

(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
2016年6月9日(09.06.2016)

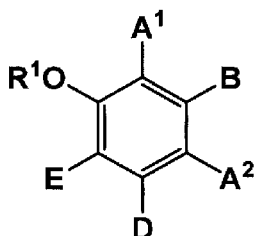


(10) 国際公開番号
WO 2016/088551 A1

- (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/JP2015/082284
- (22) 国際出願日: 2015年11月17日(17.11.2015)
- (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 2014-247485 2014年12月5日(05.12.2014) 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: 古川 淳一 (FURUKAWA, Junichi); 〒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). 徳永 晋一 (TOKUNAGA, Shinichi); 〒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). 土屋 勝 (TSUCHIYA, Masaru); 〒3213497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内 Tochigi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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: HAIR DEFORMATION TREATMENT AGENT

(54) 発明の名称: 毛髪変形処理剤



(57) Abstract: A hair deformation treatment agent that contains components (A), (B), and (C). (A) Glyoxylic acid or a hydrate or salt thereof. (B) A compound represented by formula (1) [R¹ indicates H or a methyl group, A¹, A², and B indicate H, an alkyl group, an alkenyl group, or the like, D indicates H, OH, a methyl group, an alkoxy group, or the like, and E indicates H, a methyl group, an alkoxy group, or the like]. (C) Water.

(57) 要約: 以下の成分(A)、(B)及び(C)を含有する毛髪変形処理剤。(A)グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩 (B)式(1)で表される化合物 [R¹はH又はメチル基、A¹、A²及びBはH、アルキル基、アルケニル基等、DはH、OH、メチル基、アルコキシ基等、EはH、メチル基、アルコキシ基等を示す] (C) 水



WO 2016/088551 A1

明 細 書

発明の名称：毛髪変形処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、毛髪の形状を半永久的又は永久的に変形させることができる毛髪変形処理剤に関する。

背景技術

[0002] 毛髪の形状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。また、近年毛髪の形状を半永久的ないし永久的に変形する上で、毛髪へのダメージが少ない方法として、ホルムアルデヒドを多量に用いる縮毛矯正方法も開発されている。しかし、毒性の強いホルムアルデヒドを用いる方法では、その高い揮発性のため、慎重に取り扱わねばならず、決して好ましい毛髪処理方法とは言えない。

[0003] そこで、髪を傷めず、かつホルムアルデヒドを用いない、人体に対してより安全な施術方法が探索されている。例えば特許文献1では、 α -ケト酸、特にグリオキシル酸を毛髪に適用し、フラットアイロンで200℃±50℃で加熱処理することによって、強い縮れ毛を直毛化する技術が開示されている。また、特許文献2では、ポリヒドロキシル化芳香族化合物を毛髪に塗布し、110℃以上に加熱することで、ケラチン繊維を永続的にリラックスさせる方法が開示されている。

[0004] 一方、水で洗い流すことでヘアスタイルをリセットできるような、一時的な毛髪変形はスタイリング剤を用いることで実現することができる。例えば特許文献3では、グリセルアルデヒドとレゾルシンをホウ酸又はケイ酸の存在下で加熱還流し、オリゴマーにした毛髪用組成物が開示されている。この組成物は、セット保持力や耐湿性が向上し、水で濡らすことでスタイルの再

形成が可能であり、毛髪機械的強度が向上することが記載されている。

- [0005] (特許文献1) 欧州特許出願公開第2538916号明細書
 (特許文献2) 特表2009-537619号公報
 (特許文献3) 米国特許第4278659号明細書

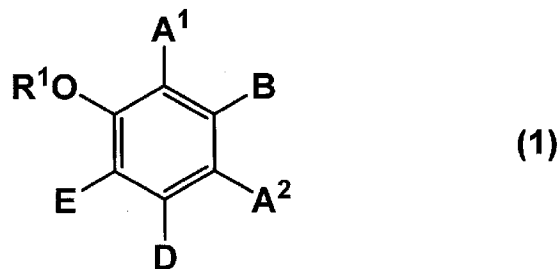
発明の概要

- [0006] 本発明は、以下の成分(A)、(B)及び(C)を含有する毛髪変形処理剤を提供するものである。

(A) グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩

(B) 次の一般式(1)で表される化合物

- [0007] [化1]



- [0008] [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

はアリーラルケニル基、 $-OR^3$ 又は $-COOR^3$ (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、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。]

(C)水

[0009] 更に本発明は、下記工程(i)及び(ii)を含む、毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形する毛髪処理方法を提供するものである。

(i)前記の毛髪変形処理剤を毛髪に塗布し、毛髪内に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て形付けするステップ

発明の詳細な説明

[0010] 特許文献1又は2に記載の方法の毛髪処理剤で毛髪を施術した場合、半永久的な直毛化をすることはできても、毛髪に半永久的ないし永久的なウェーブ形状やカール形状を付与することはできなかつた。また、一度作った半永久的ないし永久的なストレート形状を再度、ウェーブやカールなど別の半永久的ないし永久的な毛髪形状に変えたい場合は、従来行われている還元剤を用いた施術が再度必要であるため、非常に時間と手間がかかるうえ、毛髪がダメージを受けてしまう。

[0011] 一方、特許文献3に記載の技術は、処理剤にオリゴマーを使用することで、水で洗い落せる点を特徴としていることから、繰り返し洗髪することで元の毛髪形状に戻ってしまうため、半永久的ないし永久的な毛髪形状変形とは言い難い。

[0012] 従って、本発明は、人体に対し安全で毛髪へのダメージが少なく、半永久的ないし永久的に、直毛形状だけでなくウェーブやカール形状を付与することもでき、更には一度作ったスタイルを、還元剤等の毛髪変形処理剤を用いずに簡単に、かつ毛髪にダメージを与えることなく、半永久ないし永久的な別の毛髪形状に変えることができる毛髪変形処理剤及び毛髪処理方法に関する。

[0013] 本発明者らは、グリオキシル酸と特定のレゾルシン類似化合物とを含有する毛髪処理剤は、毛髪に対して半永久的に直毛形状やカール、ウェーブ形状を付与できるばかりでなく、一度この毛髪処理剤で毛髪を処理すれば、その後は還元剤等の毛髪処理剤で処理しなくてもヘアアイロンやカーラー等の加熱手段を用いるだけで、全く異なる任意の髪型に変形することが可能であることを見出し、発明を完成した。

[0014] 本発明の毛髪変形処理剤は、人体に対する安全性が高く、髪のダメージも少なく、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なく、熱を与えるだけで、毛髪を自在に繰り返し半永久的に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。

[0015] 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。

[0016] [成分(A)：グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩]

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及びグリオキシル酸の塩が含まれる。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。

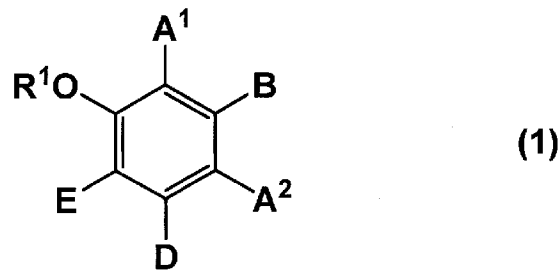
[0017] 本発明の毛髪変形処理剤中における成分(A)の含有量は、本発明の毛髪処理剤による処理後の毛髪形状の変化をより顕著にし、毛髪形状の耐洗髪性をより一層優れたものとし、加熱による毛髪形状の半永久的な再変形時の形状の変化をより顕著にし、再変形後の毛髪形状の耐洗髪性も一層優れたものとする観点から、グリオキシル酸換算で好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは2.5質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、また、上述の観点に加え、皮膚への刺激を抑制する観点から、グリオキシル酸換算で好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、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。

[0018] [成分(B)：一般式(1)で表される化合物]

成分(B)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、A¹、A²、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、A¹とB、又はA²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、アリールアルキル基、芳香族炭化水素基の炭総数は、置換基の炭素原子の数を含んだ総炭素数を指す。
- [0022] R^3 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] A^1 、 A^2 、 R^2 、 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

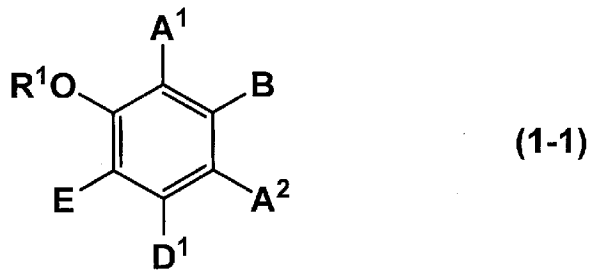
ニルエテニル基、ジヒドロキシフェニルエテニル基、フェニルプロピル基、フェニルプロペニル基、フェニルブチル基、フェニルブテニル基、フェニルペンチル基、フェニルペンテニル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘキセニル基等が挙げられる。

