

(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
2022年2月3日(03.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/025032 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/365 (2006.01) *A61K 8/81* (2006.01)
A61K 8/67 (2006.01) *A61Q 5/08* (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/027670

(22) 国際出願日: 2021年7月27日(27.07.2021)

(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:

PCT/JP2020/028665 2020年7月27日(27.07.2020) 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: チェン イン ツィ (**CHEN, Ying tzu**);
30352 新竹縣湖口鄉鳳山村中華路6號 花王 (台湾) 股▲分▼有限公司内 Hsinchu Hsien (TW).
森島 あつみ(**MORISHIMA, Atsumi**); 〒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). ワン シュフェ
ン(**WANG, Shu fen**); 30352 新竹縣湖口鄉鳳山
村中華路6號 花王 (台湾) 股▲分▼有限公
司内 Hsinchu Hsien (TW). 小川 宗男(**OGAWA,**

Toshio); 〒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, IT, JO, JP, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** HAIR TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 毛髪処理方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a hair treatment method comprising step 1 and step 2, step 2 being carried out subsequent to step 1. (Step 1) A step for applying, to the skin of a scalp, a cosmetic composition that contains a pH buffering agent, an antioxidant, and a pH responsive thickener and that has a viscosity of 1-30,000mPa · s when the pH is 4.1. (Step 2) A step for applying, to hair, at least one hair treatment agent composition selected from among hair color compositions, hair bleach compositions, perm compositions, and relaxer compositions. This hair treatment method enables enhancement of scalp protection ability and maintaining of a hair treatment effect that is desired to be achieved. In addition, since the cosmetic composition in use has a favorable balance between coating properties and dripping properties, said composition is capable of improving convenience of use for a user.

(57) 要約: 本発明は、以下の工程1及び工程2を含む毛髪処理方法であって、工程1の後に工程2を行う毛髪処理方法を提供する。(工程1) pH緩衝剤、酸化防止剤及びpH応答性増粘剤を含有し、pH4.1時の粘度が1~30000mPa · sである化粧品組成物を頭皮に適用する工程(工程2)ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物から選択される少なくとも一つの毛髪処理剤組成物を毛髪に適用する工程。前記毛髪処理方法によれば、頭皮保護能を向上させるとともに、達成しようとする毛髪処理効果も維持することができる。また、使用する化粧品組成物は、塗布性と液だれ性の良好なバランスを有しているので、使用者の使用便利性を向上することができる。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：毛髪処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、毛髪処理方法に関し、特にヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物又はリラクサー組成物によるダメージから頭皮を保護するための毛髪処理方法に関する。

背景技術

[0002] ヘアカラーリング、ヘアブリーチ、パーマ又はリラクサー（例えば、縮毛矯正）などの毛髪処理により人の外観を変えることができ、自信を持たせることができるが、ヘアカラー剤、ヘアブリーチ剤、パーマ剤、リラクサー剤等の毛髪処理剤は毛髪へのダメージ及び頭皮への刺激等の問題を生じるおそれがある。このため、この技術分野においては、ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物又はリラクサー組成物によるダメージから頭皮を保護するための毛髪処理方法が開発されている。

例えば、特許文献1には、ノニオン性界面活性剤、水溶性重合体、酸化防止剤、pH緩衝剤を含む、ヘアカラーリング/パーマの前に用いられる頭皮隔離組成物及びその使用方法が開示されている。

[0003] (特許文献1) 中国特許出願公開第107837212号明細書

発明の概要

[0004] 本発明は、以下の工程1及び工程2を含む毛髪処理方法であって、工程1の後に工程2を行う毛髪処理方法を提供する。

(工程1) 以下の成分(A)～(C)を含み、pH4.1（本願明細書に特に説明されていなければ、pHが「25℃におけるpH」であることを指す）時の粘度が1～30000mPa・sである化粧品組成物を頭皮に適用する工程

(A) pH緩衝剤

(B) 酸化防止剤、及び

(C) pH応答性増粘剤

(工程2) ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物から選択される少なくとも一つの毛髪処理剤組成物を毛髪に適用する工程。

[0005] また、本発明は、以下の成分(A)～(C)を含み、pH4.1時の粘度が1～30000mPa・sである、頭皮を保護するための化粧品組成物を提供する。

(A) pH緩衝剤

(B) 酸化防止剤、及び

(C) pH応答性増粘剤

[0006] さらに、本発明は、ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物からなる群より選択される少なくとも1種以上の毛髪処理剤組成物と、上記本発明の化粧品組成物とを含むキットを提供する。

発明の詳細な説明

[0007] 特許文献1に示される組成物及びその使用方法是、ヘアカラー剤等の毛髪処理剤によるダメージを減少し、又は緩和するが、頭皮への保護は更に改善の余地があった。また、研究により、当該組成物は、ヘアカラー剤による染色力を低減するという問題があったことがわかった。

[0008] 本発明者は、鋭意研究の結果、毛髪処理剤組成物を適用する前に、pH緩衝剤と、酸化防止剤と、pH応答性増粘剤とを含み、1～30000mPa・sのpH4.1時の粘度を有する化粧品組成物を先ず適用することで、頭皮保護能を顕著に向上できるとともに、ヘアカラーリング、ヘアブリーチ、パーマ又はリラクサーなど、達成しようとする毛髪処理効果も維持でき、上記の課題を解決し得ることを見出した。

[0009] 本発明のある実施態様から分かるように、本発明の毛髪処理方法は、毛髪処理を行う前に化粧品組成物を頭皮に塗布するので、頭皮保護能を顕著に向上することができ、毛髪処理剤組成物による頭皮へのダメージを減少し、又は緩和することができる。また、使用されている化粧品組成物は、頭皮への

塗布後も、達成しようとする毛髪処理効果が低減することではなく、良好に維持できる。例えば、ヘアカラー組成物を適用する場合には優れた染色効果を維持できる。また、本発明は、化粧品組成物の塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持でき、使用者の使用便利性を向上できる。

[0010] 以下、本発明の実施の形態について、詳しく説明する。

[0011] 本発明は、頭皮に本発明の化粧品組成物を均一に塗布し、毛髪に毛髪処理剤組成物（例えば、ヘアカラー剤、ヘアブリーチ剤、パーマ剤、リラクサー剤等の組成物）を塗布し、その後、必要に応じて任意ですすぎ、乾燥させるという、毛髪処理（例えば、ヘアカラーリング、ヘアブリーチ、パーマ、リラクサーなど）方法を提供する。

[0012] 具体的には、本発明の毛髪処理方法は、以下の工程 1 及び工程 2 を含み、工程 1 の後に工程 2 を行うものである。

（工程 1）下記成分（A）、（B）及び（C）を含有し、pH 4.1 時の粘度が $1 \sim 30000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である、化粧品組成物を頭皮に適用する工程

（A）pH 緩衝剤と、

（B）酸化防止剤と、

（C）pH 応答性増粘剤

（工程 2）ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物から選択される少なくとも一つの毛髪処理剤組成物を毛髪に適用する工程

[0013] 優れた頭皮保護能という効果を得る観点から、本発明は、毛髪処理剤組成物を適用する前に工程 1 で使用する化粧品組成物を適用し、それにより、毛髪処理によるダメージから頭皮を保護できる。また、当該化粧品組成物は毛髪処理には影響しないので、優れた毛髪処理効果を維持できる。

[0014] 前記毛髪処理としては、アルカリ性の処理剤を用いた化学処理を含む毛髪処理、具体的にはヘアカラーリング、ヘアブリーチ、パーマ、リラクサー等の毛髪処理が挙げられる。

[0015] ここで、リラクサーは、縮毛に対し、水酸化ナトリウム、水酸化グアニジン等のアルカリ剤を含有する毛髪処理剤を用いて強アルカリ条件下で処理することにより毛髪をリラックスさせ直毛化する毛髪処理である。

パーマは、チオグリコール酸塩、システイン等の還元性物質やアルカリ剤を含有する第1液によって毛髪内のシスチン結合を開裂させ、毛髪を膨潤、軟化し、ロッド等に巻き付ける（ウェーブパーマ）か、又は櫛、アイロン等によって直線的に伸張する（ストレートパーマ）ことで所望の形状にセットした後、臭素酸塩や過酸化水素などの酸化剤を含有する第2液によってシスチン結合を再形成させることにより、所望の形状に固定させる毛髪処理である。上記のようなアルカリ性のパーマ第1液を用いたアルカリ性パーマのほか、還元性物質としてチオグリコール酸グリセリル、ブチロラクトンチオール等を用いた酸性ないし中性パーマも存在する。

ヘアカラーリングは、アルカリ剤と酸化染料中間体を含有する第1剤と過酸化水素等の酸化剤を含有する第2剤を混合し、得られた混合物を毛髪に塗布することにより毛髪を染色する毛髪処理である。

ヘアブリーチは、アルカリ剤を含有する第1剤と過酸化水素等の酸化剤を含有する第2剤を混合し、得られた混合物を毛髪に塗布することにより毛髪を脱色する毛髪処理である。

ヘアカラー及びヘアブリーチには、脱色力を向上するため更に過硫酸塩等の造粒物が併用される場合もある。

[0016] 工程1では、化粧品組成物が頭皮に塗布されればよく、乾燥した頭皮に塗布しても、濡れた頭皮に塗布してもよい。本発明の化粧品組成物は工程2における毛髪処理への大きい影響がなく、頭皮への刺激がないため、一部が毛髪の根本付近に塗布されていてもよい。化粧品組成物を適用する範囲は、工程2において毛髪処理剤組成物が頭皮と触れる可能な範囲であればよく、頭皮全体又は頭皮の一部であっても良い。化粧品組成物の頭皮に対する塗布量は、十分な頭皮保護効果が得られる観点から、 $8 \sim 40 \mu\text{l} / \text{cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $13 \sim 27 \mu\text{l} / \text{cm}^2$ の範囲、 $20 \sim 27 \mu\text{l} / \text{cm}^2$

