(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
2004 年9 月2 日 (02.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/073667 A1

(51) 国際特許分類[7]: A61K 7/13

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001628

(22) 国際出願日: 2004 年2 月16 日 (16.02.2004)

(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2003-043703 2003 年2 月21 日 (21.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目２３番３７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): 梅野 高 (UMENO, Takashi) [JP/JP]; 〒3758501 群馬県藤岡市立石１０９１番地三菱鉛筆株式会社 群馬工場内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町二丁目14番2号山王グランドビルヂング３階３１７区 藤本特許法律事務所内 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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, IT, LU, MC, NL, 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

[続葉有]

(54) Title: HAIRDYE PREPARATION

(54) 発明の名称: 染毛料

(57) Abstract: A hairdye preparation of the hair manicure type which does not necessitate hair washing immediately after use and has such cumulatively dyeing properties that it gradually dyes the hair when repeatedly used as a colorant for a while. The hairdye preparation comprises 0.1 to 3 wt.% at least one water-soluble dye, 1.5 to 10 wt.% nonionic or anionic silicone resin, 0.1 to 1.5 wt.% amphoteric acrylic resin, 3 to 20 wt.% hairdye aid, 30 to 80 wt.% lower alcohol, and 5 to 50 wt.% water and has a pH regulated to 2 to 5.

(57) 要約:

使用直後の洗髪が不要で一時着色料として使用を繰り返すことにより徐々に毛髪が染色していく累積染毛性のヘアマニキュアタイプの染毛料を提供するために、水溶性染料の少なくとも１種０．１～３重量％と、ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂１．５～１０重量％と、両性アクリル樹脂０．１～１．５重量％と、染毛助剤３～２０重量％と、低級アルコール３０～８０重量％と、水５～５０重量％とを含有し、かつ、ｐＨを２～５に調整した染毛料を用いる。

WO 2004/073667 A1

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。

明 細 書

染毛料

技術分野

本発明は、使用直後の洗髪が不要で一時着色料としての使用を繰り返すことにより徐々に毛髪が染色していく累積染毛性のヘアマニキュアタイプの染毛料に関する。

背景技術

従来より、一般に汎用される、永久染毛料（酸化染毛料）や半永久染毛料（酸性染料）は、使用時の染毛操作が複雑で、且つ面倒であり、周囲や衣服、被施術者の皮膚が染色されてしまうなどの大きな欠点を有している。

そのため、一般的には、理美容院で施術してもらうか、若しくは汚れても直ぐに洗い流せるように入浴時に自己施術しなくてならないなど、使用者に過大な負担を強いるものであった。

これらの負担を軽減し、１回で染まる量は少なくても簡便に繰り返し使用することで累積的に染毛できるヘアマニキュアとして、例えば、本願出願人による特開２００１－１７２１４１号公報には、着色剤として酸性染料を０．０１～３重量％、ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂を１．５～１０重量％、染毛助剤を３～２０重量％と、低級アルコールを３０～８０重量％と、水を５～５０重量％含有し、ｐＨが２～５、粘度が１００ｍＰａ・ｓ以下であることを特徴とする累積染毛性一時染毛料が開示されており、また、特開２００２－１０４９４２号公報には、酸性染料の１種或いは２種以上を０．０１～１％、ｐＨ調整剤としての酸を０．１～１０％、浸透剤としての芳香族アルコールを１～２０％、溶剤としての低級アルコールを１～２０％、増粘剤としてのキサンガムなどの高

分子化合物を０．０１～５％配合してなる酸性染毛料組成物が開示されている。

しかしながら、上記前者の公報に開示の染毛料は、累積的に染毛できるものとしては優れているが、充分な耐水性を得ようとすると、内溶液の初発粘度が１０～２０ｍＰａ・ｓとなってしまうため、この染毛料を塗布具に充填する場合は、ノック操作により内溶液を塗布部まで導入してこなくてはならず、しかも、粘度が高いため、塗布部位まで内溶液が滲み出てくるのに時間が掛かり、また、塗布部位に含ませる液量のコントロールも難しく、使用者の過剰ノック操作による液だれなどで、衣服、皮膚、家具などの汚損の発生も懸念されるものである。また、この塗布具では、使用試験結果から、内溶液の粘度が高いために、ノック操作をしてから液が滲み出てくるのに時間がかかるために、染まりが悪いなどの第一印象を使用者がもつことがあるなどの若干の課題がある。

また、上記後者の公報に開示の酸性染毛料では、キサンタンガムなどによる高分子化合物により耐水性の向上を開示しているが、低級アルコールを２０％程度までしか配合できないこと、及びキサンタンガムの耐水性に難があるために染料濃度が最大０．５％までしか配合することができないため、染まりが悪い点に課題がある。更に、その使用法の積極的な開示がないため、従来の煩雑な染毛操作はそのままであり、使用性の向上は期待できず、使用者にメリットも少ないものである。

