

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6504943号  
(P6504943)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int. Cl.		F 1
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/58</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/41</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/20</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/365</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/34</b>	<b>(2006.01)</b>

A 6 1 K	8/58
A 6 1 K	8/41
A 6 1 K	8/20
A 6 1 K	8/365
A 6 1 K	8/34

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-133326 (P2015-133326)
(22) 出願日	平成27年7月2日(2015.7.2)
(65) 公開番号	特開2017-14158 (P2017-14158A)
(43) 公開日	平成29年1月19日(2017.1.19)
審査請求日	平成30年6月13日(2018.6.13)

(73) 特許権者	000000918
	花王株式会社
	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
	〇号
(74) 代理人	110000084
	特許業務法人アルガ特許事務所
(74) 代理人	100077562
	弁理士 高野 登志雄
(74) 代理人	100096736
	弁理士 中嶋 俊夫
(74) 代理人	100117156
	弁理士 村田 正樹
(74) 代理人	100111028
	弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】毛髪化粧料

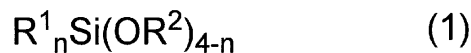
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分(A)～(C)及び水を含む洗い流すタイプの毛髪化粧料。

(A) 一般式(1)で表されるケイ酸エステル

【化1】



[式中、R<sup>1</sup>は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していてもよい総炭素数1以上22以下の脂肪族炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数3以上40以下の香料アルコールから水酸基1個を除いた残基を示し、nは0以上3以下の整数を示す。4-n個のR<sup>2</sup>は同一でも異なってよい。]

(B) 3級アミンの塩酸塩、リンゴ酸塩又はクエン酸塩である3級アミン型界面活性剤

(C) 炭素数12～30の脂肪族アルコール

【請求項2】

更に、(D)香料化合物を含む、

成分(A)と成分(D)との合計含有量が0.4質量%以上4質量%以下であり、

成分(A)と成分(D)の合計量に対する成分(A)の質量比が0.2を超え0.8未満である、

請求項1に記載の毛髪化粧料。

【請求項3】

一般式(1)中の $R^2$ の炭素数が9以上14以下である請求項1又は2に記載の毛髪化粧料。

【請求項4】

一般式(1)中の $R^2$ の少なくとも1つが、1級アルコールである香料アルコールから導かれたものである請求項1～3のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

【請求項5】

1級アルコールがゲラニオールである請求項4に記載の毛髪化粧料。

【請求項6】

成分(A)の含有量が、0.08質量%以上3.2質量%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の毛髪化粧料を毛髪に塗布し、洗い流す毛髪化粧料の使用法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、毛髪に適用した後、洗い流すタイプの毛髪化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

シャンプー、コンディショナーなど、毛髪に適用後洗い流すタイプのヘアケア製品における最も重要な役割は、頭皮や髪をケアしつつ清潔な状態に保つことである。このため、これらヘアケア製品には、製品を使用することによって「清潔感」を感じられることも求められている。そして、製品が有する種々の特性の中でも、製品に付与された香りは清潔感を演出することに寄与しており、洗髪後次の洗髪までの間、清潔感を感じられるようにするために香りが長く持続することが望まれる。

【0003】

香料の持続に関しては、現在に至るまでに様々な検討がなされているが、通常、製品に含まれる香料の組み合わせによって、洗髪後の長時間の芳香持続を実現することはできない。すなわち、調合香料は、ヘアケア製品の使用中、及び、洗髪乾燥後に、より揮発しやすい成分から優先的に揮散する結果、調合香料の香気は時間とともに質的に変化してしまう。このため、調合香料の組合せを工夫しても、当初の香気の本質を保ったまま香りを長時間持続させることは困難である。

【0004】

これに対し、特許文献1～6には、香料アルコールとメチルトリエトキシシラン等の有機ケイ素化合物によるケイ酸エステルを用い、加水分解によって香料アルコールを徐々に放出させることで芳香を持続させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭54-59498号公報

【特許文献2】特開昭54-93006号公報

【特許文献3】特開昭58-22063号公報

【特許文献4】特表2003-526644号公報

【特許文献5】特開2009-197055号公報

【特許文献6】特表2009-529018号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一方、近年流行しているヘアカラーやパーマといった化学処理によって、毛髪のダメージが進んでおり、このようなダメージ毛に対し、コンディショニング効果の高い3級アミン型界面活性剤を用いることが検討されている。しかし、3級アミン型界面活性剤を基剤

10

20

30

40

50

として使用した水系の毛髪化粧料に対し、特許文献1～6のように香料をケイ酸エステルとした基剤を含有させた場合、製品中でケイ酸エステルの加水分解が進行してしまい、洗髪乾燥後の長時間の芳香持続性という性能が発揮できない。

