

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/050049 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/13, 7/135
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015153
- (22) 国際出願日: 2003年11月27日 (27.11.2003)
- (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 2002-345585
2002年11月28日 (28.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町 1丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西澤 栄一 (NISHIZAWA, Eiichi) [JP/JP]; 〒131-8501 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). 松尾 貴史 (MATSUO, Takashi) [JP/JP]; 〒131-8501 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). 宮部 創 (MIYABE, Hajime) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花 2丁目 1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町 1丁目 3番6号 共同ビル Tokyo (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, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: COMPOSITION FOR HAIR BLEACHING OR HAIR DYEING

(54) 発明の名称: 毛髪用脱色又は染色処理剤組成物

(57) Abstract: A composition for hair bleaching or hair dyeing which contains amino-denatured silicone, a silicone high-polymer having a degree of number-average polymerization of 1000 or above, a cationic polymer and an oxidant. By treating the hair with the use of the above composition for hair bleaching or hair dyeing, a favorable texture is presented during rinsing and shampooing without damaging the hair. The hair can be uniformly bleached or dyed from the root to the end thereby. Moreover, the hair thus treated shows an excellent color and gloss and, after drying, it shows a favorable texture and moisture retention and can be easily styled. Moreover, these favorable characteristics are sustained over a long time and a high stability is obtained.

(57) 要約: アミノ変性シリコン、数平均重合度1000以上の高重合シリコン類、カチオン性ポリマー及び酸化剤を含有する毛髪用脱色又は染色処理剤組成物。本発明の毛髪用脱色又は染色処理剤組成物は、施術の際の濯ぎやシャンプーの感触が良好で、かつ施術により毛髪を損傷することなく、根元から毛先まで均一に脱色又は染色可能であり、毛髪の色・ツヤ、乾燥後の感触・まとまり性・保湿性が良好で、またそれらの持続性も良好であり、安定性も良好である。



WO 2004/050049 A1

明 細 書

毛髪用脱色又は染色処理剤組成物

5 技術分野

本発明は、酸化性の毛髪用脱色又は染色処理剤組成物に関する。

背景技術

毛髪の脱色及び染色には、アルカリ剤、酸化剤等の共存下での酸化反応によつて毛髪を脱色ないし染色する、酸化性の脱色又は染色処理剤が広く使用されている。

しかし、酸化性の脱色又は染色処理剤は、毛髪損傷を引き起こし易く、水洗、シャンプー又は乾燥時に、髪の絡まり、硬さ、ごわつき等を生じたり、髪の色、ツヤがなくなったり、まとまりが悪くなったりしてしまう。このような毛髪損傷は、脱色又は染色の繰り返しにより蓄積され、特に、処理回数が多くなる毛先において顕著である。

そこで、これらの問題に対処するため、コンディショニング作用を持つ添加剤を使用することが行われている。例えば、アミノ変性シリコーンオイル等のシリコーン誘導体の添加により、毛髪を深みのある色調に染色すること（特開昭57-192310号公報参照）、アミノ基を有するポリオルガノシロキサンの添加により、毛髪に柔軟な感触を与え、毛髪のセット性を改善すること（特開平9-59136号公報参照）、高重合シリコーン又はその誘導体の添加により、毛髪の損傷を防止し、感触を良好にすること（特開昭63-313717号公報及び特開平4-59721号公報参照）などが報告されている。

しかし、脱色又は染色処理においては、処理後に水及びシャンプーで処理剤をすすぎ落とす工程を経るため、コンディショニング作用を有する添加剤の大半が洗い流されてしまう結果、毛髪上への残留量が少なく、添加による効果が十分満

足できるものではなかった。

発明の開示

本発明は、アミノ変性シリコーン、数平均重合度1000以上の高重合シリコーン
5 類、カチオン性ポリマー、酸化剤及びアルカリ剤を含有する毛髪用脱色又は染色
処理剤組成物を提供するものである。

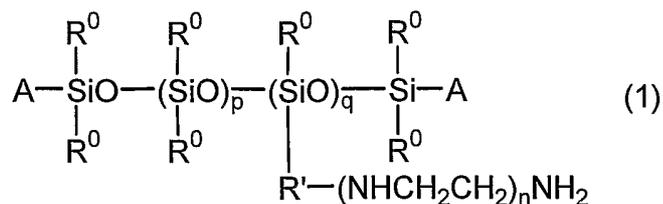
発明を実施するための形態

本発明は、施術の際の濯ぎやシャンプーの感触が良好で、かつ施術により毛髪
10 を損傷することなく、根元から毛先まで均一に脱色又は染色可能であり、毛髪の色・ツヤ、乾燥後の感触・まとまり性・保湿性が良好で、またそれらの持続性も良好であり、安定性も良好な毛髪用脱色又は染色処理剤組成物に関する。

本発明者は、毛髪用脱色又は染色処理剤組成物において、アミノ変性シリコーンと高重合シリコーンとカチオン性ポリマーを併用することにより、上記課題を
15 解決できることを見出した。

[アミノ変性シリコーン]