本発明は、上記従来技術の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、累積染毛性、耐水性及び使用性に優れると共に、染毛料組成の粘度を低減して使用者が特別な操作を行うことなく塗布部まで染毛料を滲出させることができる中綿式の毛髪用塗布具に好適な染毛料を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、上記従来技術の課題等について鋭意検討を重ねた結果、水溶性染料、ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂、染毛助剤、低級アルコール

及び水を含有する系に、特定成分を特定量含有することにより、上記目的の染毛料が得られることを見い出し、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は、次の(1)～(5)に存する。

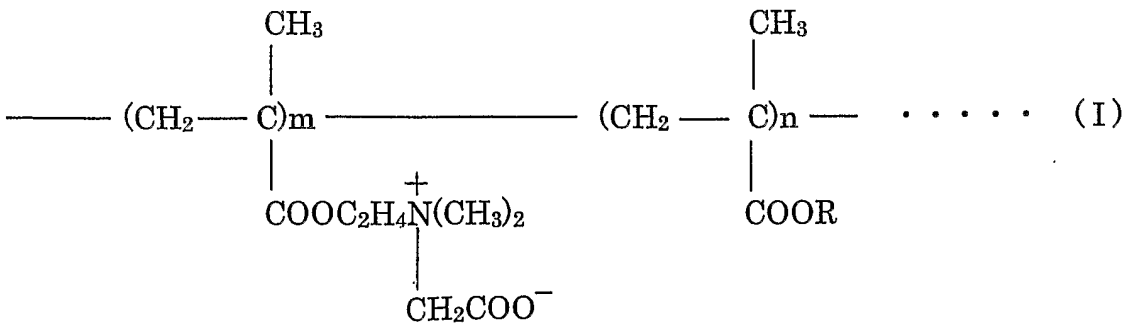
(1) 水溶性染料の少なくとも１種０．１～３重量％と、ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂１．５～１０重量％と、両性アクリル樹脂０．０１～１．５重量％と、染毛助剤３～２０重量％と、低級アルコール３０～８０重量％と、水５～５０重量％とを含有し、かつ、ｐＨを２～５に調整してなることを特徴とする染毛料。

(2) 水溶性染料が酸性染料である上記(1)記載の染毛料。

(3) ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂がポリジメチルシロキサンとメタクリル酸及び／又はメタクリル酸エステルとのブロック共重合体である上記(1)又は(2)記載の染毛料。

(4) 両性アクリル樹脂が下記式（Ｉ）で示されるＮ－メタクロイルオキシエチルＮ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体である上記(1)～(3)の何れか一つに記載の染毛料。

[化１]



(I)

[上記式（Ｉ）中、Ｒは炭素数１～１８のアルキル基であり、平均分子量８万～２２万である。]

(5) 染毛料の粘度が８ｍＰａ・ｓ以下である上記(1)～(4)の何れか一つに記載の染毛料。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の実施形態の一例を示す側面図であり、第２図は、第１図の側面態様の縦断面図であり、第３図は、第１図の正面態様の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の染毛料は、水溶性染料の少なくとも１種０．１～３重量％と、ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂１．５～１０重量％と、両性アクリル樹脂０．０１～１．５重量％と、染毛助剤３～２０重量％と、低級アルコール３０～８０重量％と、水５～５０重量％とを含有し、かつ、ｐＨを２～５に調整してなることを特徴とするものである。

本発明で用いる水溶性染料としては、通常一時染毛料や半永久染毛料に用いられている水溶性のものであれば特に限定されない。好ましくは、優れた染毛性の点から、酸性染料の使用が望ましい。

具体的には、人体に対して有害な作用を示さない医薬品、医薬部外品及び化粧料の着色に使用することが許可されている「医薬品等に使用することができるタール色素を定める省令」（昭和４１年告示、厚生省）により定められたものの中から選ばれる、１種又は２種以上の混合物として用いることができる。

酸性染料の具体例としては、赤色３号（エリスロシン）、赤色１０２号（ニューコクシン）、赤色２２７号（ファーストアシッドマゲンタ）、橙色２０５号（オレンジ II）、黄色４号（タートラジン）、黄色４０２号（ポーラエロー５Ｇ）、黄色４０３号の（１）（ナフトールエローＳ）、緑色３号（ファーストグリーンＦＣＦ）、緑色２０４号（ピラニンコンク）、青色１号（ブリリアントブル

ーＦＣＦ）、青色２０２号（パテントブルーＮＡ）、紫色４０１号（アリズロールパープル）、褐色２０１号（リゾルシンブラウン）、黒色４０１号（ナフトールブルーブラック）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの水溶性染料の含有量は、染毛料全量に対して、０．１～３重量％（以下、単に「％」という）とすることが必要であり、好ましくは、０．１～１％とすることが望ましい。

この水溶性染料の含有量が０．１％未満であると、染毛効果が十分に発揮されず、また、３％を越えると、皮膚等他への汚染が生じやすくなり、好ましくない。

本発明で用いるノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂は、二次付着性、耐水性を向上させるために含有せしめるものである。