[0027] R²における置換基を有しても良い炭素数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。

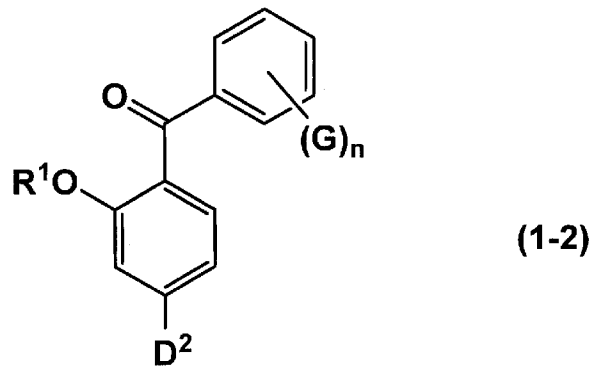
[0030] [化3]



[0031] [式中、R¹、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示し、D¹は水酸基又はメトキシ基を示す。]

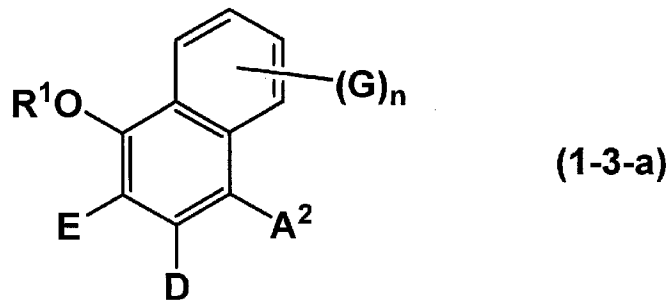
[0032]

[化4]

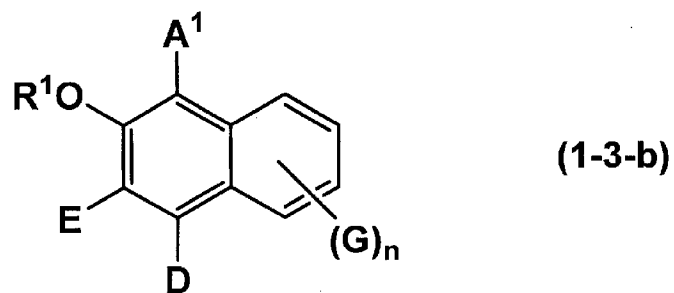


[0033] [式中、 R^1 は前記と同じ意味を示し、 D^2 は水酸基又は炭素数1～12のアルコキシ基を示し、 G は水酸基、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 n は0から2の整数を示す。]

[0034] [化5]



[0035] [化6]



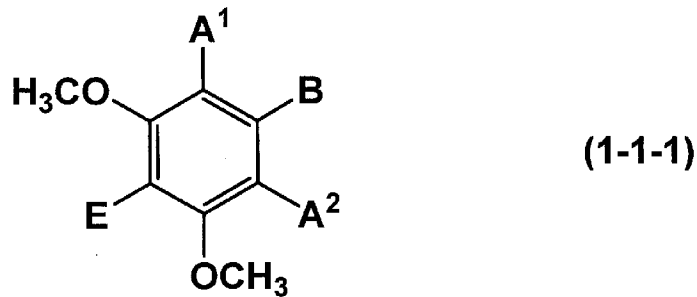
[0036] [式中、 R^1 、 A^1 、 E 、 D 、 G 及び n は前記と同じ意味を示す。]

[0037] 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。

[0038] (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

[0039] [化7]



[0040] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0041] 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。

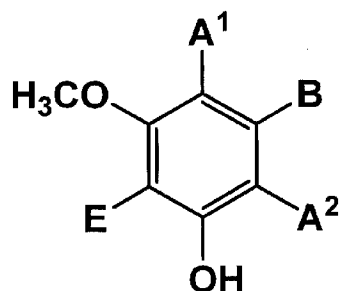
Eとしては、水素原子、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0042] (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 (pterostilbene)）等が挙げられる。

[0043] (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

[0044]

[化8]



(1-1-2)

[0045] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0046] 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。

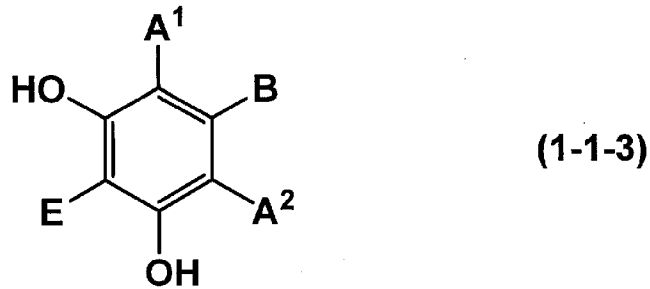
Bとしては、水素原子、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基又はアリールアルケニル基、 $-OR^3$ (R³は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基) が好ましく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数7～10のアリールアルケニル基、水酸基がより好ましく、水素原子、置換基を有してもよい炭素数7～10のアリールアルケニル基、水酸基が更に好ましい。

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。

[0047] (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チル)-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。

[0048] (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

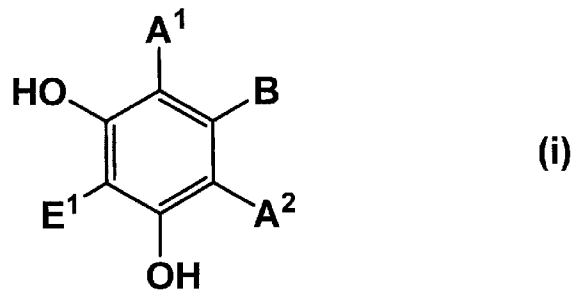
[0049] [化9]



[0050] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0051] 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。

[0052] [化10]



[0053] [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。]

[0054] 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。

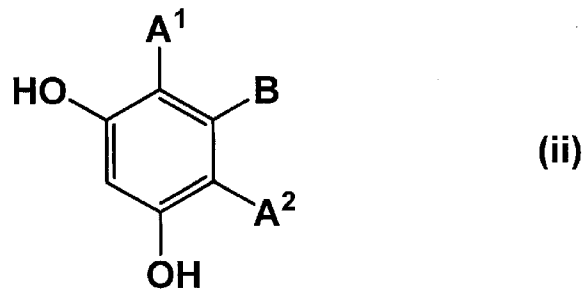
Bとしては、水素原子、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラルキル基又はアリールアルケニル基、-OR³ (R³は水素原子又は炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基) が好ましい。

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。

- [0055] 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。

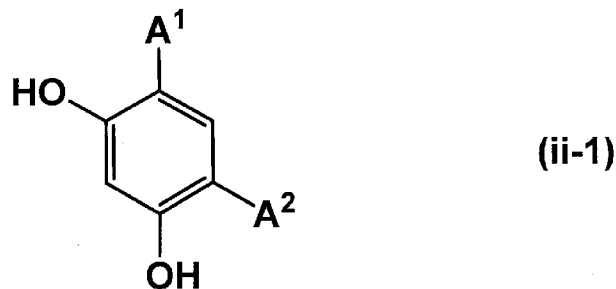
[0056] [化11]



[0057] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0058] 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。

[0059] [化12]



[0060] [式中、A¹及びA²は前記と同じ意味を示す。]

[0061] 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-(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；

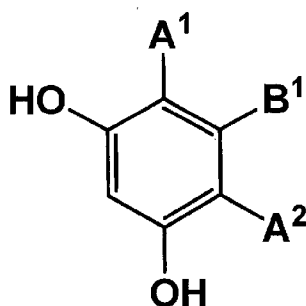
4-クロロレゾルシン、4-ブロモレゾルシン等のハロゲン化レゾルシン；

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-アリーールアルカノイルレゾルシン等が挙げられる。

[0062] [化13]

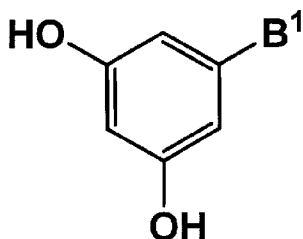


(ii-2)

[0063] [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。]

[0064] 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。

[0065] [化14]



(ii-2-a)

[0066] [式中、B¹は、前記と同じ意味を示す。]

[0067] 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-ヘキサニルレゾルシン、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；

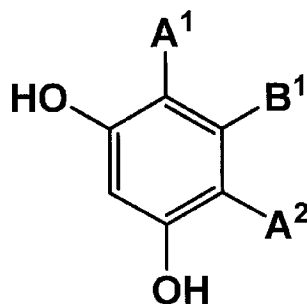
5-ベンジルレゾルシン、5-(1-フェニルエチル)レゾルシン、5-(2-フェニルエチル)レゾルシン、5-(フェニルプロピル)レゾルシン等の5-アララルキルレゾルシン；

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-ヒドロキシアリールアルケニルレゾルシン等が挙げられる。

[0068] [化15]



(ii-2-b)

[0069] [式中、A¹、A²及びB¹は前記と同じ意味を示す。]

[0070] 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。

[0071] 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
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 (Ph
loretin)）、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
ール等のフロログルシン酸エステル；
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。

[0072] 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 (Benzopheno
ne-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。

[0073] 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、R¹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、A¹及びA²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。

