

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4763239号
(P4763239)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int. Cl.		F I
A 6 1 K 8/898 (2006.01)		A 6 1 K 8/898
A 6 1 Q 5/12 (2006.01)		A 6 1 Q 5/12
A 6 1 K 8/64 (2006.01)		A 6 1 K 8/64

請求項の数 26 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2003-576500 (P2003-576500)	(73) 特許権者	399049659
(86) (22) 出願日	平成15年3月14日(2003.3.14)		クロダ・インターナショナル・パブリック ・リミテッド・カンパニー
(65) 公表番号	特表2005-520024 (P2005-520024A)		イギリス国、ディーエヌ14・9エーエー 、ノース・ハンバーサイド、ゴール、スナ イス、カウイック・ホール(番地なし)
(43) 公表日	平成17年7月7日(2005.7.7)	(74) 代理人	100091351
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/001088		弁理士 河野 哲
(87) 国際公開番号	W02003/078503	(74) 代理人	100088683
(87) 国際公開日	平成15年9月25日(2003.9.25)		弁理士 中村 誠
審査請求日	平成17年5月12日(2005.5.12)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	0206048.1		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成14年3月14日(2002.3.14)	(74) 代理人	100109830
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンパク質-シラン/シロキサンコポリマー、それらの調製、及びそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

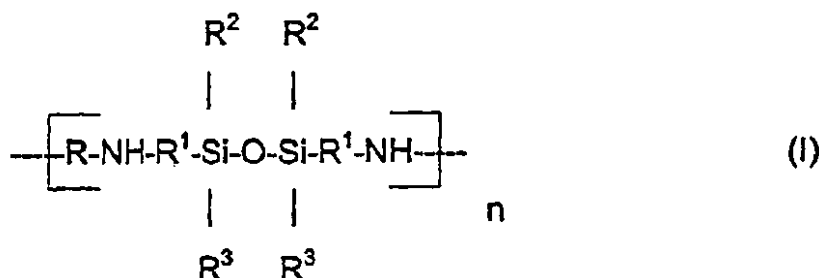
【請求項1】

加水分解されたタンパク質と有機シラン化合物との反応による反応生成物であるタンパク質-シロキサンコポリマーを含有するヘアトリートメント組成物であって、前記タンパク質と前記シラン化合物の相対量が、前記タンパク質の各反応性アミノ基当たり0.1~0.4のシラン分子となる範囲内に存在し、前記コポリマーの重量平均分子量が295ダルトン~3000ダルトンの範囲にある組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の組成物であって、前記コポリマーは一般式(I)で表される組成物：

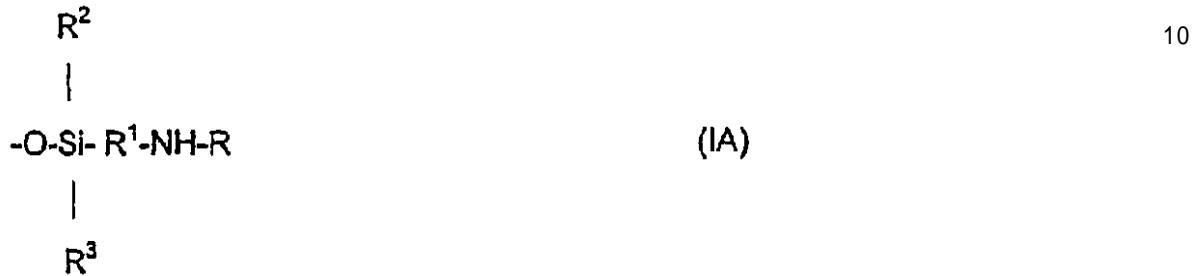
【化1】



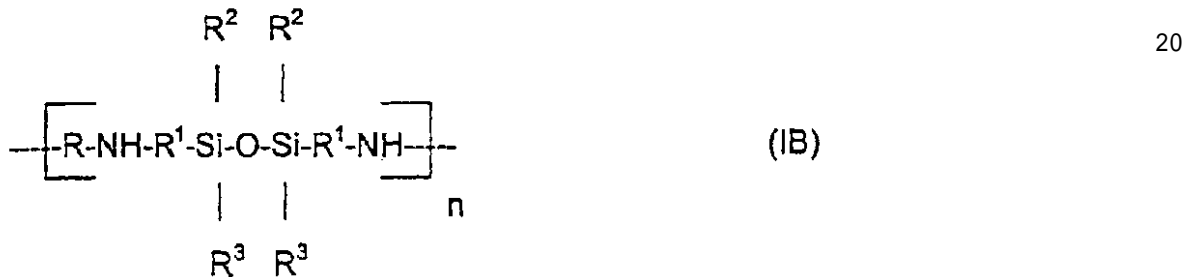
式中、

R は、加水分解されたタンパク質 R - NH₂ の残基であり、各 R¹ は、独立に、有機官能性シラン HR¹ - Si (R²) (R³) - OH の残基であり、ここでの R¹ は、前記タンパク質 R - NH₂ のアミノ基との反応により該アミノ基の窒素原子との間に結合を形成できる官能基を有し、且つ 1 以上の酸素原子によって分断されていてよい 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、また R² と R³ は、それぞれ独立に、メチル、ヒドロキシ、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルコキシ、又は前記コポリマーが分岐するときは下記の式 (I A) 若しくは (I B) の基である：

【化 2】



【化 3】



ここでの R、R¹、R²、及び R³ は、それぞれ独立に、上記の通りであり、n は、前記タンパク質の反応性アミノ基当たり 0 . 1 ~ 0 . 4 のシラン分子を有する反応したアミノ基の数に対応している。

【請求項 3】

R が加水分解された植物タンパク質の残基である、請求項 2 のコポリマー。

【請求項 4】

R が加水分解されたポテトタンパク質または加水分解された小麦タンパク質の残基である、請求項 3 のコポリマー。

【請求項 5】

請求項 2 ~ 4 の何れか 1 項に記載の組成物であって、前記有機官能性シランが、前記タンパク質の 1 以上のアミノ基と反応することができるハロゲン化アシル、ハロゲン化スルホニル、酸無水物、アルデヒドまたはエポキシド基を含んでなる組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の組成物であって、前記有機官能性シランが、前記タンパク質の 1 以上のアミノ基と反応することができるエポキシシランを含んでなる組成物。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の組成物であって、前記エポキシシランが、グリシドキシプロピルトリメトキシシランである組成物。

【請求項 8】

請求項 2 ~ 6 の何れか 1 項に記載の組成物であって、R¹ が次式



の基である組成物

【請求項 9】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の組成物であって、前記タンパク質成分の重量平均分子量が 350 ~ 1000 ダルトンである組成物。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の組成物であって、前記タンパク質成分の重量平均分子量が 600 ~ 800 ダルトンの範囲にある組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の組成物であって、前記反応は、前記タンパク質の各反応性アミノ基に対して 0.2 のシラン分子を含む組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の組成物であって、前記コポリマーが、10 ~ 15 % の範囲にある請求項 1 に記載の反応によりシリル化されたアミノ基と、85 ~ 90 % の範囲にある未反応アミノ基とを含む組成物。

10

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の組成物であって、前記組成物が（未反応の）タンパク質加水分解物を含む組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の組成物であって、シラノールで終結するコポリマーを含む組成物。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 の何れか 1 項に記載の組成物であって、シロキサン架橋されたコポリマーを含む組成物。

20

【請求項 16】

請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の組成物であって、前記コポリマーが、2611 ダルトンの重量平均分子量を有する組成物。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 15 の何れか 1 項に記載の組成物であって、前記コポリマーが加水分解された植物タンパク質（（2-ヒドロキシプロピル）オキシプロピル）シラノール、又は架橋されたそのポリマーである組成物。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 16 の何れか 1 項に記載の組成物であって、シャンプー、コンディショナー、又はその他のヘアトリートメント組成物の形態である組成物。

30

【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 の何れか 1 項に記載の組成物であって、該組成物の総重量を基準として 0.05 ~ 20 % w/w の範囲のコポリマーを含む組成物。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の組成物であって、0.25 ~ 1 % の前記コポリマーを含む組成物。

【請求項 21】

毛髪平均屈曲磨耗寿命を増大させるためのヘアトリートメント方法であって、前記毛髪に対して、加水分解されたタンパク質と有機シラン化合物との反応による反応生成物であるタンパク質-シロキサンコポリマーを含有する組成物を適用することを含んでなり、前記タンパク質と前記シラン化合物の相対量は、前記タンパク質の各反応性アミノ基当たり 0.1 ~ 0.4 のシラン分子が存在する範囲であり、前記コポリマーの重量平均分子量は 295 ダルトン ~ 3000 ダルトンの範囲であり、前記コポリマーは、前記組成物で処理された毛髪に対して実質的に向上した屈曲磨耗特性を与える方法。

40

【請求項 22】

請求項 21 に記載の方法であって、前記コポリマーが、請求項 2 ~ 21 の何れか 1 項に記載のコポリマーである方法。

【請求項 23】

請求項 21 または 22 に記載の方法であって、前記組成物が、シャンプー、コンディショナー、又はその他のヘアトリートメント組成物の形態である方法。

50

【請求項 2 4】

請求項 2 1 ~ 2 3 の何れか 1 項に記載の方法であって、前記組成物が脱色した毛髪に使用するための組成物である方法。

【請求項 2 5】

請求項 2 1 ~ 2 4 の何れか 1 項に記載の方法であって、前記組成物が、前記組成物の総重量を基準として 0 . 0 5 ~ 2 0 % w / w の範囲の前記コポリマーを含む方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 に記載の方法であって、前記組成物が 0 . 2 5 ~ 1 % の前記コポリマーを含む方法。