本発明において、上記ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂とは、ノニオン性モノマー単位及び／又はアニオン性モノマー単位とポリシロキサン単位とのブロック共重合体を意味する。

ポリシロキサン単位としては、ポリジメチルシロキサンが好ましい。

アニオン性モノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられるが、中でもメタクリル酸やアクリル酸が好ましい。また、ノニオン性モノマーとしては、スチレン等の芳香族炭化水素、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等の（メタ）クリル酸アルキル系エステルが挙げられるが、中でもメタクリル酸と炭素数６以下の脂肪族アルコールとのエステルが好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明に用いる上記シリコーン系樹脂は、二次付着性、耐水性の更なる向上の点から、特に、ポリジメチルシロキサンとメタクリル酸及び／又はメタクリル酸と炭素数６以下の脂肪族アルコールとのエステルとのブロック共重合体が好ましい。なお、上記シリコーン系樹脂であるブロック共重合体の合成方法は、ポリシ

ロキサン化合物の末端に重合活性を残しておき、これにノニオン性モノマー若しくはアニオン性モノマーを加えて重合させることで得られる。通常は、アニオン重合開始剤の存在下にリビングポリマーとしておき、上記のノニオン性モノマー若しくはアニオン性モノマー等を共重合させることにより得られる。

また、シリコーン系樹脂であるブロック共重合体中のポリシロキサン化合物の構成比率は特に限定されないが、１０～８０％、より好ましくは２０～７０％が好ましい。この比率が１０％未満では風合いが悪くなり、また、８０％を越えると、水や低級アルコール等の溶剤に対する溶解性が悪化して、好ましくない。

更に、ブロック共重合体の数平均分子量は、特に限定されないが、分子量が小さすぎるとブロック共重合体の耐湿性が悪化し汗や雨等により色落ちしやすいものとなってしまうため、５万以上、好ましくは、６万以上とすることが望ましい。

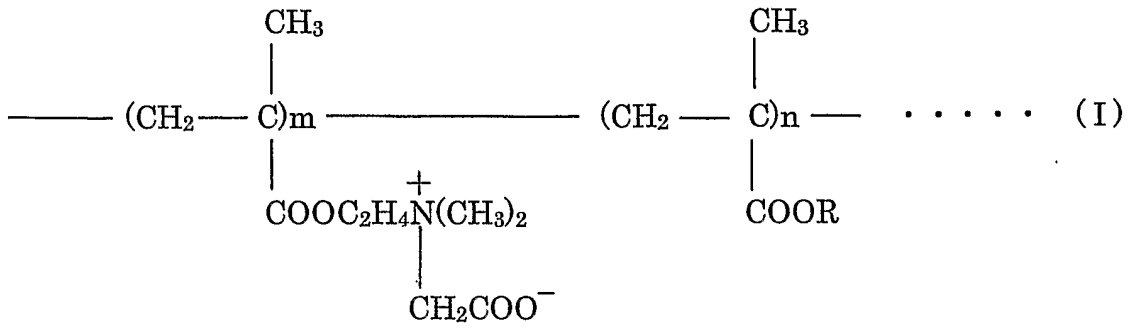
本発明における上記ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂の含有量は、固形分換算で、染毛料全量に対して、１．５～１０％とすることが必要であり、好ましくは、２～５％とすることが望ましい。

このシリコーン系樹脂の含有量が１．５％未満では、二次付着性、耐水性が充分とは言えず、また、１０％を越えると、使用後の仕上がりでセット力が強すぎる等の不具合が生じ、好ましくない。

本発明に用いる両性アクリル樹脂は、更なる耐水性の向上と、内溶液の安定的な低粘度化のために含有せしめるものである。

本発明に用いる両性アクリル樹脂としては、下記式（Ｉ）で示されるＮ－メタクロイルオキシエチルＮ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体を用いることが望ましく、更に、取り扱い性等の点から、上記共重合体の水、エタノール、変性アルコール又はこれらの混液の溶液の使用が望ましい。

【化２】



[上記式（Ｉ）中、Ｒは炭素数１～１８のアルキル基であり、平均分子量８万～２２万である。]

上記式（Ｉ）で示される共重合体は、Ｎ－メタクロイルオキシエチルＮ，Ｎ－ジメチルアンモニウムーα－Ｎ－メチルカルボキシベタインと、メタクリル酸アルキル（Ｃ１～Ｃ４、Ｃ６、Ｃ８、Ｃ１２、Ｃ１３、Ｃ１８等）との共重合体である。

具体的に用いることができる両性アクリル樹脂としては、市販のユカフォーマーＳＭ（固形分３０％、平均分子量１３万、エタノール７０％液）、ユカフォーマー２０２（固形分３０％、平均分子量８万、エタノール７０％液）（以上、三菱化学社製）等を挙げることができる。

本発明における上記両性アクリル系樹脂の含有量は、固形分換算で、染毛料全量に対して、０．０１～１．５％とすることが必要であり、好ましくは、０．１～１．０％とすることが望ましい。