[0074] 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。

[0075] 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-ヒドロキシアリールアルケニルレゾルシン、フロログルシン酸エステル、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-(1-フェニルエチル)レゾルシン（慣用名：シムホワイト37

7 (Symwhite377))、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-ブチルレゾルシノール、4-フェニルレゾルシノール、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。

[0076] 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の観点から、1000以下、更には500以下、更には300以下が好ましい。

[0077] 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るが、2種以上を用いることがより好ましい。本発明の毛髪変形処理剤中における成分(B)の含有量は、本発明の毛髪処理剤による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、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30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは23質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0078] 本発明の毛髪変形処理剤中における成分(A)の含有量に対する成分(B)の含有量のモル比(B)/(A)は、毛髪内で形成する成分(A)と成分(B)との縮合物により本発明の毛髪処理剤による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、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以下である。

[0079] [成分(C)：水]

本発明の毛髪変形処理剤は、水を媒体とする。また、必要に応じ、水に加え、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併用することもできる。この場合、本発明の毛髪変形処理剤中の炭素数1～3の低級アルコールの含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。また、0.1質量%以上であることが好ましい。

[0080] 本発明の毛髪変形処理剤は、1剤式でも、2剤式等の多剤式でも、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多剤式、更には2剤式とすることがより好ましい。多剤式の場合、本発明においては成分(B)を含有する剤を第一剤、成分(A)を含有する剤を第二剤とする。

[0081] 多剤式の場合、第一剤中の成分(B)の含有量は、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30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは23質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0082] 多剤式の場合、第二剤中の成分(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。

[0083] 多剤式において第一剤と第二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。また、多剤式にする場合、成分(C)は各剤の溶媒として含有することができ、成分(C)は第一剤と第二剤の両方に入っていることが好ましい。

[0084] 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、1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、すなわち第二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。

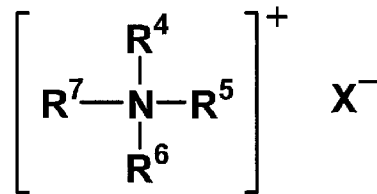
[0085] 毛髪変更処理剤のpHを上記範囲に調整するために、適宜pH調整剤を用いることができる。pH調整剤としては、アルカリ剤として、アンモニア又はその塩；モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノブタノール等のアルカノールアミン又はその塩；1,3-プロパンジアミン等のアルカンジアミン又はその塩；炭酸グアニジン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物等を使用することができる。また、酸剤として、塩酸、リン酸等の無機酸、塩酸モノエタノールアミン等の塩酸塩；リン酸二水素一カリウム、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。

[0086] 本発明の毛髪変形処理剤は、毛髪処理後の髪の感触を改善し、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。

[0087] 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。

[0088] [化16]



[0089] [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。]

[0090] 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。

[0091] 本発明の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

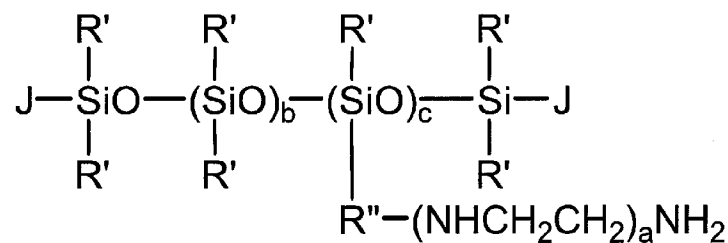
が多剤式である場合、カチオン性界面活性剤は第一剤に含有しても良く、第二剤に含有しても良く、第一剤と第二剤の両方に含有していても良い。

[0092] また、本発明の毛髪変形処理剤は、毛髪処理後の髪感触を改善し、まとまりを良くする観点からシリコンを含むことが好ましい。シリコ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ンが好ましい。

[0093] 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・ダウコーニング株式会社）、KF-9088、KM-900シリーズ、MK-15H、MK-88（いずれも信越化学工業株式会社）が挙げられる。

[0094] アミノ変性シリコンとしては、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。

[0095] [化17]



[0096] [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。]

- [0097] 好適なアミノ変性シリコーンの市販品の具体例としては、SF8452C、SS3551（いずれも東レ・ダウコーニング株式会社）、KF-8004、KF-867S、KF-8015（いずれも信越化学工業株式会社）等のアミノ変性シリコーンオイル、SM8704C、SM8904、BY22-079、FZ-4671、FZ4672（いずれも東レ・ダウコーニング株式会社）等のアモジメチコンエマルションが挙げられる。
- [0098] 本発明の毛髪変形処理剤中におけるシリコーンの含有量は、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、シリコーンは第一剤に含有しても良く、第二剤に含有しても良く、第一剤と第二剤の両方に含有していても良い。
- [0099] また、本発明の毛髪変形処理剤は、毛髪処理後の髪の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。
- [0100] 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、又はジアルル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、ジアルル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、ジアルル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、ジアルル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。
- [0101] 好適なジアルル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、塩化ジメチルジアル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。

[0102] 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。

[0103] 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、アクゾノーベル社））等が挙げられる。

[0104] 本発明の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一剤に含有しても良く、第二剤に含有しても良く、第一剤と第二剤の両方に含有していても良い。

[0105] 更に、本発明の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良い。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。

[0106] 本発明の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、本発明の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、本発明の毛髪変形処理剤は、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。

[0107] また、本発明の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特許文献3の技術とも異なり、ホウ酸、ケイ酸も実質的に含有しないことが好ましい。

[0108] 更に本発明の毛髪変形処理剤は、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。

[0109] 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。

[0110] 本発明の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。

[0111] [毛髪変形処理方法]

本発明の毛髪変形処理剤を用いて毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形する毛髪処理は、下記工程(i)及び(ii)を含む毛髪処理方法により行うこと

ができる。

(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)毛髪化粧料が浸透した毛髪を加熱して形付けするステップ

[0112] 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で（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。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。

[0113] 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)を含有する第一剤と成分(A)を含有する第二剤とを混合してから髪に塗っても良いし、第一剤と第二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良い。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良い。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、第一剤を毛髪に塗布した後、第二剤を毛髪に塗布するのがより好ましい。

[0114] また、工程(i)において、第一剤と第二剤とを重ねて塗布する場合、第一

剤を塗布し放置した後、第二剤を塗布する前に、第一剤をすすぎ流す工程（以降、中間すすぎ工程と記載する）を含んでも良い。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、第一剤に含まれる成分(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、第一剤に含まれる成分(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。

[0115] また、重ねて塗布する場合には、第一剤と第二剤の塗布量は特に定めない。毛髪に塗布した第二剤中の成分(A)の量に対する、毛髪に塗布した第一剤中の成分(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、例えば第一剤中の成分(B)の含有量と毛髪上への第一剤の塗布量から算出される成分(B)の毛髪への適用量と、第二剤中の成分(A)の含有量と毛髪上への第二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良い。

[0116] 工程(i)と工程(ii)の間に、毛髪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。

- [0117] 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、毛髪内に毛髪処理剤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。
- [0118] 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。
- [0119] 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。
- [0120] 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。
。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] (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本発明の毛髪変形処理剤も、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。

[0125] 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。

[0126] ・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。

[0127] 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120℃以上、より好ましくは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。

[0128] ・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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 毛髪を再変形させる場合の毛髪加熱時間は、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。

[0132] 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。

[0133] パターン1：毛髪処理剤が1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)を含有し、成分(A)の含有量に対する成分(B)の含有量のモル比が0.1～5である本発明の毛髪処理剤を毛髪に塗布し、浸透させる。

成分(A)：グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩

成分(B)：一般式(1)で表される化合物

成分(C)：水

3) 任意で、毛髪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℃で加熱して形付ける。

5) 任意で髪をすすぐ。

6) 任意で40～230℃で加熱して毛髪を再変形する。

[0134] パターン2：毛髪処理剤が2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)を含有する第一剤と、成分(A)及び(C)を含有する第二剤とを、成分(A)の含有量に対する成分(B)の含有量のモル比が0.1～5となるように混合した本発明の毛髪処理剤を毛髪に塗布し、浸透させる。

成分(A)：グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩

成分(B)：一般式(1)で表される化合物、

成分(C)：水

- 3) 任意で、毛髪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℃で加熱して形付ける。
- 5) 任意で髪をすすぐ。
- 6) 任意で40～230℃で加熱して毛髪を再変形する。

[0135] パターン3：毛髪処理剤が2剤式の場合

- 1) 任意で水を濡らす。
- 2) 以下の成分(B)及び(C)を含有する第一剤を毛髪に塗布し、浸透させる

。

成分(B)：一般式(1)で表される化合物

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、毛髪上の第一剤を洗い流す。
- 5) 以下の成分(A)及び(C)を含有する第二剤を、成分(A)の含有量に対して成分(B)の含有量のモル比が0.1～5となるように毛髪の第一剤塗布部の上に重ねて塗布し、浸透させる。

成分(A)：グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩

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℃で加熱して形付ける。
- 8) 任意で髪をすすぐ。
- 9) 任意で40～230℃で加熱して毛髪を再変形する。

