよい。この場合のカチオン電荷密度は、それぞれのポリマーのカチオン電荷密度と配合量から加重平均して算出することにより求められる。

[0028] 成分（E）のカチオン電荷密度は $0.01\text{meq/g}$ 以上 $4.8\text{meq/g}$ 以下であり、染毛性向上の観点から、好ましくは $0.05\text{meq/g}$ 以上、より好ましくは $0.1\text{meq/g}$ 以上、さらに好ましくは $0.2\text{meq/g}$ 以上、よりさらに好ましくは $0.3\text{meq/g}$ 以上、よりさらに好ましくは $0.4\text{meq/g}$ 以上であり、好ましくは $4.7\text{meq/g}$ 以下、より好ましくは $4.0\text{meq/g}$ 以下、さらに好ましくは $3.5\text{meq/g}$ 以下、よりさらに好ましくは $3.0\text{meq/g}$ 以下、よりさらに好ましくは $2.5\text{meq/g}$ 以下、よりさらに好ましくは $2.0\text{meq/g}$ 以下、よりさらに好ましくは $1.5\text{meq/g}$ 以下である。

成分（E）のカチオン電荷密度は、具体的には実施例に記載の方法により求めることができる。

[0029] 成分（E）に用いられるカチオン性ポリマーは、カチオン電荷密度が上記範囲となるカチオン性ポリマー、又はカチオン電荷密度が上記範囲となるような2種以上のカチオン性ポリマーの組み合わせであれば特に制限なく用いることができる。染毛性を向上させる観点から、成分（E）は、カチオン電荷密度が上記範囲となるカチオン性ポリマーのみを1種又は2種以上組み合わせて用いることが好ましい。

当該カチオン性ポリマーとしては、例えば、カチオン化グアガム；カチオン化タラガム；カチオン化ローカストビーンガム；カチオン化ポリビニルア

ルコール；カチオン化セルロース；カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース等の、カチオン化ヒドロキシアルキルセルロース；カチオン性澱粉；ビニルピロリドン／N，N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩共重合体、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩／N，N-ジメチルアクリルアミド／ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体等の、第4級化ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリル酸塩重合体；ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸／アクリルアミド共重合体等の、ジアリル第4級化アンモニウム塩重合体；ビニルイミダゾリウムトリクロライド／ビニルピロリドン共重合体；ビニルピロリドン／アルキルアミノ（メタ）アクリレート共重合体；ビニルピロリドン／アルキルアミノ（メタ）アクリレート／ビニルカプロラクタム共重合体；ビニルピロリドン／（メタ）アクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体；アルキルアクリルアミド／（メタ）アクリレート／アルキルアミノアルキルアクリルアミド／ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート共重合体；アジピン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピルエチレントリアミン共重合体、並びに特開昭53-139734号公報及び特開昭60-36407号公報に記載されているカチオン性ポリマー等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

コアセルベーションを生じやすく、高い染毛性を発現できる観点から、成分（E）としてはカチオン化グアガム、カチオン化タラガム、カチオン化ローカストビーンガム、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース、ビニルピロリドン／N，N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩共重合体、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩／N，N-ジメチルアクリルアミド／ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重

合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸／アクリルアミド重合体からなる群から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、カチオン化グアガム、カチオン化タラガム、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩／N，N-ジメチルアクリルアミド／ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸／アクリルアミド重合体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、カチオン化グアガム、カチオン化タラガム、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩／N，N-ジメチルアクリルアミド／ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸共重合体、及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体からなる群から選ばれる1種又は2種以上が更に好ましい。

[0030] 成分(E)として1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる市販のカチオン性ポリマーとしては、例えば下記が挙げられる。

(カチオン化グアガム)

Jaguar Excel : カチオン電荷密度 1.1 meq/g (Solvay (Novacare) 社) 等

(カチオン化タラガム)

カチナール CTR-100 : カチオン電荷密度 1.3 meq/g (東邦化学工業株式会社) 等

(カチオン化ローカストビーンガム)

カチナール CLB-100 (東邦化学工業株式会社) 等

(カチオン化ポリビニルアルコール)

ゴーセネックスK-434 (日本合成化学工業株式会社)、CM318  
: カチオン電荷密度0.35 meq/g (株式会社クラレ) 等

(カチオン化ヒドロキシエチルセルロース)

ポリクオタニウム-10 (塩化〇-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース): 例えばユーケア  
ポリマーJR-400: カチオン電荷密度1.3 meq/g (ダウケミカル社)、  
ポイズC-60H: カチオン電荷密度1.1~1.8 meq/g (花王株式会社)、  
ポイズC-150L: カチオン電荷密度0.7~1.1 meq/g (花王株式会社)、  
カチセロM-80: カチオン電荷密度1.0 meq/g (花王株式会社)

(カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース)

ソフケア C-HP2: カチオン電荷密度0.5 meq/g (花王株式会社) 等

(ビニルピロリドン/N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩共重合体)

ポリクオタニウム-11: 例えばガフカット734 (アイエスピー・ジャパン社)、  
ガフカット755N (アイエスピー・ジャパン社) 等

(N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩/N, N-ジメチルアクリルアミド/ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体)

ポリクオタニウム-52: 例えばソフケア KG-101W-E: カチオン電荷密度 (文献値) 0.8 meq/g (花王株式会社) 等

(ポリジアルリルジメチルアンモニウムクロリド)

