

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4081687号  
(P4081687)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(51) Int.Cl. F 1  
**A 6 1 K 8/34 (2006.01)** A 6 1 K 8/34  
**A 6 1 Q 5/00 (2006.01)** A 6 1 Q 5/00

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-297252 (P2004-297252)	(73) 特許権者	000006769
(22) 出願日	平成16年10月12日(2004.10.12)		ライオン株式会社
(62) 分割の表示	特願平10-314438の分割		東京都墨田区本所1丁目3番7号
原出願日	平成10年11月5日(1998.11.5)	(74) 代理人	100079304
(65) 公開番号	特開2005-53922 (P2005-53922A)		弁理士 小島 隆司
(43) 公開日	平成17年3月3日(2005.3.3)	(74) 代理人	100114513
審査請求日	平成16年10月12日(2004.10.12)		弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	大貫 毅
			東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料及び毛髪化粧料の安定化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ベンズアルデヒド0.0001~1重量%を含有するベンジルオキシエタノールを、1重量%以上30重量%未満配合してなる毛髪化粧料であって、毛髪化粧料中のベンズアルデヒド含有量が0.000001~0.1重量%である毛髪化粧料。

【請求項2】

染毛料である請求項1記載の毛髪化粧料。

【請求項3】

さらに、色素成分0.01~2重量%を配合してなる請求項2記載の染毛料。

【請求項4】

さらに、有機酸またはその塩を配合してなる請求項2又は3記載の染毛料。

【請求項5】

ベンズアルデヒド0.0001~1重量%を含有するベンジルアルコール及び/またはベンジルオキシエタノールを、1重量%以上30重量%未満配合してなる毛髪化粧料において、毛髪化粧料中のベンズアルデヒド含有量を0.000001~0.1重量%にする、毛髪化粧料の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、嫌な臭いや皮膚刺激性がほとんどなく、更に保存安定性に優れ、染毛料、シ

シャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、ヘアフォーム、ヘアジェル等として好適に利用できる毛髪化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ベンジルアルコールやベンジルオキシエタノールは毛髪浸透剤として使用されてきた。特に染毛剤分野においては、酸性染料と毛髪浸透剤を組み合わせた染毛剤が多数報告されている（特公昭48-23911号、特公昭55-12407号公報、特開昭52-91028号、特開昭60-28913号、特開昭61-53211号公報）。

【0003】

しかし、この染毛剤においては、毛髪浸透剤として多量のベンジルアルコールやベンジルオキシエタノールが使用されているために独特の臭気があり、使用者が嫌悪感を感じる場合があった。このため、臭気を適当な香料によってマスキングをして対処していたが、完全にその臭気を改善するまでには至っていなかった。また、一部の使用者は、ベンジルアルコールやベンジルオキシエタノールによりヒリヒリやピリピリといった刺激を感じることもあった。

10

【0004】

更に、毛髪浸透剤として多量のベンジルアルコールやベンジルオキシエタノールを使用した組成では、時折、低温時において組成物が白濁したり、結晶が析出し易く、保存安定性に問題があった。

【0005】

20

従って、ベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノールを使用した毛髪化粧料においては、上記問題点の解決が望まれていた。

【0006】

【特許文献1】特公昭48-23911号公報

【特許文献2】特公昭55-12407号公報

【特許文献3】特開昭52-91028号公報

【特許文献4】特開昭60-28913号公報

【特許文献5】特開昭61-53211号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

本発明は、上記要望に応えるためになされたもので、ベンジルアルコール及び/又はベンジルオキシエタノールを含有していても嫌な臭いや皮膚刺激性がほとんどなく、良好な香気、優れた使用性を有し、しかも保存安定性に優れた毛髪化粧料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定量のベンズアルデヒドを含有するベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノールを使用することによって、上記目的を達成し得ることを見出した。

