

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3739371号

(P3739371)

(45) 発行日 平成18年1月25日(2006.1.25)

(24) 登録日 平成17年11月11日(2005.11.11)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 K 8/00 (2006.01)
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)
D 0 6 P 3/08 (2006.01)

A 6 1 K 7/13
D 0 6 P 3/08

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-192693 (P2003-192693)	(73) 特許権者	391023932
(22) 出願日	平成15年7月7日(2003.7.7)		ロレアル
(65) 公開番号	特開2004-35558 (P2004-35558A)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(43) 公開日	平成16年2月5日(2004.2.5)	(74) 代理人	100059959
審査請求日	平成15年8月29日(2003.8.29)		弁理士 中村 稔
(31) 優先権主張番号	0208493	(74) 代理人	100067013
(32) 優先日	平成14年7月5日(2002.7.5)		弁理士 大塚 文昭
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 穴戸 嘉一
		(74) 代理人	100074228
			弁理士 今城 俊夫
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルデヒド前駆体、酵素及びヒドラゾンを含むケラチン繊維の染料組成物、及び該組成物の使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

染色媒体中に、アミノ酸、2-オキソ酸及び第1アルコールから選ばれる少なくとも一つのアルデヒド前駆体、アルデヒド前駆体からアルデヒドを生成することができる少なくとも一つの酵素、及び式： $A r = N - N H_2$ （式中、 $A r$ は少なくとも一つの窒素原子を含む5又は6員のヘテロ環又は少なくとも一つの窒素原子を含む9又は10員の縮合した多環式ヘテロ芳香族基であり、 $A r$ は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコール、 $C_1 \sim C_4$ エーテルからなる群から選ばれる置換基で窒素原子において置換されているか又はされていない。）

を有する少なくとも一つのヘテロ芳香族ヒドラゾンを含む、ケラチン繊維染色用の染料組成物。

10

【請求項 2】

酵素が、植物、動物、微生物又はウィルスの抽出物から選択する抽出物、インビボ又はインビトロで得られ、遺伝子変性したか又はしていない、分化したか脱分化した細胞から誘導され、又は合成である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

該アルデヒド前駆体が、 N -6メチルリジン、ジメチルグリシン、メチルグルタメート、スレオニン及びサルコシンからなるアミノ酸、2-オキソ酸ピルベート、ベンゾイルホルメート及びフェニルピルベートからなる2-オキソ酸、並びにメタノール、エタノール及びベンジルアルコールからなる第1アルコールから選ばれる、請求項 1 又は 2 に記載の

20

組成物。

【請求項 4】

組成物が以下から選択する常用の酸化塩基を含む、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の組成物：パラフェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラアミノフェノール、オルトアミノフェノール、ヘテロ環式塩基及びこれらの付加塩。

【請求項 5】

組成物が以下から選択する常用の酸化カプラーを含む、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物：メタフェニレンジアミン、メタアミノフェノール、メタジフェノール、ナフタレンカプラー、ヘテロ環カプラー及びこれらの付加塩。

【請求項 6】

組成物が酸化剤を含む、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の少なくとも一つの組成物をヒトのケラチン繊維に所望の色が発色するのに十分な時間適用することの特徴とする、ヒトのケラチン繊維を染色する方法。

【請求項 8】

染料媒体中に、アミノ酸、2-オキソ酸及び第 1 アルコールから選ばれる少なくとも一つのアルデヒド前駆体を含む組成物 (A) を含む第 1 の区画、及び媒体中に、アルデヒド前駆体からアルデヒドを生成することができる少なくとも一つの酵素を含む組成物 (B) を含む第 2 の区画を含み、ここで組成物 (A) 及び／又は組成物 (B) が、及び式： $A_r = N-NH_2$ (式中、 A_r は少なくとも一つの窒素原子を含む 5 又は 6 員のヘテロ環又は少なくとも一つの窒素原子を含む 9 又は 10 員の縮合した多環式ヘテロ芳香族基であり、 A_r は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコール、 $C_1 \sim C_4$ エーテルからなる群から選ばれる置換基で窒素原子において置換されているか又はされていない。)を有する少なくとも一つのヘテロ芳香族ヒドラゾンを含む、ケラチン繊維を染色するための複数の区画を有する器具又は染料“キット”。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケラチン繊維の染色に関し、より詳細にはアルデヒド前駆体、酵素及びヒドラゾンを含む組成物、該組成物を使用するケラチン繊維の染色方法、及び該組成物を含む複数の区画を有する器具に関する。

