(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
2007 年3 月22 日 (22.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/032314 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/58 (2006.01) *A61K 8/24* (2006.01)
A61K 8/20 (2006.01) *A61Q 5/00* (2006.01)
A61K 8/23 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317993

(22) 国際出願日: 2006 年9 月11 日 (11.09.2006)

(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2005-264012 2005 年9 月12 日 (12.09.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福原 和久 (FUKUHARA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒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). 高井 雅規 (TAKAI, Masanori) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４ 花王株式会社研究所内 Wakayama (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６号共同ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** HAIR COSMETIC

(54) 発明の名称: 毛髪化粧料

(57) **Abstract:** A hair cosmetic comprising a first agent containing an alkoxysilane (1) and a second agent containing an acid (excluding a carboxylic acid) and water and having a pH of 1.5 to 4 (a first embodiment) and a hair cosmetic comprising an alkoxysilane (1), an acid (excluding a carboxylic acid) and water blended therein and having a pH of 2 to 4 (a second embodiment). A method of treating hair in which a mixture of the first agent and the second agent of the hair cosmetic of the first embodiment or the hair cosmetic of the second embodiment is applied to the hair and a silanol compound (2) generated by the hydrolysis of the alkoxysilane (1) is permeated into the hair. $R^1_pSi(OR^2)_{4-p}$ (1) $R^1_pSi(OH)_n(OR^2)_{4-p-n}$ (2) [R^1 and R^2 represent a C_1-C_6 alkyl group or a C_2-C_6 alkenyl group, p represents an integer of 0 to 3 and n represents an integer of 1 or larger and (4-p) or smaller.] According to the invention, an excellent resilience, elasticity and manageability can be given to the hair, particularly, nonresilient and inelastic hair, and a curly hair correction effect can also be obtained. Further, the effect is maintained even if shampooing is repeated.

(57) 要約: アルコキシシラン(1)を含有する第１剤と、酸（カルボン酸を除く）及び水を含有しpH1.5～４である第２剤からなる毛髪化粧料（第一の態様）、並びに、アルコキシシラン(1)、酸（カルボン酸を除く）及び水を配合してなり、pHが２～４である毛髪化粧料（第二の態様）。 上記第一の態様の毛髪化粧料における第１剤と第２剤の混合物、又は第二の態様の毛髪化粧料を毛髪に塗布し、アルコキシシラン(1)の加水分解で生成するシラノール化合物(2)を毛髪に浸透させる毛髪処理方法。 $R^1_pSi(OR^2)_{4-p}$ (1) $R^1_pSi(OH)_n(OR^2)_{4-p-n}$ (2) 〔R^1及びR^2は、C_1-C_6のアルキル基又はC_2-C_6のアルケニル基を示し、ｐは０～３の整数を示し、ｎは１以上(4-p)以下の整数を示す。〕 本発明によれば、毛髪、特に、ハリ・コシがない毛髪に対し、優れたハリ・コシ、まとまり性を付与することができ、くせ毛の矯正効果も得られる。また、その効果はシャンプーを繰り返しても持続する。

WO 2007/032314 A1

明 細 書

毛髪化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、毛髪にハリ・コシを付与する毛髪化粧料及び毛髪処理方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、毛髪の内部に物質を浸透させて毛髪の物性や外観、感触を改質する方法として毛髪成分と類似したコラーゲン、ケラチン等の分解物及び誘導体を補充する方法が提案されているが、未だ十分な効果とはいえない。

[0003] 一方、アルカリ処理した毛髪に、アルキルトリアルコキシシランを用いて、毛髪を強化する技術が知られている(例えば、特許文献1参照)。また、有機ケイ素化合物等を用い部分的又は全体的に加水分解し、部分的又は全体的に重合させることで得られる有機ケイ素化合物を、爪、毛髪等のケラチン物質に適用することで、ケラチン物質を保護および強化するための方法も提案されている(例えば、特許文献2及び3参照)。

[0004] しかしながら、これらの技術では、有機ケイ素化合物は、ケラチン表面にのみ存在するものであるため、洗浄により効果が無くなったり、ケラチン表面の感触が本来の感触でなくなったりするという問題を有する。