ポリクオタニウム-6: 例えばMERQUAT100: カチオン電荷密度 (文献値) 6.2 meq/g (Lubrizol Advanced Materials社) 等

(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸共重合体)

ポリクオタニウム-22：例えばMERQUAT280：カチオン電荷密度2.2 meq/g、MERQUAT295：カチオン電荷密度：5.7 meq/g（以上、Lubrizol Advanced Materials社）等

(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド共重合体)

ポリクオタニウム-7：例えばMERQUAT550：カチオン電荷密度（文献値）3.1 meq/g（Lubrizol Advanced Materials社）等

(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド／アクリル酸／アクリルアミド重合体)

ポリクオタニウム-39：例えばMERQUAT3331PR：カチオン電荷密度0.42 meq/g（Lubrizol Advanced Materials社）等

[0031] 毛髪化粧料中の成分（E）の含有量は、染毛性向上の観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.2質量%以上、よりさらに好ましくは0.3質量%以上である。また、安定性向上及び染毛性向上の観点からは、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1.5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0.6質量%以下である。

[0032] 染毛性向上及び安定性向上の観点から、毛髪化粧料中の成分（E）に対する成分（A）の質量比（A）／（E）は、0.05以上であり、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、さらに好ましくは0.2以上、よりさらに好ましくは0.25以上である。一方、毛髪化粧料が毛髪洗浄剤である場合の効能（染毛性及び耐洗浄性の向上）の観点からは、成分（E）に対する成分（A）の質量比（A）／（E）は、2未満であり、好ましくは1.95以下、より好ましくは1.8以下、さらに好ましくは1.7以下、よりさらに好ましくは1.6以下、よりさらに好ましくは1.5以下、より

さらに好ましくは1.4以下、よりさらに好ましくは1.2以下、よりさらに好ましくは1.0以下である。

[0033] <成分(F)>

毛髪化粧料は、成分(E)以外のポリマーとして、さらに、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(以下「成分(F)」ともいう)を含有することが好ましい。毛髪化粧料が成分(F)を含有することで、染色性がより向上する。なかでも染色性向上の観点から、成分(F)がポリビニルアルコールであることが好ましい。

成分(F)の平均重合度は、染毛性向上の観点から、好ましくは200以上、より好ましくは500以上、さらに好ましくは700以上、よりさらに好ましくは1,500以上、よりさらに好ましくは1,900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10,000以下、より好ましくは7,000以下、さらに好ましくは3,000以下である。

成分(F)は2種以上用いてもよく、この場合の成分(F)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。

[0034] 成分(F)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鹼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。

また、当該ポリビニルアルコールはカチオン性基を有するものは除かれる。

[0035] 成分(F)を用いる場合、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0.01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。一方、配合安定性向上の観点からは、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5.0質量%以下、よりさらに好ましくは2.0質量%以下、よりさらに好ましくは1.0質量%以下である。

[0036] <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、両性界面活性剤、酸化防止剤、シリコーン、芳香族アルコール、成分(A)以外の染色剤、成分(E)及び(F)以外のポリマー、油剤、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。

[0037] (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、毛髪へのなじみ易さ、良好な泡立ちの観点からは、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。

[0038] 両性界面活性剤を用いる場合、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0.10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1.5質量%以下、より好ましくは1.2質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以下である。

[0039] (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。

#### [0040] (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；アモジメチコン、アミノエチルアミノプロピルジメチコン、アミノプロピルジメチコ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、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、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、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。

## [0041] (芳香族アルコール)

本発明の毛髪化粧料は、成分(E)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、 $\gamma$ -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、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルフェネチルアルコール、 $\alpha$ -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、成分(E)の溶解性の観点から、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。

## [0042] (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。

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-クロロレゾルシノール、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-( $\beta$ -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。

[0043] 成分(A)以外の染色剤を用いる場合、その含有量は、染毛性向上の観点から、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.

0.5質量%以上であり、成分(A)による染毛で自然な色合いを得る観点からは、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。

[0044] (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、毛髪化粧料が使用時に水で希釈された際にコアセルベーションを生じさせ、成分(A)を毛髪表面へ吸着させて、高い染毛性を発現させる観点から、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。

[0045] 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、成分(A)～(E)、及び必要に応じて用いられるその他の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。

[0046] [毛髪の染色方法]

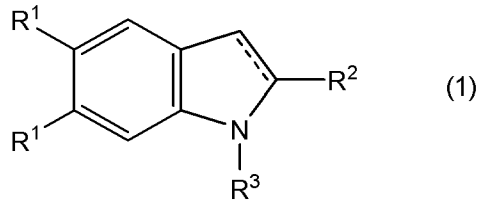
本発明はさらに、前記毛髪化粧料を毛髪に適用する工程を有する、毛髪の染色方法を提供する。例えば、毛髪化粧料がシャンプー等の毛髪洗浄剤である場合は、該毛髪洗浄剤を毛髪に塗布し、泡立てて毛髪を洗浄した後、水で洗い流す。毛髪化粧料がコンディショニング剤、トリートメント剤又は染毛剤の場合は、該毛髪化粧料を毛髪に塗布し、必要に応じて短時間(1～5分程度)放置した後に水で洗い流す。以上のような工程を日常的に繰り返すことにより、容易に、かつ短期間で白髪染めを行うことができる。

[0047] 上述の実施形態に関し、本発明は毛髪化粧料、及び毛髪の染色方法を開示する。

<1> 次の成分(A)～(E)：

(A) 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩：0.05質量%以上2質量%以下

[化4]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。]