【0007】

従って本発明は、3級アミン型界面活性剤を用いながらも、香料をケイ酸エステルとした基剤を安定に保ち、毛髪処理後、長時間芳香が持続する、洗い流すタイプの水性毛髪化粧料に関する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、3級アミン型界面活性剤の中和酸を特定の選択肢に限定することによって、ケイ酸エステルの保存安定性が顕著に向上することを見出した。

10

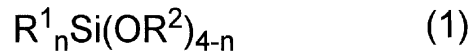
【0009】

本発明は、次の成分(A)～(C)及び水を含む洗い流すタイプの毛髪化粧料を提供するものである。

(A) 一般式(1)で表されるケイ酸エステル

【0010】

【化1】



20

【0011】

〔式中、 $R^1$ は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していてもよい総炭素数1以上22以下の脂肪族炭化水素基を示し、 $R^2$ は炭素数3以上40以下の香料アルコールから水酸基1個を除いた残基を示し、 $n$ は0以上3以下の整数を示す。4 -  $n$ 個の $R^2$ は同一でも異なってもよい。〕

(B) 3級アミンの塩酸塩、リンゴ酸塩又はクエン酸塩である3級アミン型界面活性剤

(C) 炭素数12～30の脂肪族アルコール

【0012】

更に本発明は、上記の毛髪化粧料を毛髪に塗布し、洗い流す毛髪化粧料の使用方法を提供するものである。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明の洗い流すタイプの毛髪化粧料は、3級アミン型界面活性剤を用いながらも、香料をケイ酸エステルとした基剤を安定に保ち、毛髪処理後、長時間芳香を持続させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

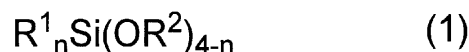
〔成分(A)：一般式(1)で表されるケイ酸エステル〕

成分(A)は、下記一般式(1)で表されるケイ酸エステルであり、分子中に1以上の香料アルコール由来の残基を有するため、加水分解することによって徐々に香料を放出する香料前駆体物質である。なお、本発明において香料アルコールとは、揮発性を有し香りのあるアルコール化合物をいう。

40

【0015】

【化2】



【0016】

〔式中、 $R^1$ は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していてもよい総炭素数1以上22以下の脂肪族炭化水素基を示し、 $R^2$ は炭素数3以上40以下の香料アルコ

50

ールから水酸基1個を除いた残基を示し、nは0以上3以下の整数を示す。4 - n個のR<sup>2</sup>は同一でも異なってもよい。]

## 【0017】

R<sup>1</sup>の脂肪族炭化水素基としては、直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が挙げられる。また、R<sup>1</sup>の総炭素数は、好ましくは8以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは18以下である。

## 【0018】

R<sup>2</sup>を形成する香料アルコールの炭素数は、好ましくは5以上、より好ましくは9以上であり、また、好ましくは炭素数15以下、より好ましくは14以下である。香料アルコールとしては、1級アルコール、2級アルコール、3級アルコールのいずれも用いることができる。

10

## 【0019】

R<sup>2</sup>を形成する香料アルコールのうち1級アルコールの具体例としては、アリルアルコール、トランス-2-ヘキセノール、cis-3-ヘキセノール、9-デセノール、10-ウンデセノール、trans-2-cis-6-ノナジエン-1-オール、ゲラニオール、ネロール、シトロネロール、ラバンジュロール、テトラヒドロゲラニオール、ヒドロキシシトロネロール、ノポール、ファルネソール、ベチペロール、2,4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール、4-イソプロピルシクロヘキサメタノール(マイヨール; Firmenich社製)、2,2-ジメチル-3-(3-メチルフェニル)-プロパノール(マジヤントール; Wacker社製)、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェノキシエチルアルコール、アニスアルコール、シンナミックアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、3-メチル-5-フェニル-1-ペンタノール(フェニルヘキサノール; Firmenich社製)、2-エチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール(バクダノール; IFF社製)、2-メチル-4-(2,3,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール(サンダルマイソルコア; 花王社製)、2-メチル-4-(2,3,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブタン-1-オール(ブラマノール; Dragoco社製)等が挙げられる。

20

## 【0020】

R<sup>2</sup>を形成する香料アルコールのうち2級アルコールの具体例としては、ウンデカベルトール、1-(2,2,6-トリメチルシクロヘキサノール-1-イル)-ペンタン-2-オール(チンペロール)、メントール、1-(2-t-ブチルシクロヘキサノール)-2-ブタン-1-オール(アンバーコア; 花王社製)、p-tert-ブチルシクロヘキサノール、o-tert-ブチルシクロヘキサノール、カルベオール、3,4,5,6,6-ペンタメチル-2-ヘプタノール(コヒノール; IFF社製)、3-メチル-5-(2,2,3-トリメチルシクロペンテン-1-イル)-ペンタン-2-オール(サンダロア; Givaudan-Roure社製)、2-オクチルアルコール、2-ノニルアルコール、オシロール、4-イソプロピルシクロヘキサノール(フォルロージア; Givaudan-Roure社製)、イソプレゴール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、2-ウンデカノール、1-ペンテン-3-オール、1-オクテン-3-オール、1-ノネン-3-オール、4-メチル-3-デセン-5-オール、メチルサンデフロール、ジヒドロカルベオール、1,3,3-トリメチルビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2-オール(-フェンキルアルコール)、ボルネオール、1,3,3-トリメチルビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2-メタノール(カメコール; IFF社製)、2(or 3),4-ジメチル-3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン-5-オール(ジメチルサイクロモル; IFF社製)、イソカンフィルシクロヘキサノール、-カリオフィレンアルコール、セドロール、p- -ジメチルベンジルアルコール、-フェニルエチルアルコール、-プロピルフェニルエチルアルコール、イソブチルベンジルカルピノール、デカヒドロ- -ナフトール等が挙げられる。

