

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4370479号  
(P4370479)

(45) 発行日 平成21年11月25日(2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月11日(2009.9.11)

(51) Int.Cl. F 1  
**A 6 1 K 8/49 (2006.01)** A 6 1 K 8/49  
**A 6 1 K 8/33 (2006.01)** A 6 1 K 8/33  
**A 6 1 Q 5/04 (2006.01)** A 6 1 Q 5/04

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-102196 (P2007-102196)	(73) 特許権者	591028980 山栄化学株式会社 東京都北区堀船1丁目31番16号
(22) 出願日	平成19年3月12日(2007.3.12)	(73) 特許権者	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(65) 公開番号	特開2008-150354 (P2008-150354A)	(72) 発明者	高橋 政信 東京都北区堀船1丁目31番16号 山栄化学株式会社内
(43) 公開日	平成20年7月3日(2008.7.3)	(72) 発明者	小池 真寿美 東京都北区堀船1丁目31番16号 山栄化学株式会社内
審査請求日	平成20年4月16日(2008.4.16)	(72) 発明者	田村 裕臣 東京都北区堀船1丁目31番16号 山栄化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-341927 (P2006-341927)		
(32) 優先日	平成18年11月21日(2006.11.21)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸アルキレン希釈液及びパーマネントウェーブ1剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2 -メルカプト - ラクトン(ラクタム) 9 ~ 30 重量%を含有し、パーマネントウェーブ1剤の調製に用いられる炭酸アルキレン希釈液。

【請求項2】

2 -メルカプト - ラクトン(ラクタム)が2 -メルカプト - 4 -ブチロラクトンである請求項1に記載の炭酸アルキレン希釈液。

【請求項3】

炭酸アルキレンが炭酸エチレン及び/又は炭酸プロピレンである請求項1又は2に記載の炭酸アルキレン希釈液。

【請求項4】

請求項1 ~ 3の何れかに記載の炭酸アルキレン希釈液と水性基剤とから調製されるパーマネントウェーブ1剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、専らパーマネントウェーブ1剤の調製に用いられる炭酸アルキレン希釈液、及びそのパーマネントウェーブ1剤に関する。

【背景技術】

【0002】

パーマメントウェーブ剤は一般に、還元性物質を含有する水性1剤と、酸化性物質を含有する2剤とから成る。

水性1剤に含有される還元性物質としては、特許文献1に、環状メルカプト化合物が記載されている。

【0003】

しかしながら、特許文献1には、「環状メルカプト化合物の水溶液中での安定性は充分とはいえ、改善の余地があった。すなわち、この特定の環状メルカプト化合物は、水溶液中では経時的に分解してしまうため、パーマメントウェーブ加工用薬剤が水を含む場合には、薬剤中の環状メルカプト化合物濃度が経時的に減少する上、分解に伴い着色や沈殿などが生じて外観を損ない商品価値を低下させるという問題点がある」ことが記載されている(〔0009〕)。

10

【0004】

そこで、特許文献1では、「環状メルカプト化合物と界面活性剤と水とを含有してなり、乳化した毛髪処理用薬剤(パーマメントウェーブ1剤)」とすることで、「薬剤中の該環状メルカプト化合物の安定性を向上させる」ことが提案されている(〔0011〕)。

【0005】

しかしながら、特許文献1の実施例に拠れば、10日後の2-メルカプト-4-ブチロラク톤の分解率は30%前後に達する場合もあり、未だ十分な保存安定性が得られたとは言えず、大量製造・長期保管に十分に適しているとは言えない。

【0006】

20

従って、パーマメントウェーブ1剤において還元性物質として環状メルカプト化合物を使用するときは、パーマメントウェーブ1剤を用時(毛髪処理剤を使用しようとする直前)に調製する必要性が依然としてある。

【0007】

しかし、環状メルカプト化合物は水に難溶であるため、用時調製が容易でないという問題がある。具体的には、パーマメントウェーブ1剤水溶液を調製するには環状メルカプト化合物を水とホモミキサーで激しく攪拌混合する必要がある(特許文献1、〔0093〕)ため、事実上、用時調製は困難であった。

