

明 細 書

発明の名称：毛髪組成物

技術分野

[0001] 本発明は、毛髪組成物、特に、毛髪にハリ及びコシ感を付与し、スタイリング時に使用すると髪にボリューム感を出しやすくするとともに、毛髪に優れた手触り感と柔軟性を付与しうる毛質改善用の毛髪組成物に関する。

背景技術

[0002] 希望する髪形にスタイリングできないという不満が根強く存在する。一般にヘアスタイリングは朝の時間を割きにくい状況において行われることが多いため、消費者の期待としては、短時間で容易に希望する髪形にスタイリングできる補助方法を確保したい点にある。毛髪が細くしなやかな人や、加齢に伴い毛髪が細くなったり、毛髪本数が減少したりした人は、特に希望する髪形に短時間でスタイリングすることが難しいことから、特に強くスタイリングの補助方法の開発が望まれている。この悩みは古くから存在することから、今までに数多くの提案がなされている。初期においては、毛髪の表面に皮膜性の物質を付着させることで、毛髪剛性を高め、毛髪にハリ及びコシ感を付与することでボリューム感のある髪型にスタイリングしやすくするために、種々の整髪用の皮膜性樹脂の開発がなされ提案された。しかし、これらの整髪用の皮膜性樹脂は、毛髪表面の手触りを著しく悪くしたり、毛髪の持つ柔軟性を失わせたりするだけでなく、湿度の高い状況では皮膜剛性を失い、セットした髪型が崩れてしまったり、櫛等を使用するとスタイリングが崩れやすくなる等の課題点が解消できなかった。

[0003] これらに対して、新たな提案が種々されている。併用する化合物により皮膜性樹脂の欠点を改善する方法としては、例えばカチオン、高級アルコール、分岐型エステル化合物との併用（特許文献１）、植物抽出物との併用（特許文献２）、複数のカチオン系高分子との併用（特許文献３）、カチオン、両性活性剤、長鎖脂肪酸アルコールとの併用（特許文献４）等が挙げられる

。皮膜性樹脂の代わりになる化合物の提案としては、小麦蛋白加水分解物（特許文献５）やユーカリ抽出物（特許文献６）、カチオン、シリコーン、長鎖アルコール、水添ホホバ油の併用（特許文献７）、カチオン、アミノ変性シリコーン、重質流動イソパラフィンの併用（特許文献８）等が挙げられる。また、毛髪の内側に化合物を浸透させることで毛髪自体の改質を行なう技術としては、酸化や還元作用を有する物質を活用する方法（特許文献９）、毛髪浸透促進剤の活用（特許文献１０～１２）等組成物に着目したもの、エアゾール剤形（特許文献１３）、及び２剤式剤形（特許文献１４）等毛髪への適用方法に着目した技術が提案されている。しかし、毛髪表面に付着させるだけでは、毛髪改質が不十分であったり、手触りがどうしても悪くなったりするという課題点が解決できていない。一方、毛髪の内側に改善剤を浸透させる方法では、浸透量が不十分であったり、浸透後の毛髪内部への残留性が悪かったりする等の課題点が解決できず、未だ満足できる技術は存在していない。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献１：特開２０１１－０９８９２７号公報
特許文献２：特開２０１１－０３７７８０号公報
特許文献３：特開２０１２－２３２９４５号公報
特許文献４：特開２０１２－２３２９１９号公報
特許文献５：特開平０５－０００９２１号公報
特許文献６：特開２００６－２３８６３５号公報
特許文献７：特開２０１２－０９７０４７号公報
特許文献８：特開２００９－３２０８７１号公報
特許文献９：特開２０１２－１４９０２８号公報
特許文献１０：特開平１０－０２９９１７号公報
特許文献１１：特開２００１－０７２５５３号公報
特許文献１２：特開２０１０－１７２１３４号公報

特許文献13：特開2002-128644号公報

特許文献14：特開2013-40153号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、毛髪に優れたハリ及びコシ感を付与するにもかかわらず、ヘアスタイリング後の毛髪にゴワツキ感及びべとつき感がなく、滑らかな指通りや艶を与える、経時安定性の良好な毛質改善用の毛髪組成物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

- [0006] 本発明者らは、古くから開発検討されてきたにもかかわらず、未だ課題を解決できていない原因の一つとして、開発検討時に使用する客観的評価方法が妥当でないために、最適な条件を見出せていないことを新たに見出した。具体的には、従来、毛束への適用や実使用において得られたサンプルのハリ及びコシ感に関する客観的評価結果の解析において、全検体の測定値又は一部検体測定値を除いた大半の測定値を様々な処理を行い、解析していた。しかし、発明者らは、この方法で得られる解析結果では毛髪のハリ及びコシ感の官能評価との相関が不十分であることに気づき、さらに、前記で得られた全ての検体測定値を測定値の数値の大きさ順に並び替え、ハリ及びコシ感の程度を表す数字が例えば数字が大きければより強いハリやコシ感が存在するとした場合、上位（具体的には、例えば、上位約10%まで～上位約15%まで）の測定値のみを用いて解析することにより、得られた解析結果と毛髪のハリ及びコシ感の官能評価に従来には無い程度の十分な相関が得られることを見出した。この評価又は解析方法を開発することにより、数多くの検体を客観的に相対評価することが容易となり、かかる事情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、亜鉛化合物を含有する組成物をマイナスイオンと共に噴霧塗布した時に優れた毛髪のハリ及びコシ感の改善効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0007] すなわち、本発明は、特に以下の発明を提供するものである。

項 1 .

酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる 1 種以上の亜鉛化合物を含有し、及び負帯電している帯電毛髪組成物。

項 2 .

亜鉛化合物の含有量が 0.1 ～ 5 質量%である項 1 に記載の帯電毛髪組成物。

項 3 .

水を含有する液体組成物である項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の帯電毛髪組成物。

項 4 .

酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる 1 種以上の亜鉛化合物を含有する、マイナスイオン発生装置付き噴霧装置用の毛髪組成物。

項 5 .

酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる 1 種以上の亜鉛化合物を含有する毛髪組成物を、マイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いて毛髪に塗布することを含む、毛質を改善する方法。

[0008] 本発明は、また、以下の発明も提供するものである。

項 6 . 毛質改善のための、項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の帯電毛髪組成物の使用。

項 7 . 毛質改善のための、項 4 に記載の毛髪組成物の使用。

項 8 . 酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる 1 種以上の亜鉛化合物を含有する毛髪組成物を負帯電させること、及び
負帯電した毛髪組成物を毛髪に噴霧すること
を含む、毛質を改善する方法。

[0009] 本発明は、特にスタイリング時に使用することにより、優れた毛髪のハリやコシ感を付与する毛質改善用の毛髪組成物、更には、優れた毛髪のハリやコシ感を付与するにもかかわらず、使用後のゴワツキ感及びべとつき感がなく、滑らかな指通りや艶を与える、経時安定性の良好な毛質改善用の毛髪組成物を提供することを可能とする。