30

40

## 【0021】

R<sup>2</sup>を形成する香料アルコールのうち3級アルコールの例としては、2-メチル-6-メチレン-7-オクテン-2-オール(ミルセノール)、テルピネオール、リナロール、2,6-ジメチルヘプタノール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、アンブリノール、ジヒドロリナロール、テトラヒドロリナロール、2,6-ジメチル-2-オクタノール及び3,7-ジメチル-3-オクタノール(テトラヒドロムゴール)、2,6-ジメチル-3,5-オクタジエン-2-オール及び3,7-ジメチル

50

-4,6-オクタジエン-3-オール(ムゴール)、2,6-ジメチル-7-オクテン-2-オール(ジヒドロミルセノール)、2,6-ジメチル-2-オクタノール(テトラヒドロミルセノール)、オシメノール、3,6-ジメチル-3-オクタノール、エチルリナロール、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、4-ツヤノール、ネロリドール、ピサボロール、パチュリアルコール、3,7,11,15-テトラメチル-1-ヘキサデセン-3-オール(イソフィトール)、ゲラニルリナロール、スクラレオール、 $\alpha$ -ジメチルフェニルエチルアルコール、*p*-メチルジメチルベンジルカルピノール、ジメチルフェニルエチルカルピノール、3-メチル-1-フェニル-3-ペンタノール、2-イソブチル-4-メチルテトラヒドロ-2H-ピラン-4-オール(フロロール)等が挙げられる。

【0022】

一般式(1)で表されるケイ酸エステルとしては、合成のしやすさの観点より、一般式(1)中の $R^2$ における香料アルコールの少なくとも1つが1級アルコールである化合物が好ましく、更には香りの質の好ましさの観点より、この1級アルコールがゲラニオールであることが好ましい。

【0023】

その他の好ましい香料アルコールとしては、香りの好ましさの観点より、2-メチル-4-(2,3,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール(サンダルマイソルコア;花王社製)、ウンデカベルトール、メントール、フォルロージア、*o*-tert-ブチルシクロヘキサノール、*p*-tert-ブチルシクロヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、2-エチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテニル)-2-ブテン-1-オール(バクダノール;IFF社製)、ネロール、シンナミックアルコールが挙げられ、保存安定性向上の観点から、ウンデカベルトール、メントール、フォルロージア、*o*-tert-ブチルシクロヘキサノール、*p*-tert-ブチルシクロヘキサノールが好ましい。

【0024】

$R^2$ を構成する香料アルコールが複数存在する場合は、上記の香料アルコールの2種以上の混合物から構成されることが好ましく、更には香料アルコールの少なくとも1つが1級アルコールであることが好ましく、更には2つ以上、更には3つ以上、更には4つが1級アルコールであることが好ましい。また、少なくとも一つの1級アルコールがゲラニオールであることが好ましい。

【0025】

$n$ は0以上3以下の整数を示すが、0又は1が好ましく、0が更に好ましい。

【0026】

成分(A)のケイ酸エステルは、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。本発明の毛髪化粧料中における成分(A)の含有量は、使用時の香りの快適性の観点より、好ましくは0.08質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、また、好ましくは3.2質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

【0027】

〔成分(B): 3級アミンの塩酸塩、リンゴ酸塩又はクエン酸塩である3級アミン型界面活性剤〕

成分(B)における3級アミンとしては、例えば、以下の(i)~(iii)の化合物等が挙げられる。

【0028】

(i) エーテルアミン

例えば下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0029】

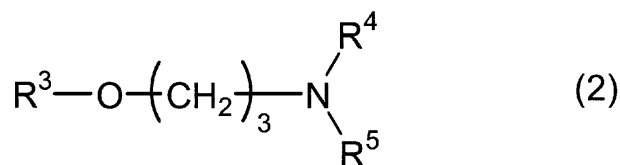
10

20

30

40

## 【化3】



## 【0030】

〔式中、 $R^3$ は、炭素数6～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $R^4$ 及び $R^5$ は、同一又は相異なって、炭素数1～6のアルキル基を示す。〕