の範囲であることがより好ましい。

[0017] 前記毛髪処理は、工程 1 と工程 2 の間に、適宜、例えば特開 2019-123710 に記載の毛髪化粧料などの前処理を適用することもできるが、工程 1 で使用する化粧品組成物を洗い流す工程は含まない。工程 2 における毛髪処理を行う時期は特に限定されるものではなく、工程 1 で使用する化粧品組成物を頭皮に適用した直後に前記毛髪処理を行ってもよく、又は数分～数時間経過した後に前記毛髪処理を行ってもよい。達成しようとする毛髪処理効果を維持させ、頭皮保護効果が十分得られる観点から、工程 1 で使用する化粧品組成物による頭皮適用後、直ちに工程 2 を行うことが好ましい。

[0018] 工程 2 において毛髪に塗布する毛髪処理剤組成物の質量は、毛髪の質量に対する浴比（毛髪処理剤組成物の質量／毛髪の質量）で、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.10 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 100 以下、より好ましくは 90 以下、更に好ましくは 40 以下、更に好ましくは 5 以下、更に好ましくは 3 以下、更に好ましくは 2 以下である。

[0019] 工程 2 において、毛髪処理剤組成物の浸透を促進し、処理効果を高める観点から、処理時間は好ましくは 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、第 1 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。

[0020] 工程 2 の後、必要に応じ、水ですすぎ流し、適宜シャンプーで洗浄、すすぎ等してもよい。更にリンス、コンディショナー等でトリートメント、すすぎ等してもよい。その後は適宜タオルドライを行って余分な水分を除いた後、乾燥するのが好ましい。

[0021] 以下に、工程 1 で使用する化粧品組成物について説明する。

[0022] (成分 (A))

成分 (A) は、pH 緩衝剤であり、特に限定されていないが、好ましくは

共役酸塩基対の緩衝溶液が挙げられる。具体的には、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸及びその塩；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸及びその塩；ポリグルタミン酸等のポリカルボン酸及びその塩；グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ丙烯酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸及びその塩；グルタミン酸、アスパラギン酸等の酸性アミノ酸及びその塩；塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸及びその塩；バルビツール酸及びその塩が挙げられる。上記の酸の塩は、特に限定されていないが、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が挙げられる。これらのpH緩衝剤は単独で用いても2種類以上併用してもよい。

[0023] ヘアカラー等の毛髪処理には、一般的にアルカリ性の毛髪処理剤が用いられるので、当該毛髪処理時に頭皮のpHが上昇しやすく、刺激感を生じる。そのため、頭皮のpHの上昇を抑制する観点から、少なくともpH4.5～5.5の間に緩衝能を有するpH緩衝剤を用いることが好ましい。

[0024] 少なくともpH4.5～5.5の間に緩衝能を有するpH緩衝剤としては、 pK_a (25℃) が4.0～6.5を有する酸及びその塩を用いて調整するのが好ましく、具体的な酸としてはバルビツール酸 ($pK_{a1}=4.04$)、コハク酸 ($pK_{a1}=4.21$ 、 $pK_{a2}=5.64$)、クエン酸 ($pK_{a1}=3.15$ 、 $pK_{a2}=4.76$ 、 $pK_{a3}=6.40$)、酢酸 ($pK_a=4.76$)、リンゴ酸 ($pK_{a1}=3.90$ 、 $pK_{a2}=5.13$)、フタル酸 ($pK_{a1}=2.83$ 、 $pK_{a2}=5.41$)、炭酸 ($pK_{a1}=6.35$) などが挙げられる。

[0025] 特に、頭皮保護能を向上させる観点、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持させる観点、及び達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、成分(A)としては、コハク酸及びその塩、リンゴ酸及びその塩、クエン酸及びその塩、又は前記の酸及びその塩の任意の組合せが好ましく、クエン酸及びその塩がより好ましく、クエン酸及びクエン酸ナトリウムがさらに好ましい。

[0026] 成分(A)の含有量(共役酸塩基対の場合はその総含有量)は、頭皮保護

能を向上させる観点、及び達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、化粧品組成物全体に対して、例えば0.15質量%超、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1.0質量%以上、さらにより好ましくは1.5質量%以上である。また、同様の観点から、例えば10.0質量%以下、好ましくは9.0質量%以下、より好ましくは8.0質量%以下、さらに好ましくは6.0質量%以下、さらにより好ましくは4.0質量%以下である。

より具体的には、上記の観点から、例えば0.15質量%超10.0質量%以下、好ましくは0.2質量%以上9.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上8.0質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以上6.0質量%以下、さらにより好ましくは1.0質量%以上4.0質量%以下、さらにより好ましくは1.5質量%以上4.0質量%以下である。

[0027] (成分(B))

成分(B)は、酸化防止剤であり、特に限定されていないが、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、 α -トコフェロールなどのビタミンEまたはその誘導体（具体的な例としては、酢酸トコフェロール等が挙げられる。）、チオタウリン、チオグリコール酸、プロパン酸、tert-ブチルヒドロキノン、ニコチン酸またはその誘導体、カテキン、メマツヨイグサ抽出液、 β カロチン、フラボノイド化合物、亜硫酸またはその塩、アスコルビン酸またはその塩または誘導体（具体的な例としては、アスコルビン酸グルコシド、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム、エリスルビン酸、エリスルビン酸ナトリウム等が挙げられる。）、レーシステインまたはその塩または誘導体、N-アセチルレーシステインまたはその塩または誘導体、ポリフェノール化合物等のフェノール系酸化防止剤が挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で用いても2種類以上併用してもよい。

上記の酸の塩は、特に限定されていないが、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0028] 特に、頭皮保護能を向上させる観点、塗布性と液だれ性のバランスを良好

に維持させる観点、及び達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、成分（B）としては、アスコルビン酸またはその塩または誘導体、ジブチルヒドロキシトルエン、カテキンが好ましく、アスコルビン酸又はその塩または誘導体（例えば、アスコルビン酸グルコシド、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム、エリスルビン酸、エリスルビン酸ナトリウム）がより好ましく、アスコルビン酸、アスコルビン酸グルコシドがさらに好ましい。

[0029] 成分（B）の総含有量は、頭皮保護能を向上させる観点、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持させる観点、及び達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、化粧品組成物全体に対して、例えば0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上である。また、同様の観点から、例えば5.0質量%以下、好ましくは3.0質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、さらに好ましくは1.0質量%以下、さらにより好ましくは0.7質量%以下である。

より具体的には、上記の観点から、例えば0.01質量%以上5.0質量%以下、好ましくは0.1質量%以上3.0質量%以下、より好ましくは0.2質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以上1.0質量%以下、さらにより好ましくは0.2質量%以上0.7質量%以下である。

[0030] 成分（A）及び成分（B）の総含有量は、頭皮保護能を向上させる観点、及び達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、化粧品組成物全体に対して、例えば0.2質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましく、2.3質量%以上がさらに好ましく、さらにより好ましくは2.5質量%以上である。また、同様の観点から、例えば10.0質量%以下、好ましくは8.0質量%以下、より好ましくは6.0質量%以下、さらに好ましくは5.5質量%以下、さらにより好ましくは5.0質量%以下、さらにより好ましくは4.5質量%以下、さらにより好ましくは4.0質量%以下である。

より具体的には、上記の観点から、例えば0.2質量%以上10.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以上8.0質量%以下、より好ましくは2.3質量%以上6.0質量%以下、さらに好ましくは2.3質量%以上5.5質量%以下、さらにより好ましくは2.5質量%以上5.0質量%以下、さらにより好ましくは2.5質量%以上4.5質量%以下、さらにより好ましくは2.5質量%以上4.0質量%以下である。

[0031] 頭皮保護能を向上させる観点、及び達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、成分(B)に対する成分(A)の質量比(成分(A)/成分(B))は、例えば1.0以上、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.5以上、さらに好ましくは2.0以上、さらにより好ましくは3.0以上である。また、同様の観点から、例えば8.0以下、好ましくは7.5以下、より好ましくは6.5以下、さらに好ましくは6.0以下、さらにより好ましくは5.0以下である。

より具体的には、上記の観点から、例えば1.0以上8.0以下、好ましくは1.1以上7.5以下、より好ましくは1.5以上6.5以下、さらに好ましくは2.0以上6.0以下、さらにより好ましくは3.0以上5.0以下である。

[0032] (成分(C))

成分(C)はpH応答性増粘剤であり、化粧品組成物のpHの増加に応じて化粧品組成物の粘度を増加させることができる。成分(C)は、特に限定されていないが、頭皮保護能を向上させるとの観点から、好ましくはイオン性水溶性高分子、より好ましくはアルカリ増粘性のイオン性水溶性高分子である。上記イオン性水溶性高分子を水に分散もしくは溶解させた場合、含有する解離基が解離していない、又は少量しか解離しないため、あまり粘度が上昇しないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミン等の塩基を加えた場合は、pHが上昇し、解離基が解離・イオン化し、発生する荷電の反発力により膨潤し粘度が上昇するという効果が得られる。pH応答性増粘剤は、少なくともpHが3～7の範囲の一部又は全範囲で、pH