発明を実施するための形態

[0010] 用語

本願明細書中、用語「毛髪組成物」は、毛髪に適用されることが意図されている組成物を意味し得る。

本願明細書中、用語「毛髪組成物」は、毛髪用組成物を意味し得る。

[0011] 帯電毛髪組成物

本発明の帯電毛髪組成物は、亜鉛化合物を含有する。

本発明に用いられる亜鉛化合物は、酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びPCA亜鉛からなる群より選ばれる1種以上である。これら化合物は単独若しくは2種以上を混合して使用することができる。中でも、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛及び乳酸亜鉛が本発明の効果が高いため好ましい。亜鉛化合物は、本発明の組成物中において、例えば、塩、イオン、又は溶媒和物、或いはこれらの組合せ等の形態を有していることができる。これら亜鉛化合物の量は、毛髪組成物全量に対して、0.1～5質量%、好ましくは0.3～4質量%、更に好ましくは0.5～3質量%、最も好ましくは0.5～2質量%であることができる。

[0012] 本発明の帯電毛髪組成物は、負帯電している毛髪組成物である。

本発明の帯電毛髪組成物は、例えば、毛髪組成物として、毛髪に適用されるときに負帯電していればよく、常に負帯電している必要はない。

すなわち、本発明の帯電毛髪組成物は、好ましくは、毛髪に適用されるときに負帯電している組成物であることができる。

また、本発明の帯電毛髪組成物の一側面は、亜鉛化合物を含有する毛髪組成物であって、毛髪に適用されるときに負帯電していることが意図されてい

る組成物であることができる。この例としては、帯電させて使用することが読み取れるパッケージ又は説明書を備える組成物が挙げられる。

また、本発明の帯電毛髪組成物の一側面は、亜鉛化合物を含有する毛髪組成物であって、毛髪に適用される状態を前提として負帯電している組成物であることができる。この例としては、毛髪に適用される状態での試験のために負帯電している組成物が挙げられる。

[0013] 本発明の帯電毛髪組成物の、毛髪 1 g 当たりに適用されるとき単位時間当たりの帯電量（本明細書中、比帯電量と称する場合がある。）は、好ましくは、 $0.01 \mu\text{C}/\text{s}$ 以上であり、より好ましくは $0.012 \mu\text{C}/\text{s}$ であり、及び更に好ましくは $0.014 \mu\text{C}/\text{s}$ である。本発明の帯電毛髪組成物を、このような比帯電量で毛髪に適用することにより、後記で説明するように、毛質を好適に改善することができる。なお、本明細書中、「毛髪 1 g 当たり」の毛髪は、特に限定の無い限り、乾燥した毛髪（すなわち、濡れていない毛髪）である。

本発明の効果の観点からは、当該比帯電量の上限は特に限定されないが、静電気発生によるトラブルを防止する観点から、当該比帯電量は、 $0.33 \mu\text{C}/\text{s}$ 以下、であることが好ましい。

当該比帯電量は、下記の、ファラデーゲージを用いた測定方法により決定した帯電量から決定される。

<ファラデーゲージを用いた測定方法>

外側の導体制器と内側の導体制器を絶縁状態にした後、内側の導体制器にむかってマイナスイオン発生装置付き噴霧装置から亜鉛含有組成物を一定時間（5 秒間）噴霧して、導体制器に付着させる。付着した帯電薬剤により、内側の導体制器に発生した電力量を静電センサーで読み取り、装置の抵抗値（固有値）より帯電量を算出する。

[0014] 毛髪組成物を負帯電させることは、例えば、マイナスイオン発生装置付噴霧装置を用いて、毛髪組成物を霧状にし、及び毛髪組成物へマイナスイオンを付着させることにより、好適に実施できる。

本願明細書でいう「マイナスイオン発生装置付噴霧装置」は、公知の技術であり、その例は、例えば特開２００９－２９７０８７号公報に記載されている。当該装置は、液状の組成物の貯留部とその組成物を霧状に噴霧させる装置部、及びマイナスイオンを発生させる装置部を少なくとも備えている。

[0015] 組成物を霧状に噴霧させる方法としては、例えば、圧縮しても液化しない気体を組成物と共に加圧状態で存在させ、エアゾール機構を活用して液体を霧状とする方法、液体をヒーターで加熱し発生した蒸気をノズルから噴射させることで霧状とする方法、超音波発生装置を用いて液体を霧状に変化させ噴霧する方法、加圧気体を使用して液体を霧状とするいわゆるベンチュリー方式のミストノズルを使用して噴霧する方法等が挙げられる。中でも加圧気体を使用して液体を霧状とする方法は、装置の小型化が容易であり、かつ少量の噴霧使用も可能であることから、本発明の毛髪組成物に適用する方法としては最も好ましい方法である。加圧気体の生成方法としては、液化ガスや圧縮ガスのポンプを使用する方法や、エアーポンプを用いてタンク等の圧縮部に気体を送り込み生成した圧縮気体を使用する方法等が例示される。このような方法に用いられる噴霧装置の特に好適な例としては、国際公開２０１５／０３４００２号に記載の噴霧装置が例示される。

[0016] 本願明細書でいう「マイナスイオン」とは、「気体内の負帯電した粒子体」を意味する。例えば、電気的手段を用いて電子を空气中に放出させると、放出された電子は気体分子や水分子に付着又は結合することでマイナスイオンを形成し、その後直ちに周囲の気体分子や水分子と結合することにより「マイナスイオンの分子集団」を形成することが知られている。「気体内の負帯電した粒子体」とは、主にこの「マイナスイオンの分子集団」を意味する。本発明では、数個から数十個の水分子が結合している「マイナスイオンの分子集団」を好ましく使用する。

[0017] マイナスイオンを発生させる方法としては、特に限定するものではないが、例えば、レナード方式、コロナ放電方式、電子放射方式、沿面放電方式、圧電トランス方式やプラズマを利用する方式等を利用でき、このうちコロナ

放電方式、電子放射式及び圧電トランス方式が好ましく、コロナ放電方式が最も好ましい。具体的には、例えば、放電針と半円筒状の対向板とを備えたコロナ放電部で構成される装置において、放電針と対向板との間に高電圧を印加することにより放電させ、マイナスイオンを発生させる方法、中央電極とそれを囲む円筒形の対向電極とそれらを絶縁遮断する誘電体部で構成される装置において、両電極間に高電圧を印加することにより放電させマイナスイオンを発生させる方法、複数の針状電極と対向した側に平板の電極を配置した装置において、両電極間に高電圧を印加することにより放電させマイナスイオンを発生させる方法、高圧の直流電源ユニットを用いて断続的な高電圧を発生させ、先端が針状の電極に印加させることで放電させマイナスイオンを発生させる方法等が挙げられる。マイナスイオン発生装置は、引火性ガスに引火させる原因となる場合があるため、マイナスイオン発生装置に可燃ガス引火要因を有する機構を採用した場合は、可燃性液化ガスを使用したエアゾール機構を使用して液体を霧状とする方法を用いることは避けなければならない。

