

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103108621 A

(43) 申请公布日 2013.05.15

(21) 申请号 201180030694.8 *A61K 8/34* (2006.01)
(22) 申请日 2011.06.23 *A61K 8/37* (2006.01)
(30) 优先权数据 *A61Q 5/10* (2006.01)
2010-142524 2010.06.23 JP
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012.12.21
(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2011/064459 2011.06.23
(87) PCT申请的公布数据
W02011/162358 JA 2011.12.29
(71) 申请人 株式会社资生堂
地址 日本东京都中央区银座7丁目5番5号
(72) 发明人 田中智也 渡部正志 石井崇子
大久保和美
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 孔青 孟慧岚
(51) Int. Cl.
A61K 8/73 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

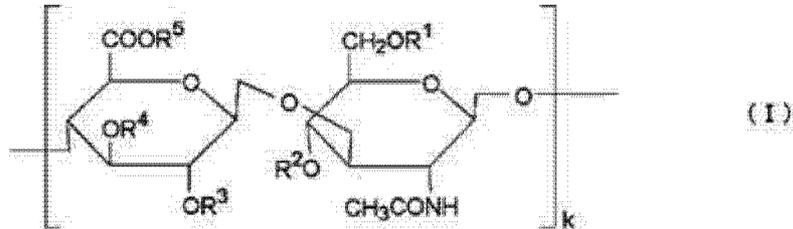
(54) 发明名称
氧化染发剂组合物

(57) 摘要

本发明提供染发效果优异、对头发的损伤也少的氧化染发剂组合物。本发明所涉及的氧化染发剂组合物,其特征在于:由含有氧化染料的第一剂和含有氧化剂的第二剂构成,且为在使用前进行混合的双剂型的氧化染发剂组合物,其中第一剂和/或第二剂含有乙酰化透明质酸或其盐类。

1. 氧化染发剂组合物,其特征在于:由含有氧化染料的第一剂和含有氧化剂的第二剂构成,且为在使用前进行混合的双剂型的氧化染发剂组合物,其中,第一剂和/或第二剂含有乙酰化透明质酸或其盐类。

2. 权利要求1所述的氧化染发剂组合物,其特征在于:乙酰化透明质酸或其盐类具有下述通式(I)所示的重复结构单元,



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 分别独立表示氢原子或酯键合的乙酰基,其中,在各重复结构单元中平均有至少2个以上的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 表示乙酰基; R^5 表示氢原子或碱金属; k 表示2以上的数。

3. 权利要求1或2所述的氧化染发剂组合物,其特征在于:含有0.00001~10重量%的乙酰化透明质酸或其盐类。

4. 权利要求1~3中任一项所述的氧化染发剂组合物,其特征在于:第一剂的pH为8~11、且第一剂与第二剂以等重混合时pH为8~10。

5. 权利要求1~4中任一项所述的氧化染发剂组合物,其特征在于:含有一种或两种以上下述通式(II)所示的高级醇,



式中, R^6 为 C_nH_{2n+1} 所表示的烷基, n 表示0~20的整数; R^7 为 C_mH_{2m+1} 所表示的烷基, m 表示0~20的整数; R^8 为 C_kH_{2k+1} 所表示的烷基, k 表示0~20的整数; R^9 为 C_jH_{2j} 所表示的烯基, j 表示0~19的整数;其中, $n+m+k+j = 16 \sim 22$, n 、 m 、 k 中的任意2个以上不同时为0。

6. 权利要求1~5中任一项所述的氧化染发剂组合物,其特征在于:含有常温下为液体的脂肪酸酯。

氧化染发剂组合物

[0001] 相关申请

本申请主张于 2010 年 6 月 23 日提出的日本国专利申请 2010-142524 号的优先权,并将其纳入本申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及氧化染发剂组合物,特别是涉及染发效果优异、对头发的损伤也少的氧化染发剂组合物。

背景技术

[0003] 在永久染发剂中,氧化染发剂目前应用最为广泛,其是通过染发剂中的氧化染料渗透到头发中发生氧化聚合、显色,而对头发进行化学染色,其染发效果持续时间长。作为氧化染发剂的剂型,通常是将包含氧化染料的第一剂和包含氧化剂的第二剂在用时进行混合使用的双剂型。

[0004] 为了提高该氧化染发剂的染色性,已知混合来源于鸡冠的透明质酸等粘多糖类(专利文献 1)或来源于微生物的透明质酸及其盐类(专利文献 2)。

[0005] 现有技术文献

专利文献

专利文献 1:日本特开昭 64-56611 号公报;

