

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4472328号
(P4472328)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int.Cl.	F 1	
A 6 1 K 8/46	(2006.01)	A 6 1 K 8/46
A 6 1 K 8/34	(2006.01)	A 6 1 K 8/34
A 6 1 K 8/73	(2006.01)	A 6 1 K 8/73
A 6 1 K 8/85	(2006.01)	A 6 1 K 8/85
A 6 1 K 8/86	(2006.01)	A 6 1 K 8/86

請求項の数 7 外国語出願 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-436316 (P2003-436316)	(73) 特許権者	391023932
(22) 出願日	平成15年12月5日(2003.12.5)		ロリアル
(65) 公開番号	特開2005-170916 (P2005-170916A)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(43) 公開日	平成17年6月30日(2005.6.30)	(74) 代理人	100082005
審査請求日	平成18年12月5日(2006.12.5)		弁理士 熊倉 禎男
(31) 優先権主張番号	0215474	(74) 代理人	100084009
(32) 優先日	平成14年12月6日(2002.12.6)		弁理士 小川 信夫
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪アルコール、酸化染料、会合性ポリマー及びC14～C30アルキルスルフェートを含む、ケラチン繊維の酸化染色組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物が染色に適する媒体中に以下を含むことを特徴とする、ケラチン繊維を酸化染色する組成物：

- a) 少なくとも一つの酸化染料、
- b) 少なくとも一つの脂肪アルコール、
- c) 以下から選択する少なくとも一つの会合性ポリマー、
 - 以下から選択する、少なくとも一つの脂肪鎖を含むアニオン性会合性ポリマー：
 - (I) 少なくとも一つの親水性単位と少なくとも一つの脂肪鎖アリルエーテル単位を含むポリマー、
 - (II) 不飽和オレフィン系カルボン酸型の少なくとも一つの親水性単位、及び不飽和カルボン酸(C₁₀～C₃₀)アルキルエステル型の少なくとも一つの疎水性単位を含むポリマー、
 - (III) 無水マレイン酸/C₃₀～C₃₈ - オレフィン/アルキルマレエートターポリマー、
 - (IV) 以下を含むアクリル系ターポリマー：
 - (a) 20%～70質量%の , - モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸、
 - (b) 20%～80質量%の(a)以外の , - モノエチレン系不飽和を含む非
 - 界面活性剤モノマー及び
 - (c) 0.5%～60質量%のモノエチレン系不飽和を含むモノイソシアナートと

モノヒドリック界面活性剤との反応により得られた生成物であるノニオン性モノウレタン、

- (V) モノマー中に、
 - モノエチレン系不飽和を含む少なくとも一つのカルボン酸及び、
 - モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸とオキシアルキレン化した脂肪アルコールとの少なくとも一つのエステルを含むコポリマー、

- 以下から選択する、少なくとも一つの脂肪鎖を含むノニオン性会合性ポリマー：

(1) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したセルロース、
 (2) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したヒドロキシプロピルグア、
 (3) 鎖中にポリオキシエチレン化した親水性ブロックと脂肪族配列単独及びノ又は脂環式及びノ又は芳香族配列である疎水性ブロックの両者を含むポリウレタンポリエーテル、

(4) ビニルピロリドンと脂肪鎖疎水性モノマーのコポリマー、
 (5) $C_1 \sim C_6$ アルキルメタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーのコポリマー、
 (6) 親水性メタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む疎水性モノマーとのコポリマー、

- 以下から選択する、少なくとも一つの脂肪鎖を含むカチオン性会合性ポリマー：

(i) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性した4級化セルロース、
 (ii) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性した4級化ヒドロキシエチルセルロース、

(iii) カチオン性ポリウレタン、
 (iv) カチオン性ポリビニルラクタム、及び
 (v) アクリレート、アミノ(メタ)アクリレート及び20モルのエチレンオキシドでポリオキシエチレン化した $C_{10} \sim C_{30}$ アルキルイタコネートを含むアクリル系ターポリマー、
 及び

d) 少なくとも一つの $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェート。

【請求項2】

$C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートを、ナトリウムセトステアリルスルフェート及びナトリウムミリスチルスルフェートから選択することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

$C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートの会合性ポリマーに対する質量比が0.5～5であ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】

脂肪アルコールがオキシアルキレン化し、直鎖又は分岐し、飽和又は不飽和で、10～20の炭素原子及び2～40のエチレンオキシド基を含むことを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

脂肪アルコールがグリセロール化し、直鎖又は分岐し、飽和又は不飽和で、8～40の炭素原子及び1～30のグリセロール基を含むことを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

組成物がさらに酸化剤を含むことを特徴とする、先の請求項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であることを特徴とする、請求項6に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つの脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー及び少なくとも一つの $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートを含む、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、さらに詳細には毛髪の酸化染色組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化染料前駆体を含む染料組成物でケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することは公知の方法であり、該酸化染料前駆体は一般に“酸化塩基”として公知であり、特にオルト-又はパラ-フェニレンジアミン、オルト-又はパラ-アミノフェノール及びヘテロ環塩基である。

酸化染料前駆体は、当初は着色していないか又はわずかに着色している化合物であって、毛髪において酸化剤の存在下に着色化合物を形成して染色力を表すものである。これらの着色化合物の形成は、“酸化塩基”自体の酸化的縮合又は“酸化塩基”と着色変性剤又は“カプラー”との酸化的縮合のいずれかによって生じ、着色変性剤又はカプラーは一般に酸化染色で使用する染色組成物中に存在し、かつより詳細にはメタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール及びメタ-ジフェノール、及びある種のヘテロ環化合物によって表される。

一方で“酸化塩基”及び他方で“カプラー”から成る使用する分子が多様であることによって、非常に広範囲な色を得ることができる。

酸化染料を含みかつ使用前に酸化剤と混合する組成物は、通常脂肪アルコール及び場合により石鹼を含む水を主体とするクリーム形態で提供されることが多い。これらのクリームは一般に、媒体のコンシステンシー及び安定性を確実にするために、脂肪アルコール及び架橋ポリアクリル酸の含量が高い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら本出願人は、脂肪アルコールの含量が高いと時間の経過により染色組成物の粘度が変化し、このことが酸化剤との混合の容易性の低下及びリンスの除去のような使用特性の劣化となって現れることに気付いた。

【課題を解決するための手段】

【0004】

しかしながら本出願人は、問題に即して行われた実質的な研究の結果、酸化染料、脂肪アルコール、会合性ポリマー及び $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートを含む酸化染料組成物が満足すべきコンシステンシーを有し、かつ脂肪アルコールの含量を高めるか又は架橋ポリアクリル酸型の他の増粘剤を使用することなく長期間にわたって安定な粘度を有することを見出した。

この知見が本発明の基本を形成する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

従って本発明は、染色に適する媒体中に組成物が以下を含むことを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、例えば毛髪を酸化染色する組成物を提供する：

- a) 少なくとも一つの酸化染料、
- b) 少なくとも一つの脂肪アルコール、
- c) 少なくとも一つの会合性ポリマー、及び
- d) 少なくとも一つの $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェート。

本発明の他の主題は、即時使用可能なケラチン繊維の染色組成物に関し、該組成物は少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つの脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー、少なくとも一つの $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェート及び酸化剤を含む。

本発明の目的のために、“即時使用可能な組成物”という表現は、そのままケラチン繊維に適用することを意図する組成物を意味し；すなわち該組成物を使用前にそのまま保存することができ、又は2又はそれより多い組成物を即座に混合することによって得ら

10

20

30

40

50

れたものであってもよい。

【 0 0 0 6 】

本発明はさらに、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、例えば毛髪を酸化染色する方法をも指向し、該方法は染色に適する媒体中に少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つの脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー、及び少なくとも一つの $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートを含む組成物(A)を該繊維に適用することから成り、この場合、組成物(A)の使用時に混合されるか又は中間でリンするか又はリンスすることなく組成物(A)の前又は後で順次繊維に適用される少なくとも一つの酸化剤を含む組成物(B)によって、アルカリ性、中性又は酸性pHにおいて色が発色する。

本発明はさらに、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、例えば毛髪を酸化染色するための多区画染色装置又は多区画キットを提供する。本発明に従う装置は、少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つのオキシエチレン化し又はグリセロール化してもよい脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー、少なくとも一つの $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートを含む第1の区画、及び酸化剤を含む第2の区画を含むことができる。

本発明の他の特徴、観点、主題及び利点は、以下の説明及び例を読むことによってより明確となる。

【 0 0 0 7 】

$C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートを好ましくは以下から選択する：

- ナトリウムセトステアリルスルフェート、特にコグニス(Cognis)社によりLanette Eの名称で市販されているもの、

- ナトリウムミリスチルスルフェート、特にニッコー(Nikko)社によりNikkol SMS-Fの名称で市販されているもの。

$C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートは、組成物の全質量の好ましくは0.1質量%~10質量%、より好ましくは0.5質量%~5質量%の質量比率で存在する。

【 0 0 0 8 】

会合性ポリマーは、その分子が、配合媒体中で、相互に又は他の化合物の分子と会合することが可能なポリマーである。

会合性ポリマーの特定の場合は両親媒性ポリマー、すなわちポリマーを水中で溶解性にする一又は複数の親水性部分、及び一又は複数の疎水性領域(少なくとも一つの脂肪鎖を含む)を含むポリマーであり、該疎水性領域によってポリマーは相互に又は他の分子と相互作用し又は集合する。

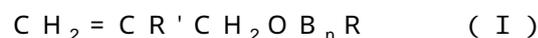
本発明に従う会合性ポリマーをノニオン性、アニオン性、カチオン性及び両性会合性ポリマーから選択することができる。

本発明に従う会合性ポリマーを少なくとも一つの脂肪鎖を含む会合性ポリマーから選択することができる。脂肪鎖は好ましくは8~30の炭素原子、より好ましくは10~30の炭素原子を含む。

【 0 0 0 9 】

少なくとも一つの脂肪鎖を含むアニオン型の会合性ポリマーのうち、以下を挙げることができる：

- (I) 少なくとも一つの親水性単位と少なくとも一つの脂肪鎖アリルエーテル単位を含むもの、より詳細には、その親水性単位がエチレン系の不飽和アニオン性モノマー、さらに詳細にはビニルカルボン酸、最も詳細にはアクリル酸又はメタクリル酸又はこれらの混合物、から成るものであり、これの脂肪鎖アリルエーテル単位は以下の式(I)のモノマーに対応する：



式中、R'はH又は CH_3 を意味し、Bはエチレンオキシ基を意味し、nは0又は1~100の範囲の整数を意味し、Rは8~30の炭素原子、好ましくは10~24の炭素原子、さらに好ましくは12~18の炭素原子を含むアルキル、アリーラルキル、アリール、アルキルアリール及びシクロアルキル基から選択する炭化水素を主体とする基を意味する。より好ましい式(I)の単位は式中R'がHを意味し、nが10に等しくかつRがス

10

20

30

40

50

テアリル (C₁₈) 基であるものである。

【 0 0 1 0 】

この型のアニオン性両親媒性ポリマーは特許 E P - 0 2 1 6 4 7 9 に記載されており、これに記載された乳化重合法に従って製造される。

これらの脂肪鎖アニオン性会合性ポリマーのうち本発明に従う特に好ましいものは、20質量%～60質量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、5質量%～60質量%の低級アルキル(メタ)アクリレート、2質量%～50質量%の式(I)の脂肪鎖アリルエーテル、及び0質量%～1質量%の架橋剤から形成されるポリマーであり、ここで架橋剤は周知の共重合性の不飽和ポリエチレン系モノマー、例えばジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート又はメチレンビスアクリルアミドである。

10

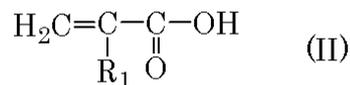
後者のポリマーのうち最も好ましいものは、メタクリル酸、エチルアクリレート及びポリエチレングリコール(10EO)ステアリルアルコールエーテル(Steareth-10)の架橋ターポリマー、特にアライドコロイズ(Allied Colloids)社によりSalcare SC 80(登録商標)及びSalcare SC 90(登録商標)の名称で市販されているものであり、これらはメタクリル酸、エチルアクリレート及びsteareth-10アリルエーテル(40/50/10)の架橋ターポリマーの30%水性エマルションである。

【 0 0 1 1 】

(II) 不飽和オレフィン系カルボン酸型の少なくとも一つの親水性単位、及び不飽和カルボン酸(C₁₀～C₃₀)アルキルエステル型の少なくとも一つの疎水性単位を含むもの。

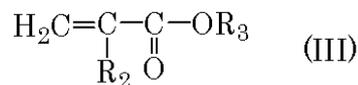
20

好ましくは、これらのポリマーを、不飽和オレフィン系カルボン酸型の親水性単位が以下の式(II)のモノマーに対応し：



式中、R₁はH又はCH₃又はC₂H₅を意味し、すなわちアクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸単位を意味し、かつ不飽和カルボン酸(C₁₀～C₃₀)アルキルエステル型の疎水性単位が以下の式(III)のモノマーに対応するものから選択する：

30



式中、R₂はH又はCH₃又はC₂H₅(すなわちアクリレート、メタクリレート又はエタクリレート単位)、好ましくはH(アクリレート単位)又はCH₃(メタクリレート単位)を意味し、R₃はC₁₀～C₃₀、好ましくはC₁₂～C₂₂アルキル基を意味する。

本発明に従う不飽和カルボン酸の(C₁₀～C₃₀)アルキルエステルは、例えば以下を含む：ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート及びドデシルアクリレート、及び対応するメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート及びドデシルメタクリレート。

40

この型のアニオン性ポリマーは、例えば米国特許3,915,921及び4,509,949に記載されており、これに従って製造される。

【 0 0 1 2 】

この型のアニオン性会合性ポリマーのうち特に使用されるのは以下を含むモノマー混合物から製造するポリマーである：

(i) 本質的にアクリル酸、

50

(ii) 上記の式(III)のエステル、式中 R_2 はH又は CH_3 を意味し、 R_3 は12~22の炭素原子を含むアルキル基を意味し、

(iii) 及び架橋剤、架橋剤は周知の共重合性ポリエチレン系不飽和モノマー、例えばジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート及びメチレンビスアクリルアミドである。

この型の脂肪鎖アニオン性会合性ポリマーのうち特に使用されるのは、95質量%~60質量%のアクリル酸(親水性単位)、4質量%~40質量%の C_{10} ~ C_{30} アルキルアクリレート(疎水性単位)及び0質量%~6質量%の架橋性重合性モノマーから成るもの、又は98質量%~96質量%のアクリル酸(親水性単位)、1質量%~4質量%の C_{10} ~ C_{30} アルキルアクリレート(疎水性単位)及び0.1質量%~0.6質量%の上記したような架橋性重合性モノマーから成るものである。

上記のポリマーのうち、本発明に従う最も好ましいものは、Pemulen TR1、Pemulen TR2及びCarbopol 1382、さらに優先的にはPemulen TR1の商品名でグッドリッチ(Goodrich)社により市販されている製品、及びCoatex SXの名称でセピック社(SEPPIC)社により市販されている製品である。