[0018] 毛髪組成物への「マイナスイオン」の付着は、毛髪組成物を霧状とした直後に行うことが好ましい。具体的には、霧化装置の吐出部に近接した位置にマイナスイオンの放出部を設けることで行う。例えば、マイナスイオン発生器で発生したマイナスイオンを気流の活用により毛髪組成物の霧粒子と接触させる方法が好ましい例として挙げられる。この場合、マイナスイオンは分極しやすい樹脂や金属等に吸着し消失するため、できる限りマイナスイオン放出部（放出口）に近接する位置にマイナスイオン発生装置を配置し、発生させたマイナスイオンをできるだけ早く毛髪組成物の霧粒子に接触させるようにする。また、噴霧装置とマイナスイオン発生装置の電源は連動させることで、容易にマイナスイオンを付着した毛髪組成物の霧粒子を生成することができる。霧粒子と接触するマイナスイオンの量は、マイナスイオン発生器のマイナスイオン発生能力と前記気流の風速に左右されるが、本発明では、マイナスイオンを発生させたときに、マイナスイオンの吐出口から約2 cm

離れた位置において、1立方cmあたり、好ましくは60万個以上、より好ましくは100万個以上、及び更に好ましくは200万個以上のマイナスイオンが存在する条件を満たすマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いることができる。なお、マイナスイオンの測定は公知のイオン測定装置を用いて行うことができる。例えば、空気イオン測定器AIC-3000（製品名、佐藤商事）、空気イオン測定器KEC-900（製品名、アルトン）、空気イオンカウンターNTCA（製品名、アンデス電気）、空気イオンカウンターNKMH-103（製品名、北斗電子工業等が挙げられる）。

[0019] このようなマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いてマイナスイオンを付着された毛髪組成物は、毛髪へ、前記で説明した、好ましい比帯電量を適用することができる。

本発明の毛髪組成物を、当該マイナスイオン発生装置付き噴霧装置から噴霧することにより、本発明の毛髪組成物を毛髪に適用できる。

本発明の毛髪組成物の毛髪への適用は、本発明の毛髪組成物の比帯電量が、前記した好ましい比帯電量になるように条件を設定して行うことが望ましい。

例えば、マイナスイオン発生能力がより低いマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いる場合、当該マイナスイオン発生装置付き噴霧装置におけるマイナスイオンの吐出口と毛髪との間の距離をより短く設定することが好ましい。逆に、マイナスイオン発生能力がより高いマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いる場合、当該マイナスイオン発生装置付き噴霧装置におけるマイナスイオンの吐出口と毛髪との間の距離をより長く設定することが可能になる。具体的には、本発明の毛髪組成物の毛髪への適用は、前記のようなマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いる場合、当該マイナスイオン発生装置付き噴霧装置におけるマイナスイオンの吐出口と毛髪と間の距離が、好ましくは約1～40cmの範囲内、より好ましくは約3～30cmの範囲内、及び更に好ましくは約5～20cmの範囲内になるようにして実施することが望ましい。

[0020] マイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いて噴霧された、本発明の帯電毛髪組成物の液滴の平均粒子径は、好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内、より好ましくは $40 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲内、及び更により好ましくは約 $50 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲内である。例えば、前記した、国際公開2015/034002号に記載の装置を用いることにより、このような液滴の平均粒子径を有する本発明の組成物が、好適に得られる。

本明細書中、「平均粒子径」は、具体的には、ザウター平均粒径である。

[0021] 本発明の毛髪組成物は、スクワラン、重合度が $2 \sim 7$ の α -オレフィンオリゴマー、及び重合度が $3 \sim 10$ のイソパラフィンからなる炭化水素類を好ましく含有することができる。これらの炭化水素は、単独若しくは2種以上を混合して前記金属化合物と併用すると、毛髪に更なるハリ及びコシ感を与え、優れた本発明の効果が得られる可能性がある。これら炭化水素は単独だけでなく、2種以上を混合して使用することもできる。重合度が $3 \sim 10$ のイソパラフィンとしては、例えば重合度が $4 \sim 6$ の軽質流動イソパラフィンや重合度 $5 \sim 10$ の流動イソパラフィンを使用することができる。前記炭化水素類の含有量は、毛髪組成物全量に対して、 $0.5 \sim 8$ 質量%であることができ、好ましくは $1 \sim 6$ 質量%、最も好ましくは $2 \sim 5$ 質量%であることができる。

[0022] また、本発明の毛髪組成物は、ジメチルポリシロキサンを好ましく含有することができる。ジメチルポリシロキサンであれば特に限定されないが、末端がトリメチル型のものが好ましい。重合度の相違により、低粘度の液状から固体様まで様々な物性のものが存在するが、何れも使用することができる。また、これらジメチルポリシロキサンは、単独若しくは2種以上を混合して使用することができる。特に、重合度が $700 \sim 9000$ 程度の高重合のジメチルポリシロキサンと 25°C における動粘度が $0.65 \sim 50$ センチストークス程度のジメチルポリシロキサンオイルを組合せて使用すると、より高い本願効果を得られるため好ましい。重合度が $700 \sim 9000$ の高重合ジメチルポリシロキサン(A)と 25°C における動粘度が $0.65 \sim 50$ セ

ンチストークスのジメチルポリシロキサンオイル（B）を組み合わせる場合は、高重合ジメチルポリシロキサン（A）とジメチルポリシロキサンオイル（B）の混合比率（A：B）が質量換算で、8：92～40：60が好ましく、11：89～35：65がより好ましく、25：75～35：65が最も好ましい。また、25℃における動粘度が0.65～50センチストークスのジメチルポリシロキサンオイルにおいては、2～50センチストークスが好ましく、5～30センチストークスがより好ましく、10～20センチストークスが最も好ましい。ジメチルポリシロキサンの含有量は、毛髪組成物全量に対して、例えば、0.1～15質量%であることができ、0.5～10質量%が好ましく、1～7質量%がより好ましく、4～7質量%が最も好ましい。

[0023] 本発明の毛髪組成物は、霧状で利用できる剤形であれば特に限定されることがなく使用することができる。本発明の毛髪組成物は、好ましくは、水を含有する液体（例、溶液、懸濁液、分散液、これらの混合物）である。本発明の毛髪組成物の一部又は全部（好ましくは全部）は、好適に、水を含有する水溶液の剤型を有する。好ましくは、当該組成物の粘度が50 mPa・s以下であることが好ましいが、例えば、加圧により容易にスプレー状に吐出可能な寒天を用いて形成させるマイクロエマルジョンゲルを活用する場合は、当該組成物の粘度値には左右されない。一方、当該組成物の粘度が50 mPa・s以下であっても、当該組成物に曳糸性を付与する成分、例えばセルロース系増粘剤を含有する組成物は、当該組成物が曳糸性を有する場合、当該組成物を霧状に噴霧させることが難しくなるため好ましくない。組成物が曳糸性を有するか否かは、組成物をビーカーに入れ、ガラス棒を組成物に挿入してから上方に引き上げるにより判別することができる。室温（25℃程度）において、組成物の液面から2 cm以上の曳糸が見られる場合、曳糸性を有すると判断する。