の上昇に応じて粘度が上昇することが好ましい。

[0033] 上記 pH 応答性増粘剤は、より好ましくは未中和のカルボキシル基及び未中和のスルホン酸基から選択される少なくとも 1 種を有するイオン性水溶性高分子であり、さらに好ましくは少なくとも未中和のカルボキシル基を有するイオン性水溶性高分子である。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、ジメチロールプロピオン酸等の直鎖状又は分枝状のポリマー、又はその架橋ポリマーおよびコポリマー等が挙げられる。具体的には、ポリアクリル酸、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体等のアクリル系重合体又は共重合体；ポリメタクリル酸、メタクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体等のメタアクリル酸系重合体又は共重合体が挙げられる。これらの pH 応答性増粘剤は単独で用いても 2 種類以上併用してもよい。

[0034] 特に、頭皮保護能を向上させる観点、及び塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持させる観点から、成分 (C) としては、アクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体、メタクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体、カルボキシビニルポリマーが好ましく、カルボキシビニルポリマーがより好ましい。カルボキシビニルポリマーの市販品としては、カルボマー (Carbomer) シリーズが挙げられ、例えば、カーボポール (Carbopol) 910、カーボポール 934、カーボポール 940、カーボポール 941、カーボポール 980、カーボポール 981 (以上 Lubrizol Advanced Materials, Inc. 製) 等が挙げられる。アクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体の市販品としては、カーボポール 1382、カーボポール ETD 2020、PEMULEN TR-1、PEMULEN TR-2 (以上 Lubrizol Advanced Materials, Inc. 製) 等が挙げられる。

[0035] 成分 (C) の総含有量は、頭皮保護能を向上させる観点、及び塗布性と液

だれ性のバランスを良好に維持させる観点から、化粧品組成物全体に対して、例えば0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上である。また、同様の観点から、例えば3.0質量%以下、好ましくは2.5質量%以下、より好ましくは2.0質量%以下、さらに好ましくは1.7質量%以下、さらにより好ましくは1.5質量%以下である。

より具体的には、例えば0.1質量%以上3.0質量%以下、好ましくは0.1質量%以上2.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上2.0質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以上1.7質量%以下、さらにより好ましくは0.2質量%以上1.5質量%以下である。

[0036] (成分(D))

塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持させる観点から、工程1で使用する化粧品組成物は、成分(C)と異なる(D)増粘剤をさらに含むことができ、好適には非イオン性水溶性高分子またはpH3~7の間において極端な粘度変化を示さないイオン性水溶性高分子等の増粘剤である。イオン性水溶性高分子としては、粘度安定性の観点から、塩型であることが好ましい。例えば、天然ポリマー、半合成ポリマー、合成ポリマーが挙げられる。天然ポリマーの具体的な例としては、キサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸等のアニオン性水溶性高分子、デンプン等の非イオン性水溶性高分子などが挙げられる。半合成多糖系ポリマーの具体的な例としては、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース等の非イオン性水溶性高分子、ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na、カルボキシメチルセルロースナトリウム等のアニオン性水溶性高分子、カチオン化セルロース等のカチオン性水溶性高分子などが挙げられる。合成ポリマーの具体的な例としてはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の非イオン性水溶性高分子、カチオン化ポリビニルピロリドン等のカチオン性水溶性高分子などが挙げられる。これらの増粘剤は単独で用いても2種類以上併用してもよい。ヒドロキシプロピルセルロースの市販品としては、HPC-

M、HPC-H（以上日本曹達製）等、カルボキシメチルセルロースナトリウムの市販品としては、CMCダイセル（以上ダイセル化学工業製）等、ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Naの市販品としては、ポイズ310（花王株式会社製）等、キサンタンガムの市販品としては、キサンタンガムフードグレード、キサンタンガムCS等（Jungbunzlaue社製）等が挙げられる。

[0037] 特に、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持させる観点から、成分（D）としては、キサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールが好ましく、ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na、キサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロースがより好ましい。

[0038] 成分（D）の総含有量は、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持させる観点から、化粧品組成物全体に対して、例えば0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上である。また、同様の観点から、例えば5.0質量%以下、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、さらに好ましくは2.5質量%以下である。

より具体的には、上記の観点から、例えば0.1質量%以上5.0質量%以下、好ましくは0.1質量%以上4.0質量%以下、より好ましくは0.2質量%以上3.0質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以上2.5質量%以下である。

[0039] （水性媒体）

工程1で使用する化粧品組成物は、成分間の相容性を向上させるために、需要に応じて水性媒体を含有することができる。水性媒体としては、水と相溶性を有する有機溶媒であり、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；1，3-ブチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数6以下の低分子ジオール及びトリオ

ール、並びにこれらの混合物が挙げられる。化粧品組成物中の水性媒体の含有量は、頭皮への刺激を低減する観点から、化粧品組成物全体に対し、例えば10.0質量%以下、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは4.0質量%以下、さらに好ましくは3.0質量%以下、さらにより好ましくは2.0質量%以下、さらにより好ましくは1.0質量%以下で、実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0040] (水)

また、工程1で使用する化粧品組成物は、水を含有する。水としては、水道水、脱イオン水、蒸留水等を用いることができる。化粧品組成物中の水の含有量は、他の成分の含有量によって適宜調整することができ、化粧品組成物全体に対し、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。また、99.8質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましい。より具体的には50質量%以上99.8質量%以下が好ましく、60質量%以上98質量%以下がより好ましい。

[0041] (界面活性剤)

界面活性剤は必須成分ではないが、成分間の相容性を向上させるために、必要に応じて界面活性剤を使用することができる。界面活性剤は、特に限定されていないが、例えば、通常のカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。また、界面活性剤の含有量が多いと、頭皮保護能の低下及び達成しようとする毛髪処理効果の低下を生じる場合があるので、界面活性剤の総含有量は、化粧品組成物全体に対して、例えば5.0質量%未満、好ましくは4.0質量%未満、より好ましくは3.0質量%未満、さらに好ましくは2.0質量%未満、さらにより好ましくは1.0質量%未満で、実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0042] (他の成分)

工程1で使用する化粧品組成物においては、上記成分のほか、通常の化粧品組成物に用いられる成分を所望の効果に応じて適宜配合できる。このよう

な任意成分としては、例えば、成分（B）を除くビタミン剤；殺菌剤；グリチルリチン酸ジカリウム等のグリチルリチン酸およびその塩、グリチルレチン酸およびその塩等の抗炎症剤；安息香酸およびその塩等の防腐剤；成分（A）を除くキレート剤；ソルビトール、パンテノール等の保湿剤；安定剤；ユーカリの極性溶媒抽出物等のユーカリエキス、コンキオリンまたはその加水分解物、蜂蜜、ローヤルゼリー、シルクから得られる蛋白質またはその加水分解物、マメ科植物の種子から得られる蛋白含有抽出物、オタネニンジン抽出物、米胚芽抽出物、ヒバマタ抽出物、アロエ抽出物、ハス抽出物、ザクロ抽出物、ノバラ抽出物、カモミラ抽出物、カンゾウ抽出物、月桃葉抽出物、クロレラ抽出物等のエキス類；香料；紫外線吸収剤；シアバター；ローズ水；ヒマワリ油；オレンジ油；ユーカリ油等が挙げられるが、本発明に用いられる他の成分はこれらに限定されない。

[0043] 以下に、工程 1 で使用する化粧品組成物の粘度について説明する。

[0044] 工程 1 で使用する化粧品組成物は好ましくは液状又はゲル状の組成物である。一般的に、毛髪用組成物を適用する際の頭皮への刺激感を緩和するため、毛髪用組成物の pH は頭皮の pH（3.5 ～ 6.0）に近い方が好ましい。しかし、常用されるアルカリ性毛髪処理剤（ヘアカラー剤など）の pH が低下してしまうと、毛髪処理効果も低下してしまい、所望の効果も得られない。特に、ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物は、酸化剤による酸化還元反応により、毛髪処理効果を生じるため、酸化防止剤が存在する系中では、毛髪処理効果が低下するおそれがあるので、毛髪処理効果を維持するとともに、頭皮を保護し、頭皮への刺激を緩和することは、この技術分野において解決されるべき課題である。

[0045] 本発明者は、研究の結果、工程 1 で使用する化粧品組成物の pH 4.1 時の粘度を特定の範囲とすれば、優れた頭皮保護能が得られるとともに、所望の毛髪処理効果も維持できることを見出した。

[0046] 工程 1 で使用する化粧品組成物の粘度は、上記成分の含有量及びその割合等に応じて変化するが、頭皮保護能を向上させる観点、塗布性と液だれ性の

バランスを良好に維持させる観点から、工程1で使用する化粧品組成物のpH4.1時の粘度は、好ましくは1mPa・s以上、より好ましくは10mPa・s以上、さらに好ましくは100mPa・s以上、さらにより好ましくは300mPa・s以上、殊更好ましくは800mPa・s以上、殊更好ましくは1500mPa・s以上である。また、同様の観点から、好ましくは30000mPa・s以下、より好ましくは25000mPa・s以下、さらに好ましくは20000mPa・s以下、さらにより好ましくは15000mPa・s以下、殊更好ましくは10000mPa・s以下、殊更好ましくは5000mPa・s以下、殊更好ましくは2500mPa・s以下である。粘度の測定方法については、実施例記載の方法により測定することができる。

より具体的には、上記の観点から、1mPa・s以上30000mPa・s以下であり、好ましくは10mPa・s以上30000mPa・s以下であり、より好ましくは100mPa・s以上30000mPa・s以下であり、さらに好ましくは300mPa・s以上25000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは800mPa・s以上20000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは800mPa・s以上10000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは1500mPa・s以上5000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは1500mPa・s以上2500mPa・s以下である。

