

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3674871号  
(P3674871)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

A 6 1 K 7/13

A 6 1 K 7/13

A 6 1 K 7/09

A 6 1 K 7/09

A 6 1 K 7/135

A 6 1 K 7/135

請求項の数 31 (全 20 頁)

|               |                               |           |                      |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願平11-521107                  | (73) 特許権者 | ロレアル                 |
| (86) (22) 出願日 | 平成10年9月22日(1998.9.22)         |           | フランス国 F-75008 パリ, リュ |
| (65) 公表番号     | 特表2000-507983 (P2000-507983A) |           | ルワヤル, 14             |
| (43) 公表日      | 平成12年6月27日(2000.6.27)         | (74) 代理人  | 弁理士 園田 吉隆            |
| (86) 国際出願番号   | PCT/FR1998/002026             |           |                      |
| (87) 国際公開番号   | W01999/017727                 | (74) 代理人  | 弁理士 小林 義教            |
| (87) 国際公開日    | 平成11年4月15日(1999.4.15)         |           |                      |
| 審査請求日         | 平成11年6月4日(1999.6.4)           | (72) 発明者  | ドゥ ラ メトリ, ロラン        |
| (31) 優先権主張番号  | 97/12357                      |           | フランス国 F-78110 ル ヴェジ  |
| (32) 優先日      | 平成9年10月3日(1997.10.3)          |           | ネ, ブールヴァール ダングレテル, 6 |
| (33) 優先権主張国   | フランス (FR)                     | (72) 発明者  | コトレ, ジャン             |
|               |                               |           | フランス国 F-78480 ヴェルヌイ  |
|               |                               |           | ユ シュール セヌ, リュ デュ プレ  |
|               |                               |           | ルースラン, 13            |
|               |                               |           | 最終頁に続く               |

(54) 【発明の名称】 酸化組成物とケラチン繊維の染色、パーマメント処理又はブリーチ処理のための用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケラチン繊維に適切な媒体中に：

(a) 2電子オキシドレダクターゼを該酵素の少なくとも1種のドナーの存在下で含有し、

(b) (i) カチオン性セルロース誘導体；

(i i) ジメチルジアリルアンモニウムハライドのホモポリマーとジメチルジアリルアンモニウムハライドと(メタ)アクリル酸のコポリマー；

(i i i) メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー；

(i v) ポリ四級アンモニウムポリマー；

(v) カチオン性単位を含有するビニルピロリドンのコポリマー；

(v i) それらの混合物；

からなる群から選択される少なくとも1種の直接付着ポリマーを含有する、

ヒトのケラチン繊維を処理するための化粧品用及び/又は皮膚用組成物。

【請求項2】

2電子オキシドレダクターゼが、動物、微生物又は生物学由来のウリカーゼから選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

2電子オキシドレダクターゼが、組成物の全重量に対して0.01~20重量%であるこ

とを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

2 電子オキシドレダクターゼが、組成物の全重量に対して 0.1 ~ 5 重量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

上記 2 電子オキシドレダクターゼに対するドナー（又は基質）が尿酸とその塩から選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 6】

ドナーが組成物の全重量に対して 0.01 ~ 20 重量%を占めることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 7】

ドナーが組成物の全重量に対して 0.1 ~ 5 重量%を占めることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

セルロース性直接付着ポリマーが第 4 級化セルロースエーテル誘導体であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

ジメチルジアリルアンモニウムハライドポリマーもしくはコポリマー型の直接付着ポリマーが、

- 鉱物性油に 50%の架橋したポリ（メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド）のホモポリマーが分散したもの、
  - 鉱物性油に 50%のアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したコポリマー（重量比 20 / 80）が分散したもの、
  - メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルジメチルアセチルアンモニウムのコポリマーのメト硫酸塩、
- から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20

【請求項 10】

ジメチルジアリルアンモニウムハライドポリマー型の直接付着ポリマーが、

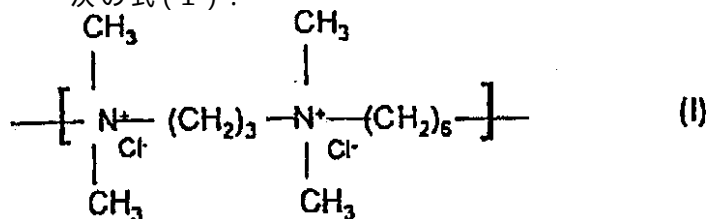
- ジメチルジアリルアンモニウムハライドのホモポリマー、
  - ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリル酸のコポリマー、
- から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

30

【請求項 11】

ポリ四級アンモニウム型の直接付着ポリマーが

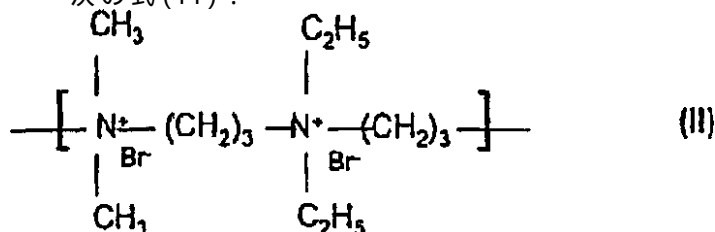
- 次の式 (I) :



40

に相当する繰り返し単位からなるポリマー；

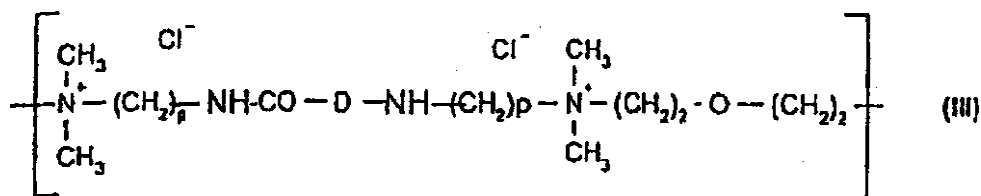
- 次の式 (II) :



に相当する繰り返し単位からなるポリマー；

- 次の式 (III) :

50



[ 上式中、 $p$  は 1 ~ 6 の範囲の整数を示し、 $D$  はなし又は  $r$  が 4 又は 7 に等しい数を示す基  $-(\text{CH}_2)_r - \text{CO}-$  であり得る ]

に相当する繰り返し単位からなるポリマー；

から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】

カチオン性単位を含むビニルピロリドンポリマー型の直接付着ポリマーが、

a) ジメチルアミノエチルメタクリレート単位を含むビニルピロリドンポリマー；

b) メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム単位を含むビニルピロリドンポリマー；

c) メチルビニルイミダゾリウム単位を含むビニルピロリドンポリマー；

から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 13】

直接付着ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して 0.01 ~ 10 重量% であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 14】

直接付着ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して 0.1 ~ 5 重量% であることを特徴とする請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

ヒトのケラチン繊維の酸化染色のための、請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の使用準備が整った組成物において、ケラチン繊維に適した媒体中に少なくとも 1 種の酸化ベースと任意に一又は複数のカップラーを含有する組成物。

【請求項 16】

酸化ベースが、パラ-フェニレンジアミン類、複ベース、オルト-もしくはパラ-アミノフェノール及び複素環ベース、並びに該化合物の酸付加塩から選択されることを特徴とする請求項 15 記載の組成物。

【請求項 17】

酸化ベースが組成物の全重量に対して 0.0005 ~ 12 重量% であることを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

カップラーが、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラー、及び該化合物の酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項 15 ないし 17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 19】