本明細書中、粘度は、以下の方法で決定される。

<粘度の決定方法>

ブルックフィールド型回転式粘度計を使用する。

スピンドルの選定は読み取り値が30－70の範囲に入るものを選択する。

測定温度：25℃

測定時間：60秒

[0024] 本発明の毛髪組成物は、後記化合物のほかに、本発明の効果を損なわない範囲であれば、通常、毛髪化粧料に使用できる成分を含有してもよい。例えば、界面活性剤、加脂剤、毛髪保護剤、保湿剤、高分子類、紫外線吸収剤、金属封鎖剤、溶剤、pH調節剤、ビタミン類、酸化防止剤、酸化防止助剤、防腐剤、香料等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0025] 界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、親油性非イオン界面活性剤、親水性非イオン界面活性剤が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0026] アニオン界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩；POE－ラウリル硫酸トリエタノールアミン、POE－ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキルエーテル硫酸エステル塩；ラウロイルサルコシンナトリウム等のN－アシルサルコシン酸、N－ミリストイル－N－メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリッドナトリウム、ラウリルメチルタウリッドナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム、POEステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩；ジ－2－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、モノラウロイルモノエタノールアミドポリオキシエチレンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩；リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；N－ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N－ステアロイルグル

タミン酸ジナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩；硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等の高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩；POE-アルキルエーテルカルボン酸；POE-アルキルアリルエーテルカルボン酸塩； α -オレフィンスルホン酸塩；高級脂肪酸エステルスルホン酸塩；二級アルコール硫酸エステル塩；高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩；ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム；N-パルミトイルアスパラギン酸ジトリエタノールアミン；及びカゼインナトリウム等が挙げられる。

[0027] カチオン界面活性剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤、塩化ポリ（N，N'-ジメチル-3，5-メチレンピペリジニウム）、アルキルイソキノリニウム塩、ジアルキルモリホニウム塩、POE-アルキルアミン、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。この中でも、第四級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤は、毛髪の柔軟性や触感（特になめらかさ）を向上させる点で好ましい。第四級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤としては、例えば、塩化ステア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、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ラウリルベンジルジメチルアンモニウム等が挙げられる。これらのうち、塩化ステア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、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウムが好ましく、塩化ステア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が最も好ましい。カチオン界面活性剤の含有量は、毛髪組成物全量に対して、例えば、0.01～1.5質量%であることができ、好ましくは0.07～1.0質量%、さらに好ましくは0.1～0.7質量%、最も好ましくは0.2～0.5質量%であることができる。

[0028] 両性界面活性剤としては、例えば、2-ウンデシル-N，N，N-（ヒドロキシエチルカルボキシメチル）-2-イミダゾリンナトリウム等のイミダ

ゾリン系両性界面活性剤；2-ヘプタデシル-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、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等のベタイン系界面活性剤等が挙げられる。

[0029] 親油性非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン等のグリセリン脂肪酸類、モノステアリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール脂肪酸エステル類、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル等が挙げられる。

[0030] 親水性非イオン界面活性剤としては、例えば、POE-ソルビタンモノオレエート、POE-ソルビタンモノステアレート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類、POE-ソルビットモノラウレート、POE-ソルビットモノオレエート等のPOEソルビット脂肪酸エステル類、POE-グリセリンモノステアレート、POE-グリセリンモノイソステアレート、POE-グリセリントリイソステアレート等のPOE-グリセリン脂肪酸エステル類、POE-モノオレエート、POE-ジステアレート、POE-モノジオレエート等のPOE-脂肪酸エステル類、POE-ラウリルエーテル、POE-オレイルエーテル、POE-ステアリルエーテル、POE-ベヘニルエーテル等のPOE-アルキルエーテル類、POE-オクチルフェニルエーテル、POE-ノニルフェニルエーテル、POE-ジノニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類、プルロニック等のプルロニック型類、POE・POPセチルエーテル、POE・POP-2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POP-モノブチルエーテル、POE・POP-水添ラノリン等のPOE・POP-アルキルエーテル類、テトロニック等のテトラPOE・テトラPOP-エチレンジアミン縮合物類、POE-ヒマシ油、POE-硬化ヒマシ油、POE-硬化ヒマシ油モノイソステアレート、等のP

OE-ヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体、POE-ソルビットミツロウ等のPOE-ミツロウ・ラノリン誘導体、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等のアルカノールアミド、POE-プロピレングリコール脂肪酸エステル、POE-アルキルアミン、POE-脂肪酸アミド、ショ糖脂肪酸エステル、POE-ノニルフェニルホルムアルデヒド縮合物、アルキルエトキシジメチルアミンオキシド等が挙げられる。

[0031] 加脂剤としては、油脂類、ロウ類、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0032] 油脂類としては、アボガド油、ツバキ油、アルモンド油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、グレープシード油、メドフォーム油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、サフラワール油、綿実油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、ホホバ油、胚芽油、カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、モクロウ核油、硬化ヒマシ油等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0033] ロウ類としては、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、モクロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カボックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル等が挙げられる。

[0034] 炭化水素としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0035] 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、ベヘン（ベヘニン）酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、イソステアリン酸、リノール酸、

リノレイン酸、エイコサペンタエン酸（E P A）、ドコサヘキサエン酸（D H A）等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0036] 高級アルコールとしては、例えば、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖アルコール、モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分枝鎖アルコール等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0037] 合成エステル油としては、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、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ル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、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、オレイン酸オイル、セトステアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、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、アジピン酸

ジー 2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジー 2-エチルヘキシル、ミリスチン酸 2-ヘキシルデシル、パルミチン酸 2-ヘキシルデシル、アジピン酸 2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸 2-エチルヘキシル、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0038] 毛髪保護剤としては、ジメチルポリシロキサン以外のシリコーン類が挙げられ、例えば、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン、デカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンポリシロキサン等の環状ポリシロキサン、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0039] 保湿剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、エリスリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、キシリトース、デンプン分解糖還元アルコール等の糖アルコール、アミノ酸類、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、コラーゲン誘導体、コレステリル 12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、海水（乾固物を含む）、海洋深層水（乾固物を含む）、キトサン誘導体、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、ジグリセリン・エチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0040] 高分子類としては、天然の水溶性高分子、半合成の水溶性高分子、合成の水溶性高分子や無機の水系高分子等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。しかし、高分子類の中には、単独で、若しくは他成分との併用で、組成物に曳糸性を付与する恐れがあるため、使用する場合は、曳糸性を生じない範囲で原料及び量を適宜選択することが望ま

しい。

- [0041] 天然の水溶性高分子としては、例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）等の植物系高分子；デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系高分子；カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子が挙げられる。
- [0042] 半合成の水溶性高分子としては、例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子；メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子が挙げられる。
- [0043] 合成の水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子；ポリエチレングリコール 20, 000、40, 000、60, 000等のポリオキシエチレン系高分子；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体等の共重合系高分子；ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系高分子；ポリエチレンイミン；カチオン化ポリマー等が挙げられる。
- [0044] 無機の水系高分子としては、例えば、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム（ビーガム）、ラポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等が挙げられる。
- [0045] 紫外線吸収剤としては、例えば、パラアミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸エチル、パラアミノ安息香酸グリセリル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸オクチル、4-〔N, N-ジ（2-ヒドロキシプロピル）アミノ〕安息香酸エチル等の安息香酸系紫外線吸収剤；ホ

