

(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
2002年1月24日 (24.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/05768 A1

(51) 国際特許分類⁷:

A61K 7/13, 7/06, 7/00

(74) 代理人: 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/06033

(22) 国際出願日:

2001年7月12日 (12.07.2001)

(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2000-216550 2000年7月17日 (17.07.2000) JP
特願2000-374945 2000年12月8日 (08.12.2000) JP

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 マンダム (MANDOM CORPORATION) [JP/JP]; 〒540-8530 大阪府大阪市中央区十二軒町5番12号 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

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

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 葛原亜起夫 (KUZUHARA, Akio) [JP/JP]. 佐野充尾 (SANO, Mitsuo) [JP/JP]; 〒540-8530 大阪府大阪市中央区十二軒町5番12号 株式会社 マンダム中央研究所内 Osaka (JP).

(54) Title: PRETREATMENT AGENTS FOR ACIDIC HAIR DYES

(54) 発明の名称: 酸性染毛剤用前処理剤

(57) Abstract: Pretreatment agents for acidic hair dyes which contain at least one cationic polymer selected from the group consisting of amine-type polymers and quaternary ammonium group-containing polymers. These pretreatment agents for acidic hair dyes are used to improve the dyeing properties and fastness of the acidic hair dyes.

A1 (57) 要約:

アミン系ポリマーおよび第四級アンモニウム基含有ポリマーからなる群より選ばれた少なくとも1種のカチオンポリマーを含有する酸性染毛剤用前処理剤。酸性染毛剤用前処理剤は、酸性染毛剤の染色性および堅牢性を向上させるために使用される。

WO 02/05768 A1

明細書

酸性染毛剤用前処理剤

技術分野

本発明は、酸性染毛剤用前処理剤に関する。さらに詳しくは、酸性染毛剤の染色性および堅牢性を向上させる酸性染毛剤用前処理剤に関する。

背景技術

酸性染毛剤は、酸化染毛剤と比較して、一般に染色性が弱いという欠点がある。そこで、かかる欠点を解消するために、従来、種々の検討が行われている。

染色性を向上させる方法としては、例えば、羊毛の溶剤添加染色法や低温染色法に用いられる、酸性染料などを含有した酸性水浴中に、ベンジルアルコール、2-ベンジルオキシエタノール、尿素、フェノール、m-クレゾールなどを添加する方法が知られている（「染浴の基礎物理化学」、木村光雄著、繊維研究社、p 51～54）。前記添加成分のなかでも、ベンジルアルコールは、酸性染毛剤における浸透促進剤として、一般に広く使用されている。しかしながら、かかる方法には、酸性染毛剤として利用した場合、酸化染毛剤に比較して、染色性能および堅牢性が悪いという欠点がある。

また、染色性を向上させる他の方法として、2-ベンジルオキシエタノールを用いることが提案されている（特開平4-69323号公報）。しかしながら、かかる方法には、上記ベンジルアルコールに比較して、染色性能および堅牢性が同等、あるいはそれ以下という欠点がある。

また、羊毛、人毛などのケラチン繊維の低温染色法の1つとして、あらかじめ両性界面活性剤でケラチン繊維を処理し、その後染色する方法（特開平2-502740号公報）、この両性界面活性剤の代わりにカチオン界面活性剤を用いる

方法（特開平 8 - 301738 号公報）などが提案されている。しかしながら、これらの方法には、市販酸性染毛剤と組み合わせた場合、染色性能が向上せず、特に損傷毛に対する染色性能はかえって悪くなるという欠点がある。

ところで、つや、櫛通り性、風合いなどを向上させる成分として、カチオンポリマーを使用することが提案されている。なかでも、ポリエチレンイミンは、アルカリ性であるため、アンモニア、モノエタノールアミン等のアルカリ剤の代わりに酸化染料を用いた毛髪染色剤に使用することや（特公平 6 - 13451 号公報）、ポリエチレンイミンを第一剤とし、チロシン、DL- β -アラニンなどのメラニン前駆体および金属塩を配合した第二剤とする染毛剤（特公昭 61 - 20523 号公報）などが提案されている。

このように、カチオンポリマーは、つや、櫛通り性および風合いの向上剤としてだけでなく、染色性を向上させる染色助剤として使用されている。しかしながら、カチオンポリマーを、酸性染料に応用した例は報告されていない。

その理由として、酸性染料は、その分子中にスルホン基を有しており、カチオンポリマーが存在すると染料のスルホン基とカチオン基との間でイオンコンプレックスを形成し、毛髪内部に効率よく酸性染料を浸透させることができず、特にポリエチレンイミンなどのアルカリ性のカチオンポリマーと、酸性染料とを併用することができないことが挙げられる。

これらの理由から、従来、カチオンポリマーと酸性染料とを同時に使用することが困難であると考えられている。

発明の開示

本発明の目的は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、酸性染毛剤による染色性および堅牢性をより一層向上させる手段を提供することにある。

本発明のもう 1 つの目的は、単なる脱染性だけではなく、脱染後に酸性染毛剤で染色したときの染色性および堅牢性に優れ、すすぎ時のきしみ感がなく、毛髪

の風合いを適度に保つ染毛剤用前処理剤を提供することにある。

本発明によれば、アミン系ポリマーおよび第四級アンモニウム基含有ポリマーからなる群より選ばれた少なくとも1種のカチオンポリマーを含有してなる酸性染毛剤用前処理剤が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例2-1で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

図2は、本発明の実施例2-2で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

図3は、本発明の実施例2-3で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

図4は、本発明の実施例2-4で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

図5は、比較例5で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

図6は、比較例6で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

図7は、本発明の実施例2-5で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

図8は、本発明の実施例2-6で得られた染色毛の断面の顕微鏡写真（倍率：400倍）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の酸性染毛剤用前処理剤は、前記したように、アミン系ポリマーおよび

第四級アンモニウム基含有ポリマーからなる群より選ばれた少なくとも 1 種のカチオンポリマーを含有するものである。

本発明の酸性染毛剤用前処理剤には、このように特定のカチオンポリマーが含有されているので、酸性染毛剤で染色する前にこれを用いて毛髪を処理した際に毛髪中にカチオンが導入されるため、酸性染毛剤による染色性および堅牢性が向上するのみならず、毛髪のすぎ時のきしみ感が減少するという優れた効果が発現される。また、健常毛だけでなく、損傷毛に対しても上記と同様な優れた効果が発現される。