アミノ変性シリコーンとしては、アミノ基又はアンモニウム基を有していればよく、末端水酸基の全て又は一部がメチル基等で封鎖されたアミノ変性シリコーンオイル、末端が封鎖されていないアモジメチコーンのどちらでもよい。例えば、
20 好ましいアミノ変性シリコーンとしては、以下の一般式(1)で表されるものが挙げられる。これらの物質は、毛髪の均一な脱色・染色に寄与し、また毛髪への残留性が良好で、毛髪に対して、湿潤時の柔らかさ及び滑らかさ、乾燥時の色の鮮明さや深み、ツヤ、柔らかさ、滑らかさ、ボリューム感（ボディ）、まとまり易さ及び保湿性という効果、並びにこれらの効果の持続性を与える。



〔式中、 R^0 は水酸基、水素原子又はRを示し、R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、AはR、基 $-R'-(NHCH_2CH_2)_nNH_2$ 、基OR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、nは0～3の数を示し、p及びqはその和が数平均で10以上1000未満、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。アミノ当量は200g/mol～3万g/mol、好ましくは400g/mol～1万g/mol、更に好ましくは600g/mol～5000g/molである。〕

アミノ変性シリコーンの好適な市販品の具体例としては、SF8451C（東レ・ダウコーニング・シリコーン社、粘度600mm²/s、アミノ当量1700g/mol）、SF8452C（東レ・ダウコーニング・シリコーン社、粘度700mm²/s、アミノ当量6400g/mol）、SF8457C（東レ・ダウコーニング・シリコーン社、粘度1200mm²/s、アミノ当量1800g/mol）、KF8003（GE東芝シリコーン社、粘度1850mm²/s、アミノ当量2000g/mol）、KF867（GE東芝シリコーン社、粘度1300mm²/s、アミノ当量1700g/mol）等のアミノ変性シリコーンオイルや、SM8704C（東レ・ダウコーニング・シリコーン社、アミノ当量1800g/mol）等のアモジメチコーンエマルションが挙げられる。また、アミノ変性シリコーンオイルは、エマルションの形で配合してもよい。アミノ変性シリコーンのエマルションは、機械的乳化（アミノ変性シリコーンと水との高剪断機械混合）、化学的乳化（アミノ変性シリコーンを水及び乳化剤で乳化）、若しくはこれらの組み合わせによって、又は乳化重合によっても調製することができる。

アミノ変性シリコーンの含有量は、全組成物中の好ましくは0.01～30重量%、より好ましくは0.05～20重量%、更に好ましくは0.1～10重量%である。ここで「全組成物」とは、本発明の毛髪用処理剤組成物がアルカリ剤を含有する第1剤

と過酸化水素等の酸化剤を含有する第2剤からなる二剤型の場合、第1剤と第2剤とを混合した使用直前の組成物をいう。三剤型の場合は、更に第3剤を混合した使用直前のものをいう。

〔高重合シリコーン〕

- 5 数平均重合度1000以上の高重合シリコーン類としては、ジメチルポリシロキサン（INCI名：ジメチコン）、メチルフェニルポリシロキサン、ヒドロキシ末端基を有するジメチルポリシロキサン（INCI名：ジメチコノール）、WO96/31188に記載されているわずかに架橋されたシリコーンガム等が挙げられる。これらの物質は、毛髪の均一な脱色・染色、剤の濯ぎ易さに寄与し、また毛髪への残留性が良好で、毛髪に対して、湿潤時の柔らかさ、滑らかさ及び指の通り易さ、乾燥時10の色の鮮明さや深み、ツヤ、柔らかさ、滑らかさ、ボリューム感（ボディ）、まとまり易さ及び保湿性という効果、並びにこれらの効果の持続性を与える。

- 高重合シリコーンの数平均重合度は、1000以上であり、1500以上が好ましく、更には2000以上20000未満が好ましい。この重合度範囲であれば、一部を置換したシリコーン、すなわちフッ素変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、15 ポリエーテル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等を用いることもできる。高重合シリコーンの含有量は、全組成物中の好ましくは0.01～30重量%、より好ましくは0.05～20重量%、更に好ましくは0.1～10重量%である。

- 20 数平均重合度が1000以上である高重合シリコーンの市販品の具体例としては、SH200-1,000,000cs（東レ・ダウコーニング・シリコーン社）、TSF451-100MA（GE東芝シリコーン社）、BY11-026（東レ・ダウコーニング・シリコーン社；高重合シリコーンの低粘度シリコーンによる希釈溶液）、KF9008（信越シリコーン社；高重合シリコーンの環状シリコーンによる希釈溶液）、BY22-050A（東25 レ・ダウコーニング・シリコーン社；高重合シリコーンのカチオンエマルション）、BY22-060（東レ・ダウコーニング・シリコーン社；高重合シリコーンを低粘度シリコーンで希釈した溶液のカチオンエマルション）、BY22-020（東レ・ダ

ウコーニング・シリコーン社；高重合シリコーンを流動パラフィンで希釈した溶液のカチオンエマルジョン）、KM904（信越シリコーン社；高重合シリコーンを低粘度シリコーンで希釈した溶液のカチオンエマルジョン）等が挙げられる。