モメンチルーN-アセチルアントラニレート等のアントラニル酸系紫外線吸収剤；サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸p-tert-ブチルフェニル、サリチル酸ホモメンチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤；桂皮酸ベンジル、パラメトキシ桂皮酸2-エトキシエチル、パラメトキシ桂皮酸オクチル、ジパラメトキシ桂皮酸モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、パラメトキシ桂皮酸イソプロピル・ジイソプロピル桂皮酸エステル混合物等の桂皮酸系紫外線吸収剤；ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤；ヒドロキシメトキシベンゾフェノン、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウム、ジヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；4-tert-ブチル-4'-メトキシ-ジベンゾイルメタン、2, 4, 6-トリアリノー-p-(カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0046] 金属封鎖剤としては、例えば、アラニン、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸三ナトリウム、エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸、酒石酸、コハク酸、エデト酸、フィチン酸等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0047] 溶剤としては、例えば、水道水、イオン交換水、純水等の水；メタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレ

ングルコール、等の2価のアルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の3価のアルコール；ペンタエリスリトール等の4価アルコール；キシリトール等の5価アルコール；ソルビトール、マンニトール等の6価アルコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール重合体；エチレングリコールモノメチルエーテル等の2価のアルコールアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等の2価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の2価アルコールエーテルエステル；キシルアルコール、セラキルアルコール、バチルアルコール等のグリセリンモノアルキルエーテル等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができる。

[0048] pH調整剤としては、例えば、クエン酸、乳酸、酢酸、塩酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、乳酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム等が挙げられる。これらは単独若しくは組み合わせて使用することができ、pH値の調整だけでなく、調整したpH値の緩衝目的でも使用できる。

[0049] ビタミン類としては、例えば、ビタミンA、B1、B2、B6、及びE並びにそれらの誘導体、パントテン酸及びその誘導体等が挙げられる。

[0050] 酸化防止剤としては、例えば、トコフェロール類、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸エステル類等が挙げられる。

防腐剤としては、例えば、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ウンデシレン酸、サリチル酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸塩等の有機酸及びその誘導体；イソプロピルメチルフェノール等のフェノール類；フェノキシエタノール；1, 2-ヘキサンジオール；1, 2-ペンタンジオール等が挙げられ

る。

[0051] 本発明の帯電毛髪組成物の、毛髪への適用量は、毛髪 1 g 当たり、亜鉛換算で、好ましくは 0.25 mg 以上、より好ましくは 0.3 mg 以上、及び更に好ましくは 0.5 mg 以上であることができる。当該適用量の上限は、特に限定されないが、例えば、6 mg であることができる。

[0052] 本発明の帯電毛髪組成物の、毛髪への適用量は、毛髪 1 g 当たり、帯電量として、好ましくは 0.0025 μC 以上、より好ましくは 0.003 μC 以上、及び更に好ましくは 0.005 μC 以上であることができる。当該適用量の上限は、特に限定されないが、例えば、0.33 μC であることができる。

[0053] 本発明の帯電毛髪組成物の毛髪への適用頻度は、特に限定されないが、例えば、一日当たり、1 回、又は 2 回であることができる。

[0054] 本発明の帯電毛髪組成物は、毛髪 1 g あたり、好ましくは、約 0.25～5 秒間、より好ましくは、0.3～3 秒間、更に好ましくは、0.4～1 秒間、適用される。

[0055] 本発明の帯電毛髪組成物が適用される毛髪は、濡れていてもよく、乾燥していてもよいが、濡れていることが好ましい。

[0056] 本発明の帯電毛髪組成物は、ハリやコシが低減した毛髪に好適に適用される。

本発明の帯電毛髪組成物は、亜鉛含有量が、好ましくは 50～250 ppm (wt/wt)、より好ましくは 50～200 ppm (wt/wt) である毛髪に好適に適用される。

[0057] マイナスイオン発生装置付き噴霧装置用の毛髪組成物

本発明の「マイナスイオン発生装置付き噴霧装置用の毛髪組成物」は、マイナスイオン発生装置付き噴霧装置に用いられ、これにより負帯電した状態で毛髪に噴霧される毛髪組成物であることができる。当該毛髪組成物は、前記の、本発明の帯電毛髪組成物についての詳細な説明を参照して理解される。

[0058] 毛質を改善する方法

本発明の毛質を改善する方法では、酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる１種以上の亜鉛化合物が、マイナスイオン発生装置付き噴霧装置により、負帯電され、及び噴霧されて、毛髪に塗布されることができる。

本発明の、毛質を改善する方法は、前記の、本発明の帯電毛髪組成物、及び本発明のマイナスイオン発生装置付き噴霧装置用の毛髪組成物についての詳細な説明を参照して理解される。

実施例

[0059] 以下、本発明を具体的に説明するが、本発明は後記の例に限定されるものではない。なお、以下特に断りのない限り「％」は「質量％」を示し、「ppm」は「ppm (wt / wt)」を示す。

[0060] 試験 (I) [官能評価 (1)]

(I-1) 各種金属化合物の毛質改善効果の評価

評価は、同一人から採取した化学的な処理履歴のないバージン毛（中国人の成人毛髪、長さ約30cm；ビューラックス社製）を用いて、全長が約25cmで約3gの質量を有する毛束を作成し、約10％（wt / wt）のラウリル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、流水でよくすすいだ後に、乾燥させたものを使用した。この状態の毛束を、以下「未処理毛束」と称し、損傷もしくは加齢する前の本来の毛髪の状態を表す被検体とした。

一方、損傷や加齢により毛髪のハリやコシが低減した毛髪の状態を示す被検体として、乾燥している「未処理毛束」に「ギ酸水溶液に15分間浸漬後、流水でよくすすいだ後に、乾燥させる」処理を施したものを使用した。当該処理を行った毛束は、以下、「ギ酸処理毛束」と称する。

マイナスイオンの効果を確認するため、「ギ酸処理毛束」に後記に示す方法で、金属化合物単独又は金属化合物とマイナスイオンの両方を付着させ、官能評価にて評価した。具体的には、「ギ酸処理毛束」をイオン交換水に10分間浸漬して、毛束の毛髪に十分な水分を含有させたのちに、タオルで3

回軽くはさんで余分な水を除去した。処理直後に、各々の亜鉛化合物の1% (w t / w t) 水溶液を、 2000×10^4 個 / cm^3 以上のマイナスイオンを発生させるマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いて、毛束に均一に約1.8 g 塗布し（塗布時間は約15秒）、ゴム手袋を装着した指3本で毛束を50回挟むことで塗布被検体を毛髪に十分になじませた。1.8 g の塗布量のうち、毛髪に付着した（すなわち、実際に毛髪に塗布された）量は、約0.5 g であった。塗布後の毛束は糸で吊り下げた状態で約15分間、室温で放置乾燥させ、その後、55℃に設定した乾燥機を用いて60分間乾燥させた。なお、被検体の塗布は、マイナスイオンの発生条件と非発生条件の2条件で行い、両者の比較によりマイナスイオンの共存効果を評価した。さらに、評価群の評価点調整の目的で、未処理毛束とギ酸処理毛束について、イオン交換水に10分間浸漬して毛束の毛髪に十分な水分を含有させた後に、タオルで3回軽くはさんで余分な水を除去し、前記と同様の条件で乾燥させたものを評価に供した。なお、参考として、グルコン酸亜鉛の濃度を2% (w t / w t) 水溶液としたものも評価に供した。評価は、パネル評価の者の負担を軽減し、厳密な評価を行えるよう、毛髪の前処理から評価終了までを一貫して行い、処理する被検体も1つ又は2つの金属化合物に限定した。評価する専門パネルは9名～14名であり、後記に示す評価基準に従って官能評価を実施した。

