

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-249111

(P2006-249111A)

(43) 公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/898 (2006.01)	A 6 1 K 8/898	4 C O 8 3
A 6 1 K 8/38 (2006.01)	A 6 1 K 8/38	
A 6 1 Q 5/00 (2006.01)	A 6 1 Q 5/00	
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)	A 6 1 Q 5/10	
A 6 1 Q 5/08 (2006.01)	A 6 1 Q 5/08	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-178680 (P2006-178680)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成18年6月28日 (2006.6.28)		ロレアル
(62) 分割の表示	特願2002-326158 (P2002-326158) の分割		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
原出願日	平成14年11月8日 (2002.11.8)	(74) 代理人	100109726
(31) 優先権主張番号	0114472		弁理士 園田 吉隆
(32) 優先日	平成13年11月8日 (2001.11.8)	(74) 代理人	100101199
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 小林 義敦
		(72) 発明者	フレデリック ルグラン
			フランス国 9 2 4 0 0 クルブヴォア, アヴェニュー デュ シャトー デュ ロ アール 3
		(72) 発明者	ジャン-マリー ミルカン
			フランス国 9 4 1 0 0 サン-モール デ フォース, リュ ガリバルディ 1 4 4
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 特定のアミノシリコンを含有するケラチン繊維をトリートメントするための酸化組成物

(57) 【要約】

【課題】 永続的な成形、染色及び脱色結果の強度及び均一性を損なうことなく、優れたコンディショニング及び残留効果を有すると共に、良好な美容特性を毛髪に付与するヒトのケラチン繊維を処置するための酸化組成物及び処置方法を提供する。

【解決手段】 化粧品的に許容可能な媒体に、少なくとも1種の酸化剤、及びアミノエチルイミノ(C₄-C₈)アルキルアミノシリコンを含有せしめる。該組成物を使用する染色方法、処置方法、脱色方法により課題を解決する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

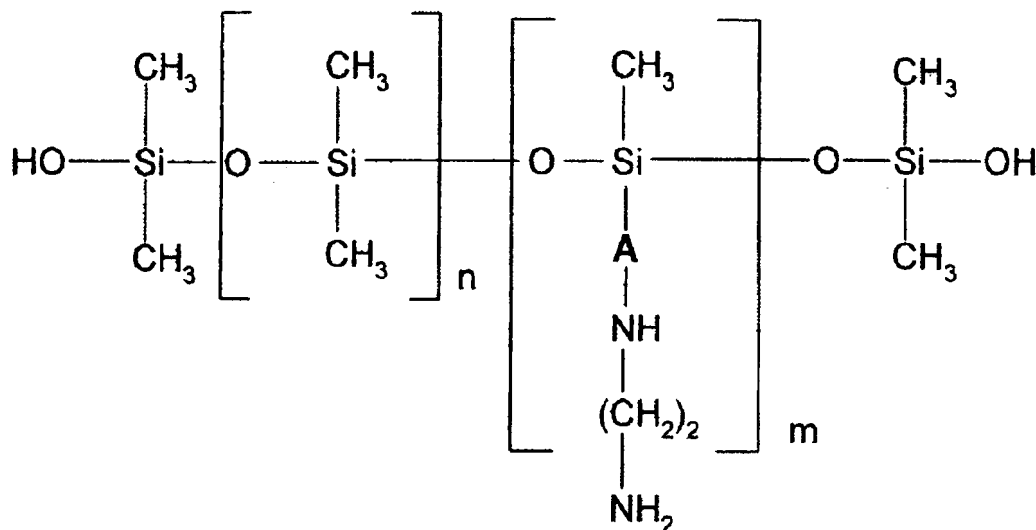
【請求項 1】

化粧品的に許容可能な媒体に：

(i) 少なくとも 1 種の酸化剤、及び

(i i) 次の式 (I)：

【化 1】



10

20

[上式中：

A は直鎖状又は分枝状の $\text{C}_4 - \text{C}_8$ アルキレン基を示し、

m 及び n は、(n + m) の合計が 1 ~ 2000、特に 50 ~ 150 の範囲になる数であり、n は 0 ~ 1999、特に 49 ~ 149 の範囲の数を示し、m は 1 ~ 2000、特に 1 ~ 10 の範囲の数を示す]

のアミノエチルイミノ ($\text{C}_4 - \text{C}_8$) アルキルアミノシリコーンを含有してなることを特徴とする毛髪等のヒトのケラチン繊維を処置するための化粧品用組成物。

【請求項 2】

A が直鎖状又は分枝状の C_4 アルキレン基を示すことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 3】

ポリマーの粘度が 25°C で $25000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ を越えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記粘度が、 25°C で $30000 \sim 200000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、好ましくは 25°C で $30000 \sim 150000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲であることを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

シリコーンが $2000 \sim 1000000$ 、好ましくは $3500 \sim 200000$ の範囲の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

40

【請求項 6】

アミノエチルイミノ ($\text{C}_4 - \text{C}_8$) アルキルアミノシリコーンが、組成物の全重量に対して 0.01 重量% ~ 20 重量% の範囲の量で組成物中に存在していることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、過ホウ酸塩又は過硫酸塩、もしくはそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の

50

組成物。

【請求項 8】

酸化剤に対する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のアミノシリコンの濃度比が、0.001～10、好ましくは0.01～5、さらに好ましくは0.02～1であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

酸化剤の濃度が、組成物の全重量に対して0.1重量%～25重量%の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

化粧品的に許容可能な媒体に少なくとも 1 種の酸化染料を含有する染色用組成物と、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の酸化組成物を使用する、毛髪等のヒトのケラチン繊維酸化染色方法。 10

【請求項 11】

パーマネントウェーブがかかった形態にケラチン繊維を永続的に成形するための、毛髪等のヒトのケラチン繊維の処置方法において、この方法が、次の工程(i)還元組成物を処置するケラチン繊維に適用し、適用前、中又は後に機械的張力かけ、(ii)場合によってはケラチン繊維をすすぎ、(iii)請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の酸化組成物を、すすがれていてもよいケラチン繊維に適用し、(iv)場合によってはケラチン繊維を再度すすぐことを含むことを特徴とする処置方法。

【請求項 12】 20

次の工程：i)請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の酸化組成物をケラチン繊維に適用し、ii)このように処置されたケラチン繊維をすすぐことを含むことを特徴とする、毛髪等のヒトのケラチン繊維の脱色方法。

【請求項 13】

少なくとも 1 種の酸化剤を含有する化粧品用組成物における、ヒトのケラチン繊維の美容状態を改善するための、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の、少なくとも 1 種のアミノエチルイミノ(C4-C8)アルキルアミノシリコンの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】 30

本発明は、特定のアミノエチルイミノ(C₄-C₈)アルキルアミノシリコンを含有する、ヒトのケラチン繊維を処置するための酸化組成物、及び該繊維の染色、永続的な成形又は脱色のための使用に関する。

【背景技術】

【0002】 40

ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を、一又は複数の酸化剤を含有する脱色用組成物で脱色することが知られている。従来から使用されている酸化剤としては、過酸化水素、又は加水分解により過酸化水素を生成可能な化合物、例えば過酸化尿素又は過酸塩類、例えば過ホウ酸塩、過炭酸塩及び過硫酸塩を挙げることができ、過酸化水素及び過硫酸塩が特に好ましい。

前記脱色用組成物は、主として、使用時に水性過酸化水素組成物で希釈される、アンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩、過ホウ酸塩又は過炭酸塩等の過酸化試薬と、アルカリ性化合物(アミン類及びアルカリ性のケイ酸塩)を含有する無水製品(パウダー又はクリーム)の形態をしている。

また、脱色用組成物は、使用時に、過酸化試薬パウダーと、アルカリ性化合物を含有する水性組成物、及び過酸化水素を含有する他の水性組成物とを混合することにより得ることができる。

さらに、脱色用組成物は、使用準備が整った増粘水性過酸化水素組成物の形態をしている。

【0003】 50

本発明の目的において、「使用準備が整った組成物」なる表現は、ケラチン繊維に変更していない形態で適用することを意図した組成物を意味するものと理解され、すなわち該組成物は、使用前に変更していない形態で保管可能であるか、又は2又はそれ以上の組成物と混合して即座に得られるものである。

【0004】

さらに、酸化染料先駆物質、特に、一般に酸化ベース(oxidation bases)として知られているオルト-又はパラ-フェニレンジアミン類、オルト-又はパラ-アミノフェノール類及び複素環化合物を含有する染色用組成物でケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することも知られている。酸化染料先駆物質、すなわち酸化ベースは、酸化物質と組み合わせられて、酸化縮合プロセスにより、着色した化合物及び着色料を生じうる無色か弱く着色した化合物である。 10

また、これらの酸化ベースをカップラー又は調色剤と組み合わせることにより、酸化ベースにより得られる色調を変化させることができることも知られており、このようなものは芳香族のメタ-ジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及びある種の複素環化合物、例えばインドール化合物から特に選択される。