【発明の詳細な説明】

10

【背景技術】

【0 0 0 1】

本発明は、ヘアケア組成物の調製において有用な新規タンパク質 - シラン及び / 又は - シロキサンコポリマーに関し、とりわけ、シャンプー、コンディショナー、及び毛髪繊維の屈曲 - 磨耗寿命を延ばすための他のヘアトリートメントにおけるそれらの使用に関する。

【0 0 0 2】

ヘアコンディショナー製品の必要性は一般に広く知られている。このような製品は、例えば脱色若しくは染色などの処理、又は日光、熱及び汚染のような環境要因により起こる問題など、毛髪に対する様々な問題に対処しうるものである。コンディショニング製品の中には、光沢又は櫛通りの滑らかさなど毛髪の質の改善を目的とするものもある。コンディショニング製品によるこれらの様々な長所の組み合わせは、シャンプー及びスタイリング剤にも必要とされるものであり、そのようなシャンプー及びスタイリング剤には、通常のクレンジング又はスタイリング成分と同時にコンディショニング剤を含有させることができる。

20

【0 0 0 3】

米国特許第 5 , 9 9 3 , 7 9 2 号は、ユーザーが必要に応じて調製可能な多成分系毛髪組成物であって、光沢促進剤、保湿剤、ハープ系添加物、毛髪強化剤、ビタミン添加物、着色剤、毛髪成長剤及びそれに類する組成物を含有させることができる組成物に関するものである。強化剤組成物には、細く腰のない毛髪及びタンパク質が不足している毛髪に対して、毛髪に浸透して状態を向上させ補強し水分を保持させるか、又は乾燥している毛髪若しくは化学処理が施された毛髪の状態を集中的に整える強化剤を含有させることができる。このような強化剤組成物には、1 種類以上の植物性又は動物性のタンパク質若しくはアミノ酸、又はそれらの組み合わせが含有されるのが通常であるが、上記の強化剤組成物は、Vegequat W、Crodasone W、及びCropeptide Wから成る植物性タンパク質の水溶性混合液である。しかし、このようなタンパク質又はその混合物が毛髪に及ぼす具体的な効果については全く情報がない。

30

【0 0 0 4】

欧州特許第 E P 6 8 1 , 8 2 6 号は、実質的に小麦タンパク質加水分解物、小麦オリゴ糖加水分解物、小麦アミノ酸、及びパンテノールからなる水性毛髪トリートメント剤調製物について述べたものである。上記の例では、抗張力（応力 - 歪み作用）及び水分含量に対してその組成物が及ぼす効果について、毛髪を用いて試験を行っている。抗張力試験法は、片端を固定した繊維断片への伸張力を増加させていき、その間の負荷を継続的にモニターする装置を用いて行われる。

40

【0 0 0 5】

処理を施した毛髪の負荷 - 伸張曲線から得ることができるいくつかのパラメーターを非処理繊維での負荷 - 伸張曲線と比較したところ、特定の処理により毛髪の抗張力が向上することが分かった。残念ながら、これらのパラメーターの中には、美容目的のプロセッシングと処理（調髪）の際に頭部で毛髪が通常曝される生理的状态に関して現実的とは言えないものも含まれている。上に述べたように、「断裂負荷」又は「負荷後係数」などのパラ

50

メーターは、頭部で起こるはずのものであるにもかかわらず、毛包から毛を引き抜いた条件下で測定されることが多い。従って、抗張力試験を用いて毛髪の機械的な性質が向上したことが首尾よく証明できたとしても、その結果から得られるのは消費者が通常頭部の毛髪の強さを評価するのに用いる枝毛・切れ毛の物理的過程の1つの局面に過ぎない。より現実に即した試験を行うためには、通常の毛髪の枝毛・切れ毛の際に起こる繊維の屈曲（歪み）、磨耗及び伸展の全ての要素が必要である。

【0006】

上記で概説した3つの要素が融合したものを測定する「屈曲磨耗試験（flexabrasion test）」として本明細書中で以下に引用している試験が従来技術において開発されている。本試験は、屈曲及び歪み矯正力により毛髪の束の疲労寿命を評価するように特別に設計された装置を用いて行われる。この装置は、人間の頭部にある毛髪にブラシをかけた際の毛髪同士の相互作用を模倣するように作られている。ブラシを毛髪から引く際、毛束は絡み合いお互いに逆方向へと動くが、これにより繊維の芯中で縦方向のせん断力が生じ、最終的には縦方向に裂けて早期の枝毛・切れ毛が起こる。本明細書の図1で説明しているように、粗いタングステンのワイヤを張り、そこに掛けた各毛束が後ろ方向及び前方向に動くという仕組みを有する装置を用いて毛幹へのダメージを模倣する。その内容全体を本明細書中に参考文献として援用する論文、J. A. Swift, S. P. Chahal, D. L. Coulson及びN. I. Challonerの「Flexabrasion: A Method for Evaluating Hair Strength（屈曲磨耗性：毛髪強度の評価）」、Cosmetics and Toiletries, 2001, Cosmetics & Toiletries Magazine 2001, Vol. 116, No. 12, 53-60頁に本方法が記述され、さらに詳しく説明されている。

10

20

【0007】

本出願人の欧州特許明細書番号EP 540,357号では、シラン及び/又はシロキサン成分がタンパク質のアミノ基と共有結合し、少なくとも前記シラン及び/又はシロキサン成分の一部が異なるタンパク質鎖間で架橋形成しており、そのタンパク質成分がポリマー中の5% - 98%重量を占めている、タンパク質-シラン及び/又は-シロキサンコポリマーの調製について記述されている。上記明細書の全内容を本明細書中に参考文献として援用する。EP 540,357号に開示されているコポリマーは、皮膚及び毛髪に対する直接附着性の向上及び乾湿両条件下で櫛どおりを良くするなどの優れたコンディショニング特性を示す。

30

【0008】

EP 540,357号に例示されているコポリマーは、平均分子量が3500ダルトン(D)から10000Dの範囲にあるタンパク質から調製され、タンパク質アミノ基の修飾の割合が48%ないし82%となるような化学反応に必要な量のシランと反応させる。一般的に、上記反応及びそれに続くタンパク質-シランコポリマーの架橋形成により、平均分子量が大きいコポリマーを生じる（通常は100 - 150kDの範囲）。

【0009】

具体的には、平均分子量がおよそ10000Dである小麦タンパク質加水分解物を、タンパク質アミノ基の修飾割合が60%になるような化学反応に必要な量のシランと反応させることにより、Crodasone Wの商標で市販されている、EP 540,357号の実施例2のコポリマーが得られる。ラウリルジメチル第四級基をコポリマーと結合させて残りのアミノ酸を四級化し、その結果修飾率が85%のコポリマーを得た。

40

【0010】

このような生成物が人間の毛髪表面に被膜を形成することにより、この生成物を取り入れたシャンプーシステムで処理した毛髪に対して、乾湿両状態で櫛どおりが滑らかになるといった優れた表面特性が付与される。しかし、このような化合物は、毛髪の屈曲磨耗性に対しては効果がない。

【0011】

従って、毛髪、特に悪条件下にあるか又は、とりわけ脱色、染色及び/又はパーマ処理などの処置を行った毛髪の疲労寿命の向上に効果を有しうる組成物が必要とされている。

50

特に、毛髪の屈曲及び歪み矯正、及び、特に毛髪のブラッシングなど調髪中の摩擦又は磨耗のような毛髪同士の相互作用といった要求を解決できる組成物が必要である。

JP 2002 080320 (Tsuruike Toshitazu) は、毛髪化粧調合物で使用する
ための一連のシリル化されたペプチドを記載している。US 4,645,811号 (Ocul
us Contact Lens Co.) 及びJP 60 241448 (Kanegafuchi Chemical Ind) は
、タンパク質性物質の結合を阻害するためにコンタクトレンズに用いられる一連のポリシ
ロキサンを記載している。しかしながら、これらの文献は、毛髪の屈曲磨耗を改善するの
にこのようなタンパク質を使用すること、及び以下に記載されている具体的なコポリマー
には全く言及していない。

【発明の開示】

【0012】

驚くべきことに、本発明者らが見出したタンパク質 - シラン及び/又はタンパク質 - シロキサンコポリマー組成物では、シランとの反応によって修飾を受けるタンパク質の反応性アミノ基の割合が従来技術で開示されている組成物よりも低く、本発明者らが今回見出した組成物を用いてトリートメントを行うことにより、従来技術において開示されている組成物と比較して、毛髪の疲労寿命、特に屈曲磨耗特性が大きく向上することが明らかとなった。

【0013】

従って、本発明は、タンパク質とシラン化合物とを反応させることによって得られるタンパク質 - シラン及び/又はタンパク質 - シロキサンコポリマーであって、前記タンパク質と前記シラン化合物の相対量が、前記タンパク質の各反応性アミノ基に対して0.1ないし0.4のシラン分子となる範囲内に存在し、前記コポリマーの重量平均分子量が1.5ないし3kDの範囲にあり、前記コポリマーで処理された毛髪に対して前記コポリマーが実質的に向上した屈曲磨耗特性を与える、タンパク質 - シラン及び/又はタンパク質 - シロキサンコポリマーを提供する。

