

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6615547号
(P6615547)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int. Cl.		F I
A 6 1 K	8/55	(2006.01)
A 6 1 K	8/37	(2006.01)
A 6 1 K	8/86	(2006.01)
A 6 1 K	8/41	(2006.01)
A 6 1 Q	5/10	(2006.01)

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-183107 (P2015-183107)
 (22) 出願日 平成27年9月16日 (2015. 9. 16)
 (65) 公開番号 特開2017-57164 (P2017-57164A)
 (43) 公開日 平成29年3月23日 (2017. 3. 23)
 審査請求日 平成30年6月26日 (2018. 6. 26)

(73) 特許権者 500315884
 株式会社ナンバーズリー
 兵庫県神戸市中央区港島南町七丁目1番2
 7
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 中西 京介
 兵庫県神戸市中央区港島南町7丁目1番2
 7 株式会社ナンバーズリー内
 審査官 松本 直子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化染毛用第1剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) 界面活性剤；
 - (B) 炭素原子数8～30の脂肪族アルコールのリン酸ジエステル；
 - (C) ピバリン酸イソデシル；
- を含有する、酸化染毛用第1剤。

【請求項2】

前記脂肪族アルコールの炭素原子数が14～18である、請求項1に記載の酸化染毛用第1剤。

【請求項3】

前記リン酸ジエステル(B)の含有量が、前記酸化染毛用第1剤100質量%に対して0.01～5質量%である、請求項1又は2に記載の酸化染毛用第1剤。

【請求項4】

前記界面活性剤(A)が、非イオン性界面活性剤、及びカチオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤。

【請求項5】

前記界面活性剤(A)が、非イオン性界面活性剤、及びカチオン性界面活性剤である、請求項1～4のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤。

【請求項6】

白髪染め用である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸化染毛用第 1 剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸化染毛用第 1 剤、及び酸化染毛用第 2 剤を含む、酸化染毛剤キット。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸化染毛用第 1 剤、及び酸化染毛用第 2 剤を毛髪に塗布することを含む、染毛方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化染毛用第 1 剤、並びにこれを用いた酸化染毛剤キット及び染毛方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、ヘアカラーリングは広く普及しており、その目的等に応じた様々な原理に基づくヘアカラーリング剤が市販されている。中でも、酸化染毛剤は、染色性が良好であり、且つその持続性も高いことから、広く用いられている。

【0003】

酸化染毛剤は、酸化染料及びアルカリ剤を含有する第 1 剤と、酸化剤を含有する第 2 剤とからなり、使用時にこれらを混合することによって用いられる。これを、毛髪に塗布すると、アルカリ剤が、毛髪を膨張させて、酸化染料の浸透性を高めるとともに、酸化剤（通常、過酸化水素）と反応することにより酸化染料の発色及び毛髪中のメラニンの分解を引き起こし、毛髪が染色される。

【0004】

ただ、酸化染毛剤による染毛は、一般に、毛髪のキューティクルの荒れを引き起こし、これにより毛髪の感触（くし通り）の悪化を引き起こしてしまう。特に、染毛対象が白髪の場合、新たに伸びてくる白い部分と、染色された黒い部分との差が目立つので、頻りに染毛する必要があることから、この問題がより一層顕著となる。

【0005】

また、一般的に、白髪は疎水性の性質を有しており、このため酸化染料が浸透し難く、染まり難いといわれている。

【0006】

これらの問題を解決を図るべく、特許文献 1 では、特定の界面活性剤と特定のエステルとが組み合わせて配合された酸化染毛用第 1 剤が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2009 - 161492 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、白髪であってもより濃く（すなわち色差の L 値がより低くなるように）染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響（例えばキューティクルの荒れや、これがさらに進行することによるキューティクルの剥離等）がより低減された酸化染毛用第 1 剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、鋭意研究した結果、酸化染毛用第 1 剤に、界面活性剤、炭素原子数 8 ~ 30 の脂肪族アルコールのリン酸ジエステル、及び特定の脂肪酸エステルを組み合わせることで、上記課題を解決できることを見出した。本発明はこの知見に基づ

10

20

30

40

50

いてさらに研究を重ねた結果、完成されたものである。即ち、本発明は、下記の態様を包含する。

【0010】

項1. (A)界面活性剤；(B)炭素原子数8～30の脂肪族アルコールのリン酸ジエステル；(C)ピバリン酸イソデシル、パルミチン酸イソプロピル、及びミリスチン酸オクチルドデシルからなる群より選択される少なくとも1種の脂肪酸エステル；を含有する、酸化染毛用第1剤。

項2. 前記脂肪族アルコールの炭素原子数が14～18である、項1に記載の酸化染毛用第1剤。

項3. 前記リン酸ジエステル(B)の含有量が、前記酸化染毛用第1剤100質量%に対して0.01～5質量%である、項1又は2に記載の酸化染毛用第1剤。

項4. 前記脂肪酸エステル(C)がピバリン酸イソデシルである、項1～3のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤。

項5. 前記界面活性剤(A)が、非イオン性界面活性剤、及びカチオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種である、項1～4のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤。

項6. 前記界面活性剤(A)が、非イオン性界面活性剤、及びカチオン性界面活性剤である、項1～5のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤。