この両性アクリル系樹脂の含有量が０．０１％未満では、期待される粘度まで液粘度を低下せしめることができないこととなり、また、１．５％を越えると、粘度が急激に上昇することとなり、好ましくない。

本発明に用いる染毛助剤としては、例えば、ベンジルアルコール、フェニルエ

チルアルコール、フェノキシエタノール、プロピレングリコール、Ｎ－メチルピロリドン、グルコン酸ラクトン、レブリン酸、尿素、エチレンカーボネート、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、α－ケトグルタル酸、γ－ブチロラクトン、プロピオンアミド、ｎ－酢酸アミド等、一般的な酸性染毛料（半永久染毛料）で使用されるものが１種又は２種以上を混合して用いられるが、これらのうち、染毛効果や処方系の安定性より、ベンジルアルコールやフェニルエチルアルコールの使用が好ましい。

また、染毛助剤の含有量は、染毛料全量に対して、３～２０％とすることが必要であり、好ましくは、５～１５％とすることが望ましい。

この染毛助剤の含有量が３％未満であると、染毛効果が十分に発揮されず、また、２０％を越えると、乾燥性が低下し、好ましくない。

本発明に用いる低級アルコールとしては、例えば、エタノール（エチルアルコール）、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール等が１種又は２種以上が用いられるが、安全性、乾燥性、匂い等からエチルアルコールが望ましい。

上記低級アルコールの含有量は、染毛料全量に対して、３０～８０％とすることが必要であり、好ましくは、４０～７０％とすることが望ましい。

この低級アルコールの含有量が３０％未満であると、乾燥性が低下し、また、８０％を越えると、染毛効果が十分に発揮されないこととなり、好ましくない。

本発明に用いる水としては、例えば、精製水、イオン交換水、純水、蒸留水、海洋深層水等を使用でき、その含有量としては、染毛料全量に対して、５～５０％とすることが望ましく、更に好ましくは、１０～３５％とすることが望ましい。

この水の含有量が５％未満であると、頭髪を充分に膨潤させることができず、染毛効果が低下することとなり、また、５０％を越えると、乾燥性が低下し、好ましくない。

なお、本発明の染毛料は、本発明の効果や、系の安定性を損なわない範囲でその他の任意成分を適宜含有することができる。例えば、各種界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、還元防止剤、キレート剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、油性成分、シリコーン誘導体、香料、動植物抽出物、公知のポリマー成分等が挙げられる。

本発明の染毛料のｐＨは、２～５に調整することが必要であり、好ましくは、２～４とすることが望ましい。

この染毛料のｐＨが２未満であると、皮膚への刺激がある場合があり、また、ｐＨが５を越えると、染毛効果が低下することとなり、好ましくない。

本発明において、ｐＨの調整は、ギ酸、酢酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸等の有機酸、無機酸又はその塩、場合によってはアルカリを用いて行うことができる。

また、本発明の染毛料の粘度は、毛髪への塗布のしやすさの点から、８ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは、３～６ｍＰａ・ｓとすることが望ましい。

この染毛料の粘度が８ｍＰａ・ｓを越えると、毛髪へ付着する液量が減り、好ましくない。

また、本発明における染毛料を製造する場合に、特に、シリコーン系樹脂としてポリジメチルシロキサンとメタクリル酸及び／又はメタクリル酸エステルのブロック共重合体は、本発明の必須要件である酸性域（ｐＨ２～５）の水に対しては凝集、析出を生じてしまい、一度凝集してしまった樹脂は、可溶性溶剤であるエチルアルコールを単に加えても再び溶解することはないものとなる。そこで、ポリジメチルシロキサンとメタクリル酸及び／又はメタクリル酸エステルのブロック共重合体をシリコーン系樹脂として用いて染毛料の製造にあたっては、ポリジメチルシロキサンとメタクリル酸及び／又はメタクリル酸エステルのブロック共重合体とエチルアルコールの混合ビヒクルに対し、水やその他の成分を配合し均一に攪拌・混合することが望ましい。

上記ポリジメチルシロキサンとメタクリル酸及び／又はメタクリル酸エステルのブロック共重合体の析出を実施に支障がないほどに防ぐためには、前記混合ビヒクル中のエチルアルコールと、配合される水との割合であるが、エチルアルコール：水の重量比が３：５よりエチルアルコールの比率を大きくすることが好ましい。

なお、本発明を構成するその他の配合成分については、その配合順序は特に定められるものではなく、任意の段階で配合してもよいものである。

また、本発明の染毛料を使用に供するにあたっては、毛髪用塗布具を用いるものであるが、用いる毛髪用塗布具の形状、構造等は特に限定されるものではない。

本発明において、用いることがきる毛髪用塗布具としては、毛髪への塗布性、塗布部位に含ませる液量のコントロール性、衣服、皮膚、家具などの汚損の発生も少ない点、また、使用性の点から、内部に染毛料を中綿などの吸蔵体により貯留する染毛料貯留部を有する塗布具本体部と、該塗布具本体部の先端部に設けた塗布部とを備えると共に、染毛料貯留部より塗布部に染毛料を誘導部材により導出させて毛髪に染毛料を塗布する中綿式の毛髪用塗布具の使用が望ましい。