【0014】

さらなる側面において、本発明は、毛髪の屈曲及び/又は磨耗によって引き起こされる毛髪への損傷を軽減させるための組成物の調製における、タンパク質 - シラン及び/又はタンパク質 - シロキサンコポリマー組成物の使用を提供する。

本発明は、毛髪繊維の本明細書中で定義した平均屈曲磨耗寿命を増大させるための組成物の調製における、タンパク質シランコポリマー及び/又はタンパク質シロキサンコポリマーの使用も提供する。

【0015】

さらなる形態において、本発明は、毛髪の屈曲及び/又は磨耗によって引き起こされる毛髪への損傷を軽減させるための組成物の調製における、上述のタンパク質 - シラン及び/又はタンパク質 - シロキサンコポリマー組成物の使用を提供する。

本発明は、毛髪繊維の本明細書中で定義した平均屈曲磨耗寿命を増大させるための組成物の調製における、上述のタンパク質シランコポリマー及び/又はタンパク質シロキサンコポリマーの使用も提供する。

【0016】

本発明に記載のコポリマー組成物を用いることによって、本組成物で処理した毛髪の引張強度が向上するのみならず、屈曲係数と繊維間摩擦が改善され、それにより、毛髪に対する化学的及び環境的ストレスから受ける損傷作用が著しく軽減される。

本発明のタンパク質 - シラン及び/又はタンパク質 - シロキサンコポリマーを形成するためには、タンパク質の各反応性アミノ基に対して、0.1ないし0.4の範囲内、特に約0.2のシラン分子が存在するように、タンパク質とシラン化合物を反応させる。タンパク質の各反応性アミノ基に対して、0.2のシラン分子が存在すると、得られるコポリマーは、10ないし15%のシリル化されたアミノ基と、85ないし90%の未反応アミノ基とを含むことになる。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明者らは、本発明のコポリマー組成物を用いて毛髪を処理すると、従来技術に記載されている組成物を用いて処理した毛髪と比べて、本明細書に記載されているように、このような毛髪の屈曲磨耗寿命が著しく改善されることを見出した。脱色、着色、縮毛矯正 (r e l a x i n g)、及び/又はパーマなど (特に脱色) の悪影響を及ぼす処理を受けた毛髪の場合、特にこのことが当てはまる。

【 0 0 1 8 】

本発明者らは、本発明に記載のコポリマー組成物を用いて毛髪を処理することによって、従来技術に記載されている組成物で処理した毛髪と比べて、その屈曲及び/又は磨耗によって引き起こされた毛髪に対する損傷が著しく軽減されることも見出した。脱色、着色、及び/又はパーマなど (特に脱色) の悪影響を及ぼす処理を受けた毛髪の場合、特にこのことが当てはまる。

10

【 0 0 1 9 】

本発明で使用するのに好ましいコポリマーは、タンパク質の加水分解物と有機官能性シランの反応生成物である。より好ましくは、前記有機官能性シランは、グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどの、タンパク質の1以上のアミノ基と反応することができるエポキシシランを備える。

【 0 0 2 0 】

前記タンパク質は、動物若しくは植物源から取得してもよいし、又は発酵によって取得してもよい。タンパク質分子中に複数の遊離アミノ基が残存していれば、前記タンパク質は、化学的に修飾された (例えば、4級化 (q u a r t e r n i s e d)) タンパク質の形態であってもよい。現在、化粧品調合物に用いられており、前記コポリマーのタンパク質成分として使用することができるタンパク質の例としては、コラーゲン、エラスチン、ケラチン、カゼイン、小麦タンパク質、大豆タンパク質、及び絹が挙げられる。本明細書において、「タンパク質」という用語は、ネイティブタンパク質と加水分解されたタンパク質の両者を含むものとして用いられ、従って、いわゆる本来のタンパク質とポリペプチド、ペプチドおよびペプトンが含まれる。後者は何れも、加水分解されたタンパク質として分類することができるからである。

20

【 0 0 2 1 】

前記タンパク質成分の平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーによって得られた重量平均分子量 (M_w) として表された分子量が 200 ダルトン (D) ないし 500 k D であり得るが、好ましくは、295 D ないし 50 k D の範囲内にあり、さらに好ましくは、295 D ないし 25.5 k D、さらに好ましくは 350 ないし 1000 D の範囲内とすることができる。前記タンパク質成分の重量平均分子量が 600 ないし 800 D の範囲内にあるタンパク質 - シラン及び/又はタンパク質シロキサノコポリマーを含有する組成物で毛髪を処理すると、屈曲磨耗損傷が極めて顕著に軽減されるので、このようなコポリマーが特に好ましい。

30

【 0 0 2 2 】

前記コポリマーは、好適には、2 ないし 64 k D の範囲内、好ましくは 1.5 ないし 3 k D の範囲内など 295 D ないし 100 k D の範囲内にある重量平均分子量 (M_w) を有する。1つの具体例では、前記コポリマーは、2611 D の重量平均分子量を有する。

40

【 0 0 2 3 】

前記タンパク質加水分解物が植物タンパク質の加水分解物、特に、植物タンパク質の加水分解物がポテト又は小麦由来である場合が特に好ましい。

前記タンパク質成分は、反応が起こるために、水その他の適切な溶媒又は混合溶媒中 (アルコール、例えば、プロピレングリオール又はポリエチレングリコールなど) で溶液となり得ることが必要である。

【 0 0 2 4 】

有機官能性シラン反応物質は、効率的な反応のためには、前記タンパク質に共通した溶媒に可溶性であることが好ましい。所望の反応度と架橋度を達成するために、有機官能性シランとタンパク質との反応条件は注意深く調節しなければならないが、タンパク質修飾

50

の分野における当業者であれば自明であるか、容易に決定することができるであろう。

【0025】

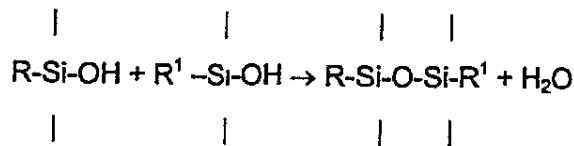
前記コポリマーを形成させるために前記タンパク質成分との反応に使用する有機官能性シランは、タンパク質の鎖末端及びノ又は側鎖アミノ基と反応することができる官能基を含有していなければならない。適切な反応基には、例えば、ハロゲン化アシル、ハロゲン化スルホニル、無水物、アルデヒド、及びエポキシド基が含まれる。前記コポリマーの前記シリコン成分は、シロキサン基(Si-O-Si)又はシラノール(Si-OH)基の縮合によってインシチュでシロキサンを形成することができる(以下の反応1を参照)任意のシラン又は加水分解されて対応するシラノールを形成(以下の反応2を参照)した後、縮合してシロキサン基を形成する(反応1)任意のアルコキシシラン又はハロシランを含有する任意の化合物であり得る。

10

【0026】

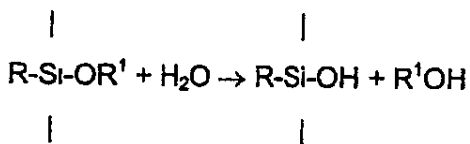
【化9】

反応1



20

反応2



前記シリコン反応物質は、前記タンパク質成分と架橋を形成できることが好ましい。多官能性シリコン反応物質を用いるか、あるいは、異なる鎖間での縮合により、シロキサン架橋を形成することができるシラノール基(又は加水分解によりシラノール基に転換され得るアルコキシシラン若しくはハロシラン基)を含有する一官能性シリコン反応物質を用いることによって、架橋を施すことができる。従って、このような一官能性シリコン反応物質は、それらの構造中にある少なくとも1つのシリコン原子に付着した少なくとも1つ且つ最大3つの水酸基を有するべきである。一般に、シラノール基は、アミノ反応性有機官能基から離れた反応分子の一部であると思われるが、常にそうであるとは限らない。

30

【0027】

タンパク質のアミノ基の反応が起こるためには、系のpHはpH7以上であることが一般に必要であり8乃至11.5のpH範囲内にあることが好ましい。前記反応は、室温で行うこともできるが、高い温度、より好ましくは、30ないし80の温度を用いることがさらに好ましい。

40

【0028】

本発明で使用するためのコポリマー組成物の製造に適した方法は、以下の工程によって表される。

適切な容器中で、前記タンパク質成分を加熱し、pHをアルカリに調整して、アミノ基を脱プロトン化させる。次いで、シランの量を計算し(これは、Cobbett, W. G., Gibbs, J. A. and Leach, A. A. (1964). J. Appl. Chem. (London), 14, 296-302)に記載されている技術であるホルモル滴定に基づいており、タンパク質中に存在するアミノ基の修飾の程度を推定する)を加える。シランの量は、利用可能なアミノ基の5-40%、好ましくは10-40%を修飾するように計算する。反応後、pHを酸性に調整し、通例どおりに進行させる。次いで、防腐剤などの慣用添加物を添加してもよい。

50

【 0 0 2 9 】

本発明に使用するコポリマー組成物を製造するための好ましい方法は、以下の工程によって表される。

1. タンパク質成分（好ましくは、加水分解された植物タンパク質）を適切なタンクに入れ、30 - 60（好ましくは、40 - 50）に加熱する。

【 0 0 3 0 】

2. 水酸化ナトリウムにより、9.5 - 11.0（好ましくは、10.0 - 10.5）になるようにpHを調整する。

3. 計算によって求めた量のシラン（上述のように、これはホルモル滴定に基づく）を加え、60 - 240分（好ましくは、90 - 120分）の間に5 - 40%（好ましくは、
10

