

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000879号  
(P5000879)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 K 8/73	(2006.01)	A 6 1 K 8/73
A 6 1 K 8/97	(2006.01)	A 6 1 K 8/97
A 6 1 K 8/89	(2006.01)	A 6 1 K 8/89
A 6 1 Q 5/12	(2006.01)	A 6 1 Q 5/12
A 6 1 Q 5/00	(2006.01)	A 6 1 Q 5/00

請求項の数 2 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-317408 (P2005-317408)  
 (22) 出願日 平成17年10月31日(2005.10.31)  
 (65) 公開番号 特開2006-152280 (P2006-152280A)  
 (43) 公開日 平成18年6月15日(2006.6.15)  
 審査請求日 平成20年10月29日(2008.10.29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-317480 (P2004-317480)  
 (32) 優先日 平成16年11月1日(2004.11.1)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000221797  
 東邦化学工業株式会社  
 東京都中央区明石町6番4号  
 (72) 発明者 吉島 洋  
 千葉県袖ヶ浦市北袖10 東邦化学工業  
 株式会社内  
 審査官 井上 典之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン変性グルコマンナン多糖及び該物質を含む化粧料組成物

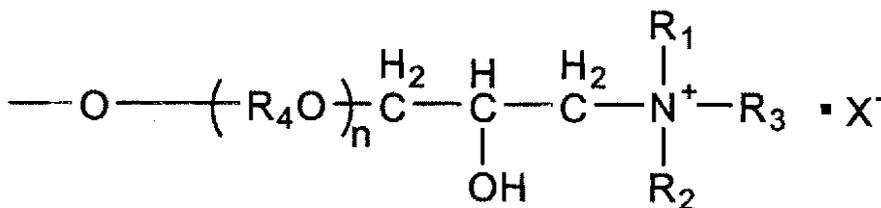
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グルコマンナン多糖に含まれる水酸基の一部が、下記化学式(1)で表される第4級窒素含有基で置換されたカチオン変性多糖類であって、該第4級窒素含有基由来のカチオン電荷量が0.1~3.0 meq/gであるカチオン変性グルコマンナン多糖を含有する化粧料組成物。

【化1】

化学式(1)



(式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は各々炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基、R<sub>3</sub> は炭素数 1 ~ 24 のアルキル基又はアルケニル基を示し、X<sup>-</sup> は陰イオンを示す。n は、n=0 又は n=1 ~ 30 を示し、n=1 ~ 30 の時、(R<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> は炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシドの重合体残基であって、単一のアルキレンオキシドからなるポリアルキレングリコール鎖及び/又は 2 種類以上

のアルキレンオキサイドからなるブロック状又はランダム状のポリアルキレングリコール鎖を示す。)

【請求項2】

さらに、シリコーンを含有することを特徴とする請求項1に記載の化粧料組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は化粧料組成物に配合した場合、毛髪や皮膚に対する吸着性が良く、良好なコンディショニング効果をもたらす、乾燥時にセット性を与え、さらには耐塩性が良好なカチオン変性グルコマンナン多糖と、これを配合した化粧料組成物、特に毛髪処理用組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

洗浄を目的とした毛髪処理用組成物には、洗髪、すすぎ時の毛髪の絡まり合いによる摩擦による損傷や、洗髪後の感触改善の為にコンディショニング剤が配合されている。コンディショニング剤は毛髪に吸着する事が必須であり、コンディショニング効果を与える物質としては、毛髪表面が負に帯電している為、主としてイオン性に基づく吸着作用を有するカチオン性ポリマーが用いられている。カチオン性ポリマーとしては、セルロース誘導体やグアーガム、デンプン等のポリサッカライドに第4級窒素含有基を導入して得られる水溶性高分子や、ジアルキルジアリルアンモニウム塩重合体等が使用されている。

20

【0003】

例えば、特許文献1にはシャンプーや毛髪化粧料に、第4級窒素含有基を導入したカチオン変性セルロース誘導体を使用することが示されている。特許文献2には第4級窒素含有基を導入したカチオン変性デンプンを、シャンプー、リンス等のヘアケア製品に使用することが示されている。特許文献3には毛髪への付着性が良好であり、セット成分としても機能するカチオン変性セルロース誘導体を使用し、更に滑らかさや艶やかさを付与できる高分子量ジメチルシロキサンと、しっとり感を付与できる特定の糖アルコールなどを含有する毛髪化粧料が示されている。

【0004】

また、特許文献4、特許文献5、特許文献6には、ガラクトマンナン多糖に属する主鎖のマンノースと側鎖のガラクトースが2対1のグアーガムをカチオン変性した、カチオン変性グアーガムを、特許文献7には主鎖のマンノースと側鎖のガラクトースが4対1のローカストビーンガムをカチオン変性した、カチオン変性ローカストビーンガムを、特許文献8にはガラクトマンナン多糖としてグアーガム及びマンノースとガラクトースの組成比が異なるローカストビーンガムをカチオン変性したカチオン変性ポリガラクトマンナンが、シャンプー、リンス等のヘアケア製品及びボディソープに使用することが示されている。しかし、グアーガムを用いたカチオン変性グアーガムの場合、グアーガムの特徴がカチオン変性した後にも現れ、コンディショニング効果、耐塩性及びセット効果等本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖と比較して十分ではなく、毛髪処理用組成物及び皮膚化粧料組成物に配合した場合に、感触面で異なるものである。すなわち、カチオン性グアーガムは、乾燥後のごわつき感は少ないものの、吸着量が少なく、すすぎ時のコンディショニング効果は弱いという欠点がある。また近年、ファッションの多様化によりヘアカラー、ヘアダイを使用する機会が多くなり、それに伴い毛髪の損傷が著しく、カチオン変性グアーガムであっても、損傷した毛髪では柔軟性が不足し、ごわつき感を示すという課題がある。同様に、ローカストビーンガムを用いたカチオン変性ローカストビーンガムの場合も、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖と機能も異なり、損傷した毛髪では柔軟性が不足し、ごわつき感を示すという課題がある。

30

40

【0005】

さらに、特許文献9にはガラクトマンナン多糖としてグアーガム、ローカストビーンガムを用い、酵素等により分解し低分子化した後、カチオン変性したカチオン変性ガラクトマ

50

ンナン多糖が、特許文献10にはガラクトマンナン多糖としてグアーガム、ローカストビーンガムを用い、ヒドロキシアルキル変性の後にカチオン変性を行い、更に低分子化した、カチオン変性ガラクトマンナン多糖が示されているが、本発明に係るグルコマンナン多糖とは異なることと、低分子化の有無に起因する粘度の違いにより、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖と比較してコンディショニング剤としての機能、耐塩性及びセット性は十分とは言えない。

【0006】

特許文献11にはシャンプー、リンス、コンディショナーに配合した場合、コンディショニング効果を発揮する一方で、ムース等の整髪料に配合した場合、セット効果を示すポリグリセリン変性シリコン化合物を含有することを特徴とする頭髪化粧料が示されている。

10

【0007】

一方で、皮膚化粧料組成物の場合には、石鹼及びアニオン界面活性剤等が汎用されるが、洗浄の際、皮膚の油脂成分を必要以上に除去してしまい、皮膚に対してつっぱり感が生じるといった問題もある。このような不都合を解消し、しっとり感を付与する効果から、ボディ用洗浄剤等の皮膚化粧料組成物にもカチオン性ポリマー等のコンディショニング剤や、グリセリン等の保湿剤が配合されている。ただ、処方中の配合量によってはべたつき、ぬるつきを生じる場合もある。

【0008】

また、特許文献12には、ジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体と第4級窒素含有基を導入したセルロース誘導体とを配合したシャンプー組成物が、洗髪時につるつるした指通りと滑らかな泡感触を与え、かつすすぎ時の毛髪にさらとした滑らかな指通りを与えると共に、仕上がり時に毛髪に良好な艶を与えることが示されている。また、これらのカチオン性ポリマーを配合する事でクリーミーな泡質が得られたり、皮膚に対してつっぱり感を解消し、しっとり感を付与する効果からボディ用洗浄剤等の皮膚化粧料組成物へも配合されている。

20

【0009】

さらに、流動性のないゲルを形成する高分子を水相中にゲル形成可能量含む事を特徴とするホイップドO/W型乳化化粧料の流動性のないゲルを形成する高分子としてグルコマンナン等から選ばれる1種または2種以上を配合する化粧量が特許文献13に示されているが、グルコマンナン多糖に第4級窒素含有基を導入した、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖についての記載はない。

30

【0010】

熱ゲル化性多糖類として、微生物*Agrobacterium biovar\_1*によってブドウ糖から生成される、1,3-グルカンであるカードランをカチオン変性した多糖類を化粧料組成物、特に毛髪処理用組成物に配合した場合、泡立ちの改善及び、コンディショニング効果とセット効果を与えるカチオン変性多糖類と、これを配合した化粧料組成物、特に毛髪処理用組成物に関する特許が文献14に示されているが、カチオン変性グルコマンナン多糖とは構造上、物性上の違いから必然的にコンディショニング剤としての機能、耐塩性及びセット性にも違いを有する。

40

【0011】

瞬時に転相し、水のおふれ出し感に優れ、皮膚あるいは毛髪にうるおいを与え、しっとりし、かつ、べとつきの無い、経時安定性の良好な高内水相油中水型の乳化化粧料を提供するとして、グルコマンナン乳化剤を配合する化粧料が特許文献15に記載されているが、カチオン変性グルコマンナン多糖についての記載はない。

【0012】

水に溶解する非グラニュー状の多糖類とカチオン化剤を効率良く反応させる為に、水と低級アルコールの混合溶媒を少量使用し、苛性アルカリ/グリシジル基を含んだ4級アンモニウム化合物にてカチオン化多糖類を効率良く製造する方法が開示されており、多糖類中にグルコマンナンが明記されているが、化粧料組成物に配合した場合、毛髪や皮膚に対す

50

る吸着性が良く、良好なコンディショニング効果をもたらし、乾燥時にセット性を与え、さらには耐塩性が良好な化粧品組成物、特に毛髪処理用組成物に関しては記載されていない。

【特許文献 1】特公昭 47 - 20635 号公報 (第 5 頁)

【特許文献 2】特公昭 60 - 42761 号公報 (第 1 - 9 頁)

【特許文献 3】特開平 5 - 112437 (第 1 - 3 頁)

【特許文献 4】特開昭 55 - 164300 号公報 (第 1 - 2 頁)

【特許文献 5】特開平 4 - 364111 号公報 (第 1 - 6 頁)

【特許文献 6】特公平 7 - 17491 号公報 (第 1 - 4 頁)

【特許文献 7】特開 2000 - 103724 号公報 (第 1 - 6 頁)

10

【特許文献 8】特開平 7 - 238186 号公報 (第 2 - 3、5 - 6 頁)

【特許文献 9】特開平 7 - 173029 公報 (第 1 - 7 頁)

【特許文献 10】特許第 3349219 号公報 (第 1 - 6 頁)

【特許文献 11】特開平 10 - 316540 号公報 (第 1 - 7 頁)

【特許文献 12】特開平 1 - 128914 号公報 (第 1 - 3 頁)

【特許文献 13】特開 2002 - 145720 号公報 (第 1 - 2 頁)

【特許文献 14】特開 2004 - 149573 号公報 (第 1 - 37 頁)

【特許文献 15】特開 2001 - 58937 (第 1 - 11 頁)

【特許文献 16】特開平 6 - 1801 (第 1 - 7 頁)

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明が解決しようとする課題は、従来のカチオン性ポリマーのもつ、毛髪処理用組成物に配合した時のすすぎ時のコンディショニング効果の弱さを改善すると共に、乾燥後の優れたセット性を有する良好な仕上げ感をもたらす、また皮膚化粧品組成物に配合した時の皮膚に対するつっぱり感、かさつき感を解消し、べたつき感、ぬるつき感を改善し耐塩性が良好な化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、グルコマンナン多糖に特定量の第 4 級窒素含有基を導入し、かつカチオン電荷量を特定範囲に調節したカチオン変性グルコマンナン多糖類が毛髪化粧品組成物におけるコンディショニング剤として優れた特性をもち、乾燥後の優れたセット性が有る良好な仕上がり感を有し、化粧品組成物の処方を組む上で耐塩性が有り、皮膚化粧品組成物に配合した時の皮膚に対する感觸を改善出来る事を見出し、本発明を完成するに至った。

