

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3630681号
(P3630681)

(45) 発行日 平成17年3月16日(2005.3.16)

(24) 登録日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.⁷
A 6 1 K 7/13

F I
A 6 1 K 7/13

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 (86) (22) 出願日 (65) 公表番号 (43) 公表日 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開番号 (87) 国際公開日 審査請求日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国	特願平6-505879 平成5年8月13日(1993.8.13) 特表平8-500351 平成8年1月16日(1996.1.16) PCT/EP1993/002160 W01994/004124 平成6年3月3日(1994.3.3) 平成12年7月26日(2000.7.26) P 42 27 864.3 平成4年8月22日(1992.8.22) ドイツ(DE)	(73) 特許権者 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト ・アウフ・アクチュエン ドイツ連邦共和国デー - 4 0 1 9 1 デュッ セルドルフ (番地の表示なし) (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (74) 代理人 弁理士 柴田 康夫 (72) 発明者 マツイク、イドゥナ ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 7 1 エルク ラート、ライブニッツシュトラアセ 6 9 番
最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 染料製剤中のアルキルグリコシド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・式 (I) :



[式中、R¹は炭素原子数12~16の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニル基であり、
[G]はアンヒドログルコース単位であり、xは1~2.5の数である。]

で示されるアルキルグリコシド、

- ・酸化染料前駆物質、および
- ・水性担体

を含有する、ケラチン含有繊維を染色するための製剤。

10

【請求項 2】

式 (I) で示されるアルキルグリコシドを製剤全体に対して0.05~5重量%含有する請求項 1 記載の製剤。

【請求項 3】

両性または双性イオン性ポリマーを製剤全体に対して0.02~5重量%更に含有する請求項 1 または 2 記載の製剤。

【請求項 4】

・式 (I) で示されるアルキルグリコシド0.05~5重量%、

・酸化染料前駆物質0.01~5重量%、

・両性または双性イオン性ポリマー0.02~5重量% (染毛製剤全体に対して)、および

20

・水性担体
を含有する染毛製剤。

【発明の詳細な説明】

本発明は、 C_{12-16} アルキルグリコシドおよび好ましくは両性または双性イオン性ポリマーを含有する、ケラチン含有繊維用の酸化染料製剤に関する。

ケラチン含有繊維を染色するための製剤は通例、酸化剤の存在下に実際の染料を形成する酸化染料前駆物質を染料成分として含有する。そのような製剤は更に、繊維の湿潤、および繊維への染料の十分な吸収を確実にものとするために、界面活性剤を含有する。染料製剤に良好な染色性を付与するために通例使用する界面活性剤は、皮膚適合性が必ずしも充分ではない。そこで、十分な発泡性と好ましい染色性（例えば繊維への染料の吸収および均染性に関して）を併せ持つ皮膚適合性界面活性剤を含有する染料製剤を製造する試みが数多くなされてきた。

10

すなわち、欧州公開特許第462857号には、脂肪アルコールエーテルスルフェートおよび C_8-10 アルキルグリコシドを含有する酸化染料染毛製剤が記載されている。

欧州特許第070074号には、アルキルポリグリコシドおよびアニオン性界面活性剤を含有し、要すれば染料をも含有し得る発泡性組成物が開示されている。しかし、該特許には、ケラチン繊維用染料に関する記載は無い。

ドイツ連邦共和国特許第4129926号には、 C_9-11 アルキルポリグリコシド、アニオン性界面活性剤およびアミノオキシドを含有する直接染料染毛シャンプーが記載されている。

C_{12-16} アルキルグリコシドを含有する酸化染料製剤は、優れた皮膚適合性と、非常に良好な染色性（例えば繊維への染料の吸収および均染性）とを併せ持つことがわかった。更に、それによって染めた髪の色は、堅牢性が非常に良好であることもわかった。

20

本発明は、

・式 (I) :



[式中、 R^1 は炭素原子数12~16の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニル基であり、 $[G]$ はアンヒドログルコース単位であり、 x は1~2.5、好ましくは1.1~1.6の数である。]