(B) アルカリ剤

(C) 緩衝剤

(D) アニオン性界面活性剤

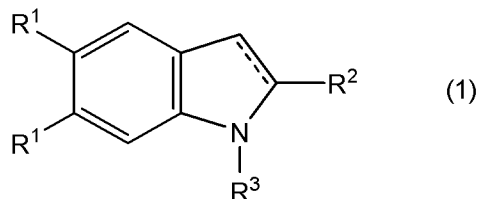
(E) カチオン電荷密度が0.01 meq/g以上4.8 meq/g以下のカチオン性ポリマー：0.1質量%以上3質量%以下

を含有し、成分(E)に対する成分(A)の質量比(A)/(E)が、0.05以上2未満である毛髪化粧品。

<2> 次の成分(A)～(E)：

(A) 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩 0.05質量%以上2質量%以下

[化5]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す]

。]

(B) アルカリ剤

(C) 緩衝剤

(D) アニオン性界面活性剤：5質量%以上30質量%以下

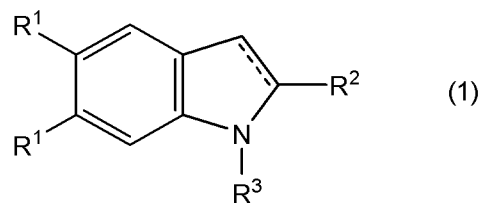
(E) カチオン電荷密度が0.01 meq/g以上4.8 meq/g以下の  
カチオン性ポリマー：0.05質量%以上3.0質量%以下

を含有し、成分(E)に対する成分(A)の質量比(A)/(E)が、0.05以上1.5以下である毛髪化粧品。

<3> 次の成分(A)～(E)：

(A) 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩 0.1質量%以上2質量%以下

[化6]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す

。]

(B) アルカリ剤 0.5質量%以上5質量%以下

(C) 緩衝剤 1.0質量%以上4.0質量%以下

(D) アニオン性界面活性剤：5質量%以上30質量%以下

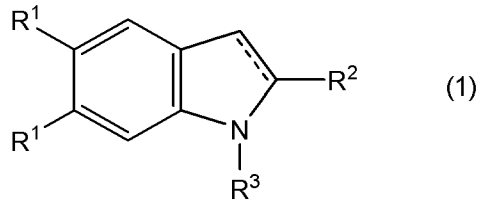
(E) カチオン電荷密度が0.05 meq/g以上2.5 meq/g以下の  
カチオン性ポリマー：0.1質量%以上1.5質量%以下

を含有し、成分(E)に対する成分(A)の質量比(A)/(E)が、0.05以上1.5以下である毛髪化粧品。

<4> 次の成分(A)～(E)：

(A) 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩：0.1質量%以上2質量%以下

[化7]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。]

(B) アルカリ剤：0.5質量%以上5質量%以下

(C) 緩衝剤：1.0質量%以上3.5質量%以下

(D) アニオン性界面活性剤：5質量%以上20質量%以下

(E) カチオン電荷密度が0.1 meq/g以上2.5 meq/g以下のカチオン性ポリマー：0.1質量%以上1質量%以下

水：60質量%以上90質量%以下

を含有し、成分(E)に対する成分(A)の質量比(A)/(E)が、0.05以上1.0以下である毛髪化粧料。

<5> 成分(B)が、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>~<4>のいずれか1に記載の毛髪化粧料。

<6> 成分(B)が、アンモニア及びアルカノールアミンからなる群から選ばれる1種又は2種以上を含む<1>~<5>のいずれか1に記載の毛髪化粧料。

<7> 成分(B)が、モノアルカノールアミンを含む<1>~<6>のいずれか1に記載の毛髪化粧料。

<8> 成分(B)が、モノエタノールアミンを含む<1>~<7>のいずれ

れか1に記載の毛髪化粧品。

<9> 成分(C)が、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、グリシン、四ホウ酸ナトリウム及び塩化アンモニウムから選択される1種又は2種以上の塩基性成分を含有する<1>~<8>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<10> 成分(C)が、炭酸塩を含有する<1>~<8>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<11> 成分(C)が、重炭酸ナトリウムを含有する<1>~<10>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

[0048] <12> 成分(C)が、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種以上のプロトン化剤を含有する<1>~<11>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<13> 成分(C)が、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種のプロトン化剤を含有する<1>~<12>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<14> 成分(C)が、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、グリシン、四ホウ酸ナトリウム及び塩化アンモニウムから選択される1種又は2種以上の塩基性成分と、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種以上のプロトン化剤を含有する<1>~<8>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<15> 成分(C)が、炭酸塩から選択される1種又は2種以上の塩基性成分と、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種以上のプロトン化剤を含有する<1>~<8>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<16> 成分(C)が、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種以上を含有する<1>~<8>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<17> 成分(D)が、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種以上を含有する<1>~<

16>のいずれか1に記載の毛髪化粧料。

<18> 成分(D)が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩及びポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有する<1>~<17>のいずれか1に記載の毛髪化粧料。

<19>成分(E)が、カチオン化グアガム、カチオン化タラガム、カチオン化ローカストビーンガム、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース、ビニルピロリドン/N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩共重合体、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩/N, N-ジメチルアクリルアミド/ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリルアミド共重合体及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸/アクリルアミド重合体からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有する<1>~<18>のいずれか1に記載の毛髪化粧料。