30

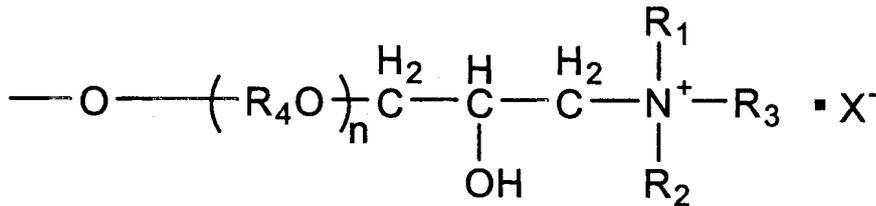
【0015】

従って本発明は、各種毛髪処理用組成物、皮膚化粧品組成物、その他メイクアップ剤等の化粧品組成物への使用に適する、グルコマンナン多糖に含まれる水酸基一部が、下記化学式(1)で表される第 4 級窒素含有基で置換されたカチオン変性グルコマンナン多糖であって、該第 4 級窒素含有基由来のカチオン電荷量が 0.1 ~ 3.0 meq/g であるカチオン変性グルコマンナン多糖に関する。

40

【化1】

## 化学式(1)



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々炭素数1～3個のアルキル基、R<sub>3</sub>は炭素数1～24のアルキル基又はアルケニル基を示し、X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。nは、n=0又はn=1～30を示し、n=1～30の時、(R<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>は炭素数2～4のアルキレンオキシドの重合体残基であって、単一のアルキレンオキシドからなるポリアルキレングリコール鎖及び/又は2種類以上のアルキレンオキシドからなるブロック状又はランダム状のポリアルキレングリコール鎖を示す。)

【発明の効果】

【0016】

本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖は、毛髪及び皮膚への吸着能を有し、柔軟性及び感触の改善ができ、更にはセット性を有することから、毛髪化粧料組成物の配合成分として優れたものであり、また皮膚化粧料組成物、例えばボディ用洗浄剤に配合した場合には、皮膚の油脂成分を必要以上に除去せず皮膚に対する感触を改善出来る。化粧料組成物の処方を含む上で耐塩性が有り、本発明はまた、前記本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を配合したこれらの化粧料組成物にも関する。

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるグルコマンナン多糖は、D-グルコースとD-マンノースを主要構成単位に有する複合多糖で、D-グルコースとD-マンノースがほぼ1：1.6の割合で1,4結合した多糖類であり、このグルコマンナン多糖類は、一般的には、例えば商品名「レオックスRS/プロポールA」、(清水化学株式会社製)として容易に入手可能である。分子量はおおよそ100～200万である。

【0018】

またこのグルコマンナン多糖は、冷温水に容易に溶解し粘稠性のゾルになる。又、耐塩性・耐酸性に優れ、他の造粘多糖類(キサンタンガム/カラギーナン/ローカストビーンガム/寒天等)と相乗効果で強力なゲルを形成する。

【0019】

本発明によるカチオン変性は、グルコマンナン多糖に、第4級窒素含有基を有するグリシジルトリアルキルアンモニウム塩または、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を反応させることによって行うことができる。この場合、反応は適当な溶媒、好適には含水アルコール中において、アルカリの存在下で実施される。このような第4級窒素含有基の導入は、従来公知の方法に従って行うことができ、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、例えばグルコマンナン多糖に含まれる水酸基の一部に、炭素数2～4のアルキレンオキシドを付加した後、上記グリシジルトリアルキルアンモニウム塩または、3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩と反応させることによって本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を製造することもできる。一方、反応時に溶媒中でのグルコマンナン多糖の凝集を防ぐため、無機塩、好適には塩化ナトリウムを添加することもできる。更に、グルコマンナン多糖の凝集を防ぎ、分散性を良くし反応率を上げるため、反応溶媒中にアルカリ及び無機塩を添加後溶解又は分散させ、その後該グルコマンナン多糖を添加し、溶解又は分散させた後、上記の第4級窒素含有基を導入することでも製造することができる。

10

20

30

40

50

## 【0020】

本発明でグルコマンナン多糖中に導入する前記化学式(1)で示された第4級窒素含有基において、 $R_1$ 及び $R_2$ の具体例としては、メチル、エチル及びプロピルが挙げられ、炭素数1~24のアルキル基としての $R_3$ の具体例としては上記 $R_1$ 及び $R_2$ と同じものの他、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル、オレイル等が挙げられる。 $R_4O$ の具体例としては、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基が挙げられる。また、陰イオン $X^-$ の具体例としては、塩素イオン、臭素イオン及びヨウ素イオンなどのハロゲンイオンの他、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、酢酸イオン等を挙げることができる。

## 【0021】

本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖の、第4級窒素含有基由来のカチオン電荷量は0.1~3.0 meq/gであるが、より好ましくは0.5~2.5 meq/gである。カチオン電荷量が0.1 meq/g未満では毛髪や皮膚に対する吸着量が不十分となり、実際シャンプー、リンス、ボディ用洗剤等の毛髪処理組成物や皮膚化粧品組成物に配合しても効果は認められない。また、電荷量が3.0 meq/gを越えると、そのようなカチオン変性グルコマンナン多糖を配合した毛髪処理用組成物及び皮膚化粧品組成物を使用しても、使用時に泡立ちの悪化及び、べたつき感、ぬるつき感が生じ使用感を悪化させ、使用後の仕上がり感も、ごわつき感、べたつき感を生じるなど好ましくない。

## 【0022】

なお、カチオン変性グルコマンナン多糖の第4級窒素含有基由来のカチオン電荷量とは、カチオン変性グルコマンナン多糖1gあたりに含まれる化学式(1)で示された第4級窒素含有基の当量数である。通常は第4級窒素含有基由来の窒素分をケルダール法(旧化粧品原料基準、一般試験方法、窒素定量法、第2法)により求め、測定値から算出できるが、本発明で用いられるグルコマンナン多糖中には、たんぱく質の窒素分が含まれるため、ケルダール法により求めた本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖中の窒素分から、本発明で用いるグルコマンナン多糖由来の窒素分を引いた値が、第4級窒素含有基由来の窒素分となる。具体的に説明すると、化学式(1)で示された第4級窒素含有基の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はメチル、 $X^-$ は塩素イオン、 $n$ は、 $n=0$ の第4級窒素含有基でグルコマンナン多糖をカチオン変性することで得られた本発明品の窒素分は、ケルダール法により測定した結果、1.69%であった場合、この物質のカチオン電荷量は以下の式にて求められる。本発明で用いられるグルコマンナン多糖中には、通常窒素分を0.1%前後含有している。

## 【数1】

$$\begin{aligned} \text{カチオン電荷量 (meq/g)} &= \frac{\text{第4級窒素含有基由来の窒素分 (\%)} \times 1000}{\text{窒素の原子量 (14.0)} \times 100} \\ &= (1.69 - 0.1) / 1.40 \\ &= 1.14 \end{aligned}$$

## 【0023】

本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖の毛髪処理用組成物や皮膚化粧品組成物に対する配合量は、組成物全体を100質量%として、0.05~5質量%が好ましく、0.05質量%未満ではコンディショニング効果、セット性が十分に発揮されない傾向にあり、5質量%を越えると使用時にぬるつき感、べたつき感が生じると共に、柔軟性が悪化し、ごわつき感を生じ使用感が悪くなる傾向がある。

## 【0024】

また、本発明の毛髪処理用組成物にはコンディショニング効果及びセット性の向上の為、さらに種々のカチオン性水溶性高分子、両性水溶性高分子を併用することができるが、その配合量はカチオン変性グルコマンナン多糖の毛髪に対する柔軟性を損なわない範囲で

10

20

30

40

50

あり、組成物全体を100質量%として、5質量%以下が好ましく、これを超えると使用時にごわつき感が生じ使用感が悪くなり毛髪に対する柔軟性も悪化する傾向にある。さらに、皮膚化粧料組成物に於いては、ぬるつき感が生じ、使用感が悪くなる。

【0025】

配合されるカチオン性水溶性高分子、両性水溶性高分子としては、下記のようなものが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0026】

カチオン性水溶性高分子の例としては、第4級窒素変性ポリサッカライド(カチオン変性ヒドロキシエチルセルロース、カチオン変性グアーガム、カチオン変性ローカストビーンガム、カチオン変性デンブun、カチオン変性タラガム、カチオン変性タマリンドガム等)、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体(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、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム等)、ビニルピロリドン誘導体(ビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体塩、ビニルピロリドン・メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド共重合体、ビニルピロリドン・塩化メチルビニルイミダゾリウム共重合体等)、メタクリル酸誘導体(メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸メトキシポリエングリコール共重合体等)等が挙げられる。

【0027】

両性水溶性高分子の例としては、両性化デンブun、塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体(アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体等)、メタクリル酸誘導体(ポリメタクリロイルエチルジメチルベタイン、N-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体等)等が挙げられる。

【0028】

上述のように、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を公知の処方により処方系内に所要量配合することで本発明の化粧料が得られるが、化粧料中の他の成分は特に限定されず、化粧料に一般に用いられる成分を任意成分として配合することが可能である。配合可能な他の成分を下記に例示する。

【0029】

アニオン界面活性剤としては、アルキル(炭素数8~24)硫酸塩、アルキル(炭素数8~24)エーテル硫酸塩、アルキル(炭素数8~24)ベンゼンスルホン酸塩、アルキル(炭素数8~24)リン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル(炭素数8~24)エーテルリン酸塩、アルキル(炭素数8~24)スルホコハク酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル(炭素数8~24)エーテルスルホコハク酸塩、アシル(炭素数8~24)化アラニン塩、アシル(炭素数8~24)化N-メチル-アラニン塩、アシル(炭素数8~24)化グルタミン酸塩、アシル(炭素数8~24)化イセチオン酸塩、アシル(炭素数8~24)化サルコシン酸塩、アシル(炭素数8~24)化タウリン塩、アシル(炭素数8~24)化メチルタウリン塩、スルホ脂肪酸エステル塩、エーテルカルボン酸塩、ポリオキシアルキレン脂肪酸モノエタノールアミド硫酸塩、長鎖(炭素数8~24)カルボン酸塩等が挙げられる。

【0030】

ノニオン界面活性剤としては、アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンソルピタン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、テトラポリオキシアルキレンエチレンジアミン縮合物類、シ

10

20

30

40

50

ヨ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンヒマシ油誘導体、ポリオキシアルキレン硬化ヒマシ油誘導体、アルキルポリグリコシド、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0031】

両性界面活性剤としては、アルキル（炭素数8～24）アミドプロピルベタイン、アルキル（炭素数8～24）カルボキシベタイン、アルキル（炭素数8～24）スルホベタイン、アルキル（炭素数8～24）ヒドロキシスルホベタイン、アルキル（炭素数8～24）アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン、アルキル（炭素数8～24）ヒドロキシホスホベタイン、アルキル（炭素数8～24）アミノカルボン酸塩、アルキル（炭素数8～24）アンホNa、アルキル（炭素数8～24）アミノオキシド、3級窒素及び4級窒素を含むアルキル（炭素数8～24）リン酸エステル等が挙げられる。

10

【0032】

油分としては、オリーブ油、ホホバ油、流動パラフィン、脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。また、パール化剤としては、脂肪酸エチレングリコール等、懸濁剤としてはポリスチレン乳化物等が挙げられる。

【0033】

また本発明の毛髪処理用組成物や皮膚化粧料組成物に配合されるカチオン性、両性水性高分子以外にも、粘度調整及びスタイリング時の使用性をある程度改善するなどの目的によりアニオン性、ノニオン性高分子を、本発明の効果を損なわない範囲でさらに配合することができ、例えば下記のようなものが挙げられる。

20

【0034】

アニオン性高分子の例としては、アクリル酸誘導体（ポリアクリル酸及びその塩、アクリル酸・アクリルアミド・アクリル酸エチル共重合体及びその塩等）、メタクリル酸誘導体（ポリメタクリル酸及びその塩、メタクリル酸・アクリルアミド・ジアセトンアクリルアミド・アクリル酸アルキルエステル・メタクリル酸アルキルエステル共重合体及びその塩等）、クロトン酸誘導体（酢酸ビニル・クロトン酸共重合体等）、マレイン酸誘導体（無水マレイン酸・ジイソブチレン共重合体、イソブチレン・マレイン酸共重合体等）、ポリグルタミン酸及びその塩、ヒアルロン酸及びその塩、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー等が挙げられる。

30

【0035】

ノニオン性高分子の例としては、アクリル酸誘導体（アクリル酸ヒドロキシエチル・アクリル酸メトキシエチル共重合体、ポリアクリル酸アミド等）、ビニルピロリドン誘導体（ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体等）、ポリオキシアルキレングリコール誘導体（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、セルロース誘導体（メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）、ポリサッカライド及びその誘導体（グアーガム、ローカストビーンガム、デキストラン等）等が挙げられる。

【0036】

さらに別の態様において、本発明の毛髪処理用組成物及び皮膚化粧料組成物に、アミドアミン化合物を有機酸及び/又は無機酸等の中和剤で完全または部分中和したアミドアミン化合物の有機酸塩及び/又は無機酸塩とさらに、高級脂肪酸及び/または高級アルコールを添加することで、コンディショニング効果を向上することができる。その配合量はアミドアミン化合物として組成物全体を100質量%として、5質量%以下が好ましく、これを越えると、使用後の感触が重くなったり、ぬるつきを生じ、使用感が悪くなる。また、本発明品のセット効果も十分に発揮されなくなる。