专利文献 2:日本特开 2007-153874 号公报。

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

但是,即使混合上述的透明质酸,但为了得到充分的染发效果,也必须以某种程度的高 pH 来提供,在减轻对头发的损伤方面未必满足要求。

[0007] 本发明鉴于上述现有技术课题而设,其目的在于提供:具有优异的染发效果、同时对头发的损伤少的氧化染发剂组合物。

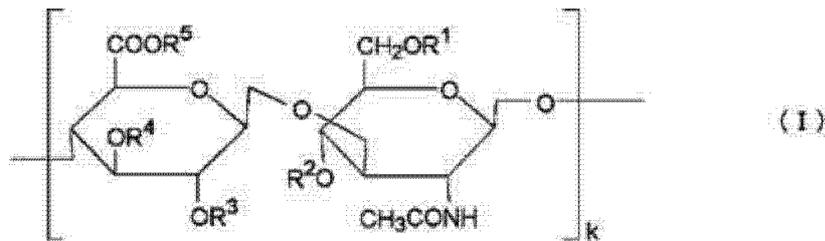
[0008] 解决课题的方法

本发明人等为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现:通过含有乙酰化透明质酸或其盐类,可以得到染发效果优异、对头发的损伤也少的氧化染发剂组合物,从而完成了本发明。

[0009] 即,本发明所涉及的氧化染发剂组合物,其由含有氧化染料的第一剂和含有氧化剂的第二剂构成,且为在使用前进行混合的双剂型的氧化染发剂组合物,其中第一剂和/或第二剂含有乙酰化透明质酸或其盐类。

[0010] 在上述染发剂组合物中,优选乙酰化透明质酸或其盐类具有下述通式 (I) 所示的重复结构单元:

[化学式 1]



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 分别独立表示氢原子或酯键合的乙酰基(其中,在各重复结构单元中平均有至少两个以上的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 表示乙酰基)。 R^5 表示氢原子或碱金属。 k 表示 2 以上的数。

[0011] 在上述染发剂组合物中,优选含有 0.00001 ~ 10 重量%的乙酰化透明质酸或其盐类。

[0012] 在上述染发剂组合物中,优选第一剂的 pH 为 8 ~ 11、且第一剂与第二剂以等重混合时 pH 为 8 ~ 10。

[0013] 在上述染发剂组合物中,优选含有一种或两种以上下述通式 (II) 所示的高级醇:
[化学式 2]



式中, R^6 为 C_nH_{2n+1} 所表示的烷基, n 表示 0 ~ 20 的整数。 R^7 为 C_mH_{2m+1} 所表示的烷基, m 表示 0 ~ 20 的整数。 R^8 为 C_kH_{2k+1} 所表示的烷基, k 表示 0 ~ 20 的整数。 R^9 为 C_jH_{2j} 所表示的烯基, j 表示 0 ~ 19 的整数。其中, $n+m+k+j = 16 \sim 22$, n 、 m 、 k 中的任意两个以上不同时为 0。

[0014] 在上述染发剂组合物中,优选含有常温下为液体的脂肪酸酯。

[0015] 发明效果

本发明所涉及的氧化染发剂组合物,由含有氧化染料的第一剂和含有氧化剂的第二剂构成,且含有乙酰化透明质酸或其盐类,可以提供染发效果非常优异的氧化染发剂组合物。另外,在不影响染发效果的范围内,可以使 pH 较以往降低 1 左右,可以减少染发剂处理所导致的头发损伤,因此可以提供减轻头发负担的氧化染发剂组合物。

附图说明

[0016] 图 1 显示表 1 和表 2 所示的各样品的色差计测定结果(相对于试验例 2-1 的相对结果)。

具体实施方式

[0017] 本发明所涉及的氧化染发剂组合物,由含有氧化染料的第一剂和含有氧化剂的第二剂构成,且为在使用前进行混合的双剂型的氧化染发剂组合物,其中第一剂和 / 或第二剂含有乙酰化透明质酸或其盐类。以下,对本发明进行详述。