<20> 成分(E)が、カチオン化グアガム、カチオン化タラガム、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩/N, N-ジメチルアクリルアミド/ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリルアミド共重合体及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸/アクリルアミド重合体からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有する<1>~<19>のいずれか1に記載の毛髪化粧料。

<21> 成分(E)が、カチオン化グアガム、カチオン化タラガム、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カ

チオン化ヒドロキシプロピルセルロース、N，N-ジメチルアミノエチルメ  
 タクリル酸ジエチル硫酸塩／N，N-ジメチルアクリルアミド／ジメタク  
 リル酸ポリエチレングリコール共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロ  
 リド／アクリル酸共重合体、及びジアリルジメチルアンモニウムクロリド／  
 アクリルアミド共重合体からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有す  
 る<1>～<20>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

[0049] <22> pHが、8.0以上12.0以下である<1>～<21>のい  
 ずれか1に記載の毛髪化粧品。

<23> pHが、8.5以上11.0以下である<1>～<22>のい  
 ずれか1に記載の毛髪化粧品。

<24> pHが、9.0以上10.0以下である<1>～<23>のい  
 ずれか1に記載の毛髪化粧品。

<25> さらに、成分(F)として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<1>～  
 <24>のいずれか1に記載の毛髪化粧品。

<26> 毛髪洗浄剤である<1>～<25>のいずれか1に記載の毛髪化  
 粧料。

<27> <1>～<26>のいずれか1に記載された毛髪化粧品を毛髪に  
 適用する工程を有する、毛髪の染色方法。

## 実施例

[0050] 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、カチオン電荷密度、窒素含有量及びpHの  
 測定は以下の方法により行った。

[0051] [カチオン電荷密度の測定]

特に言及しない限り、カチオン性基のみを有しアニオン性基を有さないカ  
 チオン性ポリマーのカチオン電荷密度は、下記式1により算出した。

$$\text{カチオン電荷密度 (meq/g)} = \text{窒素含有量 (質量\%)} \div 14 \times 10 \dots \text{(式1)}$$

また、特に言及しない限り、カチオン性基及びアニオン性基を有し、全体としてカチオン性を示すカチオン性ポリマーのカチオン電荷密度は、下記式2より算出した。

$$\text{カチオン電荷密度 (meq/g)} = \text{窒素含有量 (質量\%)} \div 14 \times 10 - \text{アニオン電荷密度 (meq/g)} \dots \text{(式2)}$$

上記(式1)及び(式2)中、窒素含有量(質量%)は、下記記載のケルダール法にて測定した。また、ポリマー中に第四級アンモニウムカチオンの窒素以外の窒素が含まれる場合は、下記記載のケルダール法にて求められる窒素含有量に対し、(第四級アンモニウムカチオンの窒素数/全窒素数)の値を掛けた値を(式1)及び(式2)中の窒素含有量として、カチオン電荷密度を求めた。

また(式2)中のアニオン電荷密度は、ポリマー中のアニオン性基を有するモノマー由来の構成単位が占める部分の質量比率から、計算によりポリマー1g中のアニオン性基を有するモノマー由来の構成単位のmmol数を算出し、ここからアニオン電荷密度を求めた。

[0052] [窒素含有量(質量%)の測定方法] (ケルダール法)

必要に応じて、精製、乾燥したカチオン性ポリマー100mgを精秤し、硫酸10mL、分解促進剤(メルク株式会社製「ケルダール錠」)1錠(5g)を加え、ケルダール分解装置(BUCHI社製「K-432」)を用いて250℃で30分、300℃で30分、420℃で80分と順に昇温させながら完全分解を行った。分解反応終了後、サンプルにイオン交換水30mLを加え、自動ケルダール蒸留・滴定装置(BUCHI社製「K-370」)を用いて、30%水酸化ナトリウム水溶液40mLを加えアルカリ性とした後、蒸留操作により遊離したアンモニアを1%ホウ酸水溶液中に収集し、0.01N硫酸(和光純薬工業株式会社製、定量分析用)を用いて滴定することにより、カチオン性ポリマー中の窒素含有量(質量%)を求めた。

[0053] [pH測定]

pHメーター(F-51、株式会社堀場製作所製)を用いて、毛髪化粧品

の25℃におけるpHを測定した。

[0054] 〔毛髪化粧品（シャンプー）の調製〕

実施例1～31、比較例1及び4

表1～表5に示す組成に従って、アニオン性界面活性剤と水の一部を混合して水溶液を調製した後、カチオン性ポリマーを溶解させた。さらに、アルカリ剤、緩衝剤、及びその他成分のうちアスコルビン酸及び両性界面活性剤以外の成分を加えた後に、窒素雰囲気下で、アスコルビン酸及び成分（A）の溶液、及び必要に応じて両性界面活性剤を添加し、毛髪化粧料を調製した。毛髪化粧料のpHはいずれも9.6であった。

調製した毛髪化粧料は、窒素雰囲気下で保管し、染毛性評価の際にその都度、分取し、以下の評価を実施した。

[0055] 比較例2及び3

カチオン性ポリマーを使用しなかったこと以外は、表1及び表2に示す組成に従って、上記と同様にして毛髪化粧料を調製した。毛髪化粧料のpHはいずれも9.6であった。

[0056] 〔染毛性評価〕

染毛性の評価には、中国人女性の長さ10cm、質量1g、白髪トレス（BM-W-A、株式会社ビューラックス）を用いた。評価用トレスを、事前に以下に示す組成のプレーンシャンプーで2回洗浄し、風乾した後、染毛性評価に供した。