【0013】

- (III) 無水マレイン酸/ C_{30} ~ C_{38} - オレフィン/アルキルマレエートターポリマー、例えばニューフェース テクノロジーズ(Newphase Technologies)社によりPerforma V 1608の名称で市販されている製品(無水マレイン酸/ C_{30} ~ C_{38} - オレフィン/イソプロピルマレエートコポリマー)。

- (IV) 以下を含むアクリル系ターポリマー:

(a) 約20質量%~70質量%の , -モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸、
(b) 約20質量%~80質量%の(a)以外の , -モノエチレン系不飽和を含む非-界面活性剤モノマー、

(c) 約0.5質量%~60質量%のモノエチレン系不飽和を含むモノイソシアナートとモノヒドリック界面活性剤との反応により得られた生成物であるノニオン性モノウレタン、例えば特許出願EP-A-0 173 109、特に例3に記載されたターポリマー、すなわちメタクリル酸/メチルアクリレート/エトキシ化(40 EO)したベヘニルジメチル-メタ-イソプロペニルベンジルイソシアナートターポリマーの25%水性分散物。

- (V) モノマー中に , -モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸及び , -モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸とオキシアルキレン化した脂肪アルコールとのエステルを含むコポリマー。

優先的に、これら化合物はさらにモノマーとして , -モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸と C_1 ~ C_4 アルコールとのエステルを含む。

挙げることができるこれらの型の化合物の例はローム アンド ハース(Rohm & Haas)社により市販されているAculyn 22であり、これはメタクリル酸/エチルアクリレート/ステアリルメタクリレートオキシアルキレン化ターポリマーである。

【0014】

本発明に従って使用するノニオン型の脂肪鎖会合性ポリマーを好ましくは以下から選択する:

- (1) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したセルロース;

挙げることができる例は以下を含む:

- 少なくとも一つの脂肪鎖、例えばアルキル、アリーラルキル又はアルキルアリーラル基を含む基で変性したヒドロキシエチルセルロース、又はこれらの混合物、ここで、アルキル基は好ましくは C_8 ~ C_{22} であり、例えばアクアロン(Aqualon)社により市販されている製品Natrosol Plus Grade 330 CS(C_{16} アルキル)、又はベロル ノーベル(Berol Nobel)社により市販されている製品Bermocoll EHM 100。

- アルキルフェニルポリアルキレングリコールエーテル基で変性したものの、例えばアメルコール(Amerchol)社により市販されている製品Amercell Polymer HM-1500(ノニル

10

20

30

40

50

フェニルポリエチレングリコール(15)エーテル)。

【0015】

- (2) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したヒドロキシプロピルグア、例えばランベルティ(Lamberti)社により市販されている製品Esafior HM 22(C₂₂アルキル鎖)、及びローディア(Rhodia)社により市販されている製品RE210-18(C₁₄アルキル鎖)及びRE205-1(C₂₀アルキル鎖)。

- (3) ビニルピロリドンと脂肪鎖疎水性モノマーのコポリマー；

挙げる例は以下を含む：

- I.S.P.社により市販されている製品Antaron V216又はGanex V216(ビニルピロリドン/ヘキサデセンコポリマー)。

- I.S.P.社により市販されている製品Antaron V220又はGanex V220(ビニルピロリドン/エイコセンコポリマー)。

【0016】

- (4) C₁~C₆アルキルメタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーのコポリマー、例えばゴールドシュミット(Goldschmidt)社によりAntil 208の名称で市販されているオキシエチレン化したメチルアクリレート/ステアリルアクリレートコポリマー。

- (5) 親水性メタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む疎水性モノマーとのコポリマー、例えばポリエチレングリコールメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマー。

- (6) 鎖中に通常ポリオキシエチレン化した性質の親水性ブロックと脂肪族配列単独及び/又は脂環式及び/又は芳香族配列であることができる疎水性ブロックの両者を含むポリウレタンポリエーテル。

- (7) 少なくとも一つの脂肪鎖を含むアミノプラストエーテル骨格を有するポリマー、例えばスード-ケミ(Sud-Chemie)が市販するPure Thix化合物。

好ましくは、ポリウレタンポリエーテルは、親水性ブロックで分離された8~30の炭素原子を有する少なくとも二つの炭化水素を主体とする親油性鎖を含み、該炭化水素を主体とする鎖は側鎖又は親水性ブロックの末端における鎖であることができる。特に、一又は複数の側鎖を含むことができる。さらに、ポリマーは、親水性ブロックの一端又は両端において炭化水素を主体とする鎖を含むことができる。

【0017】

ポリウレタンポリエーテルは多ブロック、特にトリブロックの形態にあることができる。疎水性ブロックは鎖の各末端に存在することができる(例えば：親水性中央ブロックを有するトリブロックコポリマー)、又は鎖の末端及び鎖中の両者に分散していることができる(例えば：多ブロックコポリマー)。これらの同じポリマーはさらにグラフトポリマー又は星形ポリマーであることができる。

ノニオン性脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルはトリブロックコポリマーであることができ、ここで親水性ブロックは50~1,000のオキシエチレン基を含むポリオキシエチレン化した鎖である。ノニオン性ポリウレタンポリエーテルは親水性ブロックの間のウレタン結合を含み、この名称はこのことから生じている。

意味を拡大すると、親水性ブロックが他の化学結合を介して親油性ブロックと結合しているものもノニオン性脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルに含まれる。

本発明で使用することができるノニオン性脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルの例として、以下を挙げることもできる：レオックス(Rheox)社により市販されている尿素官能基を含むRheolate 205(登録商標)、又はRheolate 208、204又は212、及びロームアンドハース(Rohm & Haas)社のAcrysol RM 184、Aculyln 46及びAculyln 44[Aculyln 46は、150又は180モルのエチレンオキシドを含むポリエチレングリコール、ステアリルアルコール及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)(SMDI)の重縮合物を15質量%の濃度でマルトデキストリンのマトリックス(4%)及び水(81%)中に含むものであり；Aculyln 44は、150又は180モルのエチレンオキシドを含むポリエ

10

20

30

40

50

チレングリコール、デシリアルコール及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート(SMDI)の重縮合物を35質量%の濃度でプロピレングリコール(39%)及び水(26%)の混合物中に含むものである]。

【0018】

アクゾ(Akzo)製の C_{12-14} アルキル鎖を含む製品Elfacos T210、及び C_{18} アルキル鎖を含む製品Elfacos T212も挙げることができる。

ローム アンド ハース(Rohm & Haas)製の C_{20} アルキル鎖及びウレタン結合を含み、水中の固形分含量20%で市販されている製品DW 1206Bも使用することができる。

これらのポリマーの溶液又は分散物、特に水中又は水性アルコール媒体中の溶液又は分散物も使用することができる。挙げることができるこれらのポリマーの例は、レオックス(Rheox)社により市販されているRheolate 255、Rheolate 278及びRheolate 244である。ローム アンド ハース(Rohm & Haas)社が市販する製品DW 1206F及びDW 1206Jも使用することができる。本発明に従って使用することができるポリウレタンポリエーテルは、特にG. Fonnum、J. Bakke及びFk. Hansenによる論文 - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993)、に記載されているものである。

【0019】

本発明で使用するカチオン型の脂肪鎖会合性ポリマーを、好ましくは4級化セルロース誘導体、非-環状アミン側鎖基を含むポリアクリレート、カチオン性ポリウレタン、カチオン性ポリビニルラクタム及び以下の構成を有するアクリル系ターポリマーから選択する。

4級化セルロース誘導体は特に、

- 少なくとも一つの脂肪鎖、例えば少なくとも8の炭素原子を含むアルキル、アリアルキル及びアルキルアリアル基を含む基で変性した4級化セルロース、又はこれらの混合物、

- 少なくとも一つの脂肪鎖、例えば少なくとも8の炭素原子を含むアルキル、アリアルキル又はアルキルアリアル基を含む基で変性した4級化ヒドロキシエチルセルロース、又はこれらの混合物、である。

上記の4級化セルロース又はヒドロキシエチルセルロースが有するアルキル基は、好ましくは8~30の炭素原子を含む。アリアル基は好ましくはフェニル、ベンジル、ナフチル又はアントリル基を意味する。

挙げることができる $C_8 \sim C_{30}$ 脂肪鎖で4級化したアルキルヒドロキシエチルセルロースの例は以下を含む： C_{12} 又は C_{18} アルキル基で変性した4級化ヒドロキシエチルセルロース、例えばアメルコール(Amerchol)社が市販する製品Quatrisoft LM 200、Quatrisoft LM-X 529-18-A、Quatrisoft LM-X 529-18B(C_{12} アルキル)及びQuatrisoft LM-X 529-8(C_{18} アルキル)、及びクロダ(Croda)社が市販する製品Crodacel QM、Crodacel QL(C_{12} アルキル)及びCrodacel QS(C_{18} アルキル)。

【0020】

アミン側鎖基を含み、4級化されているか又はされていないポリアクリレートは、例えばstareth 20(ポリオキシエチレン化した(20)ステアリアルアルコール)型の疎水性基を有する。

挙げることができるアミン側鎖を含むポリアクリレートの例は、ナショナルス ターチ(National Starch)社が市販するポリマー8781-121B又は9492-103を含む。

本発明に従うカチオン性会合性ポリウレタンを特に、水溶性又は水-分散性カチオン性会合性両親媒性ポリウレタンから選択する。

本発明の会合性ポリウレタンに関する“水溶性”又は“水に溶解性”の用語は、これらのポリマーが室温で水に対して少なくとも1質量%の溶解度を有すること、すなわち、この濃度まで肉眼で沈殿が見えず、かつ溶液が全体として透明かつ均一であることを意味する。

“水-分散性”又は“水に分散性”のポリウレタンは、水に懸濁させた場合、コールター型の装置を使用して光散乱によって計測して5nm~600nm、特に5nm~500nmの平

10

20

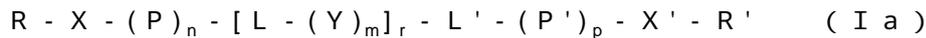
30

40

50

均粒径を有する小球を自然に形成するポリマーである。

本発明に従うカチオン性両親媒性ポリウレタンの群は、本出願人によるフランス特許出願 No. 0 0 0 9 6 0 9 に記載されており；以下の一般式 (I a) で表すことができる；



【 0 0 2 1 】

式中：

R 及び R' は、同一又は異なってもよく、疎水性基又は水素原子を表し；

X 及び X' は、同一又は異なってもよく、任意に疎水性基を有してもよいアミン官能基を含む基、又は基 L'' を表し；

L、L' 及び L'' は、同一又は異なってもよく、ジイソシアナートから誘導する基を表し；

P 及び P' は、同一又は異なってもよく、任意に疎水性基を有してもよいアミン官能基を含む基を表し；

Y は親水性基を表し；

r は 1 ~ 1 0 0、好ましくは 1 ~ 5 0、特に 1 ~ 2 5 の整数であり；

n、m 及び p はそれぞれ、相互に独立に、0 ~ 1 0 0 0 の範囲にあり；

分子は少なくとも一つのプロトン化したか又は 4 級化したアミン官能基及び少なくとも一つの疎水性基を含む。

本発明のポリウレタンの好ましい態様において、疎水性基のみが鎖末端において基 R 及び R' である。

【 0 0 2 2 】

カチオン性両親媒性ポリウレタンの好ましい群は上記の式 (I a) に対応するものであり、式中：

R 及び R' は共に独立に疎水性基を表し、

X 及び X' はそれぞれ基 L'' を表し、

n 及び p は 1 ~ 1 0 0 0 であり、かつ

L、L'、L''、P、P'、Y 及び m は上記の意味を有する。

カチオン性両親媒性ポリウレタンの他の好ましい群は上記の式 (I a) に相当するものであり、式中：

R 及び R' は共に独立して疎水性基を表し、X 及び X' はそれぞれ基 L'' を表し、n 及び p は 0、かつ L、L'、L''、Y 及び m は上記の意味を有する。

n 及び p が 0 であるということは、重縮合に際してポリマー中に取り込まれるアミン官能基を含むモノマーから誘導される単位をこれらのポリマーは含まないことを意味する。これらのポリウレタンのプロトン化したアミン官能基は、鎖末端における過剰のイソシアナート官能基を加水分解し、次いで疎水性基を含むアルキル化剤、すなわち R Q 又は R' Q 型の化合物 (式中 R 及び R' は先に定義したものであり、Q は離脱基、例えばハライド、スルフェート等を意味する) で形成された第 1 アミン官能基をアルキル化することによって製造される。

【 0 0 2 3 】

カチオン性両親媒性ポリウレタンのさらに他の好ましい群は上記の式 (I a) に対応するものであり、式中：

R 及び R' は共に独立して疎水性基を表し、

X 及び X' は共に独立して 4 級アミンを含む基を表し、

n 及び p は 0 であり、かつ

L、L'、Y 及び m は上記の意味を有する。

カチオン性会合性ポリウレタンの数平均分子量は好ましくは 4 0 0 ~ 5 0 0、0 0 0、特に 1、0 0 0 ~ 4 0 0、0 0 0、理想的には 1、0 0 0 ~ 3 0 0、0 0 0 である。

“ 疎水性基 ” という表現は、飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した炭化水素を主体とする鎖を意味し、これは一又は複数のヘテロ原子、例えば P、O、N 又は S、又はペルフル

10

20

30

40

50

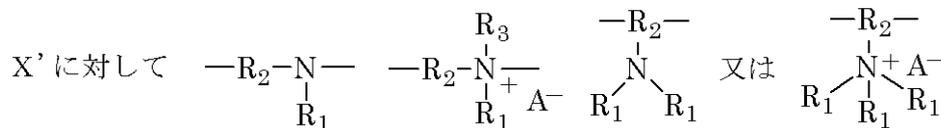
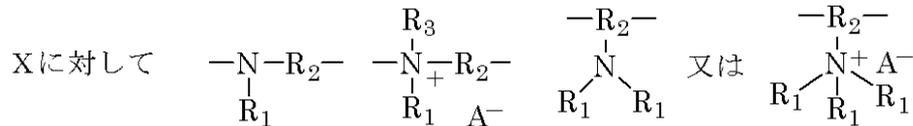
オロ若しくはシリコーン鎖を含む基を含むことができる。疎水性基が炭化水素を主体とする基を意味する場合、それは少なくとも10の炭素原子、好ましくは10~30の炭素原子、特に12~30の炭素原子、さらに好ましくは18~30の炭素原子を含む。

優先的には、炭化水素を主体とする基をモノ官能性化合物から誘導する。

【0024】

例として、疎水性基を脂肪アルコール、例えばステアリルアルコール、ドデシルアルコール又はデシルアルコールから誘導することができる。それはさらに炭化水素を主体とするポリマー、例えばポリブタジエンを意味することができる。

X及び/又はX'が第3又は4級アミンを含む基を意味する場合、X及び/又はX'は以下の式の一つを表すことができる：



式中：

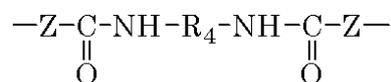
R₂は、1~20の炭素原子を含み、任意に飽和又は不飽和環を含んでもよい直鎖又は分岐したアルキレン基、又はアリーレン基を表し、-又は複数の炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよく；

R₁及びR₃は、同一又は異なってよく、直鎖又は分岐したC₁~C₃₀アルキル又はアルケニル基又はアリール基を意味し、少なくとも一つの炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよく；