[0136] 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。

[0137] 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。

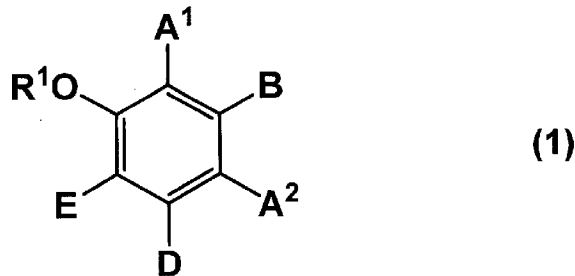
[0138] < 1 >

以下の成分(A)、(B)及び(C)を含有する毛髪変形処理剤。

(A) グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩

(B) 次の一般式(1)で表される化合物

[0139] [化18]



[0140] [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、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、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、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又は炭素数6～12の置換基を有してもよい芳香族炭化水素基)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、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

はアリーールアルケニル基、 $-OR^3$ 又は $-COOR^3$ (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。]

(C)水

[0141] <2>

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0.1以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.4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、更には2.5以下、更には2以下、更には1.5以下、更には1.2以下である、<1>に記載の毛髪変形処理剤。

[0142] <3>

成分(A)の含有量が、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、更に好ましくは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<1>又は<2>に記載の毛髪変形処理剤。

[0143] <4>

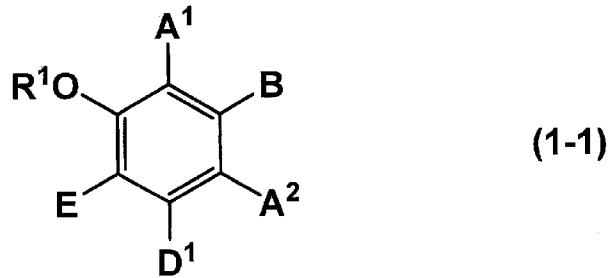
成分(B)の含有量が、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、更に好

ましくは10質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは23質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である<1>~<3>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0144] <5>

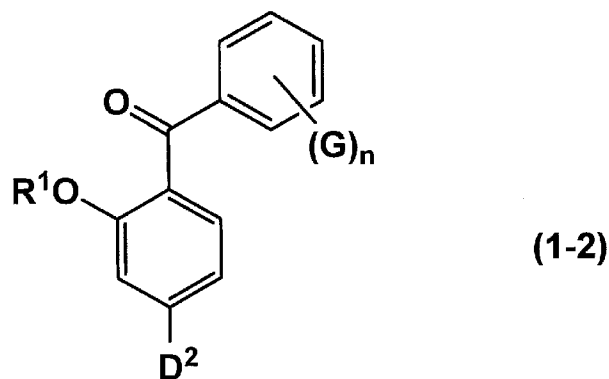
成分(B)が、好ましくは以下の一般式(1-1)、(1-2)、(1-3-a)又は(1-3-b)で表される化合物から選ばれる1種又は2種以上である<1>~<4>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0145] [化19]



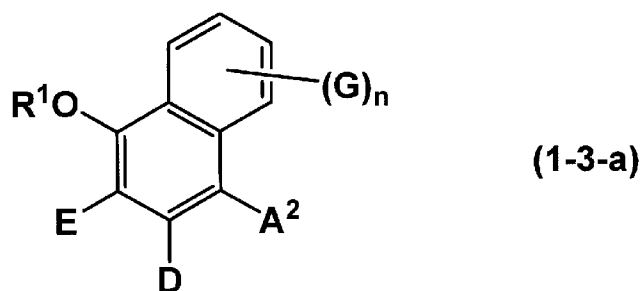
[0146] [式中、R¹、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示し、D¹は水酸基又はメトキシ基を示す。]

[0147] [化20]

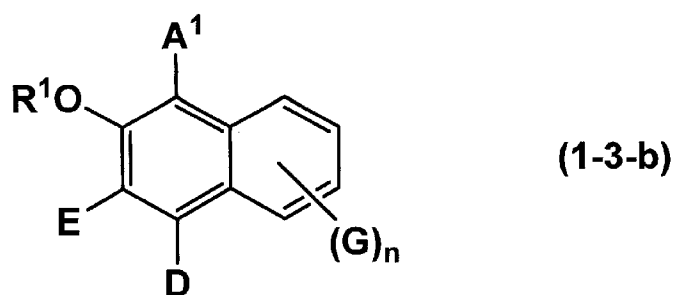


[0148] [式中、R¹は前記と同じ意味を示し、D²は水酸基又は炭素数1~12のアルコキシ基を示し、Gは水酸基、炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数1~6のアルコキシ基を示し、nは0から2の整数を示す。]

[0149] [化21]



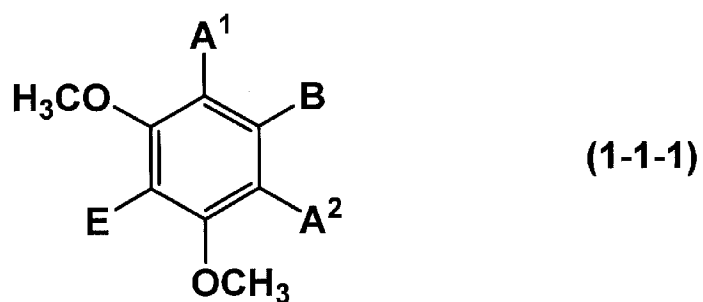
[0150] [化22]

[0151] [式中、R¹、A¹、E、D、G及びnは前記と同じ意味を示す。]

[0152] <6>

一般式(1-1)で表される化合物が、好ましくは以下の一般式(1-1-1)で表されるm-ジメトキシベンゼン誘導体である<5>に記載の毛髪変形処理剤。

[0153] [化23]

[0154] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0155] <7>

A¹及びA²が、好ましくは水素原子、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、より好ましくは水素原子である<6>に記載の毛髪変形処理剤。

[0156] <8>

Bが、好ましくは水素原子、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アリールアルケニル基、又は $-OR^3$ (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)、より好ましくは水素原子、炭素数1~4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7~10のアリールアルケニル基、又は水酸基、更に好ましくは水素原子、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、又は水酸基である<6>又は<7>に記載の毛髪変形処理剤。

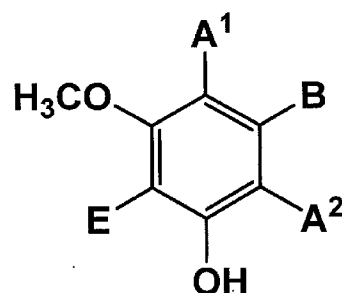
[0157] <9>

Eが、好ましく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、より好ましくは水素原子である<6>~<8>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0158] <10>

一般式(1-1)で表される化合物が、好ましくは以下の一般式(1-1-2)で表されるm-メトキシフェノール誘導体である<5>に記載の毛髪変形処理剤。

[0159] [化24]



(1-1-2)

[0160] [式中、 A^1 、 A^2 、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0161] <11>

A^1 及び A^2 が、好ましくは水素原子、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、又は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、より好ましくは水素原子、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は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である<10>に記載の毛髪変形処理剤。

[0162] <12>

Bが、好ましくは水素原子、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アリールアルケニル基、又は $-OR^3$ (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)、より好ましくは、水素原子、炭素数1～4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7～10のアリールアルケニル基、又は水酸基、更に好ましくは水素原子、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、又は水酸基である<10>又は<11>に記載の毛髪変形処理剤。

[0163] <13>

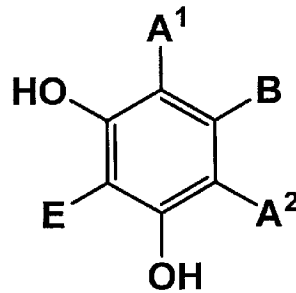
Eが、好ましくは水素原子、水酸基、炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基若しくはアルケニルオキシ基であり、より好ましくは水素原子又は水酸基である<10>～<12>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0164] <14>

一般式(1-1)で表される化合物が、好ましくは以下の一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体である<5>に記載の毛髪変形処理剤。

[0165]

[化25]



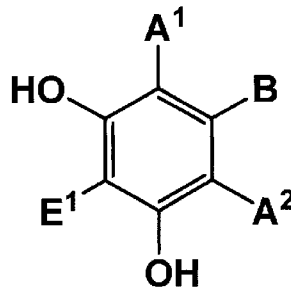
(1-1-3)

[0166] [式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[0167] <15>

一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは以下の一般式(i)で表されるレゾルシン誘導体である<14>に記載の毛髪変形処理剤。

[0168] [化26]



(i)

[0169] [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。]

[0170] <16>

A¹及びA²が、好ましくは水素原子、又は炭素数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であり、より好ましくは水素原子である<15>に記載の毛髪変形処理剤。

[0171] <17>

Bが、好ましくは水素原子、置換基を有してもよい炭素数7～12のアラル

キル基若しくはアリーールアルケニル基、又は $-OR^3$ (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)である<15>又は<16>に記載の毛髪変形処理剤。