このような構成となる毛髪用塗布具としては、例えば、第１図～第３図に示される

毛髪用塗布具Ａが挙げられる。この毛髪用塗布具Ａは、第１図～第３図に示されるように、塗布具本体をなす軸体１０の内部に上記構成の染毛料を吸蔵した吸蔵体１１を染毛料貯留部１０ａに収容し、複数の毛細管作用を有する塗布用の櫛態様となる芯体１２を直線状の列の配置で軸体１０の先端部に固定して、芯体１２の後端部を吸蔵体１１に接続すると共に、芯体１２の先端部を軸体１０の前方へ突出させ、芯体１２の側部には、櫛部１３を設け、軸体１０の先端部には、キャップ本体２０を螺合により着脱自在とし、芯体１２の先端部が接触するフェルトなどの芯先端受け部材２１を取り付けると共に、その側部に櫛部１３の先端部を

収容する凹部２２を設けた中キャップ２３をキャップ本体２０の内部に軸方向に移動自在で、かつ円周方向に回動自在に配して、中キャップ２３をスプリング部材２４によりキャップ本体２０の開口方向へ付勢状態としたものである。

このような構成となる毛髪用塗布具Ａでは、上記貯留部１０ａに本発明の上記構成の染毛料を吸蔵した吸蔵体１１より、塗布部となる芯体１２の先端部まで必要な染毛料を供給しつつも「たれ落ち」や不本意な液体の吐出を生じることがなく、持ち運びやハンドリング性に優れると共に、使用性、耐水性、累積染毛性に優れる毛髪用塗布具とすることができる。

このような毛髪用塗布具Ａを用いて、本発明の染毛料を使用する際には、先端塗布体として芯体１２を有するので、使用の際の頭皮への汚染を極力回避することができると共に、頭皮近辺の毛髪（生え際）へ染毛料を塗布することができ、本発明の染毛料の性質を充分に生かして吸蔵体に染毛料を一時的に保持しペン芯等の塗布部を介して毛髪に最適量の染毛料を塗布できるものである。

実施例

次に、実施例及び比較例により、本発明を更に詳述するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。

〔実施例１～５及び比較例１～３〕

下記表１に示す配合組成にて汎用プロペラミキサーにより、均一に攪拌・混合して、各染毛料を得た。

なお、シリコーン系樹脂は、ポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサンアミド（平均アゾ基結合数；４．３個）・メタクリル酸・メタクリル酸ブチル（各重量比３７：４５：１８）をエタノールに溶かし、窒素還流下、７０～８０℃で１０時間反応させて得られたメタクリル酸・メタクリル酸ブチル・ジメチルポリシロキサンブロック共重合体を用いた。

また、撹拌・混合の前に、ブロック共重合体のシリコーン系樹脂とエチルアル

コールとの混合ビヒクルを作製し、この混合ビヒクルに対して、下記表１に示す水、及び、その他の成分を配合し均一に攪拌・混合して、染毛料を得た。

上記で得られた実施例１～５及び比較例１～３の各染毛料について、下記方法により、ｐＨ、粘度について測定等した。

これらの結果を下記表１に示す。

（ｐＨの測定方法）

ｐＨ（２５℃）をガラス電極ｐＨ計にて常法により測定した。

（粘度の評価方法）

２５℃における各粘度をＥＬＤ型粘度計（東機産業社製）にて測定した。

次いで、上記で得られた各染毛料１０ｍｌを、第１図～第３図に示す、下記構成の毛髪用塗布具（中綿容器）に充填し、下記方法により、耐水性、一時着色性、累積染毛性、塗布後の乾燥性、耐擦過性、中綿容器による塗布性の評価を行った。

これらの結果を下記表１に示す。

（毛髪用塗布具の構成）

芯体：ＰＥＴ製、芯体と芯体の縦横の間隔：３．４ｍｍ、気孔率８０％

櫛部：ＰＢＴ製

（耐水性の評価方法）

２ｇの毛髪に約０．１ｍｌを塗布し、常温で１２０分間乾燥後（以下、単に「毛髪に塗布・乾燥後」という）に、水で湿らせた濾紙を押し当て、濾紙への色の付き具合を、下記評価基準で評価した。