上述した酸化組成物に存在する酸化剤は、ケラチン繊維の酸化染色に従来から使用されている酸化剤から選択され、このようなものとしては、過酸化水素、又は加水分解により過酸化水素を生成可能な化合物、例えば過酸化尿素及び過酸塩類、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩を挙げることができる。過酸化水素が特に好ましい。

【0005】

毛髪の永続的な成形の最も一般的な技術は、第1工程において、適切な還元剤を含む組成物を使用してケラチンの-S-S-ジスルフィド(システイン)結合を切断し(還元工程)、続いてこのようにして処理した頭髪をすすいだ後、第2の段階において、前もって張力(カーラー等)をかけておいた毛髪に酸化組成物(固定工程としても知られている酸化工程)を適用して前記ジスルフィド結合を再構成して、最終的に毛髪に所望の形を与えるものである。しかして、この技術により、毛髪にウェーブをかけることも毛髪をストレートにしたりあるいはそのカールを除いたりすることも等しく可能にする。上述した化学処理により毛髪に付与される新しい形は、一時的成形処理といった単純で標準的な技術とは異なり、非常に長く継続し、特に水あるいはシャンプーでの洗髪作用に耐性を示す。 20

パーマネントウェーブ処理の第1工程に使用される還元組成物は一般に還元剤として、亜硫酸塩類、重亜硫酸塩類、アルキルホスフィン類もしくは好ましくはチオール類を含む。 30

固定工程を行うために必要とされる酸化組成物に関しては、通常、水性過酸化水素水をベースにした組成物が実用的に使用されている。

【0006】

さらに、毛髪の永続的な成形及び上述した染色及び脱色に係る全ての酸化処理は多くの場合攻撃的で、毛髪の美容特性を乏しくする、例えばもつれがほぐれにくく、好ましくない感触があり、粗く、毛髪がだれて垂れたようであり、あるいは毛髪が静電気を帯び、繊維が劣化することが知られている。

【特許文献1】特開平11-193223号公報 40

【特許文献2】特開平11-193224号公報

【特許文献3】特開2001-031537号公報

【特許文献4】特開平11-180837号公報

【特許文献5】特開平04-202120号公報

【特許文献6】特開平09-151120号公報

【特許文献7】特開平05-139941号公報

【特許文献8】特開2001-226217号公報

【発明の開示】

【0007】

この問題に関して多くの研究を行ったところ、本出願人は、ヒトのケラチン繊維を永続 50

的に成形、染色及び脱色する酸化組成物に、以下に記載するアミノエチルイミノ($C_4 - C_8$)アルキルアミノシリコーンを使用することにより、永続的な成形、染色及び脱色結果の強度及び均一性を損なうことなく、以前使用されていた系より優れたコンディショニング及び残留効果を有すると共に、これらの欠点を全て克服できることを見出した。

よって、繊維の状態は改善され、数回のシャンプーの後でも、光沢、もつれのほぐれ易さ及び柔軟感が維持されている。

「繊維の状態の改善」なる表現は、繊維の間隙率又はアルカリ溶解度が低下し、美容特性、特に滑らかさ、柔軟性、及びもつれのほぐれ易さ及びスタイリングの容易性が改善されることを意味する。

この効果は残留し、すなわち長時間持続する。

10

【0008】

間隙率は、エタノール／pH10のバッファー混合物(10／90体積比)に0.25%の2-ニトロ-パラ-フェニレンジアミンが入ったものにおいて、37℃、pH10で2分間固定することによって測定する。

アルカリ溶解度は、65℃で30分間、水酸化ナトリウム1／10規定液の作用下、100mgのケラチン繊維のサンプルの喪失量に相当する。

【0009】

よって、本発明の主題の一つは、化粧品的に許容可能な媒体に：

(i)少なくとも1種の酸化剤、及び

(ii)少なくとも1種のアミノエチルイミノ($C_4 - C_8$)アルキルアミノシリコーン、
を含有せしめてなる、ヒトのケラチン繊維、特に毛髪をトリートメントするための化粧品用組成物にある。

20

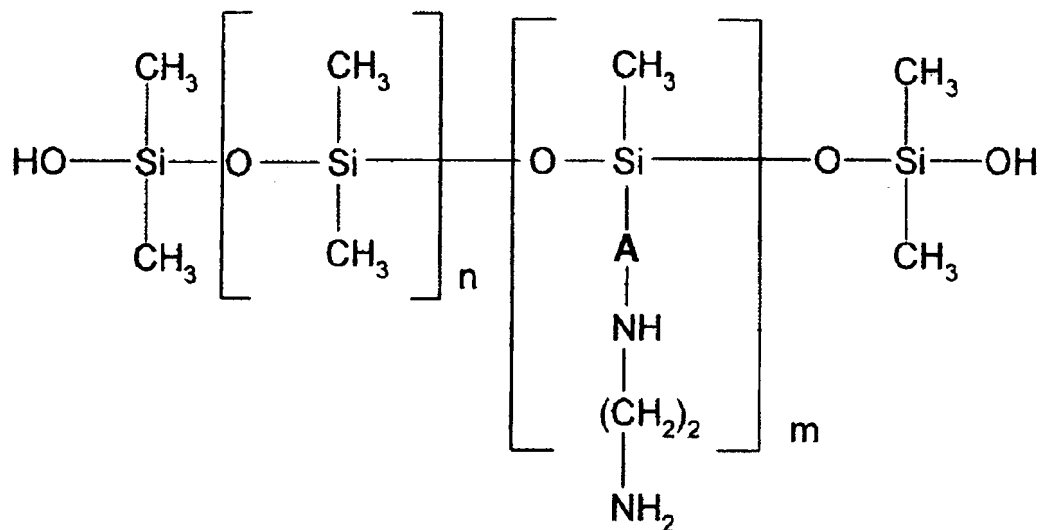
しかしながら、本発明の他の特徴、側面、主題及び利点は、以下の記載及び実施例を読むことにより明らかになるであろう。

【0010】

アミノシリコーン

本発明のアミノシリコーン類は、好ましくは次の式(I)：

【化2】



30

40

[上式中：

Aは直鎖状又は分枝状の $C_4 - C_8$ 、好ましくは C_4 アルキレン基を示し、
m及びnは、(n+m)の合計が、特に1～2000、中でも50～150の範囲になる数であり、nは0～1999、特に49～149の範囲の数を示すことができ、mは1～2000、特に1～10の範囲の数を示すことができる]
のものである。

50

「アルキレン基」なる用語は、二価の飽和した炭化水素ベース基を意味する。

【0011】

ポリマーの粘度は、好ましくは25℃で $25000\text{ mm}^2/\text{s}$ を越える。

好ましくはこの粘度は、25℃で $30000\sim200000\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは25℃で $30000\sim150000\text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲である。

シリコンの粘度は、例えば標準的な「ASTM 445 付表C」に従い測定される。

【0012】

アミノシリコンは、好ましくは $2000\sim1000000$ 、より好ましくは $3500\sim200000$ の範囲の重量平均分子量を有する。

これらのアミノシリコン類の重量平均分子量は、ポリスチレン当量として、室温においてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される。使用するカラムは μ スチラゲル(styragel)カラムである。溶離剤はTHFであり、流速は $1\text{ ml}/\text{分}$ である。THFに0.5重量%のシリコンが入った溶液 $200\text{ }\mu\text{l}$ を注入する。屈折率測定器及びUV測定器により検出する。

10

【0013】

これらのアミノシリコン類を使用する場合、特に有利な一実施態様では、水中油型エマルションの形態でそれらを使用する。水中油型エマルションは一又は複数の界面活性剤を含有してよい。界面活性剤は任意の種類のものであってよいが、好ましくはカチオン性及び／又は非イオン性である。

【0014】

エマルション中のシリコン粒子は、一般的に $3\text{ nm}\sim500\text{ ナノメートル}$ 、好ましくは $5\text{ nm}\sim300\text{ ナノメートル}$ 、特に $10\text{ nm}\sim275\text{ ナノメートル}$ 、さらには $150\sim275\text{ ナノメートル}$ の範囲の平均径を有する。

20

この式に相当するシリコンの例は、ダウ・コーニング社(Dow Corning)のDC 2-8299(登録商標)である。

アミノシリコンは、組成物の全重量に対して0.01重量%～20重量%の範囲の量で酸化組成物に好ましく使用される。より好ましくは、この量は0.1重量%～15重量%、特に0.5重量%～10重量%の範囲である。

【0015】

酸化剤

30

本発明において酸化剤は、過酸化水素、及び加水分解により過酸化水素を生成可能な化合物、又はそれらの混合物からなる群から好ましく選択される。

本発明の組成物の酸化剤は、水性過酸化水素水、過酸化尿素及び過酸塩類、例えば過ホウ酸塩又は過硫酸塩、もしくはそれらの混合物から好ましく選択される。

特に、酸化剤は過酸化水素であり、さらには酸化剤は水性過酸化水素水である。

過酸化水素の濃度は、0.5～40容量、好ましくは2～30容量の範囲であり、加水分解により過酸化水素を生成可能な化合物の濃度は、酸化組成物の全重量に対して0.1重量%～25重量%の範囲である。