40

【0009】

即ち、本発明者は、ベンジルアルコール及びベンジルオキシエタノールの共通の合成原料を追究した結果、両成分中にもベンズアルデヒドが含有されていることがわかった。両成分の基本的な合成方法は、例えばベンズアルデヒドを水酸化ナトリウム水溶液と煮沸し、炭酸ナトリウム濃水溶液を加え、生成したベンジルアルコールを水蒸気蒸留して分離し、減圧蒸留して得るものである。更に、このベンジルアルコールにエチレンオキシドを付加させたものがベンジルオキシエタノールであり、その未反応物として、ベンズアルデヒドが残存してしまうものである。

【0010】

本発明者は、この残存するベンズアルデヒドに着目して研究を重ねた結果、ベンズアル

50

デヒド含有量が0.0001～1重量%のベンジルアルコール及び/又はベンジルオキシエタノールを使用することにより、上述したようなベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノールを配合した毛髪化粧料の問題点が満足に解決され、ベンジルアルコール及び/又はベンジルオキシエタノールを多量配合しても適度なアクセントのある香気を有し、皮膚刺激性がほとんどない上、保存安定性に優れた毛髪化粧料が得られることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0011】

従って、本発明は、

[1]. ベンズアルデヒド0.0001～1重量%を含有するベンジルオキシエタノールを、1重量%以上30重量%未満配合してなる毛髪化粧料であって、毛髪化粧料中のベンズアルデヒド含有量が0.000001～0.1重量%である毛髪化粧料、

10

[2]. 染毛料である[1]記載の毛髪化粧料、

[3]. さらに、色素成分0.01～2重量%を配合してなる[2]記載の染毛料、

[4]. さらに、有機酸またはその塩を配合してなる[2]又は[3]記載の染毛料、

[5]. ベンズアルデヒド0.0001～1重量%を含有するベンジルアルコール及び/またはベンジルオキシエタノールを、1重量%以上30重量%未満配合してなる毛髪化粧料において、毛髪化粧料中のベンズアルデヒド含有量を0.000001～0.1重量%にする、毛髪化粧料の安定化方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

20

本発明の毛髪化粧料は、ベンジルアルコール及び/又はベンジルオキシエタノールを比較的多量に含有していても嫌な臭いや皮膚刺激性がほとんどなく、良好な香気、優れた使用性を有し、しかも保存安定性に優れたもので、染毛料、シャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、ヘアフォーム、ヘアジェル等として、特に染毛料として好適に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の毛髪化粧料は、ベンズアルデヒドを特定範囲で含有するベンジルアルコール及び/又はベンジルオキシエタノールを配合する。

30

【0014】

この場合、ベンジルアルコール及びベンジルオキシエタノール中のベンズアルデヒドの含有量は、それぞれ0.0001～1重量%、好ましくは0.0001～0.5重量%、より好ましくは0.0001～0.1重量%である。ベンズアルデヒドは、元来、香料成分の1つであることから、ベンジルアルコール及びベンジルオキシエタノール中の含有量がそれぞれ上記範囲内では毛髪化粧料が非常に良好な香気となるが、含有量が上記値を超えると毛髪化粧料が嫌な香りになってしまうし、上記値より低いとベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノール由来の独特の香気がなくなり、香料としての価値を失ってしまう。また、含有量が上記値より多いと、ベンズアルデヒドは従来から刺激性が懸念されていることもあり、皮膚刺激をおこす使用者が現れてしまう。更に、ベンズアルデヒドは酸化しやすく、単体で空気中に放置しておけば、結晶化し安息香酸となるもので、ベンズアルデヒド含有量が上記値より多いと、低温で白濁したり、結晶が析出したりと毛髪化粧料の保存安定性が非常に低下する。

40

【0015】

このような特定量のベンズアルデヒドを含有するベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノールは、常法により製造することができる。ベンジルアルコールは、例えばベンズアルデヒドを水酸化ナトリウム水溶液と煮沸後、炭酸ナトリウム濃水溶液を加え、生成したベンジルアルコールを水蒸気蒸留して分離し、減圧蒸留して得ることができる。ベンジルオキシエタノールは、このベンジルアルコールにエチレンオキサイドを付加させることによって製造できる。ベンズアルデヒドは、上記反応において未反応物として残存するも

