

(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
2018年12月27日(27.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/235890 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/365 (2006.01) *A61Q 5/04* (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/023578

(22) 国際出願日: 2018年6月21日(21.06.2018)

(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 2017-122008 2017年6月22日(22.06.2017) 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: 日比野 琢哉 (HIBINO, Takuya);
〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号
花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務
所(THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA
PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区
日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴
人形町ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR RESHAPING HAIR

(54) 発明の名称: 毛髪変形処理方法

(57) Abstract: A method for reshaping hair which comprises a step for applying a hair reshaping agent, said hair reshaping agent comprising either a single composition containing components (A) to (C) or a plurality of compositions including a composition containing components (A) and (C) and a composition containing components (B) and (C), to the hair, wherein, in the compositions containing component (B) constituting the hair reshaping agent, a part or all of component (B) exists in a non-dissolved state. (A): glyoxylic acid, etc. (B): a phenol compound having an electron-donating group at one or more sites at the meta position and a hydrogen atom at the ortho- and/or para-positions. (C): water.

(57) 要約: 成分(A)~(C)を含有する単一の組成物、又は成分(A)及び(C)を含有する組成物と成分(B)及び(C)を含有する組成物とを含む複数の組成物から構成される毛髪変形処理剤を毛髪に適用する工程を含む毛髪変形処理方法であって、当該毛髪変形処理剤を構成する組成物のうち成分(B)を含有する組成物において、成分(B)の全部又は一部が非溶解状態で存在する毛髪変形処理方法。(A): グリオキシル酸等 (B): メタ位の少なくとも1ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の少なくとも一ヶ所が水素原子であるフェノール化合物 (C): 水

WO 2018/235890 A1

明 細 書

発明の名称：毛髪変形処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、毛髪を半永久的ないし永久的に変形させることができる毛髪変形処理方法に関する。

背景技術

[0002] 毛髪を半永久的ないし永久的に変形するための方法として、パーマネントウェーブのように還元剤を用いる方法や、アルカリリラクサーに代表されるpH12～14の強アルカリ性処理剤を用いる方法がある。しかし、これらの方法は毛髪への負荷が大きく、毛髪にダメージが残りやすいことがよく知られている。

[0003] そこで、毛髪へのダメージが少なく、半永久的ないし永久的に、直毛形状、ウェーブ形状カール形状を付与することができ、更にはその後に別の形状への再変形も可能な毛髪処理方法として、グリオキシル酸とフェノール化合物類を用いた酸性条件での毛髪変形処理方法が提案されている（特許文献1～3）。

[0004] （特許文献1）特開2016-108319号公報
 （特許文献2）特開2016-108320号公報
 （特許文献3）特開2016-108321号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、成分(A)、(B)及び(C)を含有する単一の組成物、又は成分(A)及び(C)を含有する組成物と成分(B)及び(C)を含有する組成物とを含む複数の組成物から構成される毛髪変形処理剤を毛髪に適用する工程を含む毛髪変形処理方法であって、当該毛髪変形処理剤を構成する組成物のうち成分(B)を含有する組成物において、成分(B)の全部又は一部が非溶解状態で存在する毛髪変形処理方法を提供するものである。

(A)：グリオキシル酸、グリオキシル酸水和物、グリオキシル酸塩、及びグ

リオキシルアミドから選ばれる１種又は２種以上の化合物

(B)：メタ位の少なくとも１ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の少なくとも一か所が水素原子であるフェノール化合物（ただし、メタ位の電子供与基は隣接する炭素原子と共に水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成してもよい）

(C)：水

発明の詳細な説明

[0006] 多様なヘアスタイルに対応するためには、しばしば毛髪的大幅な変形が求められることがある。それを達成するためには、長時間又は高温での処理が必要となるが、このような過酷な条件でパーマネントウェーブ処理やアルカリリラクサー処理を行うと、毛髪のハリコシが失われることが知られている。また、特許文献１～３には処理条件による形状付与効果やハリコシへの影響に関する記述はない。

[0007] したがって本発明は、毛髪へのダメージが少なく、また毛髪のハリコシを損なうことなくあるいは向上させ、効率よく毛髪に対し半永久的ないし永久的な変形を行うことができる毛髪変形処理方法に関する。

[0008] 本発明者らは、グリオキシル酸とフェノール化合物類を用いた毛髪変形処理において、フェノール化合物類を溶媒に溶解していない状態で含有する組成物、例えばフェノール化合物類をスラリー状態で含有する組成物を構成要素とする毛髪変形処理剤を使用することによって、毛髪のハリコシを損なうことなくあるいは向上させ、変形処理が可能となることを見だし、本発明を完成した。

[0009] 本発明の毛髪変形処理方法は、人体に対する安全性が高く、髪のダメージやハリコシを損なうことなくあるいは向上させ、毛髪の形状を半永久的ないし永久的に変形することができ、この毛髪変形はシャンプー等で洗っても崩れない。また、一度施術すれば、再度毛髪処理剤を毛髪に浸透させる必要がなく、熱を与えるだけで、毛髪を自在に繰り返し半永久的でないし永久的に変形させることもできる。更に、熱により任意に繰り返し変形した毛髪も毛髪

形状の耐洗髪性が高く、シャンプーや水等によって形が崩れることがない。

[0010] 本発明において、「半永久的ないし永久的な毛髪変形」とは、耐洗髪性に極めて優れ、シャンプーを繰り返しても毛髪の形状が変わらないことをいう。具体的には、変形させた毛髪をシャンプーで洗浄し、十分に水で洗い流した後、自然乾燥させた場合、シャンプー前後で毛髪の形状が維持されていることをいう。なお、毛髪の形状が維持されるとは、例えばウェーブ形状の髪であればシャンプー前後でウェーブの数が実質的に変わらない、ストレート形状の髪であれば、シャンプーによってウェーブや縮れ毛が実質的に生じないことをいう。

本発明において、「毛髪変形」とは、毛髪内のタンパク質のS-S結合の切断及び再結合によらない変形であって、直毛状の毛髪をカール等に変形することのほか、ウェーブやカール等の変形を付与した毛髪や天然の縮れ毛等を直毛状に変形することを含む。

[0011] 本発明で用いる毛髪変形処理剤には、単一の組成物から構成される一剤式毛髪変形処理剤、二剤式等の複数の組成物から構成される多剤式毛髪変形処理剤のいずれの形態も包含される。また、多剤式毛髪変形処理剤は、第1剤と第2剤等とを混合して毛髪に適用する単回適用型、第1剤、第2剤等により順次毛髪に適用する逐次適用型に分類される。

本発明において、「毛髪変形処理剤の全組成」とは、一剤式毛髪変形処理剤の場合は一剤式毛髪変形処理剤を構成する単一の組成物の組成をいい、単回適用型の多剤式毛髪変形処理剤の場合には多剤式毛髪変形処理剤を構成する全ての組成物を、各成分相互の比率が本発明で意図した範囲となるような量比で、毛髪適用前に混合してなる混合物の組成をいう。また、実際には混合されない逐次適用型の多剤式毛髪変形処理剤の場合にも、多剤式毛髪変形処理剤を構成する全ての組成物を、各成分相互の比率が本発明で意図した範囲となるような量比で、仮想的に混合した場合の混合物の組成を「毛髪変形処理剤の全組成」というものとする。

[0012] 〔成分(A)：グリオキシル酸、グリオキシル酸水和物、グリオキシル酸塩又は

グリオキシルアミド]

成分(A)には、グリオキシル酸のほか、グリオキシル酸の水和物、グリオキシル酸の塩、及びグリオキシルアミドが含まれる。グリオキシル酸の水和物としては、グリオキシル酸一水和物が挙げられる。グリオキシル酸の塩としては、グリオキシル酸アルカリ金属塩、グリオキシル酸アルカリ土類金属塩が挙げられ、アルカリ金属塩としては、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられ、アルカリ土類金属塩としては、マグネシウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。グリオキシルアミドとしてはN-グリオキシロイルカルボシステイン、N-グリオキシロイルケラチンアミノ酸等が挙げられる。

[0013] 本発明で用いる毛髪変形処理剤中における成分(A)の含有量は、処理後の毛髪形状の変化をより顕著にし、その毛髪形状の耐洗髪性をより一層優れたものとし、加熱による毛髪形状の半永久的な再変形時の形状の変化をより顕著にし、再変形後の毛髪形状の耐洗髪性も一層優れたものとする観点から、毛髪変形処理剤の全組成を基準として、グリオキシル酸換算で、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは2.0質量%以上、更に好ましくは2.5質量%以上、更に好ましくは3.0質量%以上であり、また、上述の観点に加え、皮膚への刺激を抑制する観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは12質量%以下である。

[0014] [成分(B)：特定構造のフェノール化合物]

成分(B)は、メタ位の少なくとも1ヶ所、好ましくは2ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の少なくとも一か所が水素原子であるフェノール化合物である。なお、該フェノール化合物のメタ位の電子供与基は隣接する炭素原子と共にベンゼン環を形成してもよく、該ベンゼン環は更に水酸基が置換していてもよい。毛髪内への浸透性の観点から、成分(B)の分子量は100以上が好ましく、110以上がより好ましく、かつ1000以下が好ましく、700以下がより好ましく、500以下が更に好ましい。成分(B)のフェノール化合物とし

ては、例えば、次の成分(B1)、(B2)及び(B3)が挙げられる。

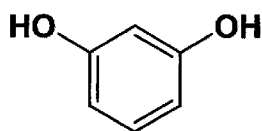
[0015] (B1)レゾルシン

(B2)一般式(1)で表される化合物

(B3)一般式(2)で表される化合物

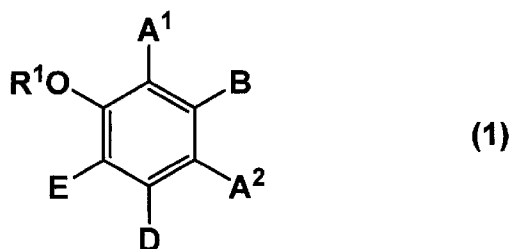
[0016] 成分(B1)は次の式で表されるレゾルシンである。

[0017] [化1]



[0018] 成分(B2)は、次の一般式(1)で表される化合物である。

[0019] [化2]



[0020] [式中、

R¹は、水素原子又はメチル基を示し、

A¹及びA²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基若しくはアリールアルケニル基、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基若しくはアルケニルオキシ基、ハロゲン原子又は-CO-R² (R²は炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基若しくはアリールアルケニル基又は置換基を有してもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基)を示し、

Bは、水素原子、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基若しくは

はアリールアルケニル基、 $-\text{OR}^3$ 又は $-\text{COOR}^3$ (R^3 は水素原子又は炭素数 1～6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基) を示し、

D は、水素原子、水酸基、メチル基又は炭素数 1～12 の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基若しくはアルケニルオキシ基を示し、

E は、水素原子、水酸基、炭素数 1～6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数 1～6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基若しくはアルケニルオキシ基を示す。

ただし、 A^1 、 A^2 、B 及び E のうち 2 個又は 3 個は水素原子であり、残りの基はスルホ基を含むものではない。また、D が水素原子又はメチル基である場合には、 A^1 と B、又は A^2 と B が、これらに隣接する 2 つの炭素原子と共に、水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成する。]

[0021] 一般式(1)において、アラルキル基、アリールアルケニル基又は芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基としては、水酸基、炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基が挙げられる。また、アラルキル基、アリールアルケニル基、芳香族炭化水素基の炭素数は、置換基の炭素原子の数を含んだ総炭素数を指す。

[0022] R^3 及び E における炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

[0023] A^1 、 A^2 、E における炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基又はアルケニルオキシ基としては、上記炭素数 1～6 のアルキル基又はアルケニル基に酸素原子が結合した基が挙げられる。

[0024] A^1 、 A^2 、 R^2 、B における炭素数 1～12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基としては、例えば前記炭素数 1～6 のアルキル基又はアルケニル基のほか、*n*-ヘプチル基、2,4-ジメチルペンチル基、1-*n*-プロピルブチル

基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、1-メチルノニル基、*n*-デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-イソプロピル-5-メチルヘキシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、デセニル基等が挙げられる。

[0025] Dにおける炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基又はアルケニルオキシ基としては、上記炭素数1～12のアルキル基又はアルケニル基に酸素原子が結合した基が挙げられる。

[0026] A¹、A²、R²、Bにおける置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基又はアリールアルケニル基としては、ベンジル基、ヒドロキシベンジル基、ジヒドロキシベンジル基、フェニルエチル基、フェニルエテニル基、ヒドロキシフェニルエチル基、ジヒドロキシフェニルエチル基、ヒドロキシフェニルエテニル基、ジヒドロキシフェニルエテニル基、フェニルプロピル基、フェニルプロペニル基、フェニルブチル基、フェニルブテニル基、フェニルペンチル基、フェニルペンテニル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘキセニル基等が挙げられる。

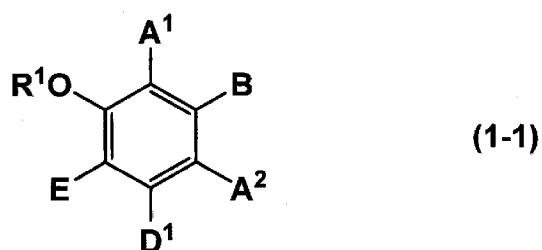
[0027] R²における置換基を有してもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、トリヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基等が挙げられる。

[0028] A¹、A²におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

[0029] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、以下の一般式(1-1)で表されるレゾルシン誘導体、一般式(1-2)で表されるベンゾフェノン誘導体、及び一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で表されるナフトール誘導体が挙げられる。

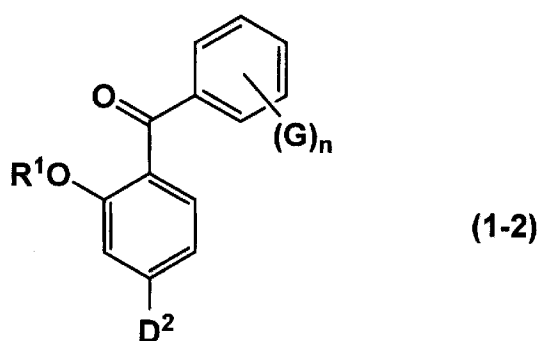
[0030]

[化3]



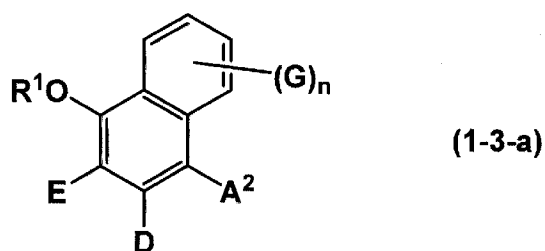
[0031] [式中、 R^1 、 A^1 、 A^2 、 B 及び E は前記と同じ意味を示し、 D^1 は水酸基又はメトキシ基を示す。]

[0032] [化4]



[0033] [式中、 R^1 は前記と同じ意味を示し、 D^2 は水酸基又は炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基を示し、 G は水酸基、炭素数 1 ～ 6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を示し、 n は 0 から 2 の整数を示す。]