【 0 0 3 1 】

4. シランを添加している間、温度を30 - 60（好ましくは、40 - 50）、pHを9.5 - 11.0（好ましくは10.0 - 10.5）に維持する。

5. さらに3 - 7時間（好ましくは4 - 5時間）、反応条件を維持する。

6. 塩化水素酸などの無機酸により、pHを3.5 - 5.5（好ましくは4.0 - 5.0）の酸性にする。

【 0 0 3 2 】

7. 防腐剤を加えて保存する。

8. 冷却し、pHを3.5 - 5.5（好ましくは4.0 - 5.0）に調整する。
20

9. デブス・フィルターパッドを通過させ、光沢が出る（sparkling）までろ過する。

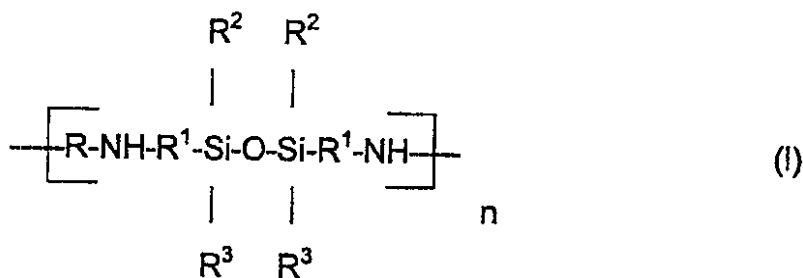
従って、生成されたコポリマー組成物は、（未反応の）タンパク質加水分解物も含まれている。コポリマー組成物は、シラノールで終結したコポリマー及び/又はシロキサン架橋されたコポリマーが含まれていることもある。上述のように、ともに反応したシランとタンパク質/アミノ基の相対量に応じて、前記コポリマー組成物中に存在するシラノールで終結したコポリマー及び/又はシロキサン架橋されたコポリマーの量は変動する。

【 0 0 3 3 】

従って、本発明は、好ましくは、一般式（I）：

【 0 0 3 4 】

【化10】



を有する、コポリマー

（式中、

Rは、加水分解されたタンパク質R - NH₂の残基であり、各R¹は、独立に、有機官能性シランHR¹ - Si(R²)₂(R³) - OHの残基であり、式中、R²とR³は、それぞれ独立に、メチル、ヒドロキシ、1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシであり、

R²とR³は、それぞれ独立に、メチル、ヒドロキシ、1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシ、又は式（IA）：

【 0 0 3 5 】

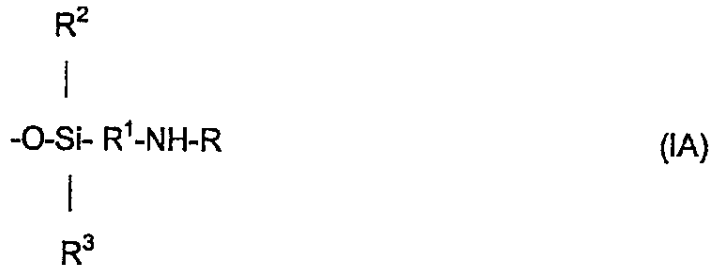
10

20

30

40

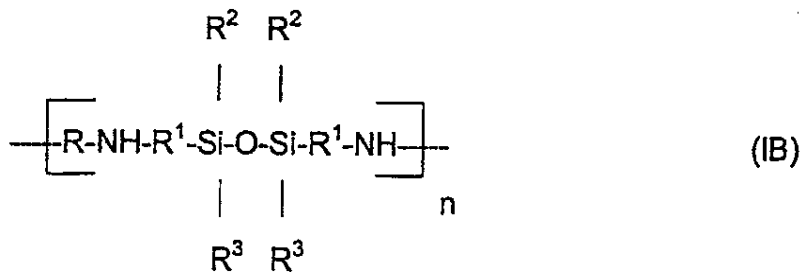
【化 1 1】



若しくは (I B)

【 0 0 3 6】

【化 1 2】



の化合物の残基

(式中、R、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、上記のとおりであり、nは、前記タンパク質の反応性アミノ基当たり0.1ないし0.4のシラン分子を有する反応したアミノ基の数に対応しており、好ましくは、1ないし101の範囲にある。) である。)を備える。

【 0 0 3 7】

Rは、加水分解された小麦又はポテトタンパク質、特にポテトタンパク質のような加水分解された植物タンパク質の残基であることが好ましい。

コポリマーを形成するためにタンパク質成分との反応に使用される有機官能性シランの残基であるR¹基の性質は、有機官能性シラン中に元来存在する官能基の性質に依存する。例えば、有機官能性シラン中に元来存在する官能基がハロゲン化アシルである場合、R¹基は、タンパク質残基の窒素原子に直接結合されたカルボニル基を含有するのが通例であろう。同様に、有機官能性シラン中に元来存在する官能基がハロゲン化スルホニルである場合、R¹基は、タンパク質残基の窒素原子に直接結合されたスルホニル基を含有するのが通例であろう。R¹基は、官能基としてエポキシド基を含有する有機官能性シランの反応によって得られるのが好ましい。この場合、式(I)の最終コポリマー化合物中では、R¹基は式 -CH₂-CH(OH)- の部分を含有してものと思われ、そのメチレン部分はタンパク質残基の窒素原子に直接結合されている。

【 0 0 3 8】

好ましくは、R¹基は、1以上の酸素原子によって分断されていてもよく且つ水酸基、ハロゲン原子、1ないし6個の炭素原子を有するアルキル基、及び1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシ基から選択される1以上の基で置換されていてもよい、1ないし10個の炭素原子を有するアルキレン基である。

【 0 0 3 9】

さらに好ましくは、R¹基は、式

【 0 0 4 0】

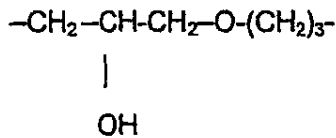
10

20

30

40

【化 1 3】



の基である。

前記コポリマーが架橋されていない場合、 R^2 及び R^3 基は、それぞれ独立に、メチル、ヒドロキシ、1 ないし 6 個の炭素原子を有するアルコキシである。架橋されたコポリマーの場合、前記ポリマーは、2 つのシラノール基を縮合させて上記反応 1 のようにシロキサンを形成することによって、式 (I) と同様の鎖に架橋される。

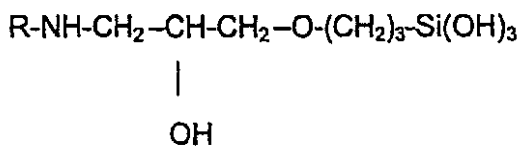
10

【0041】

架橋されたコポリマーの場合、式 (I A) の化合物は、

【0042】

【化 1 4】



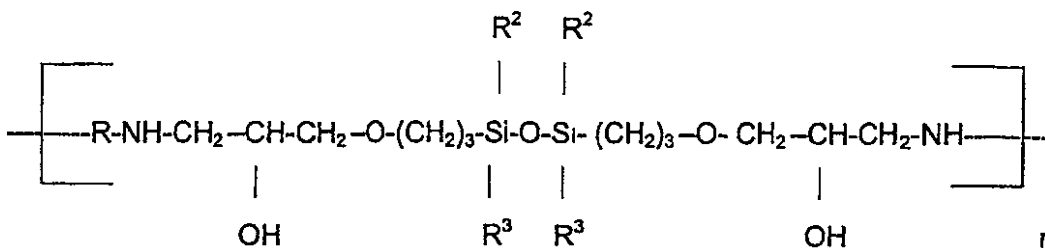
20

を含むことができる。

前記コポリマーは、式 (I I I)

【0043】

【化 1 5】



30

(式中、R は、加水分解された小麦又はポテタンパク質の残基であり、 R^2 と R^3 はそれぞれメチル以外であり、n は 1 ないし 4 の範囲にあり、好ましくは約 2 である。) の化合物を備えることが好ましい。

特に好ましいのは、前記コポリマーが加水分解された植物タンパク質 2 - ヒドロキシプロピルシラノールである場合である。

40

【0044】

本発明で使用するコポリマーでは、シリコン成分に結合されていないタンパク質成分のカルボキシル基及び / 又はタンパク質成分のアミノ基は、非シリコンとの反応 (例えば、エステル化、アシル化、又は四級化 (quaternisation)) によって化学的に修飾することができる。

【0045】

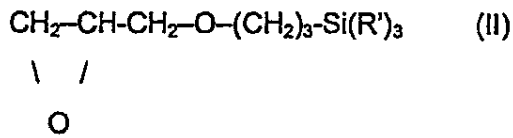
上述したコポリマーのうち、本発明で使用するのに特に好ましいのは、加水分解された植物タンパク質を式 (I I)

:

【0046】

50

【化16】



(式中、各 R' 基は、独立に、水酸基又は加水分解して水酸基を形成することができる基であり、前記加水分解されたタンパク質と前記シランの相対量が、前記タンパク質の各反応性アミノ基に対して 0.1 ないし 0.4 のシラン分子となる範囲内に存在する) のシラン化合物と反応させ、必要であれば、以下の工程 (i) 又は (ii) のうち一方又は両方、