10

## 【0031】

エーテルアミンの好ましい具体例として、N,N-ジメチル-3-ヘキサデシルオキシプロピルアミン、N,N-ジメチル-3-オクタデシルオキシプロピルアミンが挙げられ、N,N-ジメチル-3-オクタデシルオキシプロピルアミンがより好ましい。

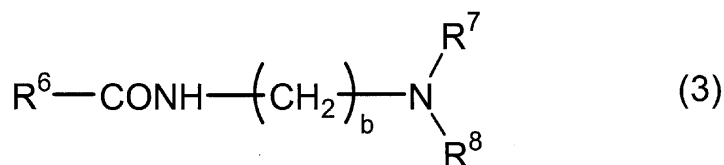
## 【0032】

(ii) アミドアミン

例えば下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

## 【0033】

## 【化4】



20

## 【0034】

〔式中、 $R^6$ は炭素数11～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 $R^7$ 及び $R^8$ は同一の又は異なる炭素数1～4のアルキル基を示し、 $b$ は2～4の数を示す。〕

## 【0035】

アミドアミンの好ましい具体例として、ステアリン酸ジメ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（東邦化学工業社製；カチナールMPAS）、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド（東邦化学工業社製；カチナールAEAS）、ステアリン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジプロピルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジプロピルアミノプロピルアミド、ベヘン酸ジメチルアミノプロピルアミド（日光ケミカルズ社製；アミドアミンMPB）、ベヘン酸ジエチルアミノプロピルアミド（東邦化学工業社製；カチナールGMPA）が挙げられ、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ベヘン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ベヘン酸ジエチルアミノプロピルアミドがより好ましい。

30

## 【0036】

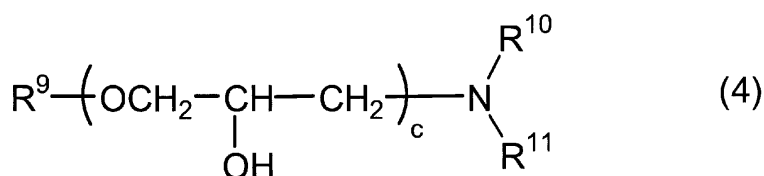
(iii) ヒドロキシエーテルアルキルアミン

例えば下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

40

## 【0037】

## 【化5】



## 【0038】

50

〔式中、R<sup>9</sup>は、炭素数6～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は、同一又は相異なる炭素数1～6のアルキル基を示す。cは1～5の数を示す。〕

【0039】

ヒドロキシエーテルアミンの好ましい具体例としては、ヘキサデシルオキシ(2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミン、オクタデシルオキシ(2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミン、ベヘニルオキシ(2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミンが挙げられる。

【0040】

これらの中で、(i) エーテルアミン、(ii) アミドアミンが好ましく、(i) エーテルアミンがより好ましい。また、エーテルアミンの好ましい具体例として、N,N-ジメチル-3-ヘキサデシルオキシプロピルアミン、N,N-ジメチル-3-オクタデシルオキシプロピルアミンが挙げられ、N,N-ジメチル-3-オクタデシルオキシプロピルアミンがより好ましい。

【0041】

本発明において、以上の3級アミンを中和して塩とする酸は、保存安定性の観点から、塩酸、リンゴ酸及びクエン酸から選ばれる。これらの中で、塩酸とクエン酸が好ましく、塩酸が更に好ましい。他の酸を用いた場合には、成分(A)の保存安定性に劣るものとなる。これらの酸は単一種でも複数種の組み合わせでもよい。

【0042】

成分(B)の3級アミン塩は、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。本発明の毛髪化粧料中における成分(B)の3級アミンとしての含有量は、塗布・濯ぎ・タオルドライ時の毛髪を柔らかくする観点より、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

【0043】

〔成分(C)：炭素数12～30の脂肪族アルコール〕

成分(C)の炭素数12～30の脂肪族アルコールとしては、直鎖又は分岐鎖、飽和又は不飽和のいずれのものでもよい。成分(C)としては、炭素数16～22の脂肪族アルコールが好ましく、また直鎖の飽和脂肪族アルコールが好ましい。具体例としては、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、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデシルアルコールなどが挙げられる。

【0044】

成分(C)の脂肪族アルコールは、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。本発明の毛髪化粧料中における成分(C)の含有量は、感触の改善、安定性の観点より、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

【0045】

〔(D)：香料化合物〕

本発明の毛髪化粧料には、使用時における十分な香り立ちの観点から、更に成分(D)として、香料化合物を含有させることができる。香料化合物としては特に制限はなく、その他の合成香料や天然香料を使用することができる。例えば、『香料と調香の基礎知識』（中島基貴編著、産業図書株式会社、1995年6月21日初版）、『合成香料 化学と商品知識』（印藤元一著、化学工業日報社、2005年3月25日増補改訂版）に記載の香料素材が挙げられる。