40

【0037】

本発明の毛髪処理用組成物及び皮膚化粧料組成物に配合されるその他の成分としては、カチオン界面活性剤（アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、塩化ベンゼ

50

トニウム、塩化ベンザルコニウム等)、可溶化剤(エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等)、ワックス類(カルナバロウ、キャンデリラロウ等)、炭化水素油(流動パラフィン、スクワラン等)、保湿剤(グリセリン、トレハロース、ソルビトール、マルチトール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ヒアルロン酸Na等)、エステル類(ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸-2-ヘキシルデシル、トリミリスチン酸グリセリン、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸-2-ヘプチルウンデシル、パルミチン酸-2-ヘキシルデシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、セトステアリンアルコール、オクタン酸セチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、オレイン酸デシル、オレイン酸オイル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸エチル、酢酸ブチル酢酸アミル、酢酸ラノリン、2-エチルヘキサン酸セチル、2-エチルヘキシルパルミテート、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、セチル-2-エチルヘキサノエート、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸-2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸-2-ヘキシルデシル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリン、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、アセトグリセライド、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸-2-エチルヘキシル、クエン酸トリエチル、エチルラウレート、ミンク油脂肪酸エチル等)、酸化防止剤(トコフェロール、BHT等)、シリコーン(メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、高重合度メチルポリシロキサン、環状ポリシロキサン等)及びシリコーン誘導体(ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、(メタ)アクリル-シリコーン系グラフト共重合体等)、高級アルコール、高級脂肪酸(ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ウンデシレン酸、トール油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、パーム脂肪酸、パーム核脂肪酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等)、アミノ酸類(アルギニン、グルタミン酸等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、メトキシ桂皮酸誘導体等)、紫外線散乱剤(酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機化合物)、増粘剤、金属封鎖剤(エドト酸塩等)、pH調整剤、殺菌剤、防腐剤、育毛剤、ビタミン類、抗炎症剤、色素、顔料(二酸化チタン等の無機白色顔料、酸化鉄(ベンガラ)、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料、酸化鉄処理雲母チタン、カーボンブラック処理雲母チタン等)、無機酸塩、有機酸塩、香料、起泡増進剤等が挙げられる。

【0038】

上述の本発明にかかる化粧料組成物の剤型は限定されず任意の剤型を取ることができ、さらに上記(必須)成分の他に本発明の効果を損なわない範囲で、その剤型によって通常当該化粧料組成物に配合される各種成分を加え常法により製造することができるが、中でも毛髪処理用組成物として好ましく使用できる。剤型としては、シャンプー、リンス、コンディショナー、ヘアワックス、ヘアローション、ヘアミスト等が挙げられ、いずれも本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖の柔軟性を含むコンディショニング効果と化粧料組成物の処方を読む上で耐塩性、及びセット性を利用したものである。また、使用感触向上効果から、ボディ用洗浄剤、洗顔料、ローションへの利用も可能であり、酸性染毛料、酸化染毛料、パーマ剤等へ配合することも可能である。

【実施例】

【0039】

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に指定のない限り、配合量は質量%で示す。

【0040】

10

20

30

40

50

## 〔カチオン変性グルコマンナン多糖の製造〕

## 実施例 1

48質量%の水酸化ナトリウム水溶液6.6g及び塩化ナトリウム1.6gを、70容量%のイソプロパノール水溶液486mlに添加した後、グルコマンナン多糖「レオックスRS」（清水化学株式会社製）88.5gを徐々に添加し分散させた。次に80質量%グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド（以下GTAとも記す）水溶液42.9gを加え、加温し50℃で3時間反応させた。反応終了後35%塩酸8.3gを70容量%のイソプロパノール水溶液1020mlで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール800mlに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性グルコマンナン多糖のカチオン電荷量は0.78meq/gであった。この結果を表1に示した（表1中、試料番号1）。

10

## 【0041】

同様に添加するGTAの量を変えることでカチオン電荷量の異なるカチオン変性グルコマンナン多糖を合成した。この結果を表1中に示した（表1中、試料番号2、3）。

## 【0042】

## 実施例 2

グルコマンナン多糖「レオックスRS」（清水化学株式会社製）88.5gを、70容量%のイソプロパノール水溶液486mlに分散させ、48質量%の水酸化ナトリウム水溶液6.6gを添加した。次に3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド53.2gを加え、加温し50℃で3時間反応させた。反応終了後35%塩酸8.3gを70容量%のイソプロパノール水溶液1020mlで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール800mlに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性70容量%のイソプロパノール水溶液486mlのカチオン電荷量は0.71meq/gであった。この結果を表1中に示した（表1中、試料番号4）。

20

## 【0043】

## 実施例 3

グルコマンナン多糖「レオックスRS」（清水化学株式会社製）88.5gを、70容量%のイソプロパノール水溶液486mlに分散させ、48質量%の水酸化ナトリウム水溶液6.6gを添加した。次に3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルジメチルモノラウリルアンモニウムクロライド107.3gを加え、加温し50℃で3時間反応させた。反応終了後35%塩酸8.3gを70容量%のイソプロパノール水溶液1020mlで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール800mlに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性70容量%のイソプロパノール水溶液486mlに分散させ、のカチオン電荷量は0.65meq/gであった。この結果を表1中に示した（表1中、試料番号5）。

30

## 実施例 4

加圧密閉容器内でグルコマンナン多糖「レオックスRS」（清水化学株式会社製）88.5gを70容量%のイソプロパノール水溶液486mlに分散させ、48質量%の水酸化ナトリウム水溶液6.6gを添加した。次にエチレンオキサイド22.4g、プロピレンオキサイド27.0gを加え、加温し70℃で3時間、加圧密閉下で反応させた。反応終了後解圧し、50℃まで冷却する。冷却後、80質量%GTA水溶液67.6gを加え、50℃で3時間反応させる。反応終了後35%塩酸8.3gを70容量%のイソプロパノール水溶液1020mlで希釈し、中和に使用した。室温で1時間中和後、メタノール800mlに反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ、濾別した。得られた沈殿物をメタノール水溶液にて洗浄した後、反応生成物を減圧下で乾燥した。このようにして得られたカチオン変性グルコマンナン多糖のカチオン電荷量は1.10meq/gであった。この結果を

40

50

表 1 に示した (表 1 中、試料番号 6)。

【 0 0 4 4 】

例 1

実施例 1 の方法に準じ、添加する GTA の量を変えることで電荷量の異なるカチオン変性グルコマンナン多糖を合成した。この結果を表 1 中に示した (表 1 中、試料番号 7、8)

【 0 0 4 5 】

比較例 1

本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖と比較するために、マンノースとガラクトースの組成比が 2 対 1 であるグアーガム及び 4 対 1 であるローカストビーンガムを実施例 1 の方法に準じてカチオン変性した。得られたカチオン変性グアーガムの窒素含有率は 1.7 質量%、カチオン電荷量は 0.74 meq/g であった。一方、カチオン変性ローカストビーンガムの窒素含有率は 1.9 質量%、カチオン電荷量は 0.72 meq/g であった。この結果を表 1 中に示した (表 1 中、試料番号 9、10)。なお、未変性のグアーガム及びローカストビーンガムに含まれる窒素はそれぞれ 0.7 質量%、0.9 質量%であった。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

### カチオン電荷量

試料番号	電荷量(meq/g)	合成方法
1	0.78	実施例 1
2	0.47	実施例 1
3	1.15	実施例 1
4	0.71	実施例 2
5	0.65	実施例 3
6	1.10	実施例 4
7	0.05	例 1
8	3.85	例 1
9	0.74	比較例 1
10	0.72	比較例 1

【 0 0 4 7 】

[ カチオン変性グルコマンナン多糖を配合した各化粧品料の製造とその評価 ]

実施例 5 毛髪に対する柔軟性 (その 1)

カチオン変性したグルコマンナン多糖の毛髪に対する柔軟性を洗い流し製品 (ヘアシャンプー) で確認した。

(ヘアシャンプーの調製)

5 - a

実施例 1、3 及び 4 で得たカチオン変性グルコマンナン多糖を用いて表 2 の (A) に示した組成のシャンプーを調製した。表 2 中の (A) の成分 (12) を 60 に加熱し、成分 (1) を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分 (5) ~ (7) を加えて攪拌して均一とし、30 ~ 40 で成分 (8) ~ (11) を加え均一に混合した。こうして

表2の(A)に示した組成のシャンプーを各々調製し、表1中の試料番号1、3、5及び6に対応するカチオン変性グルコマンナン多糖から調製したものを順に、本発明品の処方S1～S4とした。

【0048】

5 - b

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性グルコマンナン多糖を用い、さらにカチオン性水溶性高分子としてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース(カチナールHC-100;東邦化学工業(株)社製)を含む、表2の(B)に示した組成のシャンプーを調製した。表2中の(B)の成分(12)を60に加熱し、成分(1)及び(3)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)～(7)を加えて攪拌して均一とし、30～40で成分(8)～(11)を加え均一に混合し、得られたシャンプーを本発明品の処方S5とした。

10

【0049】

5 - c

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性グルコマンナン多糖を用い、さらに両性水溶性高分子としてN-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体(Yukaformer SM;三菱化学株式会社製)を含む、表2の(C)に示した組成のシャンプーを調製した。表2中の(C)の成分(12)を60に加熱し、成分(1)及び(4)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)～(7)を加えて攪拌して均一とし、30～40で成分(8)～(11)を加え均一に混合し、本発明品の処方S6とした。

20

【0050】

5 - d

実施例1で得た試料番号1のカチオン変性グルコマンナン多糖を用い、さらにカチオン性水溶性高分子と両性水溶性高子の両方を含む、表2の(D)に示した組成のシャンプーを調製した。表2中の(D)の成分(12)を60に加熱し成分(1)及び(3)、(4)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)～(7)を加えて攪拌して均一とし、30～40で成分(8)～(11)を加え均一に混合し、得られたシャンプーを本発明品の処方S7とした。

【0051】

5 - e (比較品の調製)

本発明で用いるカチオン変性グルコマンナン多糖のシャンプーにおける効果を比較するため、例1で得た表1中の試料番号7及び8のカチオン変性グルコマンナン多糖を用いて表2の比較品(E)に示した組成のシャンプーを調製した。表2中の比較品(E)の成分(12)を60に加熱し成分(2)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させた。溶解を確認した後、加熱を止め成分(5)～(7)を加えて攪拌して均一とし、30～40で成分(8)～(11)を加え均一に混合し、表1中の試料番号7及び8を含むシャンプーを、それぞれ比較品C1及びC2とした。

30

【0052】

5 - f (比較品の調製)

本発明で用いるカチオン変性グルコマンナン多糖のシャンプーにおけるその効果を比較するため、上記5 - eで使用した試料番号7の代わりに、同じ配合割合の未変性グルコマンナン多糖を用い、表2の比較品(E)に示した組成のシャンプーを5 - eと同様に調製し、これを比較品C3とした。

40

【0053】

【表 2】

## 洗い流し製品（シャンプー）処方

配合成分		配合比（%、固形分換算）				比較品（E）	ブランク（F）
		(A)	(B)	(C)	(D)		
(1)	本発明品（試料番号 1, 3, 5, 6）	0.7				0	0
(2)	比較品（試料番号 7, 8、グルコマンナン多糖）	0				0.7	0.0
(3)	カチオン性水溶性高分子（カチナル HC-100）	0	0.4	0	0.2	0	0
(4)	両性水溶性高分子（Yukaformer SM）	0	0	0.4	0.2	0	0
(5)	ポリオキシエチレン（3）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	9.0				9.0	9.0
(6)	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベータイン	4.5				4.5	4.5
(7)	ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	2.5				2.5	2.5
(8)	エト酸ナトリウム	0.1				0.1	0.1
(10)	安息香酸ナトリウム	0.1				0.1	0.1
(11)	クエン酸水溶液（pH調整用；pH5.5～6.0）	適量				適量	適量
(12)	蒸留水	残量				残量	残量

10

20

## 【0054】

(評価)

先述の 5 - a ~ 5 - f で調製した、各々の本発明品の処方 S 1 ~ S 7 のシャンプーと比較品 C 1、C 2 及び C 3 のシャンプー、さらにブランクとして表 2 のブランク (F) に示す組成からなるシャンプーを、それぞれ 1.0 g 用いて 15 g の毛髪ストランド（全長 180 mm）を洗髪した。その後流水中ですすぎ、恒温恒湿（20、40% RH）雰囲気中に 24 時間放置し、自然乾燥を行った。その後毛髪のコシの強さを純曲げ試験機（カトーテック株式会社製、KES-FB2-S）にて測定した。その結果を表 3 に示した。尚、ブランクは表 2 のブランク (F) 中の成分 (12) を 60 に加熱した後、成分 (5) ~ (7) を加え攪拌して均一とした後、冷却し 30 ~ 40 で成分 (8) ~ (11) を加え均一に混合して調製した。

