

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年6月5日 (05.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/045341 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/06, 7/075, 7/11
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12440
- (22) 国際出願日: 2002年11月28日 (28.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
PCT/JP01-10409  
2001年11月28日 (28.11.2001) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町 2 丁目 6 番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平井 元彦 (HIRAI,Motohiko) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県 硐北郡松井田町 大字人見 1番地 10 信越化学工業株式会社内 Gunma (JP). 宝田 充弘 (TAKARADA,Mituhiko) [JP/JP];
- (53) 指定国(国内): JP, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

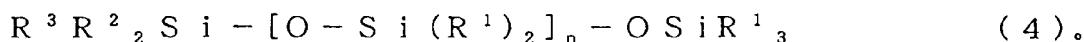
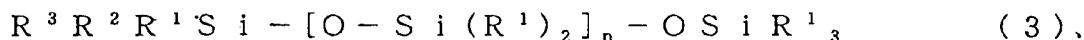
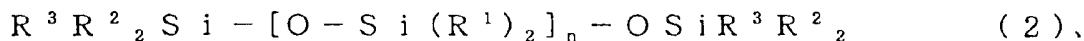
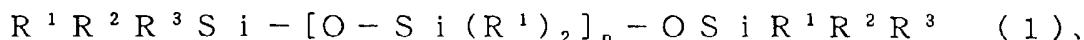
添付公開書類:

— 国際調査報告書

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

(54) Title: HAIR CARE PRODUCTS

(54) 発明の名称: 毛髪化粧料



(57) Abstract: A hair care product containing 0.01 to 20 wt% of (A) a composition consisting of one or more members selected from among organopolysiloxanes of the general formulae (1), (2), (3), and (4) having amino groups and polyoxyalkylene groups; a hair care product comprising the composition (A) and (B) a cationic surfactant; and a hair-care product comprising the composition (A) and (C) an anionic surfactant and/or an amphoteric surfactant.

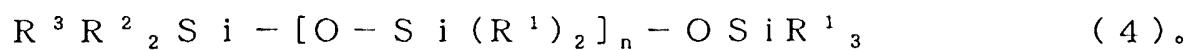
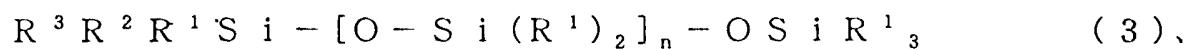
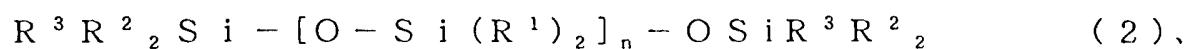
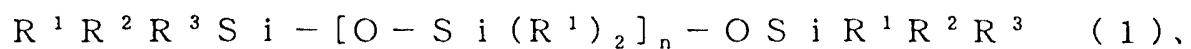
WO 03/045341 A1

[続葉有]



## (57) 要約:

下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示される、アミノ基及びポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンの1種のみか、または、2種以上らなる組成物(A)を0.01～20重量%含有する毛髪化粧料である。



また、本発明の毛髪化粧料は、組成物(A)のオルガノポリシロキサンを(B)カチオン界面活性剤と組合せるか、または、(A)と(C)アニオン界面活性剤及び／または両性活性剤とを組合せたものである。

## 明 細 書

## 毛髪化粧料

## 5 技術分野

本発明は分子中にアミノ基、ポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンを含有する毛髪化粧料に関し、更に、詳しくは、上述の特定のオルガノポリシロキサンを含有することによって、毛髪のまとまり、なめらかさ、指通りなどのコンディショニング効果や使用性に優れると共に、セット剤として毛髪固定用高分子化合物を加えることにより、柔軟性、平滑性、エモリエント効果を付与し、自然な艶を与える、且つ、良好なセット保持性を有しながら、毛髪固定用高分子化合物の皮膜の剥離(フレーキング)の抑制効果に優れ、良好な経時安定性を有する毛髪化粧料に関するものである。

## 背景技術

近年、ヘアケアへの意識の高まりから、シャンプーやリンス、トリートメントなどの毛髪化粧料に対しては、使用後の毛髪の柔軟性、滑らかさ、エモリエント効果などのコンディショニング効果に優れることが望まれている。

従来、シャンプーのコンディショニング剤としては、カチオン化セルロースなどのカチオン性ポリマーやシリコーン化合物等が広く用いられているが、カチオン性ポリマーは吸着性が高く、洗

い流し時はなめらかだが、蓄積性があり、長期に渡って使用すると、べたつきやごわつきが生じるなどの欠点があった。また、シリコーン化合物はさらさら感やなめらかさには優れているが、エモリエント効果に欠け、硬さやごわつきが生じるなど、使用性について充分満足いくものではなかった。また、リンス、トリートメントのコンディショニング効果を高めるためには、アルキルポリアルキレンジリコールエーテルを応用したもの(特開平4-230614号公報参照)やシリコーン誘導体やパーフルオロポリエーテルを配合したもの(特開平4-230615、特開平4-247014号各公報参照)等が提案されているが、使用性について充分満足いくものではなかった。

また、従来、毛髪をセットする目的で、様々な毛髪固定用高分子化合物が用いられているが、これらの毛髪固定用高分子化合物はセット力に優れているが、特に、セット力を上げるために配合量を多くすると、乾燥後、毛髪のごわつきが強くなり、指通りが悪くなるなど、毛髪の感触を損ねたり、毛髪の表面に剥離した毛髪固定用高分子化合物の皮膜が白い粉状となって出てくる問題(フレーキング)や、乾燥時にべた付きを生ずるなどの欠点があった。このような欠点を解消するため、アニオン性ポリマーと特定のポリエーテル変性シリコーンの組み合わせ(特開平6-100418号公報参照)、分岐鎖脂肪酸エステル及びカチオン界面活性剤との組み合わせ(特公平6-96504号公報参照)などが提案されているが、セット後の感触を良好にする毛髪化粧料としては、未だ充分満足させられるものではなかった。

従って、本発明はこれら従来の毛髪化粧料の欠点を解決することを目的とするものである。即ち、軽い伸びとさっぱりした使用感と共に、使用後の毛髪のまとまりや指通りの良さ、柔軟性、なめらかさ、エモリエント効果などのコンディショニング効果に優れ、蓄積性もなく使用性にも優れたもので良好な経時安定性を有し、更にセット剤として毛髪固定用高分子化合物と併用することにより、柔軟性、平滑性、エモリエント効果を付与し、自然な艶を与える、且つ、良好なセット保持性を有しながら、固定用高分子化合物の皮膜のフレーキングの抑制効果に優れ、良好な経時安定性を有する毛髪化粧料を提供することを目的としている。

### 発明の開示

本発明者らは、特定の構造並びに特性を有するオルガノポリシリコキサンを特定比率で含有する毛髪化粧料が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