【0002】

【従来の技術】

ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色する場合、酸化染料の前駆体、一般に酸化塩基と言われるもの、例えばオルト又はパラフェニレンジアミン、オルト又はパラアミノフェノール及びヘテロ環化合物を含む染料組成物を使用することが公知である。これらの酸化塩基は無色であるかわずかに着色した化合物であり、酸化剤と組み合わせるとこれらの化合物が酸化縮合過程を経由して着色化合物を生成する。

これらの酸化塩基によって得られた色調を、発色カプラー又は変性剤とこれらを組み合わせることによって変化させることができ、これらのカプラー又は変性剤を特に芳香族メタジアミン、メタアミノフェノール、メタジフェノール及び複素環化合物、例えばインドール化合物から選択する。

酸化塩基及びカプラーに含まれる分子の多様性によって豊富な色調を得ることができる。

【0003】

これらの酸化染料によって得られるいわゆる“永久的な”着色は、いくつかの要件を満たさなければならない。例えば、これらは毒物学の観点から見て不利な点を全く有してはならず、所望の強さの色調が得られなくてはならず、かつ外部からの影響、例えば光、悪い天候の条件、洗浄、パーマメントウェーブ処理、発汗及び摩擦に対して良好な耐性を有していなければならない。

10

20

30

40

50

染料はさらに白髪をカバーすることができなくてはならず、かつ最終的に選択の可能性を最小にしなければならない、すなわち、一般にケラチン繊維の先端から根元まで異なる程度に敏感化されている（損傷を受けている）1本のケラチン繊維について着色が異なる可能性を最小にする必要がある。

染色は一般に、過酸化水素の存在下に高度にアルカリ性の媒体中で行われる。しかしながら、過酸化水素の存在下にアルカリ性媒体を使用すると、ケラチン繊維の無視できない劣化及び繊維の脱色を生じるという欠点が生じ、これらは必ずしも望ましくはない。

【0004】

過酸化水素とは異なる酸化系、例えば酵素系を使用してケラチン繊維を酸化染色することもできる。

10

特許出願FR 2, 769, 219は、ケラチン繊維の酸化染色におけるウリカーゼ酵素とその基質である尿酸の使用を記載している。

特許出願EP-A-0 310 675は、ベンゼン型の酸化染料の前駆体を酵素、例えばピラノースーオキシダーゼ、グルコースーオキシダーゼと組み合わせて使用することを記載している。

アルデヒドを毛髪に染色することも知られている。特許出願WO 01/62219は、二つの化合物を混合して得られたケラチン繊維用の染料を記載しており：第1の化合物はアルデヒドのようなカルボニル化合物を少なくとも一つ含むものであり、第2の化合物はインドール型又は3Hインドリウム誘導体である。

【0005】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維を染色する新規な染料組成物であって、清潔、非毒性かつケラチン繊維の性質を損なわない組成物に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

有利な、予期せぬ方法で出願人は、適切な染色媒体中に、少なくとも一つのアルデヒド前駆体、アルデヒド前駆体からアルデヒドを生成することができる少なくとも一つの酵素、及び少なくとも一つのヘテロ芳香族ヒドラゾンを含む組成物によって、この目的を達成することができることを見出した。

30

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の染料組成物は、水が必須の構成成分である染料媒体中で使用することができるという利点を有する。従ってこれらは、清潔、非毒性でかつケラチン繊維の性質を損なわない。

これらの組成物は、高度に反応性のアルデヒドのような物質を取り扱うことに伴う危険を避ける簡単な方法によって使用される。生化学的な経路で新たに生成したアルデヒドは引き続き他の分子と反応し、これらが生成された場に蓄積しない。

本発明の組成物によって、ほとんど選択性がなくかつ耐性のある天然色の染料を得ることができ、該組成物は強さが変化する色調、顕著な毛髪の損傷がない均一な色を付与することができる新規な染料を生成することができる。