アミン系ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸アミド、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン（以下、PE I という）またはその誘導体などの第一級アミンポリマー；ポリアミン、PE I またはその誘導体などの第二級アミンポリマー；PE I またはその誘導体などの第三級アミンポリマーなどが挙げられ、これらのカチオンポリマーは、単独でまたは 2 種以上混合して使用することができる。なお、PE I またはその誘導体は、第一級アミノ基、第二級アミノ基および第三級アミノ基を有するので、第一級アミンポリマー、第二級アミンポリマーおよび第三級アミンポリマーのいずれでも使用しうるものである。

これらのアミン系ポリマーのなかでは、PE I またはその誘導体は、電荷密度が高く、分子中に数多くのカチオンチャージを有しているので、好適に使用しうるものである。

PE I の誘導体としては、例えば、PE I の第二級アミノ基または第三級エチレンイミノ基に、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、炭素数 4 ~ 22 の分子鎖を有するアルキル基などが等モル以上で付加した PE I 誘導体などが挙げられる。

PE I またはその誘導体の数平均分子量は、300 ~ 500000、好ましくは300 ~ 300000、より好ましくは500 ~ 100000 であることが望ましい。

P E I の市販品としては、例えば、エポミンSP-003、エポミンSP-006、エポミンSP-200、エポミンP-1000〔以上、（株）日本触媒製、商品名〕、Lupasol〔BASF社製、商品名〕などが挙げられる。

また、第四級アンモニウム基含有ポリマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース・ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、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共重合体、グーガム・塩化ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムエーテル、カチオン化フルラン、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、ジエチル硫酸ビニルピロリドン・N、N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、塩化ジメチルジアリルアンモニウムホモポリマー、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、アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、カチオン化シリコーン共重合体などが挙げられ、これらのカチオンポリマーは、単独でまたは2種以上混合して使用することができる。

ヒドロキシエチルセルロース・ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテルの市販品としては、例えば、レオガードG、レオガードNGP、レオガードKGP〔以上、ライオン（株）製、商品名〕、カチナールHC-100、カチナールLC-100〔以上、東邦化学工業（株）製、商品名〕などが挙げられる。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共重合体の市販品としては、例えば、セルコートL-200、セルコートH-60〔以上、ナショナルスター社製、商品名〕などが挙げられる。グーガム・塩化ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムエーテルの市販品としては、例えば、ジャガーC-13-S、ジャガーC-15-S〔以上、セラニーズ・シュタイン・ホール社製、商品名〕などが挙げられる。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の市販品としては、例えば、マーコート550〔カルゴン社製、商品名〕などが挙げられる。ジエチル硫酸ビニルピロリドン

・N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体の市販品としては、例えば、H.C.ポリマー5〔大阪有機化学工業（株）製、商品名〕、ガフコート755N〔ISP社製、商品名〕などが挙げられる。塩化ジメチルジアリルアンモニウムホモポリマーの市販品としては、例えば、マーコート100〔カルゴン社製、商品名〕などが挙げられる。塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリル共重合体の市販品としては、例えば、マーコート280、マーコート295〔以上、カルゴン社製、商品名〕などが挙げられる。アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアクリルアンモニウム共重合体の市販品としては、マーコートプラス3330〔カルゴン社製、商品名〕などが挙げられる。カチオン化シリコーン重合体の市販品としては、SM8704C〔東レダウコーニングシリコン社製、商品名〕などが挙げられる。

本発明の酸性染毛剤用前処理剤におけるカチオンポリマーの含有量は、染色性能および堅牢性の効果性、すすぎ時のきしみ感減少および経済性（30重量%を超えて配合しても、その分だけ余剰分としてすすぎにより洗い流されてしまう）の観点から、0.01～30重量%、好ましくは0.05～20重量%であることが望ましい。

また、本発明の酸性染毛剤用前処理剤には、染色性能および堅牢性をさらに向上し、すすぎ時のきしみ感を減少するために、カチオンポリマー以外の成分として、尿素を含有させることができる。

本発明の酸性染毛剤用前処理剤における尿素の含有量は、染色性能および堅牢性の効果性およびすすぎ時のきしみ感減少および経済性（60重量%を超えて配合しても、その分だけ余剰分としてすすぎにより洗い流されてしまう）の観点から、0.1～60重量%、好ましくは0.5～40重量%であることが望ましい。

また、本発明においては、カチオンポリマーが毛髪中に浸透するのを促進させるために、有機溶媒を用いることが好ましい。

有機溶媒としては、例えば、1-メチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドンなどのN-アルキルピロリドン；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの低級アルキレンカーボネート；ベンジルアルコール、2-ベンジルオキシエタノールなどの芳香属アルコールなどが挙げられる。さらには、上記芳香属アルコールと、低級アルコールを組み合わせて用いるのがより好ましい。

本発明の酸性染毛剤用前処理剤における有機溶媒の含有量は、毛髪中への有効成分の十分な浸透促進効果の観点から、1～40重量%、好ましくは5～20重量%であることが望ましい。1重量%未満では毛髪中への有効成分の浸透促進効果が十分でなく、40重量%を超えて配合しても、それ以上の効果が望めないからである。

なお、本発明の酸性染毛剤用前処理剤における前記成分の残部は、水である。かかる水としては、蒸留水、市水、精製水などを用いることができる。

本発明の酸性染毛剤用前処理剤のpHは、2～11、好ましくは7～11であることが望ましい。pHは、例えば、クエン酸、酢酸、グリコール酸、レブリン酸、酒石酸等の有機酸、りん酸緩衝液、アンモニア、モノエタノールアミンなどのpH調整剤を用いて容易に調整することができる。

本発明の酸性染毛剤用前処理剤の剤型には、特に限定がなく、その例としては、例えば、水溶液、クリーム、ゲル、ディスパージョン、エマルジョン、エアゾールなどが挙げられる。

本発明の酸性染毛剤用前処理剤は、例えば、以下のようにして使用することができる。まず、毛髪を本発明の酸性染毛剤用前処理剤中に室温～60°Cの温度で1分～1時間程度浸漬させ、水洗した後、酸性染毛剤で染色する。