（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 （エマルールE-27C（有効成分量：27質量％）、花王（株）製）	57.4
・ラウラミドDEA（アミノーン L-02、花王（株）製）	1.5
・EDTA-2Na（フロスト DS、第一化学薬品（株）製）	0.3
・リン酸（pH7.0に調整）	
・安息香酸ナトリウム	0.5

精製水

残 余

計

100

[0057] 予め温水で20秒間濯いだトレスに対し、浴比1：1：0.1（トレス：水：毛髪化粧料）となるように、各例で得られた毛髪化粧料0.1gを均一に塗布し、1分間泡立てた。次いで、塗布した毛髪化粧料を30秒間流温水で洗い流し、タオルドライ、ドライヤー乾燥を行った。この操作を、3回、6回、又は15回繰り返し、染毛処理を実施した。

上記染毛処理前の白髪トレスと、上記染毛処理後のトレスの色相（L\*， a\*， b\*）を、色彩色差計（CR-400、コニカミノルタ株式会社）を用いて、トレス1本につき6点測定し、下記式3に従い色差ΔEを算出した。ΔEの値が大きいほど染毛性が良好であると評価される。

[0058] 
$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \dots (式3)$$

(Δ：染毛前後の各色相の変化量)

[0059] [表1]

表1

			実施例						比較例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
(A)	一般式(1)で表される化合物又はその塩	(A1) 5,6-ジヒドロキシニトール溶液*1	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
(B)	アルカリ剤	モノタールアミン	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
(C)	緩衝剤	重炭酸ナトリウム	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		リン酸(75%)*2	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
(D)	アニオン性界面活性剤	POEラウリルエーテル硫酸Na(27.0%)*3	44.4	44.4	44.4	44.4	44.4	44.4	44.4	44.4
		POEラウリルエーテル酢酸Na(18.2%)*4								
(E)	カチオン性ポリマー (カチオン電荷密度：meq/g)	ホリクオタニウム-7*5 (3.1)	0.30							
		ホリクオタニウム-10*6 (1.0)		0.30						
		ホリクオタニウム-52*7 (0.8)			0.30		0.22	0.08		
		ホリクオタニウム-22*8 (2.2)				0.30				
		ホリクオタニウム-6*9 (6.2)					0.08	0.22	0.30	
		成分(E)全体のカチオン電荷密度 (meq/g)	3.1	1.0	0.8	2.2	2.2	4.7	6.2	-
その他	アスコルビン酸		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	水		36.29	36.29	36.29	36.29	36.29	36.29	36.29	36.59
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A)/(E)質量比			0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	-
評価	ΔE	染毛3回	13.1	14.0	14.4	13.9	12.6	12.4	9.7	13.6
		染毛6回	21.1	23.8	21.9	21.6	20.2	20.2	17.7	19.6

[0060] [表2]

	実施例																比較例	
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	3	4
(A) 一般式(1)で表される化合物又はその塩 (A1) 5.6-ジヒドロキシニトール溶液*	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
(B) アルカリ剤 モレキアミン	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
緩衝剤 重炭酸ナトリウム	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
リン酸 (75%) <sup>*2</sup>	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
クエン酸				0.50														
(D) アニオン性界面活性剤 POEラリルエーテル硫酸Na (27.0%) <sup>*3</sup>	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40	39.60	39.60	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40	44.40
POEラリルエーテル酢酸Na (18.2%) <sup>*4</sup>						7.70	7.70											
カチオン化ガラム <sup>*10</sup>	0.30							0.10	0.60	1.00	0.19	0.12	0.090					0.085
カチオン化タガム <sup>*11</sup>		0.30				0.30	0.30							0.10	0.60	1.00		
カチオン化PVA <sup>*12</sup>			0.30															
カチオン化PVA <sup>*13</sup>				0.30														
カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース <sup>*14</sup>					0.30													
(E) 成分(E)全体のカチオン電荷密度 (meq/g)	1.1	1.3	0.22	0.35	0.5	1.3	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	-	1.1
(F) ポリビニルアルコール <sup>*15</sup>							0.30											
アスコルビン酸	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
シリコーン <sup>*16</sup>	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00			5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
両性界面活性剤(ラリル酸アミトプロピル <sup>28.8%</sup> ) <sup>*17</sup>	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10			20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10
水	11.19	11.19	11.19	36.10	11.19	33.39	33.09	11.39	10.89	10.49	11.30	11.37	11.40	11.39	10.89	10.49	11.49	11.41
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A)/(E) 質量比	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	1.71	0.29	0.17	0.90	1.40	1.90	1.71	0.29	0.17	-	2.01
染色6回	14.7	15.7						10.5	13.5	13.1	13.6	12.9	10.3	12.3	15.8	14.9	6.9	10.0
染色15回	31.4	31.5	29.6	30.6	32.0	30.9	37.1										16.7	
評価 ΔE																		

表2

[0061] [表3]