【0016】

本発明の酸化組成物は、水性又は無水であってよい。

40

本発明の酸化組成物は好ましくは水性であり、水性の酸化組成物全体のpHは、好ましくは1～13、さらに好ましくは2～12の範囲である。

特に脱色のケースにおいて、酸化組成物は使用時に互いに混合される2つの部分を有する形態をしており、これらの2つの部分の一方がアルカリ化剤を含有しており、固体又は液体の形態をしている。過酸化水素の場合は、混合前のpHは好ましくは7以下である。

【0017】

本発明の水性酸化組成物のpHは、従来からの塩基性化剤、例えばアンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、1,3-プロパンジアミン、アルカリ金属又はアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩、有機カルボナート、例えば炭酸グアニジン、又はアルカリ金属の水酸化物を添加することに

50

より、又は酸性化剤、例えば塩酸、酢酸、乳酸又はホウ酸を添加することにより得る、及び／又は調節してよく、言うまでもないが、これら全ての化合物は単独で又は混合物として使用することができる。

【0018】

酸化組成物は、酸化により毛髪を染色する、毛髪を永続的に成形又は脱色するための酸化組成物に使用されることが知られている添加剤、例えば酸性化剤又は塩基性化剤、防腐剤又は金属イオン封鎖剤を含有してもよい。

酸化剤が水性過酸化水素水である場合、好ましくは、本発明の酸化組成物は水性過酸化水素水用の少なくとも1種の安定剤を含有する。本発明の両親媒性ポリマーと水性過酸化水素水とを組み合わせた組成物においては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のピロリン酸塩、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスズ酸塩、フェナセチン又は酸及びオキシキノリンの塩、例えば硫酸オキシキノリンから選択される少なくとも1種の安定剤を使用することにより、特に有利な結果が得られる。より有利には、場合によっては少なくとも1種のピロリン酸塩と組み合わせ、少なくとも1種のスズ酸塩が使用される。

【0019】

本発明の酸化組成物において、水性過酸化水素水用の安定剤の濃度は、酸化組成物の全重量に対して0.0001重量%～5重量%、好ましくは0.01重量%～2重量%の範囲である。

水性過酸化水素水を有する本発明の酸化組成物において、安定剤に対する過酸化水素の濃度比は、0.05～1000、好ましくは0.1～500、さらに好ましくは1～200の範囲とすることができる。本発明において好ましくは、酸化剤に対する本発明のアミノシリコンの濃度比は0.001～10であり、前記シリコン及び酸化剤の量は、活性物質(水性過酸化水素水における過酸化水素)として表される。より好ましくは、この比は0.01～5、特に0.02～1である。

【0020】

媒体

化粧品的に許容可能な組成物用の媒体は、好ましくは水を含有する水性媒体であり、有利には、特にアルコール、例えばエタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール及びフェニルエチルアルコール、又はグリコール類もしくはグリコールエーテル類、例えばエチレングリコールモノメチル、モノエチル又はモノブチルエーテル、プロピレングリコール又はそのエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、及びジエチレングリコールアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテル又はモノブチルエーテルを含む化粧品的に許容可能な有機溶媒を含み得る。溶媒は、組成物の全重量に対して約0.5重量%～20重量%、好ましくは約2重量%～10重量%の濃度で存在する。

【0021】

成分

本発明の組成物は、レオロジーを調節するための薬剤、例えばセルロース性増粘剤(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等)、グアールガム及びその誘導体(ヒドロキシプロピルグアール等)、微生物由来のガム類(キサントガム、スクレログルカンガム等)、及び合成増粘剤、例えばアクリル酸又はアクリルアミドプロパンスルホン酸をさらに含有してよい。

本発明の好ましい組成物は、例えば、グッドリッチ社(Goodrich)からペムレン(登録商標)(Pemulen)TR1又はTR2、アライド・コロイズ社(Allied Colloids)からサルケア(Salcare)SC90(登録商標)、ローム・アンド・ハース社(Rohm & Haas)からアキュリン(Aculyn)(登録商標)22、28、33、44又は46、及びアクゾ社(Akzo)からエルファコス(Elfacos)(登録商標)T210及びT212の名称で市販されているポリマーから選択される少なくとも1種のイオン性又は非イオン性の結合性ポリマーを、組成物の全重量に対して0.01重量%～10重量%の割合でさらに含有する。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明の他の好ましい組成物は、ヒトのケラチン繊維の染色分野においてよく知られている少なくとも１種のカチオン性又は両性ポリマーを、組成物の全重量に対して０．０１重量％～１０重量％、好ましくは０．０５重量％～５重量％、さらに好ましくは０．１重量％～３重量％の割合でさらに含有する。

【００２３】

カチオン性ポリマー

本発明の目的において、「カチオン性ポリマー」なる表現は、カチオン基及び／又はカチオン基にイオン化され得る基を有する任意のポリマーを示す。

本発明で使用可能なカチオン性ポリマーは、毛髪的美容特性を改善するような、既にそれ自体公知の任意のもの、すなわち特に、欧州特許出願公開第０３３７３５４号、及び仏国特許第２２７０８４６号、同２３８３６６０号、同２５９８６１１号、同２４７０５９６号及び同２５１９８６３号に記載されているものから選択することができる。

10

【００２４】

好ましいカチオン性ポリマーは、主ポリマー鎖の一部を形成するか、又はそこに直接結合した側置換基(side substituent)により担持され得る、第１級、第２級、第３級及び／又は第４級アミン基を有する単位を含有するものから選択される。

使用されるカチオン性ポリマーは、一般的に約５００～ 5×10^6 、好ましくは約 10^3 ～ 3×10^6 の数平均分子量を有する。

【００２５】

カチオン性ポリマーとして、ポリアミン、ポリアミノアミド及びポリ第４級アンモニウム型のポリマーを特に挙げることができる。

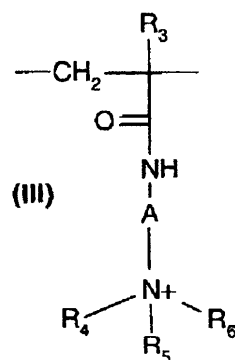
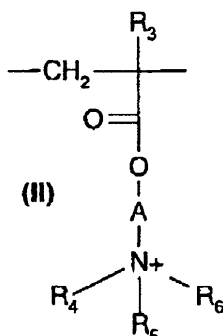
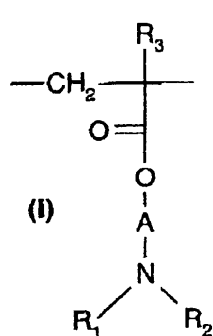
20

これらは公知の生成物である。それらは特に、仏国特許第２５０５３４８号及び同２５４２９９７号に記載されている。前記ポリマーとして次のものを挙げることができる：

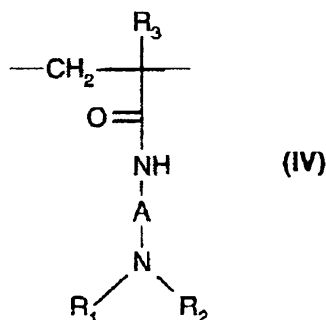
【００２６】

(１)次の式(I)、(II)、(III)又は(IV)：

【化３】



30



40

[上式中：

R₃ は同一でも異なってもよく、水素原子又はCH₃基を示し；

Aは同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状で、１～６、好ましくは２～３の

50

炭素原子を有するアルキル基、又は1～4の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を表し；

R_4 、 R_5 及び R_6 は同一でも異なってもよく、1～18の炭素原子を有するアルキル基又はベンジル基、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基を表し；

R_1 及び R_2 は同一でも異なってもよく、水素又は1～6の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表し；

Xは、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオン、例えばメトスルファートアニオン又はハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物を示す]

の少なくとも1種の単位を有し、アクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミドから誘導されるホモポリマー又はコポリマー。

10

【0027】

またファミリー(1)のポリマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、低級(C_1 - C_4)アルキルで窒素が置換されたメタクリルアミド及びアクリルアミド、アクリル酸又はメタクリル酸又はそれらのエステル類、ビニルラクタム類、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、及びビニルエステル類のファミリーから選択され得るモノマーから誘導される一又は複数の単位をさらに含有し得る。

例えば、これらファミリー(1)のポリマーとしては：

- 硫酸ジメチル又はジメチルハライドで第4級化されたジメチルアミノエチルメタクリラートとアクリルアミドのコポリマー、例えばハーキュレス社(Hercules)からヘルコフロック(Hercofloc)の名称で販売されている製品、

20

- 例えば、欧州特許出願公開第080976号に記載されている、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーで、チバ・ガイギー社(Ciba Geigy)からビナクアット(Bina Quat) P 100の名称で販売されているもの、

- ハーキュレス社からレテン(Reten)の名称で販売されている、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルファートとアクリルアミドのコポリマー、

- 第4級化された又は第4級化されていないビニルピロリドン／ジアルキルアミノアルキルアクリラート又はメタクリラートのコポリマー、例えばISP社から「ガフクアット(Gafquat)」の名称で販売されている製品、例えば、「ガフクアット734」又は「ガフクアット755」、又は「コポリマー845、958及び937」として公知の製品(これらのポリマーは、仏国特許第2077143号及び同2393573号に詳細が記載されている)、

30

- ジメチルアミノエチルメタクリラート／ビニルカプロラクタム／ビニルピロリドンのターポリマー、例えばISP社からガフィックス(Gaffix) VC 713の名称で販売されている製品、

- 特にISP社からスタイルーズ(Styleze) CC 10の名称で特に販売されているビニルピロリドン／メタクリルアミドプロピルジメチルアミンのコポリマー、

- 第4級化されたビニルピロリドン／ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー、例えばISP社から「ガフクアットHS 100」の名称で販売されている製品、を挙げることができる。

40

【0028】

(2) 仏国特許第1492597号に記載されている、第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、特にユニオン・カーバイド・コーポレーション(Union Carbide Corporation)から「JR」(JR 400、JR 125及びJR 30M)又は「LR」(LR 400又はLR 30M)の名称で販売されているポリマー。また、これらのポリマーは、トリメチルアンモニウム基で置換されたエポキシドと反応するヒドロキシエチルセルロースの第4級アンモニウムとして、CTFA辞典に定義されている。

【0029】

(3) カチオン性セルロース誘導体、例えば、水溶性の第4級アンモニウムモノマーがグラフトしたセルロース誘導体又はセルロースのコポリマーで、特に米国特許第413157

50

6号に記載されているもの、例えば、特に、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウムの塩がグラフトした、ヒドロキシメチル-、ヒドロキシエチル-又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアルキルセルロース。

この定義に相当する市販品は、特に、ナショナル・スターチ社(National Starch)から「セルクアット(Celquat)H 1 0 0」及び「セルクアットL 2 0 0」の名称で販売されている製品である。

【0030】

(4)特に、米国特許第3589578号及び同4031307号に記載されているカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を有するグアールガム。例えば、2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩(例えば塩化物)で変性したグアールガムが使用される。

10

このような製品は、特に、メイホール社(Meyhall)から、ジャガー(Jaguar)C 1 3 S、ジャガーC 1 5、ジャガーC 1 7又はジャガーC 1 6 2の商品名で販売されている。

【0031】

(5)酸素、硫黄又は窒素原子、もしくは芳香環又は複素環が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝状鎖を有する二価のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基とピペラジニル単位からなるポリマー、並びにこれらのポリマーの酸化及び／又は第4級化生成物。このようなポリマーは、特に、仏国特許第2162025号及び同2280361号に記載されている。

20

【0032】

(6)特に、酸性化合物とポリアミンとの重縮合により調製された水溶性のポリアミノアミド類；これらのポリアミノアミド類は、エピハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和の二無水物、ビス不飽和誘導体、ビス-ハロヒドリン、ビス-アゼチジニウム、ビス-ハロアシルジアミン、ビス-アルキルハライド、もしくはビス-ハロヒドリン、ビス-アゼチジニウム、ビス-ハロアシルジアミン、ビス-アルキルハライド、エピハロヒドリン、ジエポキシド又はビス不飽和誘導体と反応性である二官能化合物との反応の結果生じたオリゴマーで架橋されていてもよく；架橋剤は、ポリアミノアミドのアミン基当たり0.025～0.35モルの範囲の割合で使用され；これらのポリアミノアミド類はアルキル化されるか、それらが一又は複数の第3級アミン官能基を含む場合には第4級化されてもよい。このようなポリマーは、特に仏国特許第2252840号及び同2368508号に記載されている。

30

【0033】

(7)ポリカルボン酸とポリアルキレンポリアミンを縮合させ、続いて二官能剤でアルキル化して得られるポリアミノアミド誘導体。例えば、アルキル基が1～4の炭素原子を含み、好ましくはメチル、エチル又はプロピルを示す、アジピン酸／ジアルキルアミノヒドロキシアルキルジアルキレントリアミンのポリマーを挙げることができる。このようなポリマーは、特に仏国特許第1583363号に記載されている。

これらの誘導体として、特にサンド社(Sandoz)から「カルタレチン(Cartaretine)F、F 4又はF 8」の名称で販売されている、アジピン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピル／ジエチレントリアミンのポリマーを挙げることができる。

40

【0034】

(8)3～8の炭素原子を有する、飽和した脂肪族のジカルボン酸、及びジグリコール酸から選択されるジカルボン酸と、少なくとも1つの第2級アミン基と、2つの第1級アミン基を有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は、0.8：1～1.4：1であり；そこで得られたポリアミノアミドは、ポリアミノアミドの第2級アミンに対して、0.5：1～1.8：1のモル比のエピクロロヒドリンと反応させる。このようなポリマーは、特に、米国特許第3227615号及び同2961347号に記載されている。

この種のポリマーは、特に、アジピン酸／エポキシプロピル／ジエチレントリアミンの

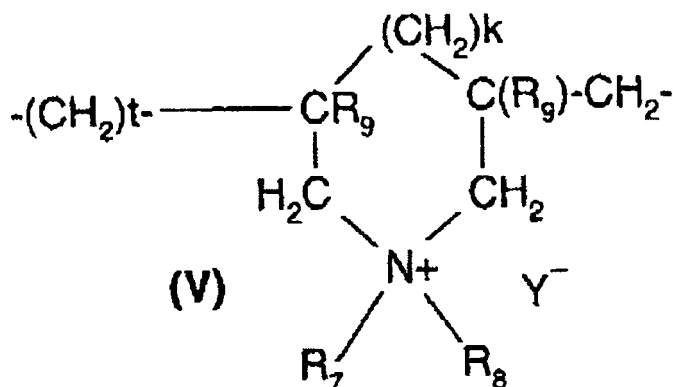
50

コポリマーの場合は、ハーキュレス社から「デルセット (Delsette) 101」又は「PD 170」の名称で、もしくはハーキュレス・インクから「ヘルコセット (Hercosett) 57」の名称で販売されている。

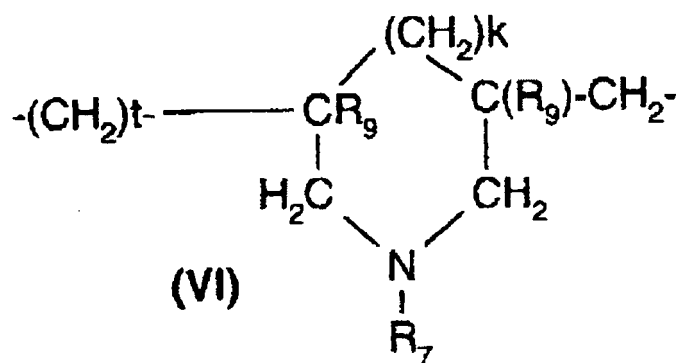
【0035】

(9) ジアルキルジアリルアンモニウム又はアルキルジアリルアミンのシクロポリマー、例えば、次の式(V)又は(VI)：

【化4】



10



20

〔上式中、k及びtは0又は1であり、k+tの合計は1であり；R₉は水素原子又はメチル基を示し；R₇及びR₈は互いに独立して、1～8の炭素原子を有するアルキル基、アルキル基が好ましくは1～5の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、低級C₁-C₄アミドアルキル基を示すか、又はR₇とR₈は、それらが結合している窒素原子と共同して、複素環基、例えばピペリジル又はモルホリニルを示し得るもので；R₇及びR₈は互いに独立して、好ましくは1～4の炭素原子を有するアルキル基を示し；Y⁻は、アニオン、例えば臭化物、塩化物、アセタート、ボラート、シタラート、タータラート、ビスルファート、二亜硫酸塩、スルファート又はホスファートである〕

30

に相当する単位を鎖の主な構成要素として含有するホモポリマー又はコポリマー。これらのポリマーは、特に、仏国特許第2080759号及び追加特許書第2190406号に記載されている。

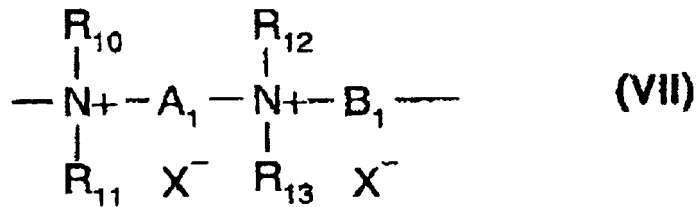
40

上述したポリマーとしては、特にカルゴン社(Calgon)から「メルクアット100」の名称で販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー(及びその低重量平均分子量の相同体)、及び「メルクアット550」の名称で販売されているジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げることができる。

【0036】

(10) 次の式：

【化 5】



{上式中(V I I)中：

10

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は同一でも異なってもよく、1～20の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族基、もしくは低級ヒドロキシアルキル脂肪族基を示すか、又は R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は共同して又は別々に、それらが結合する窒素原子とともに、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有していてもよい複素環を形成するか、又は R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、 R_{14} がアルキレンで、Dが第4級アンモニウム基である、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 基、又はニトリル、エステル、アシル又はアミド基で置換される、直鎖状又は分枝状の C_1-C_6 アルキル基を示し；