30

## 【0055】

先述の 5 - a ~ 5 - f で調製した、各々の本発明品の処方 S 1 ~ S 7 のシャンプーと比較品 C 1、C 2 及び C 3 のシャンプー、さらにブランクとして表 2 のブランク (F) に示す組成からなるシャンプーについて、10 名のテスターにより洗髪した後、ドライヤーにて乾燥した後の毛髪の柔らかさを確認した。仕上がりの髪質が柔らかいと感じたテスターの人数により次の基準で評価し、その結果を表 3 中に示した。

40

- ・髪質が柔らかいと感じたテスターが 8 名以上・・・
- ・髪質が柔らかいと感じたテスターが 6 ~ 7 名・・・
- ・髪質が柔らかいと感じたテスターが 4 ~ 5 名・・・
- ・髪質が柔らかいと感じたテスターが 4 名未満・・・x

## 【0056】

【表 3】

## 純曲げ試験結果（柔軟性）

使用したカチオン性ポリマー	ブランク	本発明品							比較品		
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	C1	C2	C3
		試料番号 1	試料番号 3	試料番号 5	試料番号 6	試料番号 1			試料番号 7	試料番号 8	未変性 グルコマン ナン多糖
カチナル HC- 100	Yuka former SM					カチナル HC-1 00+ Yuka former SM					
曲げ剛性 B 値 (gf・cm <sup>2</sup> /cm)	0.60	0.50	0.45	0.48	0.47	0.48	0.60	0.55	0.58	0.65	0.68
ヒステリシス幅 2HB 値 (gf・cm/cm)	0.35	0.20	0.18	0.18	0.19	0.18	0.38	0.36	0.35	0.38	0.40
柔軟性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×

10

## 【0057】

表 3 の結果から、グルコマンナン多糖をカチオン変性した試料番号 1、3、5、6 のカチオン変性グルコマンナン多糖を含む本発明品のシャンプー S 1 ~ S 4 はブランクと比較すると曲げ剛性（B 値）に大きな変化は認められないが、ヒステリシス幅（2HB）がい

ずれも向上している。同様の結果はカチオン電荷量値が本発明の範囲よりも高い試料番号 8 のカチオン変性グルコマンナン多糖を含む比較品 C 2 にもみられたが、曲げ剛性が大きくなりすぎ、ごわつき感を示唆する結果となった。一方、カチオン電荷量値が本発明の範囲よりも低い試料番号 7 のカチオン変性グルコマンナン多糖を含む比較品 C 1 及び未変性のグルコマンナン多糖を含む比較品 C 3 はブランクと同じ結果となった。これは未変性のグルコマンナン多糖及びカチオン電荷量値が本発明の範囲よりも低いカチオン変性グルコマンナン多糖を洗い流し製品に用いた場合、毛髪に対しイオン性にに基づく吸着能が得られず、該グルコマンナン多糖の毛髪への吸着が少ないので、その効果が得られなかったことを示したものと考えられる。これに対し、グルコマンナン多糖をカチオン変性した本発明品は、毛髪へのイオン性にに基づく吸着能を有するので、シャンプーのような洗い流し製品に於いて柔軟性が得られる。その結果、ヒステリシス値の向上、さらに、手による感触面では毛髪へ柔らかな感触を与える等の効果が得られた。よって、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖はシャンプー、リンス等の洗い流し製品に配合した場合においても、その効果を十分発揮することが判った。

20

30

## 【0058】

また、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖とエチレンオキサイド平均付加モル数 1.8、窒素含有率 1.8 質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース（カチナル HC-100；東邦化学工業（株）社製）、N-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体（Yukaformer SM；三菱化学株式会社製）等のコンディショニング効果を持つ水溶性高分子と併用した系に於いてヒステリシス幅（2HB）に大きな差は無く、併用によってもその効果は失われないばかりか、曲げ剛性が適度に改善され、毛髪へのコシを与えることが確認された。

40

## 【0059】

実施例 6 毛髪に対する柔軟性（その 2）

（評価）

実施例 5 で調整した各々の本発明品の処方 S 1 ~ S 7 のシャンプーと、比較品 C 1、C 2 及び C 3 のシャンプーを用い、本発明のカチオン変性カチオン変性グルコマンナン多糖の損傷した毛髪に対する柔軟性を洗い流し製品で確認した。実施例 5 で使用したものと同様の毛髪ストランドを、6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と 3% アンモニア水の 2 対 1 混合液（w/w）のブ

50

リーチ剤に、浴比1対100（毛髪ストランド重量対ブリーチ剤溶液重量）、40の条件下で60分間浸漬した。温水で洗浄後、ドライヤーで乾燥した。このブリーチ処理により得られた損傷の著しい毛髪ストランドを、先述の5-a~5-dで調製した本発明品の処方S1~S7、5-e、5-fで調製した比較品C1~C3、さらにブランクとして表2のブランク(F)に示す組成からなるシャンプーを、それぞれ1.0g用いて15gの毛髪ストランド（全長180mm）を洗髪した。その後流水中ですすぎ、恒温恒湿（20、40%RH）雰囲気中に24時間放置し、自然乾燥を行った。その後毛髪のコシの強さを純曲げ試験機（カトーテック株式会社製、KES-FB2-S）にて測定した。その結果を表4に示した。

【0060】

【表4】

10

損傷した毛髪のコシの純曲げ試験結果（柔軟性）

使用したカチオン性ポリマー	ブランク	本発明品							比較品		
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	C1	C2	C3
		試料番号1	試料番号3	試料番号5	試料番号6	試料番号1			試料番号7	試料番号8	未変性グルコマンナン
カチナルHC-100	Yukaformer SM					カチナルHC-100+Yukaformer SM					
曲げ剛性 B値 (gf·cm <sup>2</sup> /cm)	0.42	0.26	0.24	0.25	0.27	0.25	0.62	0.55	0.40	0.54	0.39
ヒステリシス幅 2HB値 (gf·cm/cm)	0.30	0.13	0.11	0.11	0.12	0.11	0.33	0.30	0.28	0.33	0.35

20

【0061】

表4の結果から損傷毛髪で評価した場合、本発明品を含むシャンプーS1~S4をブランクと比較すると、曲げ剛性（B値）とヒステリシス幅（2HB）がともに向上している。同様の結果は、カチオン電荷量値が本発明の範囲よりも高い試料番号8のカチオン変性グルコマンナン多糖を含む比較品C2にもみられるが、曲げ剛性が大きくなりすぎ、ごわつき感を示唆する結果となった。一方、カチオン電荷量値が本発明の範囲よりも低い試料番号7のカチオン変性グルコマンナン多糖を含む比較品C1では、曲げ剛性とヒステリシス幅が僅かに向上しているが、優位差を確認できる程度の向上は得られず、未変性のグルコマンナン多糖を含む比較品C3では、ブランクと同じ結果となった。更に、実施例5のブリーチ未処理の健全毛髪で評価した場合よりも、曲げ剛性、ヒステリシス幅ともにブランクとの差が大きくなっていることから、本発明品の損傷毛髪での有用性が確認された。

30

【0062】

また、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖とエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース（カチナルHC-100；東邦化学工業（株）社製）、N-メタクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウム-N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体（Yukaformer SM；三菱化学株式会社製）等のコンディショニング効果を持つ水溶性高分子と併用した系に於いてヒステリシス幅（2HB）に差は無く、併用によってもその効果は失われないばかりか、曲げ剛性が適度に改善され、毛髪へのコシを与えることが確認された。

40

【0063】

実施例7 耐塩性

本発明のカチオン変性したグルコマンナン多糖（表1の試料番号1、3、5及び6）の耐塩性を以下の方法で確認した。表2の洗い流し製品（シャンプー）処方中に食塩を添加しその外観を観察した。比較のため、ガラクトマンナン多糖であって、マンノースとガラ

50

クトースの組成比がことなるグアーガム（マンノースとガラクトースの組成比、2対1）をカチオン変性したカチオン変性グアーガム及び、ローカストビーンガム（マンノースとガラクトースの組成比、4対1）をカチオン変性したカチオン変性ローカストビーンガム（表1の試料番号9、10）さらに、他のカチオン性ポリマーとしてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース（カチナルHC-100；東邦化学工業（株）社製）各々について同様の食塩添加試験を実施した。結果を表5中に示す。

以下の判定基準で評価した。

- 完全に透明
- × 僅かに霞み
- やや白濁
- × 白濁もしくは分離

10

【0064】

【表5】

シャンプーの耐塩性試験結果

使用したカチオン性ポリマー		本発明品				比較品		
		試料番号 1	試料番号 3	試料番号 5	試料番号 6	試料番号 9	試料番号 10	カチナルHC- 100
系内の食塩量 (wt%)	1.0	○ <sub>x</sub>	○					
	3.0	○ <sub>x</sub>	○					
	5.0	○ <sub>x</sub>	○ <sub>x</sub>	○ <sub>x</sub>	○ <sub>x</sub>	×	△	×
	6.0	△	△	△	△	×	×	×
	8.0	×	×	×	×	×	×	×

20

【0065】

表5の結果から、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖は、カチオン変性グアーガム及びカチオン変性ローカストビーンガム（表1の試料番号9、10）さらに、他のカチオン性ポリマーとしてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースよりシャンプー処方を組んだ場合、耐塩性が良好であることが証明された。よって、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を毛髪処理用組成物、皮膚化粧品組成物に配合した場合配合系で食塩の含有量の多い処方にも配合可能である。

30

【0066】

以下、カチオン変性したグルコマンナン多糖により得られるコンディショニング効果及び柔軟性及びセット性を、剤型の異なる化粧品組成物それぞれにおいてさらに確認した。

【0067】

ヘアシャンプー

(調製)

実施例8

8 - a

実施例1、3及び4で得た本発明の試料番号1、3、5、6のカチオン変性グルコマンナン多糖を用いて表6の(A)に示した組成のシャンプーを調製した。表6中の(A)の成分(14)を65に加熱し成分(1)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め(5)~(10)を加えて攪拌して均一とし、さらに30~40で成分(11)~(13)を加え均一に混合した。こうして表1中の試料番号1、3、5、6に対応するカチオン変性グルコマンナン多糖を配合した表6の(A)に示した組成のシャンプーを各々調製

40

50

し、表 1 中の試料番号 1、3、5、6 を含むシャンプーを順に、本発明品の処方 1 ~ 4 とした。

【 0 0 6 8 】

8 - b

実施例 1 で得た試料番号 1 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用い、さらにカチオン性水溶性高分子 A としてエチレンオキサイド平均付加モル数 1 . 8、窒素含有率 1 . 8 質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース（カチナール HC - 1 0 0 ; 東邦化学工業（株）社製）を含む、表 6 の（B）に示した組成のシャンプーを調製した。表 6 中の（B）の成分(14)を 6 5 に加熱し、成分(1)及び(3)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5) ~ (10)を加えて攪拌して均一とし、さらに 3 0 ~ 4 0 で成分(11) ~ (13)を加え均一に混合し、得られたシャンプーを本発明品の処方 5 とした。

10

【 0 0 6 9 】

8 - c

上記カチオン性水溶性高分子 A の代わりにカチオン性水溶性高分子 B として塩化ジアリルジメチルアンモニウム・アクリルアミド共重合体（Merquat 550 ; NALCO社製）を含む表 6 の（C）に示した組成のシャンプーを同様に調製し、これを本発明品の処方 6 とした。

【 0 0 7 0 】

8 - d

実施例 1 で得た試料番号 1 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用い、さらに両性水溶性高分子として N-メタクリロイルオキシエチル N,N-ジメチルアンモニウム-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体（Yukaformer SM ; 三菱化学株式会社製）を含む、表 6 の（D）に示した組成のシャンプーを調製した。表 6 中の（D）の成分(14)を 6 5 に加熱し成分(1)及び(4)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5) ~ (10)を加えて攪拌して均一とし、さらに 3 0 ~ 4 0 で成分(11) ~ (13)を加え均一に混合し、得られたシャンプーを本発明品の処方 7 とした。

20

【 0 0 7 1 】

8 - e

実施例 1 で得た試料番号 1 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用いてカチオン性水溶性高分子、両性水溶性高子を含む、表 6 の（E）に示した組成のシャンプーを調製した。表 6 中の（E）の成分(14)を 6 5 に加熱し成分(1)及び(3)、(4)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、加熱を止め成分(5) ~ (10)を加えて攪拌して均一とし、3 0 ~ 4 0 で成分(11) ~ (13)を加え均一に混合し、得られたシャンプーを本発明品の処方 8 とした。