評価基準：

◎：濾紙に全く付着しない

○：濾紙に薄く付着する

△：濾紙にやや濃く付着する。

×：濾紙に濃く付着する。

（一時着色性の評価方法）

毛髪に塗布・乾燥後の、一次染毛料としての性能評価を、下記評価基準で評価した。

評価基準：

◎：市販の一時着色剤と同等。

○：実用上の問題なし。

△：やや染まりにくい。

×：染まらない。

（累積染毛性の評価方法）

毛髪に塗布・乾燥後、洗髪を繰り返し３回行った後の、累積染毛性の評価を下記評価基準で評価した。

評価基準：

◎：市販の酸化染毛料と同等。

○：実用上の問題なし。

△：やや染まりにくい。

×：染まらない。

（塗布後の乾燥性の評価方法）

２５℃－６５ＲＨ％下で、１ｇの人毛毛束に０．２ｇを塗布し、３０秒毎に指で触れ、指への付着がなくなる時間を測定し、下記評価基準で評価した。

評価基準：

◎：１分以内

○：３分以内

△：５分以内

×：５分超過

（耐擦過性の評価方法）

２ｇのヤギ毛の毛束に０．４ｇ塗布・乾燥した。これを二枚のアドバンテック

製定性濾紙ＮＯ．２の間に挟み、１ｋｇの荷重をかけながら、１０ｃｍを三秒で引き抜いた。このとき、濾紙に付着した色の濃さを、下記評価基準で官能評価した。

評価基準：

◎：濾紙に濃く付着する。

○：濾紙に付着する。

△：濾紙に薄く付着する。

×：濾紙に付着しない。

（中綿容器による塗布性の評価方法）

毛髪用塗布具（中綿容器）により毛髪に塗布した際の塗布性を下記評価基準で評価した。

評価基準：

○：毛髪へ付着する液量が良好であり、良好な塗布性を有していた。

△：毛髪へ付着する液量がやや減り、若干塗布性が上記○より劣る。

×：毛髪へ付着する液量が減り、塗布性が悪い。

【表１】　　（配合単位：重量%、全量１００重量%）

	比較例１	実施例１	実施例２	実施例３	比較例２	比較例３	実施例４	実施例５
水溶性染料								
黒色４０１号	０．３２	０．３２	０．３２	０．０３	０．３２	０．３２	０．３２	０．０４
紫色４０１号	０．２１	０．２１	０．２１	０．４４	０．２１	０．２１	０．２１	０．２
橙色２０５号	０．３３	０．３３	０．３３	０．４３	０．３３	０．３３	０．３３	０．５
赤色２２７号	０．０４	０．０４	０．０４		０．０４	０．０４	０．０４	
黄色４０３号（１）								０．１６
シリコーン系樹脂（固形分換算）*1	３	３	３	２．４	３	１．２	２．４	２．４
両性アクリル樹脂（固形分換算）*2	—	０．１５	０．３	０．０９	１．８	０．３	０．０９	０．０９
ベンジルアルコール	１０	１０	１０	１０	１０	１０	１０	１０
グリコール酸	５	５	５	３．５	５	５	３．５	３．５
精製水	３０	３０	３０	３１．５	３０	３０	３１．５	３１．５
エチルアルコール	５１．１	５０．９５	５０．８	５１．６１	４９．３	５２．６	５１．６１	５１．６１
粘度（２５℃、mPa・s）	１６．２	４．７	４．９	４．０	１０．５	５．０	４．１	４．１
ｐＨ	３．０	３．１	３．２	３．３	３．８	３．４	３．３	３．３
耐水性	○	○	○	○	○	×	○	○
一時着色性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
累積染毛性	◎	◎	○	◎	△	◎	◎	◎
塗布後の乾燥性	○	○	○	○	△	○	○	○
耐擦過性	◎	◎	○	◎	△	△	△	△
中綿容器による塗布性	×	○	○	○	×	○	○	○

＊１：メタクリル酸・メタクリル酸ブチル・ジメチルポリシロキサンブロック共重合体

＊２：ユカフォーマーＳＭ（三菱化学社製）

上記表１の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例１～５は、本発明の範囲外となる比較例１～３に較べて、耐水性、一時着色性、累積染毛性、塗布後の乾燥性、耐擦過性、中綿容器による塗布性の全ての面で優れていることが判明した。

これに対して、比較例を個別的に見ると、比較例１は、両性アクリル樹脂を含有しない場合であり、この場合は、中綿容器による塗布性能に劣ることが判明した。比較例２は、両性アクリル樹脂の含有量が１．５％を越える含有であり、この場合は、出来上がり粘度が高くなり、中綿容器による塗布性能に劣ることが判明した。比較例３は、シリコーン系樹脂の含有量が１．５％未満の場合であり、この場合は、耐水性に劣ることが判明した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、耐水性、累積染毛性及び使用性に優れると共に、中綿式の毛髪用塗布具に好適な染毛料が提供される。