A_1 及び B_1 は、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子又は一又は複数の芳香環が主鎖に挿入、又は結合して含有されていてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2～20の炭素原子を有するポリメチレン基を表し、

20

X^- は、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンを示し；

A_1 、 R_{10} 及び R_{12} は、それらが結合する2つの窒素原子とともにピペラジン環を形成可能で； A_1 が直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基を示す場合は、 B_1 はまた $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示すことができ、

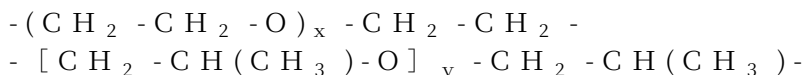
ここで n は1～100、好ましくは1～50であり、

Dは：

30

a) 式： $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ のグリコール残基

[上式中、Zは、直鎖状又は分枝状の炭化水素ベース基、又は次の式：



(上式中、 x 及び y は、定まった一つの重合度を表す1～4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1～4の任意の数を示す)

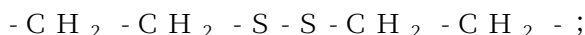
の一つに相当する基を示す]；

b) ビス-第2級ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体；

c) 式： $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ のビス-第1級ジアミン残基

[上式中、Yは、次の式：

40



で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素ベース基を示す]；

d) 式： $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ のウレイレン基；

を示す}

に相当する繰り返し単位を含有する第4級ジアンモニウムポリマー。

好ましくは、 X^- は、アニオン、例えば塩化物又は臭化物である。

【0037】

これらのポリマーは、一般的に1000～100000の数平均分子量を有する。

この種のポリマーは、特に、仏国特許第2320330号、同2270846号、同2316271号、同2336434号及び同2413907号、及び米国特許第2273

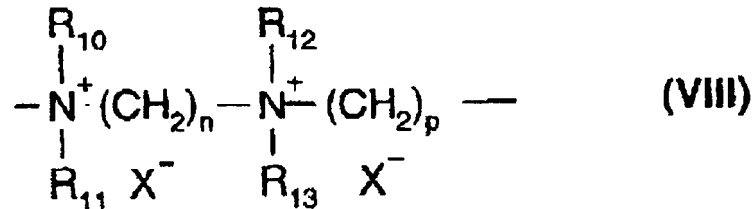
50

780号、同2375853号、同2388614号、同2454547号、同3206462号、同2261002号、同2271378号、同3874870号、同4001432号、同3929990号、同3966904号、同4005193号、同4025617号、同4025627号、同4025653号、同4026945号及び同4027020号に記載されている。

【0038】

特に使用可能なポリマーは、次の式(VIII)：

【化6】



10

[上式中、

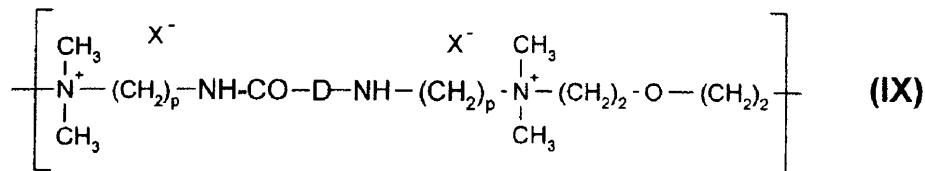
R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は同一でも異なってもよく、約1～4の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基を示し、 n 及び p は約2～20の範囲の整数であり、 X^- は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである]

20

【0039】

(11)次の式(IX)：

【化7】



30

[上式中：

p は約1～6の整数を示し、

D は存在しないか、又は $-(CH_2)_r-CO-$ で、 r が4又は7に等しい数を示す基を表してよく、

X^- はアニオンである]

の繰り返し単位からなるポリ第4級アンモニウムポリマー。

このようなポリマーは、特に米国特許第4157388号、同4702906号及び同4719282号に記載されているプロセスに従い調製することができる。それらは特に欧州特許出願公開第122324号に記載されている。

40

このような製品としては、例えば、ミラノール社(Miranol)から販売されている「ミラポール(Mirapol)A15」、「ミラポールAD1」、「ミラポールAZ1」及び「ミラポール175」を挙げることができる。

【0040】

(12)ビニルピロリドンとビニルイミダゾールの第4級ポリマー、例えば、BASF社からルビクアット(Luviquat)FC905、FC550及びFC370の名称で販売されている製品。

(13)ポリアミン類、例えばCTFA辞書で「ポリエチレングリコール(15)獣脂ポリアミン」の参照名が付されているヘンケル社(Henkel)から販売されているポリクアート(Polyquart)H。

50

【0041】

(14)メタクリロイルオキシ(C₁-C₄)アルキルトリ(C₁-C₄)アルキルアンモニウム塩の架橋したポリマー、例えば、塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルが単独重合、又は塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドとが共重合し、単独重合又は共重合に続いて、オレフィン性不飽和を有する化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得れるポリマー。特に、鉱物性油に50重量%の、アクリルアミド／メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したコポリマー(重量比 20／80)を含有せしめてなる分散液の形態で該ポリマーを使用することもできる。この分散液は、アライド・コロイツ社から「サルケア(登録商標)SC92」の名称で販売されている。また、鉱物性油又は液状エステルに、約50重量%のメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したホモポリマーを含有せしめてなるものを使用することもできる。これらの分散液は、アライド・コロイツ社から「サルケア(登録商標)SC95」及び「サルケア(登録商標)SC96」の名称で販売されている。

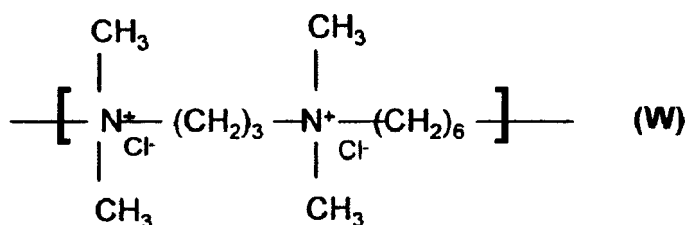
【0042】

本発明で使用可能な他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン類、特にポリエチレンイミン類、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を有するポリマー、ポリアミン類とエピクロロヒドリンの縮合物、第4級ポリウレイレン類及びキチン誘導体である。

【0043】

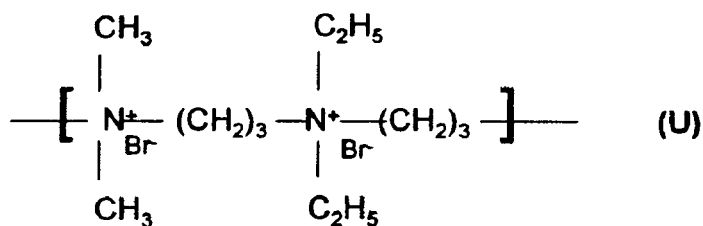
本発明で使用可能な全カチオン性ポリマーのなかでも、好ましくはファミリー(1)、(9)、(10)、(11)及び(14)のポリマー、より好ましくは次の式(W)及び(U)：

【化8】



の繰り返し単位からなるポリマーで、特にゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される重量平均分子量が9500～9900であるもの、

【化9】



特にゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される重量平均分子量が約1200であるものが使用される

本発明の組成物中のカチオン性ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して0.01重量%～10重量%、好ましくは0.05重量%～5重量%、さらに好ましくは0.1重量

%～3重量%の範囲とすることができる。

【0044】

両性ポリマー

本発明において使用可能な両性ポリマーは、ポリマー鎖にランダムに分布する単位K及びMを含むポリマーから選択され、そのKは少なくとも1つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導された単位を表し、Mは一又は複数のカルボキシル基又はスルホン基を含む酸性モノマーから誘導された単位を表すか、あるいはK及びMが、双性イオン性のカルボキシベタイン又はスルホベタインモノマーから誘導される基を示してもよく；

またK及びMが、第1級、第2級、第3級又は第4級アミン基を有し、少なくとも1つのアミン基が、炭化水素ベース基を介してカルボキシル基又はスルホン基を担うカチオン性ポリマー鎖を示すことができ、あるいはさらに、K及びMが、 α, β -ジカルボン酸エチレン単位を含むポリマー鎖の一部をなし、そのカルボキシル基の1つが一又は複数の第1級又は第2級アミノ基を有するポリアミンと反応させられたものである。

10

【0045】

上述した定義に相当する特に好ましい両性ポリマーは次のポリマーから選択される：

(1)特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 α -クロロアクリル酸等の、カルボキシル基を担持するビニル化合物から誘導されるモノマー、及び特にジアルキルアミノアルキルメタクリレート及びアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及びアクリルアミド等の、少なくとも1つの塩基性原子を含む置換されたビニル化合物から誘導される塩基性モノマーの共重合により得られるポリマー。このような化合物は米国特許第3836537号に記載されている。

20

またヘンケル社からポリクアート(Polyquart)KE3033の名称で販売されているアクリル酸ナトリウム／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のコポリマーを挙げることができる。