40

本発明のさらなる主題は、本発明の組成物をケラチン繊維に所望の着色が発色するのに十分な時間適用する、ヒトのケラチン繊維、特に毛髪を染色する方法である。

有利には、本発明の組成物はケラチン繊維上でその場で反応する。得られた一又は複数の染料はケラチン繊維に浸透しケラチン繊維を染色する。

【0008】

アルデヒド前駆体を以下から選択することができる：アミノ酸、例えばN-6メチルリジン、ジメチルグリシン、メチルグルタメート、スレオニン及びサルコシン；2-オキソ酸、例えば2-オキソ酸ピルベート、ベンゾイルホルメート、フェニルピルベート；第1アルコール、特にメタノール、エタノール、ベンジルアルコール。

50

これらを好ましくは第1アルコールから選択する。使用することができる第1アルコールは第1脂肪族又は芳香族アルコールである。例として以下を挙げることができる：メタノール、エタノール、プロパノール及び長鎖炭化水素第1アルコール、例えばC₁₂～C₁₅のアルコール、ベンジルアルコール、4-アミノベンジルアルコール。

【0009】

アルデヒド前駆体からアルデヒドを生成することができる酵素を特に以下から選択することができる：EC 1.1.1.1 アルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.1.1.2 アルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.1.1.71 アルコールデヒドロゲナーゼ、アリールアルコールデヒドロゲナーゼともいわれるEC 1.1.1.90 芳香族アルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.1.1.97 芳香族アルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.1.1.97 3-ヒドロキシベンジルアルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.1.1.194 コニフェリルアルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.1.1.195 シンナミルアルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.1.1.244 メタノールデヒドロゲナーゼ、アリールアルコールオキシダーゼともいわれるEC 1.1.3.7 芳香族アルコールオキシダーゼ、EC 1.1.3.13 アルコールオキシダーゼ、EC 1.1.3.19 4-ヒドロキシマンデレートオキシダーゼ、EC 1.1.3.20 長鎖炭化水素アルコールオキシダーゼ、EC 1.1.3.31 メタノールオキシダーゼ、EC 1.1.99.20 アルコールデヒドロゲナーゼ、EC 1.5.3.1 サルコシナーゼオキシダーゼ、EC 1.5.3.4 N6-メチルリジンオキシダーゼ、EC 1.5.3.10 ジメチルグリシンオキシダーゼ、EC 1.5.99.1 サルコシンデヒドロゲナーゼ、EC 1.5.99.2 ジメチルグリシンデヒドロゲナーゼ、EC 1.5.99.5 メチルグルタメートデヒドロゲナーゼ、EC 4.1.1.1 オキソ酸デカルボキシラーゼ、EC 4.1.1.7 ベンゾイルホルメートデカルボキシラーゼ、EC 4.1.1.43 フェニルピルベートデカルボキシラーゼ、EC 4.1.2.5 スレオニンアルドラーゼ。

【0010】

本発明の染料組成物で使用するアルデヒド前駆体からアルデヒドを生成することができる酵素は、植物、動物、微生物の抽出物（細菌、真菌、酵母、微小藻類）又はウィルス、インビボ又はインビトロで得られ、遺伝子変性したか又はしていない、分化したか脱分化した細胞から誘導することができ、又は合成（化学的又は生化学的な合成で得られた）であることができる。

使用可能な酵素の例として特に以下を挙げることができる：プレクトランタス（*Plectranthus*）、ピナス（*Pinus*）、ガストロポダ（*Gastropoda*）、マンデュカ（*Manduca*）、ピチア（*Pichia*）、カンジダ（*Candida*）、プルロタス（*Pleurotus*）、シュードモナス（*Pseudomonas*）種、より詳細には、以下を挙げることができる：植物起源の種であるプレクトランタス コレオイデス（*Plectranthus colleoides*）、ピナス ストロバス（*Pinus strobus*）、動物起源であるガストロポダ モルスク（*Gastropoda mollusc*）、マンデュカ セクスタ（*Manduca sexta*）、酵母であるピチア パストリス（*Pichia pastoris*）及びカンジダ ボイディニ（*Candida boidinii*）、真菌であるプロイロタス プルモナリウス（*Pleurotus pulmonarius*）、及び細菌であるシュードモナス シュードアルカリゲネス（*Pseudomonas pseudoalcaligenes*）。

【0011】

一般に、染料組成物で使用する酵素の濃度は、組成物の全質量に対して0.005質量%～40質量%であり、好ましくは組成物の質量に対して0.05質量%～10質量%である。