酸性染毛剤としては、特に限定がなく、従来、使用されているものを使用することができる。

なお、pHが7～11に調整された酸性染毛剤用前処理剤を用いた場合には、

毛髪がアルカリ性となるため、酸性染毛剤で染色する前に、毛髪の pH が中性付近となるように処理剤などで毛髪を前処理しておくことが好ましい。

更に、酸性染毛剤で染色された毛髪の色を変更する場合や更に酸性染毛剤で染色する場合に、あらかじめ本発明の前処理剤で毛髪の脱染処理を行なうと、前処理剤によって毛髪中にカチオンが導入されるので、酸性染毛剤による染色性および堅牢性が向上するのみならず、毛髪のシャンプーのすすぎの際のきしみ感が低減するという優れた効果が発現される。このような優れた効果は、損傷毛に対しても発現される。

かくして、染色された毛髪の脱染を本発明の前処理剤を用いて行なった場合には、染毛された毛髪の脱染を効果的に行なうことができる。さらに、脱染後に、再度、酸性染毛剤で染毛を行なった場合であっても、その染毛剤の染色性および堅牢性に優れ、しかもすすぎ時のきしみ感がなく、毛髪の風合いを適度に保つという優れた効果が発現される。かかる効果は、前処理剤による脱染および酸性染毛剤による染毛を繰り返し行なった場合であっても、ほとんど低下するがない。したがって、酸性染料による染毛および前処理剤による脱染を繰り返して行なうことができる。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1～5 および比較例 1

表 1 に示す成分を表 1 に示す濃度となるように、蒸留水で希釈して酸性染毛剤用前処理剤を得た。

得られた酸性染毛剤用前処理剤を用いて以下の方法により、染色性、堅牢性およびきしみ感を評価した。その結果を表 1 に示す。

〔染色性〕

乾燥したヤクの毛束 1 g を酸性染毛剤用前処理剤中に室温で 15 分間浸漬し（浴比 15 倍）、1 分間水洗した後、キムタオルで毛束中の水分を拭き取った。

次に、だいだい色 205 号の 0.1 重量% 水溶液に、前記で処理したヤクの毛束を室温で 20 分間浸漬した後（浴比 15 倍）、1 分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を得た。

かくして得られた染色毛束を分光測色計（日本電色工業（株）製、商品名：SZ-Σ80、以下同じ）を用いて直接的に測定し、染色毛束と未染色毛束との色差（ΔE）を算出し、染色性を評価した。

なお、ΔE 値が大きいほど、染色性がよいことを表わす。

〔堅牢性およびきしみ感〕

各染色毛束をエマール 200（ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（3 E.O）、花王（株）製、商品名）の 10 重量% 水溶液中に 40°C で 3 時間浸漬した後（浴比 15 倍）、1 分間水洗し、室温にて乾燥させたものを分光測色計を用いて測定し、染色毛束と未染色毛束との色差（ΔE）を算出し、染色性評価の際に算出した色差（ΔE）と比較することにより、堅牢性を評価した。

〔毛束の水洗時のきしみ感〕

毛束の水洗時のきしみ感の減少は、以下の評価基準に基づいて専門パネラー 5 名により官能評価した。

（評価基準）

◎：非常に良好（5 名中 4 名以上が良い）

○：良好（5 名中 3 名が良い）

△：やや悪い（5 名中 2 名が良い）

×：悪い（5 名中 1 名以下が良い）

表 1

実施番号	酸性染毛剤用前処理剤の組成 (重量%)	酸性染毛処理剤の物性			
		染色性能 (ΔE)	堅牢性 (ΔE)	きしみ感	
1	CELQUAT L200* ¹ (5) H.C.ポリマー5 * ² (5)	蒸留水(95)	39.8	35.3	○
2	MERQUAT100* ³ (5)	蒸留水(95)	39.6	33.6	○
3	SP-200* ⁴ (5)	蒸留水(95)	41.9	35.1	○
4	SP-006* ⁵ (5)	蒸留水(95)	42.6	32.4	○
比較1	蒸留水 (100)	43.2	37.9	○	
		38.7	28.2	×	

(注)

* 1 : ヒロド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ロド
 共重合体 (株)・N-ジエチルピロリドン、分子量 : 10万~14万)

* 2 : ジエチル硫酸重合体アリルジアミノエチルメタクモボリマー5、分子量 : 20万~30万)
 (株)製、商品名 : H.C.ポリマー (CALGON Corp.)

* 3 : 塩化メチル共重合体 (大阪有機化学工業、分子量 : 15万)

* 4 : ポリエチレンイミン (数平均分子量 : 10000、(株)日本触媒製、商品名 : SP-200)

* 5 : ポリエチレンイミン (数平均分子量 : 600、(株)日本触媒製、商品名 : SP-006)

表1に示された結果から、アミン系ポリマーまたは第四級アンモニウム基含有ポリマーを含有する酸性染毛剤用前処理剤で処理した場合には（実施例1～5）、比較例1（蒸留水）と対比して、染色性および堅牢性に優れることがわかる。

なかでも特に、PEIを含有する酸性染毛剤用前処理剤で処理した場合には、染色性がより優れることがわかる。

また、実施例1～5で得られた酸性染毛剤用前処理剤で処理した場合には、シャンプーすすぎ時におけるきしみ感がなくなり、良好な施術性が得られることがわかる。

実施例6～9および比較例2

表2に示す分子量が異なるPEIを表2に示す濃度となるように蒸留水に溶解し、酸性染毛剤用前処理剤を調製した。

次に、得られた酸性染毛剤用前処理剤を用い、染色性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表2に示す。

〔染色性〕

乾燥したヤクの毛束1gを酸性染毛剤用前処理剤に室温で20分間浸漬し（浴比15倍）、1分間水洗した後、キムタオルで毛束中の水分を拭き取った。

次に、だいだい色205号の0.1重量%水溶液（4重量%クエン酸含有）に、前記で処理したヤクの毛束を室温で20分間浸漬した後（浴比15倍）、1分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を得た。

かくして得られた染色毛束を分光測色計を用いて直接的に測定し、染色毛束と未染色毛束との色差（ΔE）を算出し、染色性を評価した。

なお、ΔE値が大きいほど、染色性がよいことを表わす。

表 2

実施例 番号	酸性染毛剤用前処理剤の組成 (重量%)			酸性染毛処理剤の物性 染色性能 (ΔE)
	PEI[数平均分子量600] (10)	MP(5) (10)	蒸留水(85)	
6	PEI[数平均分子量1800] (10)	MP(5) (10)	蒸留水(85)	46.9
7	PEI[数平均分子量(10000)] (10)	MP(5) (10)	蒸留水(85)	45.8
8	PEI[数平均分子量(70000)] (10)	MP(5) (10)	蒸留水(85)	48.3
9	—	MP(5) (10)	蒸留水(85)	46.8
比較例 2	—	MP(5) (10)	蒸留水(95)	43.4