表3

			実施例			
			23	24	25	26
(A)	一般式(1)で表される化合物又はその塩	(A1) 5,6-ジヒドロキシインドール溶液 <sup>*1</sup>	5.00	15.00	30.00	50.00
(B)	アルカリ剤	モノエタノールアミン	1.50	1.50	1.50	1.50
(C)	緩衝剤	重炭酸ナトリウム	2.00	2.00	2.00	2.00
		リン酸 (75%) <sup>*2</sup>	0.31	0.31	0.31	0.31
(D)	アニオン性界面活性剤	POEラウリルエーテル硫酸Na (27.0%) <sup>*3</sup>	44.40	44.40		
		POEラウリルエーテル硫酸Na (69.9%) <sup>*18</sup>			17.12	17.12
(E)	カチオン性ホリマー (カチオン電荷密度: meq/g)	カチオン化ゲアガム <sup>*10</sup> (1.1)	0.30	0.30	0.30	0.30
		成分(E)全体のカチオン電荷密度 (meq/g)	1.1	1.1	1.1	1.1
その他	アスコルビン酸		0.20	0.20	0.20	0.20
	シリコーン <sup>*16</sup>		5.00	5.00	5.00	5.00
	両性界面活性剤 (ラウリン酸アミドプロピルベタイン28.8%) <sup>*17</sup>		20.10	20.10	20.10	20.10
	水		21.19	11.19	23.47	3.47
合計			100.0	100.0	100.0	100.0
(A)/(E) 質量比			0.19	0.57	1.14	1.90
評価	$\Delta E$	染毛3回	5.6	10.0	14.0	19.0
		染毛6回	10.2	17.1	22.3	23.8

[0062]

[表4]

表4

			実施例		
			24	27	28
(A)	一般式(1)で表される化合物又はその塩	(A1) 5,6-ジヒドロキシントール溶液 <sup>*1</sup>	15.00	15.00	15.00
(B)	アルカリ剤	モノエタノールアミン	1.50	1.50	1.50
(C)	緩衝剤	重炭酸ナトリウム	2.00	2.00	2.00
		リン酸(75%) <sup>*2</sup>	0.31	0.31	0.31
(D)	アニオン性界面活性剤	POEラウリルエーテル硫酸Na(27.0%) <sup>*3</sup>	44.40	44.40	44.40
(E)	カチオン性ポリマー(カチオン電荷密度: meq/g)	カチオン化ゲアガム <sup>*10</sup> (1.1)	0.30	0.30	0.30
	成分(E)全体のカチオン電荷密度(meq/g)		1.1	1.1	1.1
(F)	ポリビニルアルコール <sup>*15</sup>				
その他	アスコルビン酸		0.20	0.20	0.20
	シリコーン <sup>*16</sup>		5.00	5.00	5.00
	両性界面活性剤(ラウリン酸アミトプロピルベタイン 28.8%) <sup>*17</sup>		20.10	20.10	20.10
	酸化染料X <sup>*19</sup>			0.12	
	酸化染料Y <sup>*20</sup>				0.10
	水		11.19	11.07	11.19
合計			100.0	100.0	100.0
(A)／(E) 質量比			0.57	0.57	0.57
評価	ΔE	染毛3回	10.0	12.8	13.0
		染毛6回	17.1	22.2	21.5

[0063]

[表5]

表5

			実施例		
			29	30	31
(A)	一般式(1)で表される化合物又はその塩	(A1) 5,6-ジヒドロキシインドール溶液*1	15.00		
		(A2) 5,6-ジヒドロキシインドール溶液*21		15.00	
		(A3) 5,6-ジヒドロキシインドリン・HBr溶液*22			15.00
(B)	アルカリ剤	モノエタノールアミン	1.50	1.50	1.50
(C)	緩衝剤	重炭酸ナトリウム	2.00	2.00	2.00
		リン酸 (75%)*2	0.31	0.31	0.31
(D)	アニオン性界面活性剤	POEラウリルエーテル硫酸Na (27.0%)*3	44.40	44.40	44.40
(E)	カチオン性ポリマー (カチオン電荷密度: meq/g)	カチオン化ゲアム*10 (1.1)	0.30	0.30	0.30
		成分(E)全体のカチオン電荷密度 (meq/g)	1.1	1.1	1.1
(F)	ポリビニルアルコール*15				
その他	アスコルビン酸		0.20	0.20	0.20
	シリコーン*16		5.00	5.00	5.00
	両性界面活性剤(ラウリン酸アミトプロピルヘタイン 28.8%)*17		20.10	20.10	20.10
	水		11.19	11.19	11.19
合計			100.0	100.0	100.0
(A) / (E) 質量比			0.57	0.50	0.50
評価	ΔE	染毛3回	11.9	14.2	7.3
		染毛6回	20.8	21.2	10.9