[0047] 工程1で使用する化粧品組成物は、当該組成物がpH4.1の時の粘度に対して、当該組成物がpH5.0の時の粘度が1.1～10倍に上昇する場合、塗布時は、低粘度で頭皮に塗り広げ易く、ヘアカラー剤、ヘアブリーチ剤、パーマ剤、リラクサー剤等の組成物と接触してpHが上がる初期段階で増粘することで、液だれを防止し、頭皮に残り、ヘアカラー剤などの組成物との混ざり込みによる頭皮刺激の増大等を防ぐ効果が期待される。また、頭皮保護能をさらに向上させる観点、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持させる観点から、工程1で使用する化粧品組成物がpH4.1の時の粘度

に対して、当該組成物がpH 5.0の時の粘度は、好ましくは1.1倍以上であり、また、好ましくは9倍以下であり、より好ましくは7倍以下であり、さらに好ましくは5倍以下であり、さらにより好ましくは3倍以下である。より具体的には、上記の観点から、好ましくは1.1～9倍、より好ましくは1.1～7倍、さらに好ましくは1.1～5倍に、さらにより好ましくは1.1～3倍に上昇する。

[0048] pH調整剤として、通常の酸又は塩基により、工程1で使用する化粧品組成物のpHを所望の範囲に調整できる。当該pH調整剤としては、例えば、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基等が挙げられる。本発明においては、達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、塩基を好適に用いることができ、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ剤；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノプロパノール等の有機アルカリ剤；アンモニア；塩化アンモニウム；アルギニン等の塩基性アミノ酸が挙げられる。これらのうち、達成しようとする毛髪処理効果を維持させる観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミン、アルギニンが好ましく用いられる。

[0049] 頭皮保護能を向上させ、頭皮へのダメージを減少する観点から、工程1で使用する化粧品組成物のpHは、例えば7.0以下、好ましくは6.5以下、より好ましくは6.0以下、さらに好ましくは5.0以下、よりさらに好ましくは4.8以下である。また、同様の観点から、好ましくは3.0以上、より好ましくは3.5以上である。より具体的には、上記の観点から、好ましくは3.0以上7.0以下であり、より好ましくは3.0以上6.5以下であり、さらに好ましくは3.5以上6.0以下、よりさらに好ましくは3.5以上5.0以下、よりさらに好ましくは3.5以上4.8以下である。pHの測定方法については、実施例記載の方法により測定することができる。

[0050] 工程1で使用する化粧品組成物は頭皮保護剤専用容器に充填し使用されてもよく、又は工程1で使用する化粧品組成物を補充パッケージとし、頭皮保

護剤専用容器とともに提供し使用されてもよい。

上記頭皮保護剤専用容器は、工程 1 で使用する化粧品組成物を充填できればよく、容器としては、例えば、P i n M a o プラスチック工業株式会社製の P E T G アンプル容器等が挙げられる。

[0051] (化粧品組成物及びその製造方法)

本発明は、頭皮を保護するための化粧品組成物及びその製造方法をも含む。

化粧品組成物としては、以下の実施態様が挙げられる。

<実施態様 1>

前記工程 1 で使用する化粧品組成物と同様なもの、即ち以下の成分 (A) ~ (C) を含み、p H 4. 1 時の粘度が 1 ~ 3 0 0 0 0 m P a · s である組成物であってもよい。

(A) p H 緩衝剤

(B) 酸化防止剤、及び

(C) p H 応答性増粘剤

<実施態様 2>

本発明の実施態様 2 の化粧品組成物は、以下の成分 (A) ~ (C) を含み、p H 4. 1 時の粘度が 1 ~ 3 0 0 0 0 m P a · s であり、前記化粧品組成物中の界面活性剤の含有量が 5. 0 質量%未満である組成物である。

(A) p H 緩衝剤

(B) 酸化防止剤、及び

(C) p H 応答性増粘剤

<実施態様 3>

本発明の実施態様 3 の化粧品組成物は、以下の成分 (A) ~ (D) を含み、p H 4. 1 時の粘度が 1 ~ 3 0 0 0 0 m P a · s である組成物である。

(A) p H 緩衝剤

(B) 酸化防止剤、

(C) p H 応答性増粘剤、及び

(D) 前記成分 (C) と異なる (D) 増粘剤

〈実施態様 4〉

本発明の実施態様 4 の化粧品組成物は、以下の成分 (A) ～ (D) を含み、 $\text{pH} 4.1$ 時の粘度が $1 \sim 30000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である組成物である。

(A) pH 緩衝剤

(B) 酸化防止剤、

(C) pH 応答性増粘剤、及び

(D) ステアロキシ PG ヒドロキシエチルセルローススルホン酸 Na

〈実施態様 5〉

本発明の実施態様 5 の化粧品組成物は、以下の成分 (A) ～ (D) を含み、 $\text{pH} 4.1$ 時の粘度が $1 \sim 30000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である組成物である。

(A) pH 緩衝剤

(B) 酸化防止剤、

(C) pH 応答性増粘剤、及び

(D) 非イオン性水溶性高分子及び $\text{pH} 3 \sim 7$ の間において極端な粘度変化を示さないイオン性水溶性高分子からなる群から選択される 1 種以上

本発明の化粧品組成物は前記の実施態様に限定されるものではない。

前記の本発明の化粧品組成物により、頭皮保護能を顕著に向上することができる。本発明の化粧品組成物は、頭皮への塗布後も、達成しようとする毛髪処理効果が低減することなく、良好に維持できる。例えば、ヘアカラー組成物を適用する場合には優れた染色効果を維持できる。また、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持でき、使用者の使用便利性を向上できる。

本発明の化粧品組成物の製造方法は特に限定されていない。例えば、成分 (A) ～ (C) および適宜他の成分を所定の順序で混合することで製造される。

具体的には、前記の実施態様 1 である場合は、脱イオン水に成分 (C) を加え攪拌し均一にした後、冷却しながら成分 (A) および (B) および適宜その他の成分を加え攪拌し均一にして、室温まで冷却することにより化粧品組

成物を得ることができる。

[0052] (化粧品組成物を含むキット)

本発明は、前記化粧品組成物と、ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物からなる群より選択される少なくとも1種以上の毛髪処理剤組成物とを組み合わせるキットをも含む。このうちの、ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物は、特に限定されず、通常の市販品であればよく、例えば、花王株式会社のリーゼ泡カラーシリーズ、ブローネ香りと艶カラークリームシリーズ等が挙げられる。

[0053] 本発明の毛髪処理方法は、工程1（化粧品組成物を適用する）の後に工程2（毛髪処理剤組成物を適用する）を行い、かつ工程1で使用する化粧品組成物は、特定の成分（A）～（C）を含有し、さらにpH4.1時の粘度が $1 \sim 30000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるので、頭皮保護能を顕著に向上でき、毛髪処理剤組成物による頭皮へのダメージを減少し、又は緩和することができる。また、本発明のある実施態様によれば、本発明の毛髪処理方法は、頭皮保護能を顕著に向上するだけでなく、達成しようとする毛髪処理効果を維持できるとともに、使用する化粧品組成物は、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持でき、使用者の使用便利性を向上できる。

[0054] より具体的には、本願発明によれば、ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物又はリラクサー組成物によるダメージから頭皮を保護するので、頭皮を有効に保護する効果が得られる。また、本発明のある実施態様においては、本発明で使用する組成物が良好な塗布性を有することにより、使用者は当該組成物を頭皮に容易かつ均一に塗布できる。さらに当該組成物は液だれ性が低いため、適量の組成物であれば、頭皮を保護する効果が得られる。また、本発明のある実施態様において、本発明の毛髪処理方法は、達成しようとする毛髪処理効果が低減することなく、良好に維持できる。例えば、ヘアカラー組成物を適用する場合には、ヘアカラー組成物の染色性には影響しないので、頭皮を保護するとともに、優れた染色性を維持できる

。

[0055] 上述の実施形態に関し、本発明は毛髪処理方法、頭皮を保護するための化粧品組成物及びそのキットを開示する。

< 1 >

以下の工程 1 及び工程 2 を含む毛髪処理方法であって、工程 1 の後に工程 2 を行う毛髪処理方法。

(工程 1) 下記成分 (A)、(B) 及び (C) を含有し、pH 4.1 時の粘度が $1 \sim 30000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である化粧品組成物を頭皮に適用する工程

(A) pH 緩衝剤と、

(B) 酸化防止剤と、

(C) pH 応答性増粘剤

(工程 2) ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物から選択される少なくとも一つの毛髪処理剤組成物を毛髪に適用する工程。

< 2 >

当該化粧品組成物全体に対して、当該化粧品組成物中の前記成分 (A) の含有量が 0.15 質量% 超である、< 1 > に記載の毛髪処理方法。

< 3 >

前記化粧品組成物中の界面活性剤の含有量が 5.0 質量% 未満である、< 1 > 又は < 2 > に記載の毛髪処理方法。

< 4 >

当該化粧品組成物中の前記成分 (A) 及び前記成分 (B) の総含有量が前記化粧品組成物全体に対して 0.2 質量% 以上 6.0 質量% 以下である、< 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 5 >

前記成分 (B) に対する前記成分 (A) の質量比 ($(A) / (B)$) が 1.0 以上 8.0 以下である、< 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 6 >

前記化粧品組成物が、前記成分（C）と異なる（D）増粘剤をさらに含む、< 1 >～< 5 >のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 7 >