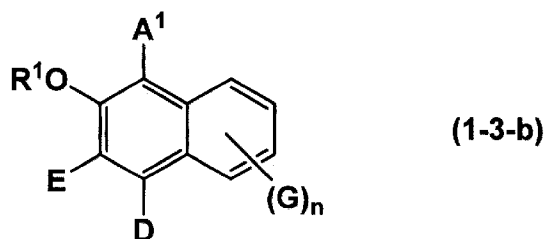
[0034] [化5]



[0035] [式中、 R^1 、 A^2 、 E 、 D 、 G 及び n は前記と同じ意味を示す。]

[0036]

[化6]

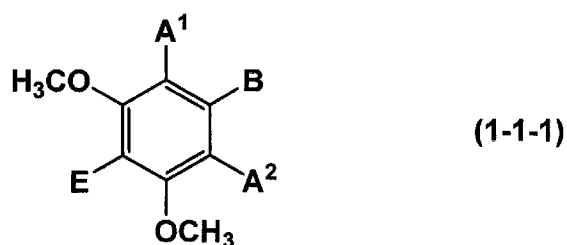


[0037] [式中、 R^1 、 A^1 、 E 、 D 、 G 及び n は前記と同じ意味を示す。]

[0038] 一般式(1-1)で表される化合物としては、以下の(1-1-1)～(1-1-3)の化合物が好ましい。

[0039] (1-1-1) 以下の一般式(1-1-1)で表される m -ジメトキシベンゼン誘導体

[0040] [化7]



[0041] [式中、 A^1 、 A^2 、 B 及び E は前記と同じ意味を示す。]

[0042] A^1 及び A^2 としては、水素原子、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

B としては、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～10のアリールアルケニル基、水酸基が好ましく、水素原子、置換基を有してもよい炭素数7～10のアリールアルケニル基、水酸基がより好ましい。

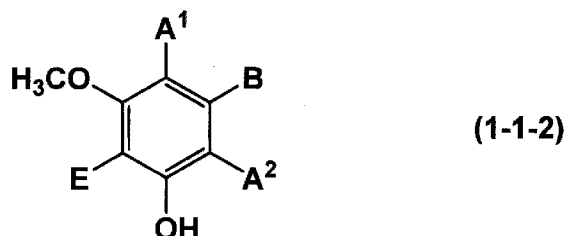
E としては、水素原子、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0043] (1-1-1)に該当する化合物としては、例えば、1,3-ジメトキシベンゼン、3,5-ジメトキシフェノール、2,6-ジメトキシフェノール、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)-1,3-ジメトキシベンゼン（慣用名：プテロスチルベン（pterost

ilbene)) 等が挙げられる。

[0044] (1-1-2) 以下の一般式(1-1-2)で表されるm-メトキシフェノール誘導体

[0045] [化8]



[0046] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0047] A¹及びA²としては、水素原子、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基又はアリールアルケニル基が好ましく、水素原子、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数7～10のアリールアルケニル基が好ましい。

Bとしては、水素原子、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基又はアリールアルケニル基、 $-OR^3$ (R³は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基) が好ましく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～10のアリールアルケニル基、水酸基がより好ましく、水素原子、置換基を有してもよい炭素数7～10のアリールアルケニル基、水酸基が更に好ましい。

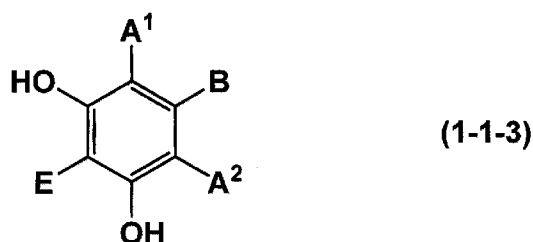
Eは水素原子、水酸基、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基又はアルケニルオキシ基が好ましく、水素原子、水酸基が好ましい。

[0048] (1-1-2)に該当する化合物としては、例えば、3-メトキシフェノール、5-メトキシレゾルシン、3-メトキシベンゼン-1,2-ジオール、4-ブチル-3-メトキシフェノール、3-メトキシ-4-(1-フェニルエチル)フェノール、5-(4-ヒドロキシフェニルエテニル)-1-ヒドロキシ-3-メトキシベンゼン (慣用名：ピノス

チルベン (Pinostilbene)) 等が挙げられる。

[0049] (1-1-3) 以下の一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体

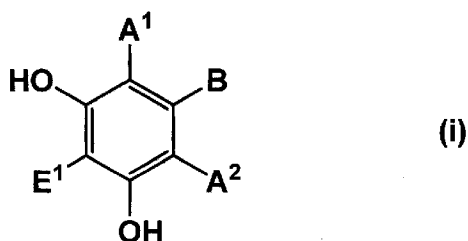
[0050] [化9]



[0051] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0052] 一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体としては、以下の一般式(i)又は(ii)で表されるものが挙げられる。

[0053] [化10]



[0054] [式中、A¹、A²及びBは前記と同じ意味を示し、E¹は水酸基、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基又は炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基若しくはアルケニルオキシ基を示す。]

[0055] A¹及びA²としては、水素原子、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

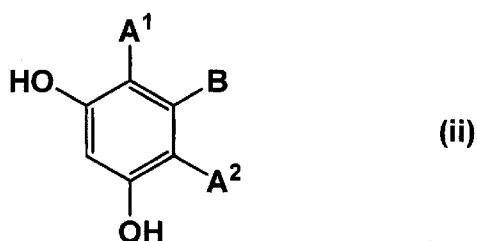
Bとしては、水素原子、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基又はアリールアルケニル基、 $-OR^3$ (R^3 は水素原子又は炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基) が好ましい。

E¹としては、水酸基、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基又はアルケニル

オキシ基が好ましい。

- [0056] 一般式(i)で表されるレゾルシン誘導体としては、2-メチルレゾルシン、2-エチルレゾルシン、2-プロピルレゾルシン等の2-アルキルレゾルシン；
 ピロガロール；
 2-メトキシレゾルシン等の2-アルコキシレゾルシン；
 没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸ブチル等の没食子酸エステル；
 5-(フェニルエテニル)2-イソプロピルレゾルシン等が挙げられる。

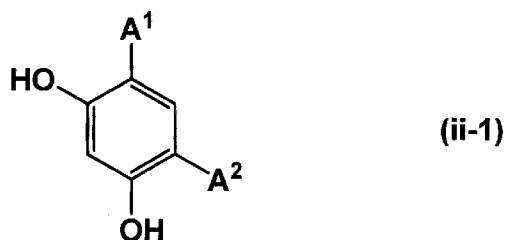
[0057] [化11]



[0058] [式中、A¹、A²及びBは前記と同じ意味を示す。]

[0059] 一般式(ii)で表されるレゾルシン誘導体としては、更に一般式(ii-1)又は(ii-2)で表されるレゾルシン誘導体が好ましい。

[0060] [化12]



[0061] [式中、A¹及びA²は前記と同じ意味を示す。]

[0062] 一般式(ii-1)で表されるレゾルシン誘導体としては、4-メチルレゾルシン、4-エチルレゾルシン、4-プロピルレゾルシン、4-イソプロピルレゾルシン、4-ブチルレゾルシン（慣用名：ルシノール（Rucinol））、4-イソブチルレゾルシン、4-sec-ブチルレゾルシン、4-tert-ブチルレゾルシン、4-ペンチル

レゾルシン、4-イソペンチルレゾルシン、4-sec-ペンチルレゾルシン、4-tert-ペンチルレゾルシン、4-ネオペンチルレゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン、4-イソヘキシルレゾルシン、4-ヘプチルレゾルシン、4-オクチルレゾルシン、4-(2-エチルヘキシル)レゾルシン、4-ノニルレゾルシン、4-デシルレゾルシン、4-ウンデシルレゾルシン、4-ドデシルレゾルシン等の4-アルキルレゾルシン；

4-ビニルレゾルシン、4-アリルレゾルシン、4-ブテニルレゾルシン、4-ヘキセニルレゾルシン、4-デセニルレゾルシン等の4-アルケニルレゾルシン；

4-ベンジルレゾルシン、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン（慣用名：シムホワイト377（Symwhite 377））、4-フラニルエチルレゾルシン、4-テトラヒドロピラニルレゾルシン、4-(2-フェニルエチル)レゾルシン、4-(3-フェニルプロピル)レゾルシン等の4-アラルキルレゾルシン；

4-(4-ヒドロキシベンジル)レゾルシン、4-(2,4-ジヒドロキシベンジル)レゾルシン、4-(4-ヒドロキシフェニルエチル)レゾルシン、4-(2,4-ジヒドロキシフェニルエチル)レゾルシン等の4-ヒドロキシアラルキルレゾルシン；

4-(1-フェニルエテニル)レゾルシン、4-(3-フェニルプロペニル)レゾルシン等の4-アリールアルケニルレゾルシン；

4-(4-ヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン、4-(2,4-ジヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン等の4-ヒドロキシアリールアルケニルレゾルシン；

4-(1-メチルナフチル)レゾルシン；

4-メトキシレゾルシン、4-エトキシレゾルシン、4-イソプロポキシレゾルシン、4-プロポキシレゾルシン、4-ブトキシレゾルシン、4-sec-ブトキシレゾルシン、4-tert-ブトキシレゾルシン、4-ペントキシレゾルシン等の4-アルコキシレゾルシン；

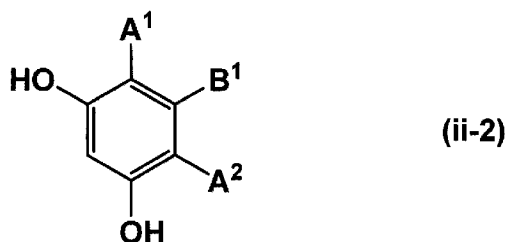
4-クロロレゾルシン、4-ブロモレゾルシン等のハロゲン化レゾルシン；

4-アセチルレゾルシン、4-プロパノイルレゾルシン、4-ブタノイルレゾルシン、4-ペンタノイルレゾルシン、4-ヘキサノイルレゾルシン等の4-アルカノイルレゾルシン；

4-フェニルエタノイルレゾルシン、4-フェニルプロパノイルレゾルシン、4-フェニルブタノイルレゾルシン、4-フェニルペンタノイルレゾルシン、4-フェニルヘキサノイルレゾルシン、3-(ヒドロキシフェニル)-1-(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロペン-1-オン（慣用名：イソリキリチゲニン（Isoliquiritigenin））等の4-アリールアルカノイルレゾルシン等が挙げられる。

[0063] これらの中では、毛髪内で形成する成分(A)と成分(B)との縮合物により、処理後の毛髪形状の変化をより顕著にし、毛髪形状の耐洗髪性をより一層優れたものとし、加熱による毛髪形状の半永久的な再変形時の形状の変化をより顕著にし、再変形後の毛髪形状の耐洗髪性も一層優れたものとする観点から、4-アルキルレゾルシン、4-アラルキルレゾルシン、4-ハロゲン化レゾルシンから選ばれる1種又は2種以上が好ましく、4-ヘキシルレゾルシン、ルシノール、シムホワイト、4-クロロレゾルシンから選ばれる1種又は2種以上がより好ましい。

[0064] [化13]

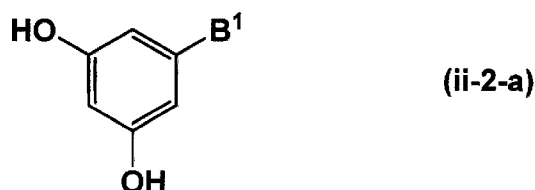


[0065] [式中、A¹及びA²は前記と同じ意味を示し、B¹は炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数7～12の置換基を有してもよいアラルキル基若しくはアリールアルケニル基、-OR³又は-COOR³（R³は水素原子又は炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基）を示す。]

[0066] 一般式(ii-2)で表されるレゾルシン誘導体としては、更に一般式(ii-2-a)又は(ii-2-b)で表されるレゾルシン誘導体が好ましい。

[0067]

[化14]



[0068] [式中、B¹は、前記と同じ意味を示す。]

[0069] 一般式(ii-2-a)で表されるレゾルシン誘導体としては、5-メチルレゾルシン、5-エチルレゾルシン、5-プロピルレゾルシン、5-イソプロピルレゾルシン、5-ブチルレゾルシン、5-イソブチルレゾルシン、5-sec-ブチルレゾルシン、5-tert-ブチルレゾルシン、5-ペンチルレゾルシン（慣用名：オリベトール (Olivetol) ）、5-イソペンチルレゾルシン、5-ネオペンチルレゾルシン、5-ヘキシルレゾルシン、5-イソヘキシルレゾルシン、5-ヘプチルレゾルシン、5-オクチルレゾルシン、5-(2-エチルヘキシル)レゾルシン、5-ノニルレゾルシン、5-デシルレゾルシン、5-ウンデシルレゾルシン、5-ドデシルレゾルシン等の5-アルキルレゾルシン；

5-ビニルレゾルシン、5-アリルレゾルシン、5-ブテニルレゾルシン、5-ヘキセニルレゾルシン、5-デセニルレゾルシン等の5-アルケニルレゾルシン；

フロログルシノール；

5-エトキシベンゼン-1,3-ジオール、5-プロポキシベンゼン-1,3-ジオール、5-ブトキシベンゼン-1,3-ジオール等の5-アルコキシベンゼン-1,3-ジオール；

3,5-ジヒドロキシ安息香酸；

3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル、3,5-ジヒドロキシ安息香酸エチル、3,5-ジヒドロキシ安息香酸プロピル、3,5-ジヒドロキシ安息香酸ブチル、3,5-ジヒドロキシ安息香酸ペンチル、3,5-ジヒドロキシ安息香酸ヘキシル等の3,5-ジヒドロキシ安息香酸エステル；

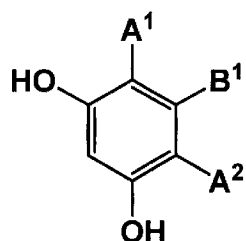
5-ベンジルレゾルシン、5-(1-フェニルエチル)レゾルシン、5-(2-フェニルエチル)レゾルシン、5-(フェニルプロピル)レゾルシン等の5-アラルキルレゾルシン；

5-(4-ヒドロキシベンジル)レゾルシン、5-(2,4-ジヒドロキシベンジル)レゾルシン5-(ヒドロキシフェニルエチル)レゾルシン（慣用名：ジヒドロレスベラトール（Dihydro-resveratrol））、5-(2,4-ジヒドロキシフェニルエチル)レゾルシン、等の5-ヒドロキシアラルキルレゾルシン；

5-(フェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：ピノシルビン（Pinosylvin））5-(フェニルプロペニル)レゾルシン等の5-アリーラルケニルレゾルシン；

5-(4-ヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：レスベラトロール（Resveratrol））、5-(4-メトキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：4-メトキシレスベラトロール（4-MethoxyResveratrol））、5-(2,4-ジヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：オキシレスベラトロール（Oxyresveratrol））、5-(2-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：グネツクレイストールD（Gnetucleistol D））、5-(3,4-ジメトキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：グネツクレイストールE（Gnetucleistol E））、5-(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：ラポンチゲニン（Rhapontigenin））、5-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：イソラポンチゲニン（Isorhapontigenin））、5-(ジヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：ピセアタンノール（Piceatannol））等の5-ヒドロキシアリーラルケニルレゾルシン等が挙げられる。

[0070] [化15]