特許文献1:特開昭61-7号公報

特許文献2:特表2000-510167号公報

特許文献3:特開2002-97114号公報

発明の開示

[0005] 本発明は、第一の態様として、次の一般式(1)で表されるアルコキシシラン(以下「アルコキシシラン(1)」という)を含有する第1剤と、酸(カルボン酸を除く)及び水を含有しpH1.5～4である第2剤とからなる毛髪化粧料、第二の態様として、アルコキシシラン(1)、酸(カルボン酸を除く)及び水を配合してなり、pH2～4である毛髪化粧料を提供するものである。

[0006] $R^1_pSi(OR^2)_{4-p}$ (1)

[0007] 〔式中、R^1及びR^2は、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又は炭素数2～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基を示し、p個のR^1及び(4－p)個のR^2は同一でも異なってもよい。pは0～3の整数を示す。〕

[0008] また本発明は、上記第一の態様の毛髪化粧料における第1剤と第2剤とを混合して得られる混合物、又は第二の態様の毛髪化粧料を毛髪に塗布し、アルコキシシラン(1)の加水分解で生成する次の一般式(2)で表されるシラノール化合物を毛髪に浸透させる毛髪処理方法を提供するものである。

[0009] $$R^1_p Si(OH)_n (OR^2)_{4-p-n} \quad (2)$$

[0010] 〔式中、R^1、R^2及びpは前記と同じ意味を示し、nは1以上(4－p)以下の整数を示す。p個のR^1及び(4－p－n)個のR^2は同一でも異なってもよい。〕

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、毛髪繊維、特にハリ・コシがない毛髪(化学処理等で損傷した毛髪、欧米人や高齢者の細い毛髪等)に対し、優れたハリ・コシを付与することができる毛髪化粧料及び毛髪処理方法を提供することを目的とする。ここで、ハリ・コシを付与するとは、毛髪弾性を向上させることをいう。

[0012] 本発明者は、酸(カルボン酸を除く)の共存下でアルコキシシランの加水分解を行い、生成したシラノール化合物を適度な時間内に毛髪に塗布することにより、シラノール化合物を毛髪に浸透させ、かつ毛髪内部で重合させることができ、毛髪に優れたハリ・コシを付与できることを見出した。この技術によれば、毛髪内でシラノール化合物を重合し、毛髪内部から毛髪の改質を行うことができるため、従来の有機ケイ素化合物を用いて毛髪表面に被膜を形成させ毛髪を強化及び保護する技術に比べ、明らかに毛髪改質効果、感触及び持続性に優れている。

[0013] 本発明の毛髪処理方法における「毛髪処理」とは、毛髪をハリ・コシやまとまりのある髪質に改質することをいう。

[0014] 〔アルコキシシラン(1)〕

一般式(1)中のR^1及びR^2において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基等が挙げられ、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。特に、R^2としては、加水分解に

より生じる副生成物の安全性、加水分解反応の反応性等の点から、エチル基が好ましい。

[0015] アルコキシシラン(1)は、本発明の毛髪化粧料が二剤式の場合には、水を含有しない第1剤に配合され、水を含有する第2剤と混合後、加水分解によって水溶性のシラノール化合物(2)となり、毛髪内への浸透が可能になる。生成するシラノール化合物(2)の物性、毛髪内への浸透性の点から、一般式(1)中のpは0～2が好ましい。アルコキシシラン(1)としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、アルキル(炭素数1～6)トリメトキシシラン、アルキル(炭素数1～6)トリエトキシシラン、ジアルキル(炭素数1～6)ジエトキシシラン等が挙げられる。

[0016] アルコキシシラン(1)の含有量は、架橋反応による反応性の点から、本発明の毛髪化粧料中(二剤式の場合には第1剤と第2剤を合わせた全組成中;以下同じ)の4重量%以上、更には12重量%以上が好ましく、また82重量%以下、更には58重量%以下が好ましい。また、第1剤中のアルコキシシラン(1)の含有量は、保存安定性の点から、70～100重量%、更には80～100重量%、更には90～100重量%が好ましい。

[0017] 〔酸(カルボン酸を除く)〕

本発明では、酸としてカルボン酸以外の酸が使用される。かかる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機スルホン酸類、ラウリル硫酸等のアルキル硫酸類、モノラウリルリン酸等のアルキルリン酸類が例示される。これらの中で無機酸類が好ましく、なかでもpH調整が容易な点から、リン酸が好ましい。