前記成分（D）がステアロキシ P G ヒドロキシエチルセルローススルホン酸 Na である、< 6 >に記載の毛髪処理方法。

< 8 >

前記化粧品組成物が pH 4. 1 の時の粘度に対して、前記化粧品組成物が pH 5. 0 の時の粘度が 1. 1 ～ 1 0 倍に上昇する、< 1 >～< 7 >のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 9 >

前記 pH 緩衝剤が、少なくとも pH 4. 5 ～ 5. 5 の間に緩衝能を有する、< 1 >～< 8 >のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 1 0 >

前記 pH 緩衝剤が、p K a（2 5℃）が 4. 0 ～ 6. 5 を有する酸及びその塩を用いて、少なくとも pH 4. 5 ～ 5. 5 の間に緩衝能を有する、< 1 >～< 9 >のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 1 1 >

前記 pH 緩衝剤が、バルビツール酸、コハク酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、フタル酸及び炭酸から選択される少なくとも 1 種の酸及びこれらの塩を用いて少なくとも pH 4. 5 ～ 5. 5 の間に緩衝能を有する、< 1 >～< 1 0 >のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 1 2 >

前記 pH 緩衝剤が、好ましくはコハク酸及びその塩、リンゴ酸及びその塩及びクエン酸及びその塩からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、より好ましくはクエン酸及びその塩を含むものであり、さらに好ましくはクエン酸及びクエン酸ナトリウムを含むものである、< 1 >～< 1 1 >のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

< 1 3 >

成分（A）の総含有量（共役酸塩基対の場合はその総含有量）が、好ましくは0.15質量%超10.0質量%以下、より好ましくは0.2質量%以上9.0質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上8.0質量%以下、さらにより好ましくは1.0質量%以上6.0質量%以下、さらにより好ましくは1.0質量%以上4.0質量%以下、さらにより好ましくは1.5質量%以上4.0質量%以下である、< 1 >～< 1 2 >のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

< 1 4 >

成分（B）は、好ましくはジブチルヒドロキシルエン、ブチルヒドロキシアニソール、 δ トコフェロール、チオタウリン、チオグリコール酸、プロパン酸、tert-ブチルヒドロキノン、ニコチン酸またはその誘導体、カテキン、メマツヨイグサ抽出液、 β カロチン、フラボノイド化合物、亜硫酸またはその塩、アスコルビン酸またはその塩または誘導体、L-システインまたはその塩または誘導体、N-アセチル-L-システインまたはその塩または誘導体、ポリフェノール化合物からなる群から選択される1種以上であり、より好ましくはアスコルビン酸又はその塩、アスコルビン酸グルコシド、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、ジブチルヒドロキシルエン及びカテキンからなる群から選択される1種以上であり、さらに好ましくはアスコルビン酸又はその塩、アスコルビン酸グルコシド、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウムからなる群から選択される1種以上であり、さらにより好ましく、アスコルビン酸及びアスコルビン酸グルコシドからなる群から選択される1種以上である、< 1 >～< 1 3 >のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

< 1 5 >

成分（B）の総含有量が、好ましくは0.01質量%以上5.0質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上3.0質量%以下、さらに好ましくは

0.2質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以上1.0質量%以下、さらにより好ましくは0.2質量%以上0.7質量%以下である、＜1＞～＜14＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜16＞

成分（A）及び成分（B）の総含有量が、好ましくは0.2質量%以上10.0質量%以下、より好ましくは1.0質量%以上8.0質量%以下、さらに好ましくは2.3質量%以上6.0質量%以下、さらにより好ましくは2.3質量%以上5.5質量%以下、さらにより好ましくは2.5質量%以上5.0質量%以下、さらにより好ましくは2.5質量%以上4.5質量%以下、さらにより好ましくは2.5質量%以上4.0質量%以下である、＜1＞～＜15＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜17＞

成分（B）に対する成分（A）の質量比（成分（A）／成分（B））が、好ましくは1.0以上8.0以下、より好ましくは1.1以上7.5以下、さらに好ましくは1.5以上6.5以下、さらにより好ましくは2.0以上6.0以下、さらにより好ましくは3.0以上5.0以下である、＜1＞～＜16＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜18＞

前記pH応答性増粘剤が、pH3～7の範囲の一部又は全範囲で、pHの上昇に応じて粘度が上昇するイオン性水溶性高分子である、＜1＞～＜17＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜19＞

前記pH応答性増粘剤が、未中和のカルボキシル基及び未中和のスルホン酸基から選択される少なくとも1種を含有し、pH3～7の範囲の一部又は全範囲で、pHの上昇に応じて粘度が上昇するイオン性水溶性高分子である、＜1＞～＜18＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜20＞

前記pH応答性増粘剤が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマ

ル酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸及びジメチロールプロピオン酸からなる群から選択される1種以上を有する直鎖状又は分枝状のポリマー、又はその架橋ポリマーおよびコポリマーである、＜1＞～＜19＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜21＞

前記pH応答性増粘剤が、好ましくはポリアクリル酸、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体、ポリメタクリル酸、及びメタクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体からなる群から選択される1種以上であり、より好ましくはアクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体、メタクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体及びカルボキシビニルポリマーからなる群から選択される1種以上であり、さらに好ましくはカルボキシビニルポリマーを含むものである、＜1＞～＜20＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜22＞

成分（C）の総含有量が、好ましくは0.1質量％以上3.0質量％以下、より好ましくは0.1質量％以上2.5質量％以下、さらに好ましくは0.1質量％以上2.0質量％以下、さらにより好ましくは0.2質量％以上1.7質量％以下、さらにより好ましくは0.2質量％以上1.5質量％以下である、＜1＞～＜21＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜23＞

前記化粧品組成物が、さらに（D）増粘剤として、非イオン性水溶性高分子及びpH3～7の間において極端な粘度変化を示さないイオン性水溶性高分子からなる群から選択される1種以上を含有する、＜1＞～＜22＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜24＞

成分（D）が、好ましくはキサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸、デンプン、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキ

シエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ステアロキシP Gヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、カチオン化セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びカチオン化ポリビニルピロリドンからなる群から選択される1種以上を含有するものであり、より好ましくはキサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ステアロキシP Gヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na、ポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコールからなる群から選択される1種以上を含有するものであり、さらに好ましくはステアロキシP Gヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na、キサンタンガム及びヒドロキシエチルセルロースからなる群から選択される1種以上を含む、＜6＞～＜23＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜25＞

成分（D）の総含有量が、好ましくは0.1質量%以上5.0質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上4.0質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以上3.0質量%以下、さらにより好ましくは0.2質量%以上2.5質量%以下である、＜6＞～＜24＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜26＞

前記化粧品組成物中の水溶性溶媒の総含有量が、好ましくは10.0質量%以下、より好ましくは5.0質量%以下、さらに好ましくは4.0質量%以下、さらにより好ましくは3.0質量%以下、さらにより好ましくは2.0質量%以下、さらにより好ましくは1.0質量%以下で、実質的に含有しない、＜1＞～＜25＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

＜27＞

前記化粧品組成物中の水の含有量が、好ましくは50質量%以上99.8質量%以下であり、より好ましくは60質量%以上98質量%以下である、＜1＞～＜26＞のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

< 28 >

前記化粧品組成物中の界面活性剤の総含有量が、好ましくは5.0質量%未満、より好ましくは4.0質量%未満、さらに好ましくは3.0質量%未満、さらにより好ましくは2.0質量%未満、さらにより好ましくは1.0質量%未満、さらにより好ましくは実質的に含有しない、< 1 > ~ < 27 > のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

< 29 >

化粧品組成物のpH4.1時の粘度が、好ましくは10mPa・s以上30000mPa・s以下であり、より好ましくは100mPa・s以上30000mPa・s以下であり、さらに好ましくは300mPa・s以上25000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは800mPa・s以上20000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは800mPa・s以上10000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは1500mPa・s以上5000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは1500mPa・s以上2500mPa・s以下である、< 1 > ~ < 28 > のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

< 30 >

前記化粧品組成物がpH4.1の時の粘度に対して、前記化粧品組成物がpH5.0の時の粘度が、好ましくは1.1~9倍、より好ましくは1.1~7倍、さらに好ましくは1.1~5倍に、さらにより好ましくは1.1~3倍である、< 1 > ~ < 29 > のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

< 31 >

前記化粧品組成物が、さらにpH調整剤を含有し、前記pH調整剤は、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノプロパノール、アンモニア、塩化アンモニウム及びアルギニンからなる群から選択される1種以上であり、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミン及びアルギニンからなる群から選択される1種以上である、< 1 > ~ <

30>のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

<32>

化粧品組成物のpHが、好ましくは3.0以上7.0以下であり、より好ましくは3.0以上6.5以下であり、さらに好ましくは3.5以上6.0以下、よりさらに好ましくは3.5以上5.0以下、よりさらに好ましくは3.5以上4.8以下である、<1>~<31>のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

<33>

前記工程1において、化粧品組成物の頭皮に対する塗布量が、好ましくは $8 \sim 40 \mu\text{l} / \text{cm}^2$ の範囲、より好ましくは $13 \sim 27 \mu\text{l} / \text{cm}^2$ の範囲、さらに好ましくは $20 \sim 27 \mu\text{l} / \text{cm}^2$ の範囲である、<1>~<32>のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。

<34>

下記成分(A)、(B)及び(C)を含有し、pH4.1時の粘度が $1 \sim 30000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である頭皮を保護するための化粧品組成物。