[0172] <18>

E^1 が、好ましくは水酸基、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又は炭素数1~4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である<15>~<17>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

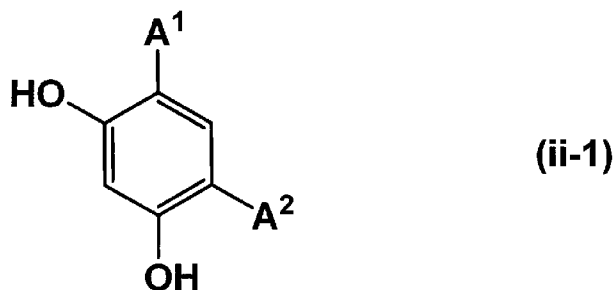
[0173] <19>

一般式(i)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは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、没食子酸又は没食子酸エステル、より好ましくは2-アルキルレゾルシン、没食子酸又は没食子酸エステルである<15>~<18>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0174] <20>

一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは以下の式(ii-1)で表されるレゾルシン誘導体である<14>に記載の毛髪変形処理剤。

[0175] [化27]



[0176] [式中、 A^1 及び A^2 は前記と同じ意味を示す。]

[0177] <21>

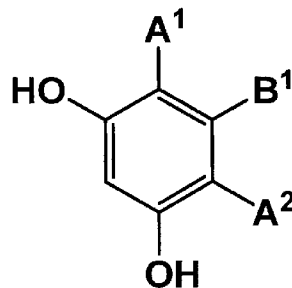
一般式(ii-1)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは4-アルキルレゾルシン、4-アルケニルレゾルシン、4-アラルキルレゾルシン、4-ヒドロキシアラルキルレゾルシン、4-アリーールアルケニルレゾルシン、4-ヒドロキシア

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-アルコキシレゾルシン、ハロゲン化レゾルシン、4-アルカノイルレゾルシン、又は4-アリアルアルカノイルレゾルシン、より好ましくは4-アルキルレゾルシン、4-アラルキルレゾルシン、ハロゲン化レゾルシン、4-アルカノイルレゾルシン、又は4-アリアルアルカノイルレゾルシン、更に好ましくは4-アルキルレゾルシン、又は4-アラルキルレゾルシンである<20>に記載の毛髪変形処理剤。

[0178] <22>

一般式(1-1-3)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは以下の一般式(i-2)で表されるレゾルシン誘導体である<14>に記載の毛髪変形処理剤。

[0179] [化28]



(ii-2)

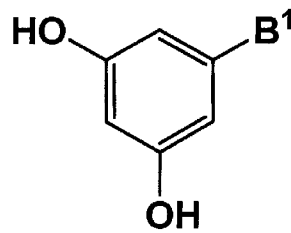
[0180] [式中、A¹及びA²は前記と同じ意味を示し、B¹は炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数7～12の置換基を有してもよいアラルキル基若しくはアリアルアルケニル基、-OR³又は-COOR³(R³は水素原子又は炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基)を示す。]

[0181] <23>

一般式(ii-2)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは以下の一般式(ii-2-a)で表されるレゾルシン誘導体である<22>に記載の毛髪変形処理剤。

[0182]

[化29]



(ii-2-a)

[0183] [式中、B¹は、前記と同じ意味を示す。]

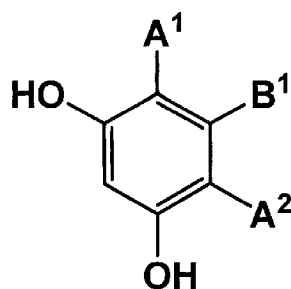
[0184] <24>

一般式(ii-2-a)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは5-アルキルレゾルシン、5-アルケニルレゾルシン、フロログルシノール、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エステル、5-アラルキルレゾルシン、5-ヒドロキシアラルキルレゾルシン、5-アリールアルケニルレゾルシン、又は5-ヒドロキシアリールアルケニルレゾルシン、より好ましくは5-アルキルレゾルシン、5-アラルキルレゾルシン、5-ヒドロキシアラルキルレゾルシン、又は5-ヒドロキシアリールアルケニルレゾルシンである<23>に記載の毛髪変形処理剤。

[0185] <25>

(ii-2)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは以下の一般式(ii-2-b)で表されるレゾルシン誘導体である<22>に記載の毛髪変形処理剤。

[0186] [化30]



(ii-2-b)

[0187] [式中、A¹、A²及びB¹は前記と同じ意味を示す。]

[0188] <26>

A¹及びA²が、好ましくは水素原子、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、又は炭素数1～4のアルコキシ基若しくはアルケニルオキシ基である<25>に記載の毛髪変形処理剤。

[0189] <27>

一般式(ii-2-b)で表されるレゾルシン誘導体が、好ましくは2-アルキルベンゼン-1,3,5-トリオール、フロログルシン酸エステル、又は3,5-ジヒドロキシ安息香酸エステル、より好ましくはフロログルシン酸エステルである<26>に記載の毛髪変形処理剤。

[0190] <28>

一般式(1-2)で表されるベンゾフェノン誘導体が、好ましくはベンゾフェノン-1、ベンゾフェノン-2、ベンゾフェノン-3、ベンゾフェノン-6、ベンゾフェノン-8、ベンゾフェノン-10、又はベンゾフェノン-12、より好ましくはベンゾフェノン-12である<5>に記載の毛髪変形処理剤。

[0191] <29>

一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で示されるナフトール誘導体が、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)中のR¹が好ましくは水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルケニル、より好ましくは水素原子であるナフトール誘導体である<5>に記載の毛髪変形処理剤。

[0192] <30>

一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で示されるナフトール誘導体が、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)中のA¹及びA²が好ましくは水素原子、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、より好ましくは水素原子又は水酸基であるナフトール誘導体である<29>に記載の毛髪変形処理剤。

[0193] <31>

一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で示されるナフトール誘導体が、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)中のDが好ましくは水素原子、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ナフトール

誘導体である<29>又は<30>に記載の毛髪変形処理剤。

[0194] <32>

一般式(1-3-a)又は(1-3-b)で示されるナフトール誘導体が、一般式(1-3-a)又は(1-3-b)中のEが好ましくは水素原子、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ナフトール誘導体である<29>~<31>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0195] <33>

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、1-ナフトール、2-ナフトール、3-メチルナフタレン-1-オール、ナフタレン-1,4-ジオール、ナフタレン-1,5-ジオール、又はナフタレン-1,8-ジオールである<29>~<32>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0196] <34>

成分(B)が、好ましくは一般式(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、及び一般式(1-3-a)若しくは(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種以上であり、より好ましくは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-ヒドロキシアリーラルケニルレゾルシン、フロログルシン酸エステル、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種以上であり、更に好ましくは4-ブチルレゾルシン(慣用名:ルシノール(Rucinol))、4-(1-フェニルエチル)レゾルシン(慣用名:シムホホワイト377(Symwhite377))、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))又は1-ナフトールから選ばれる

1種又は2種以上であり、更に好ましくは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-ブチルレゾルシノール、4-フェニルレゾルシノール、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-オン及び4-(2,4-ジヒドロキシベンゾイル)レゾルシンから選ばれる1種又は2種以上である<1>~<33>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0197] <35>

成分(B)の分子量は、120以上が好ましく、また、毛髪内部への浸透性の観点から、1000以下、更には500以下、更には300以下である<1>~<34>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0198] <36>

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の量が、好ましくは0.1質量%未満、より好ましくは0.01質量%未満、更に好ましくは毛髪変形処理剤中に当該化合物を含有しない<1>~<35>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0199] <37>

好ましくは毛髪の変形が、毛髪蛋白質のS-S結合の切断及び再結合によるものでない、<1>~<36>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0200] <38>

毛髪内の蛋白質を還元する成分の合計量が好ましくは0.1質量%未満、より好ましくは0.01質量%未満であり、更に好ましくは、毛髪変形処理剤中に当該化合物を含有しない<1>~<37>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0201] <39>

好ましくは毛髪内の蛋白質を還元する成分がチオール、亜硫酸水素、及びそれらの塩である<38>に記載の毛髪変形処理剤。

[0202] <40>

チオールが好ましくはチオグリコール酸、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である<39>に記載の毛髪変形処理剤。

[0203] <41>

pHが、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以下であり、更に好ましくは2以下であり、また、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、<1>~<40>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0204] <42>

好ましくは成分(B)を含む第一剤と成分(A)を含む第二剤とを含む多剤型である<1>~<41>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0205] <43>

第二剤中の成分(A)の含有量が、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<42>に記載の毛髪変形処理剤。

[0206] <44>

第一剤中の成分(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30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは23質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である<42>又は<43>に記載の毛髪変形処理剤。

[0207] <45>

第二剤のpHが好ましくは4以下、更には3以下、更には2.5以下、更には2以下であり、また、好ましくは1以上、更には1.2以上、更には1.5以上である、<42>~<44>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[0208] <46>

混合後の組成物が<1>~<41>のいずれかに記載された組成物となる<42>~<45>のいずれかに記載の多剤型毛髪変形処理剤。

[0209] <47>

下記工程(i)及び(ii)を含む、毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形する毛髪処理方法。