【0008】

【特許文献1】特開2006-265187号公報。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記事情に鑑み、本願発明は、還元性物質として環状メルカプト化合物である2-メルカプト-ラクトン及び/又は2-メルカプト-ラクタム[以下「2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)」とも言う。]を使用し、且つウェーブ効率及びウェーブ感等に優れたパーマメントウェーブ1剤水溶液を容易に用時調製することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、本願発明者が鋭意、検討した結果、下記本願発明を成すに至った。

40

【0011】

即ち、本願第1発明は、2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)9~30重量%を含有し、パーマメントウェーブ1剤の調製に用いられる炭酸アルキレン希釈液を提供する。

【0012】

本願第2発明は、2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)が2-メルカプト-4-ブチロラクトンである本願第1発明の炭酸アルキレン希釈液を提供する。

本願第3発明は、炭酸アルキレンが炭酸エチレン及び/又は炭酸プロピレンである本願第1発明又は第2発明の炭酸アルキレン希釈液を提供する。

【0013】

50

本願第4発明は、本願第1発明～第3発明の何れかの炭酸アルキレン希釈液と水性基剤とから調製されるパーマネントウェーブ1剤を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本願発明により、還元性物質として2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)を使用し、且つウェーブ効率及びウェーブ感等に優れたパーマネントウェーブ1剤水溶液を容易に用時調製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

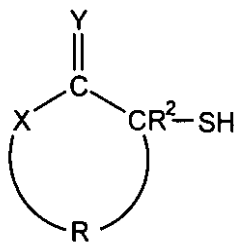
【0015】

以下、本願発明を詳述する。

2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)としては、次式[化-1]にて表される還状メルカプト化合物が挙げられる。

【0016】

【化1】



[化-1]

【0017】

式[化-1]中、Xは-O-、-S-、-NH-、-NR<sup>1</sup>-のいずれかの構造を示す。R<sup>1</sup>はC1～6アルキル基を示す。R<sup>2</sup>はH又はC1～6アルキル基を示す。YはO又はSを示す。Rはメルカプト基を有してもよい二価の有機残基を示す。

【0018】

具体的には、2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)としては、2-メルカプト-4-ブチロラクトン(以下「MBL」とも言う。；別名、2-メルカプト-4-ブタノリド)、2-メルカプト-4-ブチロチオラクトン、2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-エトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、

【0019】

2-メルカプト-4-メチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-4-エチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-5-バレロラクトン、2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-(2-エトキシ)エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、2-メルカプト-6-ヘキサノラクタム等が挙げられ、これらの1種以上使用される。好ましくは、MBLである。

【0020】

炭酸アルキレンにおいて、「アルキレン」としては、C2～C3のものが挙げられる。好ましくは、炭酸アルキレンとしては、炭酸エチレン及び/又は炭酸プロピレンである。

【0021】

炭酸アルキレンが炭酸エチレンと炭酸プロピレンの混合物の場合、混合重量比(炭酸エチレン/炭酸プロピレン)は、90/10～50/50(特に、80/20～60/40)が好ましい。混合重量比が小さ過ぎると2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)希釈液の水溶性が悪くなることもある。逆に大き過ぎると、炭酸アルキレン混合液が常温で結晶化してしまい、2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)の希釈作業時に加熱溶解作業を必要とすることがある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液は、2 - メルカプト - ラクトン (ラクタム) を含有する。具体的には、2 - メルカプト - ラクトン (ラクタム) を炭酸アルキレンにて希釈したものである。

## 【 0 0 2 3 】

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液において、添加剤として、多塩基酸エステル、多価アルコール、非イオン界面活性剤等を配合することができる。添加剤としては、液状物が好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

添加剤において、多塩基酸エステルとしては、具体的には、ジ (カプリル・カプリン酸) プロピレングリコール、トリ (カプリル・カプリン酸) グリセリン、トリ 2 - エチルヘキサン酸グリセリン、クエン酸トリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、テトラ 2 - エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、コハク酸ジ 2 - エチルヘキシル、セバシン酸ジエチル等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 5 】

添加剤において、多価アルコールとしては、具体的には、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、エチレングリコールおよびポリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびポリプロピレングリコール等が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

添加剤において、非イオン界面活性剤としては、具体的には、POEアルキルエーテル、POPアルキルエーテル、POE・POPアルキルエーテル、POE・POPグリコール、POEソルビタン脂肪酸エステル、POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油、POEソルビトールテトラ脂肪酸エステル、アルキルポリグルコシド、N - アルキルジメチルアミンオキシド等が挙げられる。好ましくは、上記「アルキル」が、C4 ~ 18のものである。尚、上記「脂肪酸」としては、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよい。