[0018] 酸は、本発明の毛髪化粧料が二剤式の場合には、第1剤に配合されるアルコキシシラン(1)とは別個に第2剤に配合することが溶解性、保存安定性の点から好ましい。酸は、第2剤又は全組成のpHが別途規定する範囲内となる量が使用される。酸の含有量は、酸の種類や緩衝系によって大きく異なるため、一律に規定することはできない。比較的低濃度の酸を用いてアルコキシシランの加水分解に長時間をかけてシラノール化合物を生成させた場合は、生成したシラノール化合物が比較的安定であるため毛髪に浸透しやすく処理効果が高い。この場合の適切な濃度としては、塩酸を単体で用いる場合、本発明の毛髪化粧料中に、純分として0.001～0.01重量%が好

ましく、リン酸を単体で用いる場合、純分として0.001～0.01重量%が好ましい。一方、比較的高濃度の酸を用いてアルコキシシランの加水分解を比較的短時間で完了させ処理を簡便に行う場合には、生成したシラノール化合物が重合する前に毛髪に浸透するように、シラノール化合物が生成した後直ぐ(10分以内)に毛髪に塗布すると良い。この場合の酸の濃度は、塩酸を単体で用いる場合、本発明の毛髪化粧料中に、純分として0.01～0.05重量%が好ましく、リン酸を単体で用いる場合、純分として0.01～0.5重量%が好ましく、リン酸緩衝系の場合、リン酸の純分として0.2～2重量%が好ましい。

[0019] 〔水〕

水は、本発明の毛髪化粧料が二剤式の場合には、第1剤に配合されるアルコキシシラン(1)とは別個に、第2剤に配合され、その含有量は、毛髪を十分に膨潤させ、加水分解で生成するシラノール化合物(2)を毛髪へ十分浸透させる観点から、本発明の毛髪化粧料中の20～95重量%、更には30～86重量%が好ましい。

[0020] 〔pH〕

本発明の毛髪化粧料は、アルコキシシラン(1)を加水分解させ、シラノール化合物(2)を生成させる必要性、及びシラノール化合物(2)を毛髪内に浸透させて毛髪内で重合反応をさせるために、重合反応を遅らせる必要がある。このために本発明の毛髪化粧料のpH(20℃)は2～4に調整されるが、2.5～4、更には2.5～3.5が好ましい。なお、本発明の毛髪化粧料(二剤式の場合は混合後)は、上記pH範囲において緩衝能を有することが好ましく、特に、酸としてリン酸を用い、これにアルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム等)を添加することにより、リン酸緩衝系とすることが最も好ましい。二剤式の場合には第2剤のpH(20℃)が1.5～4に調整されるが、1.5～3.5、更には2～3.5が好ましい。緩衝系とする場合には、第2剤を緩衝系とすることが好ましい。

[0021] 〔その他の成分〕

また、シラノール化合物(2)を溶解する目的で、メタノール、エタノール等の炭素数1～3の低級1級アルコール、グリセリン等の水溶性有機溶剤を使用することもできるが、その量が多すぎると、本発明の毛髪化粧料を毛髪に塗布した際に、毛髪が十分に膨潤せず、シラノール化合物(2)が十分に浸透し難くなる。そのため、水溶性有機溶

剤の使用量は、本発明の毛髪化粧料中の35重量%以下、更には20重量%以下とすることが好ましい。なお、これ以外に、アルコキシシラン(1)の加水分解後の毛髪化粧料には、副生物としてのR^2OHが含有されることになる。

[0022] 本発明の毛髪化粧料には、その他、界面活性剤、油剤、シリコーン誘導体、カチオン性ポリマー、保湿剤、粘度調整剤、香料、色素、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤、防腐剤等を、目的に応じて適宜配合することができる。

[0023] 〔毛髪化粧料の形態〕

本発明の毛髪化粧料の形態は、長期間安定である点から、好適には、アルコキシシラン(1)を含有する第1剤と、酸(カルボン酸を除く)及び水を含有しpH1.5～4である第2剤からなるものであるが、使用直前にアルコキシシラン(1)、酸(カルボン酸を除く)及び水、並びにその他任意成分を混合し、pHを2～4とすることによって調製されたものであってもよい。

[0024] 本発明の毛髪化粧料を、使用直前にアルコキシシラン(1)、酸及び水、並びにその他任意成分を混合することによって調製する場合、混合する順序は、特に限定されないが、加水分解によって生成したシラノール化合物(2)は、即座に重合反応を開始するので、これを抑制するため、酸と水を混合した後にアルコキシシラン(1)を混合することが好ましい。