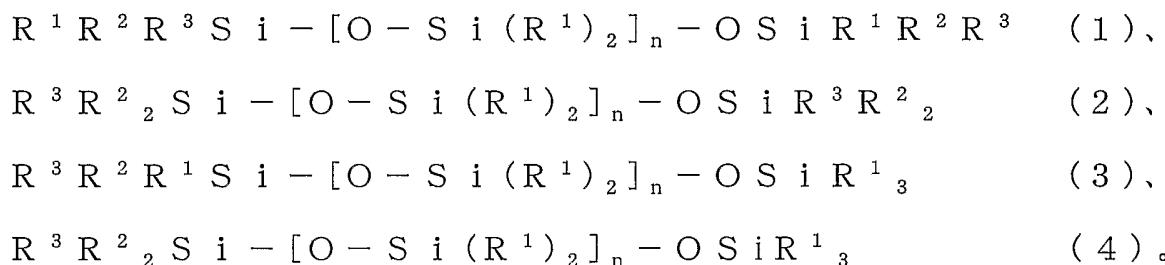
即ち、本発明は、分子中にアミノ基及びポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシリコキサンよりなる組成物を含有することを特徴とする毛髪化粧料である。このことによって、毛髪に対して、柔軟性、なめらかさ、エモリエント効果などを付与するコンディショニング効果に優れたものとなる。

また本発明の毛髪化粧料においては、組成物(A)のオルガノポリシリコキサンを(B)カチオン界面活性剤と組合せるか、または、(A)と(C)アニオン界面活性剤及び／または両性活性剤と組合せた場合、軽い伸びとさっぱりした使用感と共に、使用後の毛髪の

まとまりや指通りの良さ、柔軟性、なめらかさ、エモリエント効果などのコンディショニング効果に優れ、蓄積性もなく、使用性にも優れた毛髪化粧料が得られる。

## 5 発明を実施するための最良の形態

本発明は下記一般式（1）、（2）、（3）及び（4）で示されるアミノ基及びポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンの1種のみか、または、2種以上からなる組成物（A）を0.01～20重量%含有することを特徴とする毛髪化粧料である。



{上記一般式（1）、（2）、（3）及び（4）中に共通して、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の置換あるいは非置換の1価炭化水素基、R<sup>2</sup>はOX（Xは水素原子またはR<sup>1</sup>と同種の1価炭化水素基）、R<sup>3</sup>は-R<sup>4</sup>(NR<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>NR<sup>5</sup><sub>2</sub>（R<sup>4</sup>は炭素数1～8の2価炭化水素基、aは0または1）、

R<sup>5</sup>は水素原子または式-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>b</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>c</sub>-Zで示されるポリオキシアルキレン基含有有機基で、全R<sup>5</sup>のうち少なくとも1個は上記ポリオキシアルキレン基含有有機基である（ここで、bは2～30、cは0～30の整数、Zは前記Xまたはアシル基）。また、nは10～200を表す。}

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明における組成物（A）は前記一般式（1）、（2）、（3）及び（4）で示される、アミノ基及びポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンの1種のみか、または、2種以上からなる組成物であるが、（A）を構成する各オルガノポリシロキサンを示す一般式（1）～（4）中のR<sup>1</sup>は炭素数1～20の置換あるいは非置換の1価の炭化水素基であるが、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基及びそれら炭化水素基の水素原子の一部または全部を塩素やフッ素に置換したハロゲノアルキル基等が挙げられる。これらの基の中で、特に、メチル基が工業的に好ましい。R<sup>2</sup>、はOXであるが、このXは水素原子またはR<sup>1</sup>と同じ1価炭化水素基である。このXの1価炭化水素の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基が挙げられる。

前記一般式（1）～（4）のR<sup>3</sup>は-R<sup>4</sup>(NR<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>NR<sup>5</sup><sub>2</sub>で示されるが、R<sup>4</sup>の具体例としては、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基が好ましく、中でもトリメチレン基が好ましい。また、aは0または

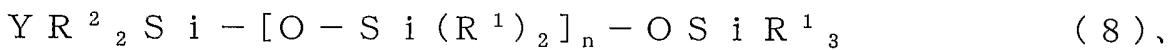
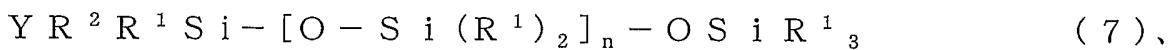
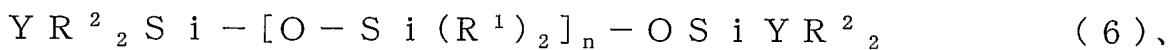
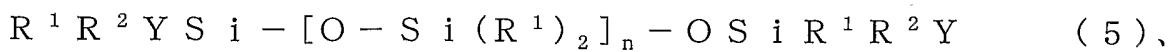
1 である。

更に、R<sup>5</sup>中の-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>b</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>c</sub>-Zで示されるポリオキシアルキレン基含有有機基においては、式中のbは2より小さいと親水性が不十分となり、5 30より大きいと柔軟性が不十分となるため2~30が必要であり、好ましくは2~20である。また、cは30より大きいと親水性が不十分となるため0~30が必要であり、好ましくは0~10である。更に、毛髪に対する柔軟性、なめらかさ、エモリエント効果に優れるためには、このポリオキシアルキレン基含有有10 機基が30mol%以上が必要であり、好ましくは50mol%以上である。

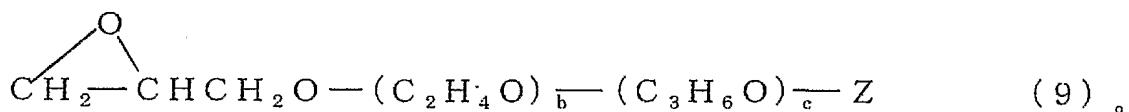
また、前記一般式(1)~(4)のZの具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基などが挙げられ、特にメチ15 ル基、ブチル基、アセチル基が好ましい。

前記一般式(1)~(4)におけるnは10より小さいと毛髪に対して柔軟性、平滑性を付与することが不十分となるし、200より大きいと毛髪に対してべたつき、ごわつきが生じるため10~200が必要である。

20 本発明の毛髪化粧料における組成物(A)を構成するオルガノポリシロキサンは、下記一般式(5)、(6)、(7)、(8)で示されるオルガノポリシロキサンと下記一般式(9)で示されるポリオキシアルキレングリシジルエーテルとの反応により容易に得ることができる。