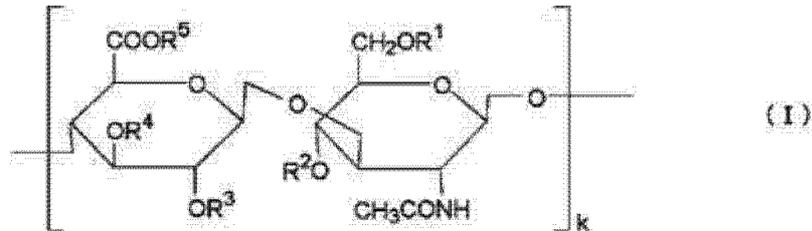
[0018] 作为本发明的氧化染发剂组合物的必须成分的乙酰化透明质酸或其盐类,是将透明质酸的羟基进行部分乙酰化而得到的高分子化合物。已知该乙酰化透明质酸是具有保湿

效果的水溶性高分子,通过长期应用,具有防头屑、防发痒的效果。

[0019] 本发明所涉及的氧化染发剂组合物,通过混合乙酰化透明质酸或其盐类,染发效果非常优异。另外,还可以实现减轻对头发的损伤,因此染色后头发水分保持率也高。乙酰化透明质酸还可以混合在第一剂或第二剂中,但优选混合在第一剂中。

[0020] 在本发明中,对乙酰化透明质酸或其盐类的羟基的乙酰化率没有特别限定,但可以优选使用具有下述通式(I)所示的重复结构单元的乙酰化透明质酸:

[化学式 3]



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 分别独立表示氢原子或酯键合的乙酰基(其中,在各重复结构单元中平均有至少两个以上的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 表示乙酰基)。 R^5 表示氢原子或碱金属。 k 表示 2 以上的数。

[0021] 在上述通式(I)中,若以 $R^1 \sim R^4$ 中的一个为乙酰基的情形作为乙酰化度 1,则本发明中优选使用乙酰化度为 2 ~ 4 的乙酰化透明质酸。

[0022] 另外,本发明中使用的乙酰化透明质酸的分子量优选为以透明质酸换算计为 1 万 ~ 100 万左右的分子量。

[0023] 本发明中使用的乙酰化透明质酸或其盐类,可以通过下述方法来制备,例如已知有:将粉末状的透明质酸分散在乙酸中,之后加入三氟乙酸酐作为催化剂进行反应的方法;将透明质酸分散在乙酸中,之后加入对甲苯磺酸,再加入乙酸酐进行反应的方法;将透明质酸悬浮于乙酸酐溶剂中,之后加入浓硫酸进行反应的方法等(日本特开平 6-9707 号公报、日本特开平 8-53501 号公报等),但并不限于上述例示的方法。

[0024] 本发明所涉及的氧化染发剂组合物中,关于乙酰化透明质酸或其盐类的混合量的上限,从染发剂的粘性等方面考虑,优选为 10 重量%,更优选为 1 重量%。另一方面,关于混合量的下限,从染发效果等方面考虑,优选为 0.00001 重量%,更优选为 0.0001 重量%。

[0025] 含有乙酰化透明质酸或其盐类的本发明的氧化染发剂组合物,其染发效果优异,即使在低 pH 范围也可以发挥该效果。通常,通过降低被认为是在染发剂中引起头发损伤的因素之一的 pH,可以抑制对头发的损伤。

[0026] 即,在本发明的氧化染发剂组合物中,优选第一剂的 pH 为 8 ~ 11、且将第一剂与第二剂以等重混合时的 pH 调整至 8 ~ 10。另外,若考虑到进一步减轻对头发的损伤,则优选使第一剂与第二剂以等重混合时的 pH 达到 8 ~ 9 左右,若考虑到染发效果,则进一步优选使 pH 达到 9 左右。

[0027] 作为 pH 调节剂,可以列举:磷酸、硫酸、盐酸、碳酸等无机酸或枸橼酸、羟基乙酸、酒石酸等有机酸的钠、钾等的碱金属盐类、氨或单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氨基甲基丙醇等有机碱盐类等,可以通过使用其中的一种或两种以上来调节 pH。