カップラーが、組成物の全重量に対して 0.0001 ~ 10 重量% の範囲の濃度であることを特徴とする請求項 15 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 20】

酸化ベースとカップラーに対する酸付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択されることを特徴とする請求項 15 ないし 19 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 21】

直接染料をさらに含むことを特徴とする請求項 15 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 22】

ケラチン繊維に適した媒体（又は支持体）が、水、又は水と少なくとも 1 種の有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項 1 ないし 21 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 3】

有機溶媒が、組成物の全重量に対して 1 ~ 40 重量%の範囲の割合で存在する請求項 1 ないし 2 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 2 4】

pH が 5 ~ 11 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし 2 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 2 5】

pH が 6 . 5 ~ 10 の範囲であることを特徴とする請求項 2 4 に記載の組成物。

## 【請求項 2 6】

アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性の界面活性剤又はそれらの混合物、  
アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性のポリマー類又はそれらの混合物、  
無機又は有機の増粘剤、酸化防止剤、2 電子オキシドレダクターゼ以外の酵素、浸透剤、  
金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、コンディショナー、皮膜形成剤、防腐剤  
及び乳白剤からなる群から選択される、毛髪の染色、パーマメント処理又はブリーチ処理  
用の組成物に通常使用されている少なくとも 1 種のアジュバントを含むことを特徴とする  
請求項 1 ないし 2 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

## 【請求項 2 7】

請求項 1 5 ないし 2 6 のいずれか 1 項に記載の少なくとも一の使用準備が整った染色用組成物を、所望の発色がなされるのに十分な時間ケラチン繊維に適用することを特徴とする、ヒトのケラチン繊維の染色方法。

20

## 【請求項 2 8】

染色に適した媒体中に少なくとも 1 種の酸化ベースと任意に請求項 1 5 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載の組成物中の少なくとも 1 種のカップラーを含有する組成物 (A) と、ケラチン繊維に適した媒体に 2 電子オキシドレダクターゼ型の少なくとも 1 種の酵素を請求項 1 ないし 2 5 のいずれか 1 項に記載の組成物の該酵素の少なくとも 1 種のドナーの存在下で含有する組成物 (B) とを別個に保存し、ついでケラチン繊維に適用する前の使用時に、上記組成物を互いに混合する第 1 工程を含み、組成物 (A) 又は組成物 (B) が請求項 1 ないし 2 5 のいずれかに記載の組成物中の非イオン性グアガムを含むことを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

## 【請求項 2 9】

請求項 2 8 記載の方法において使用される組成物 (A) を収容する第 1 の区画と、請求項 2 8 記載の方法において使用される組成物 (B) を収容する第 2 の区画とを含むことを特徴とする染色用多区画具又はキット。

30

## 【請求項 3 0】

ヒトのケラチン繊維のパーマメント再成形を得るために、パーマメントウェーブ処理された繊維の処理を行うための方法において、(i) 処理するケラチン繊維に還元組成物を塗布し、該塗布の前、間もしくは後にケラチン繊維に機械的張力をかける工程と、(i i) ケラチン繊維を場合によってはすすぐ工程と、(i i i) 場合によってはすすいだケラチン繊維に上述の酸化組成物を塗布する工程と、(i v) ケラチン繊維を必要に応じて再びすすぐ工程を具備する方法。

40

## 【請求項 3 1】

ヒトのケラチン繊維のブリーチ処理を施す方法において、請求項 1 ないし 1 4 と請求項 2 2 ないし 2 6 のいずれか 1 項に記載され、補助酸化剤を任意に含む酸化組成物を塗布する工程と、ケラチン繊維を洗い流す第 2 の工程を含んでなる方法。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は、2 電子オキシドレダクターゼ型の少なくとも 1 種の酵素と少なくとも 1 種のカチオン性もしくは両性の直接付着 (substantive) ポリマーを該酵素の少なくとも 1 種のドナーの存在下で含有する、ケラチン繊維を処理するための酸化組成物、並びにケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色し、パーマメント処理し、又はブリーチ処理するためのその用途に関する。

50

ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を、酸化染料先駆物質、特に、一般に酸化ベースといわれているパラ - フェニレンジアミン類、オルト - 又はパラ - アミノフェノール類及び複素環ベース類を含有する染色用組成物で染色することが知られている。酸化染料先駆物質すなわち酸化ベースは、酸化物質と組み合わせられて、酸化縮合プロセスにより、着色した化合物及び染料を生じる無色かわずかに着色した化合物である。

また、これらの酸化ベースをカップラー又は調色剤と組み合わせることにより、酸化ベースにより得られる色調を変化させることができることも知られており、このカップラーは芳香族のメタ - ジアミン類、メタ - アミノフェノール類、メタ - ジフェノール類及びある種の複素環化合物から特に選択される。

酸化ベース及びカップラーとして使用される様々な化合物により、幅広い色調を得ることが可能になる。

10

これら酸化染料により得られる、いわゆる「永久的」な着色は、いくつかの要求をさらに満足させるものでなくてはならない。例えば、毒物学的な欠点がなく、所望の強さの色調が得られ、外的要因（光、悪天候、洗浄、パーマネントウェーブ処理、発汗、摩擦）に対して耐性があるものでなくてはならない。

また、染料は白髪をカバーするものでなければならず、最後に、可能な限り非選択的、すなわち、実際には髪の先端と末端の間で敏感度（すなわち傷み具合）が異なりうる、同じケラチン繊維の長さに沿って可能な限り色差が小さくなるようにしなければならない。

ケラチン繊維の酸化染色は、過酸化水素の存在下でアルカリ性媒体中において一般に行われる。しかし、過酸化水素の存在下アルカリ性媒体を使用すると、繊維が目に見えるほど劣化してしまう上、必ずしも望ましくはないケラチン繊維の脱色がかなり生じてしまうという欠点がある。

20

さらに、ケラチン繊維の酸化染色は、過酸化水素以外の酸化系、例えば酵素系を使用して行うこともできる。例えば、酸化染料先駆物質を、酵素のドナーの存在下でピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ又はウリカーゼ等の酵素と組合せて含有する組成物を用いてケラチン繊維を染色することが、特に欧州特許公開第 0 3 1 0 6 7 5 号に既に提案されている。過酸化水素の存在下で使用される染料により起こされる劣化に匹敵する程にはケラチン繊維の劣化は生じない条件下で使用されているが、これらの染色処方物は、繊維に沿って分布する色調の均一性（「同質性（unison）」）に関してと、色度（明度）、染色力及び毛髪が被るであろう様々な攻撃的要因に対する耐性に関しての双方について尚不十分な着色性をもたらすものである。

30

毛髪をパーマネント処理するための最も一般的な方法は、第 1 の段階において、適切な還元剤を含む組成物を使用して - S - S - ジスルフィド（システイン）結合を切断し、このようにして処理した頭髪をすすいだ後、第 2 の段階において、前もって張力（ローラー等）をかけておいた毛髪に酸化組成物を塗布して上記ジスルフィド結合を再構成して（固定段階としても知られている酸化工程）、最終的に毛髪に所望の形を与えるものである。しかして、この方法は、毛髪にウェーブをかけることも毛髪をストレートにしたりあるいはそのカールを除いたりすることも等しく可能にする。上記のような化学処理により毛髪に付与される新しい形は、単純なヘアーセットのような標準的な一時的成形処理とは異なり、非常に長く継続し、特に水あるいはシャンプーでの洗髪作用に耐性を示す。