本発明に従って使用する酵素の酵素活性を、好気性条件下でドナー（アルデヒド前駆体）の酸化を使用して規定することができる。単位Uは、所与のpH及び25℃の温度において1分あたりに1μモルのアルデヒドを生成する酵素の量に相当する。

好ましくは、酵素の量は100gの染料組成物当たり0.2～4×10⁸Uである。

酵素の選択はアルデヒド前駆体の型に依存する。例えば、アルデヒド前駆体がアルコール

10

20

30

40

50

である場合、酵素をこのアルコールからアルデヒドを生成することができる酵素のうちから選択する。アルデヒド前駆体がメチルグルタメートである場合、酵素はメチルグルタメートデヒドロゲナーゼである。

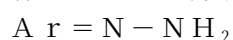
【0012】

好ましい変形例に従うと、アルデヒド前駆体は第1アルコールであり、酵素はアルコールからアルデヒドを生成することができる酵素である。例えば、第1アルコールがC₁～C₆脂肪族アルコールである場合、アルデヒドを生成することができる酵素をアルコールオキシダーゼ、アルコールデヒドロゲナーゼ、メタノールデヒドロゲナーゼ、メタノールオキシダーゼから選択する。アルデヒド前駆体としての第1アルコールがベンジルアルコール、4-第3ブチルベンジルアルコール、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコール、ベラトリルアルコール、4-メトキシベンジルアルコール、シンナミルアルコール、2, 4-ヘキサジエン-1-オールである場合、アリールアルコールオキシダーゼ又は芳香族アルコールデヒドロゲナーゼを使用することができる。

一般に、アルデヒド前駆体の濃度は組成物の全質量に対して0.01質量%～40質量%、好ましくは組成物の全質量に対して0.05質量%～10質量%である。

【0013】

本出願で使用するすることができるヒドラゾンは、アルデヒドとの反応によって着色物質を生成することができる化合物、すなわち染料前駆体である。これらは好ましくは以下の式を有するヘテロ芳香族ヒドラゾンである：



式中、Arは少なくとも一つの窒素原子を含む5又は6員の芳香族ヘテロ環である。Arを好ましくは以下のヘテロ環から選択する：ピロール、ピリジン、ピラゾールイミダゾール。

Arは少なくとも一つの窒素原子を含む9又は10員環の縮合した多環式ヘテロ芳香族基、好ましくはイソインドールであってもよい。

【0014】

Arは少なくとも一つの位置で置換していてもよい。好ましくはArはヘテロ環の窒素原子が以下から成る群から選択する置換基で置換されている：C₁～C₄アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル及びブチル基、C₁～C₄アルコール、例えばメタノール（-CH₂OH）、エタノール（-C₂H₄OH）、プロパノール（-C₃H₆OH）、ブタノール（-C₄H₈OH）基、C₁～C₄エーテル、例えばメトキシ（-OCH₃）、エトキシ（-OC₂H₅）、プロポキシ（-OC₃H₇）、ブトキシ（-OC₄H₉）基。

一般に、ヘテロ芳香族ヒドラゾンの濃度は、組成物の全質量に対して0.0005～20質量%、好ましくは0.05～10質量%である。

本発明の組成物はさらに少なくとも一つの他の酸化染料前駆体を含んでもよい。本発明の組成物で使用する常用の酸化に対する染料前駆体（塩基及び／又はカプラー）の型は臨界的ではない。

【0015】

常用の酸化塩基を特に以下から選択することができる：パラフェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラアミノフェノール、オルトアミノフェノール及びヘテロ環式塩基及びこれらの付加塩。

パラフェニレンジアミンのうち、例として特に以下を挙げるることができる：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-N, N-ビス（β-ヒドロキシエチル）アミノ2-メチルアニリン、4-N, N-ビス（β-ヒドロキシエチル）アミノ2-クロロアニリン、2-β-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、2

10

20

30

40

50

ー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、N-(β -メトキシエチル)パラフェニレンジアミン、4-アミノフェニルピロリジン、2-チエニルパラフェニレンジアミン、2- β -ヒドロキシエチルアミノ5-アミノトルエン及びこれらの酸との付加塩。

10

【0016】

上記のパラフェニレンジアミンのうち、特に以下を挙げることができる：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、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、及びこれらの酸との付加塩。