A⁻は生理学的に受容可能な対イオンである。

【0025】

基L、L'及びL''は以下の式の基を表す：

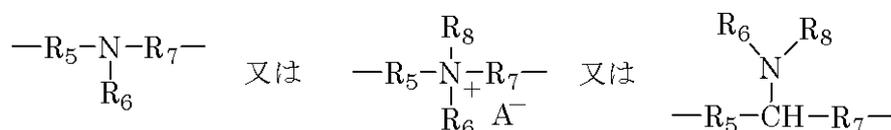


式中：

Zは-O-、-S-又は-NH-を表し；かつ

R₄は1~20の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキレン基を表し、任意に飽和又は不飽和環を含んでもよく、又はアリーレン基を表し、-又は複数の炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよい。

アミン官能基を含む基P及びP'は以下の式の少なくとも一つを表すことができ：

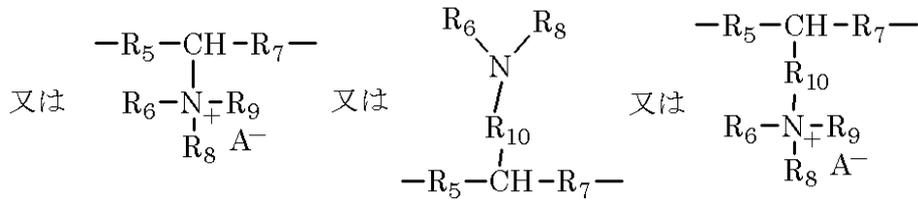


10

20

30

40



式中：

R_5 及び R_7 は上記の R_2 と同じ意味を有し；

R_6 、 R_8 及び R_9 は上記の R_1 及び R_3 と同じ意味を有し；

R_{10} は直鎖又は分岐した任意に不飽和であってもよいアルキレン基を表し、N、S、O 及び P から選択する一又は複数のヘテロ原子を含むことができ；かつ

A^- は生理学的に受容可能な対イオンである。

【0026】

Y の意味に関して、“親水性基” という用語は、ポリマー又は非ポリマーの水溶性基を意味する。

例として、それがポリマーでない場合はエチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールを挙げることができる。

それが親水性ポリマーである場合、本発明の好ましい態様に従うと、例えば、ポリエーテル、スルホン化したポリエステル、スルホン化したポリアミド又はこれらのポリマーの混合物を挙げることができる。親水性化合物は優先的にはポリエーテル、特にポリ(エチレンオキシド)又はポリ(プロピレンオキシド)である。

本発明に従う式(Ia)のカチオン性会合性ポリウレタンを、ジイソシアナート及び活性水素を含む官能基を有する種々の化合物から製造する。活性水素を含む官能基は、アルコール、第1又は第2アミン又はチオール官能基であることができ、ジイソシアナート官能基と反応後ポリウレタン、ポリ尿素及びポリチオ尿素、をそれぞれ生成する。本発明における“ポリウレタン” という用語はこれらの三つの型のポリマーを含み、すなわちポリウレタン自体、ポリ尿素及びポリチオ尿素を含み、さらにこれらのコポリマーも含む。

【0027】

式(Ia)のポリウレタンの製造に含まれる第1の型の化合物はアミン官能基を含む少なくとも一つの単位を含む化合物である。この化合物は多官能性であることができ、本化合物は優先的には二官能性であり、すなわち、優先的な態様に従うと、本化合物は、例えばヒドロキシル、第1アミン、第2アミン又はチオール官能基によって生じる2つの活性水素原子を含む。多官能性化合物の百分率が低い多官能性化合物と二官能性化合物の混合物も使用することができる。

上記したように、本化合物はアミン官能基を含む単位を一つより多く含むことができる。この場合、これはアミン官能基を含む単位の繰り返しを有するポリマーである。

この型の化合物を以下の式の一つで表すことができる：



又は



式中、Z、P、P'、n 及び p は上記で定義したものである。

挙げることができるアミン官能基を含む化合物の例は、N-メチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン及びN-スルホエチルジエタノールアミンを含む。

【0028】

式(Ia)のポリウレタンの製造に含まれる第2の化合物は以下の式に対応するジイソシアナートである：



式中、 R_4 は上記で定義したものである。

例として以下を挙げることができる：メチレンジフェニルジイソシアナート、メチレン

10

20

30

40

50

シクロヘキサンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、ブタンジイソシアナート及びヘキサンジイソシアナート。

式(I a)のポリウレタンの製造に含まれる第3の化合物は、式(I a)のポリマーの末端疎水性基を形成することを意図した疎水性化合物である。

該化合物は疎水性基及び活性水素を含む官能基、例えばヒドロキシル、第1又は第2アミン、又はチオール官能基から成る。

例として、本化合物は脂肪アルコール、例えば特にステアリルアルコール、ドデシルアルコール又はデシルアルコールであることができる。本化合物がポリマー鎖を含む場合、それは例えば - ヒドロキシル化した水素添加したポリブタジエンであることができる。

【0029】

式(I a)のポリウレタンの疎水性基を、少なくとも一つの第3アミン単位を含む化合物の第3アミンの4級化反応から得ることもできる。従って、疎水性基を4級化剤を介して導入する。この4級化剤はRQ又はR'Q型の化合物であり、式中R及びR'は先に定義したものであり、かつQは離脱基、例えばハライド、スルフェート等である。

カチオン性会合性ポリウレタンはさらに親水性ブロックを含むことができる。このブロックはポリマーの製造に含まれる第4の型の化合物によって提供される。この化合物は多官能性であってもよい。この化合物は好ましくは二官能性である。多官能性化合物の百分率が低い混合物も使用することができる。

活性水素を含む官能基はアルコール、第1又は第2アミン又はチオール官能基である。この化合物は、活性水素を含むこれらの官能基の一つにより鎖の末端で終止しているポリマーであることができる。

【0030】

例として、それがポリマーでない場合はエチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールを挙げることができる。

それが親水性ポリマーである場合、例えば、ポリエーテル、スルホン化したポリエステル及びスルホン化したポリアミド、又はこれらのポリマーの混合物を挙げることができる。親水性化合物は優先的にはポリエーテル、特にポリ(エチレンオキシド)又はポリ(プロピレンオキシド)である。

式(I a)でYと名付けた親水性基は任意である。特に、4級アミン又はプロトン化した官能基を含む単位はこの型のポリマーが水性溶液中で必要とする溶解性又は水分散性を提供するのに十分である。

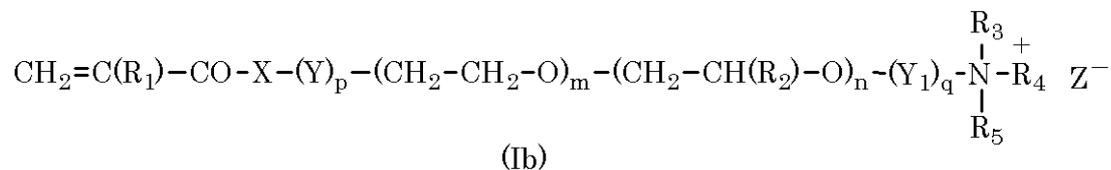
親水性基Yの存在は任意ではあるが、これらの基を含むカチオン性会合性ポリウレタンが好ましい。

該カチオン性会合性ポリウレタンは水溶性又は水分散性である。

【0031】

本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーは以下を含む：

- a) ビニルラクタム又はアルキルビニルラクタム型の少なくとも一つのモノマー；
- b) 以下の構造(I b)又は(II b)の少なくとも一つのモノマー：

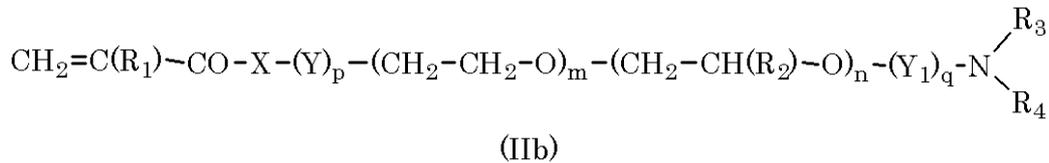


10

20

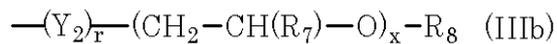
30

40



式中：

- Xは酸素原子又は基NR₆を意味し、
 R₁及びR₆は、相互に独立に、水素原子又は直鎖若しくは分岐したC₁~C₅アルキル基を意味し、
 R₂は直鎖又は分岐したC₁~C₄アルキル基を意味し、
 R₃、R₄及びR₅は、相互に独立に、水素原子、直鎖又は分岐したC₁~C₃₀アルキル基又は式(IIIb)の基を意味し：



Y、Y₁及びY₂は、相互に独立に、直鎖又は分岐したC₂~C₁₆アルキレン基を意味し、

R₇は水素原子、直鎖若しくは分岐したC₁~C₄アルキル基又は直鎖若しくは分岐したC₁~C₄ヒドロキシルアルキル基を意味し、

R₈は水素原子又は直鎖若しくは分岐したC₁~C₃₀アルキル基を意味し、

p、q及びrは、相互に独立に、0又は1の値のいずれかを意味し、

m及びnは、相互に独立に、0~100の範囲の整数を意味し、

xは1~100の範囲の整数を意味し、

Zは有機又は無機酸アニオンを意味し、

ただし、以下を条件とする：

- 少なくとも一つの置換基R₃、R₄、R₅又はR₈は直鎖又は分岐したC₉~C₃₀アルキル基を意味し、

- m又はnが0でない場合、qは1に等しく、

- m又はnが0に等しい場合、p又はqは0に等しい。

【0032】

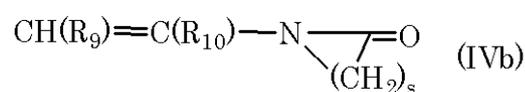
本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーは、架橋していてもしていなくてもよく、さらにブロックポリマーであってもよい。

好ましくは、式(Ib)のモノマーの対イオンZ⁻を、ハライドイオン、ホスフェートイオン、メトスルフェートイオン、トシレートイオンから選択する。

好ましくは、R₃、R₄及びR₅は、相互に独立に、水素原子又は直鎖若しくは分岐したC₁~C₃₀アルキル基を意味する。

より好ましくは、モノマーb)は式(Ib)のモノマーであり、さらに好ましくはこの場合m及びnが0に等しい。

ビニルラクタム又はアルキルビニルラクタムモノマーは、好ましくは構造(IVb)の化合物である：



式中：

sは3~6の範囲の整数を意味し、

R₉は水素原子又はC₁~C₅アルキル基を意味し、

R_{10} は水素原子又は $C_1 \sim C_5$ アルキル基を意味し、ただし、少なくとも一つの基 R_9 及び R_{10} は水素原子を意味する。

さらに好ましくは、モノマー (IVb) はビニルピロリドンである。

【0033】

本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーはさらに、一又は複数の追加の、好ましくはカチオン性又はノニオン性モノマーを含むことができる。

本発明に従うさらに好ましい化合物として、少なくとも以下を含む以下のターポリマーを挙げることができる：

a) - 式 (IVb) の一つのモノマー、

b) - 式 (Ib) の一つのモノマー、式中、 $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 R_3 及び R_4 は、相互に独立に、水素原子又は $C_1 \sim C_5$ のアルキル基を意味し、 R_5 は $C_9 \sim C_{24}$ アルキル基を意味し、及び

c) - 式 (IIb) の一つのモノマー、式中、 R_3 及び R_4 は、相互に独立に、水素原子又は $C_1 \sim C_5$ アルキル基を意味する。

さらに好ましくは、40質量% ~ 95質量%のモノマー (a)、0.1質量% ~ 55質量%のモノマー (c) 及び0.25質量% ~ 50質量%のモノマー (b) を含むターポリマーを使用する。

これらのポリマーは特許出願 WO - 00 / 68282 に記載されており、この内容は本発明の不可な部分を形成する。

本発明に従って特に使用するカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーは、以下を含む：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/ドデシルジメチルメタクリルアミドプロピルアンモニウムトシレート又はクロリドターポリマー、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/ココイルジメチルメタクリルアミドプロピルアンモニウムトシレート又はクロリドターポリマー及びビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド/ラウリルジメチルメタクリルアミドプロピルアンモニウムトシレート又はクロリドターポリマー。

本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーの質量平均分子量は、好ましくは500 ~ 20,000,000である。これはより好ましくは200,000 ~ 2,000,000、さらに好ましくは400,000 ~ 800,000である。

【0034】

本発明に従うカチオン性両親媒性ポリマーのうち、アクリル系ターポリマーを挙げることができ、これは特許出願 EP - 1 090 623 に記載され、以下から成る：

- 5質量% ~ 80質量%、好ましくは15質量% ~ 70質量%、より好ましくは40質量% ~ 70質量%の $C_1 \sim C_6$ アルキルアクリレート及び $C_1 \sim C_6$ アルキルメタクリレートから選択するアクリレートモノマー (a) ；

- 5質量% ~ 80質量%、好ましくは10質量% ~ 70質量%、より好ましくは20質量% ~ 60質量%の以下から選択するモノマー (b) ；少なくとも一つの窒素又は硫黄原子を含むヘテロ環ビニル化合物、(メタ)アクリルアミド、モノ-又はジ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ($C_1 \sim C_4$)アルキル(メタ)アクリレート及びモノ-又はジ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ($C_1 \sim C_4$)アルキル(メタ)アクリルアミド；

- 0.1質量% ~ 30質量%、好ましくは0.1質量% ~ 10質量%の以下から選択するモノマー (c) ；

(i) モノエチレン系不飽和イソシアナートと $C_1 \sim C_4$ アルコキシ末端基を有するノニオン性界面活性剤との反応によって製造したウレタン；

(ii) 1,2-ブチレンオキシドと1,2-エチレンオキシドとのブロックコポリマー；

(iii) ノニオン性界面活性剤と、-エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物との縮合によって得られた共重合性エチレン系不飽和界面活性剤モノマー；

(iv) 反応生成物、例えばモノエチレン系不飽和モノイソシアナートとアミン官能基を含むノニオン性界面活性剤との尿素から選択する界面活性剤モノマー；

(v) 式 $CH_2 = CR_1CH_2O A_m B_n A_p R_2$ の(メタ)アリルエーテル、式中 R_1 は水素原子

10

20

30

40

50

又はメチル基を意味し、Aはプロピレンオキシ又はブチレンオキシ基を意味し、Bはエチレンオキシを意味し、nは0に等しいか又は200、好ましくは100に等しいかそれより小さい整数を意味し、m及びpは0又はnより小さい整数を意味し、かつR₂は少なくとも8の炭素原子、好ましくはC₈~C₃₀の疎水性基であり、及び

(vi) モノヒドリックノニオン性界面活性剤とモノエチレン系不飽和イソシアナートとの反応によって製造したウレタン型のノニオン性モノマー；

モノマーの質量百分率はターポリマーを構成するモノマーの全質量に基づいている。

【0035】

特に好ましいアクリレートモノマー(a)はC₂~C₆アルキルアクリレートを含む。エチルアクリレートが最も好ましい。

10

挙げることができる好ましいモノマー(b)の例は以下のものである：N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-t-ブチルアミノエチルアクリレート、N-t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド及びN,N-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド。N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートが最も好ましい。