[0028] 本发明的氧化染发剂组合物,必须在第一剂中含有氧化染料。

[0029] 作为氧化染料,例如可以列举:对苯二胺、对甲苯二胺、N-甲基对苯二胺、N,N-二

甲基对苯二胺、N,N-二甲基-2-甲基对苯二胺、N-乙基-N-羟乙基-对苯二胺、氯对苯二胺、N,N-双-(2-羟乙基)对苯二胺、甲氧基对苯二胺、2,6-二氯对苯二胺、2-氯-6-溴对苯二胺、2-氯-6-甲基对苯二胺、6-甲氧基-3-甲基对苯二胺、2,5-二氨基茴香醚、N-(2-羟丙基)对苯二胺、N-(2-甲氧基乙基)对苯二胺等对二胺类；2,5-二氨基吡啶类、对氨基苯酚、2-甲基-4-氨基苯酚、3-甲基-4-氨基苯酚、2-氯-4-氨基苯酚、3-氯-4-氨基苯酚、2,6-二甲基-4-氨基苯酚、3,5-二甲基-4-氨基苯酚、2,3-二甲基-4-氨基苯酚、2,5-二甲基-4-氨基苯酚、2,4-二氨基苯酚、5-氨基水杨酸等对氨基苯酚类；邻氨基苯酚类；邻苯二胺类； α -萘酚、邻甲酚、间甲酚、2,6-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、邻苯二酚(ベンズカテキン)、焦酚、1,5-二羟基萘、1,7-二羟基萘、5-氨基-2-甲基苯酚、氢醌、2,4-二氨基茴香醚、间甲苯二胺、4-氨基苯酚、间苯二酚、间苯二酚单甲基醚、间苯二胺、1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮、1-苯基-3-氨基-5-吡唑啉酮、1-苯基-3,5-二甲基吡唑啉、1-甲基-7-二甲基氨基-4-羟基-2-喹诺酮、间氨基苯酚、4-氯间苯二酚、2-甲基间苯二酚、2,4-二氨基苯氧乙醇、3,5-二氨基三氟甲基苯、2,4-二氨基氟苯、3,5-二氨基氟苯、2,4-二氨基-6-羟基嘧啶、2,4,6-三氨基嘧啶、2-氨基-4,6-二羟基嘧啶、4-氨基-2,6-二羟基嘧啶、4,6-二氨基-2-羟基嘧啶、2,6-二氨基嘧啶等以及它们的盐等。上述氧化染料的混合量只要是普通氧化染发剂中使用的范围即可，没有特别限定。

[0030] 本发明的氧化染发剂组合物，必须在第二剂中含有氧化剂。

[0031] 作为本发明中使用的氧化剂，例如可以列举：过氧化氢、过硫酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐、溴酸盐、过碘酸盐、过氧化尿素等。上述氧化剂的混合量只要是普通氧化染发剂中使用的范围即可，没有特别限定。

[0032] 另外，在本发明所涉及的氧化染发剂中，优选第一剂、第二剂中至少有一个含有油分。

[0033] 作为本发明的氧化染发剂组合物中所混合的油分，优选使用下述通式(II)所示的油分的一种或两种以上：

[化学式 4]



式中， R^6 为 C_nH_{2n+1} 所表示的烷基， n 表示 0 ~ 20 的整数。 R^7 为 C_mH_{2m+1} 所表示的烷基， m 表示 0 ~ 20 的整数。 R^8 为 C_kH_{2k+1} 所表示的烷基， k 表示 0 ~ 20 的整数。 R^9 为 C_jH_{2j} 所表示的烯基， j 表示 0 ~ 19 的整数。其中， $n+m+k+j = 16 \sim 22$ ， n 、 m 、 k 中的任意两个以上不同时为 0。

[0034] 在通式(II)所示的油分中，优选混合碳原子数为 16 ~ 22 的支链醇。进一步优选为 2-癸基十四烷醇、羊毛脂醇、己基癸醇、辛基十二烷醇、异十八烷醇等支链醇，最优选为异十八烷醇。

[0035] 本发明所涉及的氧化染发剂组合物中，通式(II)所示的油分的混合量只要是取得本发明效果的范围即可，没有限定，可以适当调整后使用，但优选混合 0.01 ~ 10 重量%、特别是 0.1 ~ 5 重量%。

[0036] 另外,在本发明的氧化染发剂组合物中,优选混合一种或两种以上常温下为液体的脂肪酸酯。作为常温下为液体的脂肪酸酯,可以列举:芥酸异十八烷基酯、芥酸辛基十二烷基酯、芥酸油烯基酯、芥酸十八烷基酯、芥酸山萘酯、异硬脂酸异十八烷基酯、异硬脂酸异十六烷基酯、异硬脂酸癸酯、异硬脂酸丁酯、异硬脂酸己酯、异硬脂酸肉豆蔻酯、异硬脂酸月桂酯、异癸酸异十六烷基酯、异壬酸异癸酯、异壬酸异十三烷基酯、异壬酸异壬酯、异棕榈酸辛酯、异壬酸辛酯、油酸异癸酯、油酸异丙酯、油酸乙酯、油酸辛基十二烷基酯、油酸油烯基酯、油酸癸酯、油酸丁酯、油酸甲酯等。