(A) pH緩衝剤と、

(B) 酸化防止剤と、

(C) pH応答性増粘剤

<35>

前記pH緩衝剤が、少なくともpH4.5~5.5の間に緩衝能を有する、<34>に記載の化粧品組成物。

<36>

下記成分(A)、(B)及び(C)を含有し、

成分(A)が、 $pK_a(25^\circ\text{C})$ が4.0~6.5を有する酸及びその塩を用いて、少なくともpH4.5~5.5の間に緩衝能を有し、

成分(B)が、アスコルビン酸又はその塩、アスコルビン酸グルコシド、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウムからなる群から選択される1種以上であり、

成分（C）が、未中和のカルボキシル基及び未中和のスルホン酸基から選択される少なくとも１種を含有し、 pH 3～7の範囲の一部又は全範囲で、 pH の上昇に応じて粘度が上昇するイオン性水溶性高分子であり、

化粧品組成物の pH が、3.5以上4.8以下であり、

pH 4.1時の粘度が100～30000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である、頭皮を保護するための化粧品組成物。

<37>

下記成分（A）、（B）及び（C）を含有し、

成分（A）が、 pKa （25℃）が4.0～6.5を有する酸及びその塩を用いて、少なくとも pH 4.5～5.5の間に緩衝能を有し、

成分（B）が、アスコルビン酸又はその塩、アスコルビン酸グルコシド、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウムからなる群から選択される１種以上であり、

成分（C）が、未中和のカルボキシル基及び未中和のスルホン酸基から選択される少なくとも１種を含有し、 pH 3～7の範囲の一部又は全範囲で、 pH の上昇に応じて粘度が上昇するイオン性水溶性高分子であり、

化粧品組成物の pH が、3.5以上4.8以下であり、

界面活性剤の含有量が1.0質量%未満であり、

pH 4.1時の粘度が100～30000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である、頭皮を保護するための化粧品組成物。

<38>

前記化粧品組成物全体に対して、前記化粧品組成物中の前記成分（A）の含有量が0.15質量%超であり、界面活性剤の含有量が5.0質量%未満である、<34>～<36>のいずれか１項に記載の化粧品組成物。

<39>

前記化粧品組成物全体に対して、前記化粧品組成物中の前記成分（A）の含有量が0.15質量%超であり、当該化粧品組成物中の前記成分（A）及び前記成分（B）の総含有量が前記化粧品組成物全体に対して2.3質量%

以上 6.0 質量%以下であり、界面活性剤の含有量が 5.0 質量%未満である、＜34＞～＜36＞のいずれか 1 項に記載の化粧品組成物。

＜40＞

(I) 下記成分 (A)、(B) 及び (C) を含有し、pH 4.1 時の粘度が 1～30000 mPa・s である化粧品組成物と、

(A) pH 緩衝剤、

(B) 酸化防止剤、

(C) pH 応答性増粘剤

(II) ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物

からなる群より選択される少なくとも 1 種以上の毛髪処理剤組成物とを含む、キット。

＜41＞

前記 pH 緩衝剤が、少なくとも pH 4.5～5.5 の間に緩衝能を有する、＜40＞に記載のキット。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されない。なお本実施例において、各種測定及び評価は以下の方法により行った。

[0057] (pH 測定)

25℃において pH メーター (pH METER F-52、株式会社堀場製作所製) を用いて原液の pH を測定した。

[0058] (粘度測定)

本発明において粘度は、25℃において B 型粘度計 (VISCOMETER TVB-10; 東機産業株式会社製) を用いて測定し、10 秒間回転させた後の値をいう。なお測定時に使用するローターや回転数は化粧品組成物の粘度に応じ、測定機のマニュアル等に従って適切な条件を選択し、例えば、以下の条件が挙げられる。

200 mPa・s未満＝ローターNo. 1、30 rpm、
200 mPa・s以上4000 mPa・s未満＝ローターNo. 3、30 rpm、
4000 mPa・s以上20000 mPa・s未満＝ローターNo. 4、30 rpm、
20000 mPa・s以上50000 mPa・s未満＝ローターNo. 4、12 rpm

[0059] (頭皮保護能の評価)

豚皮(フナコシ株式会社)をシャンプー(下表1に示されるとおり。)で洗浄した後、十分に乾かし1.5 cm四方に20 μ lの化粧品組成物のサンプル(以下「サンプル」という。)を塗り広げた。さらに上から100 μ lのヘアブリーチ剤(下表2に示されるとおり。評価時に1剤と2剤を1:1で混合する)を塗布し、室温で30分放置した後、約40℃の水で30秒洗い流し、乾燥させた。十分に乾燥した後、1.5 cm四方のテープ(アクリルテープ;寺岡製作所製)をサンプル処理した場所に張り付け、3回テープストリッピングを行い、テープの粘着面に角層を採取した。各テープを4枚に切り、バイアル瓶に入れ、450 μ lの0.1 N NaOH及び1%ドデシル硫酸ナトリウムの混合水溶液を加え、60℃のインキュベーターで2時間半たんぱくの抽出を行った。水冷後、2 N HClを50 μ l加え、角層タンパク抽出サンプルを調整した。

角層タンパクの定量はBCAたんぱくアッセイキット(Thermo fisherscientific社製)により行った。96穴プレートに付属の標準液と角層タンパク抽出サンプルを20 μ lずつ入れ、さらに付属の発色液(A:B=50:1で混合)を200 μ l加えて、37℃のインキュベーターで30分加温させた。マイクロプレートリーダー(サンライズレインボーサーモ;RC-R TENCAN社製)により562 nmの吸光度を測定し、標準液の検量線より抽出液の角層タンパク量を算出した。頭皮保護能は下記式(1)から算出し、値が大きいほど頭皮保護能が高いことを示す。

[0060] [数1]

$$\text{頭皮保護能(\%)} = \left(1 - \frac{\text{各サンプル処理後のタンパク量}}{\text{サンプル未処理時のタンパク量}}\right) \times 100 \quad (1)$$

[0061] [表1]

シャンプー処方(pH7)	アクティブ量 (質量%)
エデト酸ナトリウム	0.3
安息香酸ナトリウム	0.5
ラウラミドDEA(ジエタノールアミド)* ¹	1.5
ラウレス硫酸Na* ²	15.5
リン酸	適量
水	残量
合計	100

*¹: 花王株式会社製、アミノールー02*²: 花王株式会社製、アルキル鎖の平均炭素数が12、EO平均付加モル数が2である、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム

[0062] [表2]

ヘアブリーチ剤処方	アクティブ量(質量%)	
	1剤	2剤
過酸化水素(水溶液)	--	7.6
アンモニア(水溶液)	6.00	--
塩化アンモニウム	0.86	--
モノエタノールアミン	0.84	--
水	バランス	バランス

[0063] (染色性の評価)

1 g 中国人白髪トレス（ビューラックス製）にサンプルを350 mg 全体に塗り広げ、その後すぐにヘアカラー剤（ブローネ 泡カラー4：ライトブラウン；花王株式会社製）を白髪1 gの毛束に浴比0.7で塗布し、30℃で20分間放置した後、約40℃の水ですすぎ、上表1のシャンプーで洗浄、水洗いした。次いでヘアリンス（下表3に示されるとおり。）を塗布した後、約40℃の水ですすぎ、タオルで拭き、ドライヤーで乾燥させた。得られた染毛直後の毛束の色合いを、色差計（コニカミノルタセンシング社製；色彩色差計CR-400）を用いてCIE表色系（L*, a*, b*）で計測し、サンプル未処理で染毛した毛束の色合いとの差を下記式（2）により求めて染色性ΔE*とした。L*₀、a*₀及びb*₀はそれぞれサンプル未処理で染毛した

毛束の L^* 、 a^* 及び b^* の値を示し、 L_1^* 、 a_1^* 及び b_1^* は、それぞれサンプル処理後に染毛した毛束の染色直後の L^* 、 a^* 及び b^* の値を示す。 ΔE^* が小さいほど、サンプルが染毛性に影響がないことを示す。

[0064] [数2]

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2} \quad (2)$$

[0065] [表3]

リンス処方(pH7)	アクティブ量 (質量%)
メチルパラベン	0.1
セテアリルアルコール	2.0
プロピレングリコール	5.0
ジステアリルジモニウムクロリド ^{*3}	2.7
ステアリルトリモニウムクロリド ^{*4}	0.8
水	残量
合計	100

^{*3}:花王株式会社製、コータミンD86P

^{*4}:花王株式会社製、コータミン86W

[0066] (塗布性の評価)

PETGアンプル容器(Pin Maoプラスチック工業株式会社製；体積：約20ml)に20mlのサンプルを入れ、その容器から、6cm四方に毛が生えた頭皮サンプル（当該頭皮サンプルは、ビューラックス社製のラバーレスを有する）に0.72g塗布し10秒間指でマッサージをして塗り広げた際の塗り広げやすさを6段階で評価した。

6. 非常によく広げやすい

5. 広げやすい

4. やや広げやすい

3. 普通

2. やや広げにくい

1. 広げにくい

[0067] (液だれ性の評価)

ポリプロピレン素材のシートに0.2mlの各サンプルの液滴（直径1cm

m)を滴下し、90度に傾け、30秒後に液だれした距離を計測した。

[0068] (実施例1～43、比較例1～4)

表4～9に示す組成に基づいて調製して各例の化粧品組成物を得て、上記の方法に従って評価した。なお、表4～9中に記載の成分(A)、(B)、(C)及び(D)などの成分に係る数値は、各組成物中の各成分のアクティブ量を、質量%で表したものである。

[0069]

[表4]