項7. 白髪染め用である、項1～6のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤。

項8. 項1～7のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤、及び酸化染毛用第2剤を含む、酸化染毛剤キット。

項9. 項1～7のいずれかに記載の酸化染毛用第1剤、及び酸化染毛用第2剤を毛髪に塗布することを含む、染毛方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の酸化染毛用第1剤を用いることにより、白髪であってもより濃く(すなわち色差のL値がより低くなるように)染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響(例えばキューティクルの荒れや、これがさらに進行することによるキューティクルの剥離等)をより低減することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明において、「酸化染毛用第1剤」とは、酸化染料及びアルカリ剤を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤とを含み、使用時に第1剤と第2剤とを混合して用いる酸化染毛剤キットの内の、第1剤の方を指す。

【0013】

1. 酸化染毛用第1剤

本発明は、(A)界面活性剤；(B)炭素原子数8～30の脂肪族アルコールのリン酸ジエステル(本明細書において、単に「リン酸ジエステル」と表記することもある。)；(C)ピバリン酸イソデシル、パルミチン酸イソプロピル、及びミリスチン酸オクチルドデシルからなる群より選択される少なくとも1種の脂肪酸エステル(本明細書において、単に「脂肪酸エステル」と表記することもある。)；を含有する、酸化染毛用第1剤(本明細書において、「本発明の酸化染毛用第1剤」と示すこともある。)に関する。以下、これについて説明する。

【0014】

界面活性剤(A)としては、酸化染毛用第1剤に採用し得る界面活性剤である限り特に限定されず、公知のものを広く採用することができる。界面活性剤(A)としては、例えば非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。これらの中でも、白髪であってもより濃く染色することができるという観点から、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が好ましく、非イオン性界面活性剤がより好ましい。また、毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点から

10

20

30

40

50

は、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等が好ましく、カチオン性界面活性剤がより好ましい。したがって、白髪であってもより濃く染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点からは、非イオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤を組み合わせる用いることが好ましい。また、本発明の効果をより効果的に発揮できるという観点から、本発明の酸化染毛用第1剤は、界面活性剤として、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、及びアニオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種のみを含むことが好ましく、非イオン性界面活性剤、及びカチオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種のみを含むことがより好ましく、非イオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤のみを含むことがさらに好ましい。

【0015】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、親水性のポリオキシエチレンアルキルエーテル〔POE(21)ラウリルエーテル、POE(7)セチルエーテル、POE(10)セチルエーテル、POE(15)セチルエーテル、POE(20)セチルエーテル、POE(23)セチルエーテル、POE(25)セチルエーテル、POE(30)セチルエーテル、POE(40)セチルエーテル、POE(20)ステアリルエーテル、POE(7)オレイルエーテル、POE(10)オレイルエーテル、POE(15)オレイルエーテル、POE(10)ベヘニルエーテル、POE(20)ベヘニルエーテル、POE(30)ベヘニルエーテル〕、プロピレングリコール脂肪酸エステル(モノステアリン酸プロピレングリコールなど)、グリセリン脂肪酸エステル(ミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリルなど)、親油性のポリグリセリン脂肪酸エステル(モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸ジグリセリル、ジオレイン酸ポリグリセリル、モノイソステアリン酸ジグリセリル、モノステアリン酸テトラグリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリルなど)、ソルビタン脂肪酸エステル(モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタンなど)、親油性のポリオキシエチレンヒマシ油〔POE(10)ヒマシ油、POE(10)硬化ヒマシ油など〕、親油性のポリオキシエチレンアルキルエーテル〔POE(2)セチルエーテル、POE(2)ステアリルエーテル、POE(4)ステアリルエーテル、POE(2)オレイルエーテル、POE(5)ベヘニルエーテル〕、親油性のポリエチレングリコール脂肪酸エステル〔モノステアリン酸ポリエチレングリコール(2E.O.)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール(4E.O.)、モノオレイン酸ポリエチレングリコール(2E.O.)、モノオレイン酸ポリエチレングリコール(6E.O.)、ステアリン酸ジエチレングリコールなど〕などの親油性の非イオン性界面活性剤；親水性のポリグリセリン脂肪酸エステル(モノラウリン酸ヘキサグリセリル、モノミリスチン酸ヘキサグリセリル、モノステアリン酸ヘキサグリセリル、モノオレイン酸ヘキサグリセリル、モノラウリン酸デカグリセリル、モノミリスチン酸デカグリセリル、モノイソステアリン酸デカグリセリル、モノオレイン酸デカグリセリル、モノリノール酸デカグリセリル、ジステアリン酸デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリルなど)、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル〔モノステアリン酸POE(15)グリセリル、モノオレイン酸POE(15)グリセリルなど〕、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル〔モノヤシ油脂肪酸POE(20)ソルビタン、モノパルミチン酸POE(20)ソルビタン、モノステアリン酸POE(20)ソルビタン、モノイソステアリン酸POE(20)ソルビタン、モノオレイン酸POE(20)ソルビタンなど〕、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル〔モノラウリン酸POE(6)ソルビット、ヘキサステアリン酸POE(6)ソルビット、テトラステアリン酸POE(60)ソルビット、テトラオレイン酸POE(6)ソルビット、テトラオレイン酸POE(30)ソルビットなど〕、ポリオキシエチレンラノリン〔POEラノリン、POE(5)ラノリンアルコール、POE(10)ラノリンアルコール、POE(20)ラノリンアルコール、POE(40)ラノリンアルコール〕、親水性のポリオキシエチレンヒマシ油〔POE(20)ヒマシ油、POE(20)硬化ヒマシ油、POE(30)硬化ヒマシ油など〕、ポ