[0025] 本発明の二剤式毛髪化粧料の第1剤及び第2剤を使用直前に混合することにより、又はアルコキシシラン(1)、酸及び水、並びにその他任意成分を混合することにより、アルコキシシラン(1)は、加水分解によって水溶性のシラノール化合物(2)となり、毛髪内への浸透が可能になる。シラノール化合物(2)の物性、毛髪内への浸透性の点から、一般式(2)中のpは0～2が好ましく、nは2～4が好ましく、(4－p－n)は0が好ましい。また、シラノール化合物(2)の分子量は、毛髪内への浸透のし易さから、300以下、更には90～200が好ましい。

[0026] 〔毛髪処理方法〕

本発明の毛髪化粧料を用いて毛髪を処理するには、本発明の二剤式毛髪化粧料の第1剤及び第2剤を使用直前に混合後、又はアルコキシシラン(1)、酸(カルボン酸を除く)及び水、並びにその他任意成分を使用直前に混合後、振とう攪拌して、目視

で混合溶液が均一な1相になったことを確認した後に、得られた混合物を毛髪に塗布するのが好ましい。第1剤と第2剤の混合割合(第1剤／第2剤の重量比)は、好ましくは80／20～1／99、更に好ましくは60／40～20／80である。混合直後はお互いに相溶しない状態であったのが、振とう攪拌を継続するうちに均一な1相となることで、アルコキシシラン(1)が加水分解し、シラノール化合物(2)が生成したことを確認することができる。

[0027] 得られた混合物を放置すれば、シラノール化合物(2)の重合反応が進むので、3時間以内、更には30分以内、特に15分以内に、得られた混合物を毛髪に塗布することが好ましい。これにより、シラノール化合物(2)を毛髪内に浸透させることができる。塗布する毛髪は、濡れていてもよく、乾いていてもよい。乾燥した毛髪1gに対して、前記混合物を、0.5～3g塗布することが好ましい。塗布する対象は、人の頭髪であってもよく、かつら等の毛髪であってもよい。

[0028] シラノール化合物(2)を毛髪に十分に浸透させるために、毛髪に塗布しておく時間は、15～90分、更には20～60分が好ましい。塗布後一定時間放置することで、シラノール化合物(2)の浸透及び重合反応を進める。この際、毛髪の塗布部を40～90℃、好ましくは40～60℃に加温してもよい。場合によっては酸、塩基などを毛髪に塗布し、シラノール化合物(2)の重合反応を促進してもよい。重合反応後に毛髪表面に付着しているシラノール化合物、及びその重合物は、毛髪乾燥後に被膜となり、毛髪感触の悪化を引き起こす原因になるため、シャンプー等で十分に除去することが好ましい。

実施例

[0029] 実施例1～8及び比較例1～6

メチルトリエトキシシランからなる第1剤と、各種の酸及び水を含有する第2剤を混合して表1に示す毛髪化粧料を調製し、加水分解時間、ポリシロキサン収着量、ハリ・コシ感、まとまり感について評価を行った。この結果を表1に併せて示す。

[0030] ＜毛髪処理方法＞

一人の欧米人から採取した化学処理履歴のない毛髪を用いて、6gの毛束を作製した。次いで、この毛束に表1に示す毛髪化粧料10gをむらなく塗布した後、ラップで包

み、48℃のオーブン中で30分静置した。その後、余分な毛髪化粧料をタオルでふき取り、pH3の10重量%リンゴ酸－水酸化ナトリウム緩衝液中で15分間室温(23℃)にて放置し、毛髪内のシラノール化合物を重合した。その後、以下に示す組成のシャンプー及びヘアリンスで処理してから乾燥した。

なお、各毛髪化粧料は、第1剤と第2剤を混合し、マグネチックスターラーにより外観が透明になるまで(すなわち加水分解が完了するまで)連続攪拌を行った後、10分以内に毛髪に塗布した。

[0031] ・シャンプー

	(重量%)
ポリオキシエチレン(2.5)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(25重量%水溶液)	62.00
ラウリン酸ジエタノールアミド	2.28
エデト酸二ナトリウム	0.10
安息香酸ナトリウム	0.50
オキシベンゾン	0.03
リン酸(75重量%水溶液)	0.10
ジブチルヒドロキシトルエン	0.01
塩化ナトリウム	0.80
赤色106号	0.00012
香料	0.26
精製水	バランス

[0032] ・ヘアリンス

	(重量%)
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム(28重量%水溶液)	3.0
セタノール	3.0
プロピレングリコール	3.0
メチルパラベン	0.1
精製水	バランス