[0037] 常温下为液体的脂肪酸酯中,优选混合不饱和脂肪酸酯。进一步优选为芥酸油烯基酯、油酸油烯基酯、油酸癸酯、油酸异癸酯,最优选为油酸癸酯。

[0038] 本发明所涉及的氧化染发剂组合物中,常温下为液体的脂肪酸酯的混合量只要是取得本发明效果的范围即可,没有限定,可以适当调整后使用,但优选混合 0.01 ~ 10 重量%、特别是 0.1 ~ 5 重量%。

[0039] 在本发明的氧化染发剂组合物中,油分的混合量只要是取得本发明效果的范围即可,没有限定,可以适当调整后使用,但优选混合 0.1 ~ 80 重量%、特别是 1 ~ 50 重量%。

[0040] 本发明的氧化染发剂组合物中,在不损及本发明效果的范围,还可以混合普通染发剂中使用的其他成分。

[0041] 例如,作为第一剂中所混合的成分,可以列举:甘油、丙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、硫酸软骨素盐、透明质酸盐、二甘油、1,3-丁二醇、吡咯烷酮羧酸盐、山梨醇、麦芽糖醇、乳糖、寡糖等保湿剂;乳木果油、角鲨烷、卵磷脂、液体石蜡、凡士林、高级脂肪酸、三甘油、酯油等油性成分。

[0042] 而且,作为高级醇类,可以列举:乙醇、丁醇、丙醇、异丙醇、苄醇等低级醇类;2-乙基己醇、十八醇十六醇混合物、月桂醇、山萘醇、硬脂醇、鲸蜡醇等。

[0043] 另外,还可以混合:巯基乙酸盐、L-抗坏血酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸氢盐、硫酸氢盐等抗氧化剂和稳定化剂;胶原蛋白水解物、角蛋白水解物、蚕丝蛋白水解物、弹性蛋白水解物、大豆蛋白水解物等蛋白水解物以及他们的四级化物;氨水、烷醇胺、碳酸铵、碳酸氢钠、氢氧化钾等碱试剂。

[0044] 另外,还可以使用两亲性物质或表面活性剂作为乳化剂。

[0045] 作为非离子性表面活性剂,可以列举:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯多元醇脂肪酸部分酯、聚氧乙烯硬化蓖麻油衍生物等聚氧乙烯系表面活性剂;辛基聚糖苷等烷基聚糖苷类;聚甘油脂肪酸酯、聚甘油烷基醚等聚甘油系表面活性剂;麦芽糖醇羟基烷基醚等糖醇羟基烷基醚类;脂肪酸二乙醇酰胺等。

[0046] 另外,还可以混合:高级脂肪酸盐类、烷基苯磺酸盐类、磷酸酯类、烷基硫酸盐类、烷基硫酸酯盐类、聚氧乙烯烷基硫酸酯盐类等阴离子性表面活性剂;氨基酸类、烷基三甲铵盐、二烷基二甲基铵盐、氧化烷基二甲基胺等阳离子性表面活性剂;以及其他的表面活性剂。

[0047] 作为金属离子封闭剂和防腐剂,可以列举:羟基乙烷二膦酸盐类、非那西丁、EDTA 及其盐、对羟基苯甲酸酯类、锡酸盐类等。

[0048] 作为高分子化合物,可以列举:聚(二甲基烯丙基卤化铵)型阳离子性高分子;由聚乙二醇、环氧氯丙烷、丙烯胺和牛油脂肪酸得到的椰油酰胺(タロイルアミン)的缩合产

物型的阳离子性高分子；聚乙二醇、环氧氯丙烷、乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸二甲氨基酯共聚物型阳离子性高分子；含有季氮的纤维素醚型阳离子性高分子类等。

[0049] 另外，在不损及本发明效果的范围内，还可以混合月桂酸二乙醇酰胺、羧甲基纤维素、羧基乙烯基聚合物、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、黄原胶、卡拉胶、海藻酸盐、果胶、红藻胶、阿拉伯胶、印度树胶（ガツチガム）、刺梧桐胶、黄耆胶、琼脂粉末、膨润土、交联性聚丙烯酸盐等增稠剂。