40

パーマネントウェーブ処理の第 1 工程を実施するために使用される還元組成物は一般に還元剤として、亜硫酸塩類、重亜硫酸塩類、アルキルホスフィン類もしくは好ましくはチオール類を含む。チオール類のなかで、一般に使用されるものはシステインとその様々な誘導体、チオ乳酸もしくはチオグリコール酸、その塩類とそのエステル類、特にチオグリコール類グリセリルである。

固定工程を行うために必要とされる酸化組成物に関しては、通常、過酸化水素水、臭素酸ナトリウム又は過酸塩、例えば過ホウ酸塩をベースにした組成物が実用的に使用されているが、これらは毛髪にダメージを与えやすいという欠点がある。

今日までに知られているパーマネントウェーブ処理の技術的な問題点は、その毛髪への適用の結果、毛髪の品質に長期にわたる不具合な変化をもたらされることである。毛髪の品

50

質におけるかかる不具合な変化の本質的な要因は、その化粧特性、例えばその光沢とその感触の低減と、その機械的性質の劣化、特に還元工程と酸化工程の間のすすぎの間にケラチン繊維が膨潤することによる機械的強さの劣化にあり、後者はそのポロシティーの増加にも反映されうる。ブロー乾燥のような次の処理の間に毛髪は弱くなり脆くなりうる。ケラチン繊維における同じ不具合な変化の問題は、毛髪のブリーチ処理においても遭遇する。

ケラチン繊維のパーマメント処理もしくはブリーチ処理は、例えば酵素系のような過酸化水素以外の酸化系を使用する温和な条件下でも行うことができる。しかして、ピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼもしくはウリカーゼのような酵素系を含む組成物でケラチン繊維のパーマメント処理もしくはブリーチ処理を行う方法が特に特許出願欧州公開第0310675号に提案されている。従来のパーマメントウェーブ処理もしくはブリーチ処理により引起こされる劣化に匹敵する程にはケラチン繊維の劣化は生じない条件下で使用されているが、これらの酸化処方物は、カールの経時的な保持、パーマメントウェーブ処理もしくはブリーチ処理を施した毛髪の次の工程との相容性、パーマメントウェーブ処理された毛髪の機械的性質の低下、特に毛髪のポロシティーの増加、及び感触のような化粧特性の低下、あるいはケラチン繊維に沿ったブリーチ処理の均一性に関して尚不十分なものであった。

本発明の目的は上述の課題を解決することにある。

驚いたことに、本出願人は、2電子オキシドレダクターゼ型の少なくとも1種の酵素と後で詳細に説明する少なくとも1種の特定の直接付着ポリマーを該酵素の少なくとも1種のドナーの存在下で酸化系として含有する新規な組成物で、如何なる有意な劣化も生じせしめないでより均一でより強く、かつより色度の強い着色をもたらし使用準備が整った染色処方物を、酸化染料前駆物質（酸化ベース）と任意のカップラーの存在下で構成することができ、これらの着色が比較的非選択的で、毛髪が被りうる様々な攻撃要因に対して良好な耐性を示す組成物を発見した。

本出願人はまた意外にも、2電子オキシドレダクターゼ型及び少なくとも1種の酵素と少なくとも1種の特定の直接付着ポリマーを該酵素の少なくとも1種のドナーの存在下で酸化系として含有する酸化組成物をケラチン繊維のパーマメント処理プロセスに使用すると、上述の技術的課題を解消することができることを発見した。特に、この種の酸化組成物により、経時的なカール保持性を改善し、パーマメントウェーブ処理を施した毛髪のポロシティーを大幅に低減し、パーマメントウェーブ処理を施した毛髪の次の処理との相容性を改善する。

本出願人は、また驚いたことに、2電子オキシドレダクターゼ型の少なくとも1種の酵素と少なくとも1種の特定の直接付着ポリマーを該酵素の少なくとも1種のドナーの存在下で酸化系として含有する酸化組成物をケラチン繊維のブリーチ処理プロセスに使用すると、上述の技術的課題を解消することが可能で、特に、ブリーチ処理を施した毛髪の次の処理との相容性を改善することができることを発見した。この種の酸化組成物は、毛髪に対してより均一なブリーチ処理効果をもたらし、手触りのような化粧特性を改善する。

これらの発見が本発明の基礎をなすものである。

よって、本発明の主題は、第1に、ケラチン繊維に適切な媒体中に：

- (a) 2電子オキシドレダクターゼを該酵素の少なくとも1種のドナーの存在下で含有し、
- (b) (i) カチオン性セルロース誘導体；
- (ii) ジメチルジアリルアンモニウムハライドのホモポリマーとジメチルジアリルアンモニウムハライドと(メタ)アクリル酸のコポリマー；
- (iii) メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー；
- (iv) ポリ四級アンモニウムポリマー；
- (v) カチオン性単位を含有するビニルピロリドンのコポリマー；
- (vi) それらの混合物；

10

20

30

40

50

からなる群から選択される少なくとも1種の直接付着ポリマーを含有する、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、より特定のにはヒトの毛髪を処理するための化粧品用及び/又は皮膚用組成物である。

本発明に係る酸化組成物において使用される2電子オキシドレダクターゼ(類)は、特に、ピラノース・オキシダーゼ類、グルコース・オキシダーゼ類、グリセロール・オキシダーゼ類、ラクタート・オキシダーゼ類、ピルバート・オキシダーゼ類及びウリカーゼ類から選ぶことができる。

本発明において、2電子オキシドレダクターゼは、好ましくは、動物、微生物又は生物学由来のウリカーゼ類から選択される。

例をあげると、雄ブタの肝臓から抽出したウリカーゼ、アルスロバクター・グロビフォルミス(*Arthrobacter globiformis*)由来のウリカーゼ、並びにアスペルギルス・フラバス(*Aspergillus flavus*)由来のウリカーゼがある。

2電子オキシドレダクターゼ(類)は、純粋な結晶形態又は該2電子オキシドレダクターゼに対して不活性である希釈剤に希釈した形で使用することができる。

本発明に係る2電子オキシドレダクターゼ(類)は、組成物の全重量に対して約0.01~20重量%、さらに好ましくは約0.1~5重量%である。

本発明において、ドナーという用語は、上記2電子オキシドレダクターゼ(類)の機能に対して必要な様々な基質を指すものと理解される。

上記酵素に対するドナー(又は基質)の性質は使用される2電子オキシドレダクターゼの性質に依存して変わる。例えば、ピラノース・オキシダーゼ類に対するドナーとして、D-グルコース、L-ソルボース及びD-キシロースを示すことができ、グルコース・オキシダーゼ類のドナーとして、D-グルコースを挙げることができ、グリセロール・オキシダーゼに対するドナーとしてはグリセロールとジヒドロキシアセトン为例示することができ、ラクタート・オキシダーゼ類に対するドナーとしては、乳酸とその塩をあげることができ、ピルバート・オキシダーゼ類に対するドナーとしてはピルビン酸とその塩をあげることができ、最後にウリカーゼ類に対するドナーとしては、尿酸とその塩をあげることができる。

本発明において使用されるドナー(類)(又は基質(類))は、好ましくは本発明に係る組成物の全重量に対して約0.01~20重量%、さらにより好ましくは約0.1~5重量%を占める。