(i) 水酸基以外の任意の基 R' を加水分解して、R' が水酸基である化合物を形成させる工程、

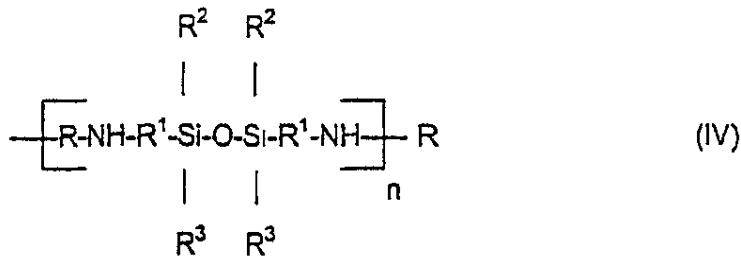
(ii) 得られたコポリマーを架橋させる工程、
 によって形成されたコポリマーである。

【0047】

さらに好ましい実施形態によれば、本発明は、一般式 (IV) :

【0048】

【化17】



(式中、R は、加水分解されたタンパク質 R - NH₂ の残基であり、R¹、R²、R³ は上記の意味を有する) のコポリマーを備える。

上記コポリマーは、本出願人の欧州特許明細書 EP 540,357 号の一般的な開示内容の範囲に属する。しかしながら、このようなコポリマーは、この文書や他のいかなる従来技術文書にも具体的に開示されていない。従って、これらのコポリマーは新規なものであり、本発明の一部を構成する。

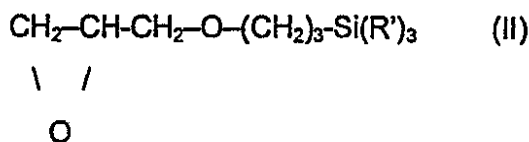
【0049】

従って、さらなる形態において、本発明は、加水分解された植物タンパク質を式 (II)

:

【0050】

【化18】



(式中、各 R' 基は、独立に、メチル基、水酸基又は加水分解して水酸基を形成することができる基であり (但し、R' 基のうち少なくとも1つは、水酸基であるか又は加水分解

10

20

30

40

50

して水酸基を形成することができる基である)、前記加水分解されたタンパク質と前記シランの相対量は、前記タンパク質の各反応性アミノ基に対して0.1ないし0.4のシラン分子となる範囲内に存在する)

のシラン化合物と反応させ、必要であれば、以下の工程(i)又は(ii)のうち一方又は両方、

(i)水酸基以外の任意の基R'を加水分解して、R'が水酸基である化合物を形成させる工程、

(ii)得られたコポリマーを架橋させる工程、
 によって得られるコポリマー組成物を提供する。

【0051】

本発明の新規コポリマーを調製するのに用いられる式(II)の化合物において、各R'基は、独立に、水酸基(式(II)の化合物がシラノール基を含むように)又は加水分解により水酸基を形成することができる基であり得る。加水分解により水酸基を形成することができる基(すなわち、加水分解してシラノールを生成することができるケイ素原子に付着した官能基)として適切なものの例には、ハロゲン原子、1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシ基(メトキシ及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基が特に好ましい)が挙げられる。

【0052】

本発明のコポリマーは、水性「リーブオン(leave on)」組成物又は水性「リンスオフ」組成物などの毛髪に与える単純な水性組成物を調製するために使用することができる。

このような組成物の場合、コポリマーの水中への希釈溶液を使用することができる。このような溶液中での活性成分の濃度は、0.01%w/wないし10%w/wの範囲にあり、好ましくは、0.05%w/wないし5%w/w、より好ましくは0.5%w/wないし2%w/w、最も好ましくは約1%w/wである。アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム)などの塩基を用いて、溶液のpHが5-6の範囲のpHの弱酸性になるように調整されている緩衝化された溶液を使用することが好ましい。リンスオフ調合物の場合、必要な処理のレベルに応じて、使用後にコポリマー溶液を洗浄除去するように指示書を与える。このような指示書では、1ないし30分など、溶液を毛髪上に何分間か残存させるように要求する場合もあり得る。リーブオン調合物の場合、洗浄除去工程は省略される。

【0053】

組成物がシャンプー、スタイリング、又はコンディショニング組成物(脱色された毛髪、着色された毛髪、又は正常な(バージン、未処理の)毛髪に用いるものなど)の形態である場合、さらに好ましい。好適には、このような組成物は、組成物の総重量を基準として、0.05ないし20%w/w、好ましくは約0.25%ないし1%のコポリマーを含む。

【0054】

従って、本発明は、毛髪の屈曲及び/又は磨耗によって引き起こされる毛髪への損傷を防止し、処理し、又は軽減するのに使用するための指示書とともに、上述したタンパク質-シラン又はタンパク質-シロキサコポリマーを含む組成物(シャンプー、コンディショナー、スタイリング組成物、又は単純な水溶液)をさらに提供する。

【0055】

このような組成物及び添付される指示書は、それらを含めし又は含んだパッケージ中に入れるのが便利である。前記パッケージ及び/又は組成物は、毛髪を処理するのに適したさらなる成分とともに与えてもよい。特に、シャンプー、スタイリング、又はコンディショナー組成物は、光沢増強剤(shine enhancer)、保湿剤、薬草添加物、毛髪強化剤、ビタミン添加物、着色剤、毛髪成長剤(hair thickening agent)、セッティング及びスタイリング剤、ふけ抑制剤、紫外線吸収物質、エッセンシャルオイル及び香料、イオン性、非イオン性、又は陽イオン性界面活性剤、濃縮剤又は粘度増強剤、洗浄剤、安定化剤、皮

10

20

30

40

50

膚軟化剤、キレート剤、封鎖剤、防腐剤、消毒剤、抗酸化剤、静電気防止剤、コンディショニング剤、毛髪ほぐし成分、乳化剤又は分散剤、刺激物質、緩和物質 (soother)、溶媒、担体など (これらに限定されない) の標準的な成分又は担体を 1 以上含んでもよい。

【0056】

ここで、以下の実施例、試験例、比較試験例を参照しながら、本発明を説明する。しかしながら、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、あるいはこれらの例によって限定を受けるものではないことを理解しなければならない。

【実施例 1】

【0057】

コポリマーの調製

10

次の工程を実行した。

1. Croda Oleochemicalsより入手可能なポテトタンパク質加水分解物であり、ゲル濾過クロマトグラフィー (溶媒: MeCN / K₃PO₄ / NaCl (2:8)、検出: 220 nm の UV、温度: 40、流速: 0.600、標準物質: ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、カラム: TSK-GMPW) により測定した重量平均分子量 (M_w) が 752 である Hydrosolanum (2000 g) と、水道水 (760 g) とを適切なビーカーに入れて攪拌した。その溶液を 60 に加熱した。

【0058】

2. 25% 水酸化ナトリウム (275.3 g) を用いて pH を 10.2 に調整した。

3. 下記化学式 (A) の化合物である、Silquest A187 シラン (55.6g) (Cromptons SA、Kennet House、4 Langley Quay、Slough、UK より入手可能) を 120 分間にわたり添加した。置換可能なアミノ基の 20% が置換されるように、添加する Silquest A187 の量をホルモル滴定に基づいて計算した。

20

【0059】

4. 添加中、25% 水酸化ナトリウム (25.2 g) を用いて 10 - 10.5 の範囲内に pH を維持し、温度を常に 60 に保った。

5. 反応混合物を 60 にて 4 時間攪拌した。

6. 28% の塩酸 (187.8 g) を添加して pH を 4.5 に下げた。

【0060】

7. 防腐剤、Euxyl K300 (25.3 g) (Schulke & Mayr より市販) を添加して溶液を一晩、室温で攪拌した。

30

8. 次に pH をチェックし、28% 塩酸 (14.9 g) を添加して pH を 4.5 に戻した。

9. 次にこの液体を、デブス・フィルターパッドを用いて光沢が出るまで濾過した。

【0061】

【化 19】



\ /

O

40

ゲル濾過クロマトグラフィー (溶媒: MeCN / K₃PO₄ / NaCl (2:8)、検出: 220 nm の UV、温度: 40、流速: 0.600、標準物質: ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、カラム: TSK-GMPW) により測定したところ、得られたコポリマーの重量平均分子量 (M_w) は 2611 であった。

【0062】

屈曲磨耗試験のプロトコール

屈曲、歪み矯正力及び磨耗により毛束の疲労寿命を評価するように特別に設計された装置を用いて屈曲磨耗試験を行う。この装置一式は、ブラッシング時の人間の頭部における毛髪同士の相互作用を模倣するように作られている。ブラシを毛髪から引く際に、毛髪の

50

束が絡み合いお互いに逆方向に動くが、これにより繊維の芯内部で縦方向のせん断力が生じ、最終的には縦方向に裂けて早期の枝毛・切れ毛が生じる。

【 0 0 6 3 】

本明細書の図 1 に記されているように、粗いタングステン線束を張り、そこに掛けた各毛束が後ろ方向及び前方向に動くという仕組みを有する本装置を用いて毛幹へのダメージを模倣する。この試験により、疲労寿命に対する組成物の効果を評価することが可能となる。この方法は、ポスター発表である Leroy F. , Franbourg A. , Grognet J. C. , Vaysie C. , Bauer D. , Flexabrasion (屈曲磨耗性)、第 1 回 Tricontinental Meet. Hair Res. Soc. , Brussels、10月8-10日(1995)及び、論文である ' Flexabrasion: A Method for Evaluating Hair Strength (屈曲磨耗性 : 毛髪強度の評価法) '、J. A. Swift, S. P. Chahal, D. L. Coulson 及び N. I. Challoner、Cosmetics and Toiletries、2001、Vol. 116、No. 12、53-60頁において既に用いられている。これらの全内容を本明細書中で参考文献として援用する。