表2に示された結果から、数平均分子量が600～70000を有するPEIを含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例6～9）で処理した場合には、比較例2（蒸留水）と対比して、染色性に優れることがわかる。

実施例 1 0～2 0 および比較例 3～4

表 3 に示す含有量となるように、P E I、尿素および 1 - メチル - 2 - ピロリドンを蒸留水に溶解させて酸性染毛剤用前処理剤を得た。

次に、得られた酸性染毛剤用前処理剤を用いて染色性、堅牢性およびきしみ感を評価した。その結果を表 3 に示す。

なお、染色性は以下の方法にしたがって調べ、堅牢性およびきしみ感は実施例 1～5 と同様にして調べた。

〔染色性〕

乾燥したヤクの毛束 1 g を酸性染毛剤用前処理剤中に 50 °C で 15 分間浸漬し（浴比 15 倍）、1 分間水洗した後、キムタオルで毛束中の水分を拭き取った。

次に、だいだい色 205 号の 0.1 重量% 水溶液（4 重量% クエン酸含有）に室温で 20 分間浸漬した後（浴比 15 倍）、1 分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を得た。

かくして得られた染色毛束を分光測色計を用いて測定し、染色毛束と未染色毛束との色差（ ΔE ）を算出し、染色性を評価した。

なお、 ΔE 値が大きいほど、染色性がよいことを表わす。

表 3

実施例番号	酸性染毛剤用前処理剤の組成(重量%)				酸性染毛処理剤の物性		
	SP-006	尿素	MP	蒸留水	染色性能(ΔE)	堅牢性(ΔE)	しみ感
10	0.10	0	5	94.9	44.4	38.0	○
11	1.25	0	5	93.75	44.3	37.0	○
12	2.50	0	5	92.5	44.9	38.5	○
13	5.00	0	5	90.0	44.6	39.8	○
14	10.0	0	5	85.0	44.9	38.5	○
15	20.0	0	5	75.0	43.5	39.3	○
16	10.0	0.5	5	84.5	44.7	40.4	◎
17	10.0	5.0	5	80.0	46.7	43.3	◎
18	10.0	10.0	5	75.0	44.4	40.4	◎
19	10.0	20.0	5	65.0	44.8	41.6	◎
20	10.0	40.0	5	45.0	46.3	42.9	◎
比較例 3	0	0	5	95.0	40.9	33.8	×
4	0	20.0	5	75.0	41.9	35.0	×

(注)
 SP-006: ポリエチレンイミド (株) 日本触媒製、商品名、分子量: 600]
 MP: 1-メチル-2-ピロリドン

表3に示された結果から、P E Iを0.10～20重量%含有する酸性染毛剤用前処理剤で処理した場合には（実施例10～20）、比較例3（P E I使用せず）と対比して、染色性および堅牢性に優れていることがわかる。

また、酸性染毛剤用前処理剤に尿素が含有されている場合には（実施例16～20）、P E Iが含有されていない酸性染毛剤用前処理剤を用いた場合（実施例14）と対比して、堅牢性に優れ、すすぎ時のきしみ感がないことがわかる。

また、実施例19と、実施例14および比較例4とを対比して、P E Iの単独使用あるいは尿素の単独使用よりも、P E Iと尿素を併用のほうが、両者併用による相乗効果として、染色性および堅牢性が向上することがわかる。

実施例21～24および比較例5～6

表4に示す含有量となるように、P E I、尿素および1-メチル-2-ピロリドンを蒸留水に溶解させて酸性染毛剤用前処理剤を得た。

次に、得られた酸性染毛剤用前処理剤を用いて染色性、堅牢性およびきしみ感を評価した。その結果を表4に示す。

なお、染色性は以下の方法にしたがって調べ、堅牢性およびきしみ感は実施例1～5と同様にして調べた。

〔染色性〕

乾燥した人毛白髪毛束1gを酸性染毛剤用前処理剤中に50℃で15分間浸漬し（浴比15倍）、1分間水洗した後、キムタオルで毛束中の水分を拭き取った。

次に、だいだい色205号の0.1重量%水溶液（4重量%クエン酸含有）に50℃で20分間浸漬した後（浴比15倍）、1分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を得た。

得られた染色毛束を分光測色計を用いて測定し、染色毛束と未染色毛束との色差（ ΔE ）を算出し、染色性を評価した。

なお、 ΔE 値が大きいほど、染色性がよいことを表わす。

表 4

実施例番号	酸性染毛剤用前処理剤(重量%)				酸性染毛処理剤の物性			
	SP-006	SP-200	尿素	MP	蒸留水	染色性能(ΔE)	堅牢性(ΔE)	しきしみ感
21	10	—	0	5	85	52.0	48.3	○
22	—	10	0	5	85	54.2	50.6	○
23	10	—	20	5	65	52.4	48.6	◎
24	—	10	20	5	65	56.7	55.1	◎
比較例5	0	0	0	5	95	51.2	41.7	×
6	0	0	20	5	75	52.4	43.8	×

(注)
 SP-006: ポリエチレンイミン [(株) 日本触媒製、商品名、分子量: 600]
 SP-200: ポリエチレンイミド [(株) 日本触媒製、商品名、分子量: 10000]
 MP: 1-メチル-2-ピロリドン

表4に示された結果から、PEIを含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例21～24）で処理した場合、比較例5（PEIを含有せず、図5）と対比して、染料の浸透が促進されていることに起因して、染色性および堅牢性に優れたものであることがわかる。

また、PEIと尿素が併用されている酸性染毛剤用前処理剤（実施例23～24、図3～4）は、PEI単独使用の酸性染毛剤用前処理剤（実施例21～22、図1～2）と対比して、染料の浸透が促進されていることに起因して、染色性および堅牢性に優れ、すぎ時のきしみ感がないことがわかる。

また、PEIを含有せず、尿素を含有する酸性染毛剤用前処理剤（比較例6）を用いて処理した場合には（図6）、染色性および堅牢性はあまり向上しないが、尿素とPEIとを含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例23～24）を用いで処理した場合には（図3～4）、染色性および堅牢性に優れ、すぎ時のきしみ感がないことがわかる。