請 求 の 範 囲

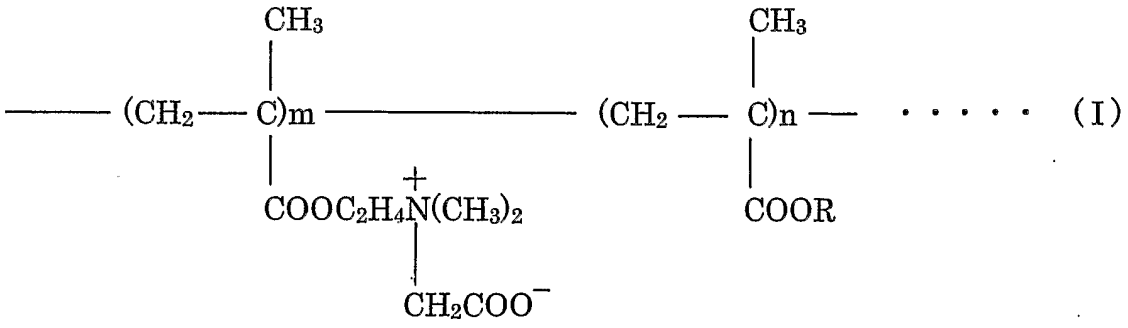
1． 水溶性染料の少なくとも1種0．1～3重量%と、ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂1．5～10重量%と、両性アクリル樹脂0．01～1．5重量%と、染毛助剤3～20重量%と、低級アルコール30～80重量%と、水5～50重量%とを含有し、かつ、pHを2～5に調整してなることを特徴とする染毛料。

2． 水溶性染料が酸性染料である請求の範囲第1項記載の染毛料。

3． ノニオン若しくはアニオンのシリコーン系樹脂がポリジメチルシロキサンとメタクリル酸及び／又はメタクリル酸エステルとのブロック共重合体である請求の範囲第1項又は第2項記載の染毛料。

4． 両性アクリル樹脂が下記式（I）で示されるN－メタクロイルオキシエチルN，N－ジメチルアンモニウムーα－N－メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体である請求の範囲第1項～第3項の何れか一つに記載の染毛料。

〔化1〕



[上記式（I）中、Rは炭素数1～18のアルキル基であり、平均分子量8万～22万である。]