【0046】

本発明の毛髪化粧料中における香料成分の総量、すなわち、成分(A)と成分(D)との合計含有量は、程良い強さの香りの持続性の観点より、好ましくは0.4質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.6質量%以上であり、また、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

【0047】

10

20

30

40

50

また、成分(A)と成分(D)の合計量に対する成分(A)の質量比は、程良い強さの香りの持続性の観点より、好ましくは0.2を超え、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.4以上であり、また、好ましくは0.8未満、より好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.6以下である。

【0048】

〔水〕

本発明の毛髪化粧料は、媒体として水を含有する。水は、成分(A)～(C)及び成分(D)その他の任意成分の残量となる。

【0049】

〔その他の任意成分〕

本発明の毛髪化粧料には更に、毛髪化粧料に一般に使用されるその他の成分を、目的に応じて配合することができる。例えば、ジメチルポリシロキサン、環状シリコーン、アミノ変性シリコーン、ジメチコノール、ポリエーテル変性シリコーン、ポリグリシドール変性シリコーン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アルコキシ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、アルキル変性シリコーン等のシリコーン類；カチオン化セルロース、ヒドロキシ化セルロース、高重合ポリエチレンオキサイド等の高分子化合物；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリンモノ脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリンアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグリコシド等の非イオン界面活性剤；スクワレン、スクワラン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、シクロパラフィン等の炭化水素；ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボカド油、オリーブ油等のグリセリド類；ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバロウ等のロウ類；パルミチン酸イソプロピル、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、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル、モノステアリン酸プロピレングリコール、オレイン酸オレイル、2-エチルヘキサン酸ヘキサデシル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸トリデシル等のエステル；カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘニン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸、イソステアリル酸、イソパルミチン酸等の高級脂肪酸、イソステアリルグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテルなどの油剤；エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン等のアルコール類；ジंकピリチオン、塩化ベンザルコニウム等の抗フケ剤；pH調整剤；ビタミン剤；殺菌剤；抗炎症剤；防腐剤；キレート剤；パンテノール等の保湿剤；染料、顔料等の着色剤；ユーカリの極性溶媒抽出物、真珠層を有する貝殻又は真珠から得られる蛋白質又はその加水分解物、シルクから得られる蛋白質又はその加水分解物、マメ科植物の種子から得られる蛋白質含有抽出物、オタネニンジン抽出物、米胚芽抽出物、ヒバマタ抽出物、ツバキ抽出物、アロエ抽出物、月桃葉抽出物、クロレラ抽出物等のエキス類；雲母チタン等のパール粉体；メントール等の清涼剤；色素；紫外線吸収剤；酸化防止剤；その他エンサイクロペディア・オブ・シャンプー・イングリーディエント（ENCYCLOPEDIA OF SHAMPOO INGREDIENTS (MICELLE PRESS)）に記載されている成分等が挙げられる。

【0050】

〔pH〕

本発明の毛髪化粧料のpHは、2.0以上が好ましく、更には2.5以上が好ましく、また7.5以下が好ましく、更には6.5以下、更には5.5以下が好ましい。なお、本発明において、毛髪化粧料のpHは、水で20質量倍希釈したときの25 における値をいう。

【0051】

また本発明の毛髪化粧料は、髪に適用後、洗い流して使用されるものであり、例えば、

10

20

30

40

50



シャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアパック等の浴室内で使用されるものが挙げられる。

【0052】

以上述べた実施形態に関し、以下に本発明の好ましい態様を更に開示する。

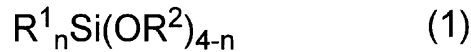
【0053】

< 1 > 次の成分(A) ~ (C)及び水を含む洗い流すタイプの毛髪化粧品。

(A) 一般式(1)で表されるケイ酸エステル

【0054】

【化6】



10

【0055】

〔式中、 $R^1$ は置換基としてフェニル基、水酸基又はアルコキシ基を有していてもよい総炭素数1以上22以下の脂肪族炭化水素基を示し、 $R^2$ は炭素数3以上40以下の香料アルコールから水酸基1個を除いた残基を示し、 $n$ は0以上3以下の整数を示す。4 -  $n$ 個の $R^2$ は同一でも異なってもよい。〕

(B) 3級アミンの塩酸塩、リンゴ酸塩又はクエン酸塩である3級アミン型界面活性剤

(C) 炭素数12~30の脂肪族アルコール

【0056】

< 2 > 一般式(1)中の $R^1$ の脂肪族炭化水素基が、好ましくは直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基である< 1 >に記載の毛髪化粧品。

【0057】

< 3 > 一般式(1)中の $R^1$ の総炭素数が、好ましくは8以上であり、また、好ましくは20以下、より好ましくは18以下である< 1 >又は< 2 >に記載の毛髪化粧品。

【0058】

< 4 > 一般式(1)中の $R^2$ の炭素数が、好ましくは5以上、より好ましくは9以上であり、また、好ましくは炭素数15以下、より好ましくは14以下である< 1 > ~ < 3 >のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