また、ビニル化合物は、ジアルキルジアルイルアンモニウム塩、例えばジメチルジアルイルアンモニウムクロリドであってもよい。アクリル酸とこのモノマーとのコポリマーは、カルゴン社(Calgon)からメルクアット(Merquat)280、メルクアット295及びメルクアットPlus3330の名称で販売されている。

【0046】

(2)次の：

30

a)窒素原子上をアルキル基で置換されたアクリルアミド及びメタクリルアミドから選択される少なくとも1種のモノマー、

b)一又は複数の反応性カルボキシル基を含む少なくとも1つの酸性コモノマー、及び

c)第1級、第2級、第3級及び第4級アミン置換基を有するアクリル酸及びメタクリル酸のエステル、及びジメチルアミノエチルメタクリラートを硫酸ジメチル又は硫酸ジエチルで第4級化した生成物等の、少なくとも1つの塩基性コモノマー、から誘導された単位を含むポリマー。

【0047】

本発明において、さらにとりわけ好ましいN置換アクリルアミド又はメタクリルアミドは、アルキル基が2～12の炭素原子を有する群、特にN-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド及びそれらに対応するメタクリルアミドである。

40

酸性コモノマーは、特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸、及びマレイン酸又はフマル酸又は無水物の1～4の炭素原子を有するアルキルモノエステル類から選択される。

好ましい塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル及びN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

コポリマーのCTFA(第4版、1991)名がオクチルアクリルアミド／アクリレート

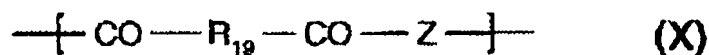
50

／ブチルアミノエチルメタクリラートのコポリマー、例えばナショナル・スターチからアンフォマー (Amphomer) 又はロボクリル (Lovocryl) 47 の名称で販売されている製品が特に使用される。

【0048】

(3) 次の一般式：

【化10】



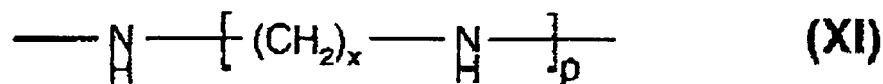
10

{上式中、 R_{19} は、飽和したジカルボン酸、エチレン性二重結合を有するモノ-又はジカルボン脂肪族酸、これらの酸と1～6の炭素原子を有する低級アルカノールとのエステルから誘導される二価の基、もしくは、ビス(プライマリ)、又はビス(セカンダリ)アミンに、上記酸の任意の一つを添加することにより誘導される基を表し、Zは、ビス(プライマリ)、モノ-又はビス(セカンダリ)ポリアルキレン-ポリアミンの基を示し、好ましくは、

a) 60～100モル%の割合で、次の式：

20

【化11】



30

[上式中、 $x = 2$ 及び $p = 2$ 又は 3 であるか、又は $x = 3$ 及び $p = 2$ である] で表される基(この基はジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン又はジプロピレントリアミンから誘導される)；

b) 0～40モル%の割合で、上述した基(XI)において、 $x = 2$ 及び $p = 1$ であり、エチレンジアミンから誘導される基、又は次の式：

【化12】



40

で表されるピペラジンから誘導される基；

c) 0～20モル%の割合で、ヘキサメチレンジアミンから誘導される $\text{---NH---}(\text{CH}_2)_6\text{---NH---}$ 基を表す}

のポリアミノアミドから部分的又は全体的に誘導される、架橋し、またアルキル化したポリアミノアミドで、これらのポリアミノアミンは、ポリアミノアミドのアミン基当たり0.025～0.35モルの架橋剤が使用されて、エピハロヒドリン、ジエポキシド、二無

50

水物及びビス不飽和誘導体から選択される二官能性架橋剤を添加することにより架橋され、アクリル酸、クロロ酢酸、又はアルカン-スルトン、又はそれらの塩類の作用により、アルキル化される。

【0049】

飽和カルボン酸は、好ましくはアジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、及び2,4,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、そして例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸のようにエチレン性二重結合を有する酸など、6～10の炭素原子を有する酸から選択される。

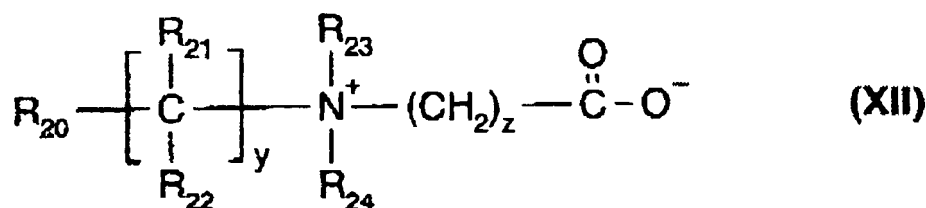
アルキル化に使用されるアルカンスルトンは、好ましくはプロパンスルトン又はブタンスルトンであり、アルキル化剤の塩は好ましくはナトリウム塩又はカリウム塩である。

10

【0050】

(4)次の式：

【化13】



20

[上式中、 R_{20} は、重合性不飽和基、例えば、アクリラート、メタクリラート、アクリルアミド又はメタクリルアミド基を示し、 y 及び z は1～3の整数を表し、 R_{21} 及び R_{22} は、水素原子、メチル、エチル又はプロピルを表し、 R_{23} 及び R_{24} は、水素原子、又は R_{23} 及び R_{24} の炭素原子の合計が10を越えないアルキル基を表す]の双性イオン性単位を有するポリマー。

このような単位を含むポリマーは、ジメチルもしくはジエチルアミノエチルアクリラート又はメタクリラート、又はアクリル酸アルキルもしくはメタクリル酸アルキル、アルキルアミド又はメタクリルアミド又は酢酸ビニルのような非双性イオン性モノマーから誘導される単位を含むことも可能である。

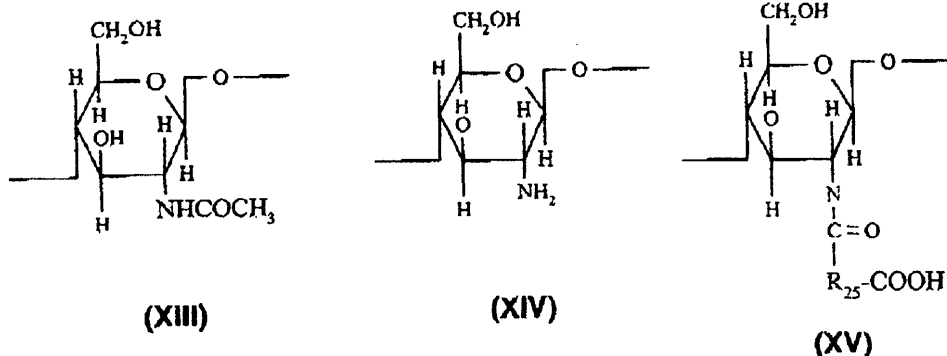
30

例として、サンド社のダイアフォーマー(Diaformer)Z301という名称で販売されている製品のような、メタクリル酸メチル/ジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリル酸メチルのコポリマーを挙げることができる。

【0051】

(5)次の式(XIII)、(XIV)及び(XV)：

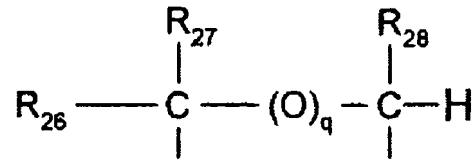
【化14】



40

{上式中、単位(X I I I)は0～30%の割合、単位(X I V)は5～50%の割合、及び単位(X V)は30～90%の割合で存在し、単位(X V)においてR₂₅は次の式：

【化15】



10

[上式中、qは0又は1を示し、
q=0である場合は、R₂₆、R₂₇及びR₂₈は同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、一又は複数の窒素原子が挿入されていてもよく、及び／又は一又は複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン基で置換されていてもよい、ジアルキルアミン残基又はモノアルキルアミン残基、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、アルキル基がアミノ残基を担持しているアルキルチオ残基を表し、この場合、R₂₆、R₂₇及びR₂₈基の少なくとも1つは水素原子であり；

又はq=1である場合は、R₂₆、R₂₇及びR₂₈は、それぞれ、水素原子、並びにこれらの化合物と酸又は塩基とにより形成される塩を表す]