好ましいモノマー(c)は以下のものである：ノニオン性界面活性剤と、エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物、好ましくはC₃~C₄モノ-又はジカルボン酸又はその無水物、特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、最も好ましくはイタコン酸及び無水イタコン酸との縮合によって得られた共重合性エチレン系不飽和界面活性剤モノマー。

20

【0036】

特に好ましいモノマー(c)は、ノニオン性界面活性剤とイタコン酸との縮合によって得られた共重合性エチレン系不飽和界面活性剤モノマーに対応する。ノニオン性界面活性剤のうち特に挙げることができるのは、2~100モル、好ましくは5~50モルのアルキレンオキシドでアルコキシ化したC₁₀~C₃₀脂肪アルコール、例えばC₁₀~C₃₀脂肪アルコールのポリエチレングリコールエーテル、特にセチルアルコールのポリエチレングリコールエーテルであり、これはCTFA辞書、第7版、1997年、でCETETHと呼ばれている。

30

従って、アクリル系ターポリマーを、アクリレート、アミノ(メタ)アクリレート及び20モルのエチレンオキシドでポリオキシエチレン化したC₁₀~C₃₀アルキルイタコネートから成るアクリル系ターポリマーから選択することができる。

これらのアクリル系ターポリマーを製造するための常法は当業者に公知である。これらの方法は溶液重合法、沈殿重合法及び乳化重合法を含む。本発明に従うターポリマー及びこれらの製造方法は特に特許出願EP-A-0824914及びEP-A-0825200に記載されている。

【0037】

これらのターポリマーのうち、ナショナル スターチ(National Starch)社が市販するAStructure7 Plus(登録商標)ポリマーを使用することが特に好ましく、これはアクリレート、アミノ(メタ)アクリレート及びC₁₀~C₃₀アルキルイタコネートから成り、20モルのエチレンオキシドでポリオキシエチレン化され、20%の活性物質を含む水性分散物の形態にある。

40

これらのモノマーに加えて、本ターポリマーは該ターポリマーを架橋することが可能な他のモノマーを含むことができる。これらのモノマーは相対的に低い比率で、ターポリマーを製造するのに使用するモノマーの全質量に対して2質量%まで使用される。これらの架橋モノマーは、複数のビニル置換基を有する芳香族モノマー、複数のビニル置換基を有する脂環式モノマー、フタル酸の二官能性エステル、メタクリル酸の二官能性モノマー、アクリル酸の多官能性エステル、N-メチレンビスアクリルアミド及び複数のビニル置換基、例えばジエン、トリエン及びテトラエンを有する脂肪族モノマーを含む。

50

架橋モノマーは特に以下のものであることができる：ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキセン、1, 5-ヘキサジエン、1, 5, 9-デカトリエン、1, 9-デカジエン、1, 5-ヘプタジエン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタ及びテトラアクリレート、トリアリルペンタエリスリトール、オクタアリルスクロース、シクロパラフィン、シクロオレフィン及びN-メチレンビスアクリルアミド。

【0038】

本発明に従う会合性ポリマーをさらに、両性会合性ポリマーから選択することができる。

“両性ポリマー”という用語は一般に、ポリマー鎖中に不規則に分布した単位K及びMを含むポリマーを意味し、ここでKは少なくとも一つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導した単位を意味し、Mは一又は複数のカルボキシル又はスルホン基を含む酸性モノマーから誘導した単位を意味し、又は、K及びMは双性イオン性カルボキシペタイン又はスルホペタインモノマーから誘導した基を意味することができる；

10

K及びMは第1、第2、第3又は4級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を意味することもでき、ここで少なくとも一つのアミン基は炭化水素を主体とする基を介して結合したカルボキシル又はスルホン基を有し、又はK及びMは、 $\text{---}(\text{---})_n\text{---}$ ジカルボキシルエチレン単位を含むポリマーの鎖の部分形成し、この場合カルボキシル基の一つを一又は複数の第1又は第2アミン基を含むポリアミンと反応させてある。

本発明に従って使用される両性ポリマーはさらに8~30の炭素原子を有する少なくとも一つの脂肪鎖を含み、かつ8~30の炭素原子を有する少なくとも一つの脂肪鎖を含むポリアスパラギン酸から誘導するポリマー、例えば以下のものから選択することができる：

20

- 特許出願EP 0 767 191に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠の部分形成する。これらのポリマーは常用の方法で、ポリスクシンイミド(PSI)を脂肪鎖(C₈~C₂₄)アミンと、溶媒媒体中で、塩基性触媒、例えば脂肪族第3アミン、の存在下又は不存在下に反応させ、次いで得られた生成物をハロゲン化した有機酸と反応させることによって両性化することにより製造される。

【0039】

PSIと反応させるC₈~C₂₄脂肪鎖アミンのうち、特に以下を挙げるすることができる：オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、エイコシルデシルアミン、オクチニルアミン、デセニルアミン、ドデセニルアミン、テトラデセニルアミン、ヘキサデセニルアミン、オクタデセニルアミン及びエイコセニルアミン。

30

これらのポリマーの例は、PSIをn-ラウリルアミン又はn-ステアリルアミンと、塩基性触媒としてN,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミンの存在下に反応させ、次いで得られた生成物をカリウムモノクロロアセテートと反応させる両性化によって製造される。これらのポリマーは、該特許出願EP-0 767 191の13~20頁(1~4行)及び28~34頁(1~4行)の例1~5のさらに詳細な記載によって製造される。

【0040】

40

- 特許出願EP-0 884 344に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分形成する。この種のポリマーは、気体状アンモニアをC₈~C₂₄アルキル又はアルケニルモノマレートと、溶媒媒体中で、減圧下に120~140の温度で4~6時間反応させて製造される。

C₈~C₂₄アルキル又はアルケニル基を以下の直鎖又は分岐した基から特に選択することができる：デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイル。

これらのポリマーの例は以下を含む：アスパラギン酸単位及びデシルアスパルテート単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とドデシルアスパルテート単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とセチルアスパルテート単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位と

50

ステアリルアスパルテート単位を含むポリマー、及びアスパラギン酸とn-デシルアスパルタミド単位を含むポリマー、これらは該特許出願の例1~6に記載されている。

【0041】

- 特許出願EP-0959094に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分を形成する。この種のポリマーは、溶媒媒体中で、任意にマレイン酸モノエステルとの混合物中で、ポリオキシアルキレン化し、かつ直鎖又は分岐したC₈~C₃₀アルキル又はアルケニル鎖で疎水性に変性したマレイン酸モノアミドと気体状アンモニアを反応させて製造される。

このようにして製造したポリマーの例は、該特許出願の11頁、例2に記載されている。

- 特許出願EP-0959090に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分を形成する。高分子量のこの種の疎水性に変性したポリマーは、マレイン酸誘導体及び気体状アンモニア及び二官能性又は多官能性アミン又はアルコールから得られる。

アスパラギン酸単位及びセチルアスパルテート単位を含むか又はアスパラギン酸単位及びセチルアスパルテート単位を含むコポリマーの例は、それぞれ該特許出願の例3及び5に記載されている。

- 又は特許出願EP-0959091に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分を形成する。これらの疎水性に変性したポリマーは、マレイン酸モノエステル又はモノアミドと気体状アンモニアから製造される。

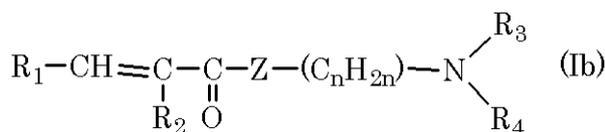
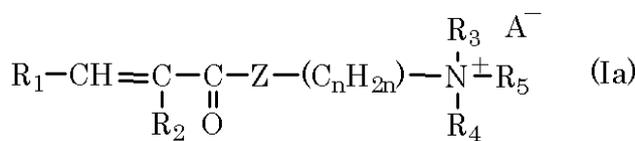
これらのコポリマーの例は該特許の例1、2、3及び5に記載されている。

【0042】

好ましくは、本発明に従って、8~30の炭素原子を有する少なくとも一つの脂肪鎖を含む両性ポリマーを、少なくとも一つの非-環状カチオン性単位を含むものから選択する。特に好ましいものは、モノマーの総モル数に対して、1モル%~20モル%、好ましくは1.5モル%~15モル%、より好ましくは1.5モル%~6モル%の脂肪鎖を含むモノマーから製造し又はこれを含むものである。

本発明に従う好ましい脂肪鎖両性ポリマーは、以下を含むか又は以下の共重合により製造される：

1) 式(Ia)又は(Ib)の少なくとも一つのモノマー：



式中、R₁及びR₂は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、R₃、R₄及びR₅は、同一又は異なってもよく、1~30の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を表し、

ZはNH基又は酸素原子を表し、

nは2~5の整数であり、

A⁻は有機又は無機酸から誘導したアニオン、例えばメトスルフェートアニオン又はハライド、例えばクロリド又はブロミドである；

【0043】

2) 少なくとも一つの式(II)のモノマー



式中、 R_6 及び R_7 は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し；及び

3) 少なくとも一つの式(III)のモノマー：



式中、 R_6 及び R_7 は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、 X は酸素又は窒素原子を意味し、かつ R_8 は1～30の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を意味し；

式(Ia)、(Ib)又は(III)の少なくとも一つのモノマーは少なくとも一つの脂肪鎖を含む。

【0044】

本発明の式(Ia)及び(Ib)のモノマーを好ましくは以下から成る群から選択する：

- ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、
 - ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、
 - ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、
 - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、
- これらのモノマーは任意に4級化されていてもよく、例えば $C_1 \sim C_4$ アルキルハライド又は $C_1 \sim C_4$ ジアルキルスルフェートで4級化されていてもよい。

特に、式(Ia)のモノマーを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及び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から選択する。

本発明の式(II)のモノマーを好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸から成る群から選択する。特に式(II)のモノマーはアクリル酸である。

本発明の式(III)のモノマーを好ましくは、 $C_{12} \sim C_{22}$ 、より好ましくは $C_{16} \sim C_{18}$ アルキルアクリレート又はメタクリレートから成る群から選択する。

【0045】

本発明の脂肪鎖両性ポリマーを構成するモノマーは、好ましくは既に中性化及び/又は4級化されている。

カチオン性電荷/アニオン性電荷の数の比率は好ましくは約1である。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーは好ましくは、1モル%～10モル%、好ましくは1.5モル%～6モル%の脂肪鎖を含むモノマー(式(Ia)、(Ib)又は(III)のモノマー)を含む。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーの質量平均分子量は500～50,000,000、好ましくは10,000～5,000,000の範囲にあることができる。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーはさらに他のモノマー、例えばノニオン性モノマー、特に例えば $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレート又はメタクリレートを含むことができる。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーは、例えば特許出願WO 98/44012に記載されかつそれによって製造される。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーのうち好ましいものは、アクリル酸/(メタ)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/ステアリルメタクリレートターポリマーである。

【0046】

本発明に従う酸化染色組成物において、カチオン性又はノニオン性型の脂肪鎖会合性ポリマーを使用することが好ましく、カチオン性型のポリマーを使用することがより好ましい。さらに好ましくは、会合性ポリマーをカチオン性ポリウレタンから選択する。

一又は複数の会合性ポリマーは組成物中に、組成物の全質量の好ましくは0.05質量%～10質量%、より好ましくは0.1質量%～5質量%の量で存在する。

会合性ポリマーに対する $C_{14} \sim C_{30}$ アルキルスルフェートの質量比率は好ましくは0.1～10、より好ましくは0.5～5である。

10

20

30

40

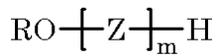
50

【 0 0 4 7 】

本発明に従う脂肪アルコールはオキシアリケン化していないか又はグリセロール化していない、直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和の、8～40の炭素原子を含むものであることができる。例として、セチルアルコール、ステアリルアルコール及びオレイルアルコールを挙げるができる。

脂肪アルコールは好ましくはオキシエチレン化又はグリセロール化している。

本発明に従うオキシエチレン化した脂肪アルコールは以下の構造の純粋な脂肪アルコールである：

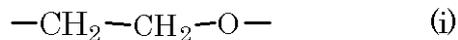


10

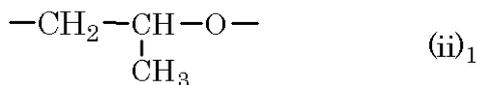
式中：

Rは、8～40、好ましくは8～30の炭素原子を含む飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した基を意味し、

Zは、それぞれ以下の式のオキシエチレン化した(i)及び/又はオキシプロピレン化した(ii)₁及び(ii)₂基を表し：



20

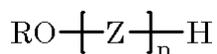


mは、エチレンオキシド(i)及び/又はプロピレンオキシド(ii)₁又は(ii)₂基の数を表し、1～250、好ましくは2～100の範囲である。

【 0 0 4 8 】

グリセロール化した脂肪アルコールは、以下の構造の全ての純粋な脂肪アルコールを意味する：

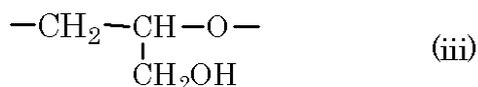
30



式中、

Rは、8～40、好ましくは8～30の炭素原子を含む飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した基を意味し、

Zは以下の式のグリセロール化した基(iii)を表す：



40

nは、グリセロール基(iii)の数を表し、1～30、好ましくは1～10である。

本発明に従う特に好ましいオキシエチレン化した脂肪アルコールは、10～20の炭素原子を含みかつ2～40のエチレンオキシド基を含む、飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した脂肪アルコールである。

【 0 0 4 9 】

オキシアリケン化した脂肪アルコール型の化合物として、特に以下の市販品を挙げるができる：

50

Mergital LM2 (コグニス (Cognis)) [ラウリルアルコール 2 EO];
 Ifralan L12 (イフラケム (Ifrachem)) 及び Rewopal 12 (ゴールドシュミット (Goldschmidt)) 「ラウリルアルコール 12 EO」;
 Empilan KA 2.5/90 FL (アルブライト アンド ウィルソン (Albright & Wilson)) 及び Mergital BL309 (コグニス (Cognis)) [デシルアルコール 3 EO];
 Empilan KA 5/90 FL (アルブライト アンド ウィルソン (Albright & Wilson)) 及び Mergital BL589 (コグニス (Cognis)) [デシルアルコール 5 EO];
 Brij 58 (ユニケマ (Uniqema)) 及び Simulsol 58 (セピック (Seppic)) [セチルアルコール 20 EO];
 Emulgin 05 (コグニス (Cognis)) [オレオセチルアルコール 5 EO];
 Mergital OC30 (コグニス (Cognis)) [オレオセチルアルコール 30 EO];
 Brij 72 (ユニケマ (Uniqema)) [ステアリルアルコール 2 EO];
 Brij 76 (ユニケマ (Uniqema)) [ステアリルアルコール 10 EO];
 Brij 78P (ユニケマ (Uniqema)) [ステアリルアルコール 20 EO];
 Brij 700 (ユニケマ (Uniqema)) [ステアリルアルコール 100 EO];
 Emulgin B1 (コグニス (Cognis)) [セチルステアリルアルコール 12 EO];
 Emulgin L (コグニス (Cognis)) [セチルアルコール 9 EO 及び 2 PO];
 Witconol APM (ゴールドシュミット (Goldschmidt)) [ミリスチルアルコール 3 PO]。