10

20

30

40

50

リオキシエチレンステロール [P O E (1 0) フィトステロール、 P O E (2 0) フィトステロール、 P O E (3 0) フィトステロールなど]、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル [P O E (2 0) P O P (4) セチルエーテル]、親水性のポリエチレングリコール脂肪酸エステル [モノラウリン酸ポリエチレングリコール (1 0 E . O .)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール (1 0 E . O .)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール (2 5 E . O .)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール (4 0 E . O .)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール (4 5 E . O .)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール (5 5 E . O .)、モノオレイン酸ポリエチレングリコール (1 0 E . O .)] などの親水性非イオン性界面活性剤；が挙げられる。なお、前記の各非イオン性界面活性剤において、「 P O E 」はポリオキシエチレンの意味であり、その後の括弧内の数値は、酸化エチレンの付加モル数を意味している。また、「 n E . O . 」も、 n の値が酸化エチレンの付加モル数を意味している。これらの中でも、白髪であってもより濃く染色することができるという観点から、親水性のポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましく、親水性のポリオキシエチレン (酸化エチレンの付加モル数： 1 0 ~ 4 0、好ましくは 1 5 ~ 3 5、より好ましくは 2 0 ~ 3 0) アルキル (炭素原子数： 1 0 ~ 2 5、好ましくは 1 2 ~ 2 0、より好ましくは 1 4 ~ 1 8) エーテルがより好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル 4 級アンモニウム塩 [塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、臭化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジセチルジメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ミリスチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなど]、脂肪酸アミドアミン塩 (ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミドなど) などが挙げられる。これらの中でも、毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点からは、アルキル 4 級アンモニウム塩が好ましく、塩化アルキルトリメチルアンモニウムがより好ましく、塩化アルキル (炭素原子数： 1 5 ~ 3 0、好ましくは 1 8 ~ 2 6、より好ましくは 2 0 ~ 2 4) トリメチルアンモニウムがさらに好ましい。

20

30

【 0 0 1 7 】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩 (ヤシ油脂肪酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸のカリウム塩、ナトリウム塩、イソプロパノールアミン塩など)、アルキルエーテルカルボン酸塩 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸カリウム、ラウリルエーテル酢酸ナトリウムなど)、アシル乳酸塩 (ステアロイル乳酸ナトリウム、イソステアロイル乳酸ナトリウムなど)、N - アシルサルコシン塩 (ヤシ油脂肪酸サルコシン、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ラウロイルサルコシン、ラウロイルサルコシナトリウムなど)、N - アシルグルタミン酸塩 (ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸カリウム、ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタミン酸、ラウロイルグルタミン酸カリウム、ラウロイルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタミン酸、ラウロイルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタミン酸カリウム、ステアロイルグルタミン酸、ステアロイルグルタミン酸ナトリウム、ステアロイルグルタミン酸カリウム、N - アシル - L - グルタミン酸ナトリウム、N - ラウロイル - L - グルタミン酸ナトリウムなど)、N - アシルメチルアラニン塩 (ヤシ油脂肪酸メチルアラニン、ヤシ油脂肪酸メチルアラニンナトリウム、ラウロイルメチルアラニン、ラウロイルメチルアラニンナトリウム、ミリストイルメチルアラニン、ミリストイルメチルアラニンナトリウムなど)、N - アシルメチルタウリン塩 (ヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウムマグネシウム、ラウロイルメチルタウリンナトリウム、ミリストイルメチルタウリンナトリウムなど)、アルカンスル

40

50

フォン酸塩（アルカンスルホン酸ナトリウムなど）、アルキルスルホコハク酸塩〔スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウムなど〕、アシルイセチオン酸塩（ヤシ油脂肪酸エチルエステルスルホン酸ナトリウムなど）、アルキル硫酸エステル塩（アルキル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸マグネシウムなど）、アルキルエーテル硫酸エステル塩（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムなど）、モノアルキルリン酸エステル塩（ラウリルリン酸、ラウリルリン酸ナトリウムなど）、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩（ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウムなど）などが挙げられる。これらの中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムが好ましく、ポリオキシエチレン（酸化エチレンの付加モル数：2～6、好ましくは2～4）アルキル（炭素原子数：5～20、好ましくは8～16、より好ましくは10～14）エーテル硫酸ナトリウムがより好ましい。