【0059】

< 5 > 好ましくは、一般式(1)中の $R^2$ の少なくとも1つが、1級アルコールである香料アルコールから導かれたものである< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

【0060】

< 6 > 1級アルコールが、好ましくはセラニオールである< 5 >に記載の毛髪化粧品。

【0061】

< 7 > 一般式(1)中の $n$ が、好ましくは0又は1、より好ましくは0である< 1 > ~ < 6 >のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

【0062】

< 8 > 成分(A)の含有量が、好ましくは0.08質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、また、好ましくは3.2質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である< 1 > ~ < 7 >のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

40

【0063】

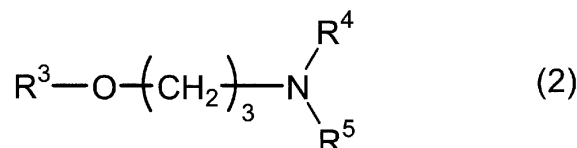
< 9 > 成分(B)における3級アミンが、好ましくは以下の(i) ~ (iii)のいずれか1以上である< 1 > ~ < 8 >のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

【0064】

(i) 一般式(2)で表されるエーテルアミン

【0065】

【化7】



【0066】

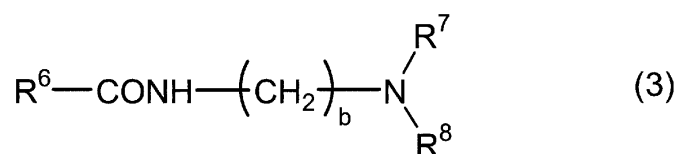
〔式中、 $R^3$ は、炭素数6～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $R^4$ 及び $R^5$ は、同一又は相異なって、炭素数1～6のアルキル基を示す。〕

(ii) 一般式(3)で表されるアミドアミン

10

【0067】

【化8】



【0068】

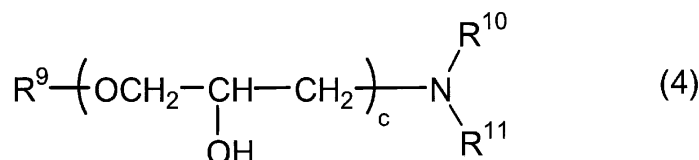
〔式中、 $R^6$ は炭素数11～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 $R^7$ 及び $R^8$ は同一の又は異なる炭素数1～4のアルキル基を示し、 $b$ は2～4の数を示す。〕

20

(iii) 一般式(4)で表されるヒドロキシエーテルアルキルアミン

【0069】

【化9】



【0070】

〔式中、 $R^9$ は、炭素数6～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、同一又は相異なる炭素数1～6のアルキル基を示す。 $c$ は1～5の数を示す。〕

30

【0071】

<10> 成分(B)の3級アミンとしての含有量が、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である<1>～<9>のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

【0072】

<11> 成分(C)が、好ましくは炭素数16～22の脂肪族アルコールである<1>～<10>のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

40

【0073】

<12> 成分(C)が、好ましくは直鎖の飽和脂肪族アルコールである<1>～<11>のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

【0074】

<13> 成分(C)の含有量が、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である<1>～<12>のいずれか1項に記載の毛髪化粧品。

【0075】

<14> 好ましくは、更に(D)香料化合物を含有する<1>～<13>のいずれか1項に記

50

載の毛髪化粧料。

【0076】

<15> 成分(A)と成分(D)との合計含有量が、好ましくは0.4質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.6質量%以上であり、また、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である<14>に記載の毛髪化粧料。

【0077】

<16> 成分(A)と成分(D)の合計量に対する成分(A)の質量比が、好ましくは0.2を超え、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.4以上であり、また、好ましくは0.8未満、より好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.6以下である<14>又は<15>に記載の毛髪化粧料。

10

【0078】

<17> 水で20質量倍希釈したときの25におけるpHが、好ましくは2.0以上、より好ましくは2.5以上であり、また、好ましくは7.5以下、より好ましくは6.5以下、更に好ましくは5.5以下である<1>~<16>のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