の基を示すと理解される}

20

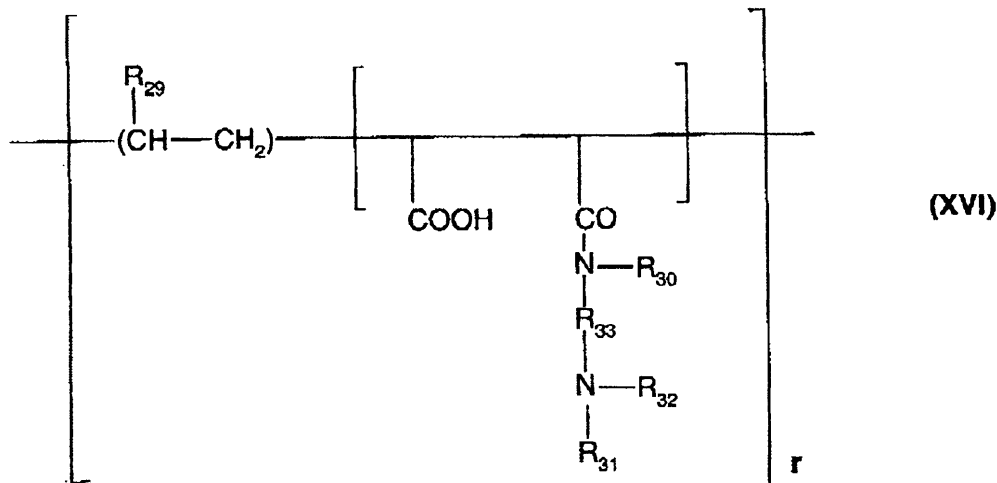
に相当するモノマー単位を有するキトサンから誘導されるポリマー。

【0052】

(6)キトサンのN-カルボキシアルキル化によって誘導されるポリマー、例えばジャン・デッカー社(Jan Dekker)から「エバルサン(Evalsan)」の名称で販売されているN-カルボキシメチルキトサン又はN-カルボキシブチルキトサン。

(7)例えば仏国特許第1400366号に記載され、一般式(X I)：

【化16】



30

40

[上式中、R₂₉は、水素原子、CH₃O、CH₃CH₂O又はフェニル基を表し、R₃₀は、水素、又はメチル又はエチルのような低級アルキル基を示し、R₃₁は、水素、又はメチル又はエチルのような低級アルキル基を示し、R₃₂は、メチル又はエチルのような低級アルキル基、又は次の式：-R₃₃-N(R₃₁)₂に相当する基を示し、ここでR₃₃は、-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-又は-CH₂-CH(CH₃)-基を表し、R₃₁は上述の意味を持ち、さらに6までの炭素原子を有するこれらの基の上位同族体も表し、

rは分子量を500～6000000、好ましくは1000～1000000にするもの

50

である]

に相当するポリマー。

【0053】

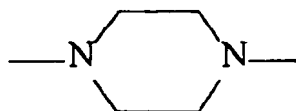
(8) 次のものから選択される -D-X-D-X- タイプの両性ポリマー：

a) クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムを、次の式：



[上式中、Dは、

【化17】



10

なる基を表し：

Xは、記号E又はE'を表し、E又はE'は同一でも異なってもよく、主鎖に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状鎖を有するアルキレン基である二価の基を表し、それは、未置換であるか又はヒドロキシル基で置換され、又はさらに酸素、窒素及び硫黄原子、1ないし3の芳香環及び／又は複素環を含むことが可能であり；酸素、窒素及び硫黄原子は、エーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン又はアルケニルアミン基、ヒドロキシル、ベンジルアミン、アミノキシド、第4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル及び／又はウレタン基の形で存在する]

20

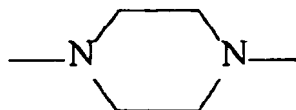
の少なくとも1つの単位を含む化合物に作用させて得られるポリマー。

b) 次の式：



[上式中、Dは、

【化18】



30

なる基を表し：

Xは、記号E又はE'を表し、少なくとも1回はE'；Eは上述と同じ意味を持ち、E'は、主鎖に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状鎖を有するアルキレン基である二価の基であり、そしてそれは、未置換であるか又は一又は複数のヒドロキシル基で置換され、そして一又は複数の窒素原子を含み、窒素原子は、場合によっては酸素原子が挿入され、一又は複数のカルボキシル基又は一又は複数のヒドロキシル基の含有が不可欠であり、クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応でベタイン化されるアルキル鎖で置換される]

40

のポリマー。

【0054】

(9) N,N-ジアルキルアミノアルキルアミン、例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアミンで半アミド化するか、又はN,N-ジアルカノールアミンで半エステル化することにより

50

部分的に変性された、(C₁-C₅)アルキルビニルエーテル／無水マレイン酸のコポリマー。また、これらのコポリマーは、例えばビニルカプロラクタムのような他のビニルモノマーを含有してもよい。

【0055】

本発明における特に好ましい両性ポリマーは、(1)ファミリーのものである。

本発明における両性ポリマー(類)は、組成物の全重量に対して0.01重量%～10重量%、好ましくは0.05重量%～5重量%、さらに好ましくは0.1重量%～3重量%である。

【0056】

本発明の組成物は、好ましくは一又は複数の界面活性剤を含有する。

界面活性剤(類)は、差別するものではないが、アニオン性、両性、非イオン性、双性イオン性及びカチオン性界面活性剤から、単独で又は混合物として選択することができる。

本発明の実施に適した界面活性剤は、特に以下のものである：

(i)アニオン性界面活性剤(類)：

本発明において、単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面活性剤の例として、特に(非限定的列举)、次の化合物：アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、アルキルアリールポリエーテルスルファート類、モノグリセリドスルファート類；アルキルスルホナート類、アルキルホスファート類、アルキルアミドスルホナート類、アルキルアリールスルホナート類、 α -オレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類；(C₆-C₂₄)アルキルスルホスクシナート類、(C₆-C₂₄)アルキルエーテルスルホスクシナート類、(C₆-C₂₄)アルキルアミドスルホスクシナート類；(C₆-C₂₄)アルキルスルホアセタート類；(C₆-C₂₄)アシルサルコシナート類；及び(C₆-C₂₄)アシルグルタマートの塩類(特にアルカリ金属の塩、中でもナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩又はマグネシウム塩)を挙げることができる。また(C₆-C₂₄)アルキルポリグリコシドのカルボン酸エステル類、例えばアルキルグルコシドシトラート類、アルキルポリグリコシドタートラート類及びアルキルポリグリコシドスルホスクシナート類、アルキルスルホスクシナマート類；アシルイセチオナート類及びN-アシルタウラート類で；これら全ての種々の化合物のアルキル又はアシル基は、好ましくは12～20の炭素原子を有し、アリール基は、好ましくはフェニル又はベンジル基を示すものを使用することができる。また、使用可能なアニオン性界面活性剤として、脂肪酸塩、例えば、オレイン酸、リシノレイン酸、パルミチン酸及びステアリン酸の塩、ヤシ油酸又は水素化ヤシ油酸；アシル基が8～20の炭素原子を有するアシルラクチラート類を挙げることができる。さらに、アルキル-D-ガラクトシドウロン酸及びそれらの塩、ポリオキシアルキレン化(C₆-C₂₄)アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化(C₆-C₂₄)アルキルアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化(C₆-C₂₄)アルキルアミドエーテルカルボン酸及びそれらの塩類、特に2～50のアルキレンオキシド基、特にエチレンオキシド基を有するもの、及びそれらの混合物を使用することもできる。

【0057】

(ii)非イオン性界面活性剤(類)：

非イオン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物〔これに関して、特に、ブラッキー・アンド・サン社(グラスゴー及びロンドン)から出版されているエム・アール・ポーター(M.R. Porter)の「界面活性剤のハンドブック(Handbook of Surfactants)」(1991年、116-178頁)を参照〕であり、本発明においてその性質は重要な要因ではない。しかして、それらは、特に(非限定的列举)、例えば8～18の炭素原子を有する脂肪鎖を有するポリエトキシ化又はポリプロポキシ化されたアルキルフェノール類、 α -ジオール類又はアルコール類から選択可能で、特に、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数を2～50の範囲とすることができる。また、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのコポリマー、脂肪アルコールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの縮合物；好ましくは2～30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミド類、

10

20

30

40

50

平均 1 ～ 5、特に 1.5 ～ 4 のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪アミド類；好ましくは 2 ～ 30 モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミン類；2 ～ 30 モルのエチレンオキシドを有するオキシエチレン化されたソルビタンの脂肪酸エステル類；スクロースの脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル類、アルキルポリグリコシド類、N-アルキルグルカミン誘導体、アミノオキシド類、例えば (C₁₀ - C₁₄) アルキルアミノオキシド類又は N-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド類を挙げることができる。

【0058】

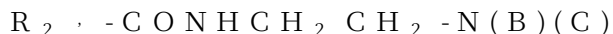
(i i i) 両性又は双性イオン性界面活性剤 (類)：

本発明において両性又は双性イオン性界面活性剤の性質はあまり重要な要因ではなく、特に (非限定的列举)、脂肪族基が 8 ～ 18 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の鎖であり、少なくとも 1 つの水溶性のアニオン性基 (例えば、カルボキシラート、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート) を含有する、脂肪族の第 2 級又は第 3 級アミンの誘導体であってよく；さらに、(C₈ - C₂₀) アルキルベタイン類、スルホベタイン類、(C₈ - C₂₀) アルキルアミド (C₁ - C₆) アルキルベタイン類又は (C₈ - C₂₀) アルキルアミド (C₁ - C₆) アルキルスルホベタイン類を挙げることができる。