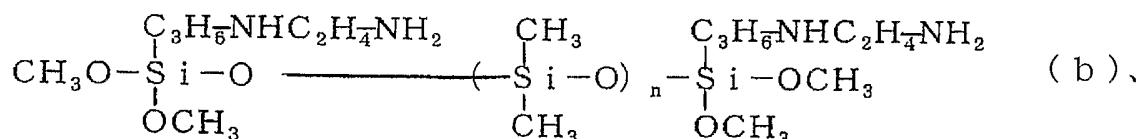
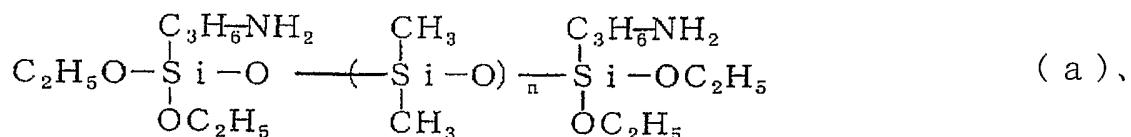


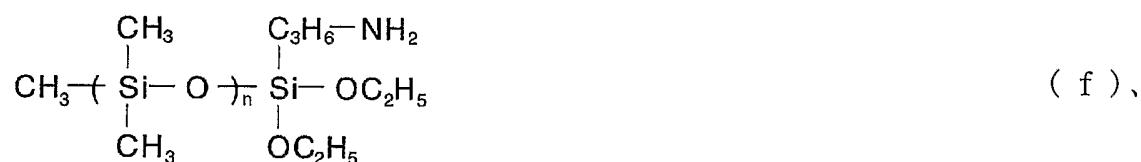
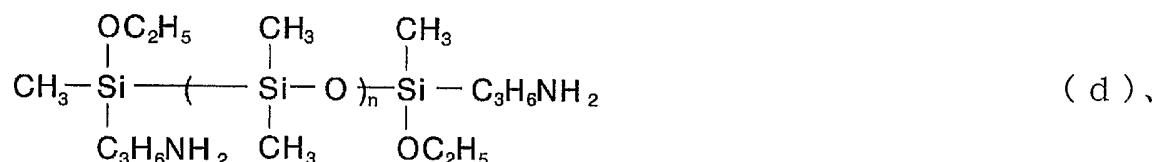
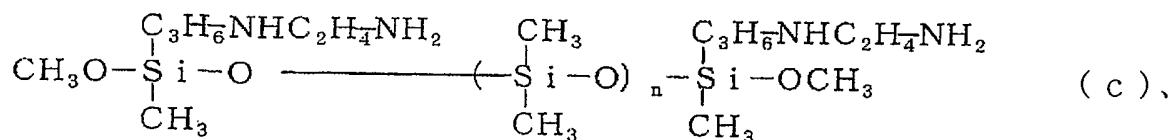
5 [R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は前記と同じであり、Yは-R<sup>4</sup>-(NHC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-NH<sub>2</sub>(R<sup>4</sup>、aは前記と同じである)で示される基であり、nは前記に同じである。]



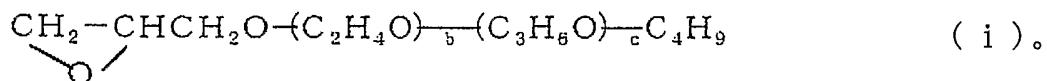
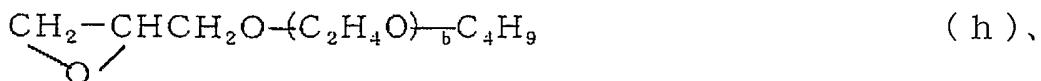
(b、c、Zは前記と同じである)

10 前記一般式(5)~(8)で示されるオルガノポリシロキサンとしては下記のものが具体例として挙げられるがこれらに限定されるものではない。



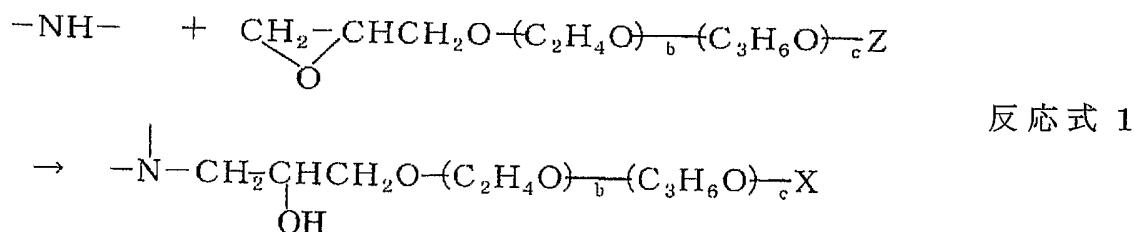


前記一般式(9)で示されるポリオキシアルキレンジリシジルエーテルとしては下記のものが具体例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。



(式中、b、cは前記と同じである。)

- 5 前記一般式(5)～(8)で示されるオルガノポリシロキサンと一般式(9)で示されるポリオキシアルキレンジリシジルエーテルとは下記反応式1に従って反応する。



- 10 また、前記したように毛髪に対する柔軟性、なめらかさ、エモリエント効果を向上させるために、前記一般式(1)～(4)におけるR<sup>5</sup>中の-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>b</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>c</sub>-Zで示されるポリオキシアルキレン基含有有機基が30mol%以上が必要であり、好ましくは50mol%以上であるから、前記一般式(5)～(8)で示されるオルガノポリシロキサン中の全NH基に対して、前記一般式(9)で示されるポリオキシアルキレンジリシジルエーテルを30mol%以上、好ましくは50mol%以上となるように反応させることが必要である。前

記 N H 基含有オルガノポリシロキサンとポリオキシアルキレングリシジルエーテルとの反応は無溶剤下または低級アルコール、トルエン、キシレンなどの溶剤中において 50℃～100℃で 1～5 時間行えばよい。

- 5 本発明の毛髪化粧料において、組成物(A)のオルガノポリシロキサンを(B)カチオン界面活性剤と組合せるか、または、(A)と(C)アニオン界面活性剤及び／または両性活性剤と組合せた場合、  
10 軽い伸びとさっぱりした使用感と共に、使用後の毛髪のまとまりや指通りの良さ、柔軟性、なめらかさ、エモリエント効果などのコンディショニング効果に優れ、蓄積性もなく、使用性にも優れた毛髪化粧料が得られることが分かった。また、更に、これらに、  
(D)毛髪固定用高分子化合物を加えた場合は、毛髪に対してべたつき、ごわつきがなく、軽い伸びとさっぱりした使用感、しなやかで、なめらかな感触、エモリエント効果などを有しながら、乾燥時の、べた付きや固定用高分子化合物の皮膜の剥離(フレーキング)を抑制し、更に、良好なセット保持性を有することが分かった。

本発明の毛髪化粧料における組成物(A)オルガノポリシロキサンの配合量は、効果の発現及び使用性の観点から、0.01～20重量%が好ましく、更に好ましくは0.05～10重量%である。