(ii-2-b)

[0071] [式中、A¹、A²及びB¹は前記と同じ意味を示す。]

[0072] A¹及びA²としては、水素原子、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はアルケニルオキシ基

が好ましい。

- [0073] 一般式(ii-2-b)で表されるレゾルシン誘導体としては、2-メチルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-エチルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-プロピルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-ブチルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-ヘキシルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-オクチルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-ドデシルベンゼン-1,3,5-トリオール等の2-アルキルベンゼン-1,3,5-トリオール；
- 2-ベンジルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-(フェニルエチル)ベンゼン-1,3,5-トリオール、2-(フェニルプロピル)ベンゼン-1,3,5-トリオール等の2-アラールキル-1,3,5-トリオール；
- 2-アセチルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-プロパノイルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-ブタノイルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-フェニルエタノイルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-ヒドロキシフェニル-1-(ベンゼン-2,4,6-トリオール)エタン-1-オン、3-ヒドロキシフェニル-1-(ベンゼン-2,4,6-トリオール)プロパン-1-オン（慣用名：フロレチン（Phloretin））、4-ヒドロキシフェニル-1-(ベンゼン-2,4,6-トリオール)ブタン-1-オン、2-ベンゾイルベンゼン-1,3,5-トリオール、2-(ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン-1,3,5-トリオール、2-(3,5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン-1,3,5-トリオール、2-(2,4-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン-1,3,5-トリオール等の2,4,6-トリヒドロキシフェニルアラールキルケトン；
- 3,5-ジヒドロキシ-2-メチル安息香酸、3,5-ジヒドロキシ-2-メチル安息香酸メチル、3,5-ジヒドロキシ-2-エチル安息香酸、3,5-ジヒドロキシ-2-エチル安息香酸メチル、3,5-ジヒドロキシ-2-プロピル安息香酸、3,5-ジヒドロキシ-2-プロピル安息香酸メチル、3,5-ジヒドロキシ-2-ブチル安息香酸、3,5-ジヒドロキシ-2-ブチル安息香酸メチル等の3,5-ジヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。

- [0074] 一般式(1-2)で表されるベンゾフェノン誘導体としては、4-ベンゾイルレゾルシン（慣用名：ベンゾフェノン-1（Benzophenone-1））、4-(ヒドロキシベ

ンゾイル)レゾルシン、4-(ジヒドロキシベンゾイル)レゾルシン、4-(2,4-ジヒドロキシベンゾイル)レゾルシン (慣用名: ベンゾフェノン-2 (Benzophenone-2))、4-(メチルベンゾイル)レゾルシン、4-(エチルベンゾイル)レゾルシン、4-(ジメチルベンゾイル)レゾルシン、4-(ジエチルベンゾイル)レゾルシン、4-ナフトイルレゾルシン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (慣用名: ベンゾフェノン-3 (Benzophenone-3))、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン (慣用名: ベンゾフェノン-6 (Benzophenone-6))、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (慣用名: ベンゾフェノン-8 (Benzophenone-8))、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン (慣用名: ベンゾフェノン-10 (Benzophenone-10))、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン (慣用名: ベンゾフェノン-12 (Benzophenone-12)) 等が挙げられる。

[0075] 一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で示されるナフトール誘導体としては、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)中、 R^1 が水素原子又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルケニルであるものが好ましく、水素原子であるものがより好ましい。

また、 A^1 及び A^2 が水素原子、水酸基、炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であるものが好ましく、水素原子又は水酸基であるものがより好ましい。

また、 D が水素原子、水酸基、炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であるものが好ましい。

また、 E が水素原子、水酸基又は炭素数1～4のアルキル基若しくは炭素数1～4のアルコキシ基であるものが好ましい。

[0076] このような化合物としては、1-ナフトール、2-ナフトール、3-メチルナフトレン-1-オール、ナフトレン-1,4-ジオール、ナフトレン-1,5-ジオール、ナフトレン-1,8-ジオール等が挙げられる。

[0077] 一般式(1)で表される化合物の中でも、一般式(1-1-1)で表される m -ジメトキシベンゼン誘導体、一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体、一般式(1-2)で表されるベンゾフェノン誘導体、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で表される

ナフトール誘導体が好ましい。更に、2-メチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、4-アルキルレゾルシン、4-アラルキルレゾルシン、4-アシル化レゾルシン、5-アルキルレゾルシン、5-アラルキルレゾルシン、5-ヒドロキシアリーールアルケニルレゾルシン、2,4,6-トリヒドロキシフェニルアラルキルケトン、没食子酸及び没食子酸エステルが好ましい。更に、4-ブチルレゾルシン（慣用名：ルシノール（Rucinol））、4-ヘキシルレゾルシン、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン（慣用名：シムホワイト377（Symwhite377））、4-フランニルエチルレゾルシン、4-テトラヒドロピラニルレゾルシン、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：レスベラトロール（resveratrol））、3-ヒドロキシフェニル-1-(ベンゼン-2,4,6-トリオール)プロパン-1-オン（慣用名：フロレチン（Phloretin））、4-(2,4-ジヒドロキシベンゾイル)レゾルシン（慣用名：ベンゾフェノン-2（Benzophenone-2））、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)-1,3-ジメトキシベンゼン（慣用名：プテロスチルベン（Pterostilbene））、1-ナフトールが好ましい。更に、2-メチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、1-ナフトール、4-n-ブチルレゾルシン、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン、3-ヒドロキシフェニル-1-(ベンゼン-2,4,6-トリオール)プロパン-1-オン、4-(2,4-ジヒドロキシベンゾイル)レゾルシンが好ましい。

[0078] また、一般式(1)で表される化合物の中でも、毛髪内で形成する成分(A)と成分(B)との縮合物により、処理後の毛髪形状の変化をより顕著にするとともに、化学処理によって損傷を受けた毛髪の損傷修復性（リラクサー、パーマ、ヘアカラー、ヘアブリーチ等の化学処理によって損傷を受けた毛髪の損傷を修復すること）を向上させる観点から、一般式(1-1-1)で表されるm-ジメトキシベンゼン誘導体、一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体、一般式(1-2)で表されるベンゾフェノン誘導体、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で表されるナフトール誘導体から選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

更に、2-アルキルレゾルシン、4-アルキルレゾルシン、4-アラルキルレゾルシン、4-ハロゲン化レゾルシン、5-ヒドロキシアリーールアルケニルレゾル

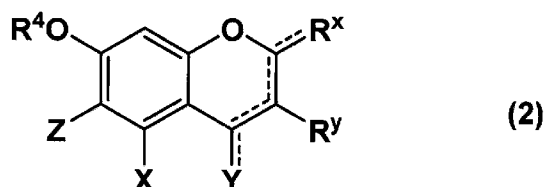
シン、2,4,6-トリヒドロキシフェニルアラルキルケトン、ベンゾフェノン誘導体、ナフトール、4-アシル化レゾルシン、5-アルキルレゾルシン、5-アラルキルレゾルシン、没食子酸及び没食子酸エステルから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

更に、2-メチルレゾルシン、4-ブチルレゾルシン（慣用名：ルシノール（Rucinol））、4-ヘキシルレゾルシン、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン（慣用名：シムホワイト377（Symwhite377））、4-クロロレゾルシン、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：レスベラトロール（resveratrol））、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)-1,3-ジメトキシベンゼン（慣用名：プテロスチルベン（Pterostilbene））、3-ヒドロキシフェニル-1-(ベンゼン-2,4,6-トリオール)プロパン-1-オン（慣用名：フロレチン（Phloretin））、4-(2,4-ジヒドロキシベンゾイル)レゾルシン（慣用名：ベンゾフェノン-2（Benzophenone-2））、1-ナフトールから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

[0079] 一般式(1)で表される化合物の分子量は、120以上が好ましく、また、毛髪内部への浸透性を向上させる観点から、1000以下、更には500以下、更には300以下が好ましい。

[0080] 成分(B3)は、次の一般式(2)で表される化合物である。

[0081] [化16]



[0082] [式中、

R⁴は、水素原子又はメチル基を示し、

Xは、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、

Yは、水素原子、酸素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、

Zは、水素原子又は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若し

くはアルケニル基を示し、

R^x は、水素原子、酸素原子、水酸基、メトキシ基、又は水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよく1,3-ジオキサランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基を示し、

R^y は、水素原子、水酸基、メトキシ基、若しくは水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよく1,3-ジオキサランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基、又は水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよいアリールカルボニルオキシ基若しくはアラルキルカルボニルオキシ基を示し、

破線は2重結合であってもよいことを示す。

ただし、 R^x 又は Y に隣接する破線及び実線は、 R^x 又は Y が酸素原子である場合のみ2重結合を示し、それ以外の場合には単結合を示す。

また、 Z が炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^x 又は R^y が o, p -ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであり、それ以外の場合には水素原子である。]

[0083] Z における炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 sec -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等が挙げられる。

[0084] R^x 又は R^y における芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。1,3-ジオキサランとの縮合環を形成した芳香族炭化水素基としては、1,3-ベンゾジオキサール-5-イル基等が挙げられる。

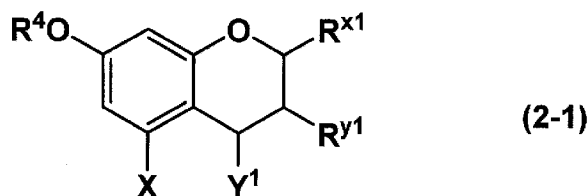
[0085] R^y におけるアリールカルボニルオキシ基としては、ベンゾイルオキシ基等が挙げられ、アラルキルカルボニルオキシ基としては、ベンジルカルボニルオキシ基、フェニルエチルカルボニルオキシ基、フェニルプロピルカルボニルオキシ基、フェニルブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0086] 一般式(2)で表される化合物として、具体的には以下の(2-1)～(2-5)が挙げ

られる。

[0087] (2-1) 以下の一般式(2-1)で表されるフラバノール (flavanol) 類

[0088] [化17]



[0089] [式中、

R⁴及びXは、前記と同じ意味を示し、

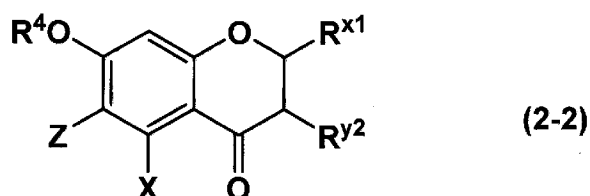
Y¹は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、

R^{x1}は、水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよく1,3-ジオキソランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基を示し、

R^{y1}は、水素原子、水酸基、メトキシ基、若しくは水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよく1,3-ジオキソランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基、又は水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよいアリールカルボニルオキシ基若しくはアラルキルカルボニルオキシ基を示す。]

[0090] (2-2) 以下の一般式(2-2)で表されるフラバノン (flavanone) 類又はフラバノール (Flavanonol) 類

[0091] [化18]



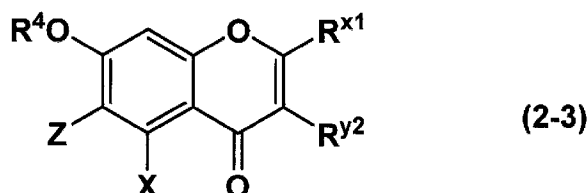
[0092] [式中、R⁴、X、Z及びR^{x1}は、前記と同じ意味を示し、R^{y2}は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示す。

ただし、Zが炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、R^{x1}がo,p-ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであ

り、それ以外の場合には水素原子である。]

[0093] (2-3) 以下の一般式(2-3)で表されるフラボン (Flavone) 類又はフラボノール (Flavonol) 類

[0094] [化19]

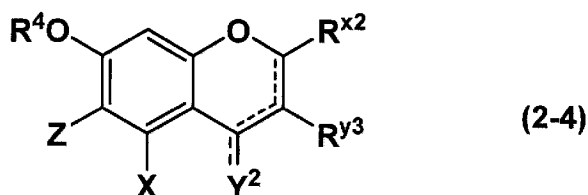


[0095] [式中、 R^4 、 X 、 Z 、 R^{x1} 及び R^{y2} は前記と同じ意味を示す。

ただし、 Z が炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^{x1} が o, p -ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであり、それ以外の場合には水素原子である。]

[0096] (2-4) 以下の一般式(2-4)で表されるイソフラボン類又はイソフラバン類

[0097] [化20]



[0098] [式中、

R^4 、 X 、 Z 及び破線は、前記と同じ意味を示し、

Y^2 は、水素原子又は酸素原子を示し、

R^{x2} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、

R^{y3} は、水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよく1,3-ジオキサランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基を示す。

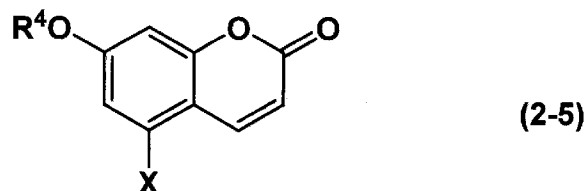
ただし、 Y^2 に隣接する破線及び実線は、 Y^2 が酸素原子である場合のみ2重結合を示し、それ以外の場合には単結合を示す。

また、 Z が炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^{y3} が o, p -ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであり

、それ以外の場合には水素原子である。]

[0099] (2-5) 以下の一般式(2-5)で表されるクマリン類

[0100] [化21]

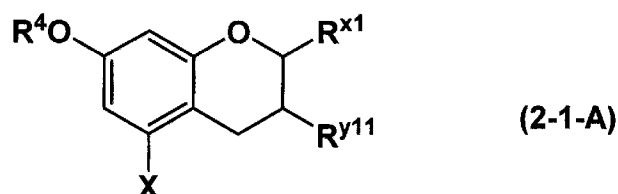


[0101] [式中、 R^4 及びXは、前記と同じ意味を示す]

[0102] (2-1)の化合物としては、以下の(2-1-A)～(2-1-C)が好ましい。

[0103] (2-1-A) 以下の一般式(2-1-A)で表されるフラバン-3-オール (Flavan-3-ol) 類

[0104] [化22]



[0105] [式中、 R^4 、X及び R^{x1} は前記と同じ意味を示し、 R^{y11} は、水酸基、メトキシ基、若しくは水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよい1,3-ジオキソランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基、又は水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよいアリールカルボニルオキシ基若しくはアラルキルカルボニルオキシ基を示す。]

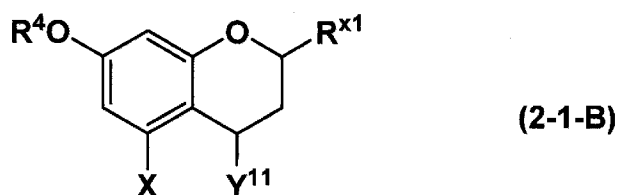
[0106] 一般式(2-1-A)で表されるフラバン-3-オール類としては、式中の R^4 及びXが前記と同じ意味を示し、 R^{x1} が水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよい芳香族炭化水素基を示し、 R^{y1} が水素原子、水酸基、メトキシ基、又は水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよいアリールカルボニルオキシ基若しくはアラルキルカルボニルオキシ基を示す化合物が好ましい。

[0107] (2-1-A)に該当する化合物としては、カテキン (Catechin)、エピカテキン (Epicatechin)、エピガロカテキン (Epigallocatechin)、メシアダノール