アミン誘導体としては、次の式：



[上式中：R₂ は、加水分解されたヤシ油中に存在する酸 R₂ - COOH のアルキル基、ヘプチル、ノニル又はウンデシル基を示し、R₃ は β-ヒドロキシエチル基を示し、R₄ はカルボキシメチル基を示す]；及び



[上式中、B は -CH₂CH₂OX' を示し、C は z = 1 又は 2 である -(CH₂)_z-Y' を示し、X' は、-CH₂CH₂-COOH 基又は水素原子を示し、

Y' は、-COOH 又は -CH₂-CHOH-SO₃H 基を示し、

R₂ は、ヤシ油又は加水分解された亜麻仁油中に存在する酸 R₉ - COOH のアルキル基、アルキル基、特に C₇、C₉、C₁₁ 又は C₁₃ アルキル基、C₁₇ アルキル基及びそのイソ形、不飽和 C₁₇ 基を示す]；

の構造の、アンホカルボキシグリシナート類及びアンホカルボキシプロピオナート類の名称で C T F A 辞書、第 3 版、1982 に分類され、米国特許第 2 5 2 8 3 7 8 号及び同 2 7 8 1 3 5 4 号に記載され、ミラノールの名称で販売されている製品を挙げることができる。

【0059】

これらの化合物は、ココアンホ二酢酸二ナトリウム (Disodium Cocoamphodiacetate)、ラウロアンホ二酢酸二ナトリウム (Disodium Lauroamphodiacetate)、カプリルアンホ二酢酸二ナトリウム (Disodium Caprylamphodiacetate)、カプリロアンホ二酢酸二ナトリウム (Disodium Capryloamphodiacetate)、ココアンホ二プロピオン酸二ナトリウム (Disodium Cocoamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸二ナトリウム (Disodium Lauroamphodipropionate)、カプリルアンホ二プロピオン酸二ナトリウム (Disodium Caprylamphodipropionate)、カプリルアンホ二プロピオン酸二ナトリウム (Disodium Caprylamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸及びココアンホ二プロピオン酸の名称で、C T F A 辞典、第 5 版、1993 に分類されている。

例えば、ローディア・シミー社 (Rhodia Chimie) からミラノール (登録商標) C 2 M 濃縮物の商品名で販売されているココアンホジアセタートを挙げることができる。

【0060】

(i v) カチオン性界面活性剤：

カチオン性界面活性剤として、特に (非限定的列举)：ポリオキシアルキレン化されていてもよい、第 1 級、第 2 級又は第 3 級脂肪アミンの塩；第 4 級アンモニウム塩、例えばテトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム又はアルキルピリジニウムクロリド又はブロミド；イミダゾリン誘導体；又はカチオン性のアミノオ

10

20

30

40

50

キシド類を挙げることができる。

本発明の組成物に存在する界面活性剤の量は、組成物の全重量に対して0.01%～40%、好ましくは0.5%～30%の範囲とすることができる。

【0061】

言うまでもなく、当業者であれば、本発明の酸化組成物に固有の有利な特性が、考慮される添加により悪影響を受けないか、実質的に受けないように留意して、上述した任意の付加的な化合物(類)を選択するであろう。

【0062】

本発明の他の主題は、化粧品的に許容可能な媒体に少なくとも1種の酸化染料を含有する染色用組成物と上述した酸化組成物を使用する、ヒトのケラチン繊維、特に毛髪を酸化染色する方法にある。 10

この方法に依れば、上述した少なくとも1種の染色用組成物をケラチン繊維に適用し、中間のすすぎをする又はすすぎをすることなく、同時に又は逐次適用される本発明の酸化組成物を使用することにより、酸性、中性又はアルカリ性のpHで発色させる。

本発明の染色方法の特に好ましい一実施態様においては、上述した染色用組成物は、使用時に本発明の酸化組成物と混合される。ついで、得られた混合物をケラチン繊維に適用し、約3～50分、好ましくは約5～30分間放置して作用させ、繊維をすすいで、シャンプーで洗髪し、再度すすいで乾燥させる。

【0063】

本発明の他の主題は、酸化組成物として、上述した組成物を使用する、ヒトのケラチン繊維、特に毛髪を永続的に成形する方法にある。 20

この方法の第1工程は、還元組成物を毛髪に適用することからなる。この適用は毛髪の束毎に、もしくは全体的に行われる。

還元組成物は、特にチオグリコール酸、システイン、システアミン、チオグリコール酸グリセリル、チオ乳酸、チオ乳酸又はチオグリコール酸の塩類から選択される少なくとも1種の還元剤を含有する。

【0064】

毛髪を所望の最終形状に対応する形状(例えば、カール状)にして張力をかける通常の工程は、任意の手段、特に、ローラー、カーラー等のような毛髪に張力をかけるそれ自体公知で適切な機械的手段により、実施することができる。 30

外的な手段を用いなくて、単に指で毛髪の形を整えてもよい。

次の任意のすすぎ工程の前に、還元組成物が適用された頭髪は、通常は、数分、一般には5分～1時間、好ましくは10～30分放置し、還元剤が毛髪に正しく作用するのに十分な時間を付与しなければならない。この待ち段階は、好ましくは毛髪をフード内に保護しながら、好ましくは35℃ないし45℃の範囲の温度で行なわれる。

本方法の任意の第2の段階(工程(ii))では、還元組成物を含浸させた毛髪を、ついで、水性組成物で十分にすすぐ。

次に、第3の段階(工程(iii))においては、毛髪に付与した新しい形を固定するために、このようにすすいだ毛髪に本発明の酸化組成物を適用する。

還元組成物の適用の場合におけるように、酸化組成物が適用された頭髪を、通常は、数分、一般には3～30分、好ましくは5～15分の間放置するか、待ち段階を設ける。 40

外的手段により毛髪に張力がかけられているならば、これらの手段(ローラー、カーラー等)を固定段階の前もしくは後で毛髪から取除いてもよい。

最後に、また任意である本発明に係る方法の最終段階(工程(iv))において、酸化組成物が含浸させられた毛髪を、一般には水で十分に洗い流す。

柔らかくほぐれやすい頭髪が最終的に得られる。この毛髪はウェーブがかかっている。

【0065】

本発明の酸化組成物は、ヒトのケラチン繊維、特に毛髪の脱色方法においても使用することができる。

本発明の脱色方法は、本発明の酸化組成物をケラチン繊維に適用する工程を含み、この 50

組成物は、即座に混合した後に、アルカリ性媒体に水性過酸化水素水を好ましくは含有する。従来通り、本発明の脱色方法の第2の工程はケラチン繊維をすすぐ工程である。

【実施例】

【0066】

次の実施例により本発明を例証するが、これに限定されるものではない。

実施例1：

以下の使用準備が整った水性脱色用組成物を調製した(量は活性物質のグラムとして表した)：

【表1】

200容量の過酸化水素	12
安定剤	適量
本発明のシリコーン：ダウコーニング社のDC2-8299®	2
pH剤	pH4.7にする量
水	計100にする量

10

上述した脱色用組成物をナチュラルな毛髪に適用し、フード下で45分間放置し、ついで水で十分にすすいだ。頭髮は均一に薄化し、柔軟で明るく光沢があり、もつれもほぐれ易かった。

20

【0067】

実施例2：

永続的な成型用組成物：

以下の還元組成物を調製した(量は活性物質のグラムとして表した)：

【表2】

チオグリコール酸	9.2
アルギニン	15
20%のNH ₃ を含むアンモニア水	1.86
炭酸アンモニウム	4.5
ココイルアミドプロピルベタイン／グリセリルモノラウレート(25／5)の30%水溶液	1.3
ペプタイザー	0.8
イソステアリルアルコール(ゴールドシュミット社市販のテゴ・アルカノール(Tego Alkanol)66)	12
金属イオン封鎖剤	0.4
香料	0.4
脱塩水	計100にする量

30

この還元組成物を、直径9mmのカーラーで予め巻いておいた湿った毛髪の束に適用した。

40

組成物を放置して10分間作用させ、毛髪の束を水で十分にすすいだ。

【0068】

ついで、次の酸化組成物を適用した：

酸化組成物：(量は活性物質のグラムとして表した)：

- ー 本発明のシリコーン：ダウ・コーニング社の
DC2-8299(登録商標) 2
- ー 水性過酸化水素水 8容量
- ー ピロリン酸四ナトリウム(0.02g)とスズ

50

酸ナトリウム (0.04 g)

— 金属イオン封鎖剤：五酢酸五ナトリウム

0.06

— 脱塩水

全体を100にする量

組成物を放置して10分間作用させ、毛髪のを水で十分にすすいだ。ついで毛髪からローラーを取り外し、乾燥させた。

毛髪にはウェーブがかかり、非常に良好な美容状態であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 Q 5/04 (2006.01)	A 6 1 Q 5/04	
A 6 1 K 8/30 (2006.01)	A 6 1 K 8/30	

Fターム(参考) 4C083 AB212 AB282 AB312 AB411 AB412 AC092 AC232 AC422 AC582 AC712
AC772 AD161 AD162 BB24 BB53 CC34 CC35 CC36 EE25 EE26
EE27