	成分名稱	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	実施例3	実施例4	比較例4	実施例5
(A) pH緩衝剤	クエン酸 ^{*5}	0.8	--	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	クエン酸ナトリウム ^{*6}	1.2	--	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
(B) 酸化防止剤	アスコルビン酸グルコシド ^{*7}	0.50	0.50	--	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(C) pH応答性増粘剤	カルボマー(カーボポール981) ^{*8}	1.35	1.35	1.35	--	0.60	0.50	1.00	1.60	0.40
(D) 他の増粘剤	ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na ^{*9}	--	--	--	--	--	--	--	--	0.36
	キサンタンガム ^{*10}	--	--	--	--	--	0.50	1.40	2.40	--
	48%水酸化ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	pH(調整後)	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
	(A)の含有量(質量%)	2.0	--	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	(A)+(B)の総含有量(質量%)	2.5	0.5	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	((A)/(B))の質量比	4.0	--	--	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	pH4.1時の粘度(mPa・s)	2080	7330	2740	1	79	2188	24370	42710	1713
	pH5.0時の粘度(mPa・s)	5100	9680	5420	1	620	2995	28960	37010	1604
	pH4.1時の粘度に対するpH5.0時の粘度の粘度変化(倍)	2.5	1.3	2.0	1.0	7.8	1.4	1.2	0.9	0.9
評価	頭皮保護能(%)	36.6	6.9	4.8	7.6	25.3	31.1	26.6	7.0	31.7
	染色性(ΔE*)	0.87	2.07	1.64	0.85	1.72	0.45	0.94	0.88	0.64
	塗布性	5	4	4	2	3	5	3	1	6
	液だれ性(cm)	2.1	0.2	1.0	>30	>30	1.7	0.0	0.0	2.8

*5: 三福化学工業株式会社(San Fu Chemical Co., Ltd.)製、クエン酸一水和物

*6: 磐田化学工業株式会社製、TRISODIUM CITRATE

*7: 株式会社林原製、アスコルビン酸2-グルコシド

*8: Lubrizol Advanced Materials, Inc. 製、カーボポール981

*9: 花王株式会社製、ポイズ310

*10: Jungbunzlauer Austria AG製、XANATHAN GUM FOOD GRADE

[表5]

	成分名稱	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
(A) pH緩衝剤	クエン酸 ^{*5}	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.08	0.80	0.64
	クエン酸ナトリウム	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	0.12	1.20	0.96
	アスコルビン酸グルコシド	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.40
(C) pH応答性増粘剤	カルボマー(カーボポール981)	0.80	1.00	1.30	1.50	1.00	1.00	0.50	0.50	0.50
(D) 他の増粘剤	ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	キサンタンガム	--	--	--	--	0.24	1.20	0.5	0.5	0.5
	界面活性剤 ^{*11}	--	--	--	--	--	--	--	4.5	--
	48%水酸化ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
水	pH(調整後)	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
	(A)の含有量(質量%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.20	2.0	1.60
	(A)+(B)の総含有量(質量%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.7	2.5	2.0
	((A)/(B))の質量比	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	0.4	4.0	4.0
	pH4.1時の粘度(mPa・s)	381	792	1712	2787	4950	9330	3143	2216	2276
	pH5.0時の粘度(mPa・s)	1273	2272	4880	6360	7160	15270	5400	2747	3231
	pH4.1時の粘度に対するpH5.0時の粘度の粘度変化(倍)	3.3	2.9	2.9	2.3	1.4	1.6	1.7	1.2	1.4
評価	頭皮保護能(%)	25.6	25.2	31.0	30.5	29.1	28.7	14.3	13.8	20.5
	染色性(ΔE*)	0.74	0.65	1.28	0.79	0.92	1.24	0.79	1.85	0.34
	塗布性	3	3	5	4	4	3	4	5	5
	液だれ性(gm)	18.1	9.0	3.0	1.3	0.0	0.0	0.6	1.7	1.5

*11:花王株式会社製、EMANON CH-60(K)

[表6]

	成分名稱	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
(A) pH緩衝剤	クエン酸 ^{*6}	0.96	1.28	1.76	2.24	0.33	0.60	0.88	0.89	0.80
	クエン酸ナトリウム	1.44	1.92	2.64	3.36	0.50	0.90	1.32	1.34	1.20
(B) 酸化防止剤	アスコルビン酸ゲル コシド	0.60	0.80	1.10	1.40	1.67	1.00	0.29	0.26	0.50
(C) pH応答性増粘剤	カルボマー(カーボ ポール981)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D) 他の増粘剤	ステアロキシPGヒ ドロキシエチルセル ローススルホン酸N a	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	キサンタンガム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	--
	ヒドロキシエチルセ ルロース ^{*12}	--	--	--	--	--	--	--	--	0.65
	48%水酸化ナトリウ ム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	pH(調整後)	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
	(A)の含有量(質量%)	2.40	3.20	4.40	5.60	0.83	1.50	2.21	2.24	2.00
	(A)+(B)の総含有量(質量%)	3.0	4.0	5.5	7.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	((A)/(B))の質量比	4.0	4.0	4.0	4.0	0.5	1.5	7.5	8.5	4.0
	pH4.1時の粘度(mPa・s)	2024	2028	1792	1848	2180	2156	2108	2116	1947
	pH5.0時の粘度(mPa・s)	2915	2659	2463	2383	3287	3211	3103	2935	2954
	pH4.1時の粘度に対するpH5.0時の粘度の粘 度変化(倍)	1.4	1.3	1.4	1.3	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5
評価	頭皮保護能(%)	28.0	25.8	27.2	31.5	19.8	24.4	23.6	20.4	20.7
	染色性(ΔE*)	1.35	1.36	2.01	2.88	0.67	0.67	1.58	2.12	1.45
	塗布性	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	液だれ性(cm)	1.9	2.2	2.4	2.9	1.2	1.7	2	2	5.3

*12: Daicel Miraiz Ltd.社製、HEC Daicel SE850

[表7]

	成分名稱	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
(A)pH緩衝剤	クエン酸	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	クエン酸ナトリウム	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
(B)酸化防止剤	アスコルビン酸 グルコシド	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(C)pH応答性増粘剤	カルボマー(カーボポール981)	1.00	0.08	0.20	0.80	1.20	1.35
(D)他の増粘剤	ステアロキシP Gヒドロキシア チルセルロー ススルホン酸Na	0.20	—	—	—	—	—
	キサンタンガム	—	0.85	0.7	0.29	0.14	0.02
	48%水酸化ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
pH(調整後)		4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
(A)の含有量(質量%)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(A)+(B)の総含有量(質量%)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
((A)/(B))の質量比		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
pH4.1時の粘度(mPa・s)		1997	2220	2024	2102	2184	1709
pH5.0時の粘度(mPa・s)		3159	2074	2240	4320	6030	5370
pH4.1時の粘度に対するpH5.0時の 粘度の粘度変化(倍)		1.6	0.9	1.1	2.1	2.8	3.1
評価	頭皮保護能(%)	30.8	14.6	27.1	29.8	28.6	29.5
	染色性(ΔE*)	0.87	1.10	0.64	0.90	1.56	2.19
	塗布性	5	5	5	5	5	5
	液だれ性(cm)	3.5	5.1	2.6	2.3	3	4.8

[表8]

	成分名稱	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
(A) pH緩衝剤	クエン酸	--	0.80	0.60	0.32	0.80	0.80	0.80	0.80
	クエン酸ナトリウム	--	1.20	0.10	0.48	1.20	1.20	1.20	1.20
	コハク酸 ^{*13}	0.80	--	--	--	--	--	--	--
	コハク酸二ナトリウム ^{*14}	1.20	--	--	--	--	--	--	--
(B) 酸化防止剤	アスコルビン酸グルコシド	0.50	0.50	0.04	0.20	0.50	0.50	0.50	0.50
(C) pH緩衝型増稠剤	カルボマー(カーボポール981)	0.50	--	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	Pemulen TR1 ^{*15}	--	0.50	--	--	--	--	--	--
(D) 他の増粘剤	ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Na	---	--	--	--	--	--	--	--
	キサンタンガム	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	48%水酸化ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	pH(調整後)	4.1	4.1	4.1	4.1	5.0	6.0	6.5	7.0
	(A)の含有量(質量%)	2.00	2.00	0.20	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	(A)+(B)の総含有量(質量%)	2.5	2.5	0.2	1.0	2.5	2.5	2.5	2.5
	((A)/(B))の質量比	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
pH4.1時の粘度(mPa・s)	pH4.1時の粘度(mPa・s)	2280	1633	3233	2700	2188	2188	2188	2188
	pH5.0時の粘度(mPa・s)	2793	2469	5670	3770	2995	2995	2995	2995
	pH4.1時の粘度に対するpH5.0時の粘度の粘度変化(倍)	1.2	1.5	1.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	頭皮保護能(%)	29.0	30.1	15.6	19.1	21.6	22.1	17.0	13.7
評価	染色性(ΔE*)	2.91	1.56	0.53	0.66	0.51	0.45	0.41	0.49
	塗布性	5	5	5	5	5	5	5	5
	液だれ性(cm)	1.7	2.1	0.8	1.3	0.6	0.6	0.6	0.5

*13: 株式会社日本触媒製、コハク酸

*14: 扶桑化学工業株式会社製、コハク酸二ナトリウム

*15: Lubrizol Advanced Materials, Inc. 製、PEMULEN TR-1

[表9]