で示されるアルキルグリコシド、

・酸化染料前駆物質、および
・水性担体

30

を含有する、ケラチン含有繊維を染色するための製剤に関する。

ケラチン繊維は例えば、人間および動物の毛髪、毛皮、羊毛または羽毛である。

酸化染料前駆物質は、酸化剤または空気中の酸素の作用下に酸化重合反応によって実際の染料を形成する染料前駆物質である。染料中間体 (Entwickler) タイプの酸化染料前駆物質に加えて、カップラー (Kuppler) タイプの酸化染料前駆物質を使用することが有利である。カップラータイプの酸化染料前駆物質は、重合反応において染料中間体タイプの酸化染料前駆物質とカップリングして、所望の色調をもたらし得る。染料中間体タイプの酸化染料前駆物質は通例、パラまたはオルト位に遊離または置換ヒドロキシまたはアミノ基を更に有する一級芳香族アミン、ジアミノピリジン誘導体、複素環ヒドラゾン誘導体、4-アミノピラゾロン誘導体、テトラアミノピリミジン誘導体並びにインドールおよびインドリン誘導体である。カップラータイプの酸化染料前駆物質は通例、 m -フェニレンジアミン誘導体、ジヒドロキシナフタレン、ナフトール、レゾルシノール誘導体、 m -アミノフェノールおよびピラゾロンである。

40

最も簡単な場合、水性担体は水または水/アルコール混合物であるが、好ましくはエマルジョン、ゲルまたは界面活性剤含有発泡溶液である。

本発明による染料製剤中に存在する C_{12-16} アルキルグリコシドは、繊維への染料の吸収に関して、 C_{8-11} アルキルグリコシドよりも明らかに優れている。色の純度を高め、それにより染色に要する染料を節約するという効果は、驚くべきことに C_{12-16} アルキルグリコシドを用いた場合に最大となり、より炭素原子数を増すと (C_{18} -アルキル-置換グリコシ

50

ド) 再び低下する。

本発明の染料製剤の発泡性に関して、 C_{12-16} アルキルグリコシドを他の界面活性剤と好ましく組み合わせ得る。適当な他の界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性および双性イオン性界面活性剤である。

アニオン性界面活性剤は例えば、脂肪アルキルエーテルカルボキシレート、スルホスクシネート、オレイン酸スルホネート、脂肪アルキルエーテルシトレートおよびタートレート、脂肪アシルグルタメート、脂肪アシルイセチオネート、脂肪アシルタウリド、脂肪アシルサルコシド、 α -スルホ脂肪酸およびその塩、ソルビタンエステルスルフェート、ヒドロキシアルキルソルビトールシトレート、石鹼、脂肪アルキルスルフェート、アルカンスルホネート、並びに α -オレフィンスルホネートである。

10

カチオン性界面活性剤は例えば、 C_{12-18} アルキルトリメチルアンモニウム塩、 C_{12-18} アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、セチルピリジニウムクロリド、2-ヒドロキシドデシルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロリド、 C_{12-18} ジアルキルジメチルアンモニウム塩、および C_{12-18} トリアルキルメチルアンモニウム塩である。

ノニオン性界面活性剤は例えば、脂肪アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸部分グリセリド、脂肪酸ソルビタン部分エステルまたは脂肪酸メチルグルコシド部分エステルの各々のエチレンオキシド5~30モル付加物、並びに脂肪酸ポリグリセロールエステルおよび脂肪アシルグルコサミンである。

両性界面活性剤は例えば、N-ドデシルアミノ酢酸、N-セチルアミノプロピオン酸、 γ -ラウリルアミノ酪酸である。

20

双性イオン性界面活性剤は例えば、 C_{12-18} アルキルジメチルアンモニウムグリシネート、ヤシ油アシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシネートまたはイミダゾリニウムベタインである。