評価後、各専門パネルの点数を合計し、各々の被検体について、評価点の平均値を算出した。次いで、「ギ酸処理毛束」の評価点を0%、「未処理毛束」の評価点を100%としたときの、被検体の評価点の相対値を改善率として算出した。これから理解されるように、当該「改善率」は、「未処理毛束」と同様の毛質への「回復率」と同義であることができ、及び当該「改善率」が100%を超えている場合、「未処理毛束」よりも毛質が改善されていることを意味することができる。評価及び算出結果は表1及び表2に示す。

なお、表1中において、「評価系列」とは、7回実施した官能評価試験を

実施順に数字で表したものである。各評価系列において、実施日時、評価パネルの人数、評価者は異なっているため、各評価結果間の比較を行えるように、未処理毛束とギ酸処理毛束の評価を全ての評価系列において実施した。

「イオン」とは、マイナスイオンの発生条件であることを示す。

「PCA亜鉛」は「ピロリドンカルボン酸亜鉛」を意味する。

前記したような、マイナスイオン付着無し（すなわち、マイナスイオン非発生条件）で、金属化合物を付着させる処理を、「単独処理」と称する場合がある。

前記したような、金属化合物とマイナスイオンの両方を付着させる処理を「イオン付加処理」と称する場合がある。「マイナスイオン付加処理」の例は、金属化合物無しの場合も包含する。

ハリ及びコシ感の評価基準

- 5点 ハリ及びコシ感を強く認める
- 4点 適度なハリ及びコシ感を認める
- 3点 ハリ及びコシ感を若干認める
- 2点 ハリ及びコシ感を殆ど認めない
- 1点 ハリ及びコシ感が全く認めない

[0061]

[表1]

	水溶液	-	-	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	2%	2%	1%	1%	1%
評価系列	評価項目 評価項目 評価項目	未処理	処理	酢酸亜鉛 +イオン	塩化亜鉛 +イオン	PCA亜鉛 +イオン	乳酸亜鉛 +イオン	1%	1%	1%	1%	1%	2%	2%	1%	1%	1%
	改善率	(100)	(0)	20	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	14評価 名点	3.6	2.6	2.8	3.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	改善率	(100)	(0)	-	-	-8	58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	10評価 名点	3.7	2.5	-	2.4	2.4	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	改善率	(100)	(0)	-	-	-	-	60	200	-	-	-	-	-	-	-	-
3	9評価 名点	3.3	2.8	-	-	-	-	3.1	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-
	改善率	(100)	(0)	-	-	-	-	-	-	-36	36	-	-	-	-	-	-
4	11評価 名点	4.5	3.4	-	-	-	-	-	-	3.0	3.8	-	-	-	-	-	-
	改善率	(100)	(0)	-	-	-	-	-	-	-	-	40	100	-	-	-	-
5	10評価 名点	3.7	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	3.7	-	-	-	-
	改善率	(100)	(0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	12評価 名点	3.7	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	40	40
	改善率	(100)	(0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9	3.1	3.1

[0062] [表2]

処理金属化合物	化合物濃度	単独処理での改善率	イオン付加処理での改善率	改善度合い
乳酸亜鉛	1%	60%	200%	+140%
酢酸亜鉛	1%	20%	80%	+60%
塩化亜鉛	1%	-8%	58%	+66%
PCA亜鉛	1%	-8%	58%	+58%
グルコン酸亜鉛	1%	-36%	36%	+72%
	2%	40%	100%	+60%
グリシン亜鉛	1%	20%	40%	+20%

[0063] 表2に示したとおり、乳酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、グルコン酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛の、1% (w t / w t) の水溶液を塗布する条件において、これらの単独処理の場合は、毛髪のハリ及びコシ感が改善されたものと、改善されなかったものとがあった。これに対して、これらのマイナスイオン付加処理群では、いずれも毛髪のハリ及びコシ感が改善された。また、マイナスイオンを付加するか否か（すなわち、イオン付加処理か、又は単独処理か）での、毛髪のハリ及びコシ感の改善率の差（すなわち、マイナスイオン付加による改善度合い）は約60～140%であり、このことから、マイナスイオン付加は、単独処理での改善率がマイナスであっても、プラスであっても（すなわち、単独処理での改善がみられない場合であっても、みられる場合であっても）、当該改善率を向上させることがわかった。一方、グリシン亜鉛では20%であり、マイナスイオン付加の有無は毛髪のハリ及びコシ感の改善には大きく影響しないことがわかった。

[0064] （1-2）化合物濃度の違いによる毛質改善効果への影響の評価

表2に示したとおり、グルコン酸亜鉛濃度が1% (w t / w t) でも2% (w t / w t) でも、マイナスイオン付加処理群における「毛髪のハリ及びコシ感の改善効果」（すなわち、「衰えた毛髪のハリ及びコシ感を復活させる」改善効果）、及びマイナスイオン付加による改善率向上効果が確認された。

[0065] （1-3）付加するマイナスイオン量の違いによる毛質改善効果への影響

の評価

前記評価手法に準じて、毛髪に塗布する際に付加するマイナスイオン量の相違による毛質改善効果への影響を評価した。具体的には、グルコン酸亜鉛の1% (w t / w t) 水溶液にて、約 600×10^4 個 / cm^3 及び約 1000×10^4 個 / cm^3 のマイナスイオンを発生させるマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いて評価を実施した。評価結果を表3に示す。実施例中、冗長な記載を避けるため、例えば、「約 600×10^4 個 / cm^3 マイナスイオンを発生させるマイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いてマイナスイオンを付加すること」を、「マイナスイオン付加量 600」のように、略記する場合がある。

[0066] [表3]

		評価系列7		
	評価パネル人数	11名		
評価サンプル	マイナスイオン付加量	評価点 平均値	改善率 (%)	
未処理毛束	-	4.5	(100)	
ギ酸処理毛束	-	3.4	(0)	
グルコン酸亜鉛	-	3.0	-33	改善度合い
グルコン酸亜鉛+イオン	600	3.5	17	+50
グルコン酸亜鉛+イオン	1000	3.8	42	+75

[0067] 表3に示したとおり、付加するマイナスイオン量は毛髪のハリ及びコシ感の改善効果に影響を与え、少なくとも、約 600×10^4 個 / cm^3 ~ 約 1000×10^4 個 / cm^3 のマイナスイオンの付加範囲においては、マイナスイオンの付加量が多いほど、「毛髪のハリ及びコシ感の改善効果」（すなわち

、「衰えた毛髪のハリ及びコシ感を復活させる」改善効果）がより高いことがわかった。また、ここにおいて、単独処理に比したイオン付加処理の改善度合いもまた、マイナスイオンの付加量が多いほど、より高かった。

[0068] 試験（１１）〔官能評価（２）〕

前記官能評価（１）と同様の手法により、官能評価（２）を行った。

当該官能評価（２）では、亜鉛化合物に加えて、酢酸マグネシウム、及び金属化合物無し（すなわち、イオン交換水のみ）の評価結果を得た。

また、当該官能評価（２）では、マイナスイオン付加量 ６００、及び１０００に加えて、マイナスイオン付加量 ２０００の評価結果を得た。

評価する専門パネルは９～１５名であった。

結果は表４－１～４－３に示す。なお、念のために説明するにすぎないが、表４－１～４－３は考察の容易さのために分けて記載したものであり、一部のデータは共通する。なお、一部のデータは、対比のため、前記官能評価（１）のデータを転用したものである。