[0064] 表中の成分を以下に示す。なお、表中の各成分の配合量（質量％）は、いずれも有姿である。

\*1：（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）

\*2：リン酸；食品添加物75％燐酸（日本化学工業株式会社）

\*3：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（花王株式会社、有効成分量：27.0質量％）

\*4：ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム；アキポLM－2

- 6SD (花王株式会社、有効成分量：18.2質量%)
- \*5：ポリクオタニウム-7 (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリルアミド共重合体)；MERQUAT550 (Lubrizol Advanced Materials社、カチオン電荷密度 (文献値)：3.1 meq/g)
- \*6：ポリクオタニウム-10 (塩化〇-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース)；カチセロ M-80 (花王株式会社、カチオン電荷密度：1.0 meq/g)
- \*7：ポリクオタニウム-52 (N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩/N,N-ジメチルアクリルアミド/ジメタクリル酸ポリエチレングリコール共重合体)；ソフケア KG-101W-E (花王株式会社、カチオン電荷密度 (文献値)：0.8 meq/g)
- \*8：ポリクオタニウム-22 (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸共重合体)；MERQUAT280 (Lubrizol Advanced Materials社、カチオン電荷密度：2.2 meq/g)
- \*9：ポリクオタニウム-6 (ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド)；MERQUAT100 (Lubrizol Advanced Materials社、カチオン電荷密度 (文献値)：6.2 meq/g)
- \*10：カチオン化グアガム；Jaguar Excel (Solvay (Novacare)社、カチオン電荷密度：1.1 meq/g)
- \*11：カチオン化タラガム；カチナール CTR-100 (東邦化学工業株式会社、カチオン電荷密度：1.3 meq/g)
- \*12：カチオン化ポリビニルアルコール；ゴーセネックスK-434 (日本合成化学工業株式会社、カチオン電荷密度：0.22 meq/g)
- \*13：カチオン化ポリビニルアルコール；CM318 (株式会社クラレ、カチオン電荷密度：0.35 meq/g)
- \*14：カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース；ソフケア C-HP2 (花王株式会社、カチオン電荷密度：0.5 meq/g)

- \*15：ポリビニルアルコール；JL-25E（日本酢ビ・ポバール株式会社、平均重合度2,500、鹼化度79-81%）
- \*16：シリコーン；シリコーン SH 200C FLUID 10 CS（東レ・ダウコーニング株式会社）
- \*17：両性界面活性剤（ラウリン酸アミドプロピルベタイン）；アンヒトール 20AB（花王株式会社、有効成分量：28.8質量%）
- \*18：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270J（花王株式会社、有効成分量：69.9質量%）
- \*19：酸化染料X；トルエン-2,5-ジアミン硫酸塩：0.02質量%、パラアミノフェノール：0.02質量%、メタアミノフェノール：0.02質量%、レゾルシン：0.02質量%、2,4-ジアミノフェノキシエタノール塩酸塩：0.02質量%、2-メチル-5-アミノフェノール：0.02質量%（質量%はいずれも毛髪化粧品全量に対する量）
- \*20：酸化染料Y；パラフェニレンジアミン硫酸塩：0.02質量%、4-アミノメタクレゾール：0.02質量%、2-メチルレゾルシン：0.02質量%、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン：0.02質量%、2-アミノ-4-(βヒドロキシエチル)アミノアニソール硫酸塩：0.02質量%（質量%はいずれも毛髪化粧品全量に対する量）
- \*21：(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）
- \*22：(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）

[0065] 表1～表5より、以下のことが判る。

実施例1～31に示すように、本発明の毛髪化粧品は高い染毛性を発現する。

成分(E)以外の配合を同じにした表1の実施例1～6と比較例1との対

比から、毛髪化粧料に用いる成分（E）のカチオン性ポリマーのカチオン電荷密度が本発明の規定範囲を超える場合、染毛性が低下することが判る。

表1の実施例5及び6の結果から、成分（E）としてカチオン電荷密度が $4.8 \text{ meq/g}$ を超えるカチオン性ポリマーを組み合わせ用いた場合でも、成分（E）全体のカチオン電荷密度が本発明の規定範囲内であれば発明の効果を得ることができることが判る。

表1の実施例1～6と比較例2との対比、及び、表2の実施例7～11と比較例3との対比から、毛髪化粧料がカチオン性ポリマーを含有しない場合、染毛性が低下することが判る。また表2の実施例7～11で示されるように、毛髪化粧料の染毛性は成分（E）のカチオン性ポリマーの分子構造には依存せず、カチオン電荷密度の影響が大きい。

表2の実施例8、12と実施例13との対比から、ポリビニルアルコールを配合することにより、毛髪化粧料の染毛性が更に向上することが判る（実施例13）。

[0066] 表2において、実施例14～19、実施例20～22は、それぞれ毛髪化粧料中の成分（E）の配合量を変えた例である。実施例7、14～19の比較、及び実施例8、20～22の比較によれば、成分（E）の配合量が0.3～0.6質量%の範囲であると染毛性がより良好であった。また、実施例7、14～19及び比較例4の対比によれば、質量比（A）／（E）が0.05以上2未満、特に0.05以上1.5以下の範囲であると染毛性がより良好であった。

表3において、実施例23～26は、毛髪化粧料中の成分（A）の配合量を変えた例であり、実施例7、23～26の比較によれば、成分（A）の配合量が多い方が染毛性がより向上した。

表4において、実施例27及び28は、実施例24にさらに酸化染料を配合した例であり、染料が成分（A）のみの場合に比べて染毛性がより向上した。

また表5の実施例29～31は、毛髪化粧料中の成分（A）の種類を変え

た例である。

### 産業上の利用可能性

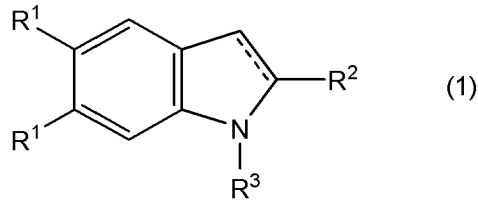
[0067] 本発明の毛髪化粧料によれば、染毛剤を使用しなくても、シャンプーなどの日常のヘアケア行動により簡単に白髪を目立たなくすることができ、短期間で高い白髪染め効果を得ることができる。

## 請求の範囲

[請求項1] 次の成分 (A) ~ (E) :