10

【 0 0 6 4 】

屈曲磨耗性評価装置により、一度に 20 房の毛髪を試験することが可能となる。この装置を湿度管理されたキャビネットに設置することにより、毛髪を試験する条件下の相対湿度を調節することが可能である。

試験例

次に挙げる試験例及び比較試験例において、次の材料を用いた。

【 0 0 6 5 】

- ・非処理ヨーロッパ人系褐色毛髪 (De Meo より入手)
- ・脱色したヨーロッパ人系褐色毛髪 (De Meo より入手し、下記実験 I で詳述する P V C S 法により脱色)
- ・縮毛矯正処理を施したヨーロッパ人系褐色毛髪 (De Meo より入手し、下記実験 I I で詳述する方法により縮毛矯正処理)
- ・パーマ処理したヨーロッパ人系褐色毛髪 (De Meo より入手し、下記実験 I I I で詳述する方法によりパーマ処理)

20

実験 1 - 脱色プロトコール - P V C S

材料

ヨーロッパ人系褐色毛髪 (De Meo)

過硫酸アンモニウム

35% 過酸化水素

蒸留水

pHメーター

手袋

ゴーグル

方法 (換気フード中で行う)

1 . 脱色処理を行う毛髪の重量を測定する (W_h) 。

【 0 0 6 6 】

- 2 . 重量比が 25 / 1 (脱色溶液 / 毛髪) になるように脱色溶液 (B_s) 量を計算する。
- 3 . 6% 溶液を調製するのに必要な過酸化水素 (H_p) 量を計算する。 $H_p = B_s \times 0.06 / 0.3$
- 4 . 5% 溶液を調製するのに必要な過硫酸アンモニウム量 (A_p) を計算する。 $A_p = 0.05 \times B_s$
- 5 . ビーカーに必要量のおよそ半分の水を注ぎ、水酸化ナトリウムを用いて pH が 12 になるように調整する。

40

【 0 0 6 7 】

- 6 . 過酸化水素及び過硫酸アンモニウムを添加する。
- 7 . 水酸化ナトリウムを用いて pH 9 . 5 に調整する。

50

8. 残りの水を添加する。
9. 脱色溶液に毛髪を30分間浸漬する。
10. すすぐ。
11. 乾燥したペーパータオル上で一晩乾燥させる。

【0068】

各試験に対して、ヨーロッパ人系褐色毛髪（De Meoより入手）を使用し、下記実験I Vで述べる標本作成法により標本作成した。

実験I I - 縮毛矯正処理プロトコール材料縮毛矯正クリームベース

	重量%
水	100になるように添加
Polywax NF	15.0
ミネラルオイル	10.0
水酸化カルシウム	5.0
Volpo N10	2.0
プロピレングリコール	2.0
Crodacol CS90	1.0

10

液体賦活剤

	重量%
水	100になるように添加
炭酸グアニジン	25.0
キサンタンガム	0.2
防腐剤	qs

20

中和シャンプー

	重量%
水	100になるように添加
Empicol ESB3/M	20.0
Inchromine Oxide C	3.0
Incronom 30	6.0
乳酸	pH 3.5 - 4になるように添加
塩化ナトリウム	qs

操作

1. 液体賦活剤を縮毛矯正クリームに添加しよく混合させる。

30

【0069】

2. 毛束を入れ15分間浸漬する。
3. 温水を流しながら毛束を完全にすすぐ。
4. 毛束を水で1:10に希釈した中和シャンプーに2分間浸漬する。
5. 毛束を温水で完全にすすぐ。
6. すぐにトリートメントを行う。

実験I I I - パーマ処理プロトコール材料

Bootsのdeep conditioning difficult to curl perming kitを用いた。

40

【0070】

パーマ液

水
チオグリコール酸アンモニウム
水酸化アンモニウム
重炭酸アンモニウム
PEG-40
硬化ヒマシ油
スチレン/PVPコポリマー
イミダゾリジニル尿素

50

香料

グルセプト酸ナトリウム

ポリクオタニウム - 6

ジメチコーン

BHT - ブチル化ヒドロキシトルエン

中和剤

水

過酸化水素

ラウリル硫酸ナトリウム

ポリソルベート 20

TEA - ココイル加水分解コラーゲン

リン酸

EDTA 2ナトリウム

フェノキシエタノール

メチルパラベン

エチルパラベン

スズ酸ナトリウム

クエン酸

操作

1. 毛束をパーマ液に 25 分間浸漬する。

【0071】

2. 温水で流しながらすすぐ。

3. 毛束を中和液に 10 分間浸漬する。

4. 温水で流しながらすすぐ。

5. すぐに毛束にトリートメントを施す。

各試験に対して、ヨーロッパ系褐色毛髪 (De Meo より入手) を使用し、下記実験 I V で述べる標本作成法により標本作成した。

【0072】

実験 I V - 標準的標本作成方法

14 mm の毛髪 3 束を、毛髪 (近接した毛束) の付け根で切断した。毛束に触れないよう注意を払った。毛束に無作為に A、B 及び C のラベルを付けた。

全ての試験において次に挙げるコンディショナーベースを用いた。

【0073】

重量%

コンディショナーベース

4

軽油

0.5

乳酸

pH 4 - 4.5 になるように添加

水

100 になるように添加

香料、保存料、色素

試験例 1 :

脱色毛束の屈曲磨耗寿命に対してコンディショナーベース中の実施例 1 のコポリマー (1% w/w になるように添加) が及ぼす効果

実験 I で詳述した方法を用いて毛束 B 及び C を脱色し、次に常温、通常の相対湿度で一晩乾燥させた。毛束 A を pH 5.5 の水に 30 分間浸漬し、その後常温、通常の相対湿度で一晩乾燥させた。次に、これらの毛束を扁平なクリンプ上に接着させ、上記実験 I V で記述したように標本作製した。

【0074】

次に毛束 A を水 (pH 5.5) に 35 で 6 分間浸漬し、再び一晩常温、通常の相対湿度下で乾燥させた。35 で毛束 B をコンディショナーベースに 2 分間浸漬し、その後 35 の水ですすいだ。これをさらに 2 回繰り返した。毛束 C を試験コンディショナー (コ

10

20

30

40

50

ンディショナーにコポリマーを1% w/w になるように添加した)に35 にて2分間浸漬し、その後35 の水ですすいだ。これをさらに2回繰り返した。

【0075】

全ての毛束を一晩、常温、通常の湿度下で乾燥させた。次にその毛束を図1で説明した屈曲磨耗測定装置に取り付け、60%相対湿度下に1時間置いて平衡化した。この間、上記毛束には負荷をかけなかった。次に、毛束を下げ、屈曲磨耗試験装置を作動させた。各毛束の疲労寿命を記録し統計学的にデータを解析した。

【0076】

パーセンテージを計算し、コントロールと比較した毛束へのトリートメント効果を表す形式で結果を記録した。計算方法は以下のとおりである。

$$\text{パーセンテージ差} = ((B - A) / A) \times 100$$

この式において、

A = コントロール毛束の疲労寿命

B = 試験毛束の疲労寿命

平均値をとる前に毛束の各セットに対してこの値を計算した。この計算を行うことにより、パーセンテージの増減が分かる。

【0077】

これらの結果を表1及び図2に示す。

【0078】

【表1】

表1

毛髪	毛束			%差		
	A	B	C	BとA	CとA	CとB
人数	32	32	32	32	32	32
平均	1008	1237	1598	60	175	130
標準偏差	764	994	1497	134	389	355
差違	583588	988730	2239982	17984	151485	126179
			P	0.017	0.016	0.047

この実験から、毛束の脱色及びその後のコンディショナーベース(コントロール)を用いたトリートメントにより、疲労寿命が60%向上することが明らかになった。この結果は、スチューデントのt-検定を用いて統計学的に解析し、有意差があることが分かった(p = 0.017)。

【0079】

しかし、脱色した毛束を、本コポリマーを含有するコンディショナーでトリートメントした場合、非処理コントロール毛束と比較して疲労寿命が175%向上したことが明らかになった。再びこの差異をスチューデントのt-検定を用いて統計学的に解析したところ、統計学的に有意であることが分かった(p = 0.016)。

【0080】

上記の結果から、脱色毛髪に対する本コポリマーを含有するコンディショナーの効果も、コンディショナーベースのみ(コポリマーを含有しない)の処理と比較した場合、疲労寿命が130%向上し統計学的に有意であることが分かった(p = 0.047)。

【0081】

試験例2:

縮毛矯正処理毛髪への屈曲磨耗寿命に対してコンディショナーベース中の実施例1で記述したコポリマー(0.25% w/w 活性)が及ぼす効果 - 2分間のトリートメントを1回実施

毛束A、B及びCを扁平なクリンプ上に接着させ、上記実験IVで記述したように標本

10

20

30

40

50

作成した。

【0082】

毛束B及びCに上記実験IIで詳述した方法を用いて縮毛矯正処理を施した。

毛束AをpH5.5の水に17分間浸漬した。

毛束Aを水に2分間浸漬し、常温、通常の湿度下で一晩乾燥させた。

毛束Bをコンディショナーベース及び水の混合液(1:5の割合)に、40℃にて2分間浸漬し、40℃の水ですすいだ。

【0083】

毛束Cを試験コンディショナー(コンディショナーにコポリマーを0.25% w/wになるように添加)及び水の混合液(1:5の割合)中に、40℃にて2分間浸漬し、40℃の水ですすいだ。