50

のであり、ベンジルアルコール及びベンジルオキシエタノール中のベンズアルデヒド含有量は、蒸留操作などにより調整することができる。

【0016】

更に、本発明においては、毛髪化粧品中のベンズアルデヒド含有量が0.000001~0.1重量%、特に0.000001~0.01重量%の範囲であることが好ましく、毛髪化粧品中のベンズアルデヒド含有量が上記値未満では上記したような満足な効果が得られない場合があり、上記値を超えるといやな香り、刺激性が生じたり、保存安定性が低下する場合がある。

【0017】

上記ベンジルアルコール及び/又はベンジルオキシエタノールの配合量は、毛髪化粧品中のベンズアルデヒド含有量が上記範囲内となるように調整することが好ましいが、毛髪化粧品全体の30重量%未満、特に1~20重量%、とりわけ5~10重量%が好ましい。配合量が上記値を超えると皮膚刺激性を示す場合がある。

【0018】

本発明の毛髪化粧品は、上記必須成分以外に必要に応じた任意成分を添加し、常法に従って調製することができる。また、その剤型は特に限定されず、用途に応じて、エマルジョン、サスペンション、ゲル、透明溶液、エアゾール等の各種剤型とすることができる。更に用途としては、毛髪化粧品一般、例えば染毛料、シャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、ヘアフォーム、ヘアジェル等に使用することができるが、特に染毛料として用いるのが好適である。

【0019】

本発明の毛髪化粧品を染毛料として用いる場合は、任意成分として酸性染料、天然色素等の色素成分を配合することができる。酸性染料としては、例えばニトロ染料、アゾ染料、ニトロソ染料、トリフェニルメタン染料、キチンサン染料、キノリン染料、アントラキノン染料、インジゴ染料等が挙げられ、具体的には、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、黄色4号、黄色6号、緑色3号、青色1号、青色2号、赤色201号、赤色227号、赤色220号、赤色230号、赤色231号、赤色232号、橙色205号、橙色207号、黄色202号、黄色203号、緑色201号、緑色204号、緑色206号、青色202号、青色203号、青色205号、かっ色201号、赤色401号、赤色602号、赤色503号、赤色504号、赤色506号、橙色402号、黄色402号、黄色403号、黄色406号、黄色407号、緑色401号、緑色402号、紫色401号、黒色401号等が用いられる。これら酸性染料のうちでは、染毛力の観点から赤色2号、赤色102号、赤色106号、黄色4号、緑色3号、青色1号、赤色201号、橙色205号、黄色203号、緑色201号、緑色204号、青色205号、黄色403号、紫色401号、黒色401号であり、その中でも、赤色106号、橙色205号、黄色403号、紫色401号、黒色401号が特に好ましい。なお、これらの酸性染料は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0020】

また、天然色素としては、例えばカロチノイド系、アントラキノン系、フラボノイド系(アントシアニン系、カルコン系、フラボン系)、ポルフィリン系、ジケトン系、ベタシアニン系、アゾフィロン系等が挙げられ、具体的には、アカネ色素、アナトー色素、パブリカ色素、クチナシ黄色色素、抽出カロチン、コチニール色素、ラック色素、赤キャベツ色素、シソ色素、紫コーン色素、エルダーベリー色素、ボイセンベリー色素、ブドウ果皮色素、ブドウ果汁色素、紫イモ色素、ベニバナ黄色素、ベニバナ赤色素、コウリャン色素、タマネギ色素、カカオ色素、サンダルウッド色素、スピルリナ青色素、クロロフィル、ウコン色素、ビーレッド、紅麹赤色素、紅麹黄色素、クチナシ青色素、クチナシ赤色素等が用いられる。これらのうちでは、染毛力の観点からアカネ色素、パブリカ色素、コチニール色素、ラック色素、コウリャン色素、タマネギ色素、カカオ色素、サンダルウッド色素、クチナシ青色素、クチナシ赤色素等が特に好ましい。なお、これらの天然色素は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0021】

