

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3723588号

(P3723588)

(45) 発行日 平成17年12月7日(2005.12.7)

(24) 登録日 平成17年9月22日(2005.9.22)

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

A 6 1 K 7/13

F I

A 6 1 K 7/13

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平6-233956	(73) 特許権者	502269000
(22) 出願日	平成6年8月24日(1994.8.24)		ピーアンドジー クレイロール インコー
(65) 公開番号	特開平7-82122		ポレーテッド
(43) 公開日	平成7年3月28日(1995.3.28)		アメリカ合衆国オハイオ州 45202
審査請求日	平成13年6月14日(2001.6.14)		シンシナティー ワン プロクター アン
(31) 優先権主張番号	112, 161		ド ギャンブル プラザ (番地なし)
(32) 優先日	平成5年8月26日(1993.8.26)	(74) 代理人	100071755
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 斉藤 武彦
		(74) 代理人	100070530
			弁理士 畑 泰之
		(72) 発明者	デビッド コーエン
			アメリカ合衆国コネチカット州 0646
			0 ミルフォード デルウッド ドライブ
			5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化性毛染組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

二つの部分の混合によってゲルを形成する、ヒト毛髪を染色し且つ該毛髪に耐久性コンデショニングを付与する二つの部分の水性組成物であって、

a) 第一の部分の水性組成物が0.005重量%~5重量%の少なくとも1種の一次中間体及び酸化染料の形成のための少なくとも1種のカプラー、0.1重量%~5重量%のカチオン性重合体、0.5重量%~15重量%のアニオン性又は両性界面活性剤又はこれらの混合物及び少なくとも70重量%の水を含有する、7~11のpHを有するアルカリ性水性ローションであり、該カチオン性重合体はポリクォーターニウム-22、ポリクォーターニウム-1、ポリクォーターニウム-6、ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、そして該カチオン性重合体は7以上のpHの水で該界面活性剤と混合されるとき、不溶性沈殿物を形成し、且つ該沈殿物は該界面活性剤のより多量の添加によって容易に溶解せず、そして

b) 第二の部分が0.5重量%~40重量%の過酸化酸化剤及び0.1重量%~20重量%のアニオン性重合体を含有する、2~6のpHを有する水性顕色剤であり、該アニオン性重合体は顕色剤に不溶でありそして該ローション及び顕色剤が混合されるとき形成するゲルに溶解することを特性とし、該アニオン性重合体はアクリル酸又はメタクリル酸とそれらのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>低級アルキルエステルとの共重合体である、ことを特徴とする二つの部分の水性組成物。

【請求項2】

10

20

a) ローションのpHが9.0~10.5であり、一次中間体及びカプラーの含量が0.005重量%~2.5重量%であり、カチオン性重体が0.5重量%~3.0重量%であり、アニオン性又は両性界面活性剤又はそれらの混合物の含量が2重量%~8重量%であり、そして水の含量が少なくとも70重量%であり、さらに

b) 水性顕色剤のpHが2.5~4.5であり、過酸化酸化剤の含量が0.5重量%~30重量%であり、そしてアニオン性重合体含量が0.5重量%~10重量%である請求項1記載の組成物。

【請求項3】

顕色剤が0.5重量%~12重量%の過酸化水素を含む請求項1記載の組成物。

【請求項4】

顕色剤が0.5重量%~12重量%の過酸化水素を含む請求項2記載の組成物。

【請求項5】

別個の第一及び第二の容器からなる、二つの部分の混合によってヒト毛髪を染色するゲルを形成する二つの部分の水性組成物を含有するキットであって、

a) 第一の部分の水性組成物が0.005重量%~5重量%の少なくとも1種の一次中間体及び酸化染料の形成のための少なくとも1種のカプラー、0.1重量%~5重量%のカチオン性重合体、0.5重量%~15重量%のアニオン性又は両性界面活性剤又はこれらの混合物及び少なくとも70重量%の水を含有する、7~11のpHを有するアルカリ性水性ローションであり、該カチオン性重合体はポリクォーターニウム-22、ポリクォーターニウム-1、ポリクォーターニウム-6、ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、そして該カチオン性重合体は7以上のpHの水で該界面活性剤と混合されるとき、不溶性沈殿物を形成し、且つ該沈殿物は該界面活性剤のより多量の添加によって容易に溶解せず、そして

b) 第二の部分が0.5重量%~40重量%の過酸化酸化剤及び0.1重量%~20重量%のアニオン性重合体を含有する、2~6のpHを有する水性顕色剤であり、該アニオン性重合体は顕色剤に不溶でありそして該ローション及び顕色剤が混合されるとき形成するゲルに溶解することを特性とし、該アニオン性重合体はアクリル酸又はメタクリル酸とそれらのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>低級アルキルエステルとの共重合体である、ことを特徴とする二つの部分の水性組成物を含有するキット。

【請求項6】

a) ローションのpHが9.0~10.5であり、一次中間体及びカプラーの含量が0.005重量%~2.5重量%であり、カチオン性重体が0.5重量%~3.0重量%であり、アニオン性又は両性界面活性剤又はそれらの混合物の含量が2重量%~8重量%であり、そして水の含量が少なくとも70重量%であり、そして

b) 水性顕色剤のpHが2.5~4.5であり、過酸化酸化剤の含量が0.5重量%~30重量%であり、そしてアニオン性重合体含量が0.5重量%~10重量%である請求項5記載のキット。