本発明で使用するポリマーの直接性(すなわち毛髪に付着する能力)は、リチャード・ジェイ・クロフォード(Richard J. Crawford)により、Journal of the Society of Cosmetic Chemists(1980、第31巻、第5号、273-278頁)に記載されている試験法(レッド80酸性染料せ発色させる)を使用して常套的に決定される。

これらの直接付着ポリマーは、文献、特に欧州特許公開第0557203号の4頁19行から12頁14行までに過去に開示されたものから選択することができる。

カチオン性セルロース誘導体としては、第4級化セルロースエーテル誘導体、例えば欧州特許公開第0189935号に記載されているもの、特にユニオン・カーバイド社(Union Carbide)から「クアトリソフト(Quatrisoft)LM200」の名称で販売されているポリマーを挙げることができ;これらのポリマーはラウリルジメチルアンモニウム基で置換されたエポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの第4級アンモニウムとしてCTFA辞書(第5版、1993)に定義され、そこでは「ポリクアテルニウム24」の名称で列挙されている。

本発明で使用可能なメタクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー型の直接付着ポリマーとしては、特にCTFA辞書(第5版、1993)において、「ポリクアテルニウム37」、「ポリクアテルニウム32」及び「ポリクアテルニウム35」と称されているものを挙げることができ、それぞれ、「ポリクアテルニウム37」はアライド・コロイズ社(Allied Colloids)から「サルケア(Salcare)SC95」の名称で販売されている、鉱物性油に50%の架橋したポリ(メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド)のホモポリマーが分散したものであり

10

20

30

40

50

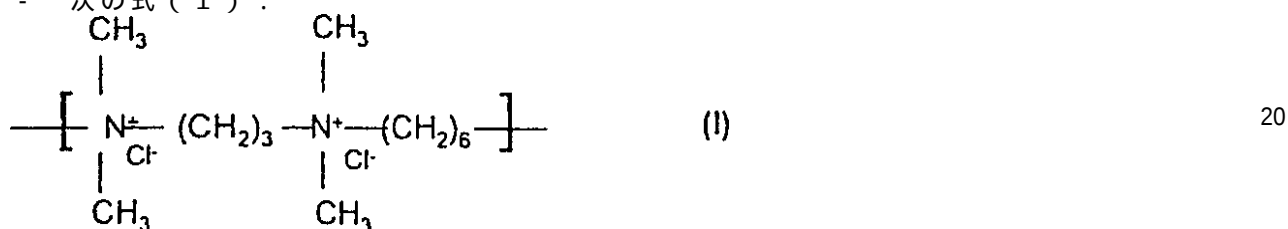
、「ポリクアテルニウム 32」はアライド・コロイツ社から「サルケア SC92」の名称で販売されている、鉱物性油に 50% のアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したコポリマー（重量比 20 / 80）が分散したものであり、「ポリクアテルニウム 35」はローム・ゲーエムベーハー（Rohm GmbH）から「プレックス（Plex）7525L」の名称で販売されている、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルジメチルアセチルアンモニウムのコポリマーのメト硫酸塩である。

本発明で使用可能なジメチルジアリルアンモニウムハライド型の直接付着ポリマーとしては、特に、

- ジメチルジアリルアンモニウムハライドのホモポリマー、例えばメルク社（Merck）から「メルクアット（Merquat）100」の名称で販売されているもの；
  - ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリル酸のコポリマー、例えばカルゴン社（Calgon）から「メルクアット 280」の名称で販売されている、80 / 20 の重量比のもの、
- を挙げることができる。

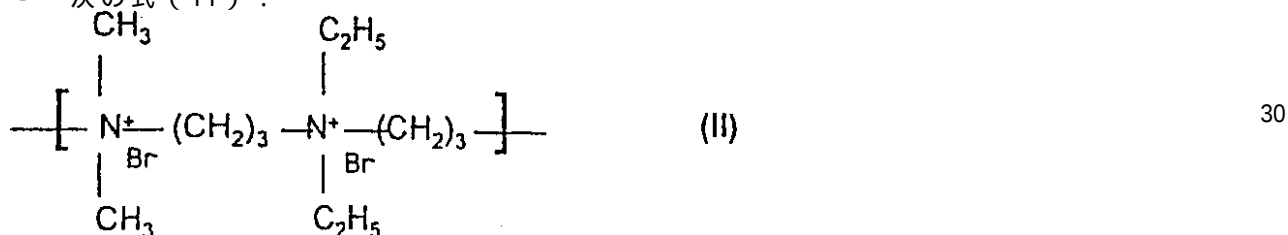
本発明で使用可能なポリ四級アンモニウム型の直接付着ポリマーとしては、特に：

- 次の式（I）：



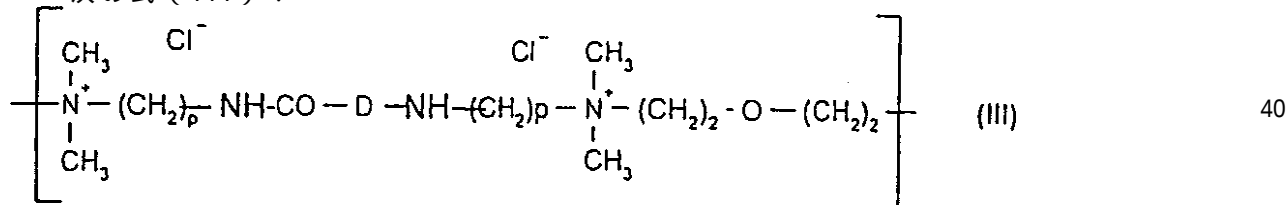
に相当する繰り返し単位からなり、仏国特許第 2270846 号に記載され、調製されたポリマー、特にゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される分子量が 9500 ~ 9900 であるもの；

- 次の式（II）：



に相当する繰り返し単位からなり、仏国特許第 2270846 号に記載され、調製されたポリマー、特にゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される分子量が約 1200 であるもの；

- 次の式（III）：



[ 上式（III）中、p は約 1 ~ 6 の範囲の整数を示し、D はなしまたは r が 4 または 7 に等しい数を示す基 - (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> - CO - であり得る ]

に相当する繰り返し単位からなり、米国特許第 4157388 号、同 4390689 号、同 4702906 号及び同 4719282 号に記載され、調製されたポリマーであり、該ポリマーの分子量が好ましくは 100000 未満、さらに好ましくは 50000 以下のもの；例えばミラノール社（Miranol）から特に「ミラポール（Mirapol）A15」、「ミラポール AD1」、「ミラポール AZ1」及び「ミラポール 175」の名称で販売されてい

10

20

30

40

50

るポリマー；

を挙げることができる。

本発明で使用可能なカチオン性単位を含有するビニルピロリドンポリマー（PVP）としては、特に以下のものを挙げることができる。

a) ジメチルアミノエチルメタクリラート単位を含有するビニルピロリドンポリマーで；  
このようなものとして：

- I S P 社からコポリマー 8 4 5 の商品名で販売されているビニルピロリドン / ジメチルアミノエチルメタクリラート（重量比 2 0 / 8 0）のコポリマー、

- I S P 社からガフクアット（Gafquat）7 3 4、7 5 5、7 5 5 S 及び 7 5 5 L の名称で販売されている硫酸ジエチルで第 4 級化されたビニルピロリドン / ジメチルアミノエチルメタクリラートのコポリマー、