アミノオキシドは、ニトロソアミンの形態の不純物を含む可能性があるので、本発明の染料製剤中に使用しないことが好ましい。

染色性に関しては、式(I)のアルキルグリコシドは、本発明の染料製剤中に少量存在するだけで有効である。すなわち、本発明は、式(I)のアルキルグリコシドを製剤全体に対して0.05~5重量%、好ましくは0.1~2.4重量%含有する、ケラチン含有繊維を染色するための製剤にも関する。

とりわけ染色した繊維の湿潤箇所通り、および得られた色の洗浄堅牢性に関して、特に良好な結果は、本発明の染料製剤に両性または双性イオン性ポリマーを加えた場合に達成される。

30

すなわち、本発明は、両性または双性イオン性ポリマーを製剤全体に対して0.02~5重量%、好ましくは0.1~2重量%更に含有する、ケラチン含有繊維を染色するための製剤にも関する。

適当な両性ポリマーは例えば、両性セルロースエステルまたはアニオン性およびカチオン性ビニルモノマーのコポリマーであるが、本発明に従って使用し得る両性ポリマーがそれらに限定されるわけではない。特に適当なポリマーは、双性イオン性ポリマーであって、アクリルアミド、例えばジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートまたはジエチルアミノエチルアクリレート、およびアクリル酸または置換アクリル酸、例えばメタクリル酸、クロトン酸または2-メチルクロトン酸の反応生成物を四級化することによって得られる双性イオン性ポリマーである。

40

ポリマーを1種類に限って使用しなければならないわけではなく、複数の両性または双性イオン性ポリマーの混合物を使用してもよい。

本発明の染料製剤は要すれば、通常のカチオン性ポリマー、例えば四級化セルロースエーテル、ジメチルジアリルアンモニウムホモポリマー、ジメチルジアリルアンモニウム/アクリル酸およびアクリルアミドコポリマー、四級化ビニルピロリドン/ジメチルアミノエ

50

チルアクリレートコポリマー、並びにビニルイミダゾリニウムメトクロリドおよびビニルピロリドンのコポリマーを含有し得る。

本発明の染料製剤は、生理学的に許容し得る40℃未満の温度で、高純度の毛髪の色を生成する。従って、本発明の染料製剤は、人毛の染色に特に適当である。

本発明は、

- ・式（I）で示されるアルキルグリコシド0.05～5重量％、好ましくは0.1～2.4重量％、
- ・酸化染料前駆物質0.01～5重量％、
- ・両性または双性イオン性ポリマー0.02～5重量％、好ましくは0.1～2重量％（染毛製剤全体に対して）、および
- ・水性担体

10

を含有する染毛製剤にも関する。

水性担体は、好ましくは、クリーム、エマルジョン、ゲル、界面活性剤含有発泡溶液、毛髪に適用するのに適当な他の製剤である。

そのような担体の通常の成分は、製剤の安定性を高め、染色結果を改良する調製助剤および染色助剤である。そのような添加剤の例を次に挙げる：

- ・水溶性増粘性ポリマー（ヒドロコロイド）、例えば、セルロースエーテル（例えば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、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース）、デンプンおよびデンプンエーテル、植物性ゴム、グアーゴム、寒天、アルギネート、キサンタンゴムまたは合成水溶性ポリマー
- ・広義の油および脂肪材料、例えばパラフィン油、脂肪酸エステル、脂肪アルコール、および例えば2-オクチル-1-ドデカノールまたは2-ヘキシル-1-ドデカノールのような分枝状アルコール
- ・抗酸化剤、例えばアスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム
- ・緩衝剤、例えば塩化アンモニウムまたは硫酸アンモニウム
- ・錯化剤、例えば1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ三酢酸もしくはエチレンジアミン四酢酸またはそれらの塩
- ・整髪助剤、例えばタンパク質誘導体、グルコース、D-パンテノール、コレステロール、ビタミンまたは植物抽出物
- ・均染助剤、例えばウラゾール、ヘキサヒドロピリミジン-2-オン、イミダゾール、1,2,4-トリアゾールまたはヨウ化物（例えばヨウ化ナトリウムまたはカリウム）。