30

【 0 0 7 2 】

8 - f（比較品の調製）

本発明によるカチオン変性グルコマンナン多糖のシャンプーにおけるその効果を比較するため、例 1 で得たカチオン変性グルコマンナン多糖、すなわち表 1 中の試料番号 7 及び 8 を用いて表 6 の比較品（G）に示した組成のシャンプーを調製した。表 6 中の比較品（G）の成分(14)を 6 5 に加熱し成分(2)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させた。溶解を確認した後、加熱を止め成分(5) ~ (10)を加えて攪拌して均一とし、3 0 ~ 4 0 で成分(11) ~ (13)を加え均一に混合し、得られたシャンプーをそれぞれ比較品 1 及び 2 とした。

40

【 0 0 7 3 】

8 - g（比較品の調製）

さらに効果を比較する為、上記 8 - f におけるカチオン変性グルコマンナン多糖の代わりに、比較例 1 で得た、本発明品と主鎖のマンノースと側鎖のガラクトースの組成比の異なる、カチオン変性ガラクトマンナン多糖、すなわち表 1 中の試料番号 9 及び 1 0 を用いて、表 6 の比較品（G）に示した組成のシャンプーを 8 - f と同様に調製し、それぞれを比較品 3 及び 4 とした。

【 0 0 7 4 】

50

## 8 - h (比較品の調製)

さらに他のカチオン性ポリマーとその効果を比較する為、先述の7 - fにおけるカチオン変性グルコマンナン多糖の代わりに、エチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース(カチナルHC-100; 東邦化学工業(株)社製)を用い、表6の比較品(G)に示した組成のシャンプーを7 - fと同様に調製し、これを比較品5とした。

【0075】

【表6】

シャンプー処方

配合成分		配合比(%, 固形分換算)					標準品(F)	比較品(G)
(1)	(2)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
(1)	本発明品 (試料番号 1,3,5,6)	0.6					0	0
(2)	比較品 (試料番号 7~8、カチナルHC-100)	0					0	0.6
(3)	カチオン性水溶性高分子A(カチナルHC-100)	0	0.4	0	0	0.2	0	0
	カチオン性水溶性高分子B(マコート550)	0	0	0.4	0	0	0	0
(4)	両性水溶性高分子 (Yukaformer SM)	0	0	0	0.4	0.2	0	0
(5)	ホリオキシエチレン(1.5)ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン	6.0					6.0	6.0
(6)	ホリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	3.0					3	3.0
(7)	ヤシ油脂肪酸アミト <sup>®</sup> プロピルヘタイン	4.5					4.5	4.5
(8)	ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミト <sup>®</sup>	2.0					2.0	2.0
(9)	プロピレングリコール	3.5					3.5	3.5
(10)	ジステアリン酸エチレングリコール	1.0					1.0	1.0
(11)	エタノール	0.1					0.1	0.1
(12)	安息香酸ナトリウム	0.1					0.1	0.1
(13)	クエン酸水溶液(pH調整用; pH5.5~6.0)	適量					適量	適量
(14)	蒸留水	残量					残量	残量

【0076】

## 実施例9

(評価)

実施例8 - aないし8 - eで調製した各々のシャンプー、すなわち本発明品の処方1~8について10名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。

性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマー等を含まない表6の標準品(F)に示される組成のシャンプーと、それぞれ評価すべき対象のシャンプーとを使用し、洗髪時の使用感、ドライヤー(80)による乾燥後の使用感を、標準品(F)を基準にして、  
・洗髪使用時におけるコンディショニング効果の有無(櫛通り感、髪の手触り、及びすぎ後のきしみ感など)、

・使用後(乾いた髪)のコンディショニング効果の有無(櫛通り感、髪の手触りなど)、毛髪のコシの強さについて比較し、下記表7に示す方法にて数値化し、それぞれの項目について10名のテスターの評価の値を合計した。この評価結果を表8に示した。尚、上記標準品(F)は表6の標準品(F)中の成分(14)を80に加熱した後、成分(5)~(10

10

20

30

40

50

)を加え攪拌して均一とした後、冷却し30～40℃で成分(11)～(13)を加え均一に混合して調製した。

【0077】

【表7】

評価項目

点数	使用時及び使用後	使用後
	コンディショニング効果の有無	コシの強さ
+2	良い	強い
+1	やや良い	やや強い
0	同等	同等
-1	やや悪い	やや弱い
-2	悪い	弱い

10

【0078】

比較例2

8-f、8-g及び8-hで調製した各々のシャンプー、比較品1～5について、実施例8と同様に性能評価を実施し、その結果を表8中に示した。

【0079】

【表8】

20

シャンプー性能 評価結果

		本発明品の処方								比較品				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
使用したカチオン性ポリマー		試料番号1	試料番号3	試料番号5	試料番号6	試料番号1				試料番号7	試料番号8	試料番号9	試料番号10	カチナル HC-100
						カチナル HC-100	Merquat 550	Yuka-former SM	カチナル HC-100					
						Yuka-former SM								
使用時	コンディショニング効果の有無	12	14	13	12	13	14	11	13	8	11	9	10	12
使用後	コンディショニング効果の有無	11	13	12	11	12	13	11	12	6	10	8	7	11
	コシの強さ	15	12	11	11	14	15	17	16	13	10	7	8	5

30

40

【0080】

表8の結果から、カチオン変性グルコマンナン多糖のカチオン電荷量が0.1～3.0 meq/gにある本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖は、シャンプーに用いた場合コ

50

ンディショニング効果が優れるとともに、シャンプー等の洗い流し製品においても、セット効果によるコシの強さが確認された。

【 0 0 8 1 】

また、本発明品を含むシャンプーの性能は、従来よりコンディショニング剤として用いられるカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース（カチナルHC-100）のみを含む比較品5と比較すると、コンディショニング効果については使用時及び使用後で同等以上であるが、使用後において従来のコンディショニング剤には無いグルコマンナン多糖のもつセット性（造膜性）によるコシの強さが得られた。また、配合成分に、カチオン性水溶性高分子（カチナルHC-100、Merquat 550）及び/又は両性水溶性高分子（Yukaformer SM）を併用することにより、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖のもつ性能を損なうこと無く、コンディショニング効果が向上することが確認された。

10

表8の結果から、シャンプーに用いた場合、使用時の指通り、手触りなどのコンディショニング効果に優れ、使用後ではしっとり感、櫛通りなどのコンディショニング効果と柔軟性に優れ、更にはセット性によるコシの強さが確認された。

【 0 0 8 2 】

一方、マンノースとガラクトースの組成比が異なるグアーガム及びローカストビーンガムをカチオン変性した試量番号9及び10を含む比較品3及び4では、洗浄時の指通り等のコンディショニング効果はある程度は得られるものの、乾燥後のしっとり感や柔軟性に乏しいことが確認された。また、本発明品を含むシャンプーの性能は、従来よりコンディショニング剤として用いられるカチオン性ポリマー（カチオン変性ヒドロキシエチルセルロース：カチナルHC-100）を含む比較品5と比較すると、使用時の評価は同等以上であり、使用後においては、従来のコンディショニング剤には無い、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖のもつしっとり感、柔軟性及びセット性が得られた。

20

【 0 0 8 3 】

実施例10

（評価）

セット効果（その1）

カチオン変性グルコマンナン多糖の毛髪に対するセット効果を以下の方法で確認した。

1) 30cm、2gの(株)ビューラックス製人毛（黒100%根元揃え/BS-B3A）の毛束を溶液に30秒浸し、余分な液をNO.2濾紙で除く。

30

2) 毛束を櫛で整えた後、外径2cmのカーラーに巻き付ける。

3) 80、30分間乾燥後、毛束をカーラーから外す

4) 20、40%RH及び30、90%RHの恒温恒湿槽にいれ、カールの長さを測定する

5) カール保持力を下記の式より計算する。

保持力 = (処理前の長さ - 経時での長さ) / (処理前の長さ - 初期の長さ)

【 0 0 8 4 】

【表 9】

## セット効果（カール保持力） 評価結果

測定条件 20℃ 40% RT			経過時間(min)							
保持力	品名	固形分 (%)	0	10	20	30	60	90	120	150
	ブランク		1.00	0.88	0.86	0.75	0.71	0.67	0.58	0.56
	試料番号 1	0.5	1.00	0.96	0.94	0.92	0.90	0.89	0.88	0.87
	試料番号 3	0.5	1.00	0.85	0.75	0.72	0.66	0.64	0.62	0.60
測定条件 30℃ 90% RT			経過時間(min)							
保持力	品名	固形分 (%)	0	10	20	30	60	90	120	150
	ブランク		1.00	0.86	0.80	0.77	0.60	0.55	0.55	0.54
	試料番号 1	0.5	1.00	0.96	0.95	0.93	0.91	0.90	0.90	0.90
	試料番号 3	0.5	1.00	0.90	0.88	0.85	0.80	0.75	0.72	0.71

10

表 9 の数値が大きい程セット性を有する事を意味する。

【 0 0 8 5 】

表 9 の結果からみて、実施例 1 中の試料番号 1（電荷量 0.78 meq/g）は温度及び湿度を変えてもカール保持力が良好である事が確認された。電荷量 1.15 meq/g の実施例 1 中の試料番号 3 はブランクよりカール保持力は良好であるが試料番号 1 よりカール保持力は小さくなる事が確認された。カチオン電荷量が低い程セット性は良好であるが、実施例 7 のヘアシャンプーの性能の評価結果（表 8）より明らかな様にコンディショニング効果は電荷量が高い場合と比較するとやや劣る。本発明品のカチオン電荷量を変える事でセット性及びコンディショニング効果をコントロールする事は可能である。

20

【 0 0 8 6 】

(配合例 1 ~ 3)

以下に、シャンプーへの本発明の好適な配合例を示す。

【表 10】

## 配合例 1 シャンプー（1）

配合成分	配合量 (%)
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	9.0
ヤシ油脂肪酸アミト <sup>®</sup> プロピルベタイン	3.0
ラウロアンホ酢酸 Na	0.9
ヤシ油脂肪酸ジ <sup>®</sup> エタノールアミト <sup>®</sup>	1.0
ポリオキシエチレン(4)アルキル(C12~14)スルホコハク酸二ナトリウム	2.0
カチオン化セルロース	0.3
本発明品（試料番号 3）	0.2
プロピレングリコール	0.3
塩化ナトリウム	1.5
香料、色素、防腐剤	適量
金属イオン封鎖剤、pH調整剤	適量
精製水	残量

30

40

精製水を 70 に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

【 0 0 8 7 】

【表 1 1】

## 配合例 2 シャンプー (2)

配合成分	配合量 (%)
ジ <sup>ス</sup> ステアリン酸エチレング <sup>リ</sup> コール	1.5
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	7.0
ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム	1.0
ココア <sup>ホ</sup> 酢酸 Na	5.0
本発明品 (試料番号 5)	0.5
ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミト <sup>ス</sup>	3.0
ステアリン酸ジ <sup>メ</sup> チルアミノ <sup>フ</sup> ロ <sup>ビ</sup> ルアミト <sup>ス</sup>	0.3
クエン酸	0.55
塩化ナトリウム	1.2
フェノキシエタノール	0.1
安息香酸ナトリウム	0.3
エデ <sup>ト</sup> 酸 2 ナトリウム	0.05
精製水	残 量
香料	0.2

10

精製水を 70 に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

20

【0088】

【表 1 2】

## 配合例 3 シャンプー (3)

配合成分	配合量 (%)
ホ <sup>リ</sup> オキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	10.0
ホ <sup>リ</sup> オキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミト <sup>ス</sup> 硫酸ナトリウム	2.0
ジ <sup>ス</sup> ステアリン酸エチレング <sup>リ</sup> コール	1.6
ラウリン酸 <sup>フ</sup> ロ <sup>ビ</sup> レング <sup>リ</sup> コール	2.0
ヤシ油脂肪酸アミト <sup>フ</sup> ロ <sup>ビ</sup> ルヘ <sup>タ</sup> イン	2.5
ラウリルヒト <sup>ロ</sup> キシスルホ <sup>ヘ</sup> タイン	1.5
メチルホ <sup>リ</sup> シロキサ <sup>ン</sup> マイクロエマルジョン	1.0
本発明品 (試料番号 6)	0.3
ホ <sup>リ</sup> クオタニウム-10	0.2
ジ <sup>フ</sup> ロ <sup>ビ</sup> レング <sup>リ</sup> コール	3.0
ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミト <sup>ス</sup>	0.4
オレイン酸 <sup>グ</sup> リセリル	0.2
クエン酸	0.8
アルキ <sup>ニ</sup> ン	0.1
塩化ナトリウム	0.4
フェノキシエタノール	0.1
安息香酸ナトリウム	0.3
エデ <sup>ト</sup> 酸 2 ナトリウム	0.05
精製水	残 量
香料	0.2

30

40

精製水を 70 に加熱し、他成分を加え均一に溶解した後、冷却した。

【0089】

ヘアリンス

(調製)