(Meciadanol)、アフゼレキン (Afzelechin)、エピアフゼレキン (Epiafzelechin)、カテキングレート (Catechin gallate)、エピカテキングレート (Epicatechin gallate)、エピガロカテキングレート (Epigallocatechin gallate)、フィロフラバン (Phylloflavan)、フィセチニドール (Fisetinidol)、グイブルチニドール (Guibourtinidol)、ロビネチニドール (Robinetinidol) 等が挙げられる。

[0108] (2-1-B) 以下の一般式(2-1-B)で表されるフラバン-4-オール (Flavan-4-ol) 類

[0109] [化23]



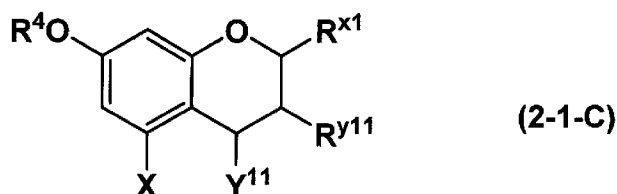
[0110] [式中、 R^4 、 X 及び R^{x1} は前記と同じ意味を示し、 Y^{11} は、水酸基又はメトキシ基を示す。]

[0111] 一般式(2-1-B)で表されるフラバン-4-オール類としては、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 Y^{11} が水酸基を示し、 R^{x1} が水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよい芳香族炭化水素基を示す化合物が好ましい。

[0112] (2-1-B)に該当する化合物としては、アピホロール (Apiforol)、ルテオホロール (Luteoforol) 等が挙げられる。

[0113] (2-1-C) 以下の一般式(2-1-C)で表されるフラバン-3,4-ジオール (Flavan-3,4-diol) 類

[0114] [化24]



[0115] [式中、 R^4 、 X 、 Y^{11} 、 R^{x1} 及び R^{y11} は前記と同じ意味を示す。]

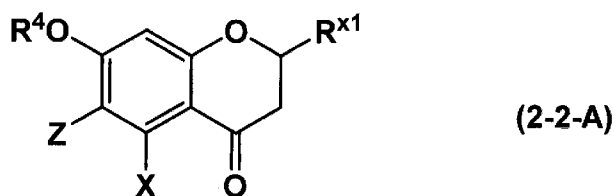
[0116] 一般式(2-1-C)で表されるフラバン-3,4-ジオール類としては、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 Y^{11} が水酸基又はメトキシ基を示し、 R^{x1} が水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよい芳香族炭化水素基を示し、 R^{y1} が水酸基又はメトキシ基を示す化合物が好ましい。

[0117] (2-1-C)に該当する化合物としては、ロイコシアニジン (Leucocyanidin)、ロイコデルフィニジン (Leucodelphinidin)、ロイコペラルゴニジン (Leucopelargonidin)、ロイコペオニジン (Leucopeonidin)、ロイコフィセチニジン (Leucofisetinidin) 等が挙げられる。

[0118] (2-2)の化合物としては、以下の(2-2-A)及び(2-2-B)が好ましい。

[0119] (2-2-A) 以下の一般式(2-2-A)で表されるフラバノン (Flavanone) 類

[0120] [化25]



[0121] [式中、 R^4 、 X 、 Z 及び R^{x1} は前記と同じ意味を示す。

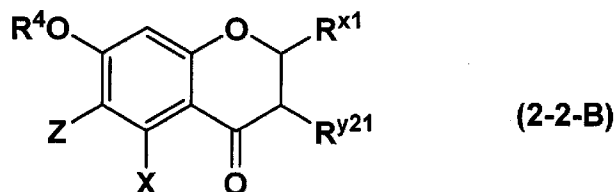
ただし、 Z が炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^{x1} が o, p -ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであり、それ以外の場合には水素原子である。]

[0122] 一般式(2-2-A)で表されるフラバノン類としては、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 Z が水素原子を示し、 R^{x1} が水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよい芳香族炭化水素基を示す化合物が好ましい。

[0123] (2-2-A)に該当する化合物としては、エリオジクチオール (Eriodictyol)、ナリンゲニン (Naringenin)、ピノセムブリン (Pinocembrin)、ヘスペレチン (Hesperetin)、ホモエリオジクチオール (Homoeriodictyol)、イソサクラネチン (Isosakuranetin)、ステルビン (Sterubin)、サクラネチン (Sakuranetin)、アルピネチン (Alpinetin)、ブチン (Butin) 等が挙げられる。

[0124] (2-2-B) 以下の一般式(2-2-B)で表されるフラバノノール (Flavanonol) 類

[0125] [化26]



[0126] [式中、 R^4 、 X 、 Z 及び R^{x1} は前記と同じ意味を示し、 R^{y21} は、水酸基又はメトキシ基を示す。

ただし、 Z が炭素数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^{x1} が *o*, *p*-ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであり、それ以外の場合には水素原子である。]

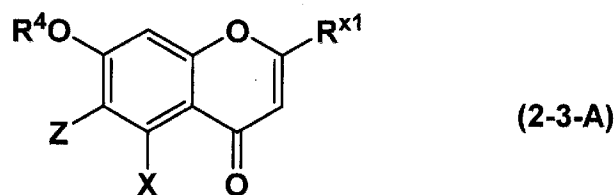
[0127] 一般式(2-2-B)で表されるフラバノノール類としては、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 Z が水素原子を示し、 R^{x1} が水酸基又はメトキシ基が 3 個まで置換してもよい芳香族炭化水素基を示し、 R^{y1} が水酸基又はメトキシ基を示す化合物が好ましい。

[0128] (2-2-B)に該当する化合物としては、アロマデンドリン (Aromadendrin)、タキシフォリン (Taxifolin)、ジヒドロケンペリド (Dihydrokaempferide) 等が挙げられる。

[0129] (2-3)の化合物としては、以下の(2-3-A)及び(2-3-B)が好ましい。

[0130] (2-3-A) 以下の一般式(2-3-A)で表されるフラボン (Flavone) 類

[0131] [化27]



[0132] [式中、 R^4 、 X 、 Z 及び R^{x1} は前記と同じ意味を示す。

ただし、 Z が炭素数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^{x1} が *o*, *p*-ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであ

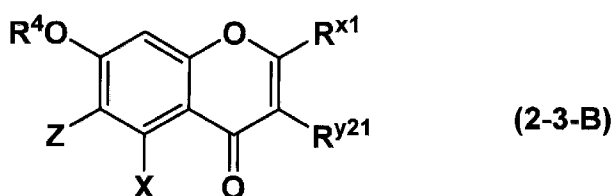
り、それ以外の場合には水素原子である。]

[0133] 一般式(2-3-A)で表されるフラボン類としては、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 Z が水素原子を示し、 R^{x1} が水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよい芳香族炭化水素基を示す化合物が好ましい。

[0134] (2-3-A)に該当する化合物としては、ルテオリン (Luteolin)、アピゲニン (Apigenin)、クリシン (Chrysin)、ノルアルトカルペチン (Norartocarpetin)、トリセチン (Tricetin)、ジオスメチン (diosmetin)、アカセチン (Acacetin)、クリソエリオール (Chrysoeriol)、ゲンクワニン (Genkwainin)、テクトクリシン (Tectochrysin)、トリシン (Tricin)、4',7-ジヒドロキシフラボン (4',7-Dihydroxyflavone)、プラトール (Pratol) 等が挙げられる。

[0135] (2-3-B) 以下の一般式(2-3-B)で表されるフラボノール (Flavonol) 類

[0136] [化28]



[0137] [式中、 R^4 、 X 、 Z 、 R^{x1} 及び R^{y21} は前記と同じ意味を示す。

ただし、 Z が炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^{x1} が o , p -ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであり、それ以外の場合には水素原子である。]

[0138] 一般式(2-3-B)で表されるフラボノール類は、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 Z が水素原子を示し、 R^{x1} が水酸基又はメトキシ基が3個まで置換してもよい芳香族炭化水素基を示し、 R^{y1} が水酸基又はメトキシ基を示す化合物が好ましい。

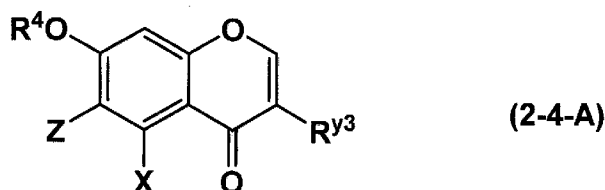
[0139] (2-3-B)に該当する化合物としては、ケルセチン (Quercetin)、ミリセチン (Myricetin)、モリン (Morin)、ケンペロール (Kaempferol)、ガランギン (Galangin)、ケンペリド (Kaempferide)、タマリキセチン (Tamarixetin) 等が挙げられる。

xetin)、ラリシトリン (Laricitrin)、アンヌラチン (Annulatin)、イソラムネチン (Isorhamnetin)、シリングーチン (Syringetin)、ラムネチン (Rhamnetin)、オイペロチン (Europetin)、アザレアチン (Azaleatin)、5-0-メチルミリセチン (5-0-Methylmyricetin)、レツシン (Retusin)、パキポドール (Pachypodol)、ラムナジン (Rhamnazin)、アヤニン (Ayanin)、オンブイン (Ombuin)、フィセチン (Fisetin) 等が挙げられる。

[0140] (2-4)の化合物としては、以下の(2-4-A)～(2-4-C)が好ましい。

[0141] (2-4-A) 以下の一般式(2-4-A)で表されるイソフラボン (Isoflavone) 類

[0142] [化29]



[0143] [式中、 R^4 、 X 、 Z 及び R^{Y3} は前記と同じ意味を示す。

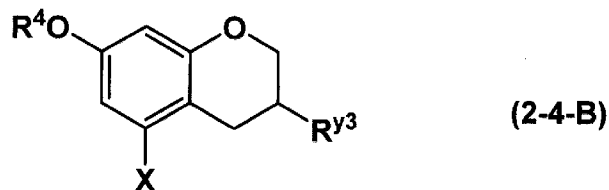
ただし、 Z が炭素数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基となるのは、 R^{Y3} が *o*, *p*-ジヒドロキシ芳香族炭化水素基である場合のみであり、それ以外の場合には水素原子である。]

[0144] 一般式(2-4-A)で表されるイソフラボン類としては、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 Z が水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基を示し、 R^{Y3} が水酸基若しくはメトキシ基が 3 個まで置換してもよく 1, 3-ジオキサランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基を示す化合物が好ましい。

[0145] (2-4-A)に該当する化合物としては、ゲニステイン (Genistein)、ダイゼイン (Daidzein)、オロボール (Orobol)、バイオカニン A (Biochanin A)、プラテンセイン (Pratensein)、5-0-メチルゲニステイン (5-0-Methylgenistein)、プルネチン (Prunetin)、カリコシン (Calycosin)、ホルモノネチン (Formononetin)、7-0-メチルルテオン (7-0-Methyllyuteone)、ルテオン (Luteone)、プソイドバプチゲニン (Pseudobaptigenin) 等が挙げられる。

[0146] (2-4-B) 以下の一般式(2-4-B)で表されるイソフラバン (Isoflavane) 類

[0147] [化30]



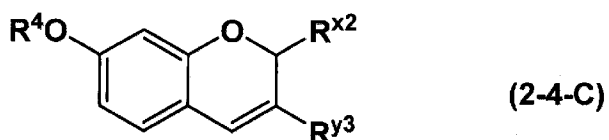
[0148] [式中、 R^4 、 X 及び R^{y3} は前記と同じ意味を示す。]

[0149] 一般式(2-4-B)で表されるイソフラバン類としては、式中の R^4 及び X が前記と同じ意味を示し、 R^{y3} が水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよく1,3-ジオキサランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基を示す化合物が好ましい。

[0150] (2-4-B)に該当する化合物としてはエクオール (Equol) 等が挙げられる。

[0151] (2-4-C) 以下の一般式(2-4-C)で表されるイソフラベン (Isoflavene) 類

[0152] [化31]



[0153] [式中、 R^4 、 R^{x2} 及び R^{y3} は前記と同じ意味を示す。]

[0154] 一般式(2-4-C)で表されるイソフラベン類としては、式中の R^4 及び R^{x2} が前記と同じ意味を示し、 R^{y3} が水酸基若しくはメトキシ基が3個まで置換してもよく1,3-ジオキサランとの縮合環を形成してもよい芳香族炭化水素基を示す化合物が好ましい。

[0155] (2-4-C)に該当する化合物としては、ハギニンD (Hagin D)、ハギニンE (Hagin E)、2-メトキシジュダイシン (2-Methoxyjudaicin) 等が挙げられる。

[0156] (2-5)に該当する化合物としては、ウンベリフェロン (Umbelliferone) 等が挙げられる。

[0157] これらのうち、一般式(2)で表される化合物としては、一般式(2-1-A)で表されるフラバン-3-オール (Flavan-3-ol) 、一般式(2-3-B)で表されるフラボノール (Flavonol) 類、一般式(2-2-A)で表されるフラバノン (Flavanone) 類、一般式(2-3-A)で表されるフラボン (Flavone) 、一般式(2-4-A)で表されるイソフラボン (Isoflavone) 類、一般式(2-4-B)で表されるイソフラバン (Isoflavane) 類、一般式(2-5)で表されるクマリン (Coumarin) 類が好ましく、更に具体的には、カテキン (Catechin) 、エピカテキン (Epicatechin) 、エピガロカテキン (Epigallocatechin) 、カテキンガレート (Catechin gallate) 、エピカテキンガレート (Epicatechin gallate) 、エピガロカテキンガレート (Epigallocatechin gallate) 、ケルセチン (Quercetin) 、モリン (Morin) 、ヘスペレチン (Hesperetin) 、ナリンゲニン (Naringenin) 、クリシン (Chrysin) 、ダイゼイン (Daidzein) 、エクオール (Equol) 、ウンベリフェロン (Umbelliferone) 等が好ましい。更にはカテキン、エピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、モリン、ナリンゲニン、エクオールが好ましい。また、緑茶抽出物等、上記の化合物を含む混合物を利用することもできる。

[0158] また、一般式(2)で表される化合物の分子量は、分子量150以上が好ましい。また、毛髪内部への浸透性を向上させる観点から、分子量1000以下、更には700以下、更には500以下が好ましい。

[0159] 成分(B)の中でも、毛髪内で形成する成分(A)と成分(B)との縮合物により、処理後の毛髪形状の変化をより顕著にし、毛髪形状の耐洗髪性をより一層優れたものとし、加熱による毛髪形状の半永久的な再変形時の形状の変化をより顕著にし、再変形後の毛髪形状の耐洗髪性も一層優れたものとする観点から、一般式(i i-1)で表されるレゾルシン誘導体、一般式(1-1-1)で表されるm-ジメトキシベンゼン誘導体、一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体、一般式(1-2)で表されるベンゾフェノン誘導体、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で表されるナフトール誘導体、一般式(2-1-A)で表されるフラバン-3-オール (Flavan-3-ol) 、一般式(2-3-B)で表されるフラボノール (Flavonol) 類、一般式

(2-2-A)で表されるフラバノン (Flavanone) 類、一般式(2-3-A)で表されるフラボン (Flavone)、一般式(2-4-A)で表されるイソフラボン (Isoflavone) 類、一般式(2-4-B)で表されるイソフラバン (Isoflavane) 類、及び一般式(2-5)で表されるクマリン (Coumarin) 類から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、各成分に分類される好ましいものは、前記のとおりである。