20

30

本発明の染毛製剤は、化粧品製剤、例えばクリーム、ゲルまたはシャンプーの種類にかかわらず、弱酸性、中性またはアルカリ性で適用し得る。本発明の染毛製剤は、pH6～10で適用することが好ましい。

色調を調整する目的で、本発明の染毛製剤は、必須の酸化染料前駆物質に加えて、要すれば通常の直接染料を含有し得る。

本発明の染毛製剤は、細かいクリーム状の泡を形成する。本発明の染毛製剤は、毒物学的に安全であり、皮膚適合性が高い。本発明のように C_{12-16} アルキルグリコシドを使用する場合、皮膚適合性が最も高い。 C_{12-16} アルキルグリコシドは、比較的短鎖の C_{8-11} アルキルグリコシドおよび比較的長鎖の C_{18-22} アルキルグリコシドのいずれよりも優れている。染色性、例えば染料吸収性および均染性は良好である。得られる毛髪の色は、非常に鮮明で、洗浄に対する堅牢度が高い。染色した毛髪の湿潤櫛通りは、非常に良好である。

40

以下の実施例は、本発明を制限することなく説明するものである。

実施例

調製した染毛クリームの基剤の組成は、次の通り（第I表）であった：

第I表

獣脂脂肪アルコール	6.5 g
ヤシ油脂肪アルコール	2.0 g
p-トリレンジアミン（染料中間体）	0.52g
レゾルシノール（カップラー）	0.10g
4-クロロレゾルシノール（カップラー）	0.15g

50

3-アミノ-2-メチルアミノ-6-メトキシピリジン（染料中間体）
0.03g

硫酸アンモニウム	1.4 g
亜硫酸ナトリウム（抑制剤）	0.5 g
アスコルビン酸（抑制剤）	0.4 g
パラフィン油	0.2 g
アンモニア（30%）	5.7 g

成分を上記順序で混合した。下記実施例1～9に挙げる更なる成分、染料中間体および抑制剤を加えた後、まずアンモニア溶液でpHを9.5に調節し、次いで水で全量100gとした。

実施例1～9（第Ⅱ表）

（実施例4～9は本発明に相当）

	1	2	3	4	5
C _{12/16} 脂肪アルコールグリコシド [プランタレン (Plantaren) 1200] *	—	—	—	2.4g	1.0g
C _{12/14} 脂肪アルコール4.5EO酢酸 アンモニウム塩 [アキポ (Akypo) RLM45A] **	—	4.9g	3.5g	2.5g	2.9g
Naラウリルエーテルスルフェート [テキサポン (Texapon) N25] *	4.9g	—	1.4g	—	1.0g
	6	7	8	9	
C _{12/16} 脂肪アルコールグリコシド (プランタレン1200) *	1.0g	1.0g	1.0g	2.4g	
C _{12/14} 脂肪アルコール4.5EO酢酸 アンモニウム塩 (アキポRLM45A) **	2.9g	1.9g	—	2.5g	
Naラウリルエーテルスルフェート (テキサポンN25) *	1.0g	2.0g	3.9g	—	
アクリル酸ナトリウム塩/アクリルアミド プロピルトリメチルアンモニウムクロリド コポリマー (ドイツ連邦共和国公開特許 第3929973号によるポリマーP1)	0.3g	0.3g	0.6g	0.6g	

* ヘンケル社 (Henkel KGaA) の製品

** ヒュム (Chem) - Y の製品

染毛剤の酸化発色は、酸化溶液として6%過酸化水素溶液を用いて行った。この目的のために、エマルジョン50gに過酸化水素溶液（6%）50gを加え、混合した。

染毛クリームを、標準化した90%灰色の、長さ約5cmの人毛束であって、特に前処理していないものに適用し、27℃で30分間放置した。染色の終了後、髪を濯ぎ、標準的なシャン