50

## 実施例 1 1

## 1 1 - a

実施例 1 で得られた試料番号 1 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用いて下記表 1 3 の (A) に示した、アミドアミン化合物と中和剤としてグリコール酸を用い中和した、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド・グリコール酸塩とさらには、高級アルコール (セタノール) を含む組成のリンスを調製した。表 1 3 の (A) の成分 (5) ~ (11) を 8 0 に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分 (13) に成分 (1) を攪拌しながら加え溶解させた溶液を 8 0 に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分 (12) を加えて均一に混合した。こうして表 1 3 の (A) に示した組成のリンスを調製し、表 1 中の試料番号 1 のカチオン変性グルコマンナン多糖を含むリンスを本発明品の処方 9 とした。

10

## 【 0 0 9 0 】

## 1 1 - b

実施例 1、3 及び 4 で得られた試料番号 3、5、6 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用いて下記表 1 3 の (B) に示した、アミドアミン化合物の有機酸塩 (ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド・グリコール塩) と高級アルコール (セタノール)、シリコーンを含む組成のリンスを調製した。表 1 3 の (B) の成分 (5) ~ (11) を 8 0 に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分 (13) に成分 (1) を攪拌しながら加え溶解させた溶液を 8 0 に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分 (12) を加えて均一に混合した。こうして表 1 3 の (B) に示した組成のリンスを各々調製し、表 1 中の試料番号 3、5、6 の本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を含むリンスを順に、本発明品の処方 1 0 ~ 1 2 とした。

20

## 【 0 0 9 1 】

## 1 1 - c

実施例 1 で得た試料番号 1 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用い、さらにカチオン性水溶性高分子としてエチレンオキサイド平均付加モル数 1 . 8、窒素含有率 1 . 8 質量 % のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース (カチナール HC-100; 東邦化学工業 (株) 社製) を含む、表 1 3 の (C) に示した組成のリンスを調製した。表 1 3 の (C) の成分 (5) ~ (11) を 8 0 に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分 (13) に成分 (1) 及び (3) を攪拌しながら加え溶解させた溶液を 8 0 に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分 (12) を加えて均一に混合し、得られたリンスを本発明品の処方 1 3 とした。

30

## 【 0 0 9 2 】

## 1 1 - d

実施例 1 で得た試料番号 1 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用い、さらに両性水溶性高分子として N-メタクリロイルオキシエチル N,N-ジメチルアンモニウム- -メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体 (Yukaformer SM; 三菱化学株式会社製) を含む、表 1 3 の (D) に示した組成のリンスを調製した。表 1 3 の (D) の成分 (5) ~ (11) を 8 0 に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分 (13) に成分 (1) 及び (4) を攪拌しながら加え溶解させた溶液を 8 0 に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分 (12) を加えて均一に混合し、得られたリンスを本発明品の処方 1 4 とした。

40

## 【 0 0 9 3 】

## 1 1 - e (比較品の調製)

本発明によるカチオン変性グルコマンナン多糖のリンスにおけるその効果を比較するため、例 1 で得たカチオン変性グルコマンナン多糖、すなわち表 1 中の試料番号 7 及び 8 を用いて表 1 3 の比較品 (F) に示した組成のリンスを調製した。表 1 3 中の比較品 (F) の成分 (5) ~ (11) を 8 0 に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、予め成分 (13) に成分 (2) を攪拌しながら加え溶解させた溶液を 8 0 に加熱したものを攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分 (12) を加えて均一に混合し、表 1 中の試料番号 7 及び 8 を含むリンスを、それぞれ比較品 6 及び 7 とした。

## 【 0 0 9 4 】

50

## 11 - f (比較品の調製)

さらに効果を比較する為、前記試料番号7及び8の代わりに、比較例1で得た、カチオン変性ガラクトマンナン多糖、すなわち表1中の試料番号9及び10を用いて、表13の比較品(F)に示した組成のリンスを11 - eと同様に調製し、得られたリンスをそれぞれ比較品8及び9とした。

【0095】

【表13】

表13 リンス処方

配合成分		配合比 (%、固形分換算)				標準品 (E)	比較品 (F)
		(A)	(B)	(C)	(D)		
(1)	本発明品 (試料番号 1,3,5,6)	1.0				0	0
(2)	比較品 (試料番号 6~9)	0				0	1.0
(3)	カチオン性水溶性高分子 (カチナル HC-100)	0	0	0.5	0	0	0
(4)	両性水溶性高分子 (Yukaformer SM)	0	0	0	0.5	0	0
(5)	ステアリン酸ジメチルアミノプロピル アミト・グリコール酸塩	2.5				2.5	2.5
(6)	乳酸セチル	2.0				2.0	2.0
(7)	ポリオキシエチレン(4)ステアリルエーテル	1.0				1.0	1.0
(8)	ミスチン酸イソプロピル	1.0				1.0	1.0
(9)	セタノール	6.0				6.0	6.0
(10)	メチルポリシロキサン	0	0.8	0	0	0	0.8
(11)	パラオキシ安息香酸メチル	0.1				0.1	0.1
(12)	クエン酸水溶液(pH調整用; pH4.0~4.5)	適量				適量	適量
(13)	蒸留水	残量				残量	残量

【0096】

(評価)

## 実施例12

先述の11 - a ~ 11 - dで調製した各々のリンス、すなわち本発明品の処方9~14について、10名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。

性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマーを含まない表13の標準品(E)に示される組成のリンスと、それぞれ評価すべき対象のリンスとを使用し、ドライヤーによる乾燥後の使用感を、標準品(E)を基準にして、

- ・乾いた髪のコンドিশョン効果の有無(櫛通り、きしみ感など)、
- ・毛髪の柔軟性、

について比較し、それを下記表14の方法にて数値化し、評価を実施した10名のテスターの値を合計した。この評価結果を表15に示した。尚、上記標準品(E)は表13の標準品(E)中の成分(5)~(10)を80に加熱し、攪拌して均一にした溶液に、80に加熱した成分(12)を攪拌しながら加えた後、冷却しながら成分(11)を加えて均一に混合し調製した。

【0097】

## 比較例3

先述の11 - e及び11 - fで調製した各々のリンス、すなわち比較品6~9について、実施例12と同様に性能評価を実施し、その結果を表15中に示した。

【0098】

【表 1 4】

## 評価項目

評 価 項 目		
点数	櫛通り	きしみ感
+ 2	良い	少ない
+ 1	やや良い	やや少ない
0	同等	同等
1	やや悪い	やや多い
- 2	悪い	多い
評 価 項 目		
点数	しっとり感	柔軟性
+ 2	しっとり	柔らかい
+ 1	ややしっとり	やや柔らかい
0	同等	同等
- 1	ややパサつく	やや硬い
- 2	パサつく	硬い

10

【 0 0 9 9 】

【表 1 5】

20

## リンス性能評価結果

使用したカチオン性ポリマー		本発明品の処方						比較品			
		9	10	11	12	13	14	6	7	8	9
		試料番号 1	試料番号 3	試料番号 5	試料番号 6	試料番号 1		試料番号 7	試料番号 8	試料番号 9	試料番号 10
乾いた髪	櫛通り	7	11	12	10	10	12	5	8	8	7
	きしみ感	7	11	12	11	11	9	4	9	6	7
	しっとり感	8	12	11	13	10	9	3	4	5	6
	柔軟性	8	10	13	12	11	10	4	7	6	4

30

【 0 1 0 0 】

表 1 5 の結果から、カチオン電荷量が 0 . 1 ~ 3 . 0 meq/g にある本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を含み、さらにアミドアミン化合物、中和剤及び高級アルコール（セタノール）を含むリンスでは、組成物の毛髪へのコンディショニング効果が優れるとともに、柔軟性が得られることが確認された。さらに、乳化剤であるポリオキシエチレン（4）ステアリルエーテル（表 1 3、配合成分（7））を減じた、処方 9 において比較品と同等以上の櫛通り、しっとり感等のコンディショニング効果と柔軟性が得られた。

40

【 0 1 0 1 】

またアミドアミン化合物、中和剤及び高級アルコールを含むリンスにおける本発明品の性能を、同じガラクトマンナン多糖であってもマンノースとガラクトースの組成比の異なるグアーガム及びローカストビーンガムをカチオン変性した試料番号 9 及び 1 0 のカチオン変性グアーガム、カチオン変性ローカストビーンガムと比較すると、コンディショニング効果は使用時及び使用後で同等以上であり、かつ使用後には柔軟性が得られた。またさらに、カチオン性水溶性高分子及びノ又は両性水溶性高分子を併用することにより、カチオン変性グルコマンナン多糖のもつ性能を損なうことなく、コンディショニング効果が向上することが確認された。またさらに、シリコーンを配合することにより、カチオン変性

50

グルコマンナン多糖のもつ性能を損なうこと無く、コンディショニング効果が向上することも確認された。

【0102】

(配合例4～6)

以下に、リンス、コンディショナー等のコンディショニング効果を必要とする毛髪処理用組成物への、本発明の好適な配合例を示す。

【表16】

配合例4 リンス(1)

配合成分	配合量(%)
ミスチン酸イソプロピル	3.0
乳酸セチル	3.0
セチルアルコール	2.0
ステアリアルアルコール	1.5
ヒドロキシプロピルトリモニウム加水分解シルク	0.3
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.7
グリセリン	0.45
ミスチン酸-2-ヘキシルデシル	0.2
ミンク油脂肪酸エチル	0.2
自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	0.2
本発明品(試料番号5)	1.2
シリコン油	2.0
香料、色素、防腐剤	適量
精製水	残量

10

20

表16の精製水に、本発明品、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、グリセリン、ヒドロキシプロピルトリモニウム加水分解シルク、色素を加え75に保つ(水相)。残りの他の成分を混合、加熱溶解し、75に保つ(油相)。水相と油相を加えホモミキサーで乳化後、撪拌しながら冷却した。

【0103】

30

【表 17】

## 配合例 5 リンス (2)

配合成分	配合量 (%)
キャンデリラロウ	0.3
ステアリアルアルコール	2.0
ヘパニルアルコール	1.5
グリセリン	5.0
1,3-ブチレングリコール	4.0
加水分解コムギ	0.2
イソステアリアルアルコール	0.5
イソノナン酸イソノニル	1.0
塩化ヒドロキシプロピルトリモニウムデンプン	0.5
ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	0.5
本発明品 (試料番号 3)	1.0
L-グルタミン酸	0.5
アミノエチルアミノプロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体	2.0
ジメチルポリシロキサン	0.5
フェノキシエタノール	0.5
色素	適量
香料	適量
精製水	残量

10

20

表 17 の精製水に、本発明品、塩化ヒドロキシプロピルトリモニウムデンプン、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、加水分解コムギ、L-グルタミン酸、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、フェノキシエタノール、色素を加え 80 に保つ (水相)。残りの他の成分を混合、加熱溶解し、80 に保つ (油相)。水相と油相を加えホモミキサーで乳化後、攪拌しながら冷却した。

【0104】

【表 18】

## 配合例 6 コンディショナー

配合成分	配合量 (%)
セタノール	1.5
ヘパニルアルコール	2.0
ステアリルアルコール	1.5
グリセリン	3.0
1,3-ブチレングリコール	0.5
オクタン酸セチル	2.0
パラフィン	0.5
ミネラルオイル	0.3
N-(3-アルキル(12,14)オキシ-2-ヒドロキシプロピル)-L-アルギニン塩酸塩	0.6
本発明品 (試料番号 6)	0.6
ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	1.5
50%乳酸	0.9
フェノキシエタノール	0.3
安息香酸ナトリウム	0.3
香料	0.3
精製水	残量

10

20

表 18 の精製水に、本発明品、N-(3-アルキル(12,14)オキシ-2-ヒドロキシプロピル)-L-アルギニン塩酸塩、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、50%乳酸、グリセリン、フェノキシエタノール、安息香酸ナトリウム、を加え 70 に保つ(水相)。残りの他の成分を混合、加熱溶解し、70 に保つ(油相)。水相と油相を加えホモキサナーで乳化後、撪拌しながら冷却した。

## 【0105】

## ヘアカラー

(調製)

## 実施例 13

13-a

実施例 1、3 で得られた試料番号 3, 5 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用いて下記表 19 の(A)に示した、二剤式酸化染毛剤を調製し、表 1 中の試料番号 3 及び 5 のカチオン変性グルコマンナン多糖を含む二剤式酸化染毛剤を本発明品の処方 15 及び 16 とした。使用時には、この二剤式酸化染毛剤の第一剤と第二剤とを重量比 1 対 1 で混合し、毛髪に塗布した。

## 【0106】

13-b (比較品の調整)

本発明によるカチオン変性グルコマンナン多糖のヘアカラーにおけるその効果を比較するため、比較例 1 で得られたカチオン変性ガラクトマンナン多糖、すなわち表 1 中の試料番号 9 を用いて上記表 19 の比較品(C)に示した、二剤式酸化染毛剤を調製し比較品 10 とした。使用時には、この二剤式酸化染毛剤の第一剤と第二剤とを重量比 1 対 1 で混合し、毛髪に塗布した。