- ブラグデン・ケミカルズ社（Blagden Chemicals）からアクアメア（Aquamere）C 1 0 3 1 及び C 1 5 1 1 の名称で販売されているか、又は U C I B 社からペコゲル（Pecogel）G C - 3 1 0 の商品名で販売されている P V P / ジメチルアミノエチルメタクリラート / 親水性ポリウレタンのコポリマー、

- I S P 社からガネックス（Ganex）A C P 1 0 5 0 ないし 1 0 5 7、1 0 6 2 ないし 1 0 6 9 及び 1 0 7 9 ないし 1 0 8 6 の名称で販売されている、第 4 級化又は第 4 級化されていない P V P / ジメチルアミノエチルメタクリラート / C 8 ~ C 1 6 オレフィンのコポリマー、

- I S P 社からガフィックス（Gaffix）V C 7 1 3 の名称で販売されている P V P / ジメチルアミノエチルメタクリラート / ビニルカプロラクタムのコポリマー、

を挙げることができる。

b) メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム（MAPTAC）単位を含有するビニルピロリドンポリマーとして、特に：

- I S P 社からガフクアット A C P 1 0 1 1 及びガフクアット H S 1 0 0 の商品名で販売されているビニルピロリドン / MAPTAC のコポリマー、

を挙げることができる。

c) メチルビニルイミダゾリウム単位を含有するビニルピロリドンポリマーとして、特に：

- B A S F 社からルビクアット（Luviquat）F C 3 7 0、F C 5 5 0、F C 9 0 5 及び H M 5 5 2 の名称で販売されている P V P / メチルビニルイミダゾリウムクロリドのコポリマー、

- B A S F 社からルビクアット 8 1 5 5 の名称で販売されている P V P / メチルビニルイミダゾリウムクロリド / ビニルイミダゾールのコポリマー、

- B A S F 社からルビクアット M S 3 7 0 の名称で販売されている P V P / メチルビニルイミダゾリウムメトスルファートのコポリマー、

を挙げることができる。

直接付着ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して約 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%、好ましくは約 0 . 1 ~ 5 重量%である。

本発明の主題は、また、染色に適した媒体中に少なくとも 1 種の酸化ベースと、必要に応じて一又は複数のカップラーを含有するタイプの、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を酸化染色するための使用準備が整った組成物であって、

( a ) 2 電子オキシドレダクターゼ型の少なくとも 1 種の酵素を該酵素の少なくとも 1 種のドナーの存在下で含み、

( b ) 少なくとも 1 種の ( i ) カチオン性セルロース誘導体；

( i i ) ジメチルジアリルアンモニウムハライドのホモポリマーとジメチルジアリルアンモニウムハライドと ( メタ ) アクリル酸のコポリマー；

( i i i ) メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー；

( i v ) ポリ四級アンモニウムポリマー；

10

20

30

40

50

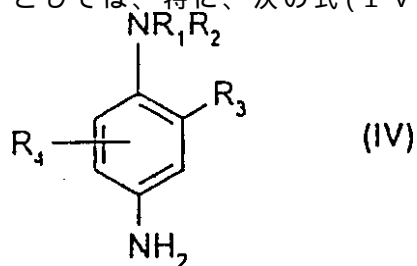
(v)カチオン性単位を含有するビニルピロリドンのコポリマー；

(vi)それらの混合物；

からなる群から選択される少なくとも1種の直接付着ポリマーを含む、  
ことを特徴とする組成物にある。

使用準備が整った染色用組成物に使用される酸化ベース(類)の性質は重要な要素ではない。  
酸化ベース類は、特に、パラ-フェニレンジアミン類、複ベース類、パラ-アミノフェ  
ノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環酸化ベース類から選択される。

本発明の染色用組成物における酸化ベースとして使用可能なパラ-フェニレンジアミン類  
としては、特に、次の式(IV)：



10

[ - R<sub>1</sub>は、4'-アミノフェニル基、フェニル基、窒素性基で置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキ  
ル基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基又は水素原子を表し；

- R<sub>2</sub>は、窒素性基で置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アル  
キル基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub>アルキル基又は水素原子を表し；

20

- R<sub>3</sub>は、カルバモイルアミノ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>メシルアミノアルコキ  
シ基、アセチルアミノ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロキシアルコキシ基、C<sub>1</sub>-C  
<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基、塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素原子等  
のハロゲン原子又は水素原子を表し；

- R<sub>4</sub>は、水素又はハロゲン原子又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基を表す]

で示される化合物及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

上述した式(IV)の窒素性基として、特に、アミノ、モノ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、ジ  
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、トリ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、モノヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アル  
キルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基を挙げることができる。

30

上述した式(IV)のパラ-フェニレンジアミン類としては、特に、パラ-フェニレンジアミ  
ン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-  
パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチ  
ル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメ  
チル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジ  
プロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、  
N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ビス(  
β-ヒドロキシエチル)-2-メチルアニリン、4-アミノ-2-クロロ-N,N-ビス(β-ヒド  
ロキシエチル)アニリン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フル  
オ  
ロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒド  
ロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジ  
ア  
ミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-(エチル-β-ヒド  
ロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フ  
ェ  
ニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-  
パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、  
2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン及びN-(β-メトキシエチ  
ル)-パラ-フェニレンジアミン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

40

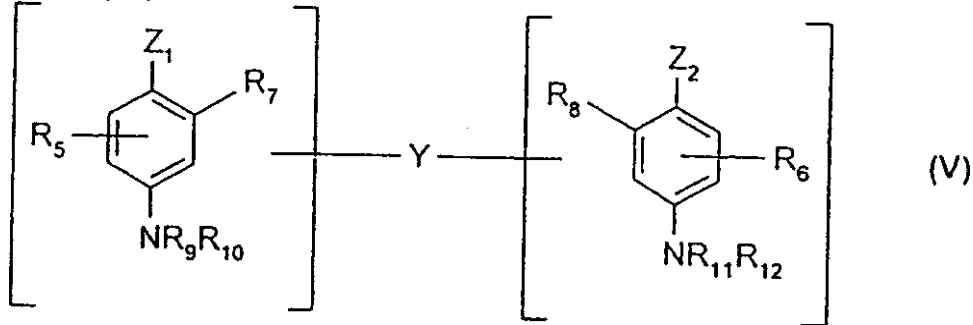
上述した式(IV)のパラ-フェニレンジアミン類の中でも、パラ-フェニレンジアミン、パ  
ラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシ

50

エチル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン及び2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン及びそれらの酸付加塩類が特に好ましい。

本発明において、「複ベース類(double bases)」という用語は、アミノ及び/又はヒドロキシル基を担持した少なくとも2つの芳香環を有する化合物を称するものと理解される。

本発明の染色用組成物における酸化ベースとして使用可能な複ベース類としては、特に、次の式(V)：



[ - Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、同一でも異なってもよく、結合手Y又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基で置換可能なヒドロキシル又は-NH<sub>2</sub>基を表し；

- 結合手Yは、一又は複数のヒドロキシル又はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ基で置換されていてもよく、一又は複数のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄又は窒素原子及び/又は一又は複数の窒素性基が挿入されるか又はこれを末端に有していてもよい、

1~14の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキレン鎖を表し；

- R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素又はハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アミノアルキル基又は結合手Yを表し；

- R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、結合手Y又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基を表し；

分子当たりた一の結合手Yを有すると理解されるもの]

に相当する化合物及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

上述した式(V)の窒素性基として、特に、アミノ、モノ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、トリ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、モノヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基を挙げることができる。