【0079】

<18> 好ましくは、髪に適用後、洗い流して使用されるものである<1>~<17>のいずれか1項に記載の毛髪化粧料。

【0080】

<19> <1>~<18>のいずれか1項に記載の毛髪化粧料を毛髪に塗布し、洗い流す毛髪化粧料の使用法。

20

【実施例】

【0081】

<原料等>

実施例及び比較例では、原料等として次のものを用いた。なお、原料等の含水量は、カールフィッシャー法により測定した。

(1) ゲラニオール

IFF社製「GERANIOL 980」、含水量：1000 µg/g

(2) 2-メチル-4-(2,3,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール

花王株式会社製「Sandal mysore core」(以下「SMC」と略す)、含水量：1000 µg/g

30

(3) ウンデカベルトール

Givaudan社製「UNDECAVERTOL」、含水量：1000 µg/g

(4) l-メントール

高砂香料社製「l-Menthol」、含水量：100 µg/g

(5) テトラエトキシシラン

Momentive社製、含水量：測定下限値(10 µg/g)未満

(6) 20質量%ナトリウムエトキシドエタノール溶液

日本曹達社製

(7) 5質量%ナトリウムエトキシドエタノール溶液

日本曹達社製ナトリウムエトキシドにシグマアルドリッチ社製特級エタノール99.5%を添加し、ナトリウムエトキシド濃度を5質量%とした。

40

(8) 2.8質量%ナトリウムメトキシドメタノール溶液

和光純薬社製ナトリウムエトキシドにキシダ化学社製特級メタノール(試薬)99.8%を添加し、ナトリウムエトキシド濃度を2.8質量%とした。

(9) 5.2質量%ナトリウムエトキシドエタノール溶液

日本曹達社製ナトリウムエトキシドにシグマアルドリッチ社製特級エタノール99.5%を添加し、ナトリウムエトキシド濃度を5.2質量%とした。

【0082】

<ケイ酸エステル組成物の製造>

50

製造例 1 (式(1)で表されるケイ酸エステルを含むケイ酸エステル組成物の合成)

コンデンサーを装着した5000mLの四つ口フラスコにグラニオール2700gを添加し、槽内を100~110 に加熱し、徐々に系内の圧力を低下させ1.0kPaに到達した時点から2時間脱水処理を行った。2時間後フラスコからサンプリングを行い、カールフィッシャーにより含水量が200 µg/gであることを確認した後、室温まで冷却を行った。

次に、コンデンサーを装着した5000mLの四つ口フラスコに、上で脱水処理されたグラニオール2488.3g (16.13mol)、テトラエトキシシラン800.2g (3.83mol)、及び20質量%ナトリウムエトキシドエタノール溶液0.96g (2.82mmol)を入れ、窒素気流下エタノールを留出させながら130 で2時間攪拌した。その後、槽内の圧力を徐々に4kPaまで下げ、エタノールを留出させながら130 で更に3時間攪拌した。その後、冷却し、圧力を大気圧とした後、生成物を濾過し、式(1)で表されるケイ酸エステルを含む2555.8kgの黄色油状物を得た。得られた油状物をガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた油状物は、4つグラニオールが4つ置換したケイ酸エステルであった。

【0083】

製造例 2 (式(1)で表されるケイ酸エステルを含むケイ酸エステル組成物の合成)

コンデンサーを装着した5000mLの四つ口フラスコにグラニオール2046.3g、及びSMC859.3gを添加し、槽内を100~110 に加熱し、徐々に系内の圧力を低下させ1.0kPaに到達した時点から2時間脱水処理を行った。2時間後フラスコからサンプリングを行い、カールフィッシャーにより含水量が200 µg/gであることを確認した後、室温まで冷却を行った。

次に、コンデンサーを装着した5000mLの四つ口フラスコに、上で脱水処理されたグラニオールとSMCの混合物2641.5g (グラニオール12.06mol、ウンデカベルツール4.02mol)、テトラエトキシシラン800.2g (3.83mol)、及び20質量%ナトリウムエトキシドエタノール溶液0.96g (2.82mmol)を入れ、窒素気流下エタノールを留出させながら130 で2時間攪拌した。その後、槽内の圧力を徐々に4kPaまで下げ、エタノールを留出させながら130 で更に3時間攪拌した。その後、冷却し、圧力を大気圧とした後、生成物を濾過し、式(1)で表されるケイ酸エステルを含む2758.3kgの黄色油状物を得た。得られた油状物をガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた油状物は、グラニオール3つとSMC1つが置換したケイ酸エステルであった。

【0084】

実施例 1~9、比較例 1~4

表1に示すヘアコンディショナーについて、以下の方法及び基準に従って保存安定性及びニオイの評価を行った。

【0085】

〔保存安定性(成分(A)の残存率)〕

表1に示す処方ヘアコンディショナーを調製した後脱泡し、110mLのガラス瓶に入れ、50 の恒温槽で保存し、1週間後に取り出した。

HPLC(外部標準法)を用いて、保存前・保存後の各サンプル1g中に存在するケイ酸エステルを定量した。

No.5のスクリー管(マルエム社製)にサンプルを精密天秤で1.00g量り取り、そこにホールピペットを用いてエタノール(HPLC用)10mLを入れ、超音波で10分間分散させた。その後、アドバンテック東洋社製のDISMIC-13C(13HP020AN)でろ過してHPLC用サンプルとした。

<HPLC条件>

- ・カラム: L-Column ODS (4.6 × 150mm、5 µm、12nm)
- ・カラム温度: 40
- ・溶離液: アセトニトリル(HPLC用)
- ・流速: 1.000mL/min
- ・検出器: UV=210nm
- ・注入量: 30 µL
- ・保持時間: 25min