[0033] ＜加水分解時間＞

第1剤と第2剤を混合し、マグネチックスターラーにより外観が透明になるまでの時間を加水分解時間とした。

[0034] ＜毛髪へのポリシロキサン収着量＞

毛髪へのポリシロキサン収着量評価には「ICP（誘導結合プラズマ）発光分析装置（堀場製作所，JY238ULTRACE）」を用いた。ポリシロキサン収着量は、灰化／アルカリ溶融／ICP法を用いて測定したケイ素元素の量に基づき、ポリシロキサン（$CH_3SiO_{1.5}$）の量に換算して求めた。

試料0.1gを白金坩堝に採取し、ヒーターで煙が出なくなるまで炭化後、550℃の電気炉に2時間入れ灰化させる。冷却後、残った灰分上にアルカリ融剤（Na_2CO_3：H_3BO_3＝5：2）1gを加え、950℃電気炉30分でアルカリ溶融し、冷却後、6N塩酸4mLで溶解して純水で50mLにメスアップしたものを試料溶液とした。吸収波長251.612nm、積分時間3秒で3回測定し、その平均値から、検量線を使用してケイ素元素量を求めた。毛髪へのポリシロキサン収着量の計算法は次のとおりである（式中、「2.4」はケイ素元素量からメチルポリシロキサン量への換算係数）。

[0035] ポリシロキサン収着量（%）＝〔ケイ素元素量（mg）／毛髪重量（g）〕×0.1×2.4

[0036] ＜ハリ・コシ感及びまとまり感＞

5名の専門パネラーにより、「毛髪のハリ・コシ向上感」、及び「毛髪のまとまり感」について、下記基準に従って評価し、その合計値を示した。

[0037] ・毛髪のハリ・コシ向上感

（未処理毛と比較して、処理毛の方にハリ・コシ感を）

2：感じる

1：やや感じる

0：変わらない

[0038] ・毛髪のまとまり感

（未処理毛と比較して、処理毛の方にまとまり感を）

2：感じる

1：やや感じる

0:変わらない

[0039] [表1]

(重量%)	実施例								比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
第2剤:塩酸*	0.02	0.002	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	0.0002	—	0.00002
リン酸*	—	—	0.33	0.033	0.0033	0.75	—	—	—	3.3	—	—	0.00033	—
硝酸*	—	—	—	—	—	—	0.0049	—	—	—	—	—	—	—
硫酸*	—	—	—	—	—	—	—	0.0045	—	—	—	—	—	—
リンゴ酸*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.75	—	—	—
水酸化ナトリウム	—	—	—	—	—	0.22	—	—	—	—	0.044	—	—	—
イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
第1剤:メチルトリエトキシシラン	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH(第2剤)	2.1	3.1	1.7	2.4	3.3	3	2.9	2.9	1.1	1.1	2.8	4.2	4.5	6.6
pH(混合後)	2.4	3.2	2.4	3.0	3.7	3.0	3.0	3.1	1.5	1.7	3.0	4.1	4.3	6.0
加水分解時間(分)	6	33	10	11	75	15	12	16	3	6	17	290	300	加水分解せず
ポリシロキサン収着量(対毛髪重量%)	1.6	2.0	1.3	2.0	2.0	2.8	1.3	2.2	0.7	0.5	0.2	1.6	1.7	—
ハリコシ感(スコア合計)	8	8	7	8	9	9	8	9	2	0	2	8	7	—
まとまり感(スコア合計)	9	8	7	9	7	10	7	9	1	1	2	6	6	—

*:酸の含有量は、純分としての量を示す

請求の範囲

[1] 次の一般式(1)

$$R^1_p Si(OR^2)_{4-p} \quad (1)$$

〔式中、R^1及びR^2は、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又は炭素数2～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基を示し、p個のR^1及び(4－p)個のR^2は同一でも異なってもよい。pは0～3の整数を示す。〕

で表されるアルコキシシランを含有する第1剤と、酸(カルボン酸を除く)及び水を含有しpH1.5～4である第2剤とからなる毛髪化粧料。

[2] 第1剤と第2剤を合わせた全組成中の水の含有量が、20～95重量%である請求項1記載の毛髪化粧料。

[3] 次の一般式(1)

$$R^1_p Si(OR^2)_{4-p} \quad (1)$$

〔式中、R^1及びR^2は、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又は炭素数2～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基を示し、p個のR^1及び(4－p)個のR^2は同一でも異なってもよい。pは0～3の整数を示す。〕