10

【0050】

20

グリセロール化した脂肪アルコール型の化合物として、特に以下を挙げることができる：
 4モルのグリセロールを含むラウリルアルコール (INCI名：ポリグリセリル - 4ラウリルエーテル)、
 4モルのグリセロールを含むオレイルアルコール (INCI名：ポリグリセリル - 4オレイルエーテル)、
 2モルのグリセロールを含むオレイルアルコール (INCI名：ポリグリセリル - 2オレイルエーテル)、
 2モルのグリセロールを含むセテアリルアルコール、
 6モルのグリセロールを含むセテアリルアルコール、
 6モルのグリセロールを含むオレオセチルアルコール、
 及び 6モルのグリセロールを含むオクタデカノール。

脂肪アルコールは複数の脂肪アルコールの混合物として存在することができ、すなわち、市販品では、複数種類の脂肪アルコールが混合物の形態で共に存在することがある。

30

脂肪アルコールは組成物中に、組成物の全質量の、好ましくは 0.05 質量% ~ 30 質量%、より好ましくは 0.5 質量% ~ 20 質量%の質量比で存在する。

【0051】

本発明に従って使用することができる酸化染料を酸化塩基及び/又はカプラーから選択する。

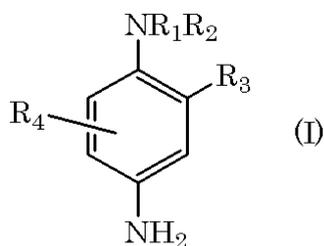
本発明に従う組成物は、好ましくは少なくとも一つの酸化塩基を含む。

本発明に即して使用することができる酸化塩基を、酸化染色で常用するものから選択し、これらのうちで特にオルト - 及びパラ - フェニレンジアミン、二重塩基、オルト - 及びパラ - アミノフェノール、ヘテロ環塩基、及びさらにこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

40

特に以下を挙げることができる：

- (I) 以下の式 (I) のパラ - フェニレンジアミン及びその酸との付加塩：



50

式中：

R₁は水素原子、C₁~C₄アルキル基、C₁~C₄モノヒドロキシアルキル基、C₂~C₄ポリヒドロキシアルキル基、(C₁~C₄)アルコキシ(C₁~C₄)アルキル基又は窒素含有基、フェニル基又は4'-アミノフェニル基で置換されたC₁~C₄アルキル基を表し；

R₂は水素原子、C₁~C₄アルキル基、C₁~C₄モノヒドロキシアルキル基、C₂~C₄ポリヒドロキシアルキル基、(C₁~C₄)アルコキシ(C₁~C₄)アルキル基又は窒素含有基で置換されたC₁~C₄アルキル基を表し；

R₁及びR₂はさらにこれらが有する窒素原子と共に5-又は6-員の窒素含有ヘテロ環を形成し、該環は任意に一又は複数のアルキル、ヒドロキシル又はウレイド基で置換されていてもよく；

R₃は水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素原子、C₁~C₄アルキル基、スルホ基、カルボキシル基、C₁~C₄モノヒドロキシアルキル基、C₁~C₄ヒドロキシアルコキシ基、アセチルアミノ(C₁~C₄)アルコキシ基、メシルアミノ(C₁~C₄)アルコキシ基又はカルバモイルアミノ(C₁~C₄)アルコキシ基を表し、

R₄は水素原子又はハロゲン原子又はC₁~C₄アルキル基を表す。

【0052】

上記の式(I)の窒素含有基のうち、特に以下を挙げることができる：アミノ、モノ(C₁~C₄)アルキルアミノ、ジ(C₁~C₄)アルキルアミノ、トリ(C₁~C₄)アルキルアミノ、モノヒドロキシ(C₁~C₄)アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基。

上記の式(I)のパラ-フェニレンジアミンのうち、特に以下を挙げることができる：パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルエンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ビス(-ヒドロキシエチル)-2-メチルアニリン、4-アミノ-N,N-ビス(-ヒドロキシエチル)-2-クロロアニリン、2-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(, -ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、及び2- -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2- -アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-(-メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-メチル-1-N- -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩。

【0053】

上記の式(I)のパラ-フェニレンジアミンのうち、特に好ましいのは以下のものである：パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルエンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2- -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2- -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン及び2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩。

【0054】

10

20

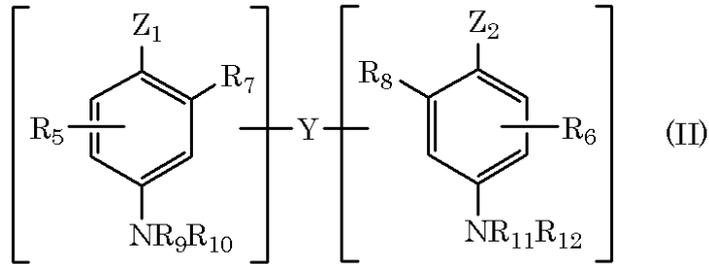
30

40

50

- (II) 本発明に従うと、二重塩基という用語は、アミノ及び/又はヒドロキシル基を有する少なくとも二つの芳香族核を含む化合物を意味する。

本発明に従う染色組成物において酸化塩基として使用することができる二重塩基のうち、特に以下の式(II)に相当する化合物及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる：



10

式中：

- Z_1 及び Z_2 は、同一又は異なってもよく、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基又は結合手Yで置換されていてもよいヒドロキシル基又は $-NH_2$ 基を表し；

- 結合手Yは1~14の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキレン鎖を表し、該鎖は、-又は複数の窒素含有基及び/又は-又は複数のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄又は窒素原子によって中断されていてもよく、又はそれらが末端であってもよく、かつ任意に-又は複数のヒドロキシル又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基で置換されていてもよく；

20

- R_5 及び R_6 は水素原子又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基又は結合手Yを表し；

- R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は、同一又は異なってもよく、水素原子、結合手Y又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；

式(II)の化合物は分子当たり唯一の結合手Yを含むことが理解される。

【0055】

上記の式(II)の窒素含有基のうち、特にアミノ、モノ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ、ジ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ、トリ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ、モノヒドロキシ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基を挙げることができる。

30

上記の式(II)の二重塩基のうち、特に以下を挙げることができる：N,N'-ビス(-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4'-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、及びこれらの酸との付加塩。

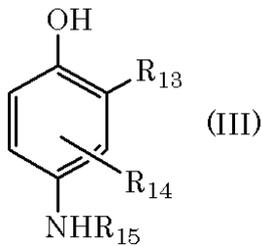
40

式(II)のこれらの二重塩基のうちで、N,N'-ビス(-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、又はこれらの酸との付加塩が特に挙げられる。

【0056】

- (III) 以下の式(III)に対応するパラ-アミノフェノール及びこれらの酸との付加塩：

50



式中：

R_{13} は水素原子、ハロゲン原子、例えばフッ素、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ モノヒドロキシアルキル基、($C_1 \sim C_4$)アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基又はヒドロキシ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表し、

R_{14} は水素原子、ハロゲン原子、例えばフッ素、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ シアノアルキル基又は($C_1 \sim C_4$)アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表し、

R_{15} は水素原子又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す。

上記の式(III)のパラ-アミノフェノールのうち、特に以下を挙げることができる：

パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール及び4-アミノ-2-(
-ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、及びこれらの酸との付加塩。

【0057】

(IV) 本発明に即して酸化塩基として使用することができるオルト-アミノフェノールを特に以下から選択する：2-アミノフェノール、2-アミノ-1-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン、2-アミノ-1-ヒドロキシ-6-メチルベンゼン及び5-アセタミド-2-アミノフェノール、及びこれらの酸との付加塩。

(V) 本発明に従う染料組成物で酸化塩基として使用することができるヘテロ環塩基のうち、以下を特に挙げるすることができる：ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体、及びこれらの酸との付加塩。

ピリジン誘導体のうち、例えば特許GB 1 026 978及びGB 1 153 196に記載された化合物、例えば以下のものを特に挙げるすることができる：2,5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(
-メトキシエチル)アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン及び3,4-ジアミノピリジン、及びこれらの酸との付加塩。

【0058】

ピリミジン誘導体のうち、例えばドイツ特許DE 2 359 399又は日本特許JP 88-169571及びJP 91-10659又は特許出願WO 96/15765に記載された化合物、例えば以下のものを特に挙げるすることができる：2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2,5,6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシ-5,6-ジアミノピリミジン及び2,5,6-トリアミノピリミジン、及びピラゾロピリミジン誘導体、例えば特許出願FR-A-2 750 048に挙げられているもの、及びそれらのうち以下を挙げる
ことができる：ピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；2,5-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；ピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,5-ジアミン；2,7-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,5-ジアミン；3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-オール；3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-5-オール；2-(3-アミノピラゾロ[1,

10

20

30

40

50

5 - a]ピリミジン - 7 - イルアミノ)エタノール; 2 - (7 - アミノピラゾロ [1 , 5 - a]ピリミジン - 3 - イルアミノ)エタノール; 2 - [(3 - アミノピラゾロ [1 , 5 - a]ピリミジン - 7 - イル) (2 - ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール; 2 - [(7 - アミノピラゾロ [1 , 5 - a]ピリミジン - 3 - イル) (2 - ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール; 5 , 6 - ジメチルピラゾロ [1 , 5 - a]ピリミジン - 3 , 7 - ジアミン; 2 , 6 - ジメチルピラゾロ [1 , 5 - a]ピリミジン - 3 , 7 - ジアミン; 2 , 5 , N7 , N7 - テトラメチルピラゾロ [1 , 5 - a]ピリミジン - 3 , 7 - ジアミン及び3 - アミノ - 5 - メチル - 7 - イミダゾリルプロピルアミノピラゾロ [1 , 5 - a]ピリミジン、及びこれらの付加塩及び互変異性体がある場合にはこれらの互変異性体、及びこれらの酸との付加塩。

10

【0059】

ピラゾール誘導体のうち、特許DE 3 843 892、DE 4 133 957及び特許出願WO 94/08969、WO 94/08970、FR - A - 2 733 749及びDE 195 43 988に記載された化合物、例えば以下のものを挙げるができる: 4 , 5 - ジアミノ - 1 - メチルピラゾール、3 , 4 - ジアミノピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - (4' - クロロベンジル)ピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 , 3 - ジメチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - フェニルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - メチル - 3 - フェニルピラゾール、4 - アミノ - 1 , 3 - ジメチル - 5 - ヒドラジノピラゾール、1 - ベンジル - 4 , 5 - ジアミノ - 3 - メチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 3 - t - ブチル - 1 - メチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - t - ブチル - 3 - メチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - (- ヒドロキシエチル) - 3 - メチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - (- ヒドロキシエチル)ピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - メチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - (4' - メトキシフェニル)ピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - メチルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4 , 5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4 - アミノ - 5 - (2' - アミノエチル)アミノ - 1 , 3 - ジメチルピラゾール、3 , 4 , 5 - トリアミノピラゾール、1 - メチル - 3 , 4 , 5 - トリアミノピラゾール、3 , 5 - ジアミノ - 1 - メチル - 4 - メチルアミノピラゾール及び3 , 5 - ジアミノ - 4 - (- ヒドロキシエチル)アミノ - 1 - メチルピラゾール、及びこれらの酸との付加塩。

20

30

本発明に従うと、酸化塩基は好ましくは本組成物の全質量に対して0.0005質量% ~ 12質量%、より好ましくは該全質量に対して0.005質量% ~ 8質量%存在する。

【0060】

本発明に従う染色方法で使用することができるカプラーは、酸化染色組成物で通常使用されるもの、すなわち以下のものである: メタ - アミノフェノール、メタ - フェニレンジアミン、メタ - ジフェノール、ナフトール及びヘテロ環カプラー、例えばインドール誘導体、インドリン誘導体、セサモール及びその誘導体、ピリジン誘導体、ピラゾロトリアゾール誘導体、ピラゾロン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾキサゾール、1 , 3 - ベンゾジオキサール及びキノリン、及びこれらの酸との付加塩。

40

これらのカプラーをより詳細には以下から選択する: 2 , 4 - ジアミノ - 1 - (- ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2 - メチル - 5 - アミノフェノール、5 - N - (- ヒドロキシエチル)アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - アミノフェノール、1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、1 , 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン、4 - クロロ - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 - アミノ - 4 - (- ヒドロキシエチルアミノ) - 1 - メトキシベンゼン、1 , 3 - ジアミノベンゼン、1 , 3 - ビス(2 , 4 - ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、1 - アミノ - 2 - メトキシ - 4 , 5 - メチレンジオキシベンゼン、 - ナフトール、6 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシ - N - メチルインドール、6 - ヒドロキシインドリン、2 , 6 - ジヒドロキシ - 4 - メチルピリジン、1 H - 3 - メチルピラゾール - 5 - オン、1 - フェニル - 3 - メチルピ

50

ラゾール - 5 - オン、2 - アミノ - 3 - ヒドロキシピリジン、3 , 6 - ジメチルピラゾロ [3 , 2 - c] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール及び2 , 6 - ジメチルピラゾロ [1 , 5 - b] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、及びこれらの酸との付加塩。

【 0 0 6 1 】

これらが存在する場合、これらのカプラーは組成物の全質量に対して好ましくは0 . 0 0 0 1 質量% ~ 1 0 質量%、より好ましくは0 . 0 0 5 質量% ~ 5 質量%存在する。

一般に、酸化塩基及びカプラーの酸との付加塩を特に、ヒドロクロリド、ヒドロプロミド、スルフェート、タータレート、ラクテート及びアセテートから選択する。

本発明に従う組成物は上記の酸化染料に加えてさらに、きらめきのある色合いを強化するために直接染料を含むことができる。これらの直接染料を特に中性、カチオン性又はアニオン性ニトロ染料、アゾ染料又はアントラキノン染料から、組成物の全質量の0 . 0 0 1 質量% ~ 2 0 質量%、好ましくは0 . 0 1 質量% ~ 1 0 質量%の質量比で選択することができる。

10

組成物 (A) 及び / 又は組成物 (B) はさらに、本発明の会合性ポリマーと異なる少なくとも一つのカチオン性又は両性実質ポリマーを含むことができる。

【 0 0 6 2 】

本発明の目的のために、“カチオン性ポリマー”という用語は、カチオン性基及び / 又はカチオン性基にイオン化することが可能な基を含む全てのポリマーを意味する。

本発明に従って使用することができるカチオン性実質ポリマーを、毛髪の化粧特性を改良するものとして既に自体公知のすべてのもの、すなわち特に特許出願 E P - A - 3 3 7 3 5 4 及びフランス特許 F R - 2 2 7 0 8 4 6、2 3 8 3 6 6 0、2 5 9 8 6 1 1、2 4 7 0 5 9 6 及び2 5 1 9 8 6 3 に記載されたものから選択することができる。

20

好ましいカチオン性ポリマーを以下から選択する：第1、第2、第3及び / 又は4級アミン基を含む単位であってポリマー主鎖の部分を形成するか又はそれに直接結合する側鎖置換基が有してもよいものを含むもの。