【0017】

ビス-フェニルアルキレンジアミンのうち、例として以下を挙げることができる：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、1,8-ビス-(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、及びこれらの酸との付加塩。

20

【0018】

パラ-アミノフェノールのうち例として以下を挙げることができる：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-(β -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、及びこれらの酸との付加塩。

30

オルトアミノフェノールのうち以下を例として挙げることができる：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、5-アセタミド-2-アミノフェノール及びこれらの酸との付加塩。

ヘテロ環塩基のうち以下を例として挙げることができる：ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体。

40

ピリジン誘導体のうち特許GB 1 026 978及びGB 1 153 196に記載された化合物、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、3,4-ジアミノピリジン、及びこれらの酸との付加塩を例として挙げることができる。

【0019】

ピリミジン誘導体の例のうち特許DE 2 359 399; JP 88-169571; JP 05 163 124; EP 0 770 375に記載された化合物を挙げることができる、又は特許WO 96/15765に記載された化合物例えば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を挙げ

50

ることができ、かつ特許出願FR-A-2 750 048に挙げられた化合物のようなピラゾール-ピリミジン誘導体のうち以下を挙げることができる：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、3-アミノ-5-メチル-7-イミダゾリルプロピルアミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン及びこれらの酸との付加塩並びにこれらに互変異性体が存在する場合はこれらの互変異性体。

【0020】

ピラゾール誘導体のうち、特許DE 3 843 892、DE 4 133 957及び特許出願WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2733 749及びDE 195 43 988に記載された化合物、たとえば以下の化合物を挙げることができる：4, 5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)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-ト-ブチル-1-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-ト-ブチル-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(β -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、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、及びこれらの酸との付加塩。

【0021】

一般に、この酸化塩基の濃度は組成物の全質量に対して0.0005~10質量%である。

常用の酸化カプラーのうち、特に以下を挙げることができる：メタフェニレンジアミン、メタアミノフェノール、メタジフェノール、ナフタレンカプラー及びヘテロ環カプラー並びにこれらの付加塩。

常用の酸化カプラーの例として以下を挙げることができる：2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、6-クロロ-2-メチル-5-アミノフェノール、3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン(又はレゾルシノール)、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-(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β -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、3-ウレイドアニリン、3-ウレイド-1-ジメチルアミノベンゼン、セサモール、1

10

20

30

40

50

ーβーヒドロキシエチルアミノー3, 4ーメチレンジオキシベンゼン、αーナフトール、2ーメチルー1ーナフトール、6ーヒドロキシインドール、4ーヒドロキシインドール、4ーヒドロキシーNーメチルインドール、2ーアミノー3ーヒドロキシピリジン、6ーヒドロキシベンゾモルホリン、3, 5ージアミノー2, 6ージメトキシピリジン、1ーNー(βーヒドロキシエチル)アミノー3, 4ーメチレンジオキシベンゼン、2, 6ービスー(βーヒドロキシエチルアミノ)トルエン及びこれらの付加塩。

【0022】

一般に、これらの酸化カプラーの濃度は組成物の全質量に対して0.0001～10質量%である。

一般的な原則として、酸化塩基及びカプラーに使用することができる酸との付加塩を、特に以下から選択する：ヒドロクロレート、ヒドロプロメート、スルフェート、シトレート、スクシネート、タータレート、ラクテート、トシレート、ベンゼンスルホネート、ホスフェート及びアセテート。

本発明で使用することができる付加塩を例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アミン又はアルカノールアミンとの付加塩から選択する。

本発明の染料組成物はさらに以下から選択することができる一又は複数の直接染料も含むことができる：ベンゼン系の硝化染料、直接カチオン染料、直接アゾ染料、メチン、アゾメチン染料。

【0023】

染料担体ともいわれる適切な染色媒体を一般的に、水に十分に溶解しない化合物を溶解させる少なくとも一つの有機溶媒と水との混合物又は水から製造する。有機溶媒として以下を挙げることができる：低級C₁～C₄アルコール、例えばエタノール及びイソプロパノール；ポリオール及びポリオールエーテル、例えば2ー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のモノメチルエーテル、ジエチレングリコールの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、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、及びこれらの混合物。