で表されるアルコキシシラン、酸(カルボン酸を除く)及び水を配合してなり、pH2～4である毛髪化粧料。

[4] 酸が、無機酸である請求項1～3のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[5] 無機酸が、リン酸である請求項4記載の毛髪化粧料。

[6] 緩衝能を有するものである請求項1～5のいずれかに記載の毛髪化粧料。

[7] 請求項1若しくは2記載の第1剤と第2剤とを混合して得られる混合物、又は請求項3記載の毛髪化粧料を毛髪に塗布し、一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解で生成する次の一般式(2)

$$R^1_p Si(OH)_n (OR^2)_{4-p-n} \quad (2)$$

〔式中、R^1、R^2及びpは前記と同じ意味を示し、nは1以上(4－p)以下の整数を示す。p個のR^1及び(4－p－n)個のR^2は同一でも異なってもよい。〕

で表されるシラノール化合物を毛髪に浸透させる毛髪処理方法。

[8] 毛髪化粧料を毛髪に塗布した後、塗布部を加温する、請求項7記載の毛髪処理方

法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/317993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/58(2006.01)i, *A61K8/20*(2006.01)i, *A61K8/23*(2006.01)i, *A61K8/24*(2006.01)i, *A61Q5/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K8/58, A61K8/20, A61K8/23, A61K8/24, A61Q5/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	US 2782790 A (HERMAN I. HERSH), 26 February, 1957 (26.02.57), Full text (Family: none)	1-8
A	WO 2004/012691 A1 (ITN NANOVATION GMBH), 12 February, 2004 (12.02.04), Full text & DE 10233963 A1 & EP 1555990 A1 & JP 2005-535683 A	1-8
A	JP 61-000007 A (REVLON INC.), 06 January, 1986 (06.01.86), Full text & EP 159628 B	1-8

☒ 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 03 October, 2006 (03.10.06)	Date of mailing of the international search report 10 October, 2006 (10.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/317993

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kazuyuki MIYAZAWA et al., "Shinki na Mechanism ni Motozuku Mohatsu no Hari Koshi Kojoyo Treatment -Jinko Cuticle o Keisei suru Jiko Kakyogata Polymer no Design-", J.Soc.Cosmet. Chem.Jpn., 2003, Vol.37, No.4, pp.301-308	1-8

<Concerning the subject of search>

The phrase "acid (excluding a carboxylic acid)" described in claim 1 and the like can include numerous compounds. However, acids other than hydrochloric acid specifically disclosed in the description in the beginning lack the disclosure within the meaning of PCT Article 5, and the requirements of support and clarity by the disclosure of the description are lacking within the meaning of PCT Article 6.

As described above, claims 1-4, 6-8 and description do not satisfy a predetermined requirement to such an extent that a meaningful international search can be made. Therefore, in this International Search Report, a prior art document search was made based on the embodiments specifically described in the description.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１７９９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/58(2006.01)i, A61K8/20(2006.01)i, A61K8/23(2006.01)i, A61K8/24(2006.01)i, A61Q5/00(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.　A61K8/58, A61K8/20, A61K8/23, A61K8/24, A61Q5/00

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
A	US 2782790 A (HERMAN I. HERSH) 1957.02.26, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	WO 2004/012691 A1 (ITN NANOVATION GMBH) 2004.02.12, 全文 & DE 10233963 A1 & EP 1555990 A1 & JP 2005-535683 A	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．１０．２００６	１０．１０．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｃ　３１２７
清野　千秋
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５２

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 61-000007 A (REVLON INC) 1986.01.06, 全文 & EP 159628 B	1-8
A	宮沢　和之　他, 新規なメカニズムに基づく毛髪のハリコシ向上用トリートメントー人工キューティクルを形成する自己架橋型ポリマーのデザインー, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 2003, Vol.37, No.4, pp.301-308	1-8

＜調査の対象について＞

請求の範囲１等に記載された「酸（カルボン酸を除く）」なる文言は、無数の化合物を包含しうるものであるが、当初明細書に具体的に開示された塩酸等以外の酸については、ＰＣＴ５条の意味での開示を欠き、ＰＣＴ６条の意味での明細書の開示による裏付け及び明確性の要件も欠いているといえる。

上述の通り、請求の範囲１～４、６～８及び明細書は有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていないため、この国際調査報告では、明細書に具体的に記載された実施の態様に基づいて先行技術文献調査を行った。