## 【0107】

30

40

【表 19】

## 二剤式酸化染毛剤の処方

配合成分		配合比 (%、固形分換算)	(A)	標準品 (B)	比較品 (C)
第一剤	(1)	本発明品(試料番号 3、5)	0.5	0	0
	(2)	比較品(試料番号 9)	0	0	0.5
	(3)	セトステアリルアルコール		4.0	
	(4)	POE(4)ステアリルエーテル		4.0	
	(5)	POE(40)ステアリルエーテル		5.0	
	(6)	高重合シリコーン		0.2	
	(7)	プロピレングリコール		5.0	
	(8)	流動パラフィン		2.0	
	(9)	28%アンモニア水		5.0	
	(10)	トルエン-2,5-ジアミン		1.5	
	(11)	レゾルシン		1.0	
	(12)	エデト酸二ナトリウム		0.2	
	(13)	精製水		残量	
第二剤	(1)	過酸化水素水(35%)		17.0	
	(2)	セタノール		1.0	
	(3)	POE(30)セチルエーテル		3.0	
	(4)	POE(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム		0.3	
	(5)	メチルパラベン		0.1	
	(6)	クエン酸(pH 3.5)		適量	
	(7)	リン酸一水素二ナトリウム		0.1	
	(8)	フェナセチン		0.1	
	(9)	エデト酸二ナトリウム		0.2	
	(10)	精製水		残量	

10

20

30

## 【0108】

(評価)

## 実施例 14

先述の 13 - a で調製した各々の二剤式酸化染毛剤、すなわち本発明品の処方 15 及び 16 について、10 名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマーを含まない表 19 の標準品 (B) に示される組成の酸化染毛剤と、それぞれ評価すべき対象の酸化染毛剤とを使用し、第一剤と第二剤の等量混合液を毛髪に塗布し、室温下で 30 分間放置した後、40 °C の流水で 3 分間すすぎ、ドライヤーで乾燥した。この時のすすぎ時のすべり性と、ドライヤーで乾燥後の感触を、標準品 (B) を基準にして、

40

- ・すすぎ時のすべり性
- ・乾燥後の感触(しっとり感、柔軟性)

について比較し、それを下記表 20 の方法にて数値化し、評価を実施した 10 名のテスターの値を合計した。この評価結果を表 21 に示した。尚、上記標準品 (B) は 13 - a に準じて調製し、第一剤と第二剤とを重量比 1 対 1 で混合して毛髪に塗布した。

## 【0109】

## 比較例 4

先述の 13 - b で調製した比較品 10 の酸化染毛剤について、実施例 13 と同様に性能評価を実施し、その結果を表 21 中に示した。

## 【0110】

50

【表 2 0】

## 評価項目

点数	すすぎ時の すべり性	評価項目	
		乾燥後の感触	
		しっとり感	柔軟性
+ 2	良い	しっとり	柔らかい
+ 1	やや良い	ややしっとり	やや柔らかい
0	同等	同等	同等
- 1	やや悪い	ややパサつく	ややごわつく
- 2	悪い	パサつく	ごわつく

10

【 0 1 1 1】

【表 2 1】

## 二剤式染毛剤の性能評価結果

使用したカチオン性 ポリマー		本発明品の処方		比較品
		1 5	1 6	1 0
		試料番号 3	試料番号 5	試料番号 9
すすぎ時のすべり性		13	12	9
乾燥後 の感触	しっとり感	14	13	7
	柔軟性	12	14	6

20

【 0 1 1 2】

表 2 1 の結果より、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を染毛剤に配合した場合、損傷毛髪に対するコンディショニング効果により、すすぎ時におけるすべり性が向上し、良好な指通り感が得られた。また、乾燥後の仕上がり感も改善され、染毛剤の組成物として優れていることが確認された。

【 0 1 1 3】

さらに、グアーガムをカチオン変性した、試料番号 9 を含む比較品 1 0 と比べて、本発明品の処方 1 5 及び 1 6 はともに、乾燥後の感触が向上しており、損傷毛髪においても、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖が優れていることが確認された。

30

【 0 1 1 4】

(配合例 7)

以下に本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖の損傷毛髪に対するコンディショニング効果を利用した、好適な配合例を示す。

【表 2 2】

配合例 7 二剤式酸化染毛剤

配合成分		配合量(%)
第一剤	(1) 本発明品(試料番号 3)	0.3
	(2) ポリクオタニウム-6	0.3
	(3) 塩化ベヘニルアンモニウム	1.0
	(4) POE(20)セチルエーテル	5.0
	(5) POE(10)ヘキシルデシルエーテル	7.0
	(6) ラウリン酸アミドプロピルベタイン液	5.0
	(7) セタノール	5.0
	(8) ポリエチレングリコール	5.0
	(9) チオグリコール酸アンモニウム	1.0
	(10) アミノプロピルジメチコン	0.4
	(11) トルエン 2,5-ジアミン	3.0
	(12) レゾルシン	0.8
	(13) 塩酸 2,4-ジアミノフェノキシエタノール	0.2
	(14) パラフェニレンジアミン	0.2
	(15) メタアミノフェノール	0.2
	(16) 28%アンモニア水	5.0
	(17) 亜硫酸ナトリウム	0.5
	(18) 香料	適量
	(19) 防腐剤	適量
	(20) 精製水	残量
第二剤	(1) 過酸化水素水(35%)	17.0
	(2) セタノール	1.0
	(3) ラウリル硫酸ナトリウム	0.3
	(4) プロピレングリコール	10.0
	(5) フェナセチン	0.1
	(6) エデト酸二ナトリウム	0.2
	(7) 精製水	残量

## 【0115】

## ボディ用洗剤

(調製)

## 実施例 15

15-a

実施例 1、3、4 で得られた試料番号 3、5 及び 6 のカチオン変性グルコマンナン多糖を用いて表 2 3 の (A) に示した組成のボディ用洗剤 (ボディソープ) を調製した。表 2 3 中の (A) の成分 (13) を 60 に加熱し、成分 (1) を攪拌しながら加え溶解させ、溶解を確認した後、50 ~ 60 で成分 (3) ~ (9) を攪拌しながら加えて均一とし、更に 30 ~ 40 で成分 (10) ~ (12) を同様に攪拌しながら加え、均一に混合した。こうして表 2 3 の (A) に示した組成のボディ用洗剤を各々調製し、表 1 中の試料番号 3、5 及び 6 の本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖を含むボディ用洗剤を順に、本発明品の処方 17、18 及び 19 とした。

## 【0116】

15-b (比較品の調製)

本発明によるカチオン変性グルコマンナン多糖のボディ用洗剤におけるその効果を比較するため、マンノースとガラクトースの組成比が 2 対 1 であるグアーガムカチオン変性物について表 2 3 の (C) に示した組成のボディ用洗剤を調製した。表 2 3 中の (C) の成分 (13) を 60 に加熱し、成分 (2) を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確

認した後、50～60 で成分(3)～(9)を攪拌しながら加えて均一とし、更に30～40 で成分(10)～(12)を同様に攪拌しながら加え、均一に混合した。こうして表23の(C)に示した組成のボディ用洗剤を調製し、これを比較品11とした。

【0117】

15-c (比較品の調製)

同様に、本発明で用いるカチオン変性グルコマンナン多糖の、ボディ洗剤におけるその効果を比較するため、他のカチオン性ポリマーとしてエチレンオキサイド平均付加モル数1.8、窒素含有率1.8質量%のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース(カチナルHC-100:東邦化学工業(株)社製)について表23の(C)に示した組成のボディ用洗剤を調製した。表23中の(C)の成分(13)を60 に加熱し、成分(2)を攪拌しながらゆっくり加え溶解させ、溶解を確認した後、50～60 で成分(3)～(9)を攪拌しながら加えて均一とし、更に30～40 で成分(10)～(12)を同様に攪拌しながら加え、均一に混合した。こうして表23の(C)に示した組成のボディ用洗剤を調製し、比較品12とした。

【0118】

【表23】

ボディ用洗剤 (ボディソープ) 処方

配合成分		配合比 (%、固形分換算)	(A)	標準品 (B)	比較品 (C)
(1)	本発明品(試料番号3、5、6)		0.4	0	0
(2)	比較品 (試料番号9、カチナルHC-100)		0	0	0.4
(3)	ホ <sup>o</sup> リオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム		2	2	2
(4)	ホ <sup>o</sup> リオキシエチレン(2)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム		4	4	4
(5)	ヤシ油脂肪酸アミト <sup>o</sup> プロピ <sup>o</sup> ルハ <sup>o</sup> タイン		3	3	3
(6)	ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミト <sup>o</sup>		2.7	2.7	2.7
(7)	ジ <sup>o</sup> ステアリン酸グリコール		1.5	1.5	1.5
(8)	ヒト <sup>o</sup> ロキシプロピ <sup>o</sup> ルメチルセルロース		0.2	0.2	0.2
(9)	プロピ <sup>o</sup> レングリコール		7	7	7
(10)	エデ <sup>o</sup> ト酸2ナトリウム		0.2	0.2	0.2
(11)	安息香酸ナトリウム		0.2	0.2	0.2
(12)	クエン酸水溶液(pH調整用; pH5.7~6.2)		適量	適量	適量
(13)	蒸留水		残量	残量	残量

【0119】

(評価)

実施例16

先述の15-aで得た本発明品の処方17、18及び19各々のボディ用洗剤について、10名のテスターにより次に示した項目の性能評価を実施した。性能評価方法は、成分にカチオン性ポリマー等の高分子化合物を含まない表23の標準品(B)に示される組成のボディ用洗剤と、それぞれ評価するべき対象のボディ用洗剤とを使用し、

- ・使用時の泡の量及び質、
- ・使用時の使用感(すすぎ易さ、すすぎ後のつっぱり感及びぬめり感)、
- ・使用後(乾いた後)の使用感(つっぱり感、滑らかさ感、しっとり感)、

について、標準品(B)の使い心地と比較し、それを下記表24及び25の方法にて数値化し、評価を実施した10名のテスターの値を合計した。この評価結果を表26に示した。なお、標準品は表23の標準品(B)の成分(13)を60 に加熱した後、50～60 で成分(3)～(9)を攪拌しながら加えて均一とし、更に30～40 で成分(10)～(12)を同様に攪拌しながら加え、均一に混合し、表23の(B)に示した組成のボディ用洗剤を調製し、本評価の標準品とした。

【0120】

比較例5

先述の15 - b及び15 - cで得た比較品11及び、12のボディ用洗剤について、実施例15と同様の性能評価を行った。これらの結果を表26中に示した。

【0121】

【表24】

## 評価項目（使用時）

評 価 項 目			
点数	泡の量		泡の質
+2	多い		良い
+1	やや多い		やや良い
0	同等		同等
-1	やや少ない		やや悪い
-2	少ない		悪い
評 価 項 目			
点数	すすぎ易さ	すすぎ後の つっぱり感	すすぎ後の ぬめり感
+2	良い	少ない	少ない
+1	やや良い	やや少ない	やや少ない
0	同等	同等	同等
-1	やや悪い	やや多い	やや多い
-2	悪い	多い	多い

10

20

【0122】

【表25】

## 評価項目（使用后）

評 価 項 目			
点数	乾いた後の つっぱり感	乾いた後の 滑らかさ感	乾いた後の しっとり感
+2	少ない	滑らか	しっとり
+1	やや少ない	やや滑らか	ややしっとり
0	同等	同等	同等
-1	やや多い	ややべたつく	ややかさつく
-2	多い	べたつく	かさつく

30

40

【0123】

【表 2 6】

## ボディ用洗浄剤性能 評価結果

使用した カチオン性ポリマー		本発明品の処方			比較品	
		18	19	20	11	12
		試料番号 3	試料番号 5	試料番号 6	カチオン変性グアーガム	カチオン変性ヒドロキシエチルセルロース
使用時	泡の量	14	16	15	9	10
	泡の質	12	14	11	4	9
	すすぎ易さ	8	9	11	-1	2
	すすぎ後のつっぱり感	9	10	9	2	6
	すすぎ後のぬめり感	9	10	8	0	2
使用後	乾いた後のつっぱり感	11	12	11	4	3
	乾いた後の滑らかさ感	9	10	7	0	1
	乾いた後のしっとり感	10	12	10	2	6

10

## 【0124】

表 2 6 の結果から、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖は、ボディ用洗浄剤に用いた場合、ボディ用洗浄剤の泡立ち、泡質及び使用感が改善されるとともに、使用時に皮膚の油脂成分を除去せず、使用後のつっぱり感を解消し、しっとり感を与えることが確認された。

20

## 【0125】

また、従来コンディショニング剤としてのグアーガムをカチオン変性したカチオン変性グアーガム（比較品 1 1）やカチオン変性ヒドロキシエチルセルロース（比較品 1 2）と比較すると、特に泡の量及び泡質に優れ、使用時及び使用後のつっぱり感を解消し、しっとり感を得ることが確認された。