実施例25～26および比較例7～9

表5に示す含有量となるように、PEI、コータミン86W、尿素および1-メチル-2-ピロリドンを蒸留水に溶解させて酸性染毛剤用前処理剤を得た。

次に、得られた酸性染毛剤用前処理剤を用いて染色性、堅牢性およびきしみ感を評価した。その結果を表5に示す。

なお、染色性は以下の方法にしたがって調べ、堅牢性およびきしみ感は実施例1～5と同様にして調べた。

〔染色性〕

乾燥した人毛白髪毛束1gを酸性染毛剤用前処理剤中に50°Cで15分間浸漬し（浴比15倍）、1分間水洗した後、キムタオルで毛束中の水分を拭き取った。

次に、だいだい色205号の0.1重量%水溶液（4重量%クエン酸含有）に

50°Cで20分間浸漬した後（浴比15倍）、1分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を得た。

得られた染色毛束を分光測色計を用いて測定し、染色毛束と未染色毛束との色差（ΔE）を算出し、染色性を評価した。

なお、ΔE値が大きいほど、染色性がよいことを表わす。

表 5

実施番号	酸性染毛剤用前処理剤（重量%）					酸性染毛処理剤の物性		
	P-1000	コータミン86W	尿素	MP	蒸留水	染色性能 (ΔE)	堅牢性 (ΔE)	きしみ感
25	10	0	0	5	85	55.5	47.5	○
26	10	0	20	5	65	54.3	53.1	◎
比較例7	0	0	0	5	95	52.8	42.1	×
8	0	5	0	5	90	56.9	51.6	×
9	0	5	20	5	70	55.6	51.7	×

(注)
P-1000:ポリエチレンイミド [(株)日本触媒製、商品名、平均分子量:70000]
コータミン86W:塩化ステアリルアルコール [(株)花王(株)製、商品名、分子量:
348.1]
MP:1-メチル-2-ピロリドン

表5に示された結果から、数平均分子量70000のPEIを含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例25、図7）で処理した場合には、PEIを含有しない酸性染毛剤用前処理剤（比較例7）で処理した場合と対比して、染色性および堅牢性に優れたものであることがわかる。

また、PEIの代わりに、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（低分子量のカチオン界面活性剤）を含有する酸性染毛剤用前処理剤（比較例8～9）で処理した場合には、数平均分子量70000のPEIを含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例25）で処理した場合と対比して、染色性および堅牢性がやや向上するものの、きしみ感に劣ることがわかる。

また、数平均分子量70000のPEIおよび尿素を含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例26、図8）で処理した場合には、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（低分子量のカチオン界面活性剤）のみを含有する酸性染毛剤用前処理剤（比較例8）で処理した場合と対比して、堅牢性およびきしみ感に優れることがわかる。

実施例27～30および比較例10～13

表6に示す含有量となるように、PEI、コータミン86W、尿素、および1-メチル-2-ピロリドンを蒸留水に溶解させて酸性染毛剤用前処理剤を得た。

次に、得られた酸性染毛剤用前処理剤を用いて、染色性、堅牢性およびきしみ感を評価した。その結果を表6に示す。

なお、染色性は以下の方法にしたがって調べ、堅牢性およびきしみ感は、実施例1～5と同様にして調べた。

〔染色性〕

乾燥した白髪毛束1gをブリーチ処理（6%過酸化水素水（pH10.2）、γ.t., 1 hr（浴比1:50））することにより、予め損傷毛を作製した。

これら白髪毛束 1 g を酸性染毛剤用前処理剤中に 50 °C で 15 分間浸漬し（浴比 15 倍）、1 分間水洗した後、キムタオルで毛束中の水分をふき取った。

次に、毛束に市販酸性染毛剤 A を 5 g 塗布し、50 °C で 20 分間保温した後、1 分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を得た。

得られた染色毛束を分光測色計を用いて測定し、染色毛束と未染色毛束との色差 (ΔE) を算出し、染色性を評価した。

なお、 ΔE 値が大きいほど、染色性がよいことを表わす。

表 6

実施例番号	ブリーチ処理	酸性染毛剤用前処理剤(重量%)						酸性染毛処理剤の物性		
		SP-006	P-1000	ヨーマシン86W	尿素	MP	蒸留水	染色性能(ΔE)	堅牢性(ΔE)	きしみ感
27	なし	10	0	0	20	5	65	52.1	48.5	○
28	あり	10	0	0	20	5	65	62.1	58.2	○
29	なし	0	10	0	20	5	65	55.4	48.2	◎
30	あり	0	10	0	20	5	65	63.9	54.5	◎
比較例10	なし	0	0	0	0	0	0	48.4	43.2	×
11	あり	0	0	0	0	0	0	57.3	50	×
12	なし	0	0	20	20	5	65	48.6	45.4	×
13	あり	0	0	20	20	5	65	53.3	49.3	×

表6に示された結果から、健常毛に対して、PEIおよび尿素を含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例27、29）で処理した場合には、前処理をしない場合（比較例10）と対比して、染色性、および堅牢性に優れ、すすぎ時のきしみ感がないことがわかる。

損傷毛（ブリーチ処理）に対しても、PEIおよび尿素を含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例28、30）で処理した場合には、前処理をしない場合（比較例11）と対比して、染色性に優れ、すすぎ時のきしみ感がないことがわかる。特に低分子量PEIおよび尿素を含有する酸性染毛剤用前処理剤（実施例30）で処理した場合には、前処理をしない場合（比較例11）と対比して、堅牢性に優れたものであることがわかる。

また、健常毛に対して、PEIの代わりに、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムおよび尿素を含有する酸性染毛剤用前処理剤（比較例12）で処理した場合には、前処理をしない場合（比較例10）と対比して、染色性、および堅牢性に差がなく、すすぎ時のきしみ感も改善されないことがわかる。

また、損傷毛に対して、PEIの代わりに、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムおよび尿素を含有する酸性染毛剤用前処理剤（比較例13）で処理した場合には、前処理をしない場合（比較例11）と対比して、染色性および堅牢性が、かえって悪くなり、すすぎ時のきしみ感も改善されないことがわかる。

実施例31、比較例14および参考例1

PEI（SP-003）、尿素およびMPを蒸留水に溶解させて表7に示す組成からなる前処理剤を調製した。

得られた前処理剤の物性として、風合い、脱染性、染色性、堅牢性およびきしみ感（シャンプーすすぎ時のきしみ感）を以下の方法によって評価した。その結果を表7に示す。

〔風合い〕

風合いは、染色毛束を表1に示す前処理剤に50°Cで20分間浸漬し（浴比15倍）、1分間水洗した後、十分に乾燥し、以下の評価基準に基づいて専門パネラー5名によって官能評価した。