20

## 【 0 0 2 7 】

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液において、その他の添加剤としては、POPグリセリルエーテル、POPソルビット、POE・POPグリセリルエーテル、安息香酸アルキル (C12 ~ 15)、有機溶剤 (希釈剤) [低級アルコール、芳香族アルコール、N - アルキルピロリドン等]等を配合することができる。

30

## 【 0 0 2 8 】

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液の組成において、2 - メルカプト - ラクトン (ラクタム) は、9 ~ 30 重量% 含有される。

## 【 0 0 2 9 】

2 - メルカプト - ラクトン (ラクタム) が多過ぎると (又は、炭酸アルキレンが少な過ぎると)、例えば後述のパーマネントウェーブ1剤を調製する際、2 - メルカプト - ラクトン (ラクタム) の溶解が遅くなり、混合作業が困難となって、短時間に均質液状物を調製することができないことがある。逆に、2 - メルカプト - ラクトン (ラクタム) が少な過ぎると (又は、炭酸アルキレンが多過ぎると)、ウェーブ効率が低下することがある。

40

## 【 0 0 3 0 】

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液の調製は、例えば必要に応じ加熱下 (好ましくは50以下)、2 - メルカプト - ラクトン (ラクタム) と炭酸アルキレンを、単に手で振盪することで又は通常の攪拌装置にて、均一混合することにより行うことができる。均一混合は、容易且つ迅速に行うことができる。

## 【 0 0 3 1 】

上述のようにして調製される本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液の形態は、均一液状であり、通常は溶液であるが、これに限定されず、粘性液、ジェル状等であってもよい。

## 【 0 0 3 2 】

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液は、一般に、2 - メルカプト - ラクトン (ラクタ

50

△)の分解率(常温、3ヶ月保存)は3%以下である。従って、大量製造・保存が可能である。更に、炭酸アルキレン希釈液は液状物なので、所望量の2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)を容易に分取できる。

【0033】

本願発明に係るパーマメントウェーブ1剤は、炭酸アルキレン希釈液と水性基剤とを混合することにより調製することができる。

【0034】

水性基剤としては、水そのものでもよく、また水と他成分[界面活性剤(カチオン、アニオン、ノニオン、及び両性界面活性剤等)、水溶性高分子、加水分解タンパク液、有機溶剤、酸、アルカリ、塩類、多価アルコール、高級アルコール、エステル、シリコーン、油剤、色素、香料等]を含有するものでもよい。

10

【0035】

更に、水性基剤には、還元性物質(チオグリコール酸および塩類、システイン、アセチルシステイン、システアミン、チオ乳酸、チオグリセリン等)を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。例えば、水性基剤としては、公知のパーマメントウェーブ1剤から還元性物質を除いたものでもよいし、公知のパーマメントウェーブ1剤そのものでもよい。

【0036】

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液の配合量は、例えば水性基剤100重量部に対し、3~35重量部であってよい。炭酸アルキレン希釈液の配合量が、少な過ぎると2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)の配合量が少なくなり、ウェーブ効率が低下することがあり、逆に多過ぎると炭酸アルキレンが過剰になり、ウェーブ効率が低下することがある。

20

【0037】

本願発明に係るパーマメントウェーブ1剤の調製は、単に炭酸アルキレン希釈液と水性基剤とを均一混合することによって行うことができる。

【0038】

均一混合は、単に手で振盪することによっても迅速に行うことができ、従って施術者が容易且つ迅速短時間にて用時調製することができる。更に、2-メルカプト-ラクトン(ラクタム)を高濃度に配合した場合であっても、極めて容易且つ短時間にてパーマメントウェーブ1剤を調製することができる。

30

【0039】

本願発明に係るパーマメントウェーブ1剤の形態は、均一液状であり、通常は水溶液であるが、これに限定されず、乳化液、粘性液、クリーム状、ジェル状等であってもよい。

【0040】

本願発明に係るパーマメントウェーブ1剤はウェーブ効率に優れ、チオグリコール酸換算で2重量%のパーマメントウェーブ1剤として使用した場合、MBL単純水溶液のウェーブ効率が34%であるのに対し、通常40.4~45%を有する。更に、本願発明に係るパーマメントウェーブ1剤にてパーマメント処理した毛髪は、ウェーブ形成にムラがなく、ウェーブ感(リッジ感等)にも極めて優れる。