【請求項7】

二つの部分の混合によってゲルを形成する二つの部分の水性組成物の混合物を毛髪に接触させることからなるヒト毛髪を染色する方法であって、

a) 第一の部分の水性組成物が0.005重量%~5重量%の少なくとも1種の一次中間体及び酸化染料の形成のための少なくとも1種のカプラー、0.1重量%~5重量%のカチオン性重合体、0.5重量%~15重量%のアニオン性又は両性界面活性剤又はこれらの混合物及び少なくとも70重量%の水を含有する、7~11のpHを有するアルカリ性水性ローションであり、該カチオン性重合体はポリクォーターニウム-22、ポリクォーターニウム-1、ポリクォーターニウム-6、ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、そして該カチオン性重合体は7以上のpHの水で該界面活性剤と混合されるとき、不溶性沈殿物を形成し、且つ該沈殿物は該界面活性剤のより多量の添加によって容易に溶解せず、そして

b) 第二の部分が0.5重量%~40重量%の過酸化酸化剤及び0.1重量%~20重量

10

20

30

40

50

%のアニオン性重合体を含有する、2～6のpHを有する水性顕色剤であり、該アニオン性重合体は顕色剤に不溶でありそして該ローション及び顕色剤が混合されるとき形成するゲルに溶解することを特性とし、該アニオン性重合体はアクリル酸又はメタクリル酸とそれらのC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>低級アルキルエステルとの共重合体である、ことを特徴とするヒト毛髪を染色する方法。

【請求項8】

a) ローションのpHが9.0～10.5であり、一次中間体及びカプラーの含量が0.005重量%～2.5重量%であり、カチオン性重合体が0.5重量%～3.0重量%であり、アニオン性又は両性界面活性剤又はそれらの混合物の含量が2重量%～8重量%であり、そして水の含量が少なくとも70重量%であり、そして

10

b) 水性顕色剤のpHが2.5～4.5であり、過酸化酸化剤の含量が0.5重量%～30重量%であり、そしてアニオン性重合体含量が0.5重量%～10重量%である請求項7記載の方法。

【請求項9】

顕色剤が0.5重量%～12重量%の過酸化水素を含む請求項7記載の方法。

【請求項10】

顕色剤が0.5重量%～12重量%の過酸化水素を含む請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

20

本発明は酸化性の水性毛髪組成物に関する。詳しくは、二つの部分の混合によってゲルを形成する、ヒト毛髪を染色し且つ該毛髪に耐久性コンデショニングを付与する二つの部分の水性組成物であって、a) 第一の部分の水性組成物が0.005重量%～5重量%の少なくとも1種の一次中間体及び酸化染料の形成のための少なくとも1種のカプラー、0.1重量%～5重量%のカチオン性重合体、0.5重量%～15重量%のアニオン性又は両性界面活性剤又はこれらの混合物及び少なくとも70重量%の水を含有する、7～11のpHを有するアルカリ性水性ローションであり、該カチオン性重合体はポリクォーターニウム-22、ポリクォーターニウム-1、ポリクォーターニウム-6、ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、そして該カチオン性重合体は7以上のpHの水で該界面活性剤と混合されるとき、不溶性沈殿物を形成し、且つ該沈殿物は該界面活性剤のより多量の添加によって容易に溶解せず、そしてb) 第二の部分が0.5重量%～40重量%の過酸化酸化剤及び0.1重量%～20重量%のアニオン性重合体を含有する、2～6のpHを有する水性顕色剤であり、該アニオン性重合体は顕色剤に不溶でありそして該ローション及び顕色剤が混合されるとき形成するゲルに溶解することを特性とし、該アニオン性重合体はアクリル酸又はメタクリル酸とそれらのC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>低級アルキルエステルとの共重合体(Aculyn 33)である、ことを特徴とする二つの部分の水性組成物に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

一次中間体及びカプラーを含むタイプの酸化染料がヒトの毛を染めるのに使用されるとき、やり方は、通常二つの部分の系の使用を含む。一つの部分は、酸化染料プレカーサーを含む種々の成分を含み、そして好適な酸化剤を含む展開剤又は顕色剤処方である第二の部分と混合されるとき、ヒトの毛に適用される直前にゲルを形成するローションの処方である。展開剤又は顕色剤は、通常酸化剤例えば過酸化水素を含み、その結果、毛の天然のメラミン顔料のあるものが、最初に破壊される。ローション中のプレカーサーは、毛のなかに浸透し、そして酸化されて所望の色を生ずる。この系は、一般に、50%以上の有機溶媒及び界面活性剤を含み、そして所望の色を生ずるために比較的高いレベルの染料プレカーサーを要する。数種の条件は、酸化染料を使用するやり方が適切に働かせるのに重要である。これらは、以下のものを含む。

40

1. 処方は、かなりの貯蔵寿命を確実にするために安定でなければならない。

50

2. ローション及び展開剤を混合することにより形成される組成物は、ブラッシの使用又は指によるかの何れかによる適用が毛の全体に通してしかもストレスなしに染料を容易に分布させ、そして発色期間中毛からの滴り又は流去が実質的に避けられるレオロジー的性質を有しなければならない。

3. 染料混合物は、毛に適用されたとき、毛の繊維への染料混合物からの染料プレカーサーの急速な拡散をしなければならない。

4. 混合物は、発色期間中その場に十分に留まっているほど厚いが、水により毛から容易に濯がなければならない。

5. 混合物は、好ましくは、湿っているとき解くのが容易であり、乾燥しているとき滑らかに感じさらに容易に処理できるような条件に毛を置くコンディショニング剤を含まねばならない。

10

6. ローション及び展開剤は、好ましくはしかし必要ではないが、混合を助けるために比較できる粘度を有しなければならない。

7. 染色効果は、早くなければならず、染色時間は好ましくは30分以内である。

### 【0003】

従来の永久的な毛染製品では、レオロジー的な性質は、一般に、高いレベルの界面活性剤及び有機溶媒を含む染料ローションの使用により達成されて、酸化剤の高度に水性の展開剤溶液との混合により、所望のゲル様のコンシステンシーを有する染料混合物を形成する薄いローションを提供する。このやり方の不利は、染料混合物が毛への染料プレカーサーの拡散を遅らせ勝ちな高いレベルの界面活性剤をなお含むことである。市販製品中の好ましい界面活性剤は、全くコンディショニングを提供しない非イオン性又はアニオン性の物質であった。ヒトの毛に対する好ましいコンディショナーは、優れたコンディショニングを提供するがアニオン性界面活性剤とともに使用できないカチオン性界面活性剤である。上記の所望の性質を有するが、同時に上記の問題を避ける酸化性毛染組成物を生成する多くの試みがあった。