[0050] 此外，还可以混合香料、药物、着色剂、防紫外线剂、水等。上述成分根据需要适当选择混合，没有特别限定。

[0051] 作为第二剂中所混合的成分，例如可以列举：EDTA 及其盐、锡酸盐类等金属离子封闭剂；非那西丁、对羟基苯甲酸酯类等防腐剂；液体石蜡、凡士林等油分；2-乙基己醇、十八醇十六醇混合物、月桂醇、硬脂醇、鲸蜡醇等高级醇类；聚氧乙烯烷基醚类、烷基硫酸酯盐类、酰基甲基牛磺酸类等表面活性剂；枸橼酸、苹果酸、乙酸、乳酸、草酸、酒石酸、甲酸、乙酰丙酸等有机酸或磷酸、盐酸等无机酸等酸；香料、药物、着色剂、水等。上述成分根据需要适当选择，并没有特别限定。

[0052] 需要说明的是，在氧化染发剂组合物中，第一剂与第二剂的混合比通常往往是以重量比计为第一剂：第二剂 = 1:1，但只要染发效果或下垂感、使用性、均染性等均无不良情形即可，没有特别限定。

实施例

[0053] 以下，列举实施例，以对本发明进一步进行详述，但本发明并不受该实施例的任何限定。关于混合量，只要没有特别说明，则以相对于混合有该成分的系统重量 % 表示。

[0054] 利用下述制备方法制备下述表 1 所示的配比组成的氧化染发剂组合物（第一剂和第二剂）。需要说明的是，关于第一剂的 pH，通过适当混合 pH 调节剂进行调节，使其达到所示的 pH。

[0055] 而且，关于评价项目 (1)，按照下述打分标准进行评价，同时在混合第一剂和第二剂时测定 pH。结果见表 1。

[0056] 氧化染发剂组合物制备方法

（第一剂）

将所有成分在搅拌下加热至 80℃，将其溶解、乳化，之后冷却，从而得到第一剂。

[0057] （第二剂）

将除过氧化氢以外的成分在搅拌下加热至 80℃，将其溶解、乳化，之后在冷却至 40℃ 的时刻加入过氧化氢，搅拌直至达到均匀，从而得到第二剂。

[0058] 评价 (1)：染色试验

将 10g 第一剂和 10g 第二剂充分混合，之后将 1g 白发发束浸入混合液中。在室温下放置 30 分钟，之后用温水充分清洗发束，然后使之干燥。

[0059] 以基准试验的发束的染色作为基准 (5)，通过 5 个等级的感官评价，目视判定试验例的发束的染色：

5 . . . 与基准试验的发束同等；

4 . . . 较基准试验的发束浅一点点；

- 3. . . . 较基准试验的发束稍浅一些；
- 2. . . . 较基准试验的发束浅；
- 1. . . . 远远浅于基准试验的发束。

[0060] [表 1]

	基准试验	试验例		
		1-1	1-2	1-3
第一剂				
来源于微生物的透明质酸钠	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
十八醇十六醇混合物	5.0	5.0	5.0	5.0
丙二醇	3.0	3.0	3.0	3.0
POE 十六烷基乙基醚	5.0	5.0	5.0	5.0
无水亚硫酸钠	0.2	0.2	0.2	0.2
对苯二胺	0.5	0.5	0.5	0.5
间苯二酚	0.5	0.5	0.5	0.5
纯净水	余量	余量	余量	余量
氨 (28%)	5.0	4.0	3.0	1.0
pH 调节剂	适量	适量	适量	适量
pH (第一剂)	11	10	9	8
第二剂				
35%过氧化氢水	16.5	16.5	16.5	16.5
十八醇十六醇混合物	3.0	3.0	3.0	3.0
POE 十六烷基乙基醚	2.0	2.0	2.0	2.0
依地酸四钠	0.02	0.02	0.02	0.02
纯净水	余量	余量	余量	余量
评价 (1): 染色试验	基准 (5)	4	3	2
混合时的 pH	10	9	9	8

对现有的混合了来源于微生物的透明质酸钠的氧化染发剂进行试验作为基准试验时，基准试验的样品的染发效果优异。

[0061] 但是，根据与基准试验的组成相同的试验例 1-1 ~ 1-3，第一剂的 pH 逐渐降低，组合物的 pH 降低，同时染发效果降低。

[0062] 如上所述，当期待氧化染发剂组合物的染发效果时，通常必需是高 pH、即强碱性。但是，在头发上应用强碱性的组合物时，担心会对头发产生不良影响。

[0063] 以往，人们已经明确：即使混合已知是提高染发效果的成分的来源于微生物的透明质酸，其效果也只在高 pH 范围内有效，在低 pH 范围内染发效果差。

[0064] 于是，本发明人对即使在低 pH 范围也可以发挥优异的染发效果的成分进行了研究。

[0065] 利用上述制备方法制备下述表 2 所示的配比组成的氧化染发剂组合物（第一剂和第二剂）。需要说明的是，关于第一剂的 pH，通过适当混合 pH 调节剂进行调节，使其达到所示的 pH。