また、アミノ変性シリコーン、高重合シリコーン類以外のシリコーン類（例えば重合度1000未満のジメチルポリシロキサン、環状ポリシロキサン、フェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコーンを除く変性シリコーン）を含有させることもできる。

アミノ変性シリコーン、高重合シリコーン類及びその他のシリコーン類の総含有量は、十分な効果とベタツキの抑制の点から、全組成物中の好ましくは0.02～40重量%、より好ましくは0.1～20重量%、更に好ましくは0.2～15重量%である。また、各シリコーン類の含有比率は、次式で表される換算アミノ当量が、好ましくは500～10万g/mol、より好ましくは1000～8万g/mol、更に好ましくは2000～5万g/molとなる範囲である。

換算アミノ当量 (g/mol) = [全組成物 1 g 中の全シリコーン類の総重量 (g/g)] / [全組成物 1 g 中のアミノ変性シリコーンのアミノ基、イミノ基及びアンモニウム基の総モル数 (mol/g)] 。

ここで、「全組成物 1 g 中の全シリコーン類の総重量 (g/g)」、並びに「全組成物 1 g 中のアミノ変性シリコーンのアミノ基、イミノ基及びアンモニウム基の総モル数 (mol/g)」は、以下のようにして求める。

まず、第1剤と第2剤（三剤式の場合には、更に第3剤）の各々からシリコーン類を分画し、各剤中の全シリコーン類の総重量 (g) 及びアミノ変性シリコーンのアミノ基、イミノ基及びアンモニウム基の総モル数 (mol) を定量する。次に全組成物における各剤の混合比率を勘案し、全組成物 1 g 中の全シリコーン類の総重量 (g/g)、並びに全組成物 1 g 中のアミノ変性シリコーンのアミノ基、イミノ基及びアンモニウム基の総モル数 (mol/g) を算出する。最後に前記の換算アミノ当量算出式を用いて、換算アミノ当量 (g/mol) を算出する。

[カチオン性ポリマー]

本発明の毛髪用処理剤組成物は、更に第1剤と第2剤のいずれか一方又は双方にカチオン性ポリマーを含有する。カチオン性ポリマーは、毛髪の均一な脱色・染色、剤の濯ぎ易さに寄与し、また毛髪への残留性が良好で、毛髪に対して、湿润時の柔らかさ、滑らかさ及び指の通り易さ、乾燥時の色の鮮明さや深み、ツヤ、

5 柔らかさ、滑らかさ、ボリューム感（ボディ）、まとまり易さ及び保湿性という効果、並びにこれらの効果の持続性を与える。特に、シャンプー時の柔らかさ、滑らかさ、指の通り易さ、剤の濯ぎ易さを与える。

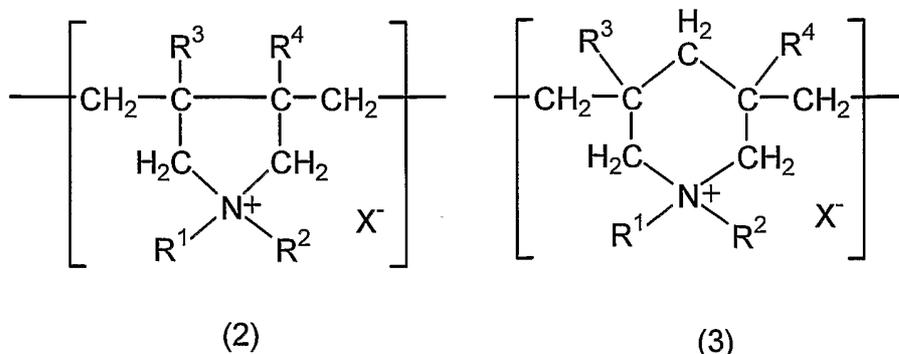
カチオン性ポリマーとは、カチオン基又はカチオン基にイオン化され得る基を有するポリマーをいう。すなわち、カチオン性ポリマーとしては、ポリマー鎖の

10 側鎖にアミノ基又はアンモニウム基を含むか、又はジアリル4級アンモニウム塩を構成単位として含む水溶液のもの、例えばカチオン化セルロース誘導体、カチオン性澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル4級アンモニウム塩の重合体又は共重合体、4級化ポリビニルピロリドン誘導体等が挙げられる。これらのうち、前述の効果及び剤の安定性の点から、ジアリル4級アンモニウム塩を構成

15 単位として含むポリマー、4級化ポリビニルピロリドン誘導体、カチオン化セルロース誘導体が好ましく、ジアリル4級アンモニウム塩の重合体又は共重合体、カチオン化セルロース誘導体がより好ましく、ジアリル4級アンモニウム塩の重合体又は共重合体が更に好ましい。