20

米国特許第3303213、3331781、3436167及び3891385号は、毛処理組成物に、特定の両性界面活性剤例えばN-(N<sup>1</sup>、N<sup>1</sup>-ジメチル-アミノプロピル)-N<sup>2</sup>-アルキル(脂肪族)アスパラギン(但し「脂肪族」部分は、タローの脂肪酸から由来する)を使用することを記載している。特許によれば、両性界面活性剤は、有機溶媒並びに任意の種々のカチオン性、アニオン性又は非イオン性の界面活性剤とともに使用できる。組成物中に第四級アンモニウム塩の使用の指摘はない。

30

米国特許第4402700号は、第四級アンモニウム化合物を含む毛染組成物を記述し、そして又組成物中の両性界面活性剤の可能な使用を示している。しかし、これらの組成物は、有機溶媒及び非イオン性界面活性剤の使用を必要とし、そして組成物中の水の量は、50%より少ない。

米国特許第4532127号は、酸化剤とともに酸化性染料を含む毛染組成物を記述している。組成物は、それぞれが約10-26個の炭素原子を有する2本の長鎖アルキル基を含む第四級アミン化合物の存在を必要とする。任意の種々の界面活性剤は、それらが高い水含量を有するが有機溶媒を含む組成物中に存在できる。特許のローションは、比較的多量の非イオン性界面活性剤の存在下で長鎖アルキル第四級アンモニウム化合物を含む。それらは、両性界面活性剤と組み合わせさせたモノ長鎖アルキル第四級アンモニウム化合物を含む比較のローションより優れているといわれている。この特許のローションは、高いレベルの界面活性剤を有する不利を蒙り、従って毛中への染料プレカーサーの早い拡散を阻害する。その上、ジ長鎖アルキル第四級アンモニウム化合物は、特にモノ長鎖アルキル第四級アンモニウム化合物と比べたとき、あまり生分解されない。開示された組成物は、アニオン性界面活性剤及びアニオン性重合体を有しない。

40

### 【0004】

米国特許第4663158号は、少なくとも1種の第四級カチオン性重合体例えば商品名C1airquat-1で売られているポリ(メタ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とともに両性界面活性剤を含むヘアコンディショニング組成物を記述

50

している。組成物は酸性である。

米国特許第4563188号は、有機溶媒とともに任意の数種のタイプの界面活性剤を含む特定のパラフェニレンジアミン誘導体を含む毛染組成物を開示している。

米国特許第5137538号は、特定のパラフェニレンジアミン及びN、N<sup>1</sup>ジフェニルアルキレンジアミンを含む酸化性毛染組成物を記述している。組成物は、酸性又はアルカリ性である。それらは、有機溶媒、並びにアニオン性、カチオン性、非イオン性又は両性界面活性剤を含む。

#### 【0005】

米国特許第4362528号は、毛染に有用であるといわれている組成物に関する。これらの組成物は、任意の種々のカチオン性重合体とともに酸化性染料を含む。毛は、先ずこの組成物により処理され、そして次にアニオン性洗浄剤を含むシャンプー組成物により濯がれる。

10

米国特許第3986825号は、酸化剤又は還元剤の何れかと使用され、そしてアニオン性、カチオン性、非イオン性又は両性界面活性剤とともに任意の種々の界面活性水溶性重合体添加物を使用する種々の毛染組成物に関する。

米国再発行特許第33786号は、高度の水性の組成物による急速な染色は、展開剤中の或るアクリレート共重合体例えばアクリレート/ステアレス-20メタクリレート共重合体の使用により達成できることを教示している。これらの重合体は、展開剤がカラープレカーサーを含むアルカリ性ローションに加えられするときのみ、濃化効果を生ずる。アクリレート共重合体又は任意の他のアニオン性重合体の使用の不利は、それらが複合体化により第四級アンモニウムコンディショニング化合物を不活性化し勝ちであるということである。さらに、簡単な水性のアクリレート系を含む製品は、毛から濯ぐのが困難である。さらに、米国再発行特許第33786号の特定のアニオン性共重合体を含むローション及び展開剤は、得られる混合物の粘度が容易にコントロールできないので、処方するのに困難であることを実験が示している。

20

米国特許第4240450号は、毛処理混合物例えばシャンプー及び酸化性である毛染組成物を記述している。組成物は、概念的にそして特定の記述した多数の重合体から選ばれるカチオン性及びアニオン性の重合体を含む。

#### 【0006】

##### 【発明の概要】

30

上記の問題を避け、同時に優れたレオロジー的性質を有する急速染色の永久的な毛染系を提供する安定な毛染組成物を提供するのが本発明の目的である。本発明の組成物は、発色段階の完了時に毛から容易に濯がれ、そして染色後の段階としてアニオン性シャンプーの必要なしに、優れた条件の毛を残す。

所望の毛染効果を達成するのに十分な期間毛の上に留まる適切な粘度を有するゲル化混合物に容易に形成できるローション及び展開剤を提供するのが、本発明の他の目的である。一般的に従来使用されてきたのより実質的に低い量の界面活性剤を含む二つの部分の組成物を提供するのが本発明のさらに他の目的である。

処理された毛に耐久性のあるコンディショニング効果も与え、そして染色後の段階としてアニオン性シャンプーの必要なしにその一緒に使用出来る可能性を顕著に改善する毛染組成物を提供するのが本発明の他の目的である。

40

#### 【0007】

本発明は、ゲルを形成するのに使用する直前で互いに混合するための水性の酸化性の毛染組成物(ローション及び展開剤)を含む二つの部分の系を含む。ローションは、約7-11のpHを有し、少なくとも約70重量%の水含量を有し、さらに染色有効量の酸化性染料プレカーサー、少なくとも1種のアニオン性又は両性界面活性剤又はその混合物及び少なくとも1種のカチオン性重合体を含む。第二の部分即ち展開剤は、約2-約6好ましくは2.5-4.5のpHを有する水性組成物である。それは、過酸化物酸化剤、並びにローション及び展開剤の混合で溶解する少なくとも1種の実質的に水不溶性のアニオン性アクリル重合体を含む。