[0066] 而且，关于评价项目 (1)，按照上述打分标准进行评价，同时在混合第一剂和第二

剂时测定 pH。结果见表 2:

[表 2]

	基准试验	试验例			
		2-1	2-2	2-3	2-4
第一剂					
来源于微生物的透明质酸钠	0.0001	-	-	-	-
乙酰化透明质酸钠	-	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
十八醇十六醇混合物	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
丙二醇	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
POE 十六烷基乙基醚	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
无水亚硫酸钠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
对苯二胺	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
间苯二酚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
纯净水	余量	余量	余量	余量	余量
氨 (28%)	5.0	5.0	4.0	3.0	1.0
pH 调节剂	适量	适量	适量	适量	适量
pH (第一剂)	11	11	10	9	8
第二剂					
35%过氧化氢水	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
十八醇十六醇混合物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
POE 十六烷基乙基醚	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
依地酸四钠	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯净水	余量	余量	余量	余量	余量
评价 (1): 染色试验	基准 (5)	5	5	5	4
混合时的 pH	10	10	9	9	8

根据混合了乙酰化透明质酸钠的试验例 2-1 ~ 2-4, 即使降低 pH, 染发效果也没有如此下降, 当第一剂的 pH 为 9 ~ 11、组合物的 pH 为 9 ~ 10 时, 可以得到与基准试验具有同等的染发效果的氧化染发剂。

[0067] 因此, 在本发明所涉及的氧化染发剂组合物中, 必需含有乙酰化透明质酸钠。

[0068] 另外, 还已明确: 本发明的混合了乙酰化透明质酸钠的氧化染发剂组合物, 其在高 pH 范围与现有的混合了来源于微生物的透明质酸的组合物的染发效果没有大的差异, 但在低 pH 范围发挥显著的差异。

[0069] 因此, 本发明的氧化染发剂组合物, 若考虑减轻对头发的损伤, 则优选第一剂的 pH 为 8 ~ 11、且第一剂与第二剂以等重混合时的 pH 被调节至 8 ~ 10。

[0070] 接下来, 使用色差计 CM-3600 (ミノルタ公司制), 对表 1 和表 2 所示的基准试验和各试验例的氧化染发剂组合物进行测定。以试验例 2-1 的测定值 (图中以试验例 2 (实施例) · pH11 显示) 为 100%, 由各测定值算出的值 (%) 见图 1。

[0071] 根据图 1, 与目视的评价结果一样, 由色差计的测定值也可以确认到试验例 2 的样品的优异的染发效果, 在所有的 pH 范围, 与基准试验和试验例 1 的样品相比, 混合了乙酰化透明质酸钠的本发明的氧化染发剂组合物的染发效果优异。

[0072] 另外,还已明确:本发明的氧化染发剂组合物,即使将其 pH 降低 1 左右,也可以期待与现有的 pH 高 1 的氧化染发剂同等或其以上的染发效果。

[0073] 接下来,对现有的透明质酸和本发明的乙酰化透明质酸在较现有的氧化染发剂低的 pH 范围内(第一剂的 pH10、组合物的 pH9)的染发效果的差异进行确认,同时进行混合量和其他成分的研究。

[0074] 利用上述制备方法制备下述表 3 所示的配比组成的氧化染发剂组合物(第一剂和第二剂)。然后,按照下述打分标准,就评价项目(2)和(3)进行评价。结果见表 3。

[0075] 评价(2):染色试验

将 10g 第一剂和 10g 第二剂充分混合,之后将 1g 白发发束浸入混合液中。在室温下放置 30 分钟,之后用温水充分清洗发束,然后使之干燥。

[0076] 以对照的发束作为基准(0),通过 5 个等级的感官评价,目视判定试验例的发束的染色:

- 4 . . . 与对照的发束相比相当充分地染色;
- 3 . . . 与对照的发束相比充分染色;
- 2 . . . 与对照的发束相比有所染色;
- 1 . . . 与对照的发束相比有一点点染色;
- 0 . . . 与对照的发束同等。