10

20

30

40

50

上記方法による定量結果から、保存前・保存後の各サンプル中に存在するケイ酸エステル量を求め、下記式に基づいて残存率を算出し、表1に示した。

$$\text{残存率} = (\text{保存後のケイ酸エステル量}) / (\text{保存前のケイ酸エステル量})$$

【0086】

〔匂いの快適性〕

製造直後の各サンプルで以下の評価を行った。

中国人毛ヘアトレス（化学処理なし）20gを以下に示す未賦香のシャンプーで1分間洗浄した後、1分間40℃の水道水ですすぐ。このトレスに表1又は2に示すヘアコンディショナー1.5gを塗布後1分間指でなじませ続けた。この際における匂い強度を評価した。

その後上記トレスを1分間水ですすぎ、タオルドライの後、室温で24時間放置して乾燥させ、匂い強度を評価した。

10

匂い強度の評価は、7名の専門パネラーがヘアトレスの匂いを直接嗅ぎ、「強すぎる」、「ちょうどよい」、「弱すぎる」のいずれかを択一的に選択することで行った。表1にそれぞれの選択人数を順に示した。

【0087】

未賦香のシャンプー処方

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

20

【0088】

【表 1】

(質量%)	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4
(A)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.20	2.0	2.50	0.02	3.40		-	0.60	0.60	0.60
(B)	N,N-ジメチル-3-オクタデシル オキシプロピルアミン(*2)	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47		2.47	2.47	2.47	2.47
	6mol/塩酸	1.23	1.23	-	-	1.23	1.23	1.23	1.23		1.23	-	-	-
	50質量%リンゴ酸	-	-	1.68	-	-	-	-	-		-	-	-	-
	50質量%クエン酸	-	-	-	2.40	-	-	-	-		-	-	-	-
	90質量%乳酸	-	-	-	-	-	-	-	-		-	0.63	-	-
	85質量%リン酸	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	0.72	-
コハク酸	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	0.74	
(C)	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07		5.07	5.07	5.07	5.07
(D)	-	0.60	0.60	0.60	0.20	2.0	2.50	0.38	0.60		0.60	0.60	0.60	0.60
その他	ジプロピレングリコール	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00		4.00	4.00	4.00	4.00
	シリコーン	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		2.00	2.00	2.00	2.00
	水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量		残量	残量	残量	残量
	(A) / [(A)+(D)]	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.05	0.85		0.00	0.50	0.50	0.50
	(A)+(D) (質量%)	0.60	1.20	1.20	1.20	0.40	4.00	0.40	4.00		0.60	1.20	1.20	1.20
保存安定性(成分(A)の残存率)		0.85	0.83	0.40	0.70	0.85	0.81	0.90	0.80		-	0	0	0
匂い評価	使用中	0/2/5	1/6/0	1/6/0	1/6/0	0/5/2	3/4/0	0/5/2	3/4/0		0/6/1	1/6/0	1/6/0	1/6/0
	24時間後	0/5/2	0/7/0	0/7/0	0/7/0	0/4/3	3/4/0	5/2/0	6/1/0		0/2/5	0/7/0	0/7/0	0/7/0

10

20

30

40

【0089】

- \* 1 : 製造例 1 で合成されたケイ酸エステル
- \* 2 : 花王社製ファーミンDM E-80 (90質量% ; 表中の数値はアクティブ量)
- \* 3 : 花王社製 , ステアリルアルコール (100質量%)

【0090】

処方例

	(質量%)	
製造例 1 で合成されたケイ酸エステル	3.40	
ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド (* 1 )	2.30	50

6 M 塩酸	1.23
ステアリルアルコール	5.07
香料	0.60
ジプロピレングリコール	4.00
シリコーン	2.00
水	バランス
合計	100.00

\* 1 : 日光ケミカルズ株式会社製「NIKKOL アミドアミン MPS」、ステアラミドプロピルジメチルアミン (100質量%)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
A 6 1 Q 5/12 (2006.01) A 6 1 Q 5/12  
A 6 1 Q 5/02 (2006.01) A 6 1 Q 5/02

(72)発明者 岩井 聡子  
東京都墨田区文花2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内  
(72)発明者 田中 作弥  
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
(72)発明者 綾木 美城  
東京都墨田区文花2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

審査官 池田 周士郎

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 3 / 0 1 5 2 9 3 ( W O , A 1 )  
特開2 0 1 0 - 1 4 4 3 1 0 ( J P , A )  
特開2 0 0 9 - 2 4 2 7 9 8 ( J P , A )  
特開2 0 1 1 - 1 9 0 3 8 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)  
A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9  
A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0  
C 1 1 B 9 / 0 0  
C 1 1 D 1 / 0 0 - 1 9 / 0 0  
C 0 7 F 7 / 0 0 - 7 / 3 0