40

【実施例】

【0041】

以下、本願発明を実施例にて具体的に説明する。

<希釈液の調製>

・実施例2~4及び比較例1~4

表1に示す配合組成に従って、必要に応じ50以下の加熱下、通常の攪拌装置にて攪拌しつつ、MBLを希釈剤に徐々に加え、希釈液(各実施例2~4及び比較例1~4)を調製した。

【0042】

尚、MBLは、特開2006-199692号公報の記載に従い、下記方法により製造

50

した。即ち、70%水酸化ナトリウム(49g、0.6mmol、純正化学株式会社製)をメチルアルコール(500g、純正化学社製、特級)と精製水(蒸留後にイオン交換フィルターを通した水、500g)に溶解した。溶解した液を攪拌しながら氷冷下にて10以下まで冷却した。冷却した溶液に、2-プロモ-4-ブチロラクトン(100g、0.6mol、東京化成株式会社製)を約30分かけて滴下した。滴下完了後の液を10分間攪拌した後に、反応液を減圧下で約半量となるまで濃縮した。濃縮した液に、酢酸エチル(500mL、純正化学社製、特級)を加えて抽出した。得られた水相を酢酸エチル(500mL)で再抽出した。これらの抽出した有機相を合わせて、減圧下に濃縮、蒸留精製することで2-メルカプト-4-ブチロラクトン(23g、bp.94/0.3kPa、収率32%)を得た。

10

【0043】

【表1】

希釈液組成(wt%)	実施例			比較例			
	2	3	4	1	2	3	4
MBL	9.1	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	6.7
炭酸エチレン	残量	残量	-	-	-	-	残量
炭酸プロピレン	-	-	残量	-	-	-	-
エタノール	-	-	-	残量	-	-	-
ベンジルアルコール	-	-	-	-	残量	-	-
N-メチルピロリドン	-	-	-	-	-	残量	-

20

【0044】

&lt; 希釈液の保存安定性試験 &gt;

希釈液(実施例3)をガラス製容器に入れキャップにて封じた後、0、5、室温、40、及び50にて、それぞれ3ヶ月間、保存した。その後、希釈液中のMBL残量をHPLCにて測定した。表2に、MBL残存率を示す。

【0045】

【表2】

表2

保存温度(°C)	0	5	室温	40	50
残存率(%)	97	ほぼ100	97	97	96

30

【0046】

&lt; 2.5wt%MBL含有パーマネントウェーブ1剤の調製 &gt;

・調製例2~4、並びに比較調製例1,3及び4

表3に示す配合組成に従って、攪拌装置(東京理化学機械製攪拌機、「B-100型攪拌機」、タービン羽根、120rpm)にて攪拌しつつ、希釈液(各実施例2~4、並びに比較例1,3及び4)を精製水に加え、MBL2.5wt%含有するパーマネントウェーブ1剤(各調製例2~4、並びに比較調製例1,3及び4)を調製した。

【0047】

・比較調製例2

調製例2と同様にして、均一混合を試みたが、水相と油相(ベンジルアルコール相)とに二相分離し、均一のパーマネントウェーブ1剤を調製することはできなかった。

【0048】

・比較調製例5

希釈液の代わりにMBLそのものを加え、且つ精製水の代わりにPOE(20EO)セチルエーテルを配合した精製水を使用した以外は、調製例2と同様にして、MBL2.5wt%含有パーマネントウェーブ1剤水溶液(比較調製例5)を調製した。

【0049】

・対照

希釈液の代わりにMBLそのものを加えた以外は、調製例2と同様にして、MBL2.