ジアリル4級アンモニウム塩の重合体の骨格としては、次の一般式(2)又は(3)で

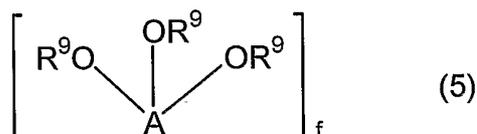
20 示されるものが好ましい。



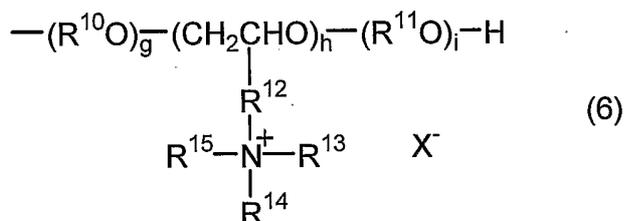
[式中、R¹及びR²は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～18のアル

本発明で用いられる4級化ポリビニルピロリドン誘導体の分子量としては1万～200万、更には5万～150万が好ましい。市販品としては、ガフコート734、同755、同755N（以上、アイエスピー・ジャパン社）等が挙げられる。

カチオン化セルロース誘導体としては、例えば次の一般式(5)で表されるものが好ましい。



〔式中、Aはアンヒドログルコース単位の残基を示し、fは50～2万の整数を示し、R⁹は、それぞれ次の一般式(6)で表される置換基を示す。〕



10 〔式中、R¹⁰及びR¹¹は炭素数2又は3のアルキレン基を示し、gは0～10の整数を示し、hは0～3の整数を示し、iは0～10の整数を示し、R¹²は炭素数1～3のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基を、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は同一でも異なってもよく、炭素数10までのアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、また式中の窒素原子を含む複素環を形成してもよい。X⁻は前記と同じ意味を示す。〕

カチオン化セルロース誘導体のカチオン置換度、すなわちアンヒドログルコース単位当りのhの平均値は、0.01～1、更には0.02～0.5が好ましい。また、g+iの合計は平均1～3である。カチオン置換度は、0.01未満では十分でなく、また1を超えてもかまわないが反応収率の点より1以下が好ましい。ここで用いる

20 カチオン化セルロース誘導体の分子量は10万～300万が好ましい。市販品としては、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、ユニオンカーバイド社）等が挙げられ

る。その他のカチオン化セルロース誘導体としては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が挙げられ、市販品としてはセルコートH-100、同L-200（以上、ナショナルスターチアンドケミカル社）等が挙げられる。

これらカチオン性ポリマーは、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、
5 全組成物中の好ましくは0.001~20重量%、より好ましくは0.01~10重量%、更に好ましくは0.05~5重量%である。

〔酸化剤〕

酸化剤としては、過酸化水素、及び過酸化水素発生剤である過酸化尿素、過酸化メラミン、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウム、過炭酸ナトリウム、過炭
10 酸カリウム等が挙げられ、なかでも過酸化水素が好ましい。酸化剤の含有量は、十分な脱色・染毛効果、及び毛髪損傷や頭皮刺激の低減の点から、過酸化水素換算量として、全組成物中の好ましくは0.1~12重量%、より好ましくは0.5~9重量%、更に好ましくは1~6重量%である。

〔アルカリ剤〕

15 本発明の毛髪用処理剤組成物は、アルカリ剤を含有する。アルカリ剤としては、アンモニア及びその塩；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及びその塩；1,3-プロパンジアミン等のアルカンジアミン及びその塩；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
20 の炭酸塩等が挙げられる。なかでも、アルカリ剤としてアンモニア又はモノエタノールアミンを使用するのが好ましく、更にはアンモニア又はモノエタノールアミンと共に炭酸塩を併用するのが好ましい。これらのアルカリ剤は、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、十分な脱色・染毛効果の点、及び毛髪損傷や頭皮刺激の低減の点から、全組成物中の好ましくは0.05~15重量%、より好ま
25 しくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.2~5重量%である。

上記アルカリ剤のうち、アンモニア、アルカノールアミン及びそれらの塩が好ましい。アンモニウム塩としては炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムが好ま

しく、アルカノールアミン及びその塩としてはモノエタノールアミン及びその塩が好ましい。更には、これらの含有量が下記範囲であることが最も好ましい。

- 全組成物中の (a) アンモニア及びその塩をアンモニアとして換算した場合の含有量と、 (b) モノエタノールアミン及びその塩をモノエタノールアミンとして換算した場合の含有量の合計は、十分な脱色・染毛効果の点、及び毛髪損傷や頭皮刺激、嗅覚刺激の低減の点から、全組成物中の好ましくは0.05～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.2～5重量%である。また、(a) / (b) の比は、好ましくは0.01 : 1～2.0 : 1、より好ましくは0.02 : 1～1 : 1、更に好ましくは0.05 : 1～0.5 : 1である。

10 [酸化染料中間体]

本発明の毛髪用処理剤組成物が、毛髪用脱色処理剤組成物である場合には、染料は含有せず、毛髪用染色処理剤組成物である場合には、第1剤に酸化染料中間体を含有する。

- 酸化染料中間体としては、通常染毛剤に使用されている公知のプレカーサー及びカプラーを用いることができる。プレカーサーとしては、例えばパラフェニレンジアミン、トルエン-2,5-ジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、N-メトキシエチル-パラフェニレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミン、2-(2-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、1,3-ビス(N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(4-アミノフェニル)アミノ)-2-プロパノール、PEG-3,3,2'-パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、パラメチルアミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-アミノメチル-4-アミノフェノール、2-(2-ヒドロキシエチルアミノメチル)-4-アミノフェノール、オルトアミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、2-アミノ-5-アセタミドフェノール、3,4-ジアミノ安息香酸、5-アミノサリチル酸、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、2,5,6-トリアミノ-4-ヒドロキシピリミジン、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-ヒドロキシエ