〔評価基準〕

◎：非常に良好（5名中4～5名が風合いがよいと判定）

○：良好（5名中3名が風合いがよいと判定）

△：やや悪い（5名中2名が風合いがよいと判定）

×：悪い（5名中0～1名が風合いがよいと判定）

〔脱染性〕

乾燥した人毛白髪毛束1gに酸性染毛剤〔（株）ピアセラボ製、商品名：ヘアメイクカラーリシェードO30〕2gを塗布し、室温で10分間保温した後、1分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を作製した。

次に、この染色毛束を表7に示す前処理剤に50°Cで20分間浸漬し（浴比15倍）、1分間水洗した後、十分に乾燥させて脱染毛束を得た。

得られた脱染後の毛束の色差（ ΔE_1 ）および脱染前の染色毛束の色差（ ΔE_2 ）を分光測色計〔日本電色工業（株）製、商品名：SZ-S80、以下同じ〕を用いて測定し、式：

$$\text{〔脱染性〕} = \text{〔脱染前の染色毛束の色差} (\Delta E_2) \text{) } - \text{〔脱染後の毛束の色差} (\Delta E_1) \text{)}$$

にしたがって脱染性を評価した。なお、脱染性の数値が大きいほど、脱染性に優れる。

また、参考のため、染色前の乾燥した人毛白髪毛束1gに脱染処理を施さなかったときの毛束の色差（ ΔE_1 ）を表7に併記する（参考例1）。

〔染色性〕

上記で染色毛束に脱染処理を施して得られた毛束（実施例31および比較例14）および脱染処理が施されていない染色毛束（参考例1）に、酸性染毛剤〔（

株) ピアセラボ製、商品名: ヘアメイクカラーリシェード O 3 0] 2 g を塗布し、50°Cで20分間保温した後、1分間水洗し、十分に乾燥させることにより、染色毛束を作製した。

得られた染色毛束の色差 (ΔE_3) を分光測色計 (日本電色工業(株) 製、商品名: SZ- Σ 8 0、以下同じ) を用いて測定した。なお、染色毛束の色差 (ΔE_3) が大きいほど、染色性が優れることを示す。

[堅牢性]

実施例 3 1 および参考例 1 について、前記 [染色性] で得られた染色毛束を処理液 [ポリオキシエチレン (オキシエチレンの付加モル数: 3) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (花王(株) 製、商品名: エマール 2 0 C) の 10 重量% 水溶液] 中に 40°C で 3 時間浸漬した (後浴比 15 倍)。

この染色毛束を 1 分間水洗し、室温で乾燥させた後、前記処理を行なった後の毛束の色差 (ΔE_4) を求めた。

なお、染色毛束の色差 (ΔE_3) と、前記処理を行なった後の毛束との色差 (ΔE_4) との差が小さいほど、堅牢性に優れている。

一方、前記処理後の処理液には染色毛束から染料が溶出している。したがって、染料の溶出の程度を調べるため、その処理液を 30 倍に希釈した溶液の染料溶出度 (溶液中における溶出した染料濃度、波長 487 nm における吸光度) を調べた。なお、染色毛束の染色性能が同程度である場合、この染料溶出度が小さいほど、堅牢性に優れている。

[シャンプー水洗時のきしみ感]

実施例 3 1 および参考例 1 について、前記 [染色性] で得られた染色毛束を処理液 [ポリオキシエチレン (オキシエチレンの付加モル数: 3) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (花王(株) 製、商品名: エマール 2 0 C) の 10 重量% 水溶液] を用いて水洗時のきしみ感を専門パネラー 5 名に調べてもらい、以下の評価基準に基づいて評価した。

(評価基準)

◎：非常に良好（5名中4～5名がきしみ感がないと評価）

○：良好（5名中3名がきしみ感がないと評価）

△：やや悪い（5名中2名がきしみ感がないと評価）

×：悪い（5名中0～1名がきしみ感がないと評価）

表 7

実施番号	前処理剤の組成 (重量%)				毛髪用染料除剤の物性						
	SP-003	尿素	MP	蒸留水	脱染性	染色性	ΔE_3	ΔE_4	染料溶出度(A_{487})	風合い	さしみ感
31	10	20	5	65	34.88	2.61	32.27	44.8	42.7	0.14	◎
比較例 14	0	0	5	95	34.46	27.86	6.6	—	—	—	◎
参考例 1	—	—	—	—	—	2.6 ^{*1}	—	41.1	37.7	0.13	×

(注) *1 : 染料および脱染處理が施されていない毛束における値

表7に示された結果から、P E Iを含有する前処理剤で処理を行なった場合には（実施例31）、P E Iを含有しない前処理剤で処理を行なった場合（比較例14）と対比して、脱染性および風合いに優れ、きしみ感（シャンプー水洗時のきしみ感）がほとんどないという優れた効果が発現されることがわかる。

また、P E Iを含有する前処理剤で処理を行なった後に染色を行なった場合には（実施例31）、脱染処理を施さなかった毛髪に染色を行なった場合と対比しても（参考例1）、染色性及び堅牢性が優れている。

処方例1 [ジェルタイプの酸性染毛剤用前処理剤の調製]

以下の各成分を混合して、ジェルタイプの酸性染毛剤用前処理剤を調製した。

(成分)	(重量%)
P E I	1 0
尿素	2 0
ベンジルアルコール	5
エタノール	2 0
キサンタンガム	1
香料	適量
精製水	残部

処方例2 (液状タイプの酸性染毛剤用前処理剤の調製)

以下の各成分を混合して、液状タイプの酸性染毛剤用前処理剤を調製した。

(成分)	(重量%)
P E I	1 0
尿素	2 0
ベンジルアルコール	5

エタノール	20
香料	適量
精製水	残部

処方例3（ヘアクリームタイプの酸性染毛剤用前処理剤の調製）

以下の各成分を混合して、ヘアクリームタイプの酸性染毛剤用前処理剤を調製した。

(成分)	(重量%)
流動パラフィン	15
ワセリン	15
サラシミツロウ	2
防腐剤	適量
香料	適量
PEI	5
尿素	20
キサンタンガム	0.1
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	3
精製水	残部