- 20 配合量が0.01重量%より少ないと効果が充分に得られず、20重量%を超えると使用性において好ましくない。また、(A)は一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示されるオルガノポリシロキサンの1種のみか、または、2種以上を任意に組み合わせて使用することができるが、これら4種類のオルガノポリシロキサンの

配合比は特に限定されない。このことは、一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示されるオルガノポリシロキサンの原料であるアミノ基含有オルガノポリシロキサンの製造方法に由来していて、最終的に、一般式(1)と(3)あるいは(2)と(4)の混合物として得られることもあるからである。

本発明の毛髪化粧料における成分(B)のカチオン界面活性剤は、通常の化粧料に使用されるものであれば、いずれのものも使用することができる。例えば、塩化アルキ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、塩化ラウリ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、塩化牛脂アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニ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、臭化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリジメチルアンモニウム、塩化ジラウリルジメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化ポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウム(2 E.O.)、塩化ベンザルコニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ラノリン誘導四級アンモニウム塩、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、塩化ベヘニン酸アミドプロピルジメチルヒドロキシプロピルアンモニウム等が挙げられる。

本発明の毛髪化粧料における成分(B)の配合量は、なめらかさやしっとり感など髪に良好な感触を与えるためには、0.01～20重量%が好ましく、更に、好ましくは、0.05～10重量%である。配合量が0.01重量%より少ないと髪に対するコンディ

ショーニング効果が不十分であり、20重量%を超えると、ベタつき、油感などの好ましくない感触となる。

本発明に使用される成分(C)のアニオン界面活性剤及び／または両性界面活性剤は、通常の化粧料に使用されるものであれば、

5 いずれのものも使用することができる。例えば、アニオン界面活性剤としては、飽和または不飽和脂肪酸石鹼、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、 $\alpha$ -アシルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩アルキルナフタレン  
10 スルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキルまたはアルケニルリシン酸塩、アルキルアミドリン酸塩、アルキロイルアルキルタウリ  
ン塩、N-アシルアミノ酸塩、スルホコハク酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アミドエーテルカルボン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂  
肪酸エステル塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、アミドベタイン型、スルホベタイン型、ヒドロキシスルホベタイン型、アミドスルホベタイン型、ホスホベタイン型、アミノカルボン酸塩型、イミダゾリン誘導体型、アミドアミン型等が挙げられる。なお、  
20 成分(C)において、アニオン界面活性剤と両性界面活性剤の両者を組み合わせ使用する場合、両者の配合比は任意でよい。

本発明の毛髪化粧料における成分(C)の配合量は、なめらかさやしっとり感など髪に良好な感触を与えるためには、0.01～20重量%が好ましく、更に、好ましくは、0.05～10重量%

である。配合量が0.01重量%より少ないと髪に対するコンディショニング効果が不十分であり、20重量%を超えるとベタつき、油感などの好ましくない感触となる。

本発明の毛髪化粧料における成分(D)毛髪固定用高分子化合物としては、両性、アニオン性、カチオン性、非イオン性の各高分子化合物が挙げられ、ポリビニルピロリドン系高分子化合物としては、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、ビニルピロリドン／酢酸ビニル／プロピオノ酸ビニル三元共重合体、ビニルピロリドン／アルキルアミノ(メタ)アタリレート(4級塩化)共重合体、ビニルピロリドン／アルキル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸共重合体、ビニルピロリドン／アルキルアミノ(メタ)アタリレート／ビニルカプロラクタム共重合体ビニルピロリドン／メチルビニルイミダゾリウムクロリド等；酸性ビニルエーテル系高分子化合物としては、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸アルキルハーフエステル共重合体等；酸性ポリ酢酸ビニル系高分子としては、酢酸ビニル／クロトン酸共重合体、酢酸ビニル／クロトン酸／ネオデカン酸ビニル共重合体等；酸性アクリル系高分子化合物としては、(メタ)アクリル酸／アルキル(メタ)アタリレート共重合体、(メタ)アクリル酸／アルキル(メタ)アタリレート／アルキルアクリルアミド共重合体等；両性アクリル系高分子化合物としては、N-メタクリロイルエチル-N、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン／アルキル(メタ)アクリレート共重合体、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレート

／アクリル酸オクチルアミド共重合体等が挙げられる。また、セルロースまたはその誘導体、ケラチンおよびコラーゲンまたはその誘導体等の天然の高分子化合物も好適に用いることができる。

本発明の毛髪化粧料における成分(D)の毛髪固定用高分子化合物は、さっぱり感を毛髪に与える上で、効果的であり、毛髪化粧料における成分(D)の配合量は、0.01～20重量%が好ましく、更に、好ましくは、0.05～10重量%である。配合量が0.01重量%より少ないとセット効果等が不十分であり、20重量%を超えると、髪のゴワつき、パサパサ感などが増大して好ましくない。

なお、両性またはアニオン性の毛髪固定用高分子化合物を用いる場合には、必要に応じて、その官能基の一部または全部を2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン等の有機アミン類、水酸化カリウム等のアルカリ剤で中和してもよい。また、この(D)毛髪固定用高分子化合物は必要に応じて一種または二種以上を混合して使用することができる。

本発明の毛髪化粧料には、上記の成分に加え、目的に応じて発明の効果を損なわない範囲で、通常毛髪化粧料に配合される他の成分、粘度調整剤、皮膜形成剤、毛質改良剤、pH調整剤、洗20淨剤、乳化剤、乳化助剤、噴射剤等の配合が可能である。

粘度調整剤としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、キサンタンガム等の水溶性高分子や脂肪酸アルキロールアミド等のノニオン界面活性剤等を使用することができ、皮膜形成剤としては、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、ビニルピロリドン-N、N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体4級化物、ジアリル4級アンモニウム塩重合物等のカチオン性重合体；ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のノニオン性重合体；メチルビニルエーテル-マレイン酸ハーフエステル共重合体、アクリル樹脂アルカノールアミン液等のアニオン性重合体；N-メタクリロイルオキシエチレンN、N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -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等の両性共重合体等を使用することができる。

また、毛質改良剤としては、低粘度シリコーン、高重合シリコーン、環状シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン-アミノ変性シリコーン、カチオン性シリコーン等のシリコーン誘導体。pH調整剤としてクエン酸、乳酸等の酸またはその塩、乳化剤としてポリオキシアルキレン付加型界面活性剤等のノニオン界面活性剤、乳化助剤として高級アルコールやグリセリン脂肪酸エステル類等、噴射剤として液化石油ガス、窒素ガス、炭酸ガス、ジメチルエーテル等を使用することができる。更に、これに加えて、高級脂肪酸、直鎖あるいは分岐鎖を有するエステル類、炭化水素、油脂類等の油性成分、多価アルコール、低級アルコール等の水性成分、香料、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌または殺菌剤、保湿剤、塩類、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化