(i)<1>~<46>のいずれかに記載の毛髪変形処理剤を毛髪に塗布、毛髪に浸透させるステップ

(ii)毛髪変形処理剤が塗布された毛髪を加熱して形付けするステップ

[0210] <48>

好ましくは工程(i)が、<42>~<46>のいずれかに記載の多剤型毛髪変形処理剤の第一剤と第二剤とを混合し、混合物を毛髪に塗布するステップである<47>に記載の毛髪処理方法。

[0211] <49>

好ましくは、工程(i)が、<42>~<46>のいずれかに記載の多剤型毛髪変形処理剤における第一剤と第二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するステップである<47>に記載の毛髪処理方法。

[0212] <50>

好ましくは、工程(i)が、成分(B)を含有する第一剤を塗布した後、その塗布部の上に成分(A)を含有する第二剤を重ねて塗布するステップである<49>に記載の毛髪処理方法。

[0213] <51>

毛髪に塗布した第二剤中に含まれる成分(A)の量に対する、毛髪に塗布した第一剤中に含まれる成分(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<49>又は<50>に記載の毛髪処理方法。

[0214] <52>

好ましくは第一剤と第二剤の一方を毛髪に塗布するステップと、その塗布部の上に他方を重ねて塗布するステップの間に一方の剤が塗布された毛髪を放置するステップを含む<49>~<51>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0215] <53>

一方の剤が塗布された毛髪を放置する際に、好ましくは毛髪を40~90℃で加温しながら放置する<52>に記載の毛髪処理方法。

[0216] <54>

好ましくは、工程(i)の前に毛髪を濡らすステップを含む、<47>~<53>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0217] <55>

工程(ii)における加熱温度が、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、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、<47>~<54>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0218] <56>

好ましくは、工程(ii)が、水分の蒸発が抑制される環境下で行われるものである、請求項<47>~<55>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0219] <57>

好ましくは、還元剤を含む毛髪処理剤やpH12~14の強アルカリ性の毛髪処理剤を髪に塗布するステップを含まない<47>~<56>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0220] <58>

工程(i)において毛髪に塗布する毛髪変形処理剤の質量が、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<47>~<57>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0221] <59>

工程(ii)における加熱時間が、好ましくは1秒以上、更には5秒以上、更には1分以上、更には5分以上、更には15分以上、更には30分以上であり、また、好ましくは2時間以下、更には1時間以下、更には45分以下である<47>~<58>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0222] <60>

好ましくは、工程(i)と工程(ii)の間に、毛髪処理剤が塗布された毛髪を放置するステップを含む<47>~<59>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0223] <61>

放置時間が、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<60>に記載の毛髪処理方法。

[0224] <62>

好ましくは工程(i)と工程(ii)の間の放置時間において、毛髪を好ましくは40~90℃で加温する<60>又は<61>に記載の毛髪処理方法。

[0225] <63>

好ましくは工程(i)と工程(ii)の間に、毛髪処理剤が塗布された毛髪をすぐステップを含まない<47>~<62>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0226] <64>

好ましくは工程(ii)の後、毛髪をすぐステップを含む<47>~<63>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0227] <65>

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<47>~<64>のいずれかに記載の毛髪処理方法。

[0228] <66>

好ましくは、毛髪を再変形する際に毛髪変形処理剤を塗布しない<65>に記載の毛髪処理方法。

[0229] <67>

毛髪を再変形する際の加熱温度が、好ましくは30℃以上、より好ましくは4

0℃以上であり、また、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<65>又は<66>に記載の毛髪処理方法。

[0230] <68>

<1>~<46>のいずれかに記載の組成物の、半永久的ないし永久的な毛髪変形のための使用。

実施例

[0231] 実施例1~11、比較例1~8

表1に示す処理剤を調製し、以下の3段階の毛髪処理を行い、それぞれの形状付与効果を評価した。この結果を表1に併せて示す。なお、pHは各組成物を調整後、希釈することなく、室温(25℃)において、pHメーター(HORIBA製/型番:F-52)でそのまま測定して値を得た。

[0232] <1:半永久的カール形状付与>

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処理剤を1g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。

[0233] (初期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

[0234] <II : 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>

1. <I : 半永久的カール形状付与>で評価した毛束に対し、クシを通して絡まりをとった後に、実測温度180℃のフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドした。
2. 水道水の30℃流水にて30秒すぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた後、水道水の30℃流水にて30秒すぎ、タオルドライした。
3. 毛髪の自然な形状が出るよう振動を与えながら乾かし（ドライヤー不使用）、クシを通した後、吊して真横から目視観察した。

[0235] （再形状付与効果の評価基準）

- A : カールが残っておらず、完全に直毛化している
- B : フラットアイロン処理前よりはカールは弱くなっているが、完全に直毛化はしていない
- C : カール毛のままであり、処理前と形状の変化なし

[0236] <III : 半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与>

1. <II : 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>で評価した毛束を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. ロッドの全体をラップで覆って密封し、40℃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。

[0237] (再再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

[0238] <評価用シャンプーの処方>

成分	(質量%)
ラウレス硫酸ナトリウム	15.5
ラウラミドDEA	1.5
安息香酸ナトリウム	0.5
EDTA-2Na	0.3
リン酸	pH7に調整する量
イオン交換水	バランス
合計	100

[0239]

[表1]

	実施例										比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	
(A) グリオキシル酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	20	10	20	10	10	10	10	10	10	
2-メチルレゾルシン	5.6	11.3	16.9	22.5	25.4	-	-	-	-	5.6	22.5	-	-	-	-	-	-	-	-	
4-クロロレゾルシン	-	-	-	-	-	19.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
α-ナフトール	-	-	-	-	-	-	19.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4-n-ブチルレゾルシン(ルシノール)	-	-	-	-	-	-	-	26.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4-フェニルエチルレゾルシン(シムホワイト)	-	-	-	-	-	-	-	-	29.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
カテコール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	
3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン (レボドパ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
バニリルブチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28.6	-	-	-	-	-	
ヒドロキノン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	
アルブチン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
チモール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.2	-	-	
ヒノキチオール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.2	-	
2-ナフトレンスルホン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.5	
エタノール	-	-	-	-	-	-	40	40	40	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	
水酸化ナトリウム	(*1)																			
イオン交換水	バランス																			
合計	100																			
pH	2																			
成分モル比	(B) / (A) or (B) / (A)										(B) / (A) or (B) / (A)									
	0.33	0.67	1	1.3	1.5	1	1	1.2	1	0.67	0.67	1	0.19	1	0.34	0.27	0.5	0.51	0.21	
評価結果	I: 半永久的カーレル形状付与	D	D	C	D	D	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E	E	E	E	
	II: 半永久的カーレル形状付与毛に対する 半永久的ストレート形状付与	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	*2	*2	*2	*2	*2	*2	*2	
	III: 半永久的ストレート形状付与毛に対する 半永久的カーレル形状付与	D	C	B	C	C	D	A	B	D	C	*2	*2	*2	*2	*2	*2	*2	*2	

*1: pH2.0に調整する量
*2: 評価 I にて、カーレル形状をつけることができなかったため、評価をしなかった。

表2に示す2剤式の処理剤を調製し、以下の3段階の毛髪処理を行い、それぞれの形状付与効果を評価した。この結果を表2に併せて示す。

[0241] <I：半永久的カール形状付与>

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処方一剤を1g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、室温に戻した。

4. ロッドに巻き付けられた毛束に処方二剤を1g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。

5. 毛束をオーブンから取り出し、室温に戻した。

6. 毛束をロッドから外し、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シランブーで60秒泡立てた。

7. 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。

8. 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。

[0242] （初期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

[0243] <II：半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>

1. <I：半永久的カール形状付与>で評価した毛束に対し、クシを通し

て絡まりをとった後に、実測温度180℃のフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドした。

2. 水道水の30℃流水にて30秒すぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた後、水道水の30℃流水にて30秒すぎ、タオルドライした。

3. 毛髪の自然な形状が出るよう振動を与えながら乾かし（ドライヤー不使用）、クシを通した後、吊して真横から目視観察した。

[0244]（再形状付与効果の評価基準）

A：カールが残っておらず、完全に直毛化している

B：フラットアイロン処理前よりはカールは弱くなっているが、完全に直毛化はしていない

C：カール毛のままであり、処理前と形状の変化なし

[0245] <III：半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与>

1. <II：半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>で評価した毛束を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. ロッドの全体をラップで覆って密封し、40℃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。

[0246]（再再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

[0247] [表2]

				実施例		
				12	13	14
処方一剤	処方 [質量%]	(B)	レスベラトロール	7.8	-	-
			フロレチン	-	9.3	-
			2,2'-4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン(ベンゾフェノン-2)	-	-	8.4
	その他	エタノール	80	80	80	
		水酸化ナトリウム	(*1)			
	(C)	イオン交換水	バランス			
合計				100		
pH				4.0		
処方二剤	処方 [質量%]	(A)	グリオキシル酸	10	10	10
		その他	水酸化ナトリウム	(*2)		
		(C)	イオン交換水	バランス		
	合計				100	
pH				2.0		
成分モル比		(B)/(A)		0.25	0.25	0.25
評価結果		I: 半永久的カール形状付与		A	B	C
		II: 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与		A	A	A
		III: 半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与		B	C	C