【0018】

両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤が挙げられる。アミノ酸型両性界面活性剤の具体例としては、例えば、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ウンデシルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-N'-カルボキシエチル-N'-ヒドロキシエチレンジアミンナトリウム、N-ヤシ油脂肪酸アシル-N'-カルボキシエトキシエチル-N'-カルボキシエチルエチレンジアミン二ナトリウム、N-ヤシ油脂肪酸アシル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミン二ナトリウム、ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウムなどのグリシン型両性界面活性剤；ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノジプロピオン酸ナトリウムなどのアミノプロピオン酸型両性界面活性剤；などが挙げられる。また、ベタイン型両性界面活性剤の具体例としては、例えば、ヤシ油アルキルベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルベタインナトリウム、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、パーム油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタインなどのアミノ酢酸ベタイン型両性界面活性剤；ラウリルヒドロキシルホベタインなどのスルホベタイン型両性界面活性剤；などが挙げられる。

【0019】

界面活性剤（A）は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0020】

界面活性剤（A）の含有量は、本発明の効果をより確実に発揮できるという観点から、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば0.1～10質量%、好ましくは0.5～8質量%、より好ましくは2～8質量%、さらに好ましくは4～7質量%である。より具体的な態様として、非イオン性界面活性剤の含有量は、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば2～10質量%、好ましくは3～8質量%、より好ましくは4～6質量%であり、カチオン性界面活性剤の含有量は、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば0.1～3質量%、好ましくは0.3～2質量%、より好ましくは0.7～1.5質量%であり、アニオン性界面活性剤の含有量は、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば0.5～5質量%、好ましくは1～4質量%、より好ましくは1.5～3質量%である。

【0021】

リン酸ジエステル（B）は、炭素原子数8～30の脂肪族アルコール2分子とリン酸と

10

20

30

40

50

のジエステルである限り特に限定されない。

【0022】

脂肪族アルコールの炭素原子数は、白髪であってもより濃く染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点から、好ましくは10～25、より好ましくは12～22、さらに好ましくは14～20、よりさらに好ましくは14～18である。

【0023】

脂肪族アルコールは、直鎖状又は分枝状であってもよいが、白髪であってもより濃く染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点から、好ましくは直鎖状である。

10

【0024】

脂肪族アルコールは、飽和脂肪族アルコール又は不飽和脂肪族アルコールであってもよいが、白髪であってもより濃く染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点から、好ましくは飽和脂肪族アルコールである。

【0025】

脂肪族アルコールとして、具体的には、例えばラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、リノリルアルコール等が挙げられる。

【0026】

リン酸ジエステル(B)は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

20

【0027】

リン酸ジエステル(B)の含有量は、特に限定されることはないが、白髪であってもより濃く染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点から、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.01～3質量%、さらに好ましくは0.05～1質量%、よりさらに好ましくは0.1～0.5質量%、特に好ましくは0.15～0.3質量%である。

【0028】

脂肪酸エステル(C)は、ピバリン酸イソデシル(ネオペンタン酸イソデシル)、パルミチン酸イソプロピル、及びミリスチン酸オクチルドデシルからなる群より選択される少なくとも1種の脂肪酸エステルである限り特に限定されない。

30

【0029】

脂肪酸エステル(C)としては、白髪であってもより濃く染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響をより低減できるという観点から、ピバリン酸イソデシル、ミリスチン酸オクチルドデシルが好ましく、ピバリン酸イソデシルがより好ましい。

【0030】

脂肪酸エステル(C)は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0031】

脂肪酸エステル(C)の含有量は、本発明の効果をより確実に発揮できるという観点から、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば0.1～8質量%、好ましくは0.5～5質量%、より好ましくは1～3質量%、よりさらに好ましくは1.5～3質量%である。

40

【0032】

本発明の効果をより効果的に発揮できるという観点から、本発明の酸化染毛用第1剤は、エステルとして、上記リン酸ジエステル(B)及び上記脂肪酸エステル(C)のみを含むことが好ましい。

【0033】

本発明の酸化染毛用第1剤は、上記した界面活性剤(A)、リン酸ジエステル(B)、

50

及び脂肪酸エステル (C) の他に、通常、酸化染料 (D) 及びアルカリ剤 (E) を含有する。

【 0 0 3 4 】

酸化染料 (D) には、単独での重合により発色する染料中間体、またはカップラーと組み合わせた上で重合により発色する染料中間体と前記カップラーとの組み合わせが挙げられる。染料中間体としては、酸化染毛用第 1 剤に配合され得るものであれば特に制限はないが、例えば、塩酸トルエン - 2 , 5 - ジアミン、塩酸パラフェニレンジアミン、オルトアミノフェノール、p - フェニレンジアミン、トルエン - 2 , 5 - ジアミン、トルエン - 3 , 4 - ジアミン、o - アミノフェノール、p - アミノフェノール、p - メチルアミノフェノール、硫酸オルトアミノフェノール、硫酸オルトクロルパラフェニレンジアミン、硫酸 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルアミン、硫酸トルエン - 2 , 5 - ジアミン、硫酸パラアミノフェノール、硫酸パラフェニレンジアミン、硫酸パラメチルアミノフェノール等が挙げられる。

10

【 0 0 3 5 】

また、必要に応じて染料中間体と組み合わせられるカップラーとしては、例えば、塩酸 2 , 4 - ジアミノフェノキシエタノール、m - フェニレンジアミン、2 , 6 - ジアミノピリジン、5 - アミノオルトクレゾール、m - アミノフェノール、- ナフトール、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、3 , 3 ' - イミノジフェノール、塩酸 2 , 4 - ジアミノフェノール、塩酸メタフェニレンジアミン、1 , 5 - ジヒドロキシナフタレン、5 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - 2 - メチルフェノール、硫酸 5 - アミノオルトクレゾール、硫酸 2 , 4 - ジアミノフェノール、硫酸メタアミノフェノール、硫酸メタフェニレンジアミン等が挙げられる。