合物等通常化粧料に配合される他の成分も配合することができる。

本発明の毛髪用化粧料は、他の成分との併用や容器の機構により、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、ムース状、ミスト状等種々の形態で実施することができ、特に剤  
5 型を問わない。

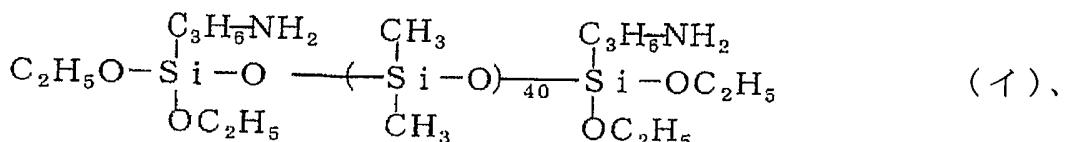
#### (実施例)

以下に、本発明を実施例を挙げて、具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の単に%  
10 と記載してあるもの及び表1～3中の各成分の数字は全て重量%を示す。

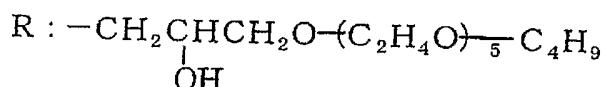
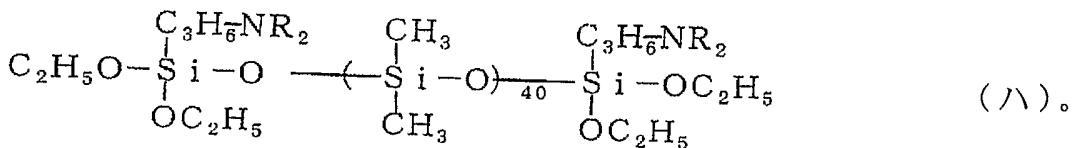
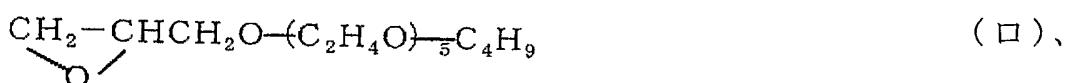
#### (製造例1)

温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた容  
量50m1のセパラブルフラスコに下記化学式(イ)で示される  
アミノアルキル基含有オルガノポリシロキサン(分子量3328)  
15 100g、下記化学式(ロ)で示されるポリオキシアルキレンジリ  
シジルエーテル(分子量333)39g(アミノアルキル基含有オル  
ガノポリシロキサン中の全NH基に対して100mo1%)及び  
イソプロピルアルコール13.9gを仕込み、窒素ガスを導入した  
後、密閉して、80℃で4時間反応を行なった。反応終了後10  
20 mmHgの減圧下80℃で1時間、低沸点留分の除去を行なった  
ところ、粘度1240mPa・s、アミン当量2410g/mo  
1[この生成物約1.5gをトルエンとイソプロピルアルコールの  
1:1混合液約50m1に溶解し、0.01N塩酸水溶液を用いた  
自動滴定装置で測定した値。下記化学式(ハ)中で示されるエボ

キシ基が全て消費された後でも、本測定法ではアミン当量として検知される。以下のアミン当量測定値も同様である。]、揮発分 2.4 % の下記化学式(ハ)で示されるオイル状物 13.6 g が得られた。



5

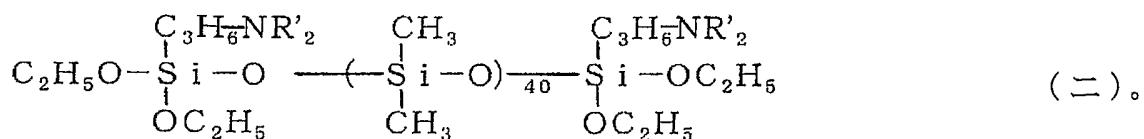


10

(製造例 2)

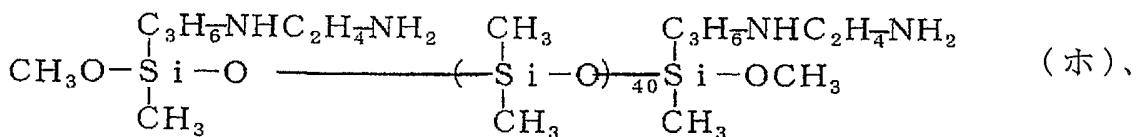
製造例 1 で用いた化学式(イ)で示されるアミノアルキル基含有オルガノポリシロキサン 100 g と化学式(ロ)で示されるポリオキシアルキレングリシジルエーテル 25.4 g (アミノアルキル基含有オルガノポリシロキサン中の全 NH に対して 6.5 mol 1 %)とを用いて、反応を行い粘度 950 mPa · s、アミン当量 2050 g/mol、揮発分 2.0 % のオイル状の下記化学式(ニ)

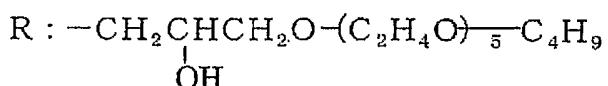
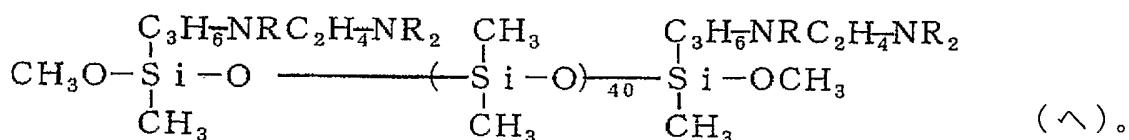
で示される化合物 119 g が得られた。



(製造例 3)

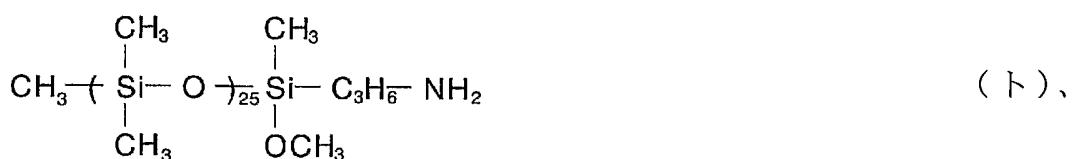
5 下記化学式 (ホ) で示されるアミノアルキル基含有オルガノポリシロキサン(分子量 3326) 100 g、化学式 (ロ) で示されるポリオキシアルキレンジリシジルエーテル 49.8 g (アミノアルキル基含有オルガノポリシロキサン中の全 NH 基に対して 100 mol 1 %) 及びイソプロピルアルコール 7.5 g を仕込み、窒素ガスを導入した後密閉して、80 °C で 4 時間反応を行なった。反応終了後 10 mmHg の減圧下 80 °C で 1 時間、低沸点留分の除去を行なったところ、粘度 746 mPa · s、アミン当量 302.0 g / mol 1、揮発分 1.5 % の下記化学式 (ヘ) で示されるオイル状物 143 g が得られた。