50

本発明の組成物の水性の第一の部分即ちローションの成分は、水、酸化可能な染料プレカーサー、アニオン性又は両性界面活性剤又はその混合物及びカチオン性重合体を含む。組成物の水含量は、少なくとも約70重量%であり、約95%又はそれ以上でもよい。他に特定されていないならば、本発明の組成物中の種々の成分の量は、全重量に基づく重量%である。

好適なアニオン性界面活性剤は、例えば以下のものを含む。アルキルサルフェートのアルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩、アルキルエーテルサルフェート、線状のアルファ-オレフィンスルホネート、ジアルキルスルホサクシネート、アルキルアミドスルホサクシネート、並びにアルキルタウレート。それぞれ約C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>のアルキル又はアルケニル基を有する。特に好ましいのは、ラウリルサルフェート及びラウリルエーテルサルフェートの塩であり、後者は1 - 3のエトキシ化の平均のレベルを有する。

10

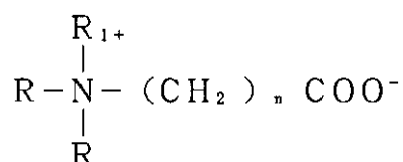
両性界面活性剤は、同じ分子中に正及び負の電荷を有し、さらに媒体のpHに応じてカチオン又はアニオンとして働く界面活性化学品のカテゴリーに属する。一般に、正の電荷は、窒素原子に位置し、一方負の電荷は、カルボキシル又はスルホネート基により有する。本発明で使用するのに好適な多数の両性界面活性剤が存在する。それらは、例えば、上記の最初の3件の特許に同定されたアスパラギン誘導体、並びに種々の周知のベタイン、サルテイン、グリシネート及びプロピオネートを含み、それらは、以下の構造式により示される。

1. ベタイン

【0008】

【化1】

20



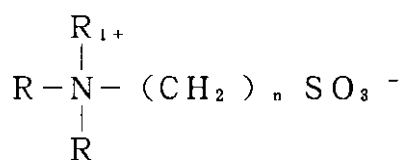
【0009】

2. サルテイン

【0010】

【化2】

30



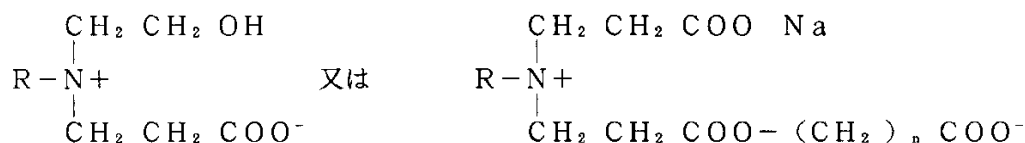
【0011】

3. プロピオネート

【0012】

【化3】

40



【0013】

4. グリシネート

【0014】

50

## 【化4】



## 【0015】

式中、Rは、約10 - 約20個の炭素原子を含むアルキル又はアルキルアミド基であり、  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、同一又は異なるアルキル又はヒドロキシアルキル基でありそして

10

約5個までの炭素原子を含み、そしてnは約5までの正の整数である。  
本発明で使用するのに好適な代表的な両性界面活性剤は、以下のものを含む。ラウリルベ  
タイン、ラウロアムホグリシネート、ラウロアムホプロピルスルホネート、ラウロアムホ  
プロピオネート、ラウロアムホカルボキシグリシネート、ラウリルサルテン、ミリストア  
ミトプロピルベタイン、ミリスチルベタイン、ミリストアムホグリシネート、ミリスチル  
プロピオネート、ステアロアムホグリシネート、ステアロアムホプロピオネート、ステア  
ロアムホプロピルスルホネート、ステアリルベタイン、ココアミドエチルベタイン、ココ  
アミドプロピルベタイン、ココアミドプロピルヒドロキシサルタン、ココアミドプロピル  
ジメチルアミンプロピオネート、ココアムホクリシネート、ココアムホカルボキシプロピ  
オネート、ココアムホカルボキシグリシネート、ココベタイン、ココアムホプロピオネ  
ート、ココアムホプロピルスルホネート。

20

本発明で使用されるアニオン性及び両性界面活性剤又はこれら界面活性剤の混合物は、多  
数の周知の界面活性剤の任意のものから選択できる。組成物中のこれら界面活性剤の量は  
、通常約0.5重量% - 約15重量%、好ましくは2重量% - 8重量%である。

本発明で現在使用するのが好ましい両性界面活性剤は、以下のものである。ココアミドプ  
ロピルベタイン、ココベタイン、ステアリルベタイン、ココアムホカルボキシグリシネ  
ート、ココアムホジプロピオネート、及びステアロアムホグリシネート。

本発明のローションのpHは、一般に、約7 - 約11であろう。しかし、このpHが7.  
5 - 9.5の範囲内にあることが好ましい。

## 【0016】

30

任意の広い範囲のアルカリ性試薬が使用されて、毛染組成物のpHを調節できる。水酸化  
アンモニウムは、広い範囲の濃度範囲にわたるその毒性のなさ及びその経済性から、許容  
できるアルカリ化剤である。しかし、水酸化アンモニウムの代りに又はそれとともに、任  
意の他の一緒に使用できるアンモニア誘導体例えばアルキルアミン例えばエチルアミン又  
はトリエチルアミン、又はアルカノールアミン例えばエタノールアミン、ジエタノールア  
ミン、アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール及びトリスヒドロキシ  
メチルアミノメタンをアルカリ化剤として使用できる。同様に、任意の他の有機又は無機  
のアルカリ化剤例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸カ  
リウム、燐酸ナトリウム、燐酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、グアニジンヒドロキシ  
ドなども使用できる。好ましいアルカリ化剤は、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム及

40

びエタノールアミンである。  
上記の試薬とともに、選択されたpHは、一般に、もしローションが約0.1 - 5重量%  
のアルカリ性試薬を含むならば、達成できる。