20

【 0 0 3 6 】

酸化染料 (D) の含有量は、所望の色調に応じて、適宜選択することができる。該含有量は、酸化染毛用第 1 剤 1 0 0 質量 % に対して、例えば 0 . 0 1 ~ 5 質量 % 、好ましくは 0 . 0 2 ~ 3 質量 % 、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 質量 % である。

【 0 0 3 7 】

アルカリ剤 (E) としては、酸化染毛用第 1 剤に配合され得るものであれば特に制限はないが、例えば、アンモニア水 (例えば、濃度 2 5 ~ 2 8 %) 、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが挙げられる。

30

【 0 0 3 8 】

アルカリ剤 (E) の含有量は、毛髪を膨張させて、染料の浸透性を高め、さらに過酸化水素の分解を促すことができる程度の含有量であれば、特に限定されない。該含有量は、アルカリ剤 (E) として濃度 2 5 % のアンモニア水を用いる場合であれば、酸化染毛用第 1 剤 1 0 0 質量 % に対して、例えば 0 . 0 1 ~ 2 0 質量 % 、好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 質量 % 、より好ましくは 1 ~ 1 0 質量 % 、より好ましくは 3 ~ 8 質量 % である。

【 0 0 3 9 】

本発明の酸化染毛用第 1 剤の剤形としては、特に限定されず、公知の種々の剤形、例えばクリーム状、透明ジェル状、半透明ジェル状、乳液状、液状、泡状等の剤形を採用することができる。

40

【 0 0 4 0 】

本発明の酸化染毛用第 1 剤の pH は、通常 pH 6 ~ 1 1 に調整される。

【 0 0 4 1 】

本発明の酸化染毛用第 1 剤は、上記した成分以外にも、剤形等により必要に応じて、溶媒、上記リン酸ジエステル (B) 及び脂肪酸エステル (C) 以外の油性成分、直接染料、酸化染料の安定化剤、乳化状態の安定化剤、pH 調整剤、動植物エキス、水溶性高分子、アミノ酸及びその誘導体、タンパク質及びその誘導体、ビタミン剤、紫外線防御剤、酸化防止剤、金属イオン封鎖剤、香料等、酸化染毛用第 1 剤に配合し得る公知の成分を含むことができる。これらの中でも、本発明の効果をより確実に発揮できるという観点から、本発明の酸化染毛用第 1 剤は、さらに上記リン酸ジエステル (B) 及び脂肪酸エステル (C

50

)以外の油性成分を含むことが好ましい。

【0042】

溶媒は、特に限定されないが、通常、水である。溶媒の含有量は、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば20～90質量%である。

【0043】

油性成分としては、特に限定されないが、例えば植物油、動物油、ロウ、石油系炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、シリコンが挙げられる。これらの中でも、本発明の効果をより確実に発揮できるという観点から、高級アルコールが好ましい。

【0044】

植物油としては、例えば、アボカド油、アーモンド油、オリーブ油、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、大豆油、トウモロコシ油、ナタネ油、パーム油、ヒマシ油、グレープシード油、ヤシ油、硬化油などが挙げられる。

10

【0045】

動物油としては、例えば、エミュー油、馬油、ミンク油などが挙げられる。ロウとしては、例えば、ホホバ油、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、コメヌカロウ、ラノリン、セラックなどが挙げられる。

【0046】

石油系炭化水素としては、例えば、軽質イソパラフィン、軽質流動イソパラフィン、スクワラン、パラフィン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックスなどが挙げられる。

20

【0047】

高級脂肪酸としては、例えば、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、オレイン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸などが挙げられる。

【0048】

高級アルコールとしては、例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、セトステアリルアルコール等の、炭素数10～25のアルコールが挙げられる。

【0049】

シリコンとしては、例えば、ジメチルシリコン、環状シリコン、ポリエーテル変性シリコン、アミノ変性シリコン、ポリグリセリン変性シリコン、メチルフェニルシリコンなどが挙げられる。

30

【0050】

油性成分の含有量は、特に限定されず、適宜調節することができる。本発明の効果をより確実に発揮できるという観点から、油性成分の含有量は、酸化染毛用第1剤100質量%に対して、例えば2～30質量%、好ましくは5～20質量%、より好ましくは7～15質量%である。

【0051】

直接染料としては、特に制限はないが、例えば、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、塩酸ニトロパラフェニレンジアミン、パラニトロオルトフェニレンジアミン、ピクラミン酸、ピクラミン酸ナトリウム、硫酸2-アミノ-5-ニトロフェノール、硫酸ニトロパラフェニレンジアミン、硫酸パラニトロオルトフェニレンジアミン、硫酸パラニトロメタフェニレンジアミンなどが挙げられる。

40

【0052】

安定化剤としては、特に制限はないが、例えば、アスコルビン酸類、チオグリコール酸類、システイン類、メルカプト化合物、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩などが挙げられる。

【0053】

pH調整剤としては、特に制限はないが、例えば、クエン酸、リン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸などの酸；クエン酸Na、リン酸2Naなどの塩類；が挙げられる。

50

【 0 0 5 4 】

本発明の酸化染毛用第 1 剤は、白髪であってもより濃く染色することができ、かつ毛髪の感触への悪影響をより低減できるので、白髪染め用に特に適している。

【 0 0 5 5 】

2. 酸化染毛剤キット

本発明は、本発明の酸化染毛用第 1 剤、及び酸化染毛用第 2 剤を含む、酸化染毛剤キット（本明細書において、「本発明の酸化染毛剤キット」と示すこともある。）に関する。

【 0 0 5 6 】

本発明の酸化染毛用第 1 剤と組み合わせる対象である、酸化染毛用第 2 剤は、特に制限はなく、公知の成分が適宜配合された酸化染毛用第 2 剤を採用することができる。

10

【 0 0 5 7 】

酸化染毛用第 2 剤は、通常、酸化剤、油性成分、界面活性剤、酸化剤の安定化剤、溶媒等を含む。

【 0 0 5 8 】

酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酸化尿素、過酸化メラミン、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化マグネシウム、過酸化バリウム、過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム、硫酸塩の過酸化水素付加物、リン酸塩の過酸化水素付加物、ピロリン酸塩の過酸化水素付加物などが挙げられる。これらの酸化剤は単独で配合してもよいし、2 種以上を組み合わせてもよい。これらの酸化剤の中でも、毛髪に対するブリーチ力が優れている点で過酸化水素が好ましい。

20

【 0 0 5 9 】

油性成分、界面活性剤、酸化剤の安定化剤、溶媒等のその他の成分としては、上記「1. 酸化染毛用第 1 剤」で例示したもの、或いは公知の成分を採用することができる。

【 0 0 6 0 】

本発明の酸化染毛剤キットにおいては、本発明の酸化染毛用第 1 剤と、酸化染毛用第 2 剤とが、それぞれ別々の容器に収容されている。

【 0 0 6 1 】

3. 染毛方法

本発明は、本発明の酸化染毛用第 1 剤、及び酸化染毛用第 2 剤を毛髪に塗布することを含む、染毛方法（本明細書において、「本発明の染毛方法」と示す場合もある。）に関する。

30

【 0 0 6 2 】

塗布の態様は、本発明の酸化染毛用第 1 剤、及び酸化染毛用第 2 剤が、毛髪上で、混合された状態となるような態様である限り特に限定されない。例えば、本発明の酸化染毛用第 1 剤、及び酸化染毛用第 2 剤を混合してから毛髪に塗布する態様や、本発明の酸化染毛用第 1 剤を毛髪に塗布し、その後、酸化染毛用第 2 剤を毛髪に塗布する態様が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

染毛用第 1 剤組成物と染毛用第 2 剤組成物との混合比としては、希望する明るさや色味によって調節すればよいが、例えば、質量比で、1 : 1 ~ 1 : 10 程度とすることができる。

40

【 0 0 6 4 】

塗布後は、通常、酸化染毛に必要な反応が十分に起こるように、一定時間（例えば 15 ~ 60 分間）放置する。その後、余分な成分をシャンプー等を用いた洗髪により洗い流し、乾燥することが望ましい。

【実施例】

【 0 0 6 5 】

以下に、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

50

【0066】

(1) 酸化染毛用第1剤の調製

後述の表1～3に示す配合に従い酸化染毛用第1剤を調製した。実施例1の調製手順は次のとおりである。まず、精製水に塩化アルキルトリメチルアンモニウムを添加し、撪拌しながら加温溶解し、その後、パラフェニレンジアミン、レゾルシン、アスコルビン酸Naを加え80℃に保持した(これを水相溶液とする)。一方で、POE(25)セチルエーテル、リン酸ジセチル、ピバリン酸イソデシル、セタノールを混合し、撪拌しながら加温溶解し、80℃に保持した(これを油相溶液とする)。次に、水相溶液を撪拌しながら油相溶液を加えた。油相溶液を加えた後、撪拌しながら自然冷却し、35℃まで冷却された時点で、アンモニア水(25%水溶液)を加えた。さらに撪拌しながら自然冷却し、室温まで冷却された時点で撪拌を止め、得られた組成物を酸化染毛用第1剤の各実施例とした。他の実施例についてもこれに準じた方法で調製した。なお、表1～3中、成分に関する数値は、酸化染毛用第1剤100質量%に対する、その成分の質量%を示し、「計100とする」とは、精製水以外の各成分の合計量に、精製水の量を加えて100質量%となるようにしたことを示す。