50

5 w t %含有パーマネントウェーブ1剤水溶液（対照）を調製した。

【0050】

<パーマネントウェーブ1剤の調製作業性試験>

パーマネントウェーブ1剤（各調製例2～4、比較調製例1～5、及び対照）の調製において、希釈液若しくはMBLを水性媒体に加え、攪拌混合して、水溶液となるまでに要した時間（溶解時間）を測定して、調製作業の容易性を調べた。表3に、溶解時間（秒）を示す。

【0051】

<ウェーブ効率試験>

各調製例2～4、比較調製例1, 3～5、並びに対照をパーマネントウェーブ1剤とし、4 w t %臭素酸Na水溶液をパーマネントウェーブ2剤として使用した。

【0052】

ウェーブ効率は、キルビー法により評価した。即ち、試験毛束（長さ約10cm）をキルビーの器具に固定し、先ず上記1剤にて塗布処理（30 , 10分間）し、流水にて1分間洗浄した。次いで、上記2剤にて塗布処理（30 , 10分間）し、流水にて1分間洗浄した。その後、キルビーの器具から処理毛を外し、乾燥した。このようにして得られた乾燥毛の採寸を行い、下記ウェーブ効率計算式によりウェーブ効率を算出した。表3に、ウェーブ効率（%）を示す。

【0053】

$$\text{ウェーブ効率}(\%) = 100 - [100 \times (B - A)] \div (C - A)$$

A：キルビー器具の1番目と6番目の棒の間隔（棒の中心点を実測）（mm）。

B：カールした毛髪の6山の長さ（mm）。

C：カールした毛髪を直線に伸ばした時の6山分の長さ（mm）。

【0054】

<ウェーブ感評価試験>

上記にて得られたパーマネントウェーブ処理毛のウェーブ感を目視にて評価を行った。表3に、官能評価結果を示す。

×：ウェーブ感が、対照による処理毛より劣る。

：ウェーブ感が、対照による処理毛とほぼ同等である。

：ウェーブ感が、対照による処理毛より優れる。

：ウェーブ感が、対照による処理毛より極めて優れる。

【0055】

【表3】

パーマネントウェーブ1 剤組成(wt%)	調製例			比較調製例					対照
	2	3	4	1	2	3	4	5	
希釈液	実施例2 27.5	実施例3 9.1	実施例4 9.1	比較例1 9.1	比較例2 9.1	比較例3 9.1	比較例4 37.5	-	-
MBL	-	-	-	-	-	-	-	2.5	2.5
POE(20EO)セチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	5	-
精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価結果									
溶解時間(秒)	24	27	28	24	×	21	19	63	79
ウェーブ効率(%)	40.4	40.4	40.4	33.7	-	31.5	31.5	32.8	33.7
ウェーブ感	◎	◎	◎	△	-	×	×	×	-

【0056】

表2及び3より、以下のことが明らかである。

本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液（実施例3）は、3ヶ月後のMBL分解率が僅か4%以下であり、保存安定性に極めて優れる。

更に、本願発明に係る炭酸アルキレン希釈液より調製したパーマネントウェーブ1剤（調製例2～4）は、調製に際し迅速に均一溶解でき、ウェーブ効率、更にウェーブ感に優れる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 7 】

一方、エタノール希釈液より調製したパーマネントウェーブ 1 剤（比較調製例 1）は、ウェーブ感が劣る。

ベンジルアルコール希釈液より調製したパーマネントウェーブ 1 剤（比較調製例 2）は、均一溶液とすることができない。

## 【 0 0 5 8 】

N - メチルピロリドン希釈液より調製したパーマネントウェーブ 1 剤（比較調製例 3）、並びに M B L 7 重量%未満の希釈液より調製したパーマネントウェーブ 1 剤（比較調製例 4）は、ウェーブ感が極めて劣る。

## 【 0 0 5 9 】

M B L を界面活性剤含有水溶液に直接加えて調製したパーマネントウェーブ 1 剤（比較調製例 5）は、調製に際し均一溶解するのに、本願に係るパーマネントウェーブ 1 剤に比し、2 倍以上も時間がかかり、更にウェーブ感が極めて劣る。

## 【 0 0 6 0 】

M B L を水に直接加えて調製したパーマネントウェーブ 1 剤（対照）は、調製に際し均一溶解するのに、本願に係るパーマネントウェーブ 1 剤に比し、3 倍以上も時間がかかる。

---

フロントページの続き

審査官 高岡 裕美

- (56)参考文献 特開2006-265188(JP,A)  
特開2002-370944(JP,A)  
特開2003-040741(JP,A)  
特開平11-012139(JP,A)  
特開平05-097800(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/00-8/99  
A61Q 1/00-99/00