チルピラゾールとこれらの塩等が挙げられる。

また、カプラーとしては、例えばメタフェニレンジアミン、2,4-ジアミノフェ
ノキシエタノール、2-アミノ-4-(2-ヒドロキシエチルアミノ)アニソール、2,4-ジ
アミノ-5-メチルフェネトール、2,4-ジアミノ-5-(2-ヒドロキシエトキシ)トルエン
5 ン、2,4-ジメトキシ-1,3-ジアミノベンゼン、2,6-ビス(2-ヒドロキシエチルアミ
ノ)トルエン、2,4-ジアミノ-5-フルオロトルエン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノ
キシ)プロパン、メタアミノフェノール、2-メチル-5-アミノフェノール、2-メチ
ル-5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2,4-ジクロロ-3-アミノフェノー
ル、2-クロロ-3-アミノ-6-メチルフェノール、2-メチル-4-クロロ-5-アミノフェ
10 ノール、N-シクロペンチル-メタアミノフェノール、2-メチル-4-メトキシ-5-(2-
ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2-メチル-4-フルオロ-5-アミノフェノール、
レゾルシン、2-メチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、1-ナフトール、1,5-ジ
ヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタ
レン、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、4-ヒドロキシインドール、5-ヒド
15 ロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、6-ヒド
ロキシベンゾモルホリン、3,4-メチレンジオキシフェノール、2-ブロモ-4,5-メチ
レンジオキシフェノール、3,4-メチレンジオキシアニリン、1-(2-ヒドロキシエチ
ル)アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、2,6-ジヒドロキシ-3,4-ジメチルピリ
ジン、2,6-ジメトキシ-3,5-ジアミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジ
20 ン、2-メチルアミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピ
リジン、2,6-ジアミノピリジンとこれらの塩等が挙げられる。

プレカーサーとカプラーは、それぞれ2種以上を併用してもよく、その含有量
は、それぞれ全組成物中の0.01～5重量%、更には0.1～4重量%が好ましい。

〔高級アルコール〕

25 本発明の毛髪用処理剤組成物には、感触改善、安定性の観点から、高級アルコ
ールを含有させることが好ましい。これらは、界面活性剤と構造体を形成して分
離を防ぐと共に、すすぎ時の感触を改善する効果がある。

高級アルコールとしては、炭素数8～22、更には16～22のものが好ましく、具体的には、セチルアルコール、ステアシルアルコール、ベヘニルアルコール等、及びこれらの混合物が挙げられる。なかでも感触面からベヘニルアルコールが好ましい。

- 5 高級アルコールは、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、全組成物中の0.01～20重量%、更には0.1～10重量%が好ましい。

〔界面活性剤〕

- 本発明の毛髪用処理剤組成物には、シリコーン類や高級アルコール類の乳化のため、界面活性剤を含有させることが好ましい。界面活性剤としては、安定性の観点より、非イオン界面活性剤、例えば炭素数12～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルコキシ化（例えばエトキシ化又はプロポキシ化）高級アルコール、具体的には、ポリオキシエチレン（2～40）アルキルエーテル等を全組成物中に1～40重量%程度、好ましくは2～20重量%程度用いることができる。また、感触面を考慮すれば、更にモノ長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン界面活性剤を併用することが好ましい。ここで、モノ長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩としては、感触、乳化性能の面から、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウムが好ましい。これらの使用比率は、（カチオン界面活性剤）／（非イオン界面活性剤＋カチオン界面活性剤）の重量比が、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.6以下、更に好ましくは0.4以下となる範囲である。なお、アニオン界面活性剤は、感触を損なうことがあるので、使用しないことが好ましい。

界面活性剤と高級アルコールの重量比を、10：1～1：10、好ましくは4：1～1：8、更に好ましくは1：1～1：4とすると、混合前の第1剤又は第2剤をクリーム状にすることができる。

〔媒体〕

- 25 本発明の毛髪用処理剤組成物には、媒体として、水及び必要により有機溶剤が使用される。有機溶剤としては、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類、ベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノール等の芳香族アルコール

類、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン等のポリオール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ベンジルセロソルブ等のセロソルブ類、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類が挙げられる。

5 [剤型等]

本発明の毛髪用処理剤組成物は、現在広く利用されている酸化型毛髪脱色剤又は染色剤と同様に、アルカリ剤を含有する第1剤と過酸化水素等の酸化剤を含有する第2剤よりなる二剤型として、又は脱色力向上のため、更に第3剤として過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等）等の造粒物からなる粉末状酸化剤を組み合わせる三剤型として提供される。第1剤及び第2剤の剤形は、例えば、液状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、ムース状などとすることができ、エアゾール形態とすることもできる。第1剤と第2剤（三剤型の場合は更に第3剤）を混合し、毛髪に塗布したときに液だれしにくいような粘度になることが望ましく、25℃、ヘリカルスタンド付きB型回転粘度計（B8R型粘度計，TOKIMEC社）で測定した粘度が2000～10万 mm^2/s が好ましい。ここで、粘度は、ローターT-Cを用い、10rpm、1分間回転させた後の値とする。