全ての毛束を一晩、常温、通常の湿度下で乾燥させた。次にその毛束を図1で説明した屈曲磨耗測定装置に取り付け、60%相対湿度下に1時間置いて平衡化した。この間、上記毛束には負荷をかけなかった。次に、毛束を下げ、屈曲磨耗試験装置を作動させた。各毛束の疲労寿命を記録し統計学的にデータを解析した。

【0084】

得られた結果を試験例1の場合と同じパーセンテージ計算方法を用いて記録し、その結果を表2及び図3に示す。

【0085】

【表2】

表2

	バーজন	縮毛矯正と コンディショナー, コポリマー		%差		
		なし	あり			
	毛束					
	A	B	C	BとA	CとA	CとB
人数	24	24	24	24	24	24
平均	425	220	268	-49	-40	45
標準偏差	425	284	410	28	53	104
差違	180249	80784	167695	762	2793	10867
p				<0.005	<0.005	NS

NS=有意でない

この実験から、毛束を縮毛矯正処理しその後コンディショナーベースでトリートメントした場合(コントロール)、疲労寿命が49%低下することが明らかになった。この結果を学生t-検定により統計学的に解析したところ、有意差(p<0.005)があることが分かった。

【0086】

しかし、本コポリマーを含有するコンディショナーで縮毛矯正処理を施した毛束をトリートメントした場合、非処理コントロール毛束と比較した際の疲労寿命低下は40%であることが分かった。この差を再び学生t-検定を用いて統計学的に解析したところ、有意差があることが分かった(p<0.005)。

【0087】

この結果から、本発明のコポリマーをコンディショナーに添加することによりコンディショニング効果が9%上昇することが示された。

試験例3

縮毛矯正処理した毛束の屈曲磨耗寿命に対してコンディショナーベース中の実施例 1 のコポリマー（0.25% w/w 活性）が及ぼす効果 - 6 分間のトリートメントを 1 回実施

毛束 A、B 及び C を扁平なクリンプ上に接着させ、上記実験 I V で記述したようにして標本を作製した。

【0088】

毛束 B 及び C を上記実験 I I で詳述した方法を用いて縮毛矯正処理した。

毛束 A を pH 5.5 の水に 17 分間浸漬した。

毛束 A を水に 6 分間浸漬し、常温、通常の湿度下で一晩乾燥させた。

毛束 B をコンディショナーベース及び水の混合液（1：2 の割合）に、40℃にて 6 分間浸漬し、40℃の水ですすいだ。

10

【0089】

毛束 C を試験コンディショナー（コンディショナーにコポリマーを、0.25% w/w 活性になるよう添加）及び水の混合液（1：2 の割合）に、40℃で 6 分間浸漬し、40℃の水ですすいだ。

全ての毛束を一晩、常温、通常の湿度下で乾燥させた。次に、その毛束を図 1 で説明した屈曲磨耗測定装置に取り付け、60% 相対湿度下に 1 時間置いて平衡化した。この間、上記毛束には負荷をかけなかった。次に、毛束を下げ、屈曲磨耗試験装置を作動させた。各毛束の疲労寿命を記録し統計学的にデータを解析した。

20

【0090】

得られた結果を試験例 1 の場合と同じパーセンテージ計算方法を用いて記録し、その結果を表 3 及び図 4 に示す。

【0091】

【表 3】

表3

	バージン		縮毛矯正とコンディショナー、コポリマー			
			なし	あり		
	A	B	C	BとA	CとA	CとB
人数	28	28	28	28	28	28
平均	401	207	270	-48	-36	80
標準偏差	406	274	380	36	48	158
差違	164972	75082	144256	1262	2346	25084
	p			<0.005	<0.005	NS

30

この実験から、毛束を縮毛矯正処理しその後コンディショナーベースでトリートメントした場合（コントロール）、疲労寿命が 48% 低下したことが明らかになった。この結果をスチューデントの t 検定により統計学的に解析したところ、有意差（p < 0.005）があることが分かった。

40

【0092】

しかし、本発明のコポリマーを含有するコンディショナーで縮毛矯正処理した毛束をトリートメントした場合、非処理コントロール毛束と比較した疲労寿命低下率はわずか 36% であることが分かった。この差を再びスチューデントの t - 検定を用いて統計学的に解析したところ、有意差があることが分かった（p < 0.005）。

【0093】

この結果から、本発明のコポリマーをコンディショナーに添加することによりコンディ

50

ショニング効果が12%上昇することが示された。

試験例4

パーマ処理した毛束の屈曲磨耗寿命に対してコンディショナーベース中の実施例1のコポリマー(0.25% w/w 活性)が及ぼす効果 - 2分間のトリートメントを3回実施毛束A、B及びCを扁平なクリンプ上に接着させ、上記実験IVで記述したように標本を作製した。

【0094】

毛束B及びCを上記実験IIIで詳述した方法を用いてパーマ処理した。

毛束AをpH5.5の水に35分間浸漬した。

毛束Aを水に6分間浸漬し、常温、通常の湿度下で一晩乾燥させた。

毛束Bをコンディショナーベース及び水の混合液(1:2の割合)に、40℃にて2分間浸漬した。これを2回繰り返し、毛束を40℃の水ですすいだ。

【0095】

毛束Cを試験コンディショナー(コンディショナーにコポリマーを、0.25% w/w 活性になるように添加)及び水の混合液(1:2の割合)に、40℃で2分間浸漬した。これをさらに2回繰り返し、40℃の水で毛束をすすいだ。

全ての毛束を一晩、常温、通常の湿度下で乾燥させた。次に、その毛束を屈曲磨耗測定装置に取り付け、60%相対湿度下に1時間置いて平衡化した。この間、上記毛束には負荷をかけなかった。次に、毛束を下げ、屈曲磨耗試験装置を作動させた。各毛束の疲労寿命を記録し統計学的にデータを解析した。

【0096】

得られた結果を試験例1の場合と同じパーセンテージ計算方法を用いて記録し、その結果を表4及び図5に示す。

【0097】

【表4】

表4

	バージン	パーマとコン	パーマとコン	%差		
		ディショナー, コポリマーなし	ディショナー, コポリマーあり	毛束		
	A	B	C	BとA	CとA	CとB
人数	18	18	18	18	18	18
平均	694	423	514	-35	-26	160
標準偏差	608	544	613	48	57	473
差違	369705	296261	375348	2302	3282	223898
	p			0.076	0.007	NS

この実験から、毛束をパーマ処理しその後にコンディショナーベースでトリートメントした場合(コントロール)、疲労寿命が40%低下することが分かった。この結果をチューデントのt検定により統計学的に解析したところ、有意差(p=0.007)があることが分かった。

【0098】

しかし、本発明コポリマーを含有するコンディショナーでパーマ処理毛束をトリートメントした場合、非処理コントロール毛束と比較した際の疲労寿命低下率はわずか26%であることが明らかになった。この差を再びチューデントのt検定を用いて統計学的に解析し、有意差があることが分かった(p=0.076)。

【0099】

この結果から、本発明のコポリマーをコンディショナーに添加することによりコンディショニング効果が9%上昇することが示された。

試験例5

パーマメント処理した毛束の屈曲磨耗寿命に対してコンディショナーベース中の実施例1のコポリマー(0.25% w/w 活性)が及ぼす効果 - 6分間のトリートメントを1回実施

毛束A、B及びCを扁平なクリンプ上に接着させ、上記実験IVで記述したようにして標本作製した。

【0100】

毛束B及びCを上記実験IIIで詳述した方法によりパーマ処理した。

毛束AをpH5.5の水に35分間浸漬した。

毛束Aを水に6分間浸漬し、その後常温、通常の湿度下で一晩乾燥させた。

毛束Bをコンディショナーベース及び水の混合液(1:2の割合)に、40℃にて6分間浸漬し、毛束を40℃の水ですすいだ。

【0101】

毛束Cを試験コンディショナー(コンディショナーにコポリマーを、0.25% w/w 活性になるように添加)及び水(1:2の割合)の混合液に40℃で6分間浸漬し、40℃の水で毛束をすすいだ。

全ての毛束を一晩、常温、通常の湿度下で乾燥させた。次にその毛束を屈曲磨耗測定装置に取り付け、60%相対湿度下に1時間置いて平衡化した。この間、上記毛束には負荷をかけなかった。次に、毛束を下げ、屈曲磨耗試験装置を作動させた。各毛束の疲労寿命を記録し統計学的にデータを解析した。

【0102】

得られた結果を試験例1の場合と同じパーセンテージ計算方法を用いて記録し、その結果を表5及び図6に示す。

【0103】

【表5】

表5

	パーマとコンディショナー, コポリマーなし		パーマとコンディショナー, コポリマーあり		%差	
	毛束					
	A	B	C	BとA	CとA	CとB
人数	18	18	18	18	18	18
平均	530	217	290	-62	-44	70
標準偏差	532	285	350	27	58	167
差違	282844	81117	122261	730	3367	27760
	p			0.006	<0.005	NS

この実験から、毛束をパーマ処理しその後にコンディショナーベースでトリートメントした場合(コントロール)、疲労寿命が62%低下することが分かった。この結果をスチューデントのt-検定により統計学的に解析し有意差(p<0.005)があることが分かった。

【0104】

しかし、パーマ処理した毛束を本発明コポリマーを含有するコンディショナーでトリートメントした場合、非処理コントロール毛束と比較した際の疲労寿命低下率は44%であることが分かった。この差異を再びスチューデントのt-検定を用いて統計学的に解析したところ、有意差があることが分かった(p=0.006)。