[0077] 评价(3):水分保持率

将评价项目(2)中已染色的发束在 80%RH 下放置 12 小时,之后测定重量(W 1)。然后,将相同的发束减压干燥 2 小时,之后测定重量(W 2)。根据上述的测定值,算出下述所示的水分保持率:

$$\text{水分保持率}(\%) = (W 1 - W 2) \times 100 / W 1$$

[表 3]

	对照	试验例								
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9
第一剂										
来源于鸡冠的透明质酸钠	-	0.0001	-	-	-	-	-	-	-	-
来源于微生物的透明质酸钠	-	-	0.0001	-	-	-	-	-	-	-
乙酰化透明质酸钠	-	-	-	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
异十八烷醇	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	1.0
油酸癸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0
十八醇十六醇混合物	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
丙二醇	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
POE 十六烷基乙基醚	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
无水亚硫酸钠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
对苯二胺	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
间苯二酚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
纯净水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
氨(28%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
pH 调节剂	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量
pH (第一剂)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
第二剂										
35%过氧化氢水	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
十八醇十六醇混合物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
POE 十六烷基乙基醚	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
依地酸四钠	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯净水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
评价(2): 染色试验	基准 (0)	1	1	3	2	3	4	3	3	4
评价(3): 水分保持率	44.1	-	47.7	50.3	-	-	-	-	-	-
混合时的 pH	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9

根据表 3, 在对照的氧化染发剂中混合了来源于鸡冠或微生物的透明质酸钠的试验例 3-1、3-2 中, 虽然与对照相比有所染色, 但其染发效果尚存改善的空间。

[0078] 相对于此, 在对照的氧化染发剂中混合了与试验例 3-1、3-2 等量的乙酰化透明质酸钠的试验例 3-3 的样品, 其与上述的结果一样, 染发效果优异。

[0079] 在乙酰化透明质酸的混合量少的试验例 3-4 中, 与试验例 3-1、3-2 相比, 染发效果也优异。

[0080] 根据试验例 3-5、3-6 可知: 通过增加乙酰化透明质酸的混合量, 可以提高染发效果。

[0081] 根据试验例 3-7 ~ 3-9, 在混合了乙酰化透明质酸钠的氧化染发剂中进一步混合异十八烷醇和 / 或油酸癸酯而得到的样品, 其染发效果非常优异。

[0082] 根据试验例 3-2 和试验例 3-3 中的水分保持试验还可知: 使用本发明的混合了乙酰化透明质酸钠的氧化染发剂组合物进行染发的头发, 其染发后的水分保持率高。

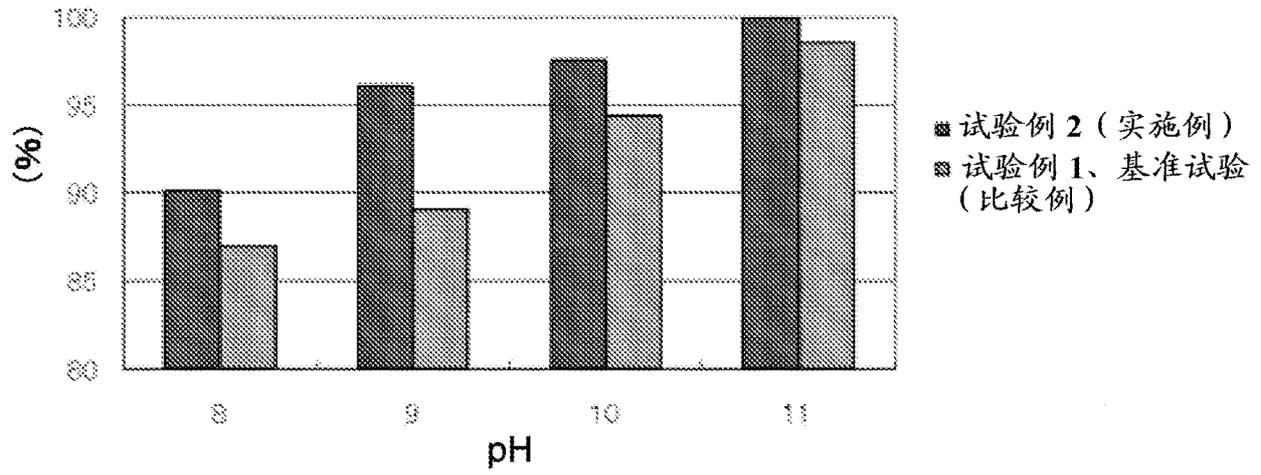


图 1