[0160] 成分(B)は単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができ、(B1)～(B3)の2タイプ以上を併用することもできる。本発明の構成で毛髪形状がより一層しっかりと変形できる点からは(B2)又は(B3)が好ましい。

[0161] 成分(B)の具体的な化合物としては、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン、4-ブチルレゾルシン、モリン、レゾルシン、4-クロロレゾルシン、4-フラニルエチルレゾルシン、2-メチルレゾルシン、4-テトラヒドロピラニルレゾルシンから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン、モリンから選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

[0162] 本発明においては、処理後の毛髪のハリコシを損なわない観点から、毛髪変形処理剤を構成する組成物のうち成分(B)を含有する組成物において、成分(B)の全部又は一部が非溶解状態で存在することが必要である。ここで、成分(B)が非溶解状態であるとは、成分(B)が組成物中の溶媒（主として成分(C)の水）に溶解していないことをいい、たとえ融点以上の温度に加熱され成分(B)が融解し液体状態となった場合でも上記組成物の溶媒に溶解していない状態であればよい。具体的には、成分(B)が組成物中に非溶解状態で存在するか否かは、20℃において顕微鏡を用いて分離状態の成分(B)の有無を観察することによって確認することができる。

成分(B)を含有する組成物中で成分(B)を非溶解状態にする方法としては、例えば、成分(B)を含有する組成物中の成分(B)の含有量を多くする、成分(B)を含有する組成物中の低級アルコールの含有量を少なくする等が挙げられる。

[0163] 成分(B)を含有する組成物中の非溶解状態の成分(B)の量を確認するには、

固体状態の成分(B)の沈殿が明らかに確認される場合、上記組成物からろ過によって非溶解状態の成分(B)を分離してその質量を測定すればよい。また、沈殿が見られないような場合、すなわち、非溶解状態の成分(B)が、ろ紙を通過する微分散状態等で存在する場合は、吸光度測定により溶解状態の成分(B)の質量を求めることができる。毛髪変形処理剤を構成する組成物のうち成分(B)を含有する組成物中における非溶解状態の成分(B)の質量（[成分(B)_{非溶解}]）と溶解状態の成分(B)の質量（[成分(B)_{溶解}]）との質量比[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]は、処理後の毛髪のハリコシを損なわない観点から、好ましくは1/99以上、より好ましくは10/90以上、更に好ましくは50/50以上である。

なお、以下の記載における成分(B)の含有量は、毛髪変形処理剤の全組成中に溶解状態で含まれる成分(B)と非溶解状態で含まれる成分(B)の合計量をいうものとする。

[0164] 本発明で用いる毛髪変形処理剤中における成分(B)全体としての合計含有量は、処理後の毛髪形状の変化をより顕著にし、その毛髪形状の耐洗髪性をより一層優れたものとし、加熱による毛髪形状の半永久的な再変形時の形状の変化をより顕著にし、再変形後の毛髪形状の耐洗髪性も一層優れたものとする観点から、毛髪変形処理剤の全組成を基準として、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、また、上記の観点に加え、処方配合性及び経済性の観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、更に好ましくは23質量%以下である。

[0165] 本発明で用いる毛髪変形処理剤により毛髪に適用される成分(A)及び(B)のモル比(B)/(A)は、毛髪内で形成する成分(A)と成分(B)との縮合物により、処理後の毛髪形状の変化をより顕著にし、毛髪形状の耐洗髪性をより一層優れたものとし、加熱による毛髪形状の半永久的な再変形時の形状の変化をより顕著にし、再変形後の毛髪形状の耐洗髪性も一層優れたものとする観点か

ら、本発明で用いる毛髪変形処理剤中、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.25以上、更に好ましくは0.30以上、更に好ましくは0.4以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.3以下、更に好ましくは2.1以下、更に好ましくは1.9以下、更に好ましくは1.7以下、更に好ましくは1.6以下である。

[0166] [成分(C) : 水]

本発明で用いる毛髪変形処理剤は、(C)水を媒体とする。多剤式の場合、第1剤、第2剤のいずれも水を媒体とする。

[0167] [低級アルコール]

本発明の毛髪変形処理剤には、メタノール、エタノール等の炭素数1～3の低級アルコールを含有させることもできるが、成分(B)が低級アルコールに対する溶解性が高いことから、成分(B)を含む組成物中の低級アルコールの含有量を低減させることも、毛髪変形処理剤中で成分(B)の一部又は全部を非溶解状態にする方法として好ましい。成分(B)を含む組成物中の低級アルコールの含有量は、成分(B)を含む組成物中で成分(B)の一部又は全部を非溶解状態にする観点から、好ましくは13質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、更により好ましくは0.5質量%以下である。

[0168] 本発明で用いる毛髪変形処理剤は、一剤式、二剤式等の多剤式のいずれの形態とすることもできるが、成分(A)と成分(B)の毛髪内への浸透性を良好にし、本発明の効果を高くする観点から成分(A)と成分(B)とをそれぞれ別の剤に含有する逐次適用型の多剤式、更には二剤式とすることがより好ましい。逐次適用型の多剤式の場合、毛髪に最初に適用される第1剤に成分(B)及び(C)を含有させ、第1剤の適用の後に毛髪に適用される第2剤に成分(A)及び(C)を含有させることが好ましい。

[0169] 多剤式の場合、第1剤中の成分(B)の含有量は、第1剤中で成分(B)の一部

又は全部を非溶解状態にする観点から、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、また更に好ましくは10質量%以上であり、また、上記の観点に加え、処方配合性及び経済性の観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、更に好ましくは23質量%以下である。

[0170] 多剤式の場合、第2剤中の成分(A)の含有量は、グリオキシル酸換算で、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは2.5質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは12質量%以下である。

[0171] 多剤式において第1剤と第2剤等とを混合して使用する場合、その混合比は特に定めないが、合剤後の組成物が本発明の毛髪変形処理剤となることが好ましい。従って、多剤式の場合、特に定めが無い場合には各成分の含有量は合剤後の組成物中における含有量である。

[0172] 本発明の毛髪変更処理剤のpHは、毛髪内への浸透性の観点から、一剤式の場合、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下、更に好ましくは2以下であり、また、毛髪ダメージ抑制、皮膚刺激抑制の観点から、好ましくは1以上、より好ましくは1.2以上、更に好ましくは1.5以上である。多剤式の場合は、成分(A)を含有する剤、すなわち第2剤を上記範囲とすることが好ましく、すべての剤を混合した後のpHを上記範囲とすることがより好ましい。なお、本願において毛髪処理剤のpHとは毛髪変形処理剤を希釈等することなく、室温（25℃）において、pHメーターでそのまま測定して得られた値を指す。

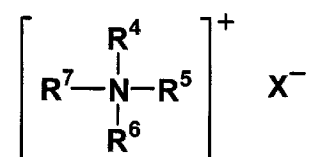
[0173] 毛髪変更処理剤のpHを上記範囲に調整するために、適宜pH調整剤を用いることができる。pH調整剤としては、アルカリ剤として、アンモニア又はその塩；モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプ

ロパノール、2-アミノブタノール等のアルカノールアミン又はその塩；1,3-プロパンジアミン等のアルカンジアミン又はその塩；炭酸グアニジン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物等を使用することができる。また、酸剤として、塩酸、リン酸等の無機酸、塩酸モノエタノールアミン等の塩酸塩；リン酸二水素一カリウム、リン酸一水素二ナトリウム等のリン酸塩、乳酸、リンゴ酸等の成分(A)以外の有機酸等を使用することができる。

[0174] 本発明で用いる毛髪変形処理剤は、毛髪処理後の髪感触を改善し、本願発明の効果を一層向上させる観点から、カチオン性界面活性剤を含有することが好ましい。カチオン性界面活性剤は1個の炭素数8～24のアルキル基及び3個の炭素数1～4のアルキル基を有するモノ長鎖アルキル四級アンモニウム塩が好ましい。

[0175] 好ましくは、少なくとも1種のモノ長鎖アルキル四級アンモニウム界面活性剤は、下記一般式で表される化合物から選択される。

[0176] [化32]



[0177] [式中、R⁴は炭素数8～22の飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、R⁸-CO-NH-(CH₂)_m-又はR⁸-CO-O-(CH₂)_m-（R⁸は炭素数7～21の飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖のアルキル鎖を示し、mは1～4の整数を示す）を示し、R⁵、R⁶及びR⁷は独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のヒドロキシルアルキル基を示し、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、メトサルフェートイオン又はエトサルフェートイオンを示す。]

[0178] 好適なカチオン性界面活性剤としては、例えば、セチルトリメチルアンモ

ニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘントリモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアラミドプロピルトリモニウムクロリド等の長鎖四級アンモニウム化合物が挙げられ、これらは単独で使用することもでき、これらの混合物として使用することもできる。

[0179] 本発明で用いる毛髪変形処理剤中におけるカチオン性界面活性剤の含有量は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。毛髪変形処理剤が多剤式である場合、カチオン性界面活性剤は第1剤に含有してもよく、第2剤に含有してもよく、第1剤と第2剤の両方に含有していてもよい。

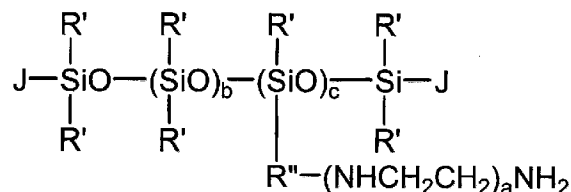
[0180] また、本発明で用いる毛髪変形処理剤は、毛髪処理後の髪の感触を改善し、まとまりを良くする観点からシリコーンを含むことが好ましい。シリコーンとしてはジメチルポリシロキサン及びアミノ変性シリコーンが好ましい。

[0181] ジメチルポリシロキサンとしては、いずれの環状又は非環状のジメチルポリシロキサンポリマーを用いることもでき、その例としてSH200シリーズ、BY22-019、BY22-020、BY11-026、B22-029、BY22-034、BY22-050A、BY22-055、BY22-060、BY22-083、FZ-4188（いずれも東レ・ダウコーニング社）、KF-9088、KM-900シリーズ、MK-15H、MK-88（いずれも信越化学工業社）が挙げられる。

[0182] アミノ変性シリコーンとしては、アミノ基又はアンモニウム基を有するあらゆるシリコーンを用いることができ、その例として、全部又は一部の末端ヒドロキシル基がメチル基等で末端封止されたアミノ変性シリコーンオイル及び末端封止されていないアモジメチコンが挙げられる。好ましいアミノ変性シリコーンとして、例えば次式で示される化合物を用いることができる。

[0183]

[化33]



[0184] 〔式中、R'は水素原子、水酸基又はR^xを示し、R^xは置換又は非置換の炭素数1～20の一価炭化水素基を示し、JはR^x、R''-(NHCH₂CH₂)_aNH₂、OR^x又は水酸基を示し、R''は炭素数1～8の二価炭化水素基を示し、aは0～3の数を示し、b及びcはその和が数平均で、10以上20000未満、好ましくは20以上3000未満、より好ましくは30以上1000未満、更に好ましくは40以上800未満となる数を示す。〕

[0185] 好適なアミノ変性シリコンの市販品の具体例としては、SF8452C、SS3551（いずれも東レ・ダウコーニング社）、KF-8004、KF-867S、KF-8015（いずれも信越化学工業社）等のアミノ変性シリコンオイル、SM8704C、SM8904、BY22-079、FZ-4671、FZ4672（いずれも東レ・ダウコーニング社）等のアモジメチコンエマルションが挙げられる。

[0186] 本発明で用いる毛髪変形処理剤中におけるシリコンの含有量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。毛髪変形処理剤が多剤式である場合、シリコンは第1剤に含有しても良く、第2剤に含有しても良く、第1剤と第2剤の両方に含有していてもよい。

[0187] また、本発明で用いる毛髪変形処理剤は、毛髪処理後の髪感触を改善する観点からカチオン性ポリマーを含有することが好ましい。

[0188] カチオン性ポリマーは、カチオン基又はカチオン基にイオン化され得る基を有するポリマーをいい、全体としてカチオン性となる両性ポリマーも含まれる。すなわち、ポリマー鎖の側鎖にアミノ基若しくはアンモニウム基を含むか、又はジアリル4級アンモニウム塩を構成単位として含む水溶液のもの

、例えばカチオン化セルロース誘導体、カチオン性澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル4級アンモニウム塩の重合体又は共重合体、4級化ポリビニルピロリドン誘導体等が挙げられる。これらのうち、すすぎ時やシャンプー時の感触の柔らかさ、滑らかさ及び指の通り易さ、乾燥時のまとまり易さ及び保湿性という効果及び剤の安定性の点から、ジアリル4級アンモニウム塩を構成単位として含むポリマー、4級化ポリビニルピロリドン誘導体、カチオン化セルロース誘導体が好ましく、ジアリル4級アンモニウム塩の重合体又は共重合体、カチオン化セルロース誘導体がより好ましい。

[0189] 好適なジアリル4級アンモニウム塩の重合体又は共重合体の具体例としては、塩化ジメチルジアリルアンモニウム重合体（ポリクオタニウム-6、例えばマーコート100；ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ社）、塩化ジメチルジアリルアンモニウム／アクリル酸共重合体（ポリクオタニウム-22、例えばマーコート280、同295；ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ社）、塩化ジメチルジアリルアンモニウム／アクリルアミド共重合体（ポリクオタニウム-7、例えばマーコート550；ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ社）等が挙げられる。

[0190] 好適な4級化ポリビニルピロリドン誘導体の具体例としては、ビニルピロリドンコポリマーとジメチルアミノエチルメタクリレートとを重合して得られるポリマー（ポリクオタニウム11、例えばガフカット734、ガフカット755、ガフカット755N（以上、アシュランド社））が挙げられる。

[0191] 好適なカチオン化セルロースの具体例としては、ヒドロキシセルロースにグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを負荷したポリマー（ポリクオタニウム10、例えばレオガードG、同GP（以上、ライオン社）、ポリマーJR-125、同JR-400、同JR-30M、同LR-400、同LR-30M（以上、アマーコール社））や、ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリルアンモニウムクロリド（ポリクオタニウム-4、例えばセルコートH-100、同L-200（以上、アクゾノール社））等が挙げられる。

[0192] 本発明で用いる毛髪変形処理剤中におけるカチオン性ポリマーの含有量は

、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。毛髪変形処理剤が多剤式である場合、カチオン性ポリマーは第1剤に含有しても良く、第2剤に含有しても良く、第1剤と第2剤の両方に含有していてもよい。

[0193] 更に、本発明で用いる毛髪変形処理剤には、通常含有する程度の量の酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤としては毛髪化粧料の分野で一般的に用いられているものであればよく、例えばアスコルビン酸等が挙げられる。