(A) 下記一般式 (1) で表される化合物又はその塩

[化1]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。]

(B) アルカリ剤

(C) 緩衝剤

(D) アニオン性界面活性剤

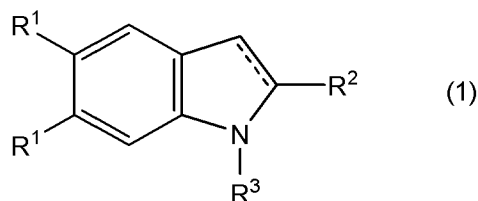
(E) カチオン電荷密度が0.01 meq/g以上4.8 meq/g以下のカチオン性ポリマー

を含有し、成分 (E) に対する成分 (A) の質量比 (A) / (E) が、0.05以上2未満である毛髪化粧料。

[請求項2] 次の成分 (A) ~ (E) :

(A) 下記一般式 (1) で表される化合物又はその塩

[化2]



[式中、破線は $\pi$ 結合の存在又は不存在を示す。R<sup>1</sup>は水酸基又はアセトキシ基を示す。R<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、メチル基又はエチル基を示す。]

(B) アルカリ剤

(C) 緩衝剤

(D) アニオン性界面活性剤

(E) カチオン電荷密度が0.01 meq/g以上4.8 meq/g以下のカチオン性ポリマー

を含有し、成分(E)に対する成分(A)の質量比(A)/(E)が、0.05以上1.5以下である毛髪化粧料。

[請求項3] 成分(B)が、アンモニア及びアルカノールアミンからなる群から選ばれる1種又は2種以上を含む請求項1又は2に記載の毛髪化粧料。

[請求項4] pHが、8.0以上12.0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(F)として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] 成分(A)の含有量が、0.05質量%以上5質量%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

[請求項7] 成分(E)の含有量が、0.05質量%以上5質量%以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

[請求項8] 成分(D)の含有量が、3質量%以上40質量%以下である請求項1～7のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

[請求項9] 毛髪洗浄剤である請求項1～8のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

[請求項10] 請求項1～9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。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/042675

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. A61K8/49(2006.01) i, A61K8/19(2006.01) i, A61K8/24(2006.01) i, A61K8/365(2006.01) i, A61K8/39(2006.01) i, A61K8/41(2006.01) i, A61K8/46(2006.01) i, A61K8/73(2006.01) i, A61K8/81(2006.01) i, A61Q5/02(2006.01) i, A61Q5/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. A61K8/00-99, A61Q1/00-90/00

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 1971-2018  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/149535 A1 (KAO CORP.) 11 December 2008, paragraphs [0008]-[0020], [0026], [0027], [0155], [0172], [0173] & US 2010/0154135 A1, paragraphs [0013]-[0027], [0034], [0035], [0123], [0131] & EP 2151232 A1	1-4, 6-8, 10 5-10
Y	JP 2009-137877 A (KAO CORP.) 25 June 2009, claims 1-2, paragraphs [0026], [0027] (Family: none)	5-10
Y	JP 2007-326810 A (KAO CORP.) 20 December 2007, claim 1, paragraphs [0022]-[0025] & US 2010/0125956 A1, claim 1, paragraphs [0024]-[0027] & WO 2007/141919 A1 & EP 2030607 A1 & KR 10-2009-0016572 A & CN 101460139 A	5-10

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

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30.11.2018	Date of mailing of the international search report 18.12.2018
---	--

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**International application No.  
PCT/JP2018/042675

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-24766 A (RIARU KAGAKU KK) 06 February 2014, paragraphs [0013], [0041] (Family: none)	9-10
Y	JP 2004-525130 A (UNILEVER NV) 19 August 2004, claims 1-2 & US 2003/0074748 A1, claims 1-2 & US 2003/0051297 A1 & WO 2002/074266 A2 & CA 2440112 A1 & CN 1498100 A	9-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/49(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61K8/24(2006.01)i, A61K8/365(2006.01)i, A61K8/39(2006.01)i, A61K8/41(2006.01)i, A61K8/46(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, A61Q5/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/00-99, A61Q1/00-90/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

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 Y	WO 2008/149535 A1 (花王株式会社) 2008. 12. 11, [0008] - [0020], [0026] - [0027], [0155], [0172] - [0173] & US 2010/0154135 A1, [0013]-[0027], [0034]-[0035], [0123], [0131] & EP 2151232 A1	1-4, 6-8, 10 5-10
Y	JP 2009-137877 A (花王株式会社) 2009. 06. 25, [請求項1] - [請求項2], [0026] - [0027] (ファミリーなし)	5-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 30. 11. 2018	国際調査報告の発送日 18. 12. 2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 片山 真紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3468
	4Q 4505

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-326810 A (花王株式会社) 2007. 12. 20, [請求項 1]、[0022]-[0025] & US 2010/0125956 A1, Claim1, [0024]-[0027] & WO 2007/141919 A1 & EP 2030607 A1 & KR 10-2009-0016572 A & CN 101460139 A	5-10
Y	JP 2014-24766 A (リアル化学株式会社) 2014.02.06, [0013]、[0041] (ファミリーなし)	9-10
Y	JP 2004-525130 A (ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノートシヤープ) 2004.08.19, [請求項 1] - [請求項 2] & US 2003/0074748 A1, [請求項 1] - [請求項 2] & US 2003/0051297 A1 & WO 2002/074266 A2 & CA 2440112 A1 & CN 1498100 A	9-10