溶媒は染料組成物の全質量に対して好ましくは1～40質量%の範囲の割合で、より好ましくは約5～30質量%の範囲の割合で存在する。

【0024】

本発明の染料組成物はさらに毛髪染料組成物で通常使用される種々の例えば以下の添加物を含むことができる：アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性、双性イオン性界面活性剤又はこれらの混合物、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性、双性イオン性ポリマー又はこれらの混合物、無機又は有機増粘剤、特にアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性会合性ポリマー増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、封鎖剤、芳香剤、緩衝剤、分散剤、コンディショナー、例えば揮発性又は非揮発性の変性又は非変性シリコーン、フィルム形成剤、セラミド、保存剤、不透明化剤。

上記の添加物はそれぞれ一般に、組成物の質量に対して0.01～20質量%の範囲の量で存在する。

実際に当業者は、考慮した一又は複数の添加物の添加によって本発明の酸化染料組成物が本来的に有する有利な性質が損なわれないか又は実質的に損なわれないように、一又は複数の可能な補助化合物を選択しなければならない。

【0025】

本発明の染料組成物のpHは約5～11、好ましくは7～10である。ケラチン繊維の染色に通常使用する酸性化剤又はアルカリ性化剤を使用し又は常用の緩衝系を使用して、所望の値に調整することができる。

酸性化剤のうち、無機又は有機酸、例えば塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸、酪酸、スルホン酸を挙げることができる。

アルカリ性化剤のうち、例としてアンモニア、アルカリカーボネート、アルカノールアミン、例えばモノー、ジー及びトリエタノールアミン及びこれらの誘導体、ナトリウム又はカリウムの水酸化物及び以下の式(III)を有する化合物を挙げることができる：

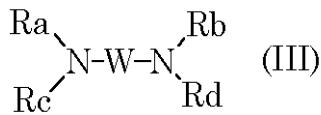
10

20

30

40

50



式中、Wは任意にヒドロキシル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R a、R b、R c及びR dは同一又は異なり、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ヒドロキシアルキル基を表す。

【0026】

染料組成物は種々の形態、例えばリキッド、クリーム、ジェルの形態、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ほかの形態であることができる。

アルデヒド前駆体と一又は複数の酵素が直ちに使用可能な同一の組成物に存在している場合、アルデヒド前駆体が早期に酸化するのを回避するように、該組成物が気体状の酸素を含まないことが好ましい。

本発明のさらなる主題は、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維を染色する方法であり、該方法は本発明に従うケラチン繊維の染色組成物の少なくとも一つを、所望の色が発色するのに十分な期間、繊維に適用することである。

次いで、空気中の酸素により又は使用した酵素に関連して酸化剤を使用することにより、色が発色する。

組成物をケラチン繊維に適用する。約3～60分、好ましくは約5～40分の適用時間の後に、ケラチン繊維をリンスし、シャンプーし、再度リンスし、次いで乾燥する。

【0027】

酵素の型により、本発明の組成物は即時使用可能な組成物であることができ、該組成物はケラチン繊維の染色に適した媒体中に少なくとも一つのアルデヒド前駆体、アルデヒド前駆体からアルデヒドを生成することが可能な少なくとも一つの酵素及び少なくとも一つのヒドラゾンを含み、全体を気体状酸素がない嫌気性の形態で保存しているものである。

酸化剤又は空気中の酸素が全く存在せずに酵素前駆体からアルデヒドを生成することを酵素が可能な場合、組成物を分離した形態で保存する：ケラチン繊維を染色するのに適した媒体中に少なくとも一つのアルデヒド前駆体を含む第1の組成物A、及びケラチン繊維を染色するのに適した媒体中にアルデヒド前駆体からアルデヒドを生成することができる少なくとも一つの酵素を含む第2の組成物B、の形態にあり、組成物A及び／又は組成物Bは少なくとも一つのヒドラゾンを含む。従って染色方法は、使用時に組成物AとBと一緒に混合することから成る予備的な過程及び該混合物をケラチン繊維に適用することを含む。

【0028】

ケラチン繊維、例えば毛髪のようなヒトのケラチン繊維を染色する方法を、本発明の組成物をケラチン繊維上の混合することによって行うことができる。

色を酸性、中性又はアルカリ性pHで発色させることができる。

本発明の方法に従うと、酸化剤を使用して色を発色させることができる。

必要な場合は、本発明の組成物の使用時にそれへ酸化剤を添加することができ、又は酸化剤を含む酸化組成物を本発明の組成物と同時に適用し又は本発明の組成物の後に順次適用して、酸化組成物から酸化剤を誘導することができる。