[0194] 本発明で用いる毛髪変形処理剤には、以上の成分のほか、通常毛髪化粧料に配合される成分を適宜含有させることができる。ただし、本発明で用いる毛髪変形処理剤には、プレカーサーとカプラーとの酸化反応によって毛髪の染色を行う酸化染毛剤に配合されるプレカーサーを実質的に含有しないことが好ましい。すなわち、本発明で用いる毛髪変形処理剤は、少なくとも一つのアミノ基を有し、一のアミノ基のオルト位又はパラ位に他のアミノ基又は水酸基を有し、酸化した際に閉殻キノイド構造を有する芳香族化合物を実質的に含有しない。成分(B)の化合物は、酸化染毛剤に用いられるカプラーとして代表的なレゾルシンと構造の類似する化合物であるが、本発明は、毛髪内で成分(A)と成分(B)とを重合させることによって、その後の加熱によって毛髪形状を自在に変形することを可能とした点に特徴があり、酸化染毛剤におけるレゾルシンの使用とは全く異なる技術である。

[0195] また、本発明で用いる毛髪変形処理剤には、ホウ酸又はケイ酸を用いてグリセルアルデヒドとレゾルシンとのオリゴマーを形成させる技術とも異なり、ホウ酸、ケイ酸も実質的に含有しないことが好ましい。

[0196] 更に本発明で用いる毛髪変形処理剤は、毛髪還元剤を実質的に含有しないことが好ましい。本発明は、毛髪内のタンパク質のS-S結合の切断によらず毛髪の変形を可能とした点に特徴があり、還元剤を用いて毛髪内のS-S結合を切断することで毛髪を変形させるパーマ剤とは全く異なる技術である。ここで、毛髪還元剤とは、例えばチオグリコール酸、ジチオグリコール酸

、システイン、アセチルシステイン、ブチロラクトンチオール等のチオール、亜硫酸水素及びその塩が挙げられる。

[0197] なお、本発明において、「実質的に含有しない」とは、毛髪変形処理剤中における対象化合物の含有量が、好ましくは0.1質量%未満、より好ましくは0.01質量%未満であることをいい、更に好ましくは毛髪変形処理剤中に対象化合物を含有しないことをいう。

[0198] 本発明で用いる毛髪変形処理剤は人体に対して安全性が高く、髪ダメージも少ないことから、特に人間の頭髪に対して好適に使用できる。

[0199] 〔毛髪変形処理方法〕

本発明の毛髪変形処理方法は、下記工程(i)及び(ii)を含むことが好ましい。

(i)本発明の毛髪変形処理剤を毛髪に塗布し、浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が浸透した毛髪を加熱しながら形付けするステップ

[0200] 工程(i)において、毛髪変形処理剤は、乾燥した毛髪に対し塗布しても濡れた毛髪に対して塗布してもよいが、毛髪を膨潤させ毛髪処理剤の毛髪への浸透を促進するため、工程(i)の前に、水で毛髪を濡らしておくことが好ましい。工程(i)において毛髪に塗布する毛髪変形処理剤の量は、毛髪の質量に対する浴比（毛髪変形処理剤の質量／毛髪の質量）で、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.25以上、更に好ましくは0.5以上であり、また好ましくは5以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下である。また、逐次適用型の多剤式毛髪変形処理剤の場合、塗布性を向上させる観点から、第1剤、第2剤のそれぞれについて上記の浴比が好ましい。処理の対象となる毛髪は、頭髪の全部でも、その一部でも構わない。

[0201] 工程(i)において、毛髪変形処理剤は任意の方法で毛髪に塗布できる。また、毛髪変形処理剤が多剤式の場合、成分(B)及び(C)を含有する第1剤と成分(A)及び(C)を含有する第2剤とを混合してから髪に塗ってもよいし、第1剤と第2剤の一方を毛髪に塗布した後、その塗布部の上に他方を重ねて塗布

してもよい。重ねて塗布する場合、毛髪変形処理剤の浸透を促進し、効果を高める観点から、一方の剤を塗布した後、毛髪変形処理剤が塗布された毛髪を放置し、その後、他方の剤を塗布しても重ねて塗布してもよい。その場合の放置時間は、毛髪変形処理剤を毛髪内に浸透・拡散させるため、好ましくは1分以上、より好ましくは3分以上、更に好ましくは5分以上であり、また、好ましくは1時間以下、より好ましくは30分以下、更に好ましくは20分以下である。そしてこのとき、毛髪変形処理剤の浸透を促進する観点から加温してもよい。加温する場合は40～90℃で加温するのが好ましい。また、重ねて塗布する場合、塗布する順番は任意で構わないが、毛髪変形処理剤の浸透を促進し、効果を高める観点から、第1剤を毛髪に塗布した後、第2剤を毛髪に塗布するのがより好ましい。

[0202] また、工程(i)において、第1剤と第2剤とを重ねて塗布する場合、第1剤を塗布し放置した後、第2剤を塗布する前に、第1剤をすすぎ流す工程（以降、中間すすぎ工程と記載する）を含んでもよい。処理時間の短縮の観点からは中間すすぎ工程は含まない方が好ましい。中間すすぎ工程を含まない場合、毛髪変形効果をより一層高める観点から、第1剤に含まれる成分(B)の分子量は100～180であることが好ましく、100～140であることがより好ましい。一方、毛髪変形処理後の感触向上の観点からは中間すすぎ工程を含む方が好ましい。中間すすぎ工程を含む場合、毛髪変形効果をより一層高め、かつ変形後の感触を良好にする観点から、第1剤に含まれる成分(B)の分子量は140～1000であることが好ましく、180～1000であることがより好ましい。

[0203] また、重ねて塗布する場合には、第1剤と第2剤の塗布量は特に定めない。毛髪に塗布した第2剤中の成分(A)の量に対する、毛髪に塗布した第1剤中の成分(B)の量のモル比(B)/(A)が好ましくは0.1以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.7以上であり、また、好ましくは5以下、より好ましくは2.5以下、更に好ましくは2以下、更に好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.2以下となるよう塗布する。具体的には、例えば第1剤中の成分(B)の含有量と毛髪上への第1剤の塗布量から算出される成

分(B)の毛髪への適用量と、第2剤中の成分(A)の含有量と毛髪上への第2剤の塗布量から算出される成分(A)の毛髪への適用量との比率が、モル比で上述の範囲となればよい。

[0204] 工程(i)と工程(ii)の間に、毛髪変形処理剤が塗布された毛髪を放置するステップを入れてもよい。その場合の放置時間は、毛髪変形処理剤を毛髪内に浸透・拡散させるため、好ましくは1分以上、より好ましくは3分以上、更に好ましくは5分以上であり、また、好ましくは1時間以下、より好ましくは30分以下、更に好ましくは20分以下である。

また、放置するステップにおいて、毛髪変形処理剤の浸透を促進する観点から、毛髪を加温してもよい。加温する場合は40～90℃で加温するのが好ましい。この加温によって、工程(ii)の前に低次のオリゴマーを毛髪内で重合することができるため、工程(ii)をより有利に進めることができる点でも好ましい。

[0205] 工程(i)と工程(ii)の間に、毛髪をすすいでもすすがなくても、どちらでもよいが、毛髪内に毛髪変形処理剤の成分を十分に保持し、毛髪に半永久的な形状を付与し、更に熱により再度、毛髪形状を半永久的に変形する効果をより一層強くする観点から、すすがない方が好ましい。

[0206] 工程(ii)における加熱温度は、成分(A)、成分(B)と毛髪内のタンパク質との相互作用を大きくし、また毛髪内において成分(A)と成分(B)との縮合反応を促進することで本発明の効果をを得るため、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは80℃以上であり、また、加熱中の水分の急激な蒸発を抑制するため、好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下、更に好ましくは230℃以下である。加熱方法としては、ヘアアイロン、電熱ロッド、ホットカーラー等を用いる方法が挙げられる。

[0207] 工程(ii)における加熱時間は、使用する加熱器具・加熱温度によって適宜選ばれるが、毛髪変形処理剤を毛髪内に浸透・拡散させ、十分な重合を起こす観点から、1秒以上、好ましくは5秒以上、より好ましくは1分以上、更に好ましくは5分以上、更に好ましくは15分以上、更に好ましくは30分以上

であり、また、毛髪ダメージ抑制のため、好ましくは2時間以下、より好ましくは1時間以下、更に好ましくは45分以下である。

[0208] 工程(ii)における形付けには、ストレート状の形付け、カール状の形付けのいずれも含まれる。毛髪をストレート状に形付けする方法としては、手、くし、ブラシ等の道具により毛髪を引っ張りながらドライヤーでブローする方法、ヘアアイロンを用いて加熱する方法等があるが、変形の容易さの観点から、ヘアアイロンを用いる方法が好ましい。ヘアアイロンを用いて毛髪を加熱しながらストレート状に形付けするには、毛髪をフラットアイロンで挟んだ後に挟んだまま根元から毛先に滑らせる方法、手、くし、ブラシ等の道具により毛髪を引っ張りながらフラットアイロンで挟んでそのまま保持する方法等、及びその両者の組合せ等によればよい。また、毛髪をカール状に形付けする場合、毛髪を電熱ロッド、ホットカーラー等に巻いて加熱しながら保持する方法、毛髪をカールアイロンに巻いて保持する方法等が挙げられる。

[0209] 工程(ii)は、水分の蒸発が抑制される環境下で行われることが好ましい。水分の蒸発を抑制する具体的手段としては、毛髪変形処理剤が塗布された毛髪を、水蒸気を透過しない素材でできたフィルム状物質、キャップ等で覆う方法、過熱水蒸気等の水蒸気を毛髪に継続的に噴霧する方法等が挙げられる。

[0210] 工程(ii)の後、毛髪をすすいでもよく、またすすがなくてもよいが、余剰の重合物による毛髪感触低下を防ぐ観点から、すすぐ方が好ましい。

[0211] これらの処理によって、毛髪内に成分(A)及び(B)が浸透し、毛髪内タンパク質との相互作用を生じるものと思われる。また、毛髪内において成分(A)と成分(B)との熱可塑性縮合物が生成する。このため毛髪を加熱することによって容易に毛髪形状を変形させることができ、また、一度施術すれば、再度毛髪変形処理剤を塗布することなく、熱を与えるだけで、毛髪を繰り返し半永久的ないし永久的に変形させることが可能となる。更に、本発明の方法により付与された毛髪変形は、シャンプー等で洗っても崩れない。

[0212] (再変形処理方法)

工程(i)又は工程(ii)を含む方法により毛髪を変形処理した後、熱を与えて毛髪を別の形に半永久的に再変形させることができる。再変形する際には、好ましくは30℃以上、より好ましくは40℃以上であり、また、230℃以下、より好ましくは220℃以下、更に好ましくは210℃以下の温度を与えるのが好ましい。また、再変形処理をする際には、毛髪変形処理剤も、いわゆるパーマ剤のように還元剤を含む毛髪処理剤やアルカリリラクサー等の既知の毛髪変形処理剤も、塗布しないことが好ましい。

[0213] 以下、熱を与えて毛髪を別の形に半永久的に再変形させる工程を行う場合の具体的な手順を説明する。

[0214] ・カール状に変形処理した毛髪をストレート状に再変形する場合

カール状に変形処理した毛髪をストレート状に再変形するには、手や、くし、ブラシ等の道具により毛髪を引っ張りながらドライヤーでブローする方法、ヘアアイロンを用いて加熱する方法等があるが、変形の容易さの観点から、ヘアアイロンを用いる方法が好ましい。ヘアアイロンを用いて毛髪を加熱しながらストレート状に形付けするには、毛髪をヘアアイロンで挟んだ後に挟んだまま根元から毛先に滑らせる方法、手や、くし、ブラシ等の道具により毛髪を引っ張りながらヘアアイロンで挟んでそのまま保持する方法等、及びその両者の組合せ等によればよい。

[0215] この場合における毛髪加熱時の到達温度（毛髪の温度）は、用いるヘアアイロンの種類、加熱部の材質、設定温度、ヘアアイロンの操作方法にかかわらず、毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形させる観点から、好ましくは80℃以上、より好ましくは120℃以上、更に好ましくは150℃以上であり、また、毛髪の損傷防止と毛髪形状の半永久的ないし永久的な変形とを両立する観点から、好ましくは230℃以下、より好ましくは220℃以下、更に好ましくは210℃以下である。毛髪の加熱温度は、例えばSENTRY社製放射温度計（型番ST653）等を用いて測定することができる。

[0216] ・ストレート状に変形処理した毛髪をカール状に再変形する場合

ストレート状に処理した毛髪をカール状に変形するには、毛髪をロッド、カーラー等に巻いて加熱しながら保持する方法、毛髪をヘアアイロンに巻いて保持する方法等が挙げられる。

[0217] この場合における毛髪加熱時の到達温度（毛髪の温度）は、毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形させる観点から、好ましくは30℃以上、より好ましくは40℃以上であり、また、毛髪の損傷防止と毛髪形状の半永久的ないし永久的な変形とを両立する観点から、好ましくは180℃以下、より好ましくは120℃以下、更に好ましくは100℃以下、更に好ましくは80℃以下、更に好ましくは60℃以下である。

[0218] 毛髪を再変形させる場合も、加熱をする際には、毛髪が乾燥している状態で加熱する方法でも、水で濡らした後に加熱する方法でもよいが、毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形させる観点から、水で濡らした後に加熱する方法が好ましい。

[0219] 毛髪を再変形させる場合の毛髪の加熱時間は、使用する加熱道具、加熱温度によって適宜選ばれるが、毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形させる観点から、好ましくは1秒以上、より好ましくは5秒以上、更に好ましくは1分以上、更に好ましくは5分以上、更に好ましくは15分以上、更に好ましくは30分以上であり、また、毛髪ダメージ抑制のため、好ましくは2時間以下、より好ましくは1時間以下、更に好ましくは45分以下である。

[0220] 毛髪を半永久的ないし永久的に変形させる、好ましい毛髪処理方法としては、以下の3パターンが挙げられる。

[0221] パターン1：毛髪変形処理剤が一剤式の場合

1) 任意で毛髪を水で濡らす。

2) 以下の成分(A)、(B)及び(C)を含有する毛髪変形処理剤を毛髪に塗布し、浸透させる。

(A)：グリオキシル酸、グリオキシル酸水和物、グリオキシル酸塩、及びグリオキシルアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物

(B)：メタ位の少なくとも1ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の

少なくとも一か所が水素原子であるフェノール化合物（ただし、メタ位の電子供与基は隣接する炭素原子と共に水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成してもよい）

成分(C)：水

3) 任意で、毛髪変形処理剤を塗布した毛髪を1分以上1時間以下放置する。このとき、任意で40～90℃に加温してもよい。

4) 毛髪を50～250℃で加熱しながら形付ける。

5) 任意で髪をすすぐ。

6) 任意で40～230℃で加熱しながら毛髪を再変形する。

[0222] パターン2：毛髪変形処理剤が単回適用型の二剤式の場合

1) 任意で毛髪を水で濡らす。

2) 以下の成分(B)及び(C)を含有する第1剤と、成分(A)及び(C)を含有する第2剤とを混合した毛髪変形処理剤を毛髪に塗布し、浸透させる。

(A)：グリオキシル酸、グリオキシル酸水和物、グリオキシル酸塩、及びグリオキシルアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物

(B)：メタ位の少なくとも1ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の少なくとも一か所が水素原子であるフェノール化合物（ただし、メタ位の電子供与基は隣接する炭素原子と共に水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成してもよい）