本発明の毛髪用処理剤組成物のpH（25℃）は、第1剤は8～12、第2剤は2～5が好ましく、使用時（混合時）の処理剤は、脱色・染毛効果と皮膚刺激性の点から、7.5～12、更には8～11が好ましい。pH調整剤としては、前記のアルカリ剤のほか、塩酸、リン酸等の無機酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸等の有機酸、塩化アンモニウム、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等が挙げられる。

[その他任意成分]

25 本発明の毛髪用処理剤組成物には、上記成分のほかに通常化粧品原料として用いられる他の成分を加えることができる。このような任意成分としては、直接染料（酸性染料、塩基性染料、分散染料、反応性染料等）、炭化水素類、動植物油

脂、高級脂肪酸類、浸透促進剤、天然又は合成の高分子、エーテル類、蛋白誘導体、加水分解蛋白、アミノ酸類、防腐剤、キレート剤、安定化剤、酸化防止剤、植物性抽出物、生薬抽出物、ビタミン類、色素、香料、紫外線吸収剤が挙げられる。

5 [処理法]

本発明の毛髪用処理剤組成物を用いて毛髪を脱色又は染色処理するには、例えば本発明の処理剤の第1剤と第2剤（三剤型の場合は更に第3剤）を混合した後、15～45℃の温度で毛髪に適用し、1～60分間、好ましくは3～45分間の作用時間をおいた後毛髪を洗浄し、乾燥すればよい。この場合、まず毛髪用脱色又は染色

10 処理剤組成物を水で軽く洗い流した後、アニオン界面活性剤を含有するシャンプーを用いて洗髪し、次いで水洗すると、カチオン性ポリマーは適度に流出し、シリコーン類は適度に毛髪に残留し、良好なコンディショニング効果を示す。シャンプーとしては、ラウリルエトキシ（1～3）硫酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤を5～20重量%程度含有する一般的な水性シャンプーが好適である。

15 [作用]

アミノ変性シリコーンは、前述のように、毛髪の均一な脱色・染色に寄与し、また毛髪への残留性が良好で、毛髪に対して、湿潤時の柔らかさ及び滑らかさ、乾燥時の色の鮮明さや深み、ツヤ、柔らかさ、滑らかさ、ボリューム感（ボディ）、まとまり易さ及び保湿性という効果、並びにこれらの効果の持続性を与えるものであるが、湿潤時の指通り、剤の濯ぎ易さの点では十分ではなかった。本発明者らは、アミノ変性シリコーンと高重合シリコーンを併用することにより、これらを改善すると共に、上記アミノ変性シリコーンの有する効果をも向上させた。しかしながら、シャンプー時における柔らかさ、滑らかさ、指の通り易さ、

20 剤の濯ぎ易さにおいて、まだ十分とはいえなかった。本発明者は、更にカチオン

25 性ポリマーを併用することにより、これらを改善すると共に、上記のアミノ変性シリコーンと高重合シリコーンによる効果をも更に向上させた。

—実施例—

実施例

常法に従い、表 1 及び 2 に示す第 1 剤、表 3 及び 4 に示す第 2 剤、並びに表 5 に示す第 3 剤を調製した。

- *1 : マーコート280 (40重量%水溶液, カルゴン社)
 *2 : マーコート100 (40重量%水溶液, カルゴン社)
 *3 : マーコート550 (8.5重量%水溶液, カルゴン社)
 *4 : ガフコート734 (ISPジャパン社)
 5 *5 : ポリマーJR-125 (ユニオンカーバイド社)
 *6~9 : 混合してから配合した。

表 2

第1剤(液状)	(重量%)	
	葉事成分名	1剤L
トルエン-2,5-ジアミン液(20重量%)	1.0	-
レゾルシン	0.4	-
m-アミノフェノール	0.2	-
無水亜硫酸ナトリウム	0.4	0.4
アスコルビン酸	0.4	0.4
2-ベンジルオキシエタノール	18.0	18.0
エタノール	3.0	3.0
ポリオキシエチレン(20)オクチルドデシルエーテル	16.0	16.0
ポリオキシエチレン(9)オレイルエーテル	8.0	8.0
ポリオキシエチレン(3)トリデシルエーテル	14.0	14.0
イソステアarylグリセリルエーテル	1.5	1.5
イソステアarylペンタエリスリルグリセリルエーテル	4.0	4.0
塩化ステアarylトリメチルアンモニウム液(28重量%)	7.0	7.0
オレイルアルコール	3.0	3.0
エタノールアミン	6.0	6.0
香料	適量	適量
精製水	残量	残量