本発明の実施に使用される酸化性染料プレカーサーは、1種以上のカプラーとともに1種  
以上の一次中間体を含む。特定の間接体又はカプラーの選択は、処理された毛の最終の色  
を決定する。この選択は、本発明の実施の必須の態様ではない。

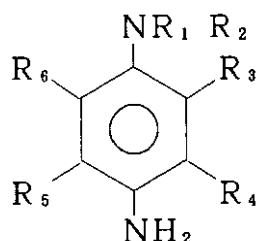
種々の一次中間体が本発明に使用でき、例えば以下のものを含む。

以下の式

## 【0017】

## 【化5】

50



## 【0018】

(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、同一又は異なり、水素、 $C_1 - C_6$  低級アルキル基、1個以上のヒドロキシ基或はメトキシ、メチルスルホニルアミノ又はアミノカルボニル基により置換された  $C_1 - C_6$  アルキル基、フルフリル基、又はアミノ基により置換されていてもよいフェニル基であり、 $R_3$  及び  $R_6$  は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_6$  低級アルコキシ基、ハロゲン原子例えば塩素原子、 $C_1 - C_6$  低級アルキル基、又は1個以上のヒドロキシ基により置換された  $C_1 - C_6$  低級アルキル基であり、そして  $R_4$  及び  $R_5$  は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_6$  低級アルコキシ基、 $C_1 - C_6$  低級アルキル基、又はハロゲン原子例えば塩素である) に対応するパラフェレンジアミン、さらに無機又は有機の酸とのそれらの塩、フェニル基が  $C_1 - C_6$  アルキル基により置換されていてもよいOH又はアミノ基によりパラ位で置換されているN、 $N^1$ -ジフェニルアルキレンジアミン(アルキレン基により結合しているアミノ基が  $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_1 - C_6$  ヒドロキシアルキル又は  $C_1 - C_6$  アミノアルキルにより置換されることが可能である)、パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール、オルト-フェレンジアミン、及び複素環式酸化塩基。

上記の式の有用な化合物の中で、p-フェレンジアミン、2-メチル-パラフェレンジアミン、2-メトキシ-パラフェレンジアミン、2-クロロ-N-メチル-パラフェレンジアミン、N-フルフリル-パラフェレンジアミン、3-メトキシ- $N^1$ -メチル-パラフェレンジアミン、2-クロロ-パラフェレンジアミン、N-メチル-パラフェレンジアミン、2,3-ジメチル-パラフェレンジアミン、5-クロロ- $N^1$ -メチル-p-フェレンジアミン、5-メチル- $N^1$ 、 $N^1$ -ジメチル-p-フェレンジアミン、5-メチル- $N^1$ -エチル- $N^1$ -(アミノ-カルボニル-メチル)-p-フェレンジアミン、5-メチル- $N^1$ -エチル- $N^1$ -エチルスルホニルアミノエチル-p-フェレンジアミン、N-(2-メトキシエチル)-p-フェレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェレンジアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-D-フェレンジアミンが挙げられる。N、 $N^1$ -ジフェニルアルキレンジアミンは、例えばN、 $N^1$ -ビス-(2-ヒドロキシエチル)-N、 $N^1$ -ビス(p-アミノフェニル)エチレンジアミンを含む。酸とのそれらの塩例えば一塩酸塩、二塩酸塩又は硫酸塩も好適である。

## 【0019】

本発明により使用可能なp-アミノフェノールの内、p-アミノフェノール、2-メチル-p-アミノフェノール、3-メチル-p-アミノフェノール、2,3-ジメチル-p-アミノフェノール、2,6-ジメチル-p-アミノフェノール、3-メトキシ-p-アミノフェノール、2-クロロ-p-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、及び3-(メチルチオ)-p-アミノフェノールが挙げられ、その中でp-アミノフェノールが好ましい。

オルト塩基の中で、オルト-アミノフェノール、5-クロロ-オルトアミノフェノール及びオルト-フェレンジアミンが、本発明によりさらに特に選ばれる。

複素環式塩基の中で、本発明により、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン及び2-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-5-アミノピリジン並びにそれらの塩を使用するのが好ましく、さらに特に、3,6-ジアミノピリジン、2,6-ジメトキシ-3-アミノピ

10

20

30

40

50

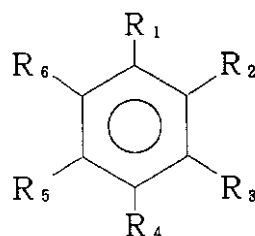
リジン、2 - メチルアミノ - 3 - アミノ - 6 - メトキシピリジン、2、5 - ジアミノピリジン、2 - ( N - ヒドロキシエチル ) アミノ - 5 - アミノピリジン、並びに 2 - ( N、N - ビスヒドロキシエチル ) アミノ - 5 - アミノピリジンを使用するのが好ましい。

さらに特に好ましい一次中間体は、p - フェニレンジアミン、2 - メチル - p - フェニレンジアミン、N - ( 2 - メトキシエチル ) - p - フェニレンジアミン、N、N - ビス( 2 - ヒドロキシエチル ) - p - フェニレンジアミン並びに p - アミノフェノールである。

カプラー又は色修飾剤の中で、特に式

【 0 0 2 0 】

【 化 6 】



10

【 0 0 2 1 】

( 式中、R<sub>1</sub> は、ヒドロキシ又は 1 個以上の C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> ヒドロキシアルキル基により置換  
できるアミノ基を示し、R<sub>3</sub> 及び R<sub>5</sub> は、互いに独立して、水素、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub> -  
C<sub>6</sub> 低級ヒドロキシアルキル基又は C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 低級アルキル基により任意に置換されても  
よいアミノ基を示し、そして R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>6</sub> は、水素原子又は C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルコキシ  
基、ヒドロキシアルコキシ基又は C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 低級アルキル基を示し、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> が一緒  
になってメチレンジオキシ基を形成することもできる ) に対応する化合物が挙げられる。