成分(C)：水

3) 任意で、毛髪変形処理剤を塗布した毛髪を1分以上1時間以下放置する。このとき、任意で40～90℃に加温してもよい。

4) 毛髪を50～250℃で加熱しながら形付ける。

5) 任意で髪をすすぐ。

6) 任意で40～230℃で加熱しながら毛髪を再変形する。

[0223] パターン3：毛髪変形処理剤が逐次適用型の二剤式の場合

1) 任意で水を濡らす。

2) 以下の成分(B)及び(C)を含有する第1剤を毛髪に塗布し、浸透させる

。

成分(B)：メタ位の少なくとも1ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の少なくとも一か所が水素原子であるフェノール化合物（ただし、メタ位の電子供与基は隣接する炭素原子と共に水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成してもよい）

成分(C)：水

3) 任意で、毛髪を1分以上1時間以下放置する。このとき、任意で40～90℃に加温してもよい。

4) 任意で、毛髪上の第1剤を洗い流す。

5) 以下の成分(A)及び(C)を含有する第2剤を、毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて塗布し、浸透させる。

成分(A)：グリオキシル酸、グリオキシル酸水和物、グリオキシル酸塩、及びグリオキシルアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物

成分(C)：水

6) 任意で、毛髪を1分以上1時間以下放置する。このとき、任意で40～90℃に加温してもよい。

7) 毛髪を50～250℃で加熱しながら形付ける。

8) 任意で髪をすすぐ。

9) 任意で40～230℃で加熱しながら毛髪を再変形する。

[0224] 本発明の毛髪変形処理方法における、より好適な具体的態様1～5について以下に示す。

[0225] <具体的態様1>

毛髪形状の変化を顕著にし、毛髪変形処理後の感触を向上する観点からは、以下に示すように、成分(B)として4-(1-フェニルエチル)レゾルシン（シムホワイト）を含有する第1剤と、成分(A)としてグリオキシル酸を含有する第2剤からなる逐次適用型の二剤式毛髪変形処理剤を用い、第1剤の適用と第2剤の適用の間に中間すすぎ工程を行う毛髪変形処理方法が好ましい。

[0226] 下記工程(i-1)、(i-2)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]$) と溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$) との質量比 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}] / [\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ が $100/0 \sim 50/50$ であり、pHが1.5～8である第1剤を、毛髪に浴比 (第1剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で適用し、40～90℃で1分～1時間放置するステップ

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(i-2) 毛髪上の第1剤をすすぎ流すステップ

(i-3) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1～4である第2剤を、毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて浴比 (第2剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で塗布するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0227] <具体的態様2>

処理時間の短縮の観点からは、以下に示すように、成分(B)として4-(1-フェニルエチル)レゾルシン (シムホワイト) を含有する第1剤と、成分(A)としてグリオキシル酸を含有する第2剤からなる逐次適用型の二剤式毛髪変形処理剤を用い、第1剤の適用と第2剤の適用の間に中間すすぎ工程を行わない毛髪変形処理方法が好ましい。

[0228] 下記工程(i-1)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]$) と溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$) との質量比 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}] / [\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ が $100/0 \sim 20/80$ であり、pHが1.5～8である第1剤を、毛髪に浴比 (第1剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で適用し、40～90℃で1分～1時間放置するステップ

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(i-3) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1～4である第2剤を、毛髪第1剤塗布部の上に重ねて浴比（第2剤の質量／毛髪の質量）0.1／1～5／1で塗布するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0229] <具体的態様3>

処理時間の短縮の観点からは、以下に示すように、成分(A)としてグリオキシル酸を含有する第1剤と、成分(B)として4-(1-フェニルエチル)レゾルシン（シムホワイト）を含有する第2剤からなる逐次適用型の二剤式毛髪変形処理剤を用い、第1剤の適用と第2剤の適用の間に中間すすぎ工程を行わない毛髪変形処理方法が好ましい。

[0230] 下記工程(i-1)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1～4である第1剤を、毛髪に浴比（第1剤の質量／毛髪の質量）0.1／1～5／1で適用し、40～90℃で1分～1時間放置するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(C) イオン交換水

(i-3) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量（[成分(B)_{非溶解}]）と溶解状態の成分(B)の質量（[成分(B)_{溶解}]）との質量比[成分(B)_{非溶解}]／[成分(B)_{溶解}]が100／0～20／80であり、pHが1.5～8である第2剤を、毛髪第1剤塗布部の上に重ねて浴比（第2剤の質量／毛髪の質量）0.1／1～5／1で塗布するステップ

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0231] <具体的態様4>

処理手順の簡易さの観点からは、以下に示すように、成分(A)としてグリオ

キシル酸、成分(B)として4-(1-フェニルエチル)レゾルシン (シムホワイト) を含有する一剤式毛髪変形処理剤を用いる毛髪変形処理方法が好ましい。

[0232] 下記工程(i)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i) 成分(A)～(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]$) と溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$) との質量比 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]/[\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ が $100/0 \sim 50/50$ であり、pHが1～4である毛髪変形処理剤を、毛髪に浴比 (第1剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で適用するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0233] <具体的態様5>

毛髪変形処理後の感触向上の観点からは、以下に示すように、成分(B)として4-ヘキシルレゾルシンを含有する第1剤と、成分(A)としてグリオキシル酸を含有する第2剤からなる逐次適用型の二剤式毛髪変形処理剤を用い、第1剤の適用と第2剤の適用の間に中間すすぎ工程を行う毛髪変形処理方法が好ましい。

[0234] 下記工程(i-1)、(i-2)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]$) と溶解状態の成分(B)の質量 ($[\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$) との質量比 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]/[\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ が $100/0 \sim 50/50$ であり、pHが1.5～8である第1剤を、毛髪に浴比 (第1剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で適用し、40～90℃で1分～1時間放置するステップ

(B) 4-ヘキシルレゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(i-2) 毛髪上の第1剤をすすぎ流すステップ

(i-3) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1～4である第2剤を、毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて浴比 (第2剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で塗

布するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0235] 本発明の毛髪処理方法は、還元剤を用いたパーマ処理や、強アルカリ性の毛髪処理剤を用いたリラクサー処理とは全く異なる原理によって毛髪を自在に変更することを可能とする技術であるので、還元剤を含む毛髪処理剤や強アルカリ性の毛髪処理剤を髪に塗布するステップは含まない。従って、本発明の毛髪処理方法は、髪を傷めることなく、しかもハリコシを損なうことなく、毛髪を変形させることができることも上記従来の毛髪変形方法に比べ有利な点といえる。

[0236] 以上述べた実施形態に関し、以下に本発明の好ましい態様を更に開示する。

[0237] <1>

成分(A)、(B)及び(C)を含有する単一の組成物、又は成分(A)及び(C)を含有する組成物と成分(B)及び(C)を含有する組成物とを含む複数の組成物から構成される毛髪変形処理剤を毛髪に適用する工程を含む毛髪変形処理方法であって、当該毛髪変形処理剤を構成する組成物のうち成分(B)を含有する組成物において、成分(B)の全部又は一部が非溶解状態で存在する毛髪変形処理方法。

(A)：グリオキシル酸、グリオキシル酸水和物、グリオキシル酸塩、及びグリオキシルアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物

(B)：メタ位の少なくとも1ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の少なくとも一か所が水素原子であるフェノール化合物（ただし、メタ位の電子供与基は隣接する炭素原子と共に水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成してもよい）

(C)：水

[0238] <2>

成分(B)を含有する組成物中における非溶解状態の成分(B)の質量（[成分(B)_{非溶解}]）と溶解状態の成分(B)の質量（[成分(B)_{溶解}]）との質量比[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]が、好ましくは1/99以上、より好ましくは10/90以上、更に好ましくは50/50以上である、＜1＞に記載の毛髪変形処理方法。

[0239] ＜3＞

毛髪変形処理剤の全組成中における成分(A)の含有量に対する成分(B)の含有量のモル比(B)/(A)が好ましくは0.001以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.25以上、更に好ましくは0.30以上、更に好ましくは0.4以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.3以下、更に好ましくは2.1以下、更に好ましくは1.9以下、更に好ましくは1.7以下、更に好ましくは1.6以下である、＜1＞又は＜2＞に記載の毛髪変形処理方法。

[0240] ＜4＞

毛髪変形処理剤の全組成中における成分(A)の含有量が、グリオキシル酸換算で、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは2.0質量%以上、更に好ましくは2.5質量%以上、更に好ましくは3.0質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは12質量%以下である、＜1＞～＜3＞のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

[0241] ＜5＞

毛髪変形処理剤の全組成中における成分(B)の含有量が、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、また、好ましくは90質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、更に好ましくは23質量%以下である、＜1＞～＜4＞のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

[0242] ＜6＞

成分(B)を含む組成物中における低級アルコールの含有量が、好ましくは13質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、更により好ましくは0.5質量%以下である、＜1＞～＜5＞のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

[0243] ＜7＞

成分(A)が、好ましくはグリオキシル酸である、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の毛髪変形処理方法。

[0244] ＜8＞

成分(B)が、好ましくはレゾルシン、2-メチルレゾルシン、4-ブチルレゾルシン（慣用名：ルシノール（Rucinol））、4-ヘキシルレゾルシン、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン（慣用名：シムホワイト377（Symwhite377））、4-クロロレゾルシン、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)レゾルシン（慣用名：レスベラトロール（resveratrol））、5-(ヒドロキシフェニルエテニル)-1,3-ジメトキシベンゼン（慣用名：プテロスチルベン（Pterostilbene））、3-ヒドロキシフェニル-1-(ベンゼン-2,4,6-トリオール)プロパン-1-オン（慣用名：フロレチン（Phloretin））、4-(2,4-ジヒドロキシベンゾイル)レゾルシン（慣用名：ベンゾフェノン-2（Benzophenone-2））、1-ナフトール、カテキン（Catechin）、エピカテキン（Epicatechin）、エピガロカテキン（Epigallocatechin）、カテキンガレート（Catechin gallate）、エピカテキンガレート（Epicatechin gallate）、エピガロカテキンガレート（Epigallocatechin gallate）、クエルセチン（Quercetin）、モリン（Morin）、ヘスペレチン（Hesperetin）、ナリンゲニン（Naringenin）、クリシン（Chrysin）、ダイゼイン（Daidzein）、エクオール（Equol）及びウンベリフェロン（Umbelliferone）から選ばれる1種又は2種以上である、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の毛髪変形処理方法。

[0245] ＜9＞

成分(B)が、好ましくは4-(1-フェニルエチル)レゾルシン、4-ヘキシルレゾ

ルシン、4-ブチルレゾルシン、モリン、レゾルシン、4-クロロレゾルシン、4-フラニルエチルレゾルシン、2-メチルレゾルシン及び4-テトラヒドロピラニルレゾルシンから選ばれる少なくとも1種、より好ましくは4-(1-フェニルエチル)レゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン及びモリンから選ばれる1種又は2種以上である、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の毛髪変形処理方法。

[0246] ＜10＞

好ましくは、下記工程(i)及び(ii)を含む、＜1＞～＜9＞のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

(i)成分(A)、(B)及び(C)を含有する一剤式毛髪変形処理剤を髪に塗布し、浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が浸透した毛髪を加熱しながら形付けするステップ

[0247] ＜11＞

好ましくは、下記工程(i)及び(ii)を含む、＜1＞～＜9＞のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

(i)成分(B)及び(C)を含有する第1剤と成分(A)及び(C)を含有する第2剤を含む多剤式毛髪変形処理剤の第1剤と第2剤を混合した後、毛髪に塗布し、浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が浸透した毛髪を加熱しながら形付けするステップ

[0248] ＜12＞

好ましくは、下記工程(i)及び(ii)を含む、＜1＞～＜9＞のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

(i)成分(B)及び(C)を含有する第1剤と成分(A)及び(C)を含有する第2剤を含む多剤式毛髪変形処理剤の第1剤を毛髪に塗布して浸透させ、その後、第2剤を毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて塗布して浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が浸透した毛髪を加熱しながら形付けするステップ

[0249] ＜13＞

好ましくは、工程(ii)の後、加熱により異なる形状に毛髪を再変形する＜10＞～＜12＞のいずれかに記載の毛髪変形処理方法。

[0250] <14>

下記工程(i-1)、(i-2)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{非溶解}])と溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{溶解}])との質量比[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]が100/0~50/50であり、pHが1.5~8である第1剤を、毛髪に浴比(第1剤の質量/毛髪の質量)0.1/1~5/1で適用し、40~90℃で1分~1時間放置するステップ

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5~40質量%

(C) イオン交換水

(i-2) 毛髪上の第1剤をすすぎ流すステップ

(i-3) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1~4である第2剤を、毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて浴比(第2剤の質量/毛髪の質量)0.1/1~5/1で塗布するステップ

(A) グリオキシル酸 3~30質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50~250℃で1分~1時間加熱しながら形付けするステップ

[0251] <15>

下記工程(i-1)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{非溶解}])と溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{溶解}])との質量比[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]が100/0~50/50であり、pHが1.5~8である第1剤を、毛髪に浴比(第1剤の質量/毛髪の質量)0.1/1~5/1で適用し、40~90℃で1分~1時間放置するステップ

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5~40質量%

(C) イオン交換水

(i-3) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1~4である第2剤を、毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて浴比(第2剤の質量/毛髪の質量)0.1/1~5/1で塗布するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0252] <16>

下記工程(i-1)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1～4である第1剤を、毛髪に浴比(第1剤の質量/毛髪の質量)0.1/1～5/1で適用し、40～90℃で1分～1時間放置するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(C) イオン交換水

(i-3) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{非溶解}])と溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{溶解}])との質量比[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]が100/0～50/50であり、pHが1.5～8である第2剤を、毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて浴比(第2剤の質量/毛髪の質量)0.1/1～5/1で塗布するステップ

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0253] <17>

下記工程(i)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i) 成分(A)～(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{非溶解}])と溶解状態の成分(B)の質量([成分(B)_{溶解}])との質量比[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]が100/0～50/50であり、pHが1～4である毛髪変形処理剤を、毛髪に浴比(第1剤の質量/毛髪の質量)0.1/1～5/1で適用するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(B) 4-(1-フェニルエチル)レゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

[0254] <18>

下記工程(i-1)、(i-2)、(i-3)及び(ii)を含む毛髪変形処理方法。

(i-1) 成分(B)及び(C)を含有し、非溶解状態の成分(B)の質量 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]$ と溶解状態の成分(B)の質量 $[\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ との質量比 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}] / [\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ が $100/0 \sim 50/50$ であり、pHが1.5～8である第1剤を、毛髪に浴比(第1剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で適用し、40～90℃で1分～1時間放置するステップ

(B) 4-ヘキシルレゾルシン 5～40質量%

(C) イオン交換水

(i-2) 毛髪上の第1剤をすすぎ流すステップ

(i-3) 成分(A)及び(C)を含有し、pHが1～4である第2剤を、毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて浴比(第2剤の質量/毛髪の質量) $0.1/1 \sim 5/1$ で塗布するステップ

(A) グリオキシル酸 3～30質量%

(C) イオン交換水

(ii) 毛髪を50～250℃で1分～1時間加熱しながら形付けするステップ

実施例

[0255] 実施例1～6、比較例1～3

表1及び2に示す実施例1～6及び比較例1～2の二剤式毛髪変形処理剤を調製し、以下の毛髪処理を行い、それぞれ処理された毛髪の形状付与効果及びハリコシを評価した。なお、比較例3として市販のパーマ剤(Kao Professional Salon Service 製、Topform TG)を使用して毛髪変形処理を行った場合も示す。これらの結果を表1及び2に併せて示す。