## 【0126】

（配合例 8 ~ 1 6）

以下に、本発明のコンディショニング効果と乳化性能による感触改善を利用した、皮膚化粧料組成物の配合例を示す。

30

【表 27】

## 配合例 9 ボディ用洗剤 (1)

配合成分	配合量 (%)
フ°ロビ°レンク°リコール	5.0
ホ°リオキシフ°ロビ°レンク°リセルエーテル	1.0
ステアリン酸	1.0
ラウリン酸	8.0
オレイン酸	4.0
ハ°ルミチン酸	6.0
イソステアリン酸	1.0
ジ°ステアリン酸エチレンク°リコール	1.5
ヤシ油脂肪酸ジ°エタノールアミト°	1.0
ホ°リオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	4.0
ヤシ油脂肪酸タウリンナトリウム	2.0
水酸化カリウム水溶液(47%)	9.9
本発明品 (試料番号 5)	0.4
エテ°ト酸 2 ナトリウム	0.1
安息香酸ナトリウム	0.1
精製水	残量
香料	適量

10

20

常法に基づき、液体状ボディ用洗剤 (ボディソープ) を製造する。

【0127】

【表 28】

## 配合例 10 ボディ用洗剤 (2)

配合成分	配合量 (%)
ホ°リオキシエチレン(2)ラウリルエーテルリン酸	12.0
ホ°リオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	5.0
ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン	2.0
ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミト°	1.0
ジ°ステアリン酸エチレンク°リコール	2.0
ヤシ油脂肪酸アミト°フ°ロビ°ルヘ°タイン	1.5
ジ°フ°ロビ°レンク°リコール	1.0
ヤシ油脂肪酸タウリンナトリウム	1.0
トリエタノールアミン	4.3
本発明品 (試料番号 3)	0.2
ヒト°ロキシフ°ロビ°ルメチルセルロース	0.05
グリセリン	0.1
エテ°ト酸 2 ナトリウム	適量
防腐剤、香料	適量
精製水	残量

30

40

常法に基づき、液体状ボディ用洗剤 (ボディソープ) を製造する。

【0128】

【表 29】

## 配合例 1 1 洗顔料

配合成分	配合量 (%)
グリセリン	10.0
ヤシ油脂肪酸タウリンナトリウム 25%液	6.0
ステアリン酸	6.0
ミリスチン酸	8.0
ラウリン酸	4.0
パルミチン酸	2.0
ポリエチレングリコール	4.0
システアリン酸エチレングリコール	3.0
ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテルリン酸	9.0
ラウリルヒドロキシスルタイン	1.5
水酸化カリウム水溶液(47%)	9.9
本発明品 (試料番号 5)	0.4
結晶セルロース	0.1
メントール	0.2
エデト酸 2 ナトリウム	0.2
パラオキシ安息香酸メチル	0.2
精製水	残量
香料	適量

10

20

常法に基づき、洗顔料を製造する。

【0129】

【表 30】

## 配合例 1 2 アフターシェーブローション

配合成分	配合量 (%)
カルボキシビニルポリマー	0.3
オレイン酸イソデシル	8.0
パルミチン酸 2-ヘキシルデシル	3.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル(18)	3.0
オクチルドデカノール	4.0
グリセリン	3.0
セタノール	1.0
エタノール	3.0
本発明品(試料番号 6)	1.0
パラオキシ安息香酸メチル	0.2
スクワラン	0.2
加水分解シルク	0.2
メントール	適量
色素	適量
香料	適量
25%苛性ソーダ(pH調整; pH 5.7~6.2)	適量
蒸留水	残量

30

40

常法に基づき、液体状アフターシェーブローションを製造する。

【0130】

50

【表 3 1】

## 配合例 1 3     メーキャップローション

配合成分	配合量(%)
1,3-ブチレンジグリコール	6.0
エチルアルコール	4.0
水酸化カリウム	0.1
グリセリン	1.0
流動パラフィン	1.0
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	2.0
ワセリン	0.5
ソルビタンセスキオレート	1.0
イソプロピルミリスレート	3.0
POE(20)オレイルエーテル	1.0
メチルパラベン	0.2
多孔性球状セルロース粉末	0.2
本発明品(試料番号3)	0.3
エデト酸 2 ナトリウム	0.2
香料	適量
精製水	残量

10

20

表 3 1 の精製水に本発明品を溶解した後、エデト酸 2 ナトリウム、1,3 ブチレンジグリコール、エタノール、水酸化カリウム、グリセリンを加熱し水相とする。次に、イソプロピルミリスレート、流動パラフィン、ワセリン、ソルビタンセスキオレート、POE(20)オレイルエーテル、多孔性球状セルロース粉末、メチルパラベン、香料を加熱攪拌溶解し油相とする。水相中に油相を混合しながら添加し、メーキャップローションを製造する。

【 0 1 3 1 】

【表 3 2】

## 配合例 1 4 ファンデーション

配合成分	配合量(%)
デカメチルシクロヘンタシロキサン	10.0
ジメチルポリシロキサン	5.0
グリセリン	15.0
グリセリントリオクタネート	5.0
L-グルタミン酸ナトリウム	2.0
ナイロンパウダー	10.0
シリコン処理タルク	1.0
シリコン処理セリサイト	7.4
シリコン処理酸化チタン	8.0
シリコン処理酸化亜鉛	2.0
シリコン処理酸化鉄(黄)	1.0
シリコン処理酸化鉄(赤)	0.4
シリコン処理酸化鉄(黒)	0.2
POE(4)ステルエーテル	1.0
本発明品(試料番号3)	0.5
メチルパラベン	0.2
酸化防止剤	0.1
香料	適量
精製水	残量

10

20

常法に基づき、ファンデーションを製造する。

【0132】

【表 3 3】

## 配合例 1 5 入浴剤

配合成分	配合量(%)
プロピレングリコール	20.0
水素添加ホホバオイル	2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	2.5
メチルパラベン	0.1
ブチルパラベン	0.05
本発明品(試料番号5)	0.4
BHT	0.05
エデト酸2ナトリウム	0.05
香料	適量
蒸留水	残量

30

40

常法に基づき、入浴剤を製造する。

【0133】

## 配合例 1 6 ~ 1 9

以下に、本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖のケラチンに対するコンディショニング効果を利用する他の適用例として、塗布型の毛髪処理組成物への配合例を示す。

【表 3 4】

## 配合例 1 6 ヘアジェル

配合成分	配合量 (%)
本発明品 (試料番号 6)	2.0
グリセリン	5.0
エタノール	10.0
アミセーフ LMA-60 (味の素社製)	1.5
ユカフォーマー AM-75301	1.0
ポリオキシプロピレン(14)ジグリセリルエーテル	1.0
ポリオキシエチレン(30)イソステアリルエーテル	0.5
ポリオキシエチレンオクチルトデシルエーテル	1.0
トリエタノールアミン (pH6.5 に調整)	適量
香料、キレート剤	適量
精製水	残量

10

本発明品とグリセリンに一部の精製水を加え 70 で加熱溶解した。他の成分を残部の精製水に溶解し、攪拌しながら添加した。

【 0 1 3 4 】

【表 3 5】

20

## 配合例 1 7 ヘアムース (1)

配合成分	配合量 (%)
ジメチルホリスロキサン	5.0
ポリオキシエチレン・メチルホリスロキサン共重合体	0.3
本発明品 (試料番号 3)	2.0
イソパラフィン	5.0
ジカフリン酸ネオペンチルグリコール	5.0
エタノール	1.0
グリセリン	2.0
n-ブタン	8.0
リン酸 (pH7.0 に調整)	適量
香料	適量
精製水	残量

30

【 0 1 3 5 】

【表 3 6】

配合例 1 8 ヘアムース (2)

配合成分	配合量 (%)
ホ <sup>o</sup> リオキシエチレン・メチルホ <sup>o</sup> リシロキサン共重合体	2.0
ヒト <sup>o</sup> ロキシエチルキトサン (一丸ファルコス社製)	0.6
本発明品 (試料番号 5)	2.0
アミセーフ LMA-60 (味の素社製)	2.5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5
ホ <sup>o</sup> リオキシフ <sup>o</sup> ロビ <sup>o</sup> レン(14)ジ <sup>o</sup> グリセリルエーテル	2.0
ホ <sup>o</sup> リオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	0.5
エタノール	20.0
グ <sup>o</sup> リセリン	2.0
液化石油ガス	7.0
香料	適量
精製水	残量

10

【 0 1 3 6 】

【表 3 7】

配合例 1 9 ヘアワックス

配合成分	配合量 (%)
流動ハ <sup>o</sup> ラフィン	12.0
マイクロクリスタリンワックス	10.0
メチルホ <sup>o</sup> リシロキサン	4.0
ステアリルアルコール	2.5
フ <sup>o</sup> ロビ <sup>o</sup> レング <sup>o</sup> リコール	10.0
カルナハ <sup>o</sup> ロウ	3.0
イソステアリン酸	1.0
ステアリン酸	4.5
本発明品 (試料番号 3)	1.0
テトラ 2-エチルヘキサン酸ヘ <sup>o</sup> ンタエリスリット	2.0
ホ <sup>o</sup> リオキシエチレン硬化ヒマシ油	3.0
ホ <sup>o</sup> リオキシエチレンオレイルエーテルリン酸	2.0
自己乳化型モノステアリン酸グ <sup>o</sup> リセリン	2.0
トリエタノールアミン	1.1
ハ <sup>o</sup> ラキシ安息香酸エステル	0.2
ホ <sup>o</sup> リアクリル酸ナトリウム	0.05
精製水	残量
香料	0.1

20

30

40

【 0 1 3 7 】

本発明のカチオン変性グルコマンナン多糖は、シャンプー・リンスなど毛髪処理用組成物に配合した場合、すすぎ時のコンディショニング効果の弱さを改善すると共に、乾燥後の優れたセット性を有する良好な仕上げ感をもたらす、また皮膚化粧品組成物に配合した時の皮膚に対するつっぱり感、かさつき感を解消し、べたつき感、ぬるつき感を改善する。かつカチオン電荷量を特定範囲に調節したカチオン変性グルコマンナン多糖が、化粧品組成物の処方を含む上で耐塩性が有り、皮膚化粧品組成物に配合した時の皮膚に対する感触を改善出来、従って従来品よりもより使い心地の優れた化粧品組成物を提供することが出来る。

50



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
A 6 1 Q	5/02	(2006.01)	A 6 1 Q	5/02	
A 6 1 Q	5/06	(2006.01)	A 6 1 Q	5/06	
A 6 1 Q	5/10	(2006.01)	A 6 1 Q	5/10	
A 6 1 Q	19/10	(2006.01)	A 6 1 Q	19/10	
C 0 8 B	37/00	(2006.01)	C 0 8 B	37/00	K

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 2 8 7 8 9 7 ( J P , A )  
 特公昭 4 7 - 0 2 0 6 3 5 ( J P , B 1 )  
 特公昭 6 0 - 0 4 2 7 6 1 ( J P , B 1 )  
 特開平 0 5 - 1 1 2 4 3 7 ( J P , A )  
 特開昭 5 5 - 1 6 4 3 0 0 ( J P , A )  
 特開平 0 4 - 3 6 4 1 1 1 ( J P , A )  
 特公平 0 7 - 0 1 7 8 9 1 ( J P , B 2 )  
 特開 2 0 0 0 - 1 0 3 7 2 4 ( J P , A )  
 特開平 0 7 - 2 3 8 1 8 6 ( J P , A )  
 特開平 0 7 - 1 7 3 0 2 9 ( J P , A )  
 特許第 3 3 4 9 2 1 9 ( J P , B 2 )  
 特開平 0 1 - 1 2 8 9 1 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 0 6 4 1 0 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 3 2 7 6 0 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 4 - 1 4 9 5 7 3 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 9 9 2 5 9 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 9 9 2 5 8 ( W O , A 1 )  
 特開平 0 6 - 0 0 1 8 0 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 0 5 8 9 3 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 0 2 9 9 6 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 1 4 5 7 2 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 0 0 9 0 9 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 0 3 9 4 7 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 0 9 7 0 1 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 0 6 3 4 4 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 0 6 3 4 7 9 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 3 2 5 5 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 0 6 - 1 1 7 9 2 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 1 3 1 8 6 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 1 5 1 8 7 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 1 6 9 4 1 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 2 4 1 0 8 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 2 4 1 3 3 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 2 4 9 1 9 4 ( J P , A )  
 特許第 4 7 8 3 0 6 0 ( J P , B 2 )  
 特許第 4 7 8 3 0 6 4 ( J P , B 2 )  
 特開 2 0 0 7 - 0 9 9 7 8 5 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 0 8 B 3 7 /  
 A 6 1 K 8 /