【0105】

この結果から、本発明のコポリマーをコンディショナーに添加することによりコンディショニング効果が18%上昇した。

試験例6

脱色処理した毛束の屈曲磨耗寿命に対して、水溶液中の実施例1のコポリマー(1% w/w 活性)が及ぼす効果

実験Iで詳述した方法を用いて毛束B及びCを脱色し、次に常温、通常の相対湿度で一晩乾燥させた。毛束AをpH5.5の水に30分間浸漬し、その後室温、通常の相対湿度で一晩乾燥させた。次に、これらの毛束を扁平なクリンプ上に接着させ、上記実験IVで記述したようにして標本作製した。

10

【0106】

次に毛束A及びBを水(pH5.5)に10分間浸漬し、再び一晩常温、通常湿度下で乾燥させた。毛束Cを実施例1のコポリマーの水溶液(1% w/w 活性になるように添加)に10分間浸漬した。

全ての毛束を一晩、常温、通常の湿度下で乾燥させた。次にその毛束を図1で説明した屈曲磨耗測定装置に取り付け、60%相対湿度下に1時間置いて平衡化した。この間、上記毛束には負荷をかけなかった。次に、毛束を下げ、屈曲磨耗試験装置を作動させた。各毛束の疲労寿命を記録し統計学的にデータを解析した。

【0107】

得られた結果を試験例1の場合と同じパーセンテージ計算方法を用いて記録し、その結果を表6及び図7に示す。

20

【0108】

【表6】

表6

	バージン	脱色	脱色/コポリマー	%差		
	毛束			BとA	CとA	CとB
毛髪	A	B	C			
人数	16	16	16	16	16	16
平均	1237	749	1129	-20	0	38
標準偏差	1079	481	934	38	45	61
差違	1164457	231060	872040	1422	2006	3709
	P			<0.05	<0.1	<0.05

30

この実験から、脱色した毛束を本発明コポリマーの1% w/w 活性水溶液でトリートメントすることにより、疲労寿命の点では非処理毛髪と差がなくなることが分かる。さらにこの試験から、本発明コポリマーを含有する溶液で脱色毛髪をトリートメントすることにより脱色処理のみを施した毛束と比較して屈曲磨耗寿命の点では38%(P<0.05)上昇することが明らかになった。

40

【0109】

比較試験例

脱色処理した毛束の屈曲磨耗寿命に対して、水溶液中のCrodasone W(EP540357の実施例2の化合物)(1% w/w 活性)が及ぼす効果

上記実験Iで詳述した方法を用いて毛束B及びCを脱色し、次に常温、通常の相対湿度で一晩乾燥させた。毛束AをpH5.5の水に30分間浸漬し、その後常温、通常の相対湿度で一晩乾燥させた。次に、これらの毛束を扁平なクリンプ上に接着させ、上記実験IVで記述したようにして標本作製した。

【0110】

次に毛束A及びBを水(pH5.5)に10分間浸漬し、再び一晩常温、通常湿度下で

50

乾燥させた。毛束CをCrodasone W (EP540357の実施例2の化合物)の1% w/w 活性の水溶液に10分間浸漬した。

全ての毛束を一晩、常温、通常の湿度で乾燥させた。次に、その毛束を図1で説明した屈曲磨耗測定装置に取り付け、60%相対湿度下に1時間置いて平衡化した。この間、上記毛束には負荷をかけなかった。次に、毛束を下げ、屈曲磨耗試験装置を作動させた。各毛束の疲労寿命を記録し統計学的にデータを解析した。

【0111】

得られた結果を試験例1の場合と同じパーセンテージ計算方法を用いて記録し、その結果を表7及び図8に示す。

【0112】

【表7】

表7

	バージン	脱色	脱色/コポリマー	%差		
	毛束			BとA	CとA	CとB
毛髪	A	B	C			
人数	16	16	16	16	16	16
平均	1381	887	807	-34	-30	-97
標準偏差	1029	862	752	37	56	215
差違	1059617	742746	565031	1332	3104	46189
	P			<0.005	<0.05	NS

この実験から、1%活性 Crodasone W水溶液で10分間脱色毛髪をトリートメントしても毛髪の屈曲磨耗寿命が向上しないことが分かった。

試験例6及び比較試験の結果を比較したところ、市販のコポリマーCrodasone Wによる毛髪トリートメントと比べて本発明のコポリマーを用いた毛髪トリートメントにより屈曲磨耗寿命が際立って著しく向上するということが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【0113】

【図1】図1は、本発明において使用した毛髪の屈曲磨耗試験を装置を示す説明図である。

【図2】図2は、本明細書の試験例1で行った屈曲磨耗試験の結果を示すグラフである。

【図3】図3は、本明細書の試験例2で行った屈曲磨耗試験の結果を示すグラフである。

【図4】図4は、本明細書の試験例3で行った屈曲磨耗試験の結果を示すグラフである。

【図5】図5は、本明細書の試験例4で行った屈曲磨耗試験の結果を示すグラフである。

【図6】図6は、本明細書の試験例5で行った屈曲磨耗試験の結果を示すグラフである。

【図7】図7は、本明細書の試験例6で行った屈曲磨耗試験の結果を示すグラフである。

【図8】図8は、本明細書の比較試験例で行った屈曲磨耗試験の結果を示すグラフである。

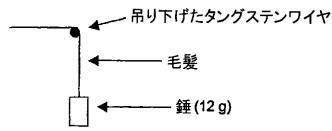
10

20

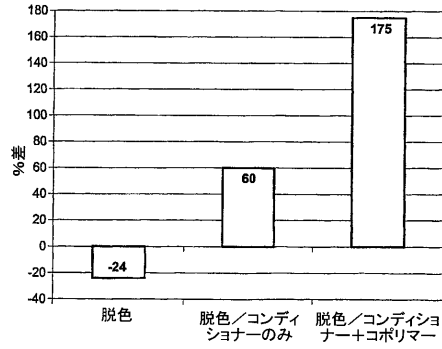
30

40

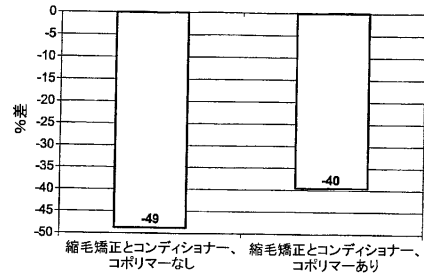
【図1】



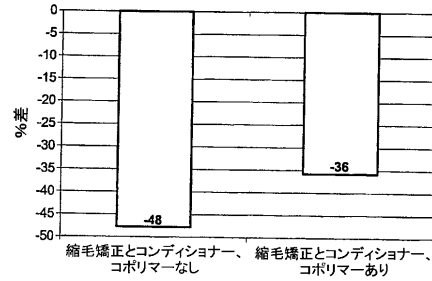
【図2】



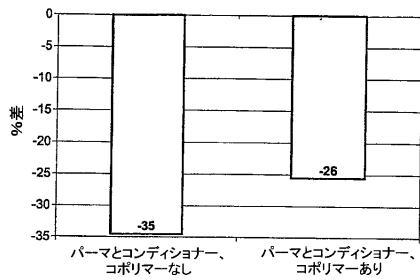
【図3】



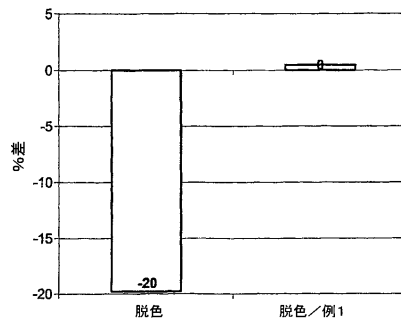
【図4】



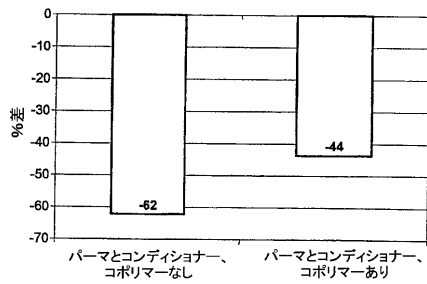
【図5】



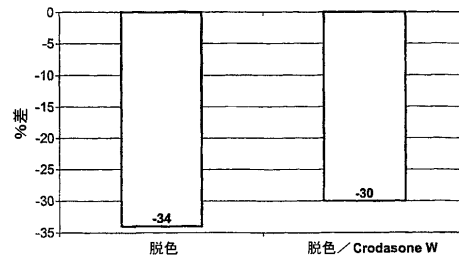
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 チャハル、スリンダー・ポール
イギリス国、ダブリュエー3・6ティーエル、チェシャー、ワーリントン、ゴース・コバート、ゴース・コバート・ロード 167
- (72)発明者 バーンズ、アラン、ロバート
イギリス国、エム29・7ダブリュティー マンチェスター、タイルディズリー、アストレイ、ウェインスコット・クローズ 6
- (72)発明者 チャロナー、ニコラス、イアン
イギリス国、ディーエヌ10・6エックスエイチ サウス・ヨークシャー、ドンキャスター、パウトリー、ハレウッド・ドライブ 11

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平05-148119(JP,A)
米国特許第04645811(US,A)
特開昭60-241448(JP,A)
特開平11-286550(JP,A)
特開2000-143797(JP,A)
特開2002-080320(JP,A)
特開平03-223207(JP,A)
特開平01-172313(JP,A)
特開平01-211517(JP,A)
米国特許第04713116(US,A)
米国特許第03661584(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
A61K 8/00- 8/99
A61Q 1/00- 99/00
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)