一般に使用されるカチオン性ポリマーは、約500 ~ 5 × 10⁶、好ましくは約10³ ~ 3 × 10⁶の数平均分子量を有する。

カチオン性ポリマーのうち、特にポリアミン、ポリアミノアミド及びポリ4級アンモニウム型のポリマーを挙げるることができる。

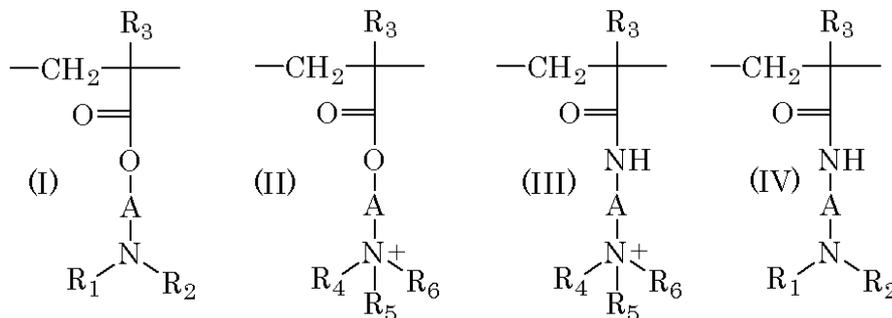
30

【 0 0 6 3 】

これらは公知の製品である。これらは特にフランス特許 N o . 2 5 0 5 3 4 8 及び2 5 4 2 9 9 7 に記載されている。これらのポリマーのうち、以下を挙げるこ

と

(1) 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、かつ以下の式 (I)、(II)、(III) 又は (IV) の少なくとも一つの単位を含むホモポリマー又はコポリマー：



40

式中：

R₃ は同一又は異なることができ、水素原子又は C H₃ 基を意味し；

50

Aは同一又は異なることができ、炭素原子数1～6の、好ましくは炭素原子数2又は3の直鎖又は分岐したアルキル基又は炭素原子数1～4のヒドロキシアルキル基を表し；

R₄、R₅及びR₆は、同一又は異なることができ、1～6の炭素原子を含むアルキル基を表し；

R₁及びR₂は、同一又は異なることができ、水素原子又は1～6の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表し；

Xは無機又は有機酸から誘導したアニオン、例えばメトスルフェートアニオン又はハライド、例えばクロリド又はブロミドを意味する。

群(1)のポリマーはさらに、以下の群から選択することができるモノマーから誘導する一又は複数の単位を含むことができる：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、窒素を低級(C₁～C₄)アルキルで置換したアクリルアミド及びメタクリルアミド、アクリル酸又はメタクリル酸又はこれらのエステル、ビニルラクタム、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。従って、群(1)のこれらのポリマーのうち、以下を挙げることができる：

【0064】

- ジメチルスルフェート又はジメチルハライドで4級化したジメチルアミノエチルメタクリレートとアクリルアミドとのコポリマー、例えばハーキュリーズ(Hercules)社によりHercoflocの名称で市販されている製品、

- 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及びアクリルアミドのコポリマー、例えば特許出願EP-A-080976に記載されかつチバガイギー(Ciba Geigy)社によりBina Quat P 100の名称で市販されているもの、

- メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルフェートとアクリルアミドとのコポリマーであって、ハーキュリーズ(Hercules)社によりRetenの名称で市販されているもの、

- 4級化されたか又は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レート又はメタクリレートコポリマー、例えばISP社により“Gafquat”の名称で市販されている製品、例えば“Gafquat 734”又は“Gafquat 755”又は“Copolymer 845、958及び937”と呼ばれる製品。これらのポリマーはフランス特許2 077 143及び2 393 573に詳細に記載されている、

- ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンターポリマー、例えばISP社によりGaffix VC 713の名称で市販されている製品、

- 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コポリマー、特にISP社によりStyleze CC 10の名称で市販されているもの、及び

- 4級化し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コポリマー、例えばISP社により“Gafquat HS 100”の名称で市販されている製品。

【0065】

(2) 4級アンモニウム基を含むセルロースエーテル誘導体、フランス特許1 492 597に記載され、かつ特にユニオンカーバイド(Union Carbide Corporation)社により“JR”(JR 400、JR 125及びJR 30M)又は“LR”(LR 400又はLR 30M)の名称で市販されているポリマー。これらのポリマーはさらにCTFA辞書でヒドロキシエチルセルロースの4級アンモニウムとしても規定されており、これらはトリメチルアンモニウム基で置換したエポキシド基と反応したものである。

(3) カチオン性セルロース誘導体、例えば4級アンモニウム水溶性モノマーでグラフトしたセルロースコポリマー又はセルロース誘導体、特に米国特許4,131,576に記載されたもの、例えば特にメタクリロイル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ルキルアンモニウム塩でグラフトした、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。

この規定に対応する市販製品は、より詳細には、ナショナルスターチ(National Starch)社により“Celquat L 200”及び“Celquat H 100”の名称で市販されている製品であ

10

20

30

40

50

る。

(4) より詳細には米国特許 3, 589, 578 及び 4, 031, 307 に記載されたカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を含むグアガム。2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩(例えばクロリド)で変性したグアガムを例えば使用する。

これらの製品はメイホール(Meyhall)社により Jaguar C13 S、Jaguar C 15、Jaguar C 17又はJaguar C162の商品名で市販されている。

【0066】

(5) ピペラジニル単位と直鎖又は分岐した鎖を含む2価アルキレン又はヒドロキシアルキレンとから成るポリマー、これらの鎖は酸素、硫黄又は窒素原子又は芳香環若しくはヘテロ環で中断されていてもよく、並びにこれらのポリマーの酸化及び/又は4級化製品。これらのポリマーは特にフランス特許 2 162 025 及び 2 280 361 に記載されている。

10

(6) 酸化合物とポリアミンとの重縮合により特に製造した水溶性ポリアミノアミド; これらのポリアミノアミドを以下のもので架橋することができ: エピハロヒドリン、ジエポキシド、ジ無水物、不飽和ジ無水物、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又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に対して反応性である2官能性化合物の反応から得られたオリゴマー; 架橋剤をポリアミノアミドのアミン基当たり0.025~0.35モルの範囲の比率で使用し; これらのポリアミノアミドをアルキル化することができ、又はこれらが一又は複数の第3アミン官能基を含む場合は4級化することができる。これらのポリマーは特にフランス特許 2 252 840 及び 2 368 508 に記載されている。

20

【0067】

(7) ポリアルキレンポリアミンとポリカルボン酸との縮合、次いで2官能性剤とのアルキル化によって得られたポリアミノアミド誘導体。例えば以下を挙げることができる: 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ポリマー、ここで、アルキル基は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意味する。これらのポリマーは特にフランス特許 1 583 363 に記載されている。

これらの誘導体のうち、特にアジピン酸/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ポリマーを挙げることができ、これはサンド(Sandoz)社により“Cartaretine F、F4又はF8”の名称で市販されている。

30

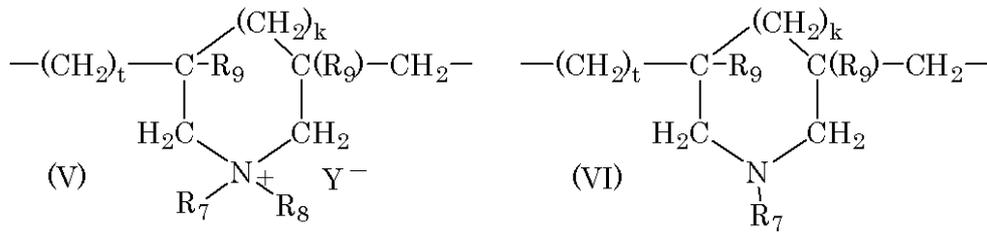
(8) 2つの第1アミン基と少なくとも1つの第2アミン基を含むポリアルキレンポリアミンとジグリコール酸及び3~6の炭素原子を有する飽和脂肪族ジカルボン酸から選択するジカルボン酸との反応によって得られたポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は0.8:1~1.4:1であり; この反応から得られたポリアミノアミドをエピクロロヒドリンと、ポリアミノアミドの第2アミン基に対するエピクロロヒドリンのモル比を0.5:1~1.8:1の比率で反応させる。これらのポリマーは特に米国特許 3, 227, 615 及び 2, 961, 347 に記載されている。

この型のポリマーは特に、ハーキュリーズ(Hercules Inc.)社により“Hercosett 57”の名称で、又はアジピン酸/エポキシプロピル/ジエチレン-トリアミンのコポリマーの場合はハーキュリーズ(Hercules)社により“PD 170”又は“Delsette 101”の名称で市販されている。

40

【0068】

(9) アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウムの環状ポリマー、例えば鎖の主要構成体として式(V)又は(VI)に対応する単位を含むホモポリマー又はコポリマー:

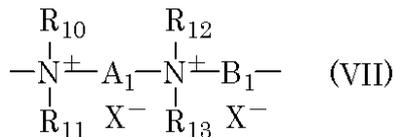


式中、 k 及び t は 0 又は 1 に等しく、 $k + t$ の合計は 1 に等しく； R_9 は水素原子又はメチル基を意味し； R_7 及び R_8 は、相互に独立に、1 ~ 6 の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはアルキル基が 1 ~ 5 の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、低級 ($C_1 \sim C_4$) アミドアルキル基を意味し、又は R_7 と R_8 はこれらが結合する窒素原子と共にヘテロ環基、例えばピペリジル又はモルホリニルを意味することができ； R_7 及び R_8 は、相互に独立に、好ましくは 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル基を意味し； Y^- はアニオン、例えばブロミド、クロリド、アセテート、ボレート、シトレート、タータレート、ビスルフェート、ビスルファイト、スルフェート又はホスフェートである。これらのポリマーは特にフランス特許 2 0 8 0 7 5 9 及びその追加特許 2 1 9 0 4 0 6 に記載されている。

上記のポリマーのうち、特にカルゴン (Calgon) 社により “Merquat 100” の名称で市販されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー（及びその質量平均分子量が小さい同族体）及び “Merquat 550” の名称で市販す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とのコポリマーを挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

(1 0) 以下の式に相当する繰り返し単位を含む 4 級ジアンモニウムポリマー：



式 (VII) 中：

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、同一又は異なってもよく、1 ~ 6 の炭素原子を含む脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族基又は低級ヒドロキシアルキル脂肪族基を表し、又は R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、一緒になって又は個別に、これらが結合する窒素原子と共に、窒素原子以外の第 2 のヘテロ原子を含んでもよいヘテロ環基を形成し、又は R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} はニトリル、エステル、アシル又はアミド基又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 又は $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 基で置換した直鎖又は分岐した $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、式中 R_{14} はアルキレンであり、 D は 4 級アンモニウム基である；

A_1 及び B_1 は 2 ~ 6 の炭素原子を含むポリメチレン基を表し、これは直鎖又は分岐し、飽和又は不飽和であってもよく、かつ主鎖に結合し又は挿入される一又は複数の芳香環、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子又はスルホキシド、スルホン、ジスフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、4 級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基を含むことができ、かつ

X^- は無機又は有機酸から誘導するアニオンを意味し；

【 0 0 7 0 】

A_1 、 R_{10} 及び R_{12} は、これらが結合する二つの窒素原子と共に、ピペラジン環を形成することができ；さらに A_1 が直鎖又は分岐した、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である場合、 B_1 はさらに基 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ を意味することができ、式中、 n は 1 ~ 100、好ましくは 1 ~ 50 であり、かつ D は以下を意味する：

10

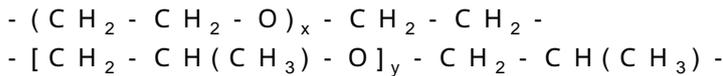
20

30

40

50

a) 式：-O-Z-O-のグリコール残基、式中Zは直鎖又は分岐した炭化水素を主体とする基又は以下の式の一つに対応する基を意味する：



式中、x及びyは1～4の整数を意味し、規定したかつ特定の重合度を表し、又は平均重合度を表す1～4のいずれかの数を表す；

b) ビス第2ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体；

c) 式：-NH-Y-NH-のビス第1ジアミン残基、式中Yは直鎖又は分岐した炭化水素を主体とする基又は2価の基-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-を表し；

d) 式：-NH-CO-NH-のウレイレン基。

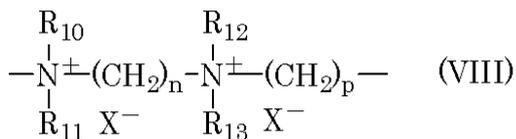
X⁻は好ましくはアニオン、例えばクロリド又はプロミドである。

これらのポリマーは、一般に1,000～100,000である数平均分子量を有する。

この型のポリマーは特に以下に記載されている：フランス特許2 320 330、2 270 846、2 316 271、2 336 434及び2 413 907及び米国特許2,273,780、2,375,853、2,388,614、2,454,547、3,206,462、2,261,002、2,271,378、3,874,870、4,001,432、3,929,990、3,966,904、4,005,193、4,025,617、4,025,627、4,025,653、4,026,945及び4,027,020。

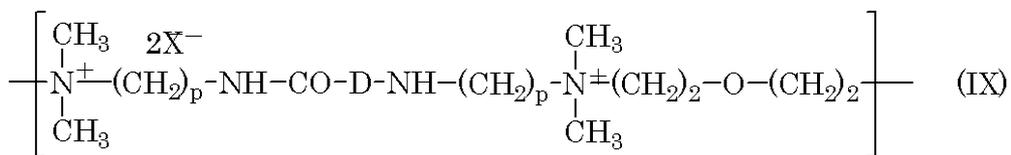
【0071】

以下の式(VIII)に対応する繰り返し単位から成るポリマーを特に使用することができる：



式中、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、同一又は異なってもよく、約1～4の炭素原子を含むアルキル又はヒドロキシアルキル基を意味し、n及びpは約2～20の範囲の整数であり、かつX⁻は無機又は有機酸から誘導するアニオンである。

(11)式(IX)の繰り返し単位から成るポリ4級アンモニウムポリマー：



式中、pは約1～6の範囲の整数を意味し、Dは何も意味しないか又は基-(CH₂)_r-CO-を表すことができ、式中rは4又は7に等しい数を意味し、X⁻は無機又は有機酸から誘導するアニオンである。

式(IX)の単位を含むカチオン性ポリマーは、特許出願EP-A-122 324に特に記載されており、かつ米国特許4,157,388、4,390,689、4,702,906及び4,719,282に記載された方法に従って製造することができる。

【0072】

これらのポリマーのうち優先的であるのは、炭素-13NMRで測定して100,000より小さい分子量を有し、式中pが3でありかつ以下の場合である：

a) Dが-(CH₂)₄-CO-基を表し、Xが塩素原子を意味し、炭素-13NMR(13

10

20

30

40

50

C NMR)で測定した分子量が約5,600であるもの;この型のポリマーはミラノール(Miranol)社によりMirapol-AD1の名称で市販されている、

b) Dが $-(CH_2)_7-CO-$ 基を表し、Xが塩素原子を意味し、炭素-13NMR(^{13}C NMR)で測定した分子量が約8,100であるもの;この型のポリマーはミラノール(Miranol)社によりMirapol-AZ1の名称で市販されている、

c) Dが何も意味せず、Xが塩素原子を意味し、炭素-13NMR(^{13}C NMR)で測定した分子量が約25,500であるもの;この型のポリマーはミラノール(Miranol)社によりMirapol-A15の名称で市販されている、

d) a)及びc)項に記載したポリマーに対応する単位から形成したブロックコポリマー、ミラノール(Miranol)社によりMirapol-9(^{13}C NMRによる分子量が約7,800)、Mirapol-175(^{13}C NMRによる分子量が約8,000)及びMirapol-95(^{13}C NMRによる分子量が約12,500)の名称で市販されているもの。

pが3であり、Dが何も意味せずかつXが塩素原子を表し、炭素-13NMR(^{13}C NMR)で測定した分子量が約25,500である式(IX)の単位を有するポリマーが、本発明に従ってさらに優先的である。