好適なカプラーの中で、2 - メトキシ - 5 - アミノフェノール、2 - メトキシ - 5 - [ N -  
( 2 - ヒドロキシエチル ) アミノ ] フェニル、1、3 - ジアミノ - 2、6 - ジメトキシ  
ベンゼン、2 - メトキシ - 1 - ( N - メチルアミノ ) - 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ )  
- 3 - アミノベンゼン、1、3 - ジアミノ - 6 - メトキシベンゼン、1、3 - ジアミノ -  
4、6 - ジメトキシベンゼン、4、6 - ジメトキシ - 1、3 - ビス [ N - ( 2 - ヒドロキシ  
エチル ) アミノ ] ベンゼン、2、6 - ジメトキシ - 3 - [ N - ( 2 - ヒドロキシエチル )  
アミノ ] - 1 - アミノベンゼン、2、4 - ジメトキシ - 3 - [ N - ( 2 - ヒドロキシエ  
チル ) アミノ ] フェノール、1、3 - ビス [ N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) アミノ ] - 4  
- メトキシベンゼン、3 - アミノ - 4 - メトキシフェノール、3、4 - メチレンジオキシ  
- 1 - アミノベンゼン、2、6 - ジメチル - 3 - [ N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) アミノ ]  
フェノール、2、6 - ジメチル - 3 - アミノフェノール、4 - エトキシ - 1 - アミノ -  
3 - [ N、N - ビス( 2 - ヒドロキシエチル ) アミノ ] ベンゼン、( 2、4 - ジアミノフ  
ェノキシ ) エタノール、( 2 - アミノ - N - メチル - 4 - アミノフェノキシ ) エタノール  
、1 - メトキシ - 2 - [ N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) アミノ ] - 4 - アミノベンゼン、  
3、4 - メチレンジオキシ - 6 - メトキシフェノール、3 - アミノ - 6 - メチルフェノール  
、3、4 - メチレンジオキシ - 6 - メトキシアミノベンゼン、3 - アミノフェノール、  
1、3 - ジヒドロキシベンゼン - 4 - ( ヒドロキシエトキシ ) - 1、3 - フェニレンジア  
ミン、4、6 - ( ジヒドロキシエトキシ ) - 1、3 - フェニレンジアミン、並びに 1、3  
- フェニレンジアミンが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

他の好適なカプラーは、6 - アミノベンゾモルホリン、1 - アミン - 7 - ナフトール、6  
- ヒドロキシベンゾモルホリン、1 - ナフトール、1、3 - ジヒドロキシナフタレン及び  
1、2 - ジヒドロキシベンゼンである。複素環式カプラーの中で、2、6 - ジヒドロキシ  
ピリジン、2、6 - ジアミノピリジン、2 - アミノ - 4 - ヒドロキシピリジン、2 - ヒド  
ロキシ - 4 - アミノピリジン、2 - ヒドロキシ - 5 - アミノピリジン、2 - アミノ - 6 -

20

30

40

50

ヒドロキシピリジンなどが挙げられる。又、2、6 - ジアミノアルキルピリジンの他の誘導体が含まれ、その場合、1個又は両者のアミノ基のアミノ窒素は、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキル基例えばメチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソ或はsec - ブチル、ペンチル、sec - ペンチル、ネオペンチル、t - ブチル、ヘキシル、3 - メチルペンチル又は4 - メチルペンチル基によりモノ - 又はジ - 置換されている。アミノ - 4 - ヒドロキシ - 又は2 - ヒドロキシ - 4 - アミノ - ピリジンの何れかのアミノ基は、又窒素原子上でモノ - 又はジ - C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルを有することができる。

2、6 - アミノ - 又は4 - アミノ - 2 - ヒドロキシ - 又は2 - アミノ - 4 - ヒドロキシピリジンの窒素は、又1 - 6個の炭素の長さのアルコキシ置換基により1個又は2個の何れかで誘導体化され、特に、2 - ヒドロキシエチル、3 - ヒドロキシプロピル、4 - ヒドロキシブチル、5 - ヒドロキシペンチル、6 - ヒドロキシヘキシル、2 - ヒドロキシプロピル、2 - ヒドロキシブチル、2 - ヒドロキシペンチル、2 - ヒドロキシヘキシル、3 - ヒドロキシブチル、3 - ヒドロキシペンチル、2 - ヒドロキシヘキシル、4 - ヒドロキシペンチル及び5 - ヒドロキシペンチル基が挙げられる。

ベンゼンのトリヒドロキシル化誘導体の中で、1、2、4 - トリヒドロキシベンゼン、アルキル基がC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>。低級アルキル基である1、2、4 - トリヒドロキシ - 5 - アルキルベンゼン並びに1、2、3 - トリヒドロキシベンゼン及びそれらの塩が挙げられる。

ジアミノヒドロキシベンゼンの中で、2、4 - ジアミノフェノール及び2、5 - ジアミノ - 4 - メトキシ - 1 - ヒドロキシベンゼン並びにそれらの塩が挙げられる。

アミノジヒドロキシベンゼンの中で、2 - アミノ - 1、4 - ジヒドロキシベンゼン、1、4 - ジヒドロキシ - 4 - ジエチルアミノベンゼン及び4 - アミノレゾルシノール並びにそれらの塩が挙げられる。

#### 【0023】

置換された1、2 - ジヒドロキシベンゼンの中で、4 - メチル - 1、2 - ジヒドロキシベンゼン及び3 - メトキシ - 1、2 - ジヒドロキシベンゼンが特に好ましい。

アミノヒドロキシベンゼンは、特に、2 - アミノ - 4 - メトキシフェノール、2 - アミノフェノール、4、6 - ジメトキシ - 3 - アミノヒドロキシベンゼン及び2、6 - ジメチル - 4 - [N - (p - ヒドロキシフェニル)アミノ] - 1 - ヒドロキシベンゼン並びにそれらの塩から選ばれる。