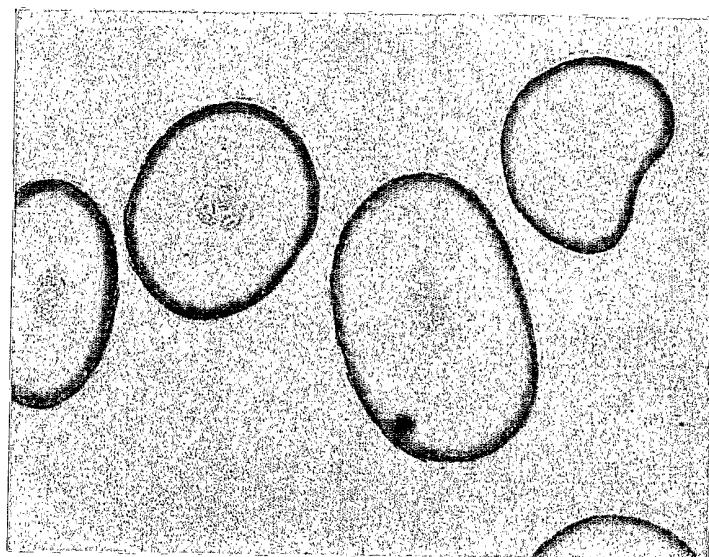
産業上の利用可能性

本発明の酸性染毛剤用前処理剤は、酸性染毛剤による染色性および堅牢性をより一層向上させるという効果を奏する。

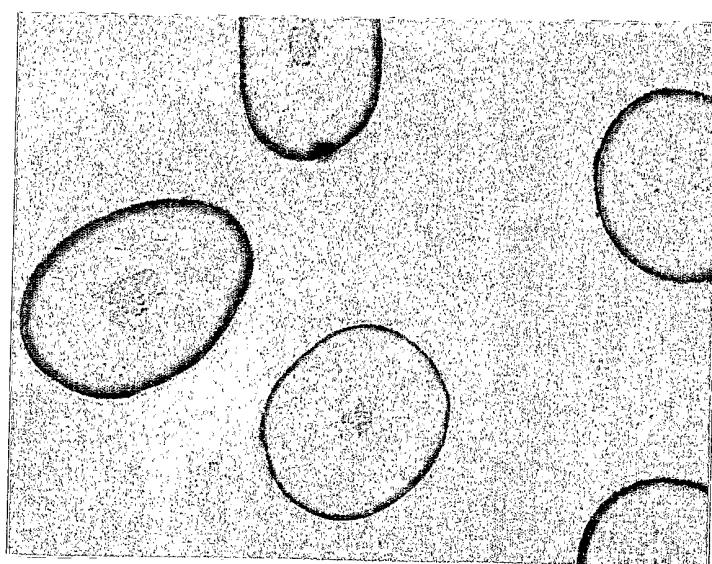
請求の範囲

1. アミン系ポリマーおよび第四級アンモニウム基含有ポリマーからなる群より選ばれた少なくとも1種のカチオンポリマーを含有してなる酸性染毛剤用前処理剤。
2. カチオンポリマーの含有量が0.01～30重量%である請求項1記載の酸性染毛剤用前処理剤。
3. カチオンポリマーがポリエチレンイミンまたはその誘導体である請求項1または2記載の酸性染毛剤用前処理剤。
4. ポリエチレンイミンまたはその誘導体の数平均分子量が300～500000である請求項3記載の酸性染毛剤用前処理剤。
5. さらに尿素を含有する請求項1～4いずれか記載の酸性染毛剤用前処理剤。
。
6. 尿素の含有量が0.1～60重量%である請求項5記載の酸性染毛剤用前処理剤。