[0069] [表4-1]

処理金属化合物	化合物濃度	評価パネル人数	単独処理での改善率	イオン付加処理での改善率	改善度合い
乳酸亜鉛	1%	15	-25%	88%	113%
グルコン酸亜鉛	1%	15	-11%	89%	100%
塩化亜鉛	1%	10	-8%	58%	66%
PCA亜鉛	1%	10	-8%	50%	58%
酢酸亜鉛	1%	14	20%	73%	53%
グリシン亜鉛	1%	13	-25%	-25%	0%
酢酸Mg	1%	10	-100%	-233%	-133%
金属化合物無し	0%	11	38%	0%	-38%

[0070] [表4-2]

処理金属化合物	化合物濃度	評価パネル人数	単独処理での改善率	イオン付加処理での改善率	改善度合い
グルコン酸亜鉛	1%	15	-11%	89%	100%
グルコン酸亜鉛	2%	10	40%	100%	60%

[0071] [表4-3]

処理金属化合物	化合物濃度	マイナスイオン付加量	評価パネル人数	単独処理での改善率	イオン付加処理での改善率	改善度合い
グルコン酸亜鉛	1%	600	11	-33%	17%	50%
グルコン酸亜鉛	1%	1000	11	-33%	42%	75%
グルコン酸亜鉛	1%	2000	15	-11%	89%	100%

[0072] (11-1) 各種亜鉛化合物及び酢酸マグネシウムの毛質改善効果の評価

表4-1に示したとおり、前記官能評価(1)における結果と同様に、乳酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、グルコン酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛の、1%(wt/wt)の水溶液を塗布する条件において、これらの単独処理の場合は、毛髪のハリ及びコシ感を改善するものと、改善しないものがあった。これに対して、これらのマイナスイオン付加処理群では、いずれも毛髪のハリ及びコシ感が改善された。また、マイナスイオンを付加するかどうか(すなわち、イオン付加処理か単独処理か)での、毛髪のハリ及びコシ感の改善率の差(すなわち、マイナスイオン付加による改善度合い)は約50~110%であり、このことから、マイナスイオン付加は、当該改善率がマイナスであっても、プラスであっても(すなわち、単独処理での改善がみられない場合であっても、みられる場合であっても)、当該改善率を向上させることがわかった。

一方、グリシン亜鉛では、前記改善度合いは0%であり、マイナスイオン付加の有無は毛髪のハリ及びコシ感の改善には影響しないことがわかった。

また、一方、酢酸マグネシウムでは、前記改善度合いは0%未満であり、マイナスイオン付加は毛髪のハリ及びコシ感を改善しないことがわかった。

また、一方、金属化合物無し(すなわち、イオン交換水のみ)では、前記改善度合いは0%未満であり、マイナスイオン付加は毛髪のハリ及びコシ感を改善しないことがわかった。

[0073] (11-2) 化合物濃度の違いによる毛質改善効果への影響の評価

表4-2に示した通り、前記官能評価(1)における結果と同様に、グルコン酸亜鉛濃度が1%(wt/wt)でも2%(wt/wt)でも、マイナス

イオン付加処理群における毛髪のハリ及びコシ感の改善の効果、及びマイナスイオン付加による改善率向上効果が確認された。

[0074] (11-3) 付加するマイナスイオン量の違いによる毛質改善効果への影響の評価

表4-3に示したとおり、前記官能評価(1)の結果と矛盾せずに、付加するマイナスイオン量は毛髪のハリ及びコシ感の改善効果に影響を与え、少なくとも、約 600×10^4 個/cm³～約 2000×10^4 個/cm³のマイナスイオンの付加範囲においては、マイナスイオンの付加量が多いほど、「毛髪のハリ及びコシ感の改善効果」(すなわち、「衰えた毛髪のハリ及びコシ感を復活させる」改善効果)がより高いことがわかった。また、ここにおいて、単独処理に比したイオン付加処理の改善度合いもまた、マイナスイオンの付加量が多いほど、より高かった。

[0075] 試験(111) [客観的評価(曲げ剛性評価)]

後記「官能試験(2)」において、それぞれに処理した各毛束から、毛髪をランダムに200本ずつ抜取り、1本ずつ曲げ弾性率を測定した。測定は、一本曲げテスター(KES-FB2-SH、カトーテック社製)を用い25℃、50RH%の条件下で測定した。得られた測定値は値の大きい順に並べ、上位10%の測定値の平均値を算出し、その算出値を毛髪の曲げ弾性値とした。なお、当該「毛髪の曲げ弾性」は毛髪のハリ及びコシを構成する主な因子の一つであり、その値は官能評価による毛髪のハリ及びコシ感の評価に相関するものである。次いで、「ギ酸処理毛束」の毛髪の曲げ弾性値を0%、「未処理毛束」の毛髪の曲げ弾性値を100%としたときの、被検体の曲げ弾性値の相対値を改善率として算出した。最後にイオン付加処理の改善率と単独処理の改善率の差を、マイナスイオン付加による改善度合いとして算出した。結果を表5-1～5-3に示す。なお、念のために説明するにすぎないが、表5-1～5-3は考察の容易さのために分けて記載したものであり、一部のデータは共通する。

[0076]

[表5-1]

処理金属化合物	化合物濃度	マイナスイオン付加量	単独処理での改善率	イオン付加処理での改善率	改善度合い
乳酸亜鉛	1%	2000	-4%	91%	95%
グルコン酸亜鉛	1%	2000	22%	155%	133%
塩化亜鉛	1%	2000	-112%	77%	189%
PCA亜鉛	1%	2000	-70%	141%	211%
酢酸亜鉛	1%	2000	13%	82%	69%
グリシン亜鉛	1%	2000	-103%	-493%	-390%
金属化合物無し	0%	2000	-8%	-58%	-50%

[0077] [表5-2]

処理金属化合物	化合物濃度	マイナスイオン付加量	単独処理での改善率	イオン付加処理での改善率	改善度合い
グルコン酸亜鉛	0.5%	2000	-16%	37%	53%
グルコン酸亜鉛	1%	2000	22%	155%	133%
グルコン酸亜鉛	2%	2000	-6%	82%	88%

[0078] [表5-3]

処理金属化合物	化合物濃度	マイナスイオン付加量	単独処理での改善率	イオン付加処理での改善率	改善度合い
グルコン酸亜鉛	1%	600	-13%	10%	23%
グルコン酸亜鉛	1%	1000	-13%	39%	52%
グルコン酸亜鉛	1%	2000	22%	155%	133%

[0079] (111-1) 各種亜鉛化合物の毛質曲げ弾性改善効果の評価

表5-1に示したとおり、乳酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、グルコン酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛の、1% (w t / w t) の水溶液を塗布する条件において、これらの単独処理の場合は、毛髪の曲げ弾性が改善された（すなわち、当該曲げ弾性が高くなった）ものと、改善されなかった（すなわち、当該曲げ弾性が高くならなかった）ものとがあった。これに対して、これらのマイナスイオン付加処理群では、いずれも毛髪の曲げ弾性が改善された。また、マイナスイオンを付加するか否か（すなわち、イオン付加処理か単独処理か）での、曲げ弾性の改善率の差（すなわち、マイナスイオン付