トリアミノベンゼンにより、1、5 - ジアミノ - 2 - メチル - 4 - [N - (p - ヒドロキシフェニル)アミノ]ベンゼン及びその塩が挙げられる。

又、カプラーとして好適なのは、N - アセチルドーパである。

以下に、本発明に使用される好ましい一次中間体及びカプラーのあるものを示す。一次中間体として、p - フェニレンジアミン、p - アミノフェノール、o - アミノフェノール、N、N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - p - フェニレンジアミン、2、5 - ジアミノピリジン、p - トルエンジアミン。カプラーとして、レゾルシノール、1 - ナフトール、5 - アミノ - o - クレゾール、2 - メチルレゾルシノール、N - アセチルドーパ、4、6 - ジ(ヒドロキシエトキシ) - m - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン。

本発明の水性ローション中の1種以上の一次中間体及び1種以上のカプラーは、通常、それぞれ約0.0005 - 約5重量%好ましくは0.005 - 2.5重量%の濃度で、等モルの量で使用されるだろう。

#### 【0024】

本発明のローションで使用されるカチオン性重合体の選択は、展開剤における使用のためのアニオン性重合体の選択と同様に厳密を要する。ローションで使用される任意の選択されたアニオン性及び/又は両性界面活性剤によるカチオン性重合体の適合性を決定するためのテストは、7より高いpHで水中でテストされるものを混合することである。もしさらに界面活性剤を加えても容易に溶解しない不溶性沈殿物が形成するならば、組合せは、本発明で使用するのに適している。

展開剤で使用されるアニオン性重合体は、上記のものにややさらに詳細に記載されているだろう。しかし、展開剤中のその不溶性、そしてローション及び展開剤が混合されるとき

10

20

30

40

50

それが溶解してゲルを形成するという事実に基づいて選択される。

現在好ましいカチオン性重合体は、アルキル基が同一又は異なり1 - 5個の炭素原子を含むジアルリルジアルキルアンモニウム塩の第四級重合体であり、例えばMerquat (Calgon) 又は米国特許第4772462号に記載されたようなMerquat 280及びMerquat 295の名前の下に市販されている上記とアクリル酸との共重合体である。驚くべきことに、ジアルリルジアルキルアンモニウム塩とアクリルアミドとの共重合体例えばMerquat 550の名前の下に市販されているものは、この目的に不適當である。

他の有用な重合体は、式

【0025】

【化7】



10

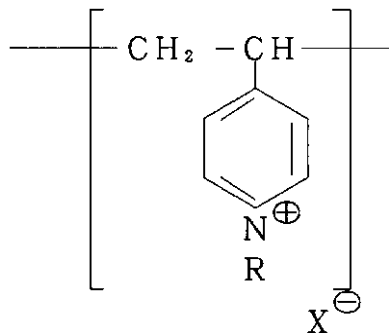
【0026】

(式中、 $R_3$  は1 - 5個好ましくは2個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基である)のOnamer M (Onyx) 即ちヒドロキシアルキル基により末端キャップされたポリジメチルプテニルクロリドを含む。

式

【0027】

【化8】



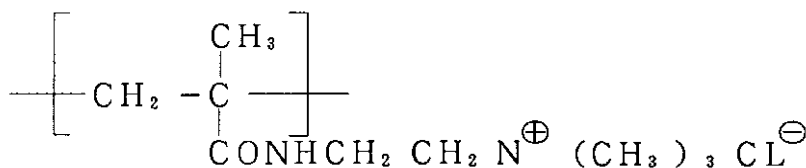
30

【0028】

(式中、 $R$  は1 - 5個の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキルでありそして $X$  はアニオン例えば塩素、臭素、サルフェート又はアルキルサルフェートである)の第四級化ポリビニルピリジン、並びに式

【0029】

【化9】



40

【0030】

のポリメタ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も有用である。

本発明の完全に処方されたローションの粘度は、展開剤と混合しようとするとき、約1 - 約5000 cps、好ましくは1 - 500 cpsである。

ローションは、染料プレカーサーを溶解するのを助けるために有機溶媒を含むことができ

50

る。しかし、本発明の組成物中では、有機溶媒の含量は最低に保たねばならないことが観察された。プレカーサーを溶解するのに必要なより多い溶媒は、反応のために毛中にプレカーサーの拡散を遅らせる効果を有する。従って、ローションの有機溶媒の含量は、0 - 約5重量%であろう。

代表的に有用な溶媒は、3個までの炭素原子を含むアルコール例えばエタノール及びイソプロパノール、ポリヒドロキシアアルコール例えばプロピレン又はヘキシレングリコール並びにそれらの低級アルキルエーテル例えばエトキシエーテルを含む。

毛染組成物にしばしば使用される他の従来の剤は、ローション又は展開剤に使用できる。これらは、例えば、香料、着色剤及びキレート剤を含む。抗酸化剤例えば亜硫酸ナトリウム、エリソルビン酸及びアルコールビン酸も早期の酸化を阻害するために含まれることができる。

本発明で使用される酸化組成物又は展開剤は、水に不溶の1種以上のアニオン性重合体とともに選択された酸化剤を含む酸性の水性組成物である。

本発明の展開剤に使用して好ましい酸化剤は、他の過酸化化物も使用できるが、過酸化水素である。これらは、例えば、過酸化尿素、過酸化メラミン、過硼酸塩及び過炭酸塩例えば過硼酸ナトリウム又は過炭酸ナトリウムを含む。展開剤中の過酸化物の濃度は、約0.5 - 約40重量%、好ましくは0.5 - 30重量%であろう。もし好ましい過酸化水素が使用されるならば、濃度は、約0.5 - 約12重量%、好ましくは3 - 9重量%であろう。

#### 【0031】

本発明の実施の重要な態様は、展開剤に使用されるアニオン性重合体の選択である。それは、過酸化酸化剤に対して安定であり、展開剤に不溶であり、そして展開剤がローションと混合されるとき、アニオン性重合体が可溶であるゲルの形成を助けなければならない。本発明で使用される代表的に有用な重合体は、アクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体例えばAculynの商品名でRohm and Haasから市販されているものである。これらの重合体は、展開剤溶液に不溶であり、そして展開剤がアルカリ性染料ローションに添加されるとき、ゲルを形成する。