10

【0067】

(2) 酸化染毛用第2剤の調製

後述の表4に示す配合に従い酸化染毛用第2剤を調製した。調製手順は次のとおりである。まず、精製水に塩化アルキルトリメチルアンモニウムを添加し、撪拌しながら加温溶解し、80℃に保持した(これを水相溶液とする)。一方で、セトステアリルアルコール、POE(25)セチルエーテル、及び流動パラフィンを混合し、撪拌しながら加温溶解し、80℃に保持した(これを油相溶液とする)。次に、水相溶液を撪拌しながら油相溶液を加えた。油相溶液を加えた後、撪拌しながら自然冷却し、40℃まで冷却された時点でヒドロキシエタンジホスホン酸液(60%水溶液)、過酸化水素水(35%水溶液)を加えた。さらに撪拌しながら自然冷却し、室温まで冷却された時点で撪拌を止め、得られた組成物を酸化染毛用第2剤の製造例とした。なお、表4中、成分に関する数値は、酸化染毛用第2剤100質量%に対する、その成分の質量%を示し、「計100とする」とは、精製水以外の各成分の合計量に、精製水の量を加えて100質量%となるようにしたことを示す。

20

【0068】

(3) シャンプー組成物の調製

後述の表5に示す配合に従いシャンプー組成物を調製した。調製手順は次のとおりである。まず、精製水にポリオキシエチレンアルキル(12,13)エーテル硫酸ナトリウム(3E.O.)、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン液、ココミドメチルMEAを添加し、撪拌しながら加温溶解し、80℃に保持した。撪拌しながら自然冷却し、40℃まで冷却された時点で、クエン酸、メチルイソチアゾリノンを加えた。さらに撪拌しながら自然冷却し、室温まで冷却された時点で撪拌を止め、得られた組成物をシャンプー組成物の製造例とした。なお、表5中、成分に関する数値は、シャンプー組成物100質量%に対する、その成分の質量%を示し、「計100とする」とは、精製水以外の各成分の合計量に、精製水の量を加えて100質量%となるようにしたことを示す。

30

40

【0069】

(4) 染毛処理

上記「(1) 酸化染毛用第1剤の調製」で調製した酸化染毛用第1剤5gと、上記「(2) 酸化染毛用第2剤の調製」で調製した酸化染毛用第2剤5gとを、均一になるまで混ぜ合わせた。得られた混合物を付着させたハケを、1gの白髪(マタイジャパン製、Shigle Tuft(人毛白))の扇状に広げた毛束の表と裏に塗布し、30℃で30分間放置することにより染毛を行った。その後、毛束を水洗し、水洗後の毛束を、上記「(3) シャンプー組成物の調製」で調製したシャンプー組成物を用いて1回洗浄し、乾燥した。

【0070】

(5) 色差測定

50

上記「(4) 染毛処理」で処理された毛束の色差を、日本電色工業株式会社製 分光式色彩計「SE-2000」で測定した。測定されたL値を表1～3に示す。このL値が小さいほど、毛束が濃く染まっている(すなわち染色性が良好である)ことを示す。結果を表1～3に示す。

【0071】

(6) 染色性の評価

上記「(4) 染毛処理」で処理された毛束の染まり具合(濃さ)について、専門のパネラー5名により官能評価を行った。評価は、5段階(5点：非常に良い、4点：良い、3点：普通、2点：悪い、1点：非常に悪い)で行い、各パネラーの点数を合計して、以下の基準によってランク付けをした。および の評価のものが製品として合格である。結果を表1～3に示す。

10

< 基準 >

- ：点数の合計が20点以上
- ：点数の合計が15点以上20点未満
- ：点数の合計が10点以上15点未満
- ×：点数の合計が10点未満。

【0072】

(7) 感触の評価

上記「(4) 染毛処理」で処理された毛束に手ぐしを通した際の感触について、専門のパネラー5名により官能評価を行った。評価は、5段階(5点：まったく引っかかりを確認できない、4点：引っかかりを確認できない、3点：引っかかりを確認できるかどうかともいえない、2点：引っかかりを確認できる、1点：はっきりと引っかかりを確認できる)で行い、各パネラーの点数を合計して、以下の基準によってランク付けをした。および の評価のものが製品として合格である。結果を表1～3に示す。

20

< 基準 >

- ：点数の合計が20点以上
- ：点数の合計が15点以上20点未満、
- ：点数の合計が10点以上15点未満
- ×：点数の合計が10点未満。

【0073】

30

【表1】

表1	成分名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
A 成分	POE(25)セチルエーテル	5.00	5.00	5.00	/	5.00
	塩化アルキルトリメチルアンモニウム	1.00	/	/	1.00	/
	POE(3)ラウリル硫酸ナトリウム	/	/	/	/	2.00
B 成分	リン酸ジセチル	0.20	0.02	2.00	0.20	0.20
C 成分	ピバリン酸イソデシル	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	パルミチン酸イソプロピル	/	/	/	/	/
	ミスチン酸オクチルドデシル	/	/	/	/	/
D 成分	パラフェニレンジアミン	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	レゾルシン	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
E 成分	アンモニア水(25%水溶液)	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
その他 成分	アスコルビン酸Na	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	セタノール	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	精製水	計100とする	計100とする	計100とする	計100とする	計100とする
評価	官能評価(染色性)	◎	○	◎	○	◎
	L値	27.13	31.02	27.31	30.21	28.10
	毛束の感触	◎	○	○	◎	○