５．　染毛料の粘度が８ｍＰａ・ｓ以下である請求の範囲第１項～第４項の何れか一つに記載の染毛料。

図 1

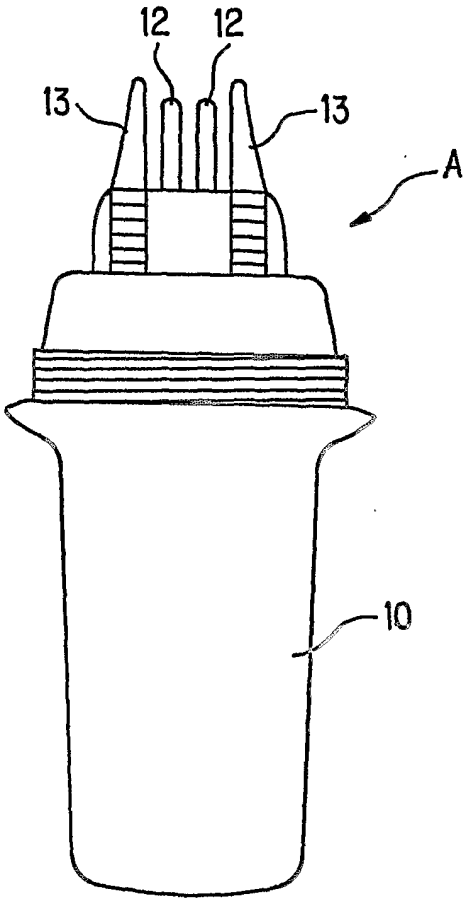


図 2

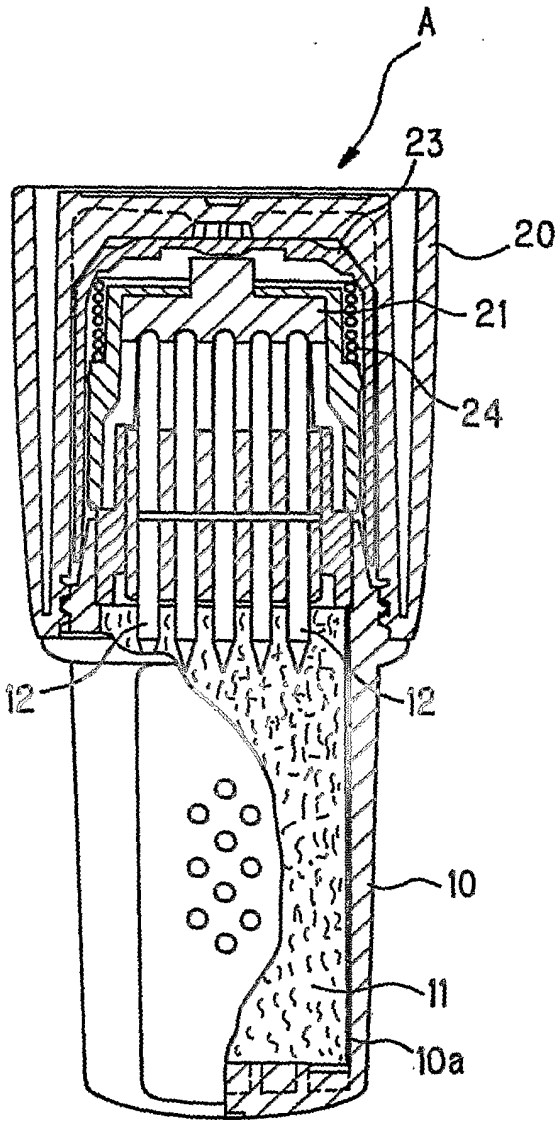
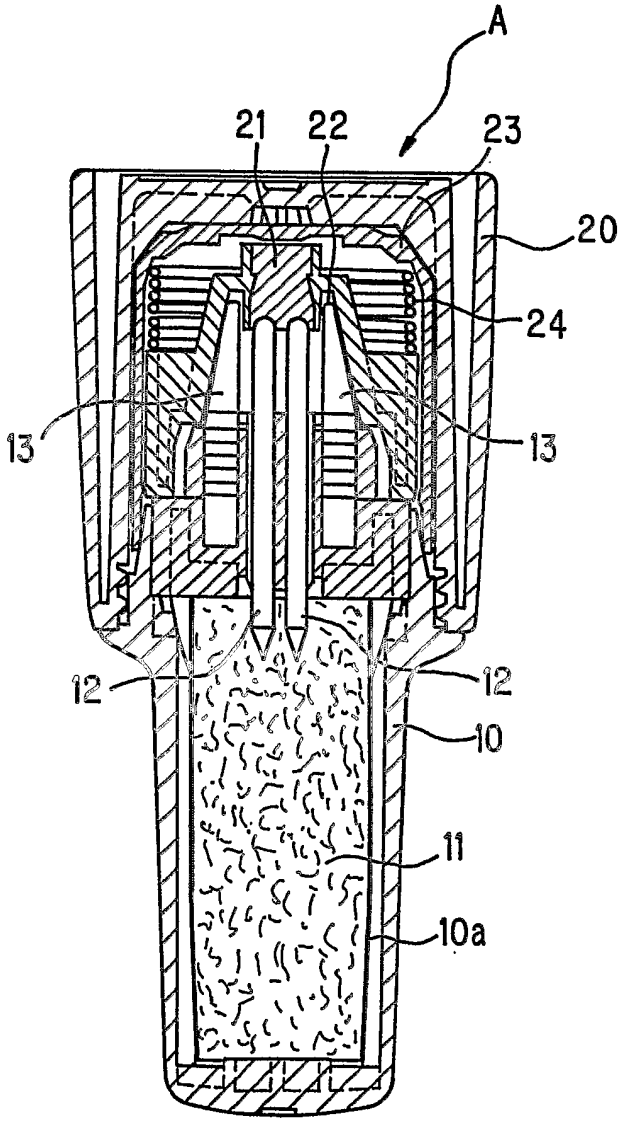


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] A61K7/13

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[7] A61K7/00/7/50

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-124319 A (Shiseido Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; Par. Nos. [0026], [0027], [0031] (Family: none)	1-5
Y	JP 10-273431 A (Shiseido Co., Ltd.), 13 October, 1998 (13.10.98), Claims; Par. Nos. [0027], [0028] (Family: none)	1-5
Y	JP 10-29919 A (Shiseido Co., Ltd.), 03 February, 1998 (03.02.98), Claims; Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 May, 2004 (12.05.04)	01 June, 2004 (01.06.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001628

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 5-105615 A (Shiseido Co., Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), Claims & WO 92/14441 A1 & EP 533937 A1 & US 5601620 A	1-5
Y	JP 2001-278754 A (Kose Corp.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-5
Y	JP 9-255540 A (Kashii Kagaku Kabushiki Kaisha), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims (Family: none)	1-5
Y	JP 9-110632 A (L'Oreal), 28 April, 1997 (28.04.97), Claim 33 & EP 769290 A1 & US 6090376 A & DE 6868137 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／００１６２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Ｃｌ⁷　Ａ６１Ｋ 7/13

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.Ｃｌ⁷　Ａ６１Ｋ 7/00/7/50

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

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）
ＷＰＩ／Ｌ

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
Y	JP 11-124319 A (株式会社資生堂) 1999.05.11 特許請求の範囲, [0026],[0027],[0031] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-273431 A(株式会社資生堂) 1998.10.13 特許請求の範囲, [0027],[0028] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-29919 A(株式会社資生堂) 1998.02.03 特許請求の範囲, [0022],[0023] (ファミリーなし)	1-5

☒ 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 １２．０５．２００４	国際調査報告の発送日 01.6.2004
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） 福井　美穂　　４Ｃ　９１６６ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５２

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）

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
Y	JP 5-105615 A (株式会社資生堂) 1993.04.27 特許請求の範囲 & WO 92/14441 A1 & EP 533937 A1 & US 5601620 A	1-5
Y	JP 2001-278754 A(株式会社コーセー) 2001.10.10 特許請求の範囲,[0001] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 9-255540 A (香椎化学株式会社) 1997.09.30 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 9-110632 A(ロレアル) 1997.04.28 特許請求の範囲, 請求項33 & EP 769290 A1 & US 6090376 A & DE 6868137 A	1-5