*1: pH4.0 に調整する量

*2: pH2.0 に調整する量

[0248] 実施例15

表3に示す処理剤を調製し、以下の3段階の毛髪処理を行い、それぞれの形状付与効果を評価した。この結果を表3に併せて示す。

[0249] < I : 半永久的ストレート形状付与 >

1. コーカシアン人種由来のやや広がりを持った直毛の毛束（未処理毛）（重さ0.5g / 長さ25cm）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処理剤を1.0g塗布し、ロッド全体をラップフィルムで覆って密封し、40℃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、室温に戻した。
4. ラップフィルムを外してロッドから毛束を取り外し、タオルで軽く水気を切った後、ドライヤーで完全に乾くまで温風乾燥した。
5. 毛束に櫛を通して絡まりを取った後、毛束を実測温度230℃のフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドし、毛束の根元から毛先まで完全に直毛のスタイルを作った。
6. 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秒泡立てた。その後、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、タオルドライした。
7. 毛髪の有する形状がそのまま出るよう、振動を与えながら乾かし、クシを通した後、吊して真横から目視観察した。

[0250] (評価基準)

- A : 毛束の広がりがなく、根元から毛先まで完全な直毛が維持されている。
- B : 毛束の広がりがあるが、た直毛だが、わずかな広がりがある。
- C : 毛束の広がり、未処理の状態と同等である

[0251] <II : 半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与>

1. <I : 半永久的ストレート形状付与>で評価した毛束を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. ロッドの全体をラップで覆って密封し、40℃設定のオープンにて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。

[0252] (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

[0253] <III : 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>

1. <II : 半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与>で評価した毛束に対し、クシを通して絡まりをとった後に、実測温度180℃のフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドした。

2. 水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた後、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、タオルドライした。

3. 毛髪の自然な形状が出るよう振動を与えながら乾かし (ドライヤー不使用)、クシを通した後、吊して真横から目視観察した。

[0254] (評価基準)

- A : カールが残っておらず、完全に直毛化している
- B : フラットアイロン処理前よりはカールは弱くなっているが、完全に直毛化はしていない
- C : カール毛のままであり、処理前と形状の変化なし

[0255]

[表3]

			実施例
			15
処方 [質量%]	(A)	グリオキシル酸	10
	(B)	2-メチルレゾルシノール	11.3
	その他	水酸化ナトリウム	(*1)
	(C)	イオン交換水	バランス
	合計		100
pH			2.0
成分モル比	(B)/(A)		0.67
評価結果	I: 半永久的ストレート形状付与		A
	II: 半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与		C
	III: 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与		A

* 1: pH2.0に調整する量

[0256] 実施例16~17

表4に示す処理剤を調製し、以下の3段階の毛髪処理を行い、それぞれの形状付与効果を評価した。この結果を表4に併せて示す。

[0257] < I : 半永久的カール形状付与 >

1. コーカシアン直毛の0.5g、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処方一剤を1g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、室温に戻した。
4. ラップから毛束を取り出し、毛髪を水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡出で、水道水の30℃流水にて30秒すすいだ。
5. 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。
6. ロッドに巻き付けられた毛束に処方二剤を1g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。

7. 毛束をオープンから取り出し、室温に戻した。
8. 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。
9. 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。
10. 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。

なお、実施例16、17の毛束の感触は実施例1～15に比べて一層良くなった。

[0258] (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

[0259] <II : 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>

1. <I : 半永久的カール形状付与>で評価した毛束に対し、クシを通して絡まりをとった後に、実測温度180℃のフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドした。
2. 水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた後、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、タオルドライした。
3. 毛髪の自然な形状が出るよう振動を与えながら乾かし (ドライヤー不使用)、クシを通した後、吊して真横から目視観察した。

[0260] (評価基準)

- A : カールが残っておらず、完全に直毛化している
- B : フラットアイロン処理前よりはカールは弱くなっているが、完全に直

毛化はしていない

C : カール毛のままであり、処理前と形状の変化なし

[0261] <III : 半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与>

1. <II : 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>で評価した毛束を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. ロッドの全体をラップで覆って密封し、40℃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。

[0262] (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

[0263]

[表4]

				実施例		
				16	17	
処方一剤	処方 [質量%]	(B)	4-フェニルエチルレゾルシノール(シムホワイト)	10	-	
			レスベラトロール	-	10	
		その他	エタノール	50	50	
			水酸化ナトリウム	(*1)		
		(C)	イオン交換水	バランス		
		合計			100	
pH			4			
処方二剤	処方 [質量%]	(A)	グリオキシル酸	10	10	
		その他	水酸化ナトリウム	(*2)		
		(C)	イオン交換水	バランス		
		合計			100	
		pH			2	
成分モル比		(B)/(A)		0.345	0.324	
評価結果		I: 半永久的カール形状付与		A	B	
		II: 半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与		A	A	
		III: 半永久的ストレート形状付与毛に対する半永久的カール形状付与		B	C	

*1: pH4.0に調整する量

*2: pH2.0に調整する量

[0264] 実施例18

以下の I 及びIIの施術を行う。

< I : 半永久的カール形状付与 >

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、クリップで固定する。

ロッドに巻き付けられた毛束に20質量%グリオキシル酸水溶液（pH=2.0；水酸化ナトリウムにてpHを調整する）を0.5g塗布し、25℃で5分間静置した。その後、30質量%4-フェニルエチルレゾルシン(シムホワイト)40質量%エタノール水溶液（pH=2.0；水酸化ナトリウムにてpHを調整する）を0.5g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時間加熱する。

毛束をオーブンから取り出し、室温に戻す。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秒泡立てる。水道水の3

0°C流水にて30秒すすぎ、30°C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る。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、吊して真横から目視観察すると、半永久的なカール形状が付与されている。

[0265] <II：半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>

<I：半永久的カール形状付与>で評価した毛束に対し、クシを通して絡まりをとった後に、実測温度180°Cのフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドする。水道水の30°C流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた後、水道水の30°C流水にて30秒すすぎ、タオルドライする。毛髪の自然な形状が出るよう振動を与えながら乾かし、クシを通した後、吊して真横から目視観察すると、半永久的なストレート形状が付与されている。

[0266] 実施例19

以下のI及びIIの施術を行う。

<I：半永久的カール形状付与>

コーカシアンの直毛（未処理毛）0.5 gの長さ25cmの毛束を30°C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、クリップで固定する。

ロッドに巻き付けられた毛束に30質量%4-フェニルエチルレゾルシン（シムホワイト）40質量%エタノール水溶液（pH=2.0；水酸化ナトリウムにてpHを調整する）を0.5 g塗布し、25°Cで5分間静置した。その後、20質量%グリオキシル酸水溶液（pH=2.0；水酸化ナトリウムにてpHを調整する）を0.5 g塗布し、ロッドの全体をラップで覆って密封し、90°C設定のオーブンにて1時間加熱する。

毛束をオーブンから取り出し、室温に戻す。毛束をロッドから外し、水道水の30°C流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てる。水道水の30°C流水にて30秒すすぎ、30°C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る。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、吊して真横から目

視観察すると、半永久的なカール形状が付与されている。

[0267] <II：半永久的カール形状付与毛に対する半永久的ストレート形状付与>

<I：半永久的カール形状付与>で評価した毛束に対し、クシを通して絡まりをとった後に、実測温度180℃のフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドする。水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた後、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、タオルドライする。毛髪の自然な形状が出るよう振動を与えながら乾かし、クシを通した後、吊して真横から目視観察すると、半永久的なストレート形状が付与されている。

[0268] 実施例20

以下のSTEP 1～3の施術を行う。

<STEP 1：半永久的ストレート形状付与>

20質量%グリオキシル酸水溶液 (pH=2.0；水酸化ナトリウムにてpHを調整する) と30質量%4-フェニルエチルレゾルシン(シムホワイト)40質量%エタノール水溶液 (pH=2.0；水酸化ナトリウムにてpHを調整する) を、1：1で混合し、処理剤Aを調製する。コーカシアンカーリー毛0.5gの長さ25cmの毛束を30℃の水道水で30秒間濡らした後、毛束に処理剤Aを1g塗布し、毛束全体をラップで覆って密封し、40℃設定のオーブンにて1時間加熱する。

毛束をオーブンから取り出し、室温に戻し、ラップを外した後、毛髪上の過剰な処理剤を、タオルでふき取り、クシを通しながらドライヤー乾燥をする。

ドライヤー乾燥後の毛束を、設定温度230℃のフラットアイロンを用いて、毛束の根元側をフラットアイロンのプレートで挟み、毛束を挟んだまま5 cm/secの速さで根元側から毛先に向かってプレートを滑らせる操作を6回行う。