【0073】

(12) ビニルピロリドン及びビニルイミダゾールの4級ポリマー、例えばBASF社によりLuviquat FC 905、FC 550及びFC 370の名称で市販されている製品。

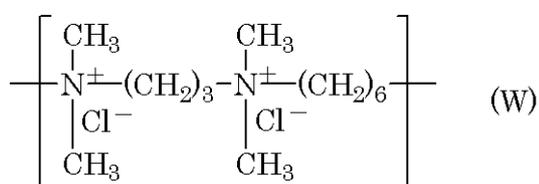
(13) ポリアミン、例えばヘンケル(Henkel)が市販するPolyquart H、CTFA辞書で“ポリエチレングリコール(15)タロウポリアミン”の名称で参照されているもの。

(14) 架橋したメタクリロイルオキシ($C_1 \sim C_4$)アルキルトリ($C_1 \sim C_4$)アルキルアンモニウム塩ポリマー、例えばメチルクロリドで4級化したジメチルアミノエチルメタクリレートホモ重合により、又はアクリルアミドとメチルクロリドで4級化したジメチルアミノエチルメタクリレートとの共重合により得られたポリマーを、ホモ重合又は共重合に引き続くオレフィン系不飽和を含む化合物、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られたポリマー。より詳細には、架橋したアクリルアミド/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コポリマー(質量で20/80)を、鉱油中に該コポリマーを50質量%含む分散物の形態で使用することができる。本分散物は“Salcare(登録商標)SC 92”の名称でアライドコロイズ(Allied Colloids)社により市販されている。さらに、鉱油又は液状エステル中に約50質量%のホモポリマーを含む架橋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ホモポリマーも使用することができる。これらの分散物は“Salcare(登録商標)SC 95”及び“Salcare(登録商標)SC 96”の名称でアライドコロイズ(Allied Colloids)社により市販されている。

【0074】

本発明に即して使用することができる他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を含むポリマー、ポリアミンとエピクロロヒドリンとの縮合物、4級ポリウレイレン及びキチン誘導体である。

本発明に即して使用することができる全てのカチオン性ポリマーのうち、群(1)、(9)、(10)、(11)、(12)及び(14)のポリマーを使用することが好ましく、以下の式(W)の繰り返し単位を有し:



10

20

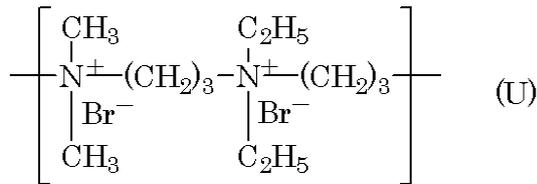
30

40

50

かつ特にゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した分子量が 9,500 ~ 9,900 であるもの、

及び以下の式 (U) の繰り返し単位を有し：



10

かつ特にゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した分子量が約 1,200 であるものがより好ましい。

本発明に従う組成物におけるカチオン性ポリマーの濃度は、組成物の全質量に対して、0.01 質量% ~ 10 質量%、好ましくは 0.05 質量% ~ 5 質量% より好ましくは 0.1 質量% ~ 3 質量% の範囲であることができる。

【0075】

両性ポリマー

本発明に従って使用することができる両性実質ポリマーを、ポリマー鎖中に不規則に分布した K 及び M 単位を含むポリマーから選択することができ、ここで K は少なくとも一つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導する単位を意味し、かつ M は一又は複数のカルボキシル又はスルホン基を含む酸性モノマーから誘導する単位を意味し、又は K 及び M は双性イオン性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する基を意味することもでき；

20

K 及び M はさらに、第 1、第 2、第 3 又は 4 級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を意味することもでき、この場合、少なくとも一つのアミン基は炭化水素を主体とする基を介して結合したカルボキシル基又はスルホン基を有し、又は K 及び M は、-ジカルボキシルエチレン単位を含むポリマーの鎖の部分形成し、この場合、カルボキシル基の一つは一又は複数の第 1 又は第 2 アミン基を含むポリアミンと反応させてある。

【0076】

30

上記の定義に対応する両性ポリマーをより詳細には好ましくは以下のポリマーから選択する：

(1) カルボキシル基を有するビニル化合物、たとえばより詳細にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、-クロロアクリル酸から誘導するモノマーと、少なくとも一つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物、例えばより詳細には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から誘導する塩基性モノマーの共重合から得られるポリマー。これらの化合物は米国特許 3,836,537 に記載されている。さらに、ヘンケル (Henkel) 社により Poly quart KE 3033 の名称で市販されている、ナトリウムアクリレート/アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドコポリマーを挙げることもできる。

40

少なくとも一つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物はさらにジアルキルジアリルアンモニウム塩、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロリドであることができる。アクリル酸と後者のモノマーとのコポリマーは、カルゴン (Calgon) 社により Merquat 280、Merquat 295 及び Merquat Plus 3330 の名称で提供されている。

【0077】

(2) 以下から誘導する単位を含むポリマー：

a) アルキル基で窒素原子が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する少なくとも一つのモノマー、

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一つの酸性コモノマー、及び

c) 少なくとも一つの塩基性コモノマー、例えばアクリル酸及びメタクリル酸の第 1、

50

第2、第3及び4級アミン置換基を含むエステル及びジメチルアミノエチルメタクリレートにジメチル又はジエチルスルフェートで4級化した生成物。

本発明に従うより好ましい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2～6の炭素原子を含む群であり、特にN-エチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、及び対応するメタクリルアミドである。

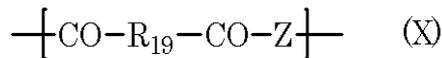
酸性モノマーを特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸並びにマレイン酸又はフマル酸又は無水物の1～4の炭素原子を有するアルキルモノエステルから選択する。

塩基性モノマーは好ましくはアミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル及びN-t-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

CTFA名(第4版、1991年)がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えばナショナルスターチ(National Starch)社によりAmphomer又はLovocryl 47の名称で市販されている製品を特に使用する。

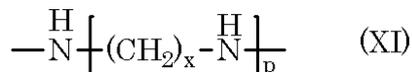
【0078】

(3)以下の一般式のポリアミノアミドから誘導した、部分的又は完全にアルキル化しかつ架橋したポリアミノアミド：



式中、 R_{19} は飽和したジカルボン酸、エチレン系二重結合を含むモノ-又はジカルボキシル脂肪酸、これらの酸の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た2個の基又はこれらの酸のいずれか一つとビス(第1)又はビス(第2)アミンとの付加により誘導された基を表し、かつZはビス(第1)、モノ-又はビス(第2)ポリアルキレン-ポリアミンの基を表し、好ましくは以下を表す：

a) 60～100mol%の割合の以下の基

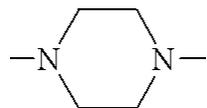


式中、 $x = 2$ かつ $p = 2$ 又は3、又は $x = 3$ かつ $p = 2$

この基をジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン又はジプロピレントリアミンから誘導する；

【0079】

b) 0～40mol%の割合の上記の基(XI)、式中、 $x = 2$ かつ $p = 1$ であり、これをエチレンジアミンから誘導し、又はピペラジンから誘導する基である：



c) 0～20mol%の割合の基 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ 、これをヘキサメチレンジアミンから誘導し、これらのポリアミノアミンは、エピハロヒドリン、ジエポキシド、ジ無水物及びビス-不飽和誘導體から選択する二官能性架橋剤を添加することによって架橋され、ポリアミノアミドのアミン基当たり架橋剤を0.025～0.35モル使用し、かつアクリル酸、クロロ酢酸又はアルカンストン又はこれらの塩の作用でアルキル化する。

飽和したカルボン酸を好ましくは6～10の炭素原子を有する酸、例えばアジピン酸、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

10

20

30

40

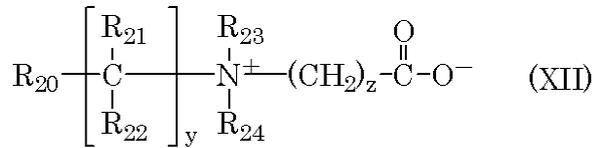
50

酸及びエチレン系二重結合を含む酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択する。

アルキル化で使用す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又はカリウム塩である。

【 0 0 8 0 】

(4) 以下の式の双性イオン性単位を含むポリマー :



10

式中、 R_{20} は重合可能な不飽和基、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド基を意味し、 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} 中の炭素原子の合計が10を越えないアルキル基を表す。

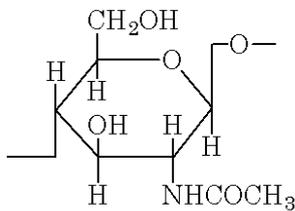
これらの単位を含むポリマーはさらに非双性イオン性モノマーから誘導する単位、例えばジメチル又はジエチルアミノエチルアクリレート又はメタクリレート又はアルキルアクリレート又はメタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド又はビニルアセテートを含むことができる。

20

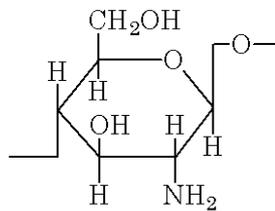
例として、ブチルメタクリレート/ジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリレートのコポリマー、例えばサンド(Sandoz)社によりDiaformer Z301の名称で市販されている製品を挙げることができる。

【 0 0 8 1 】

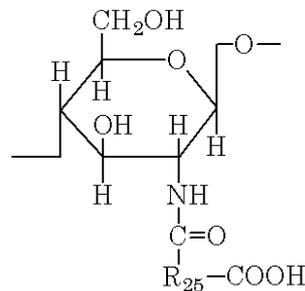
(5) ポリマー鎖中に以下の式(XIII)、(XIV)及び(XV)に対応するモノマー単位を共に含むキトサンから誘導されたポリマー、これらは特にフランス特許2137684又は米国特許3,879,376に記載されている :



(XIII)



(XIV)

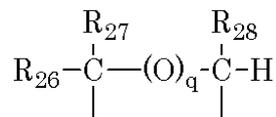


(XV)

30

単位(XIII)は0~30%の割合で、単位(XIV)は5~50%の割合でかつ単位(XV)は30~90%の割合で存在し、単位(XV)において R_{25} は以下の式の基を表し :

40



式中、 q は0又は1を意味し ;

$q = 0$ の場合、 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} は、同一又は異なってもよく、それぞれ水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、一又は複数の窒素原子で任意に中断

50

されていてもよくかつノ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任意に置換されていてもよいモノアルキルアミン残基又はジアルキルアミン残基、アルキル基がアミノ残基を有するアルキルチオ残基を表し、この場合基 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} の少なくとも一つが水素原子であり；

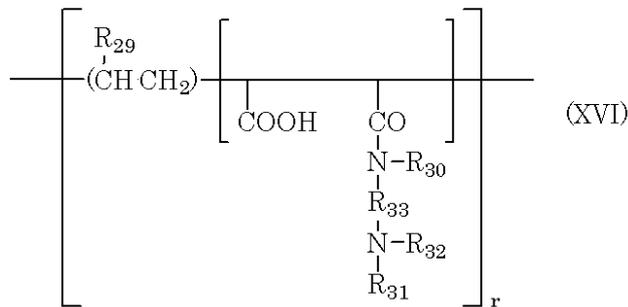
又は $q = 1$ の場合、 R_{26} 、 R_{27} 及び R_{28} は、それぞれ水素原子を表し、並びにこれらの化合物と酸又は塩基とによって形成された塩。

この型のポリマーはより好ましくは0～20質量%の単位(XIII)、40質量%～50質量%の単位(XIV)及び40質量%～50質量%の単位(XV)を含み、この場合 R_{25} は基 $-CH_2-CH_2-$ を意味する。

【0082】

(6) キトサンのN-カルボキシアルキル化から誘導されたポリマー、例えば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、ジャン デカー (Jan Dekker) 社により“Evalsan”の名称で市販されているもの。

(7) 一般式(XVI)に対応するポリマー、例えばフランス特許1 400 366に記載されているもの：



式中、 R_{29} は水素原子、 CH_3O 、 CH_3CH_2O 又はフェニル基を表し、 R_{30} は水素又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを意味し、 R_{31} は水素又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを意味し、 R_{32} は低級アルキル基、例えばメチル又はエチル又は式： $-R_{33}-N(R_{31})_2$ に対応する基を意味し、式中 R_{33} は $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH(CH_3)-$ 基を表し、 R_{31} は上記の意味を有し、

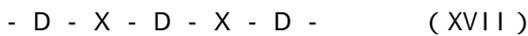
並びに6までの炭素原子を含むこれらの基のより高分子量の同族体を表し、

r は分子量が500～6,000,000、好ましくは1,000～1,000,000となる数である。

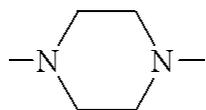
【0083】

(8) 以下から選択する-D-X-D-X-型の両性ポリマー：

a) 以下の式の少なくとも一つの単位を含む化合物にクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムを作用させて得られたポリマー：



式中Dは基



を意味し、

かつ、Xは記号E又はE'を意味し、E又はE'は、同一又は異なってもよく、主鎖中の7までの炭素原子を含む直鎖又は分岐した鎖を有するアルキレン基である2価の基を意味し、該基は未置換であるか又はヒドロキシル基で置換されており、かつ酸素、窒素及び硫黄原子に加えて1～3の芳香族及びノ又はヘテロ環を含むことができ；該酸素、窒素及び

10

20

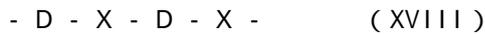
30

40

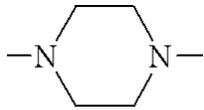
50

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、アミンオキシド、4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル及びノ又はウレタン基の形態で存在し；

b) 以下の式のポリマー：



式中Dは基



10

を意味し、

かつ、Xは記号E又はE'を意味し、少なくとも一度はE'を意味し；Eは上記の意味を有し、かつE'は主鎖中の7までの炭素原子を有する直鎖又は分岐した鎖を有するアルキレン基である2価の基であり、該基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ており、かつ一又は複数の窒素原子を含み、該窒素原子はアルキル鎖で置換されており、該鎖は任意に酸素原子で中断されてもよくかつ必ず一又は複数のカルボキシル官能基又は一又は複数のヒドロキシル官能基を含み、かつクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応によりベタイン化されている。

20

【0084】

(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とのセミアミド化により、又はN,N-ジアルカノールアミンとのセミアエステル化により部分的に変性した(C₁~C₅)アルキルビニルエーテル/マレイン酸無水物コポリマー。これらのコポリマーはさらに他のビニルモノマー、例えばビニルカプロラクタムを含むことができる。