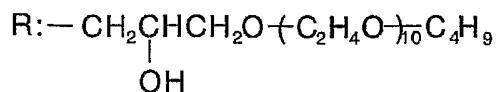
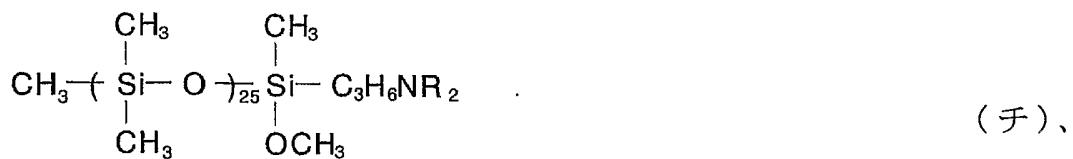


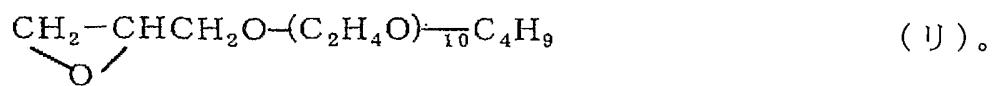
(製造例 4)

下記化学式 (ト) で示されるアミノアルキル基含有オルガノポリシロキサン(分子量 1997) 100 g、化学式 (リ) で示されるポリオキシアルキレングリシジルエーテル 57.5 g(アミノアルキル基含有オルガノポリシロキサン中の全 NH 基に対して 100 mol 1 %) 及びイソプロピルアルコール 15.8 g を仕込み、窒素ガスを導入した後密閉して、80 °C で 4 時間反応を行なった。反応終了後 10 mmHg の減圧下 80 °C で 1 時間、低沸点留分の除去を行なったところ、粘度 350 mPa · s、アミン当量 556.0 g / mol 1、揮発分 1.3 % の下記化学式 (チ) で示されるオイル状物 156 g が得られた。



15





(実施例 1～3 及び比較例 1～3)：ヘアコンディショナー

表 1 に示す各組成のヘアコンディショナーを製造し、その使用

5 感及び使用性について、下記の方法より評価し、その結果を表 1  
に示した。

(表 1 )

	実施例	比較例		
		1	2	3
成 分	1. 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2	2	-
	2. 塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	-	-	2
	3. セタノール	5	5	3
	4. ベヘニルアルコール	-	-	3
	5. オルガノボリシロキサン(製造例1)	7	5	3
	6. オルガノボリシロキサン(製造例4)	-	2	-
	7. メチルボリシロキサン( $6\text{mm}^2/\text{秒}$ (25°C))	-	-	1
	8. 高重合シリコーンエマルション(注1)	-	-	-
	9. アミノ変性シリコーンエマルション(注2)	-	-	-
	10. プロピレングリコール	10	10	10
	11. 防腐剤	適量	適量	適量
	12. 香料	適量	適量	適量
	13. 精製水	残量	残量	残量
評 価	1. 塗布時のひび	○	○	△
	2. すすぎ時の指通り	○	○	×
	3. 乾燥後のまとまり具合	○	○	×
	4. なめらかさ	○	○	△
	5. しつどり感	○	○	△
	6. 総合評価	○	○	×

(注 1) 高重合シリコーンエマルション: KM-903 [信越化学工業(株)製商品名]

(注 2) アミノ変性シリコーンエマルション: KM-907 [信越化学工業(株)製商品名]

5 (ヘアコンディショナーの製造方法)

工程 A : 成分 1 ~ 2 、 10 ~ 11 及び 13 を均一に混合し、加熱溶解する。

工程 B : 成分 3 ~ 9 を均一に混合し、加熱、溶解する。

工程 C : 工程 A の混合物に、工程 B の混合物を添加して乳化後、

10 冷却して成分 12 を加え、ヘアコンディショナーを得る。

(評価方法)

女性 20 名の専門パネルにより使用テストを行ない、市販のシャンプーで洗髪後、ヘアコンディショナーを塗布し、塗布時の、のびや、すぎ時の指通り、その後毛髪を乾燥させ、乾燥後の髪のまとまり具合、なめらかさ、しっとり感について以下の基準で評価し、その平均点で判定した。

(評価)

[評価基準]

5 点 : 非常に良好

20 4 点 : 良好

3 点 : 普通

2 点 : やや不良

1 点 : 不良

[判定]

◎：平均点 4.5 以上

○：平均点 3.5 以上 4.5 未満

△：平均点 2.5 以上 3.5 未満

×：平均点 2.5 未満

5 表 1 の結果から明らかなように、本発明のオルガノポリシロキサンを配合した実施例 1～3 のヘアコンディショナーは比較例 1～3 のそれと比較して、塗布時の、のび、すすぎ時の指通り、乾燥後の髪のまとまり具合、なめらかさ、しっとり感において、極めて優れた効果を示すもので、総合的に非常に優れていることが  
10 分かった。

(実施例 4～5 及び比較例 4～5)：ヘアクリーム

表 2 に示す各組成のヘアクリームを製造し、その使用感及び使用性について評価し、結果を表 2 に示した。

(表 2)

		実施例		比較例	
		4	5	4	5
成 分	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	7	7	7	7
	2. オルガノポリシロキサン(製造例2)	1	5	—	—
	3. ミリスチン酸イソプロピル	—	—	5	—
	4. メチルポリシロキサン( $10\text{mm}^2/\text{秒}(25^\circ\text{C})$ )	5	—	—	5
	5. 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5
	6. セタノール	2	2	2	2
	7. プロピレンジコール	5	5	5	5
	8. グリセリン	3	3	3	3
	9. ヒドロキシエチルセルロース	0.2	0.2	0.2	0.2
	10. 防腐剤	適量	適量	適量	適量
	11. 香料	適量	適量	適量	適量
	12. 精製水	残量	残量	残量	残量
評 価 項 目	1. 塗布時ののび	○	○	×	×
	2. 使用後の柔軟性	○	○	○	×
	3. なめらかさ	○	○	×	△
	4. まとまり具合	○	○	×	×
	5. しっとり感	○	○	×	×
	6. 総合評価	○	○	×	×

## (製造方法)

工程 A：成分 1～4、及び 6 を均一に混合し、加熱、溶解する。

工程 B：成分 5、7～10 及び 12 を均一に混合し、加熱、溶解する。

- 5 工程 C：工程 B で得られた混合物に工程 A の混合物を添加して乳化後、冷却して成分 11 を加え、ヘアクリームを得る。

## (評価)

塗布時の、のび、使用後の髪の柔軟性、なめらかさ、まとまり具合、しっとり感について前記の基準で評価し、その平均点で判断した。

- 10 表 2 の結果から明らかなように、本発明のオルガノポリシロキサンを配合した実施例 4、5 のヘアクリームは比較例 4、5 のそれと比較して、塗布時の、のび、使用後の髪の柔軟性、なめらかさ、まとまり具合、しっとり感において、極めて優れた効果を示すもので、総合的に非常に優れていることが分かった。