表 3

第2剤(クリーム状)		(重量%)		
薬事成分名	2剤A	2剤B	2剤C	
アミノ変性シリコーン(アミノ当量1800g/mol,数平均重合度300)	-	-	1.0 ^{*3}	
アモジメチコーン(アミノ当量1800g/mol,数平均重合度300, 40重量%エマルジョン)	-	2.0	-	
高重合メチルポリシロキサン(数平均重合度2700)	-	5.0	-	
高重合メチルポリシロキサン(数平均重合度3800)	-	-	1.5 ^{*3}	
メチルポリシロキサン(数平均重合度550)	-	-	4.0 ^{*3}	
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液 ^{*1}	-	-	2.0	
塩化ジメチルジアリルアンモニウム重合体液 ^{*2}	-	-	1.0	
過酸化水素水(35重量%)	16.0	16.0	16.0	
8-キノリノール硫酸塩	0.04	0.04	0.04	
ポリオキシエチレン(40)セチルエーテル	1.0	1.0	1.0	
ポリオキシエチレン(2)セチルエーテル	1.0	1.0	1.0	
セタノール	3.5	3.5	3.5	
75重量%リン酸	pH3に調整 残量	pH3に調整 残量	pH3に調整 残量	
精製水				

*1 : マーコート280 (40重量%水溶液, カルゴン社)

*2 : マーコート100 (40重量%水溶液, カルゴン社)

5 *3 : 混合してから配合した。

表 4

第2剤(液状)		(重量%)			
薬事成分名	2剤D	2剤E	2剤F	2剤G	
過酸化水素水(35重量%)	16.0	16.0	16.0	16.0	
8-キノリノール硫酸塩	0.04	0.04	0.04	0.04	
アモジメチコーン(アミノ当量1800g/mol,数平均重合度300, 40重量%エマルジョン)	2.0	2.0	-	-	
高重合ジメチルシリコーンエマルジョン(数平均重合度2700)	6.0	6.0	-	-	
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液 ^{*1}	1.0	2.0	2.0	-	
塩化ジメチルジアリルアンモニウム重合体液 ^{*2}	-	2.0	2.0	-	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム液(63%)	3.0	3.0	3.0	3.0	
セタノール	2.0	2.0	2.0	2.0	
グリセリン	1.0	1.0	1.0	1.0	
75重量%リン酸	pH3に調整 残量	pH3に調整 残量	pH3に調整 残量	pH3に調整 残量	
精製水					

*1 : マーコート280 (40重量%水溶液, カルゴン社)

*2 : マーコート100 (40重量%水溶液, カルゴン社)

表 5

第3剤(造粒物)		(重量%)
薬事成分名	3剤A	
過硫酸ナトリウム	10.0	
過硫酸カリウム	16.0	
過硫酸アンモニウム	26.0	
無水メタケイ酸ナトリウム	20.0	
ケイ酸ナトリウム	17.8	
無水ケイ酸	1.0	
ステアリン酸ナトリウム	5.0	
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0	
無水エデト酸四ナトリウム	1.0	
β -シクロデキストリン	0.2	
キサントガム	1.0	
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.0	

以上の第1剤、第2剤及び第3剤を、表6に示す組み合わせ及び重量比で混合し、浴比(剤:毛髪) = 1:1で毛髪に塗布する。20~35℃にて15分間放置した後、約40℃の水で濯ぐ。次いでラビナスデザインシャンプー(花王社、アニオン界面活性剤10重量%含有)を用いて洗髪、水洗し、リンス処理し、水で濯いだ後、タオルで拭く。その後、自然乾燥又はドライヤーで乾燥させる。

表 6

	第1剤と第2剤の形態	第1剤	第2剤	第3剤	混合比(重量)
染毛剤	クリーム-クリーム	A~Hのいずれか	A	—	1:1
		A	B	—	1:1
		I又はJ	C	—	1:1
	液状-液状	L	D又はE	—	1:1
	クリーム-液状	A	G	—	1:1
		J	E	—	1:1
I		F	—	1:1	
脱色剤	クリーム-クリーム	K	A	—	1:1
	液状-液状	M	E	—	1:1.5
	クリーム-液状	K	G	—	1:1.5
	クリーム-クリーム	K	A	A	1:1.5:0.5
	液状-液状	M	E	A	1:1.5:0.5
	クリーム-液状	K	G	A	1:1.5:0.5

換算アミノ当量の算出方法の例として、①1剤A/2剤A、②1剤B/2剤A、
10 ③1剤E/2剤Aの場合(混合比1/1)を表7に示す。

表 7

	例①	例②	例③
第1剤	A	B	E
第2剤	A	A	A
混合比(重量)	1:1	1:1	1:1
第1剤中の全シリコン濃度(重量%)	6.500	6.900	6.000
第1剤中のアミノ変性シリコンのアミノ基、 イミノ基及びアンモニウム基のモル濃度 (mol%)	5.56 $\times 10^{-4}$	7.78 $\times 10^{-4}$	8.06 $\times 10^{-4}$
第2剤中の全シリコン濃度(重量%)	0.000	0.000	0.000
第2剤中のアミノ変性シリコンのアミノ基、 イミノ基及びアンモニウム基のモル濃度 (mol%)	0.000	0.000	0.000
全組成1g中の全シリコン類の総重量 (g/g)	0.033	0.035	0.030
全組成1g中のアミノ変性シリコンのアミノ 基、イミノ基及びアンモニウム基のモル数 (mol/g)	2.78 $\times 10^{-6}$	3.89 $\times 10^{-6}$	4.03 $\times 10^{-6}$
換算アミノ当量(g/mol)	11700	8871	7448