上記色素成分の配合量は、毛髪化粧品全体の0.01～2重量%、特に染毛力とコスト面から0.02～1重量%が好ましい。色素成分の配合量が上記値より少ないと染毛効果が十分に発揮されない場合があり、また、上記値を超えると染毛度は良好であるが、皮膚や衣類に誤って付着したときに除去しにくい場合がある。

## 【0022】

また、本発明の毛髪化粧品は、必要に応じて、任意成分としてpH緩衝剤、界面活性剤、ヒドロキシエチルセルロースやキサンタンガム等の増粘剤、ベンズアルデヒド以外の香料、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、パール化剤、殺菌剤などを本発明の効果を妨げない範囲で添加することができる。また、毛髪の感触を向上させるためにジメチルポリシロキサン、アミノ変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン等のシリコン誘導体を配合することもできる。

10

## 【0023】

このうち、pH緩衝剤としては、pH2～7.5の範囲で緩衝作用を有する有機酸、無機酸及びその塩から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。有機酸及び無機酸としては、例えばグリコール酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、酒石酸、フマル酸、リンゴ酸、レブリン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マレイン酸、マンデル酸、リン酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。これらの塩としては、例えばナトリウム塩、アンモニウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩などが挙げられる。なお、緩衝能を与える化合物の配合量は特に規定されるものではなく、緩衝能を与える化合物の種類によって異なり、適宜調整することができる。

20

## 【0024】

界面活性剤としては、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、脂肪酸アルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルアミノ酸塩等のアニオン界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤、モノもしくはジアルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン界面活性剤などを用いることができる。また、カチオン化セルロース、カチオン化デンプン、カチオン化グアガム、ジアリル4級アンモニウム塩重合体、ジアリル4級アンモニウム塩/アクリルアミド共重合体、ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリル4級アンモニウム塩重合体等が挙げられる。なお、界面活性剤の配合量は、毛髪化粧品の組成等により異なるため特に限定されるものではなく、適宜調整することができる。

30

## 【0025】

本発明の毛髪化粧料を染毛料として使用する場合は、染毛料を毛髪に塗布し、5～30分程度放置した後、シャンプーで流せばよい。

## 【実施例】

## 【0026】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

## 【0027】

40

〔実施例1～4、参考例1～7、比較例1～6〕

下記組成の毛髪化粧料を常法により調製し、下記方法で性能試験を行った。結果を表1、2に示す。

香気評価

各化粧料を5人のパネラーに嗅いでもらい、以下の基準で評価した。

○：ちょうど良い香気

○：やや強い香気又はややアクセントの弱い香気

×：非常に強い香気又は全くアクセントのない香気

皮膚刺激性

各化粧料0.2mlを5人のパネラーの前腕部に塗布し、15分間放置した。その時の

50

刺激感（ヒリヒリ、ピリピリ感等）を以下の基準で評価した。

- ： 刺激なし
- ： 少し刺激有り
- ×： かなり刺激有り

保存安定性

各組成物 50 ml をガラスビンに入れ、-5 で1ヶ月放置した。その時の状態を目視で評価した。

- ： 変化なし
- ： やや白濁もしくはやや結晶析出
- ×： かなり白濁もしくはかなり結晶析出

【0028】

【表1】

成分(重量%)	実施例				参考例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ベンジルアルコール (ベンズアルデヒド含有量 0.01%)					5	10	5	10
ベンジルオキシエタノール (ベンズアルデヒド含有量 0.001%)	5	10	5	10				
ベンジルアルコール (ベンズアルデヒド含有量2%)								
ベンジルオキシエタノール (ベンズアルデヒド含有量2%)								
ベンジルアルコール (ベンズアルデヒド含有量 <0.0001%)								
ベンジルオキシエタノール (ベンズアルデヒド 含有量<0.0001%)								
橙色205号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
グリコール酸アンモニウム					5	5	10	10
乳酸ナトリウム	5	5	10	10				
ヒドロキシエチルセルロース	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エタノール	20	20	20	20	20	20	20	20
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
組成中のベンズアルデヒド 含有量(%)	0.00005	0.0001	0.00005	0.0001	0.0005	0.001	0.0005	0.001
香気	○	○	○	○	○	○	○	○
皮膚刺激性	○	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0029】