## (実施例 6～9 及び比較例 6～8) :スタイリングムース

表 3 に示す各組成のスタイリングムースを製造し、その使用感及び使用性について評価し、結果を表 3 に示した。

- 20 (表 3 )

	実施例						比較例	
	6	7	8	9	6	7	8	
成分								
1. ビニルビロリドン／酢酸ビニル共重合体(注1)	5	—	8	—	5	—	—	
2. メチルビニルエーテル／マレイン酸ブチル／ハーフエステル共重合体(注2)	—	3	—	—	—	—	3	—
3. ビニルビロリドン／メタクリル酸ジメチルアミノエチル硫酸塩共重合体(注3)	—	—	3	5	—	—	—	5
4. オルガノポリシロキサン(製造例3)	1	2	1	0.5	—	—	—	—
5. ポリエーテル変性シリコーン(注4)	—	—	—	—	—	—	1	—
6. 高重合シリコーンエマルション(注5)	—	—	—	—	—	—	1	—
7. エタノール	10	10	10	10	10	10	10	10
8. 防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
9. 香料	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
10. 精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
11. 液化石油ガス	7	7	7	7	7	7	7	7
評価項目	1. セット力の強さ	○	○	○	○	△	○	×
	2. セットの持続性	○	○	○	○	△	×	×
	3. 毛髪の風合い	○	○	○	○	×	×	×
	4. なめらかさ	○	○	○	○	○	×	△
	5. ジヤ	○	○	○	○	×	×	×
	6. フレーキングのなさ	○	○	○	○	×	△	×
	7. 総合評価	○	○	○	○	×	×	×

(注 1) ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体： P V P ／ V A E - 7 3 5 (G A F 社製商品名)、

(注 2) メチルビニルエーテル／マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体： B E M - 4 2 S (N) (大阪有機化学社製商品名)、

5 (注 3) ビニルピロリドン／メタクリル酸ジメチルアミノエチル・ジエチル硫酸塩共重合体： H C ポリマー 3 A (大阪有機化学社製商品名)、

(注 4) ポリエーテル変性シリコーン： K F - 6 0 1 7 [信越化学工業（株）製商品名]、

10 (注 5) 高重合シリコーンエマルション： K M - 9 0 3 [信越化学工業（株）製商品名]。

(製造方法)

工程 A：成分 1 ~ 1 1 を均一に混合する。

15 工程 B：工程 A で得られた混合物と成分 1 2 をエアゾール缶に充填し、スタイリングムースを得る。

(評価)

人毛のウィッグに、市販の通常タイプのシャンプーとリンスを施用後、乾燥させる。次に、実施例 6 ~ 9 及び比較例 6 ~ 8 の各スタイリングムース 5 g を各々人毛のウィッグに塗布し、乾燥したものについて、セット力の強さ、セットの持続性、べたつきやごわごわ感などの毛髪の風合い、なめらかさ、艶、更に、フレーキングの状態については、これらのウィッグにコーミング（櫛でとかす）を 5 回施し、フレーキングのなさを前記の基準で評価し、その平均点で判定した。

表 3 の結果から明らかなように、本発明のオルガノポリシロキサンを配合した実施例 6～9 のスタイリングムースは比較例 6～8 のそれと比較して、セット力の強さ、セット持続性、べたつきやごわごわ感などの毛髪の風合い、なめらかさ、艶、フレーキングの状態において、極めて優れた効果を示し、総合的に非常に優れていることが分かった。

(実施例 10) : 整髪用ヘアクリーム

	(成分名)	(%)
	1. オルガノポリシロキサン(製造例 5)	5.0
10	2. ステアリン酸	0.5
	3. スクワラン	5.0
	4. 流動パラフィン	20.0
	5. ポリオキシエチレンセチルエーテル(20 E.O.)	1.5
	6. ポリオキシエチレンセチルエーテル(2 E.O.)	2.5
15	7. モノステアリン酸ソルビタン	1.5
	8. モノステアリン酸グリセリル(自己乳化型)	0.5
	9. トリエタノールアミン	1.0
10.	10. ポリビニルピロリドン	10.0
	11. ポリアクリル酸アミド混合液(注 1)	2.0
20	12. プロピレングリコール	5.0
	13. 防腐剤	適量
	14. 香料	適量
	15. 精製水	残量

(注 1) ポリアクリル酸アミド混合液: セピゲル 305 (セピック社

製)

(製造方法)

工程 A : 成分 1 ~ 8 を均一に混合し、加温、溶解する。

工程 B : 成分 9 ~ 13 及び 15 を均一に混合し、加温、溶解する。

- 5 工程 C : 工程 A で得られた混合物に工程 B で得られた混合物を加えて乳化後、冷却して成分 14 を加え、整髪用ヘアクリームを得る。

本発明の整髪用ヘアクリームは、油性感がなく、適度の整髪効果があり、フレーキングも無く、柔軟性、しっとり感、艶に極め

10 て優れた効果を示すものであった。

(実施例 11) : シャンプー

(成分名)	(%)
1. オルガノポリシロキサン(製造例 3)	1.0
2. ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム	20.0
15 3. ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	5.0
4. ラウリン酸ジエタノールアミド	3.0
5. 防腐剤	適量
6. 香料	適量
7. 精製水	残量

20 (製造方法)

工程 A : 成分 1 ~ 7 を均一に混合する。

本発明のシャンプーは、洗髪後、まとまり、滑らかさ、しっとり感があり、艶に極めて優れた効果を示すものであった。

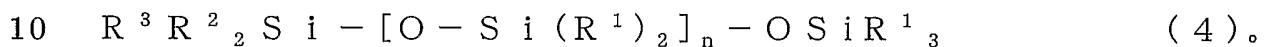
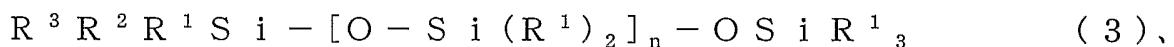
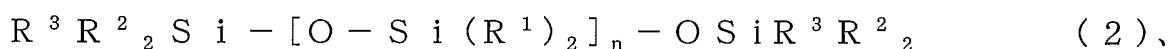
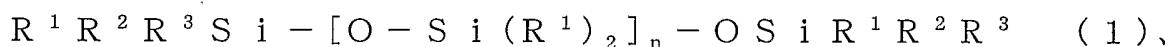
### 産業上の利用可能性