酸化組成物はさらに、毛髪の染色組成物で常用される種々の添加物、例えば上記したものを含むことができる。

酸化剤を含む酸化組成物のpHは、染料組成物と混合した後に得られたケラチン繊維に適用する組成物のpHが5～11、好ましくは7～10になるようなものである。ケラチン繊維の染色に通常使用する上記したような酸性化剤又はアルカリ性化剤を使用して、所望の値に調整することができる。

【0029】

ケラチン繊維に最終的に適用される組成物は種々の形態、例えばリキッド、クリーム又はジェルの形態、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他のいずれかの形態にあることができる。

本発明のさらなる主題は複数の区画を有する器具又は染料“キット”であり、これらは上記したような組成物Aを含む第1の区画、及び上記したような組成物Bを含む第2の区画を含む。この器具は酸化剤を含む第3の組成物をさらに含むことができ、該第3の組成物は第3の区画に含まれることが好ましい。所望の混合物を毛髪に施すことができる手段、例えば本出願人の特許FR-2 586 913に記載されている手段をこの器具に取り付けることができる。

以下の例は本発明を説明するためのものであり、制限するものではない。

【0030】

【実施例】

例1

本例は、酵素によるエタノールのアセトアルデヒドへの変換、次いでアセトアルデヒドのN-エタノールピリジン2-ヒドラゾンとのカップリングによってケラチン繊維の染色をその場で行う反応に関する。

- 30mMホスフェート緩衝液によりpH7~9において反応を行う。
- ピチア パストリス (*Pichia pastoris*) のアルコールオキシダーゼ (EC 1. 1. 3. 13) を最終濃度100 U/mlで添加する。
- 使用するアルデヒド前駆体はエタノールであり、これをその場での最終濃度が10% (v/v) となるように加える。
- N-エタノールピリジン2-ヒドラゾンを反応混合物へ加えてその場での最終濃度を0.3 Mとする。
- これらの個別の成分を混合し、ケラチン繊維に適用し37℃でインキュベートする。
- 45分間の適用時間の後で、ケラチン繊維を洗浄し、次いで乾燥する。

ケラチン繊維は青紫の色を有している。

【0031】

例2

本例は、酵素によるメタノールのホルムアルデヒドへの変換、次いでホルムアルデヒドの4-メトキシ-N-メチルピリジン-2-ヒドラゾンとのカップリングによってケラチン繊維の染色をその場で行う反応に関する。

- 30mMホスフェート緩衝液によりpH7~9において反応を行う。
- カンジダ ボイディニ (*Candida boidinii*) のアルコールオキシダーゼ (EC 1. 1. 3. 13) を最終濃度100 U/mlで添加する。
- 使用するアルデヒド前駆体はメタノールであり、これをその場での最終濃度が10% (v/v) となるように加える。
- 4-メトキシ-N-メチルピリジン-2-ヒドラゾンを反応混合物へ加えてその場での最終濃度を0.3 Mとする。
- これらの個別の成分を混合し、ケラチン繊維に適用し37℃でインキュベートする。
- 45分間の適用時間の後で、ケラチン繊維を洗浄し、次いでリンスする。