請求の範囲

1. アミノ変性シリコーン、数平均重合度1000以上の高重合シリコーン類、カチオン性ポリマー、酸化剤及びアルカリ剤を含有する毛髪用脱色又は染色処理剤。
5
2. アミノ変性シリコーン、数平均重合度1000以上の高重合シリコーン類及びその他のシリコーン類を、次式
換算アミノ当量 (g/mol) = [全組成 1 g 中の全シリコーン類の総重量 (g/g)] / [全組成 1 g 中のアミノ変性シリコーンのアミノ基、イミノ基及びアンモニウム基の総モル数 (mol/g)]
10
で表される換算アミノ当量が500～10万g/molの範囲内となる比率で含有するものである請求項 1 記載の毛髪用脱色又は染色処理剤。
3. 更に、高級アルコールを含有する請求項 1 又は 2 記載の毛髪用脱色又は染色
15 処理剤。
4. 更に、界面活性剤を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の毛髪用脱色又は染色処理剤。
- 20 5. アルカリ剤が、アンモニア又はモノエタノールアミンである請求項 1～4 のいずれかに記載の毛髪用脱色又は染色処理剤。
6. アルカリ剤として、更に炭酸塩を含有する請求項 5 記載の毛髪用脱色又は染色処理剤。
25
7. pHが7.5～12である請求項 1～6 のいずれかに記載の毛髪用脱色又は染色処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ A61K7/13, 7/135		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ A61K7/00-7/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-313717 A (Lion Corp.), 21 December, 1988 (21.12.88), Claims; page 1, right column, lines 10 to 14; page 2, lower right column, 11th line from the bottom to line 17; table 3 to 4 (Family: none)	1-7
Y	JP 4-59721 A (Kao Corp.), 26 February, 1992 (26.02.92), Claims (Family: none)	1-7
Y	JP 57-192310 A (Kao Soap Co., Ltd.), 26 November, 1982 (26.11.82), Claims; page 3, lower left column, line 3 to page 4, upper right column, line 7 (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 03 March, 2004 (03.03.04)	Date of mailing of the international search report 23 March, 2004 (23.03.04)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-59136 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; Par. Nos. [0005], [0040] (Family: none)	1-7
P,X	JP 2003-81791 A (Hoyu Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; Par. Nos. [0040], [0052], [0053] (Family: none)	1-7
P,A	JP 2003-146850 A (L'REAL), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; Par. Nos. [0023] to [0043] & US 2003/0152543 A1 Claims; Par. Nos. [0077] to [0141] & EP 1312352 A2 & FR 2831818 A1 & CA 2411104 A1 & KR 2003038512 A & CN 1424016 A	1-7
Y	GB 2188948 A (L'REAL), 10 April, 1987 (10.04.87), Claims & JP 62-242609 A Claims & DE 3712005 A & US 5243518 A & FR 2596985 A & CH 674469 A & CA 1283862 A	1-7
Y	JP 5-112423 A (Kao Corp.), 07 May, 1993 (07.05.93), Claims; examples (Family: none)	2
Y	JP 63-51314 A (Kao Corp.), 04 March, 1988 (04.03.88), Claims; page 3, lower right column, lines 1 to 12; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/13, 7/135

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 63-313717 A (ライオン株式会社) 1988. 12. 21 特許請求の範囲, 第1頁右欄第10~14行、 第2頁右下欄下から第11行目~第17行、第3~4表 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 4-59721 A (花王株式会社) 1992. 02. 26 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

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 2004. 03. 03

国際調査報告の発送日 23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
岡崎 美穂  4C 9166
電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 57-192310 A (花王石鹼株式会社) 1982.11.26 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第3行~第4頁右上欄第7行 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 9-59136 A (東芝シリコン) 1997.03.04 特許請求の範囲, [0005], [0040] (ファミリーなし)	1-7
PX	JP 2003-81791 A (ホーユー株式会社) 2003.03.19 特許請求の範囲, [0040], [0052], [0053] (ファミリーなし)	1-7
PA	JP 2003-146850 A (ロレアル) 2003.05.21 特許請求の範囲, [0023]-[0043] & US 2003/0152543 A1, Claim, [0077]-[0141] & EP 1312352 A2 & FR 2831818 A1 & CA 2411104 A1 & KR 2003038512 A & CN 1424016 A	1-7
Y	GB 2188948 A (L'OREAL) 1987.04.10 特許請求の範囲 & JP 62-242609 A, 特許請求の範囲 & DE 3712005 A & US 5243518 A & FR 2596985 A & CH 674469 A & CA 1283862 A	1-7
Y	JP 5-112423 A (花王株式会社) 1993.05.07 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	2
Y	JP 63-51314 A (花王株式会社) 1988.03.04 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第1~12行, 実施例 (ファミリーなし)	1-7