上述した式(V)の複ベース類としては、特に、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

これら式(V)の複ベース類の中でも、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、又はそれらの酸付加塩類の一つが特に好ましい。

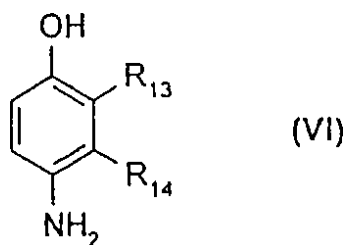
本発明の染色用組成物における酸化ベースとして使用可能なパラ-アミノフェノール類としては、特に、次の式(VI)：

10

20

30

40



[上式中、

-  $R_{13}$  は、水素又はハロゲン原子又は  $C_1-C_4$  アルキル、 $C_1-C_4$  モノヒドロキシアルキル、 $(C_1-C_4)$  アルコキシ  $(C_1-C_4)$  アルキル、 $C_1-C_4$  アミノアルキル又はヒドロキシ  $(C_1-C_4)$  アルキルアミノ、 $(C_1-C_4)$  アルキル基を表し、

10

-  $R_{14}$  は、水素又はハロゲン原子又は  $C_1-C_4$  アルキル、 $C_1-C_4$  モノヒドロキシアルキル、 $C_2-C_4$  ポリヒドロキシアルキル、 $C_1-C_4$  アミノアルキル、 $C_1-C_4$  シアノアルキル又は  $(C_1-C_4)$  アルコキシ  $(C_1-C_4)$  アルキル基を表し、

$R_{13}$  又は  $R_{14}$  基の少なくとも一方は水素原子を表すと理解されるもの]

に相当する化合物及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

上述した式 (VI) のパラ-アミノフェノール類としては、特に、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-( $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール及び4-アミノ-2-フルオロフェノール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

20

本発明の染色用組成物における酸化ベースとして使用可能なオルト-アミノフェノール類としては、特に、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール及び5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

本発明の染色用組成物における酸化ベースとして使用可能な複素環ベース類としては、特に、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラゾール誘導体及びピラゾロピリミジン誘導体、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

ピリジン誘導体としては、特に、例えば英国特許第 1 0 2 6 9 7 8 号及び英国特許第 1 1 5 3 1 9 6 号に記載されている化合物、例えば 2, 5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、2, 3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-( $\beta$ -メトキシエチル)アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン及び 3, 4-ジアミノピリジン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

30

ピリミジン誘導体としては、特に、例えば独国特許第 2 3 5 9 3 9 9 号又は日本国特許第 8 8 - 1 6 9 5 7 1 号又は国際特許出願公開第 9 6 / 1 5 7 6 5 号に記載されている化合物、例えば 2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5, 6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4-ジヒドロキシ-5, 6-ジアミノピリミジン及び 2, 5, 6-トリアミノピリミジン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

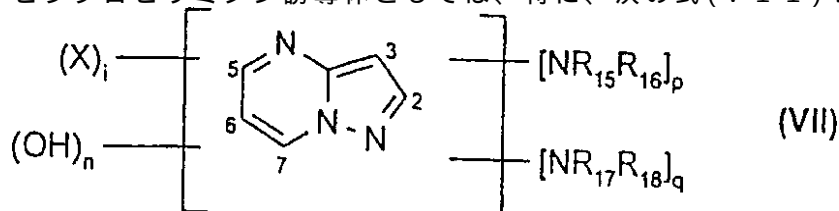
40

ピラゾール誘導体としては、特に、独国特許第 3 8 4 3 8 9 2 号、独国特許第 4 1 3 3 9 5 7 号及び国際特許出願第 9 4 / 0 8 9 6 9 号、国際特許出願公開第 9 4 / 0 8 9 7 0 号、仏国特許公開第 2 7 3 3 7 4 9 号及び独国特許第 1 9 5 4 3 9 8 8 号に記載されている化合物、例えば 4, 5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、3, 4-ジアミノピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1, 3-ジメチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1, 3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4, 5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-エ

50

チル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール及び3,5-ジアミノ-4-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

ピラゾロピリミジン誘導体としては、特に、次の式(VII)：



{ 上式中、

-  $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $C_1$ - $C_4$  アルキル基、アリール基、 $C_1$ - $C_4$  ヒドロキシアルキル基、 $C_2$ - $C_4$  ポリヒドロキシアルキル基、( $C_1$ - $C_4$ ) アルコキシ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル基、 $C_1$ - $C_4$  アミノアルキル基(アミンがアセチル、ウレイド又はスルホニル基で保護されたものであってもよい)、( $C_1$ - $C_4$ ) アルキルア

ミノ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル基、ジ[( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル]アミノ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル基(ジアルキル基は5又は6員の炭素ベースの環又は複素環を形成可能である)、ヒドロキシ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル-もしくはジ[ヒドロキシ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル]アミノ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル基を表し；

- X 基は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $C_1$ - $C_4$  アルキル基、アリール基、 $C_1$ - $C_4$  ヒドロキシアルキル基、 $C_2$ - $C_4$  ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1$ - $C_4$  アミノアルキル基、( $C_1$ - $C_4$ ) アルキルアミノ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル基、ジ[( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル]アミノ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル基(ジアルキル基は5又は6員の炭素ベースの環又は複素環を形成可能である)、ヒドロキシ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル-もしくはジ[ヒドロキシ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル]アミノ( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル基、アミノ基、( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル-もしくはジ[( $C_1$ - $C_4$ ) アルキル]ア

ミノ基；ハロゲン原子、カルボン酸基又はスルホン酸基を表し；

- i は0、1、2又は3であり；

- p は0又は1であり；

- q は0又は1であり；

- n は0又は1であり；

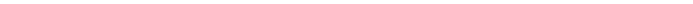
- p + q の合計は0ではなく；

- p + q が2である場合、n は0であり、 $NR_{15}R_{16}$  及び  $NR_{17}R_{18}$  基は(2, 3)；(5, 6)；(6, 7)；(3, 5)又は(3, 7)位を占め、

- p + q が1である場合、n は1であり、 $NR_{15}R_{16}$  (又は  $NR_{17}R_{18}$ ) 基及びOH基は(2, 3)；(5, 6)；(6, 7)；(3, 5)又は(3, 7)位を占める }

で示されるピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン類、それらの酸又は塩基との付加塩類及び互変異性平衡が存在する場合にはそれらの互変異性体を挙げることができる。

上述した式(VII)のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン類が、窒素原子に対して2、5又は7のα位の一つにヒドロキシル基を含有しているようなものの場合、例えば次の式：



10

20

30

40

50

で示されるような互変異性平衡が存在する。

上述した式(V I I)のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン類としては、特に：

- ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；
- 2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；
- ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 5-ジアミン；
- 2, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 5-ジアミン；
- 3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オール；
- 3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オール；
- 2-(3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-イルアミノ)エタノール；
- 2-(7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミノ)エタノール；
- 2-[(3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；
- 2-[(7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；
- 5, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；
- 2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；
- 2, 5, N7, N7-テトラメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；