	成分名称	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43
(A)pH緩衝 剤	クエン酸	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	クエン酸ナト リウム	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
(B)酸化防 止剤	アスコルビン 酸 ^{*16}	1.00	—	—	—	—	—
	ジブチルヒド ロキシトルエ ン ^{*17}	—	0.63	—	—	—	—
	トコフェロー ルニコチン酸 エステル ^{*18}	—	—	1.00	—	—	—
	亜硫酸ナトリ ウム ^{*19}	—	—	—	0.35	—	—
	カテキン	—	—	—	—	0.40	0.82
(C)pH応答 性増粘剤	カルボマー (カーボポー ル981)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
(D)他の増粘 剤	ステアロキシ PGヒドロキシ エチルセルロ ーススルホン 酸Na	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	ジプロピレン グリコール ^{*20}	10	10	10	10	10	10
	防腐剤 ^{*21}	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	安息香酸ナト リウム ^{*22}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	48%水酸化ナ トリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量
	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
pH(調整後)		4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
(A)の含有量(質量%)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(A)+(B)の総含有量(質 量%)		3.00	2.63	3.00	2.35	2.40	2.82
((A)/(B))の質量比		2.00	3.17	2.00	5.71	5.00	2.44
pH4.1時の粘度(mPa・s)		2505	3550	3379	3400	2248	1811
pH5.0時の粘度(mPa・s)		—	—	—	—	—	—
pH4.1時の粘度に対する pH5.0時の粘度の粘度変化 (倍)		—	—	—	—	—	—
評価	頭皮保護能(%)	31.2	18.6	18.4	18.2	30.4	24.4
	染色性(ΔE*)	—	—	—	—	—	—
	塗布性	—	—	—	—	—	—
	液だれ性(cm)	—	—	—	—	—	—

*16：渡辺ケミカル株式会社製、アスコルビン酸

*17：日揮ユニバーサル株式会社製、BHT

*18：常興薬品株式会社製、ニコチン酸 d l - α - トコフェロール

*19：大東化学株式会社製、精製無水亜硫酸ソーダ

*20：株式会社 A D E K A 製、D P G - R F

*21：ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー製、NEOLONE PH 100

*22：Emerald Kalama Chemical, B. V. 社製、P U R O X S

[0070] 上表によれば、使用する化粧品組成物に pH 緩衝剤、酸化防止剤、pH 応答性増粘剤のいずれかを添加しない比較例 1～3 に対して、又は使用する化粧品組成物の pH 4.1 時の粘度が 30000 mPa・s を超える比較例 4 に対して、本発明の実施例 1～43 で使用する化粧品組成物は、pH 緩衝剤、酸化防止剤、pH 応答性増粘剤を同時に含み、当該化粧品組成物の pH 4.1 時の粘度を 1～30000 mPa・s とし、毛髪処理前に当該化粧品組成物を適用することにより、頭皮保護能を顕著に向上できる。また、本願発明の全ての実施例の組成物によれば、頭皮保護能を顕著に向上するだけでなく、優れた染色効果を維持できるとともに、塗布性と液だれ性のバランスを良好に維持できる。

[0071] 本発明の実施例に対して、比較例 1～3 から分かるように、使用する組成物が pH 緩衝剤、酸化防止剤、pH 応答性増粘剤のいずれかを添加しない場合は、頭皮保護能が低減してしまう。比較例 4 から分かるように、使用する組成物の pH 4.1 時の粘度が 30000 mPa・s を超える場合は、塗布性が悪くなるため、使用者に不便を与えるだけでなく、頭皮の全体に組成物を均一に塗布できないため、頭皮保護能を低減させてしまう。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の毛髪処理方法は、化粧品等の分野で好適に利用することができる。また、人間のほか、犬、猫などの動物にも好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の工程1及び工程2を含む毛髪処理方法であって、工程1の後に工程2を行う毛髪処理方法。
- (工程1) 下記成分(A)、(B)及び(C)を含有し、pH4.1時の粘度が1～30000mPa・sである化粧品組成物を頭皮に適用する工程
- (A) pH緩衝剤と、
- (B) 酸化防止剤と、
- (C) pH応答性増粘剤
- (工程2) ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物から選択される少なくとも一つの毛髪処理剤組成物を毛髪に適用する工程。
- [請求項2] 前記化粧品組成物全体に対して、前記化粧品組成物中の前記成分(A)の含有量が0.15質量%超である、請求項1に記載の毛髪処理方法。
- [請求項3] 前記化粧品組成物中の界面活性剤の含有量が5.0質量%未満である、請求項1又は2に記載の毛髪処理方法。
- [請求項4] 前記化粧品組成物中の前記成分(A)及び前記成分(B)の総含有量が前記化粧品組成物全体に対して0.2質量%以上6.0質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。
- [請求項5] 前記成分(B)に対する前記成分(A)の質量比((A)/(B))が1.0以上8.0以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。
- [請求項6] 前記化粧品組成物が、前記成分(C)と異なる(D)増粘剤をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪処理方法。
- [請求項7] 前記成分(D)がステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸Naである、請求項6に記載の毛髪処理方法。
- [請求項8] 前記化粧品組成物がpH4.1の時の粘度に対して、前記化粧品組

成物が pH 5.0 の時の粘度が 1.1 ～ 10 倍に上昇する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

[請求項9] 前記 pH 緩衝剤が、少なくとも pH 4.5 ～ 5.5 の間に緩衝能を有する請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

[請求項10] 前記 pH 緩衝剤が、pKa (25℃) が 4.0 ～ 6.5 を有する酸及びその塩を用いて、少なくとも pH 4.5 ～ 5.5 の間に緩衝能を有する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

[請求項11] 前記 pH 緩衝剤が、バルビツール酸、コハク酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、フタル酸及び炭酸から選択される少なくとも 1 種の酸及びこれらの塩を用いて少なくとも pH 4.5 ～ 5.5 の間に緩衝能を有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の毛髪処理方法。

[請求項12] 下記成分 (A)、(B) 及び (C) を含有し、pH 4.1 時の粘度が 1 ～ 30000 mPa・s である頭皮を保護するための化粧品組成物。

(A) pH 緩衝剤と、

(B) 酸化防止剤と、

(C) pH 応答性増粘剤

[請求項13] 前記 pH 緩衝剤が、少なくとも pH 4.5 ～ 5.5 の間に緩衝能を有する請求項 12 に記載の化粧品組成物。

[請求項14] (I) 下記成分 (A)、(B) 及び (C) を含有し、pH 4.1 時の粘度が 1 ～ 30000 mPa・s である化粧品組成物と、

(A) pH 緩衝剤、

(B) 酸化防止剤、

(C) pH 応答性増粘剤

(II) ヘアカラー組成物、ヘアブリーチ組成物、パーマ組成物及びリラクサー組成物からなる群より選択される少なくとも 1 種以上の毛髪処理剤組成物とを含む、キット。

[請求項15] 前記 pH 緩衝剤が、少なくとも pH 4.5 ～ 5.5 の間に緩衝能を

有する請求項 1 4 に記載のキット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/027670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 8/365**(2006.01)i; **A61K 8/67**(2006.01)i; **A61K 8/73**(2006.01)i; **A61K 8/81**(2006.01)i; **A61Q 5/08**(2006.01)i

FI: A61K8/365; A61K8/67; A61K8/81; A61K8/73; A61Q5/08

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)

A61K8/365; A61K8/67; A61K8/73; A61K8/81; A61Q5/08

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-155028 A (OKADA GIKEN KK) 07 September 2017 (2017-09-07) claims, paragraphs [0005], [0015], [0017], [0021]-[0033]	1-6, 9-11
Y		7-8, 12-15
Y	JP 2016-108296 A (KAO CORP.) 20 June 2016 (2016-06-20) paragraphs [0031], [0032]	7, 8, 12-15
Y	JP 2016-193872 A (KAO CORP.) 17 November 2016 (2016-11-17) paragraph [0104]	7, 8, 12-15
A	JP 2001-342119 A (CERAMIDE SHA KK, ORION SHOHIN KOGYO KK) 11 December 2001 (2001-12-11) entire text	1-15

☐ 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 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/027670

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2017-155028	A	07 September 2017	(Family: none)			
JP	2016-108296	A	20 June 2016	WO	2016/093189	A1	
JP	2016-193872	A	17 November 2016	WO	2016/093189	A1	
JP	2001-342119	A	11 December 2001	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 8/365(2006.01)i; A61K 8/67(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i; A61Q 5/08(2006.01)i FI: A61K8/365; A61K8/67; A61K8/81; A61K8/73; A61Q5/08		
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）） A61K8/365; A61K8/67; A61K8/73; A61K8/81; A61Q5/08 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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 2017-155028 A（有限会社岡田技研）07.09.2017（2017-09-07） 特許請求の範囲, [0005], [0015], [0017], [0021]-[0033]	1-6, 9-11
Y		7-8, 12-15
Y	JP 2016-108296 A（花王株式会社）20.06.2016（2016-06-20） [0031]-[0032]	7, 8, 12-15
Y	JP 2016-193872 A（花王株式会社）17.11.2016（2016-11-17） [0104]	7, 8, 12-15
A	JP 2001-342119 A（株式会社セラミド社, オリオン化粧品工業株式会社）11.12.2001 （2001-12-11） 全文	1-15
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 14.09.2021		国際調査報告の発送日 28.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 駒木 亮一 4D 5807 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/027670

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-155028	A	07.09.2017	(ファミリーなし)			
JP	2016-108296	A	20.06.2016	WO	2016/093189	A1	
JP	2016-193872	A	17.11.2016	WO	2016/093189	A1	
JP	2001-342119	A	11.12.2001	(ファミリーなし)			