10

20

30

40

50

プーで洗い、乾燥した。

組成物 1～9 によって得られた色調は、薄褐色であった。

均染用毛束も同様に染色した；均染用毛束は、次のようにして調製した：

毛束の上半分（毛先）を、チオグリコール酸アンモニウムを含有するコールドパーマ製剤の水溶液で30分間処理した。固定（10分間、臭素酸カリウム溶液）後、同じ部分を、過酸化水素およびペルオキシ二硫酸アンモニウムの溶液で脱色した。その後、コールドパーマ製剤による処理、固定および脱色をもう一度行った。毛束の下半分（根元部分）は、1回だけ脱色した。このようにして、傷みの程度の異なる二つの部分を有する毛束を得た。

組成物 1～9 の染料吸収、洗浄堅牢性および均染性に関する結果を、第III表に示す。

均染性はDE値（均染用毛束の両端の間の総色差）として表す。DE値は次のようにして得た：

データカラー（Datacolor）測光システムを用いて、各均染用毛束の8箇所（毛の根元付近で4箇所、および毛先付近で4箇所）で測定を行った。この目的のために、測定するサンプルをクランプで分光光度計に固定し、390～700nmの可視範囲で10nm間隔で反射率を測定し、コンピュータ（IBM-PS2）で処理した。コンピュータのプログラムにより、DIN5033に従ってCIEシステム〔コミッション・アンテルナショナル・ド・ラ・エクレラージュ（Commission Internationale de l'Eclairage）〕で標準色値を求め、それをDIN6174に従って色差に変換した。

組成物 1 は、染料吸収および洗浄堅牢性に関する標準として使用した。この目的のために、組成物 1 で染色した未洗浄の毛束の色純度を比色測定し、100%とした。他の組成物 2～9 で染色した未洗浄毛束の相対色純度を、第III表の「染料吸収」欄に示す。

組成物 1 で染色し、6回洗浄した毛束の色純度も比色測定し、100%とした。組成物 2～9 で染色した毛束の相対色純度を、第III表の「洗浄堅牢性」欄に示す。（注：従って、相対色純度の比較は、同一欄内でのみ可能である。）

第III表

	未洗浄毛束の 相対色純度 (染料吸収)	6回洗浄した毛束の 相対色純度 (洗浄堅牢性)	6回洗浄した毛束の DE値 (均染性)
1	100%	100%	10.45
2	105%	98%	9.87
3	106%	101%	10.19
4	104%	99%	8.6
5	110%	105%	8.5
6	112%	110%	8.7
7	110%	105%	8.8
8	103%	101%	9.85
9	106%	104%	8.87

本発明による染料組成物 4～9 は、染料吸収、均染性および洗浄堅牢性に関して、比較組成物 1～3 よりも平均的に明らかに良好な結果をもたらす。

湿潤櫛通り、感触および光沢も、比較組成物と比較して明らかに改善されている。

別の試験においては、実施例 1～9 においてヤシ油脂アルコールの代わりに2-オクチル-1-ドデカノールを用いた。2-オクチル-1-ドデカノールを含有するクリーム状

製剤は、より高い低温安定性を示すことがわかった。

実施例 1 ～ 9 において、ヤシ油脂肪アルコール1.0gおよび獣脂脂肪アルコール1.0gを 2 - オクチル - 1 - ドデカノール2.0gで置き換えた場合にも、同様の結果が得られた。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヘフケス、ホルスト
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 5デュッセルドルフ、カルロ - シュミット - シュトラアセ113番
- (72)発明者 ホレンベルク、デトレフ
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 9 9エルクラート、フリーダーヴェーク31番
- (72)発明者 ミュラー、ラインハルト
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 8 1 2エルケレンツ、ゴットフリート - ハウスマン - ヴェーク13番
- (72)発明者 エーレルト、マヌエラ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 9レーヴァークーゼン、フンボルトシュトラアセ33番
- (72)発明者 シュラム、クリスタ
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 4 7 4デュッセルドルフ、アンリ - デュナン - シュトラアセ20番

審査官 森井 裕美

- (56)参考文献 特開平01-110613 (JP, A)
特開平05-058860 (JP, A)
特開平06-087728 (JP, A)
特開平05-194159 (JP, A)
英国特許出願公開第2186891 (GB, A)
フレグランスジャーナル, Vol.18, No.7, pp.115-119, (1990)

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