本発明に従う特に好ましい両性ポリマーは群(1)のものである。

本発明に従うと、一又は複数の両性実質ポリマーは、組成物の全質量に対して、0.01質量%~10質量%、好ましくは0.05質量%~5質量%、さらに好ましくは0.1質量%~3質量%存在することができる。

30

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む。

界面活性剤を、単独であると混合物であるとを問わず、アニオン性、両性、ノニオン性、双性イオン性及びカチオン性界面活性剤から選択することができる。しかしながら、アニオン性界面活性剤は上記の組合せで使用されるC₁₄~C₃₀アルキルスルフェートとは異なる。

界面活性剤を好ましくはノニオン性界面活性剤から選択する。

本発明を実施するのに適する界面活性剤は特に以下のものである：

【0085】

(i) アニオン性界面活性剤：

本発明に即して、単独又は混合物として使用することができるアニオン性界面活性剤の例として、特に以下の化合物の塩(特にアルカリ金属塩、特にナトリウム塩、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がこれに限定されない：アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルアミドエーテルスルフェート、アルキルアリールポリエーテルスルフェート、モノグリセリドスルフェート；アルキルスルホネート、アルキルホスフェート、アルキルアミドスルホネート、アルキルアリールスルホネート、 α -オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート；(C₆~C₂₄)アルキルスルホスクシネート、(C₆~C₂₄)アルキルエーテルスルホスクシネート、(C₆~C₂₄)アルキルアミドスルホスクシネート；(C₆~C₂₄)アルキルスルホアセテート；(C₆~C₂₄)アシルサルコシネート及び(C₆~C₂₄)アシルグルタメート。さらに以下を使用することができる：(C₆~C₂₄)アルキルポリグリコ

40

50

シドのカルボキシルエステル、例えばアルキルグルコシドシトレート、アルキルポリグリコシドタータレート及びアルキルポリグリコシドスルホスクシネート、アルキルスルホスクシナメート；アシルイセチオナート及びN - アシルタウレート、これらの種々の化合物の全てのアルキル又はアシル基は、好ましくは12 ~ 20の炭素原子を含み、かつアリアル基は好ましくはフェニル又はベンジル基を意味する。なお使用することができるアニオン性界面活性剤のうち、さらに以下を挙げることができる：脂肪酸塩、例えばオレイン酸、リシノール酸、パルミチン酸及びステアリン酸塩、ココナッツ油酸又は水素添加したココナッツ油酸の塩；アシル基が8 ~ 20の炭素原子を含むアシルラクチレート。さらに以下を使用することも可能である：アルキルD - ガラクトシドウロン酸及びその塩、ポリオキシアルキレン化した(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した(C₆ ~ C₂₄)アルキルアリアルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化した(C₆ ~ C₂₄)アルキルアミドエーテルカルボン酸及びこれらの塩、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含むもの、及びこれらの混合物。

【0086】

(ii) ノニオン性界面活性剤：

ノニオン性界面活性剤は、それ自体周知の化合物でもあり（この点に関して、M. R. Porter著、“Handbook of Surfactants”、Blackie & Son（グラスゴー及びロンドン）、1991年発行、116 ~ 178頁を参照）、本発明に即して、それらの性質は臨界的な特徴ではない。従って、これらを特に以下から選択することができ、かつそれに限定されない：例えば8 ~ 18の炭素原子を含む脂肪鎖を有するポリエトキシ化したか又はポリプロポキシ化したアルキルフェノール、 α -ジオール又はアルコール、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数は特に2 ~ 50の範囲であることができる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの脂肪アルコールとの縮合物も挙げることができる；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した脂肪アミド、平均で1 ~ 5、特に1.5 ~ 4のグリセロール基を含むポリグリセロール化した脂肪アミド；2 ~ 30モルのエチレンオキシドを有するソルピタンのオキシエチレン化した脂肪酸エステル；スクロースの脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル、アルキルポリグリコシド、N - アルキルグルカミン誘導体、アミンオキシド、例えば(C₁₀ ~ C₁₄)アルキルアミンオキシド又はN - アシルアミノプロピルモルホリンオキシド。アルキルポリグリコシドは、本発明に即して特に適切なノニオン性界面活性剤であることに留意する。

【0087】

(iii) 両性又は双性イオン性界面活性剤：

両性又は双性イオン性界面活性剤は、本発明に即してその性質は臨界的な特徴ではなく、該活性剤は特に以下のものであることができ、これに限定されない：脂肪族第2又は第3アミンの誘導体、該誘導体において脂肪族基は8 ~ 18の炭素原子を含む直鎖又は分岐した鎖であり、かつ少なくとも一つの水溶性化アニオン性基（例えばカルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスフェート又はホスホネート）を含み；(C₈ ~ C₂₀)アルキルベタイン、スルホベタイン、(C₈ ~ C₂₀)アルキルアミド(C₁ ~ C₆)アルキルベタイン又は(C₈ ~ C₂₀)アルキルアミド(C₁ ~ C₆)アルキルスルホベタインをさらに挙げることができる。

アミン誘導体のうち、Miranolの名称で市販されている製品を挙げることができ、これは米国特許2,528,378及び2,781,354に記載され、CTFA辞書（第3版、1982年）でアンホカルボキシグリシネート及びアンホカルボキシプロピオネートの名称で分類され、それぞれ以下の構造を有する：



式中：R₂は、例えば加水分解したココナッツ油中に存在する酸R₂ - COOHの直鎖又は分岐した(C₅ ~ C₂₀)アルキル基、ヘプチル、ノニル又はウンデシル基を意味し、R₃は - ヒドロキシエチル基を意味しかつR₄はカルボキシメチル基を意味し；

及び

10

20

30

40

50

$R_2' - CONHCH_2CH_2 - N(B)(C)$

式中：

Bは $-CH_2CH_2OX'$ を表し、Cは $-(CH_2)_z - Y'$ を表し、式中 $z = 1$ 又は 2 であり、

X'は $-CH_2CH_2 - COOH$ 基又は水素原子を意味し、

Y'は $-COOH$ 又は $-CH_2 - CHOH - SO_3H$ 基を意味し、

R_2' は例えばココナツ油中又は加水分解したアマニ油中に存在する酸 $R_9 - COOH$ の直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和の ($C_5 \sim C_{20}$) アルキル基、アルキル基、特に C_7 、 C_9 、 C_{11} 又は C_{13} アルキル基、 C_{17} アルキル基及びそのイソ型又は不飽和 C_{17} 基を意味する。

10

これらの化合物はCTFA辞書、第5版、1993年において以下の名称で分類されている：ジナトリウムココアンホジアセテート、ジナトリウムラウロアンホジアセテート、ジナトリウムカプリルアンホジアセテート、ジナトリウムカプリロアンホジアセテート、ジナトリウムココアンホジプロピオネート、ジナトリウムラウロアンホジプロピオネート、ジナトリウムカプリルアンホジプロピオネート、ジナトリウムカプリロアンホジプロピオネート、ラウロアンホジプロピオン酸及びココアンホジプロピオン酸。

例として、ローディア キミ (Rhodia Chimie) 社によりMiranol (登録商標) C2M濃縮物の商品名で市販されているココアンホジアセテートを挙げることができる。

【0088】

(iv) カチオン性界面活性剤：

20

カチオン性界面活性剤のうち、特に以下を挙げることができるがこれに限定されない：任意にポリオキシアルキレン化してもよい第1、第2又は第3脂肪アミン塩；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キシド。

本発明に従う組成物に存在する界面活性剤の量は、組成物の全質量の、0.01質量% ~ 40質量%、好ましくは0.5質量% ~ 30質量%の範囲であることができる。

【0089】

本発明に従う組成物はさらに非-会合性のレオロジー調節剤、例えば以下を含むことができる：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)、グアガム及びその誘導体 (ヒドロキシプロピルグア等)、微生物起源のガム (キサンタンガム、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の架橋ホモポリマー。

30

これらの追加的な増粘剤は、組成物の全質量に対して、0.01質量% ~ 10質量%存在することができる。

染色に適する組成物の媒体は好ましくは水から成る水性媒体であり、有利には特に以下を含む化粧品として受容可能な有機溶媒を含むことができる：アルコール、例えばエチルアルコール、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、又はポリオール又はポリオールエーテル、例えばエチレングリコールモノメチル、モノエチル及び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、例えば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。

40

溶媒は、組成物の全質量に対して、約0.5質量% ~ 20質量%、好ましくは約2質量% ~ 10質量%の濃度で存在することができる。

【0090】

組成物(A)はさらに、有効量の他の剤、酸化染色のいずれかにおいて以前から知られている剤、例えば種々の通常使用される補助剤、例えば封鎖剤、例えばEDTA及びエチドロン酸、UV-遮蔽剤、ワックス、揮発性又は非揮発性の、環状又は直鎖状又は分岐し

50

たシリコン、これらは任意に有機変性されていてもよい（特にアミン基により）、保存剤、セラミド、シュードセラミド、植物油、鉱油又は合成油、及びビタミン又はプロビタミン、例えばパンテノールを含むことができる。

本組成物はさらに還元剤又は抗酸化剤を含むことができる。これらの剤を特に以下から選択することができる：亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオ乳酸、亜硫酸水素ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン及びホモゲンチジン酸、この場合、これらは一般に、組成物の全質量に対して、約0.05質量%～1.5質量%の範囲の量で存在する。

当然のことながら、当業者は、本発明に従う染色組成物に本来備わっている有利な性質が、追加的な化合物の目的とする添加によって損なわれないか、実質的に損なわれないように、上記の追加的な化合物を選択するであろう。

10

【0091】

即時使用可能な組成物又は組成物（B）において、酸化剤を好ましくは尿素ペルオキシド、アルカリ金属ブロメート又はフェリシアニド、及び過塩、例えばペルボレート及びペルスルフェートから選択する。過酸化水素の使用が特に好ましい。この酸化剤は、有利には、滴定濃度が特に約1～40用量、より好ましくは約5～40用量の範囲である水性過酸化水素溶液から成る。

さらに使用することができる酸化剤は一又は複数の酸化-還元酵素、例えばラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び2個の電子を有するオキシドレダクターゼ（例えばウリカーゼ）であり、適切な場合にはこれらのそれぞれのドナー又はコファクターの存在下で使用することもできる。

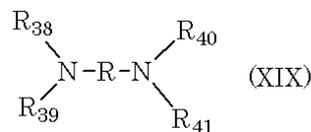
20

【0092】

ケラチン繊維に適用する即時使用可能な組成物〔染色組成物（A）及び酸化組成物（B）の混合によって得られる組成物〕のpHは一般に4～11である。この値は好ましくは6～10であり、ケラチン繊維の染色の先行技術で周知の酸性化剤又は塩基性化剤を使用して所望の値に調整することができる。

塩基性化剤のうち、例えば以下を挙げるることができる：水性アンモニア、アルカリ金属カーボネート、アルカノールアミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン、及びこれらの誘導体、オキシエチレン化しかつ/又はオキシプロピレン化したヒドロキシアルキルアミン及びエチレンジアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び以下の式（XIX）の化合物：

30



式中、Rはヒドロキシル基又はC₁～C₄アルキル基で任意に置換されていてもよいプロピレン残基であり；R₃₈、R₃₉、R₄₀及びR₄₁は、同一又は異なってもよく、水素原子、C₁～C₄アルキル基又はC₁～C₄ヒドロキシアルキル基を表す。

40

酸性化剤は常用のものであり、例えば無機又は有機酸、例えば塩酸、オルトリン酸、カルボン酸、例えば酒石酸、クエン酸、乳酸又はスルホン酸である。

【0093】

本発明に従う染色方法は好ましくは、上記の組成物（A）及び（B）から使用時にその場で製造した即時使用可能な組成物を濡れたか又は湿ったケラチン繊維に適用すること、好ましくは1～60分間、より好ましくは10～45分間の範囲の残置時間の間該組成物を残置して作用させること、繊維をリンスし次いで任意に繊維をシャンプーで洗浄してもよく、次いで再度繊維をリンスし、かつそれを乾燥することから成る。

本方法の変形は、上記の組成物及び酸化剤を含む組成物を、時間の遅延をもって順次、又は同時に、濡れたか又は湿ったケラチン繊維に適用し、任意に中間的なリンスをしても

50

よく、1～60分間の範囲の曝露時間の間該組成物を残置して作用させ、次いで繊維をリンスし、任意に繊維をシャンプーで洗浄してもよく、次いで再度繊維をリンスし、かつそれを乾燥することから成る。

以下の例は本発明を説明することを意図するものである。

【0094】

以下の組成物を製造した(量を質量%で表す)

オキシエチレン化(2EO)ステアリルアルコール	4	
オキシエチレン化(21EO)ステアリルアルコール	3	
セチルスステアリルアルコール	1	
ミリスチル/セチル/ステアリルミリステート/パルミテート/ステアレート混合物(ロベコ(Robeco)によりSpermwax Vegetalの名称で市販)	1	10
C18-C22アルキルスルフェート(コーニングによるLanetteという名称の市販品)	1.5	
1,3-ビス(イソシアナートメチルシクロヘキサン)、プロモドデカンで4級化したN,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン及びポリオキシエチレンを縮合して得た分子量10,000の脂肪鎖カチオン性ポリウレタン	1.5	
グリセロールC12アルキルエーテル(1.5モル)	2	
40%強度のMerquat 100水性溶液	4	
酸化チタン	0.15	20
メタ亜硫酸水素ナトリウム	0.71	
EDTA(エチレンジアミン四酢酸)	0.2	
t-ブチルヒドロキノン	0.3	
1,4-ジアミノベンゼン	0.2	
パラ-アミノフェノール	1.2	
1,3-ジヒドロキシベンゼン	0.1	
1-ヒドロキシ-3-アミノベンゼン	0.2	
1-メチル-2-ヒドロキシ-4-β-ヒドロキシエチルアミノベンゼン	0.8	
モノエタノールアミン	1	
20%NH ₃ を含む水性アンモニア	11	
芳香剤 適量		30
脱塩水 適量	100	

【0095】

本組成物を使用時に、酸化剤として7.5%の過酸化水素を含むエマルジョンの形態にある酸化組成物と、酸化組成物1.5質量部当たり1質量部の染色組成物の比率で混合する。得られた混合物を90%の白髪を含む天然毛髪の房に適用し、30分間残置して作用させる。リンス後、シャンプーで洗浄し、乾燥し、明るい栗色の一様に赤褐色に染色した毛髪を得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
A 6 1 K	8/87	(2006.01)	A 6 1 K 8/87
A 6 1 K	8/84	(2006.01)	A 6 1 K 8/84
A 6 1 Q	5/10	(2006.01)	A 6 1 Q 5/10

(72)発明者 リュク モルガンティエニ
フランス 6 0 8 1 0 リュリ リュ デュ ヴィニエ 5

(72)発明者 フレデリック シモーネ
フランス 7 7 1 3 1 トゥーカン リュ ド プロヴァンス 9

(72)発明者 クリスティーヌ ロンドー
フランス 7 8 5 0 0 サルトルーヴィル リュ ド ヴェルデュン 1 0 ビス

(72)発明者 フランソワ コッタール
フランス 9 2 4 0 0 クールベヴォワ パッサージュ ドラ レユニオン 4

審査官 高岡 裕美

(56)参考文献 特開昭55-004384(JP,A)
特開昭53-107426(JP,A)
特開平01-106813(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9
A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0