[0256] <半永久的カール形状付与処理>

1. コーカシアンの直毛(未処理毛) 0.5gの長さ25cmの毛束を30℃の水道水で30秒間濡らした。

2. 毛束に1gの第1剤を塗布し、ラップで覆って密封後、90℃設定のオーブンにて1時間加熱した。

3. 毛束をオープンから取り出し、室温（25℃）に戻した。
4. 毛束を水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立て、水道水の30℃流水にて30秒すすいだ後、濡れた毛束を直径14mmのプラスチック製ロッドに巻き付け、クリップで固定した。
5. ロッドに巻き付けられた毛束に第2剤を1 g塗布し、ロッドの全体をラップで覆って密封し、90℃設定のオープンにて1時間加熱した。
6. 毛束をオープンから取り出し、室温に戻した。
7. 毛束をロッドから外し、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた。
8. 水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、30℃の水道水中に無限浴比で60秒浸漬した後、毛束の根本を持って静かに水中から引き上げ、軽く振動を与えて水を切った。
9. 実験室中に2時間吊して静置し、乾燥させ、クシを通した後、吊して真横から写真を撮った。写真をもとに、毛束の最もカールの強い部分の曲率半径を求め、これを2倍することでカール直径を求めた。

[0257] <成分(B)を含有する組成物中における非溶解状態の成分(B)と溶解状態の成分(B)との質量比>

成分(B)を含む組成物（毛髪変形処理剤が、成分(A)、(B)及び(C)を含有する単一の組成物の場合は該単一の組成物であり、成分(A)及び(C)を含有する組成物と成分(B)及び(C)を含有する組成物とを含む複数の組成物から構成される場合は、成分(B)及び(C)を含有する組成物）と同一組成の処方を調製し、以下の「手法α」又は「手法β」によって、質量比 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}] / [\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ を求めた。

[0258] （手法α）成分(B)を含む組成物をNo.2のろ紙にてろ過した後に、ろ紙上に残留した固体の乾燥質量を測定する。その後、ろ紙上に残留した固体の乾燥質量を $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}]$ とし、下記式に基づいて、成分(B)を含有する組成物中における非溶解状態の成分(B)と溶解状態の成分(B)との質量比 $[\text{成分(B)}_{\text{非溶解}}] / [\text{成分(B)}_{\text{溶解}}]$ を算出した。

$$\frac{[\text{成分(B)}]_{\text{非溶解}}}{[\text{成分(B)}]_{\text{溶解}}} = \frac{[\text{ろ紙上に残留した固体の乾燥質量}]}{[\text{成分(B)を含む組成物中の成分(B)の全配合量} - \text{ろ紙上に残留した固体の乾燥質量}]}$$

[0259] (手法β) 成分(B)を含む組成物を遠心分離(装置: トミー製 MX-301、6000 rpm、20分)後、溶解している成分(B)の質量を吸光度測定値(装置: JASCO製 V-560)より求める。その後、下記式に基づいて成分(B)を含有する組成物中における非溶解状態の成分(B)と溶解状態の成分(B)との質量比 $\frac{[\text{成分(B)}]_{\text{非溶解}}}{[\text{成分(B)}]_{\text{溶解}}}$ を算出した。

$$\frac{[\text{成分(B)}]_{\text{非溶解}}}{[\text{成分(B)}]_{\text{溶解}}} = \frac{[\text{成分(B)を含む組成物中の成分(B)の全配合量} - \text{溶解している成分(B)の質量}]}{[\text{溶解している成分(B)の質量}]}$$

[0260] (カール形状付与効果の評価基準)

- A: カール直径が、使用したロッド(直径14mm)の1倍以上2倍未満
- B: カール直径が、使用したロッド(直径14mm)の2倍以上3倍未満
- C: カール直径が、使用したロッド(直径14mm)の3倍以上4倍未満
- D: カール直径が、使用したロッド(直径14mm)の4倍以上50倍未満
- E: 直毛のままであり、処理前と形状の変化なし

[0261] (毛髪のハリコシ)

処理後の毛束について、手触りによる官能評価を行った。

- A: 未処理毛に比べて毛髪のハリコシが著しく向上している
- B: 未処理毛に比べて毛髪のハリコシが向上している
- C: 未処理毛と同等である
- D: 未処理毛に比べて毛髪のハリコシがない

[0262]

[表1]

				実施例				比較例		
				1	2	3	4	1	2	3
重合処理 (第1剤)	含有量 [質量%]	(B)	4-フェニルエチルレゾルシン	20	20	20	20	20	20	パーマ
		その他	エタノール	-	5	10	-	40	-	
			プロピレングリコール	-	-	-	5	-	40	
			リン酸	*	*	*	*	*	*	
		(C)	イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
		合計		100	100	100	100	100	100	
	pH			4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	加熱(90℃)			1 hr	1 hr	1 hr	1 hr	1 hr	1 hr	
重合処理 (第2剤)	含有量 [質量%]	(A)	グリオキシル酸	10	10	10	10	10	10	
		その他	水酸化ナトリウム	*	*	*	*	*	*	
			イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
		合計		100	100	100	100	100	100	
	pH			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	加熱(90℃)			1 hr	1 hr	1 hr	1 hr	1 hr	1 hr	
	(B)／(A) (モル比)			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-
評価	半永久的カール形状付与			A	B	B	B	D	D	B
	毛髪のハリコシ			A	A	B	A	C	C	D
	[成分(B) _{非溶解}]／[成分(B) _{溶解}] (測定手法)			96/4 (β)	96/4 (β)	95/5 (β)	95/5 (β)	0/100 (β)	0/100 (β)	-

*:pH調整量

[0263] 実施例1の第1剤は、目視で観察すると、液体部は透明であるが固体の粒があることがわかり、また、[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]を測定したところ、96/4であった。

一方、比較例1の第1剤は、目視で観察すると、全体は透明であり固体の粒は観察されなかった。更に、[成分(B)_{非溶解}]/[成分(B)_{溶解}]を測定したところ、0/100であった。

[0264]

[表2]

				実施例	
				5	6
重合処理 (第1剤)	含有量 [質量%]	(B)	4-ヘキシルレゾルシン	20	-
			モリン	-	20
		その他	リン酸	*	*
		(C)	イオン交換水	残量	残量
		合計		100	100
	pH			4.0	4.0
	加熱(90℃)			1 hr	1 hr
重合処理 (第2剤)	含有量 [質量%]	(A)	グリオキシル酸	10	10
		その他	水酸化ナトリウム	*	*
		(C)	イオン交換水	残量	残量
		合計		100	100
	pH			2.0	2.0
	加熱(90℃)			1 hr	1 hr
(B)／(A) (モル比)				0.8	0.5
評価	半永久的カール形状付与			C	D
	毛髪ハリコシ			B	B
	[成分(B) _{非溶解}]/[成分(B) _{溶解}] (測定手法)			99/1 (β)	89/11 (α)

*:pH調整量

[0265] 実施例6の第1剤を目視で観察すると、液体部は透明であるが固体の粒が観察された。

[0266] 実施例7

実施例1の毛髪処理のあと、150℃のセットしたヘアアイロンをかけて、毛髪を直毛化した。処理後の毛髪は、きれいに直毛化されていた。

[0267] 実施例8

表3に示す実施例8の一剤式毛髪変形処理剤を調製し、以下の毛髪処理を行い、前記と同様にして処理された毛髪の形状付与効果及びハリコシを評価した。この結果を表3に併せて示す。

[0268] <半永久的カール形状付与処理>

1. コーカシアンの直毛(未処理毛)0.5gの長さ25cmの毛束を30℃の水道水で30秒間濡らした後、濡れた毛束を直径14mmのプラスチック製ロッドに巻き付け、クリップで固定した。

2. ロッドに巻き付けられた毛束に一剤式毛髪変形処理剤を 1 g 塗布し、ロッドの全体をラップで覆って密封し、90℃設定のオーブンにて 1 時間加熱した。

3. 毛束をオーブンから取り出し、室温（25℃）に戻した。

4. 毛束をロッドから外し、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた。

5. 水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、30℃の水道水中に無限浴比で60秒浸漬した後、毛束の根本を持って静かに水中から引き上げ、軽く振動を与えて水を切った。

6. 実験室中に 2 時間吊して静置し、乾燥させ、クシを通した後、吊して真横から写真を撮った。写真をもとに、毛束の最もカールの強い部分の曲率半径を求め、これを 2 倍することでカール直径を求めた。

[0269] [表3]

				実施例8
重合処理 (一剤式)	含有量 [質量%]	(B)	4-フェニルエチルレゾルシン	20
		(A)	グリオキシル酸	10
		その他	水酸化ナトリウム	pH 調整量
			プロピレングリコール	2
			キサンタンガム	1
		(C)	イオン交換水	残量
		合計		100
	pH			2.0
加熱 (90℃)			1 hr	
(B)／(A) モル比				0.7
評価	半永久的カール形状付与			B
	毛髪のハリコシ			B
	[成分(B) _{非溶解}]/[成分(B) _{溶解}] (測定手法)			95/5 (β)

[0270] 実施例 9

実施例 1 の＜半永久的カール形状付与処理＞の工程 4 において、「流水によるすすぎ」～「評価用シャンプーでの泡立て」～「流水によるすすぎ」を行うことなく、毛束を直径14mmのプラスチック製ロッドに巻き付け、クリップで固定した以外は同様にして毛束の処理を行い、同様に評価を行った。

その結果、半永久的カール形状付与の効果は「B」、毛髪のハリコシは「A」であった。

[0271] 実施例10

実施例1の＜半永久的カール形状付与処理＞の工程2において、第1剤に代えて同量の第2剤を用い、工程5において第2剤に代えて同量の第1剤を用い、工程4において、「流水によるすすぎ」～「評価用シャンプーでの泡立て」～「流水によるすすぎ」を行うことなく、毛束を直径14mmのプラスチック製ロッドに巻き付け、クリップで固定した以外は同様にして毛束の処理を行い、同様に評価を行った。

その結果、半永久的カール形状付与の効果は「C」、毛髪のハリコシは「B」であった。

請求の範囲

- [請求項1] 成分(A)、(B)及び(C)を含有する単一の組成物、又は成分(A)及び(C)を含有する組成物と成分(B)及び(C)を含有する組成物とを含む複数の組成物から構成される毛髪変形処理剤を毛髪に適用する工程を含む毛髪変形処理方法であって、当該毛髪変形処理剤を構成する組成物のうち成分(B)を含有する組成物において、成分(B)の全部又は一部が非溶解状態で存在する毛髪変形処理方法。
- (A)：グリオキシル酸、グリオキシル酸水和物、グリオキシル酸塩、及びグリオキシルアミドから選ばれる1種又は2種以上の化合物
- (B)：メタ位の少なくとも1ヶ所に電子供与基を有し、オルト位とパラ位の少なくとも一か所が水素原子であるフェノール化合物（ただし、メタ位の電子供与基は隣接する炭素原子と共に水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成してもよい）
- (C)：水
- [請求項2] 成分(B)を含有する組成物中における非溶解状態の成分(B)の質量（ $[\text{成分(B)}]_{\text{非溶解}}$ ）と溶解状態の成分(B)の質量（ $[\text{成分(B)}]_{\text{溶解}}$ ）との質量比 $[\text{成分(B)}]_{\text{非溶解}}/[\text{成分(B)}]_{\text{溶解}}$ が、 $1/99$ 以上である請求項1に記載の毛髪変形処理方法。
- [請求項3] 毛髪変形処理剤の全組成中における成分(A)の含有量に対する成分(B)の含有量のモル比 $(B)/(A)$ が 0.001 以上 10 以下である、請求項1又は2に記載の毛髪変形処理方法。
- [請求項4] 毛髪変形処理剤の全組成中における成分(A)の含有量がグリオキシル酸換算で1質量%以上30質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。
- [請求項5] 毛髪変形処理剤の全組成中における成分(B)の含有量が0.2質量%以上90質量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。
- [請求項6] 下記工程(i)及び(ii)を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載

の毛髪変形処理方法。

(i)成分(A)、(B)及び(C)を含有する一剤式毛髪変形処理剤を髪に塗布し、浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が浸透した毛髪を加熱しながら形付けするステップ

[請求項7] 下記工程(i)及び(ii)を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

(i)成分(B)及び(C)を含有する第1剤と成分(A)及び(C)を含有する第2剤を含む多剤式毛髪変形処理剤の第1剤と第2剤を混合した後、毛髪に塗布し、浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が浸透した毛髪を加熱しながら形付けするステップ

[請求項8] 下記工程(i)及び(ii)を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪変形処理方法。

(i)成分(B)及び(C)を含有する第1剤と成分(A)及び(C)を含有する第2剤を含む多剤式毛髪変形処理剤の第1剤を毛髪に塗布して浸透させ、その後、第2剤を毛髪の第1剤塗布部の上に重ねて塗布して浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が浸透した毛髪を加熱しながら形付けするステップ

[請求項9] 工程(ii)の後、加熱により異なる形状に毛髪を再変形する請求項6～8のいずれかに記載の毛髪変形処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. A61K8/365 (2006.01)i, A61K8/34 (2006.01)i, A61Q5/04 (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. A61K8/365, A61K8/34, A61Q5/04

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	JP 2016-108319 A (KAO CORP.) 20 June 2016, claims, paragraphs [0137]-[0140], example 12 & WO 2016/088549 A1 & EP 3228300 A1 (claims, paragraphs [0104]-[0107], example 12) & CN 106999380 A	1-9
X	JP 2016-108321 A (KAO CORP.) 20 June 2016, comparative example 2 & WO 2016/088550 A1 & EP 3228303 A1 (comparative example 2) & CN 106999379 A	1-5, 8-9
P, X	WO 2017/167596 A1 (KAO GERMANY GMBH) 05 October 2017, entire specification, in particular, example 8 & EP 3225229 A1	1-9
P, A	JP 2017-218397 A (KAO CORP.) 14 December 2017, entire specification & WO 2017/207768 A1	1-9

☐ 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
14 August 2018 (14.08.2018)

Date of mailing of the international search report
28 August 2018 (28.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61K8/365(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61Q5/04(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. A61K8/365, A61K8/34, A61Q5/04

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	JP 2016-108319 A（花王株式会社）2016.06.20, 特許請求の範囲、段落 [0137] - [0140]、実施例12 & WO 2016/088549 A1 & EP 3228300 A1（特許請求の範囲、段落 [0104] - [0107]、実施例12） & CN 106999380 A	1-9
X	JP 2016-108321 A（花王株式会社）2016.06.20, 比較例2 & WO 2016/088550 A1 & EP 3228303 A1（比較例2） & CN 106999379 A	1-5, 8-9

☒ 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

14.08.2018

国際調査報告の発送日

28.08.2018

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）

進士 千尋

4 Q

3849

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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
P, X	WO 2017/167596 A1 (KAO GERMANY GMBH) 2017. 10. 05, 明細書全体、 特に実施例 8 & EP 3225229 A1	1-9
P, A	JP 2017-218397 A (花王株式会社) 2017. 12. 14, 明細書全体 & WO 2017/207768 A1	1-9