現在好ましいアニオン性重合体は、Aculyn 33の商品名でRohm and Haas、Philadelphia、Paから市販されているアルカリ性可溶性重合体である。それは、アクリル酸又はメタクリル酸とそれらの低級アルキルエステルとの共重合体であると考えられる。

展開剤中のアニオン性重合体の濃度は、約0.1 - 約20重量%、好ましくは0.5 - 10重量%である。

展開剤は、又0 - 約0.2重量%の安定剤例えばフェナセチン又はエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を含むことができる。

展開剤の粘度は、ローションとの混合のために製造されるとき、約1 - 約5000 cps、好ましくは1 - 500 cpsである。

ローション及び展開剤の粘度は互いに近いことが望ましいが、必須ではない。もし粘度における差が余りに大きいと、それらは混合するのが困難である。振り混ぜると、薄い溶液はよく攪拌されるか、濃い成分は、攪拌するのがより困難であり、ブレンドの速度は、遅くなる。

#### 【0032】

展開剤のpHは、約2 - 約6、好ましくは2.5 - 4.5である。任意の種々の非毒性の酸又は緩衝剤が、pHを維持するのに使用できる。磷酸は、最も好ましい。

ローション及び展開剤は、毛への適用の直前に混合される。毛では、それらは、滴り又は流去なしに、完全な染色期間中毛の上に留まるに十分なコンシステンシー及びボディーを有する安定なゲルを形成する。一次中間体及びカプラー即ち染料プレカーサーは、酸化剤とともに毛中に急速に拡散する。染料は、毛の繊維の内に形成し、そしてそれらが大きな分子であるので、色の変化が永久的であるように毛中に留まる。用語「永久的」は、染料が通常のシャンプーにより毛から容易に洗い出されないことを意味する。本発明の製品により達成された色は、安定なので、それは認めうる変化なしに約20回のシャンプーに耐

10

20

30

40

50

えることができる。

染色の期間の終に、組成物は、通常の水の濯ぎそしてシャンプーにより毛から洗われる。本発明の組成物は、染色の方法を開始するために、職業人又は個人の何れかの使用者により混合できるキット又はパッケージの形で別々に提供できる。使用者の毛の上で直接混合することにより、ローション及び展開剤を組み合わすことが可能である。もしそれらが毛の上で混合されるならば、先ずローションを加えるのが好ましい。ゲルが形成するに従って、毛への次の適用のために混合容器中でそれらを混合するのが好ましい。

【0033】

本発明により提供されるキットは、これらの容器よりなる。最も好都合な形では、二つの容器があり、一つは、ローションを含み、他は展開剤を含む。特に、固体の酸化剤が使用されるとき、一つが酸化剤を含み他が水中のアニオン性重合体を含む別々の容器に展開剤を包装するのが好都合である。本発明の両方の態様により、第一の容器中の水性組成物の成分は、全て上記の量で、染料プレカーサー、アニオン性及び/又は両性界面活性剤、及びカチオン性重合体を含む。

10

本発明の方法は、染められるべき毛に混合物を適用し、そして所望の色が達成されるまで毛と接触させたままにし、その後組成物を上記のように毛から取り去ることよりなる。

【0034】

【実施例】

以下の限定されない実施例は、説明のためにのみ与えられる。

実施例 1 - 40

20

以下のローション及び展開剤は、別々の成分を混合することにより製造される。これらの5種のローションが任意の2種の展開剤と別々に混合されるとき、10種の異なるゲル化毛染組成物が製造され、毛に適用され、そして指の操作により毛中に十分に配合されるとき、ヒトの毛を染める。

【0035】

【表1】

染料ローション実施例

	1	2	3	4	5	
p-フェニレンジアミン	0.020	1.100		0.100	0.200	
N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p. p. d.サルフェート		0.500			0.100	
p-アミノフェノール			0.350		0.100	
レゾルシノール	0.030	2.000		0.080	0.300	
メチルレゾシノール			0.200			
アミノフェノール		0.400	0.200	0.020	0.200	
1-ナフトール	0.010				0.100	
亜硝酸ナトリウム	0.010				0.100	10
エリソルビン酸	0.200				0.400	
EDTA	0.020		0.010		0.020	
ポリクォーターニウム 22	2.000				2.000	
ポリクォーターニウム 1		4.000				
ポリクォーターニウム 6			5.000			
ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド				4.500	2.000	
ヘキシレングリコール	3.500				3.000	
エトキシジグリコール		3.000		3.000		
プロプレングリコール		2.000	4.000			
ナトリウムラウレスサルフェート	1.000				4.000	
ナトリウムラウリルサルフェート				2.000		
ココアムホプロピオネート			4.000			20
28%アンモニア	7.000			11.000		
モノエタノールアミン		9.000			9.500	
アミノメチルプロパノール			10.000			
乳酸		1.000				
オレイン酸				5.000		
水	86.120	77.000	76.040	74.300	77.800	

展開剤実施例

	1	2	
過酸化水素	6.000	3.000	
Aculyn-33	6.200	6.700	30
ジナトリウムEDTA		0.100	
ノノキシノール-9		0.400	
水	87.800	89.600	

## フロントページの続き

- (72)発明者 エリザベス ヒッチコック  
アメリカ合衆国コネチカット州 06840 ニューキャナン パーク ストリート 232
- (72)発明者 スタンレイ ポール  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 10583 スカースデール グランド プールバード 352

審査官 岩下 直人

- (56)参考文献 特開昭57-198800(JP,A)  
特開昭53-139734(JP,A)  
特開昭58-157713(JP,A)  
特開昭57-070812(JP,A)  
特開昭55-004384(JP,A)  
米国特許第03986825(US,A)  
国際公開第92/001438(WO,A1)  
米国特許第04776855(US,A)  
特開昭62-281811(JP,A)  
特開平7-82123(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
A61K 7/13