アイロン処理後の毛束を、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、タオルドライし、自然乾燥すると、半永久的なストレート形状が付与されている。

[0269] <STEP 2：半永久的カール形状付与>

STEP 1で評価した毛束を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、クリップで固定する。ロッドの全体をラップで覆って密封し、40℃設定のオーブンにて1時間加熱する。毛束をオーブンから取り出し、室温に戻す。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秒泡立てる。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る。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、吊して真横から目視観察すると、半永久的なカール形状が付与される。

[0270] <STEP 3：半永久的ストレート形状付与>

STEP 2で評価した毛束に対し、クシを通して絡まりをとった後に、実測温度180℃のフラットアイロンで5 cm/secの速度で6回スライドする。水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、評価用シャンプーで60秒泡立てた後、水道水の30℃流水にて30秒すすぎ、タオルドライする。毛髪の自然な形状が出るよう振動を与えながら乾かし、クシを通した後、吊して真横から目視観察すると、半永久的なストレート形状が付与されている。

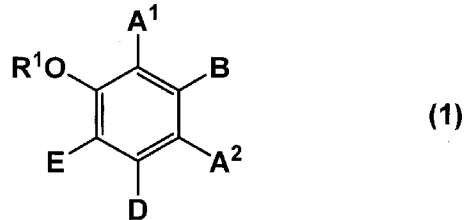
請求の範囲

[請求項1] 以下の成分(A)、(B)及び(C)を含有する毛髪変形処理剤。

(A) グリオキシル酸又はその水和物若しくは塩

(B) 次の一般式(1)で表される化合物

[化1]



[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、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アルアルケニル基、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、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アルアルケニル基又は炭素数6～12の置換基を有してもよい芳香族炭化水素基)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、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アルアルケニル基、-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。

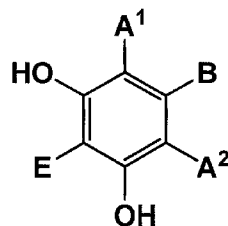
ただし、A¹、A²、B及びEのうち2個又は3個は水素原子であり、残りの基はスルホ基を含むものではない。また、Dが水素原子又はメチル基である場合には、A¹とB、又はA²とBが、これらに隣接する2つの炭素原子と共に、水酸基が置換してもよいベンゼン環を形成する。]

(C)水

[請求項2] 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0.1以上5以下である、請求項1に記載の毛髪変形処理剤。

[請求項3] 成分(B)が以下の一般式(1-1-3)で表される化合物である請求項1又は2に記載の毛髪変形処理剤。

[化2]



(1-1-3)

[式中、A¹、A²、B及びEは前記と同じ意味を示す。]

[請求項4] 成分(B)が2-アルキルレゾルシン、4-アルキルレゾルシン、4-アラールキルレゾルシン及び4-ハロゲン化レゾルシンから選ばれる1種又は2種以上である請求項1～3の何れかに記載の毛髪変形処理剤。

[請求項5] 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1～4のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[請求項6] 成分(B)の含有量が0.2質量%以上30質量%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。

[請求項7] pHが4以下である、請求項1～6のいずれかに記載の毛髪変形処理

剤。

- [請求項8] チオール、亜硫酸水素、及びそれらの塩の合計量が0.1質量%未満である、請求項1～7のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。
- [請求項9] 成分(B)を含む第一剤と成分(A)を含む第二剤とを含む多剤型であり、第二剤のpHが4以下である請求項1～8のいずれかに記載の毛髪変形処理剤。
- [請求項10] 下記工程(i)及び(ii)を含む、毛髪形状を半永久的ないし永久的に変形する毛髪処理方法。
- (i)請求項1～9のいずれかに記載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て形付けするステップ
- [請求項11] 工程(i)が、請求項9に記載の毛髪変形処理剤における第1剤を毛髪に塗布した後、その塗布部の上に第二剤を重ねて塗布するステップである請求項10に記載の毛髪処理方法。
- [請求項12] 第一剤を毛髪に塗布した後、第二剤を塗布する前に、第一剤をすすぎ流す工程を含まず、第一剤に含まれる成分(B)の分子量が100～180である請求項11に記載の毛髪処理方法。
- [請求項13] 第一剤を毛髪に塗布した後、第二剤を塗布する前に、第一剤をすすぎ流す工程を含み、第一剤に含まれる成分(B)の分子量が140～1000である請求項11に記載の毛髪処理方法。
- [請求項14] 工程(i)の前に毛髪を濡らすステップを含む、請求項10～13のいずれかに記載の毛髪処理方法。
- [請求項15] 工程(ii)における加熱温度が50℃以上250℃以下である、請求項10～14のいずれかに記載の毛髪処理方法。
- [請求項16] 工程(ii)が、水分の蒸発が抑制される環境下で行われるものである、請求項10～15のいずれかに記載の毛髪処理方法。
- [請求項17] 還元剤を含む毛髪処理剤又はpH12～14の強アルカリ性の毛髪処理剤を髪に塗布するステップを含まない請求項10～16のいずれかに記載の

毛髪処理方法。

[請求項18] 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10～17のいずれかに記載の毛髪処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

A61K8/00, A61Q

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAplus/KOSMET/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BOGA, C. et al, Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation, International Journal of Cosmetic Science, 2014.08.11, 36, pp.459-470	1-18
A	WO 2014/068101 A2 (Kao Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), entire text (Family: none)	1-18

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
13 January 2016 (13.01.16)

Date of mailing of the international search report
26 January 2016 (26.01.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-520468 A (Kao Corp.), 06 June 2013 (06.06.2013), entire text & US 2012/0312317 A1 & WO 2011/104282 A2 & EP 2538916 A2 & AU 2011219795 A & SG 183477 A & CN 102970962 A & RU 2012140303 A & AU 2015202165 A & IT MC20100028 A1	1-18
A	JP 2013-531046 A (Kao Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), entire text & US 2013/0118520 A1 & WO 2012/010351 A2 & EP 2595705 A2 & AU 2011281867 A & CN 103002765 A & SG 187147 A & RU 2013107409 A & IT MC20100079 A1	1-18
A	JP 2005-194261 A (Lion Corp.), 21 July 2005 (21.07.2005), entire text (Family: none)	1-18

Among the inventions according to claims 1-18, the description exclusively discloses, with showing tangible effects, examples wherein [Chemical formula 1] is a compound of [Chemical formula 2] or [Chemical formula 1] is α -naphthol.

Considering the statement in paragraph [0123] of the description that the effects of the inventions according to claims 1-18 can be exerted by forming condensation products and comparing Examples and Comparative Examples given in Table 1, there is a high probability that the configuration and number of hydroxyl groups in the compounds represented by [Chemical formula 1] would largely affect the effects thereof. Thus, it is hard to consider that all compounds represented by [Chemical formula 1] in claim 1 exert the same effects as the tangible examples described above.

Consequently, the part of the inventions of claims 1-18 disclosed within the meaning of PCT Article 5 is only the above-said specific example, and therefore, the inventions of said claims lack the support within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, this search report has covered only the above-said specific example.

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. A61K8/00, A61Q			
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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) CAlus/KOSMET/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)			
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	
A	BOGA, C. et al, Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation, International Journal of Cosmetic Science, 2014.08.11, 36, pp.459-470	1-18	
A	WO 2014/068101 A2 (KAO CORPORATION) 2014.05.08, 全文 (ファミリーなし)	1-18	
☞ 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 13.01.2016		国際調査報告の発送日 26.01.2016	
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) 山本 吾一	4Q 3128
		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
A	JP 2013-520468 A (花王株式会社) 2013.06.06, 全文 & US 2012/0312317 A1 & WO 2011/104282 A2 & EP 2538916 A2 & AU 2011219795 A & SG 183477 A & CN 102970962 A & RU 2012140303 A & AU 2015202165 A & IT MC20100028 A1	1-18
A	JP 2013-531046 A (花王株式会社) 2013.08.01, 全文 & US 2013/0118520 A1 & WO 2012/010351 A2 & EP 2595705 A2 & AU 2011281867 A & CN 103002765 A & SG 187147 A & RU 2013107409 A & IT MC20100079 A1	1-18
A	JP 2005-194261 A (ライオン株式会社) 2005.07.21, 全文 (ファミリーなし)	1-18

請求項 1-18 に係る発明のうち明細書に具体的な効果を伴って開示されている例は、[化 1] が[化 2]の化合物であるものと、[化 1]が α ナフトールであるもののみである。

そして、明細書の段落 0123 に請求項 1-18 に係る発明が縮合物を形成してその効果を発揮することが記載されていることや、表 1 における実施例と比較例の対比を考慮すると、請求項 1-18 に係る発明においては[化 1]で表される化合物の水酸基の配置や数が効果に大きな影響を与える可能性が高く、請求項 1 の[化 1]で表されるすべての化合物が上記具体的な例と同様の効果を発揮するとは考えにくい。

したがって、請求項 1-18 に係る発明のうち PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、上記具体的な例のみであり、同請求項に係る発明は PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、本報告においては、上記具体的な例のみを調査対象とした。