本発明のオルガノポリシロキサンを配合する毛髪化粧料は、軽い伸びとさっぱりした使用感と共に、使用後の毛髪のまとまりや指通りの良さ、柔軟性、なめらかさ、エモリエント効果などのコンディショニング効果に優れ、蓄積性もなく使用性にも優れ、良好な経時安定性を有する。

更に、セット剤として毛髪固定用高分子化合物と併用することにより、柔軟性、平滑性、エモリエント効果を付与し、自然な艶を与える、且つ、良好なセット保持性を有しながら、固定用高分子化合物の皮膜の剥離(フレーキング)の抑制効果に優れ、良好な経時安定性を有する等、非常に優れた毛髪化粧料である。

## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示される、アミノ基及びポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンの1種のみか、または、2種以上からなる組成物(A)を0.01～2.0重量%含有することを特徴とする毛髪化粧料。



{上記一般式(1)、(2)、(3)、(4)中に共通して、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の置換あるいは非置換の1価炭化水素基、R<sup>2</sup>はOX(Xは水素原子またはR<sup>1</sup>と同種の1価炭化水素基)、R<sup>3</sup>は-R<sup>4</sup>(NR<sup>5</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>NR<sup>5</sup><sub>2</sub>(R<sup>4</sup>は炭素数1～8の2価炭化水素基、aは0または1)、

R<sup>5</sup>は水素原子または式-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>b</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>c</sub>-Zで示されるポリオキシアルキレン基含有有機基で、全R<sup>5</sup>のうち少なくとも1個は上記ポリオキシアルキレン基含有有機基である(ここで、bは2～30、cは0～30の整数、Zは前記Xまたはアシリル基)。また、nは10～200を表す。}

2. R<sup>2</sup>がOC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>基またはOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基である請求項1に記載の毛髪化粧料。

3. 全R<sup>5</sup>のうち、-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>b</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>c</sub>-Z基が30モル%以上である請求項1に記載の

毛髪化粧料。

4. b が 2 ~ 20 である請求項 1 に記載の毛髪化粧料。
5. c が 0 ~ 10 である請求項 1 に記載の毛髪化粧料。
6. 成分 (B) カチオン界面活性剤を含有することを特徴とする請  
5 求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の毛髪化粧料。
7. 成分 (C) アニオン界面活性剤及び／または両性界面活性剤を  
含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の  
毛髪化粧料。
8. 成分 (D) 毛髪固定用高分子化合物を含有することを特徴とす  
10 る請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の毛髪化粧料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12440

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/06, 7/075, 7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/06, 7/075, 7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/35542 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), Full text & CA 2250461 A & EP 889713 A1 & CN 1219863 A & JP 11-507074 A & BR 9708281 A & AU 709582 B & AT 201135 T & ES 2156374 T & DE 69704857 T	1-8
A	WO 97/35543 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), & CA 2250384 A & EP 892631 A1 & CN 1219864 A & JP 11-507076 A & BR 9708435 A & AT 212214 T & ES 2166986 T	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 February, 2003 (25.02.03)	Date of mailing of the international search report 11 March, 2003 (11.03.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/12440

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/35544 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), Full text & EP 889714 A1 & CN 1219862 A & JP 11-507077 A & BR 9708436 A	1-8
A	WO 97/35545 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), Full text & CA 2250386 A & EP 889715 A1 & CN 1219869 A & JP 11-507073 A & US 5932203 A1 & BR 9708282 A & AT 200974 T & ES 2156373 T & DE 69704765 T	1-8
A	WO 97/35546 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), Full text & CA 2250388 A & EP 907346 A1 & CN 1219870 A & JP 11-507075 A & US 5935561 A1	1-8
A	WO 97/035547 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), Full text & EP 904046 A1 & CN 1219866 A & JP 11-507078 A & BR 9708438 A & US 6007802 A1 & AT 200976 T & ES 2156375 T & DE 69704769 T	1-8
A	WO 97/035548 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), Full text & CA 2250385 A & EP 889716 A1 & CN 1219868 A & JP 11-507079 A & US 5932202 A1 & BR 9708434 A & AT 201816 T & ES 2157564 T & DE 69705113 T	1-8
A	WO 97/035549 A1 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 02 October, 1997 (02.10.97), Full text & CA 2250389 A & EP 889717 A1 & CN 1219867 A & JP 11-507080 A & BR 9708437 A & AU 709662 B & US 6221817 B1 & AT 200975 T & ES 2156376 T & DE 69704766 T	1-8
A	JP 2002-104934 A (Kao Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text (Family: none)	1-8

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/12440

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl. 7 A 61K 7/06, 7/075, 7/11

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl. 7 A 61K 7/06, 7/075, 7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 97/35542 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1997. 10. 02, 全文 & CA 2250461 A & EP 889713 A1 & CN 1219863 A & JP 11-507074 A & BR 9708281 A & AU 709582 B & AT 201135 T & ES 2156374 T & DE 69704857 T	1-8
A	WO 97/35543 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1997. 10. 02, 全文 & CA 2250384 A & EP 892631 A1 & CN 1219864 A & JP 11-5	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 02. 03	国際調査報告の発送日 11.03.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 村上 駒見高 印 4C 8827 電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	07076 A & BR 9708435 A & AT 212214 T & ES 2166986 T	
A	WO 97/35544 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 997. 10. 02, 全文 & EP 889714 A1 & CN 1219862 A & JP 11-507077 A & BR 97 08436 A	1-8
A	WO 97/35545 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 997. 10. 02, 全文 & CA 2250386 A & EP 889715 A1 & CN 1219869 A & JP 11-5 07073 A & US 5932203 A1 & BR 97082 82 A & AT 200974 T & ES 2156373 T & DE 69704765 T	1-8
A	WO 97/35546 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 997. 10. 02, 全文 & CA 2250388 A & EP 907346 A1 & CN 1219870 A & JP 11-5 07075 A & US 5935561 A1	1-8
A	WO 97/035547 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1997. 10. 02, 全文 & EP 904046 A1 & CN 1219866 A & JP 11-507078 A & BR 9 708438 A & US 6007802 A1 & AT 2009 76 T & ES 2156375 T & DE 69704769 T	1-8
A	WO 97/035548 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1997. 10. 02, 全文 & CA 2250385 A & EP 889716 A1 & CN 1219868 A & JP 11- 507079 A & US 5932202 A1 & BR 9708 434 A & AT 201816 T & ES 2157564 T & DE 69705113 T	1-8
A	WO 97/035549 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1997. 10. 02, 全文 & CA 2250389 A & EP 889717 A1 & CN 1219867 A & JP 11- 507080 A & BR 9708437 A & AU 70966 2 B & US 6221817 B1 & AT 200975 T & ES 2156376 T & DE 69704766 T	1-8
A	JP 2002-104934 A (花王株式会社) 2002. 0 4. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8