ケラチン繊維は紫の色を有している。

【0032】

例3

A. プレクトランタス コレオイデス (*Plectranthus colleoides*) (L) 抽出物の製造
プレクトランタス コレオイデス (L) はシソ科の植物である。

使用する抽出物は、全植物から取ったプレクトランタス コレオイデス (L) の粗製の水性抽出物である。

植物の地上部分 (葉及び茎) を採取し、45℃で乾燥し、歯の付いた粉碎器で粉碎し、得られた粉末をメッシュサイズ0.5 μmのふるいを通して選別する。

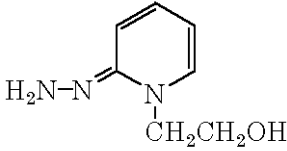
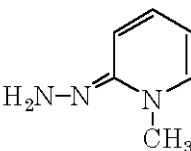
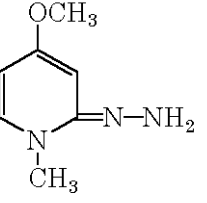
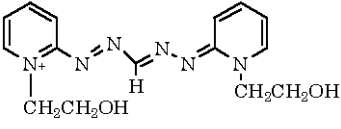
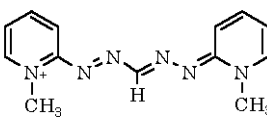
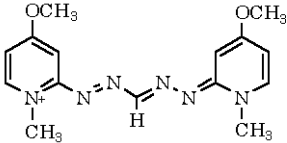
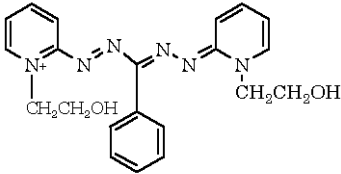
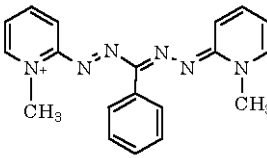
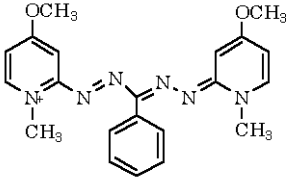
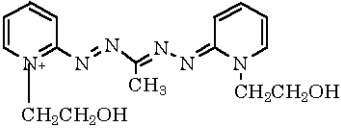
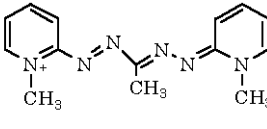
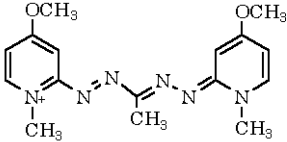
以下のように製造したpH9.5の炭酸水の存在下に攪拌しながら粉末を抽出する：無水炭酸ナトリウムを1g/lで蒸留水に加え、1NHClを加えてpHを9.5に調整する。抽出を室温で、炭酸水100ml当たり5gの植物粉末の割合で、攪拌下に1時間30分900rpmで行う。

次いで混合物を、多孔度が2.7 μm であるフィルターを使用して真空下にてろ過する。
得られたろ液を次いで凍結し、凍結乾燥する。

【0033】

B. 染料組成物の製造

上記した0.2%ヒドラゾンの100ml(2/5)アルコール/水混合物溶液と植物抽出物とを接触させる。抽出物の量は0.3~0.4%である。この混合物に0.5mlの3%過酸化水素を0.5mlのpH9のアンモニア緩衝液と供に加える。組成物を毛髪と室温で接触させる。紫色が発色し、ケラチン繊維を染色する。同様の反応が、pH7で過酸化水素の不存在下でも生じる。着色の結果を以下の表にまとめる。

ヒドラゾン アルコール			
メタノール	 $M^+ = 315$; $\lambda = 575\text{ nm}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_2$ 紫色	 $M^+ = 255$; $\lambda = 568.6\text{ nm}$ $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_6$ 紫がかったフクシア	 $M^+ = 315$; $\lambda = 556\text{ nm}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_2$ フクシア
ベンジル アルコール	 $M^+ = 391$; $\lambda = 575.6\text{ nm}$ $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2$ 紫色	 $M^+ = 331$; $\lambda = 575.6\text{ nm}$ $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_6$ 紫色	 $M^+ = 391$; $\lambda = 566\text{ nm}$ $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2$ 紫色
エタノール	 $M^+ = 329$; $\lambda = 578.6\text{ nm}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_2$ 紫色	 $M^+ = 269$; $\lambda = 575.6\text{ nm}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_6$ 紫がかったフクシア	 $M^+ = 329$; $\lambda = 564\text{ nm}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_2$ 紫色

染料の分析をHPLC、質量分析及びNMRで行った。

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 アルヴェ ブルゴー

フランス 77230 ダマルタン アン ゲーレ アレー デ ドイエンヌ 28

(72)発明者 ルイ ペレイラ

フランス 77140 モンテヴレン リュ デ ビナーシュ 40

(72)発明者 ベアトリス ベルクールーカストロ

フランス 94340 ジョワンヴィル ル ポン リュ マルセル カルネ 7

審査官 岩下 直人

(56)参考文献 国際公開第02/047633 (WO, A1)

英国特許第01219035 (GB, B)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 7/13

D06P 3/08