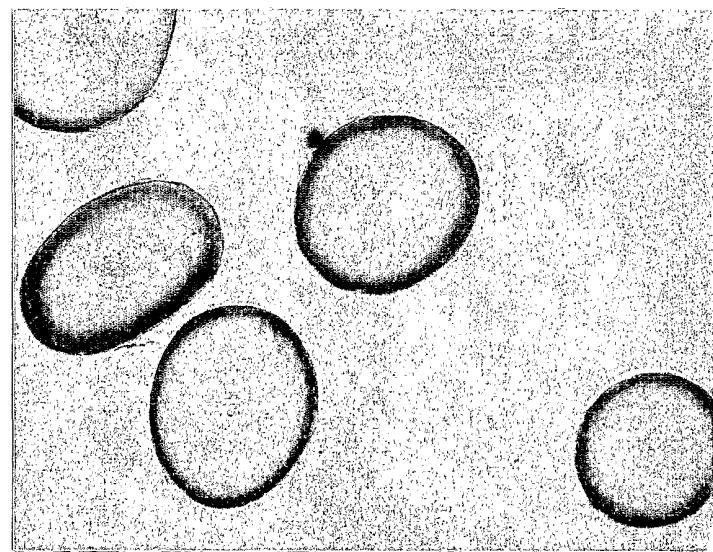
第 1 図



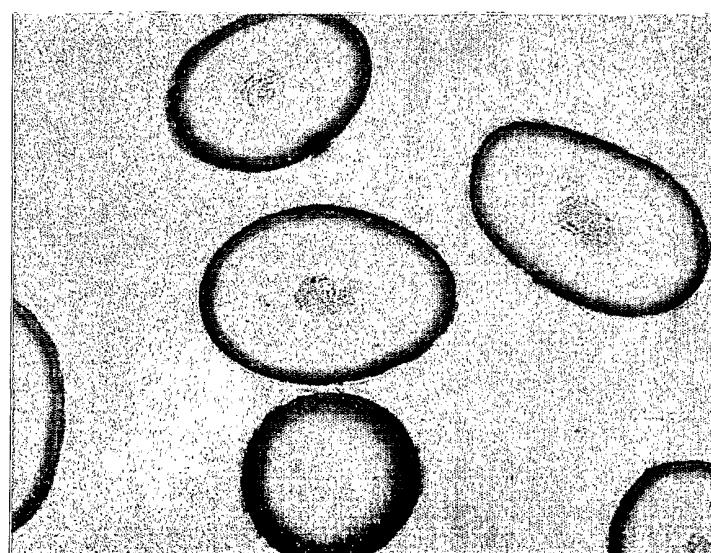
第 2 図



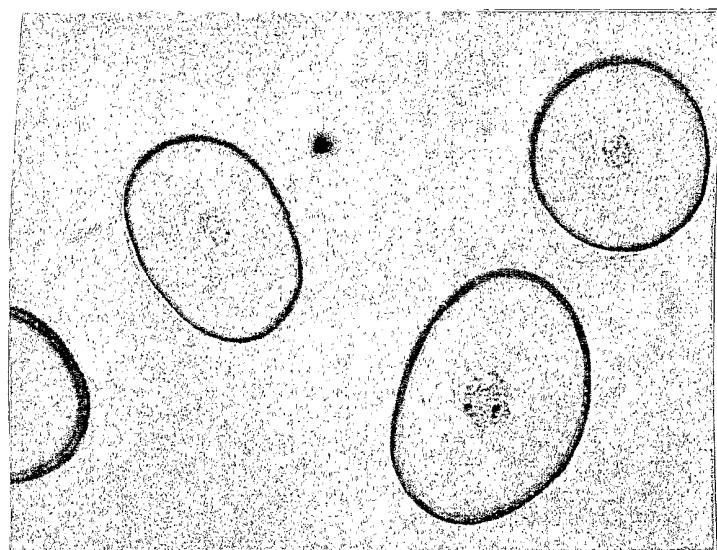
第 3 図



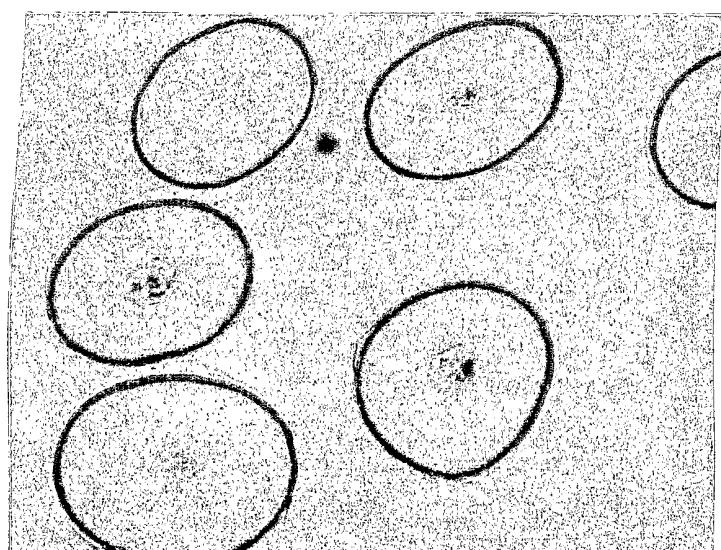
第 4 図



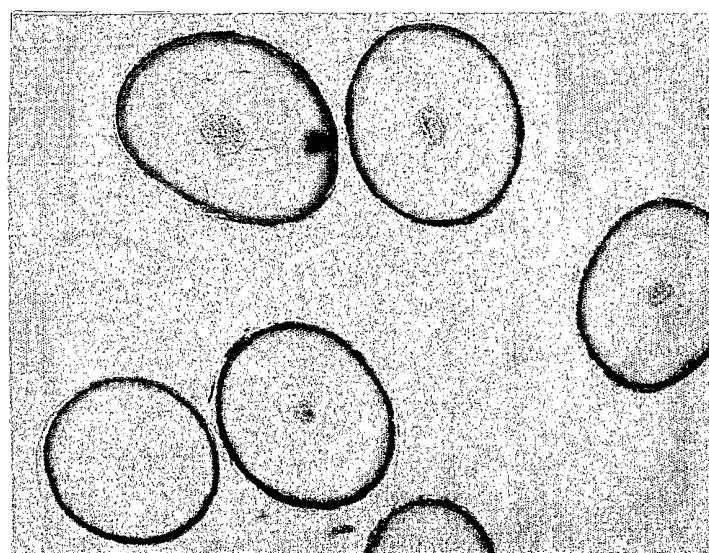
第 5 図



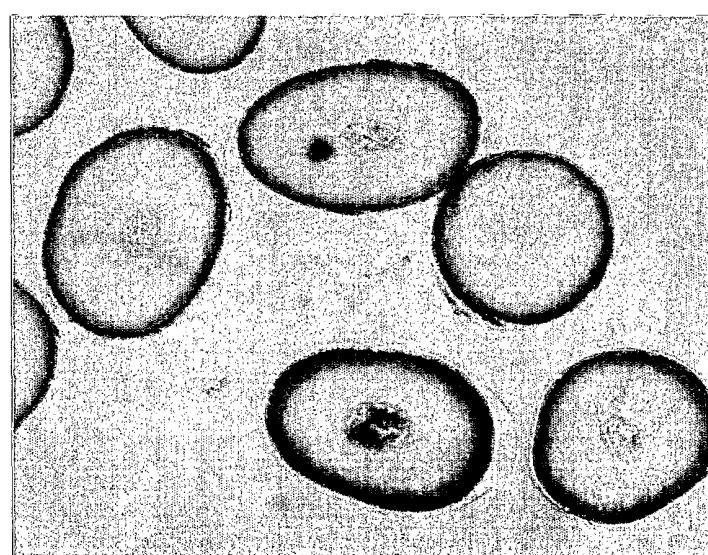
第 6 図



第 7 図



第 8 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61K7/13, A61K7/06, A61K7/00

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.Cl⁷ A61K7/13, A61K7/06, A61K7/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2057261 A (Bristol-Myers Co.), 01 April, 1981 (01.04.81), especially, Claims & NL 8003835 A & CA 1137415 A1 & CA 1136050 A1 & FR 2450133 A1 & DE 3024578 A1 & DK 8002830 A & SE 8004858 A & BE 884135 A1 & AU 8060045 A1 & ZA 8003966 A & JP 57-112316 A & CH 650144 A & US 4507280 A & US 4663158 A	1-6
A	JP 2000-169343 A (Hoou K.K.), 20 June, 2000 (20.06.00), the whole document (Family: none)	1-6

 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 document 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
04 October, 2001 (04.10.01)Date of mailing of the international search report
16 October, 2001 (16.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ A61K7/13, A61K7/06, A61K7/00

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.⁷ A61K7/13, A61K7/06, A61K7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB 2057261 A (Bristol-Myers Co.) 1. 4月. 1981 (01. 04. 81) 特に特許請求の範囲を参照 &NL 8003835 A &CA 1137415 A1 &CA 1136050 A1 &FR 2460133 A1 &DE 3024578 A1 &DK 8002830 A &SE 8004858 A &BE 884135 A1 &AU 8060045 A1 &ZA 8003966 A &JP 57-112316 A &CH 650144 A &US 4507280 A &US 4663158 A	1-6

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

04.10.01

国際調査報告の発送日

16.10.01

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）

高岡 裕美

4P 9737

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-169343 A (ホーユー株式会社) 20.6月.2000 (20.06.00) 文献全体 ファミリーなし	1-6