加による曲げ弾性の改善度合い)は約70~210%であり、このことから、マイナスイオン付加は、当該改善率がマイナスであっても、プラスであっても(すなわち、単独処理での改善がみられない場合であっても、みられる場合であっても)、当該改善率を向上させることがわかった。一方、グリシン亜鉛では、前記改善度合いは0%未満であり、マイナスイオン付加は毛髪の曲げ弾性を改善しないことがわかった。

[0080] (111-2)

表5-2に示したとおり、少なくともグルコン酸亜鉛濃度が0.5%(wt/wt)~2%(wt/wt)の範囲では、マイナスイオンの付加により曲げ弾性が改善されることが確認された。

[0081] 表5-3に示したとおり、付加するマイナスイオン量は毛髪の曲げ弾性の改善効果に影響を与え、少なくとも、約 600×10^4 個/cm³~約 2000×10^4 個/cm³のマイナスイオンの付加範囲においては、マイナスイオンの付加量がより多いほど、イオン付加処理での毛髪曲げ弾性改善率がより高いことがわかった。また、ここにおいて、毛髪曲げ弾性の、単独処理に比べたイオン付加処理の改善度合いもまた、マイナスイオンの付加量が多いほど、より高かった。

[0082] これらの試験結果で示した通り、前記官能評価で確認された効果は、客観的評価においても支持された。

[0083] 試験(IV) [毛髪保持亜鉛量の測定]

前記試験(1)と同じ条件で、塩化亜鉛、グルコン酸亜鉛、乳酸亜鉛、酢酸亜鉛、又はPCA亜鉛、及びグリシン亜鉛で、(a)マイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いて処理(イオン付加処理)した毛髪、及び(b)マイナスイオン発生装置が付いていない噴霧装置を用いて処理(単独処理)した毛髪を用意し、これらの毛髪、並びに(c)「ギ酸処理毛髪」、及び(d)「未処理毛髪」の各毛髪試料について、各々の毛髪中間部分の約5cmを切り出し、その毛髪が含有する亜鉛量(ppm)を、ICP質量分析装置(アジレントテクノロジー社製)を用いて測定した。得られた結果は、(c)「ギ

酸処理毛束」の亜鉛量を０％とし、及び（ｄ）「未処理毛束」の亜鉛量を１００％としたときの相対値（改善率）として算出した。更に、イオン付加処理後の亜鉛量（改善率）と単独処理後の亜鉛量（改善率）の差を改善度合いとして算出した。結果を表６－１～６－３に示す。

[表6-1]

処理金属化合物	化合物濃度	マイナスイオン付加量	単独処理後の亜鉛量	イオン付加処理後の亜鉛量	亜鉛量の改善度合い
乳酸亜鉛	1%	2000	300.3%	146.0%	-154.3%
グルコン酸亜鉛	1%	2000	8.9%	58.4%	49.5%
塩化亜鉛	1%	2000	879.7%	598.9%	-280.8%
PCA亜鉛	1%	2000	134.6%	255.9%	121.3%
酢酸亜鉛	1%	2000	364.1%	305.4%	-58.7%
グリシン亜鉛	1%	2000	218.1%	323.8%	105.7%

[0084] [表6-2]

処理金属化合物	化合物濃度	マイナスイオン付加量	単独処理後の亜鉛量	イオン付加処理後の亜鉛量	亜鉛量の改善度合い
グルコン酸亜鉛	0.5%	2000	352.7%	-70.3%	-423.0%
グルコン酸亜鉛	1%	2000	8.9%	58.4%	49.5%
グルコン酸亜鉛	2%	2000	735.3%	923.9%	188.6%

[0085] [表6-3]

処理金属化合物	化合物濃度	マイナスイオン付加量	単独処理後の亜鉛量	イオン付加処理後の亜鉛量	亜鉛量の改善度合い
グルコン酸亜鉛	1%	600	431.3%	-11.3%	-442.6%
グルコン酸亜鉛	1%	1000	431.3%	743.2%	311.9%
グルコン酸亜鉛	1%	2000	8.9%	58.4%	49.5%

[0086] 表６－１～６－３に示したとおり、マイナスイオンの付加の有無又はその程度と、毛髪保持亜鉛量（及びその改善度合い）との間には相関性が無かった。

このことと、前記各試験との対比から、本発明の効果は、マイナスイオンの付加により毛髪内への亜鉛の導入が促進される機構に基づくものではないことが、推定された。

[0087] マイナスイオン発生装置付き噴霧装置

(1) 前記の各例で使用した、マイナスイオン発生装置付き噴霧装置は、国際公開2015/034002号に記載の噴霧装置を備えた。当該マイナスイオン発生装置付き噴霧装置は、少なくとも5以下（水の粘度）から1560 c. p. の範囲内の粘度であれば、噴霧する液体の濃度に関わらず、放出する液滴の平均粒子径が、約50～60 μm の範囲内であることを別途の試験で確認した。

(2) 前記の各例における、各マイナスイオン発生装置付き噴霧装置が付加するマイナスイオン量（マイナスイオン付加量）と、実際に当該装置から放出される液滴の単位質量当たりの帯電量との関係は、前者の約 600×10^4 個/ cm^3 ～約 2000×10^4 個/ cm^3 が、後者の0.1～0.15 $\mu\text{C/g}$ にほぼ対応することを、実際の液滴をファラデーゲージで測定することにより、確認した。

ファラデーゲージを用いた測定は、次のように実施した。

<ファラデーゲージを用いた測定方法>

外側の導体制器と内側の導体制器を絶縁状態にした後、内側の導体制器にむかってマイナスイオン発生装置付き噴霧装置から亜鉛含有組成物を一定時間（5秒間）噴霧して、導体制器に付着させた。付着した帯電薬剤により、内側の導体制器に発生した電力量を静電センサーで読み取り、装置の抵抗値（固有値）より帯電量を算出した。

ここでの粘度は、以下の方法で決定される粘度である。

<粘度の決定方法>

ブルックフィールド型回転式粘度計を使用する。

スピンドルの選定は読み取り値が30～70の範囲に入るものを選択する。

測定温度：25℃

測定時間：60秒

請求の範囲

- [請求項1] 酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる1種以上の亜鉛化合物を含有し、及び負帯電している帯電毛髪組成物。
- [請求項2] 亜鉛化合物の含有量が0.1～5質量%である請求項1に記載の帯電毛髪組成物。
- [請求項3] 水を含有する液体組成物である請求項1～3のいずれか一項に記載の帯電毛髪組成物。
- [請求項4] 酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる1種以上の亜鉛化合物を含有する、マイナスイオン発生装置付き噴霧装置用の毛髪組成物。
- [請求項5] 酢酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、及びピロリドンカルボン酸亜鉛からなる群より選ばれる1種以上の亜鉛化合物を含有する毛髪組成物を、マイナスイオン発生装置付き噴霧装置を用いて毛髪に塗布することを含む、毛質を改善する方法。