10

及びそれらの付加塩類及び互変異性平衡が存在する場合にはそれらの互変異性体を挙げる  
ことができる。

20

上述した式(V I I)のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン類は、次の参考文献：

- Beiersdorf-Lilly社、欧州特許第6 2 8 5 5 9号、
- R.Vishdu, H.Navedul, Indian J.Chem.,第3 4 b 巻(6), 5 1 4 頁, 1 9 9 5 年、
- N.S.Ibrahim, K.U.Sadek, F.A.Abdel-Al, Arch.Pharm.,第3 2 0 巻, 2 4 0 頁, 1 9 8 7 年、
- R.H.Springer, M.B.Scholten, D.E.O'Brien, T.Novinson, J.P.Miller, R.K.Robins, J.Med.Chem.,第2 5 巻, 2 3 5 頁, 1 9 8 2 年、
- T.Novinson, R.K.Robins, T.R.Matthews, J.Med.Chem.,第2 0 巻, 2 9 6 頁, 1 9 7 7 年、
- ICN Pharmaceuticals, 米国特許第3 9 0 7 7 9 9 号、

30

に記載されている合成法に従い、アミノピラゾールから出発して環化することにより調製  
することができる。

また上述した式(V I I)のピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン類は、次の参考文献：

- A.McKillop及びR.J.Kobilecki, Heterocycles,第6 巻(9), 1 3 5 5 頁, 1 9 7 7 年、
- E.Alcade, J.De Mendoza, J.M.Marcia-Marquina, C.Almera, J.Elguero, J.Heterocyclic Chem.,第1 1 巻(3), 4 2 3 頁, 1 9 7 4 年、
- K.Saito, I.Hori, M.Higarashi, H.Midorikawa, Bull.Chem.Soc.Japan,第4 7 巻(2), 4 7 6 頁, 1 9 7 4 年、

に記載されている合成法に従い、ヒドラジンから出発して環化することにより調製するこ  
ともできる。

40

本発明の酸化ベース(類)は、使用準備が整った染色用組成物の全重量に対して好ましくは  
約0.0005～12重量%、より好ましくはこの重量に対して約0.005～6重量%  
である。

使用可能なカップラーは、酸化染色組成物に通常使用されるもの、すなわち、メタ-フェ  
ニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類及びメタ-ジフェノール類、モノ-もしくは  
ポリヒドロキシル化ナフタレン誘導体、セサモールとその誘導体及び複素環化合物、例え  
ばインドール誘導体、インドリン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾモルホリン  
誘導体、セサモール誘導体、ピラゾロアゾール誘導体、ピロロアゾール誘導体、イミダゾ  
ロアゾール誘導体、ピラゾロピリミジン誘導体、ピラゾリン-3, 5-ジオン誘導体、ピロ  
ロ[3, 2-d]オキサゾール誘導体、ピラゾロ[3, 4-d]チアゾール誘導体、チアゾロア

50

ゾール S - オキシド誘導体及びチアゾロアゾール S , S - ジオキシド誘導体、及びそれらの酸付塩類を挙げることができる。

これらのカップラーは、特に、2 - メチル - 5 - アミノフェノール、5 - N - (  $\beta$  - ヒドロキシエチル ) アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - アミノフェノール、1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、1 , 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン、4 - クロロ - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 , 4 - ジアミノ - 1 - (  $\beta$  - ヒドロキシエチルオキシ ) ベンゼン、2 - アミノ - 4 - (  $\beta$  - ヒドロキシエチルアミノ ) - 1 - メトキシベンゼン、1 , 3 - ジアミノベンゼン、1 , 3 - ビス ( 2 , 4 - ジアミノフェノキシ ) プロパン、セサモール、 $\alpha$  - ナフトール、6 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシ - N - メチルインドール、6 - ヒドロキシインドリン、2 , 6 - ジヒドロキシ - 4 - メチルピリジン、1 H - 3 - メチルピラゾール - 5 - オン及び 1 - フェニル - 3 - メチルピラゾール - 5 - オン、及びそれらの酸付加塩類から選択することができる。

10

これらのカップラーが存在する場合、それらは、使用準備が整った染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約 0 . 0 0 0 1 ~ 1 0 重量 %、さらに好ましくはこの重量に対して約 0 . 0 0 5 ~ 5 重量 % である。

本発明の染色用組成物に使用可能な (酸化ベース及びカップラーの) 酸付加塩類は、特に、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から一般的に選択される。

本発明の染色用組成物は、酸化ベースと任意の組合せカップラーに加えて、色調の光沢を富ませるために直接染料をさらに含有することもできる。これらの染料は、特にニトロ染料、アゾ染料もしくはアントラキノン染料から選択することができる。

20

また、本発明の主題は、上述した使用準備が整った染色用組成物を使用する、ケラチン繊維、特に、毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法にある。

この方法は、上述した少なくとも一の使用準備が整った染色用組成物を、所望の発色をさせるのに十分な時間繊維を適用し、ついで繊維をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させるものである。

ケラチン繊維の発色に必要な時間は一般に 3 ~ 6 0 分、より厳密には 5 ~ 4 0 分である。本発明の第 1 の特定の実施態様では、前記方法は、染色に適した媒体中に少なくとも 1 種の酸化ベースと少なくとも 1 種の任意の上述のカップラーを含有する組成物 ( A ) と、染色に適した媒体中に 2 電子オキシドレダクターゼ型の少なくとも 1 種の酵素を該酵素の少なくとも 1 種のドナーの存在下で含有しかつ少なくとも 1 種の上記直接付着ポリマーを含有する組成物 ( B ) とを別個に保存しておき、ケラチン繊維に適用する前の使用時に、それらを互いに混合する第 1 工程を含む。

30

本発明の他の特定の実施態様では、直接付着ポリマーは組成物 ( A ) に含まれる。

本発明の他の主題は、上述した組成物 ( A ) を収容する第 1 の区画と、上述した組成物 ( B ) を収容する第 2 の区画を有する多区画染色具又は「キット」もしくは任意の他の多区画包装システムにある。これらには、毛髪に所望の混合物を適用するための手段を備えることができ、このようなものとしては、例えば、本出願人の仏国特許第 2 5 8 6 9 1 3 号に記載されているものが挙げられる。

また、本発明の主題は、特にパーマネントウェーブ処理された毛髪に対してパーマネント再成形処理を施すために、毛髪等のケラチン物質を処理する新規な方法であって、( i ) 処理するケラチン物質に還元組成物を塗布し、該塗布の前、間もしくは後にケラチン物質に機械的張力をかける工程と、( i i ) ケラチン物質の場合によってはすすぐ工程と、( i i i ) 場合によってはすすいだケラチン物質に上述の酸化組成物を塗布する工程と、( i v ) ケラチン物質を必要に応じて再びすすぐ工程を具備する。

40

この方法の第 1 の工程 ( i ) は毛髪に還元組成物を塗布することからなる。この塗布は毛髪の束毎にあるいは一度に実施される。

還元組成物は、例えば、特にチオグリコール酸、システイン、システアミン、チオグリコール酸グリセリル、チオ乳酸もしくはチオ乳酸もしくはチオグリコール酸塩から選択される少なくとも 1 種の還元剤を具備する。

50

この毛髪を所望の最終形状に対応する形状にして張力をかける通常の工程は、任意の適当な手段、特に、ローラー、カーラー等のような毛髪に張力をかけるそれ自体公知の機械的手段により、実施することができる。

外的な手段を用いなくて、単に指で毛髪の形を整えることもできる。

次の任意のすすぎ工程(i i)を実施する前に、還元組成物が塗布された毛髪は、通常は、数分、一般には5分と1時間の間、好ましくは10分と30分の間、放置し、還元剤が毛髪に正しく作用するのに十分な時間を確保しなければならない。この待ち段階は、好ましくは毛髪をフード内に保護しながら、好ましくは35℃ないし45℃の範囲の温度で行なわれる。