10

20

30

【表 2】

成分(重量%)	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ベンジルアルコール (ヘンズアルデヒド 含有量0.01%)						
ベンジルオキシエタノール (ヘンズアルデヒド 含有量0.001%)						
ベンジルアルコール (ヘンズアルデヒド 含有量2%)	10	10				
ベンジルオキシエタノール (ヘンズアルデヒド 含有量2%)			10	10		
ベンジルアルコール (ヘンズアルデヒド 含有量<0.0001%)					10	
ベンジルオキシエタノール (ヘンズアルデヒド 含有量<0.0001%)						10
橙色205号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
グリコール酸アンモニウム	5	10			10	
乳酸ナトリウム			5	10		10
ヒドロキシエチルセルロース	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エタノール	20	20	20	20	20	20
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
組成中のヘンズアルデヒド 含有量(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	<0.00001	<0.00001
香気	×	×	×	×	△～×	△～×
皮膚刺激性	△～×	△～×	△～×	△～×	○	○
保存安定性	△	△	△	△	○	○

10

20

30

## 【0030】

## [参考例5]

以下に示す組成のシャンプーを常法により製造した。

40

(重量%)

- (1) ポリオキシエチレン(3)ラウリルスルホコハク酸ジナトリウム 15
- (2) N-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N'-  
(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミントリエタノールアミン塩 15
- (3) ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド 3
- (4) ラウリン酸アミドプロピルベタイン 1
- (5) カチオン化セルロース 0.5  
(ポリマーJR400, UCC社製)
- (6) ベンジルアルコール 3

50

(ベンズアルデヒド含有量 0.1%)

(7) 香料	0.5
(8) 色素	適量
(9) 精製水	バランス
合計	100.0

このシャンプーは、良好な香気を示し、皮膚刺激性もなく、かつ低温時の安定性に優れ、もちろんシャンプーの基本性能、洗髪時の泡立ち、すすぎ時及び乾燥時の感触等も優れたものであった。

【0031】

[参考例6]

以下に示す組成のリンスを常法により製造した。

	(重量%)	
(1) ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5	
(2) N-2-(3-メチルヘキシル)-7-メチル -1-デシル-N-ドデシル-N,N-ジメチル アンモニウムクロライド	0.5	
(3) セチルアルコール	3	
(4) ポリオキシエチレンステアリルエーテル	1	
(5) プロピレングリコール	3	
(6) ベンジルアルコール	3	20
(ベンズアルデヒド含有量 0.1%)		
(7) 香料	0.5	
(8) 色素	適量	
(9) 精製水	バランス	
合計	100.0	

このリンスは、良好な香気を示し、皮膚刺激性もなく、かつ低温時の安定性に優れ、もちろんリンスの基本性能、すすぎ時及び乾燥時の感触等も優れたものであった。

【0032】

[参考例7]

以下に示す組成のヘアフォームを常法により製造した。

	(重量%)	
(1) カチオン化セルロース (ポリマーJR400, UCC社製)	1	
(2) (N-メタクリルオキシエチル)-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エステル共 重合体	1	
(3) ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン 共重合体	0.5	
(4) ポリオキシエチレンステアリルエーテル	0.5	40
(5) エタノール	15	
(6) ベンジルアルコール	3	
(ベンズアルデヒド含有量 0.1%)		
(7) 香料	0.5	
(8) 色素	適量	
(9) 液化石油ガス	6	
(10) 精製水	バランス	
合計	100.0	

このヘアフォームは、良好な香気を示し、皮膚刺激性もなく、かつ低温時の安定性に優れ、もちろんヘアフォームのセット力、コンディショニング性等も優れたものであった。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (72)発明者 小八木 友子  
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 西田 勇一  
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

審査官 大宅 郁治

- (56)参考文献 特開平11-139923(JP,A)  
特表平8-500382(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |         |
|------|---------|
| A61K | 8/34    |
| A61Q | 5/00-12 |