10

20

【0074】

【表2】

表2	成分名	実施例6	実施例7	実施例8		
A 成分	POE(25)セチルエーテル	5.00	5.00	5.00		
	塩化アルキルトリメチルアンモニウム	1.00	1.00	1.00		
	POE(3)ラウリル硫酸ナトリウム	/	/	/		
B 成分	リン酸ジセチル	0.20	0.20	0.20		
C 成分	ピバリン酸イソデシル	/	/	0.50		
	パルミチン酸イソプロピル	2.00	/	/		
	ミスチン酸オクチルドデシル	/	2.00	/		
D 成分	パラフェニレンジアミン	0.50	0.50	0.50		
	レゾルシン	0.50	0.50	0.50		
E 成分	アンモニア水(25%水溶液)	6.00	6.00	6.00		
その他 成分	アスコルビン酸Na	0.20	0.20	0.20		
	セタノール	10.00	10.00	10.00		
	精製水	計100とする	計100とする	計100とする		
評価	官能評価(染色性)	○	○	○		
	L値	32.22	32.55	31.87		
	毛束の感触	○	◎	○		

30

40

【0075】

【表3】

表3	成分名	比較例1	比較例2	比較例3		
A 成分	POE(25)セチルエーテル	5.00	5.00	/		
	塩化アルキルトリメチルアンモニウム	1.00	1.00	/		
	POE(3)ラウリル硫酸ナトリウム	/	/	/		
B 成分	リン酸ジセチル	0.20	/	0.20		
C 成分	ピバリン酸イソデシル	/	2.00	2.00		
	パルミチン酸イソプロピル	/	/	/		
	ミリスチン酸オクチルドデシル	/	/	/		
D 成分	パラフェニレンジアミン	0.50	0.50	0.50		
	レゾルシン	0.50	0.50	0.50		
E 成分	アンモニア水(25%水溶液)	6.00	6.00	6.00		
その他 成分	アスコルビン酸Na	0.20	0.20	0.20		
	セタノール	10.00	10.00	10.00		
	精製水	計100とする	計100とする	計100とする		
評価	官能評価(染色性)	×	×	×		
	L値	40.32	35.16	37.58		
	毛束の感触	△	○	△		

10

20

【0076】

【表4】

成分名	
過酸化水素水(35%水溶液)	16.80
セトステアリルアルコール	5.00
POE(25)セチルエーテル	0.50
塩化アルキルトリメチルアンモニウム	0.40
流動パラフィン	1.00
ヒドロキシエタンジホスホン酸液(60%水溶液)	0.20
精製水	計100とする

30

【0077】

【表 5】

成分名	
ポリオキシエチレンアルキル(12, 13)エーテル硫酸ナトリウム(3E. O.)	30.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン液	10.0
ココミドメチルMEA	3.00
クエン酸	0.10
メチルイソチアゾリノン	0.01
精製水	計100とする

10

【0078】

【表 6】

	成分名	原料名	メーカー名
(1)	POE(25)セチルエーテル	NIKKOL BC-25	日光ケミカルズ株式会社
(2)	塩化アルキルトリメチルアンモニウム	リボカート'22-80	ライオン株式会社
(3)	POE(3)ラウリル硫酸ナトリウム	エマール10G	花王株式会社
(4)	リン酸ジセチル	クロダホスCS-20A-PA-(MH)	クロージャパン株式会社
(5)	ピバリン酸イソデシル	ネオライト100P	高級アルコール工業株式会社
(6)	パルミチン酸イソプロピル	NIKKOL IPP	日光ケミカルズ株式会社
(7)	ミスチン酸オクチルドデシル	ODM	高級アルコール工業株式会社
(8)	パラフェニレンジアミン	パラミン	大新化成工業株式会社
(9)	レゾルシン	片山化学工業	片山化学工業株式会社
(10)	アンモニア水(25%水溶液)	アンモニア水	大盛化工株式会社
(11)	アスコルビン酸Na	L-アスコルビン酸ナトリウム	扶桑化学工業株式会社
(12)	セタノール	コノール1668	新日本理化学株式会社
(13)	過酸化水素水(35%水溶液)	35%過酸化水素	株式会社ADEKA
(14)	セトステアリルアルコール	セタノールH	高級アルコール工業株式会社
(15)	流動パラフィン	流動パラフィン	株式会社MORESCO
(16)	ヒドロキシエタンジホスホン酸液(60%水溶液)	キレスビットD	キレスト株式会社
(17)	ポリオキシエチレンアルキル(12, 13)エーテル硫酸ナトリウム(3E. O.)	アルスコープDA-330S	東邦化学株式会社
(18)	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン液	TEGO BETAIN CKKB5 S	エボニックデグサジャパン

20

30

【0079】

【表 7】

	成分名	原料名	メーカー名
(19)	ココミドメチルMEA	アミノール C-11S	花王株式会社
(20)	クエン酸	精製クエン酸 結晶M	扶桑化学工業株式会社
(21)	メチルイソチアゾリノン	ZONEN MT-10	株式会社ケミクレア

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2013-503109(JP,A)
特開2009-161492(JP,A)
特開2001-213735(JP,A)
特開2005-306786(JP,A)
特開2004-189680(JP,A)
特開2008-143829(JP,A)
特開2008-290971(JP,A)
特開2008-156252(JP,A)
特開2005-154286(JP,A)
米国特許出願公開第2014/0166035(US,A1)
米国特許第6315989(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/00 - 8/99
A61Q 1/00 - 90/00
CAplus/REGISTRY(STN)
Mintel GNPD