本方法の任意の第2の段階(工程(i i))では、還元組成物を含浸させた毛髪を、水性組成物で続いて十分にすすぐ。 10

次に、第3の段階(工程(i i))において、毛髪に付与した新しい形を固定するために、このようにすすいだ毛髪に本発明の組成物を塗布する。

還元組成物の塗布の場合におけるように、酸化組成物が塗布された毛髪を、通常は、数分、一般には3分と30分の間、好ましくは5分と15分の間、放置する。

外的手段により毛髪に張力がかけられている場合には、これらの手段(ローラー、カーラー等)を固定段階の前もしくは後で毛髪から取除くことができる。

最後に、また任意である本発明に係る方法の最終段階(工程(i v))において、酸化組成物が含浸させられた毛髪を、一般には水で十分に洗い流す。 20

柔らかくほぐしやすい毛髪が最終的に得られる。この毛髪はウェーブがかかっている。

本発明に係る酸化組成物は、ケラチン繊維、特に毛髪のブリーチ処理法においても使用することができる。

本発明に係るブリーチ処理法は、補助酸化剤の存在下もしくは非存在下で本発明に係る酸化組成物をケラチン繊維に塗布する工程を含む。通常通り、本発明に係るブリーチ処理方法の第2の工程はケラチン繊維をすすぐ工程である。

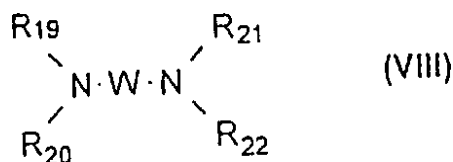
本発明に係るケラチン繊維のパーマネント処理もしくはブリーチ処理に使用される酸化組成物及び使用準備が整った染色用組成物において、ケラチン繊維に適した媒体(又は支持体)は、一般的に、水、又は水に十分に溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1種の有機溶媒と水との混合物からなる。有機溶媒の例としては、例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコール類、例えばエタノール及びイソプロパノール；グリセロール；グリコール類及びグリコールエーテル類、例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びモノメチルエーテル、及び芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、これらの類似物及び混合物を挙げることができる。 30

溶媒類は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約1~40重量%、さらに好ましくは約5~30重量%の割合で存在し得る。

本発明に係るケラチン繊維のパーマネント処理もしくはブリーチ処理に使用される酸化組成物及び使用準備が整った組成物のpHは、2電子オキシドレダクターゼの酵素活性が悪影響を受けないように選択される。pHは、一般的には約5~11、好ましくは約6.5~10である。これは、ケラチン繊維の染色において通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる。 40

酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸又は乳酸、及びスルホン酸類を挙げることができる。

塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性炭酸塩類、アルコールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミン、2-メチル-2-アミノプロパノールとその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(V I I I)：



[ここで、Wは、 $C_1$ - $C_4$ アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロブレン残基であり； $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は $C_1$ - $C_4$ アルキル又は $C_1$ - $C_4$ ヒドロキシアルキル基を表す]で示される化合物を挙げることができる。

また、本発明に係るケラチン繊維のパーマメント処理もしくはブリーチ処理に使用される酸化組成物及び使用準備が整った染色用組成物は、従来より毛髪の染色用組成物に使用されている種々のアジュバント類、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性の界面活性剤又はそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性のポリマー類又はそれらの混合物、無機又は有機の増粘剤、酸化防止剤、本発明で使用される2電子オキシドレダクターゼ以外の酵素、例えばペルオキシダーゼ、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、コンディショナー、シリコーン類、皮膜形成剤、防腐剤及び乳白剤を含有してもよい。

言うまでもなく、当業者であれば、本発明の使用準備が整った染色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないように留意して、これらの任意の補足的な化合物(類)を選択するであろう。

本発明に係るケラチン繊維のパーマメント処理もしくはブリーチ処理に使用される酸化組成物及び使用準備が整った染色用組成物は、種々の形態、例えば、加圧されていてもよい液体、クリーム又はゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態にすることができる。

使用準備が整った染色用組成物の場合、酸化染料(類)及び2電子オキシドレダクターゼ(類)は同一の組成物中に存在しており、従って酸化染料(類)の酸化が決して早まらないようにするため、組成物が酸素ガスを含まないようにしておかなければならない。

本発明を例証する具体的な実施例を以下に記載する。

本明細書において、特に定義を記していない場合は、パーセントは重量基準のものである。

以下の実施例は本発明を例証するためのもので、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 染色組成物の実施例 1 及び 2 :

以下の使用準備の整った組成物を調製した(含有量はグラム) :

実施例 1 :

- シグマ社から市販されている 20 国際単位  
(I.U.)/mg の濃度のアルスロバクター・グロビ  
フォルミス由来のウリカーゼ 1.5 g
- 尿酸 1.5 g
- パラ-フェニレンジアミン 0.324 g
- レゾルシノール 0.33 g 10
- 式(I)のポリ四級アンモニウム  
[テトラメチルヘキサメチレンジアミ  
ンジクロロ-4  $\beta$ -プロピレンジ  
アミン重縮合物の 60 %水溶液] 1.0 g (活性物質)
- 脱塩水 全体を 100 g とする量

実施例 2 :

- シグマ社から市販されている 20 国際単位  
(I.U.)/mg の濃度のアルスロバクター・グロビ  
フォルミス由来のウリカーゼ 1.5 g
- 尿酸 1.5 g
- パラ-フェニレンジアミン 0.324 g
- レゾルシノール 0.33 g 30
- カルゴン社からメルクアット 280 の名称  
で市販されているジメチルジアリルアンモニ  
ウムクロリド/アクリル酸コポリマーの  
40.5 %水溶液 1.0 g (活性物質)
- 脱塩水 全体を 100 g とする量

使用準備が整った各染色組成物を、90 %の白髪を含む天然のグレイの髪の実に 30 分の  
間、塗布した。ついで髪をすすいで、標準的なシャンプーで洗い、乾燥させた。  
各染色組成物により、マットな暗ブロンド色に染色された髪の実が得られた。

実施例3：パーマネントウェーブ処理もしくはブリーチ処理のための酸化組成物

- ー シグマ社から市販されている20国際単位  
 (I.U.)/mgの濃度のアルスロバクター・グロビ  
 フォルミス由来のウリカーゼ
 1.8 g
- ー 尿酸
 1.65 g
- ー エタノール
 20.0 g
- ー セピック社からオラミックス(Oramix)CG  
 110の名称で市販されている60%の活性  
 物質(A.M.)を含む(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)アルキルポリ  
 グルコシド水溶液
 8.0 g
10
- ー カルゴン社からメルクアット100の名称で  
 市販されているジメチルアリルアンモニウム  
 クロリドの40%水溶液
 1.0 g (活性物質)
20
- ー 2-メチル-2-アミノ-1-プロパノール
 pHを9.5とする量
- ー 脱塩水
 全体を100 gとする量

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ドゥ ラベ, アルノ  
フランス国 F—9 3 6 0 0 オネー スー ボア, リュ シャルル ドルデン, 9  
(72)発明者 モーブリュ, ミレイユ  
フランス国 F—7 8 4 0 0 シャトゥー, アヴニュー デプレメスニル, 7

審査官 内田 俊生

- (56)参考文献 特開昭63-246313(JP, A)  
特開平07-267836(JP, A)  
特開昭61-181801(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
A61K 7/00 - 7/50