

はアンモニウム基 ($N^+R_aR_bR_c$)、 A^- を表し； R_a 、 R_b 及び R_c は、同一でも異なっていても良く、水素原子または($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表し；またはアミノ若しくはアンモニウム基の二つのアルキル基 R_a 及び R_b は、窒素と異なっていても同一であってもよい別のヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む複素環を形成してもよく、 A^- は、アニオン性対イオンを表し、 R' 及び R'' は、同一でも異なっていても良く、水素原子、または R および R''' のそれぞれについて規定される基を表し、

R_g 、 R'_g 、 R''_g 、 R'''_g 、 R_h 、 R'_h 、 R''_h 、および R'''_h は、同一でも異なっていてもよく、水素原子またはハロゲン原子、アミノ、(ジ)($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ、シアノ、カルボキシル、ヒドロキシル、トリフルオロメチル、アシルアミノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、($C_1 \sim C_4$)アルキルカルボニルオキシ、($C_1 \sim C_4$)アルコキシカルボニル、($C_1 \sim C_4$)アルキルカルボニルアミノ、アシルアミノ、カルバモイルもしくは($C_1 \sim C_4$)アルキルスルホニルアミノの各基、アミノスルホニル基、または($C_1 \sim C_{12}$)アルコキシ、ヒドロキシル、シアノ、カルボキシル、アミノ、及び(ジ)($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノから選択される基で置換されていてもよい($C_1 \sim C_{16}$)アルキル基を表し、そうでなければそのアミノ基の窒素原子に結合している2つのアルキル基が、その窒素原子と同一かもしくは異なる別のヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む複素環を形成し、

R'_i 、 R''_i 、 R'''_i および R''''_i は、同一でも異なっていてもよく、水素原子または($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表し、

m 及び m' は、同一でも異なっていてもよく、1~10の両端を含めた整数を表し、

p 、 p' 、 q 及び q' は、同一でも異なっていてもよく、1~6の両端を含めた整数を表し、

M' は、アニオン性対イオンを表し、

Y は、i)水素原子、ii)アルカリ金属、iii)アルカリ土類金属、iv)アンモニウム基： $N^+R \ R \ R$ もしくはホスホニウム基： $P^+R \ R \ R \ R$ [R 、 R 、 R および R は、同一でも異なっていてもよく、水素原子もしくは($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表す]、またはv)チオール官能基保護基を表し、

式(I)または(II)の化合物が他のカチオン性部分を含有する場合、1つまたは複数のアニオン性対イオンと結合するため、式(I)または(II)は電気的中性を達成できることが理解される]

その有機酸塩または鉱酸塩、それらの光学異性体および幾何異性体、ならびに水和物などのその溶媒和物。

【請求項2】

Y が水素原子またはアルカリ金属を表す、請求項1に記載の式(II)の蛍光染料。

【請求項3】

Y が保護基を表す、請求項1に記載の式(II)の蛍光染料。

【請求項4】

Y が、以下の基：

($C_1 \sim C_4$)アルキルカルボニル、

($C_1 \sim C_4$)アルキルチオカルボニル、

($C_1 \sim C_4$)アルコキシカルボニル、

($C_1 \sim C_4$)アルコキシチオカルボニル、

($C_1 \sim C_4$)アルキルチオチオカルボニル、

(ジ)($C_1 \sim C_4$)(アルキル)アミノカルボニル、

(ジ)($C_1 \sim C_4$)(アルキル)アミノチオカルボニル、

フェニルカルボニルのようなアリールカルボニル、

アリールオキシカルボニル、

アリール($C_1 \sim C_4$)アルコキシカルボニル、

(ジ)($C_1 \sim C_4$)(アルキル)アミノカルボニル、

($C_1 \sim C_4$)(アルキル)アリールアミノカルボニル、

カルボキシル、

M^+ がアルカリ金属を表す SO_3^- 、 M^+ (そうでなければ式(II)の M' および M^+ が存在しない)、

10

20

30

40

50

置換されていてもよいアリール、
 置換されていてもよいヘテロアリール、
 置換されてもよいカチオン基、置換されていてもよいヘテロシクロアルキル
 R'^c 、 R'^d 、 R'^e および R'^f が、同一でも異なってもよく、水素原子または $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基を表すイソチオウロニウム- $C(NR'^cR'^d)=N^+R'^eR'^f; An^-$ 、好ましくは R'^c から R'^f が水素原子を表す；及び An^- は対イオンを表す、
 R'^c 、 R'^d および R'^e が上記で定義した通りであるイソチオ尿素- $C(NR'^cR'^d)=NR'^e$ 、
 置換されていてもよい(ジ)アリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、
 置換されていてもよい(ジ)ヘテロアリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、
 R^1 、 R^2 および R^3 が、同一でも異なってもよく、ハロゲン原子またはi) $(C_1 \sim C_4)$ アルキルと、ii) $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシと、iii)置換されていてもよいアリールと、
 置換されていてもよいヘテロアリールと、
 R'^1 および R'^2 が、同一でも異なってもよく、ヒドロキシル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシもしくはアルキル基を表し、 R'^3 が、ヒドロキシル基もしくは $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ基を表し、 Z^1 が、酸素原子もしくは硫黄原子を表す $P(Z^1)R'^1R'^2R'^3$ と
 から選択される基を表す $CR^1R^2R^3$ 、
 立体障害環式基、ならびに
 置換されていてもよいアルコキシ $(C_1 \sim C_4)$ アルキル
 から選択される保護基を表す、請求項3に記載の式(II)の蛍光染料。

10

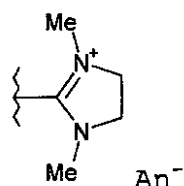
【請求項5】

20

Yが、アルカリ金属または
 $(C_1 \sim C_4)$ アルキルカルボニル、
 アリールカルボニル、
 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシカルボニル、
 アリールオキシカルボニル、
 アリール $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシカルボニル、
 (ジ) $(C_1 \sim C_4)$ (アルキル)アミノカルボニル、
 $(C_1 \sim C_4)$ (アルキル)アリールアミノカルボニル、
 置換されていてもよいアリール、
 カチオン性の5もしくは6員単環式ヘテロアリール、
 カチオン性8~11員二環式ヘテロアリール、
 以下の式

30

【化2】



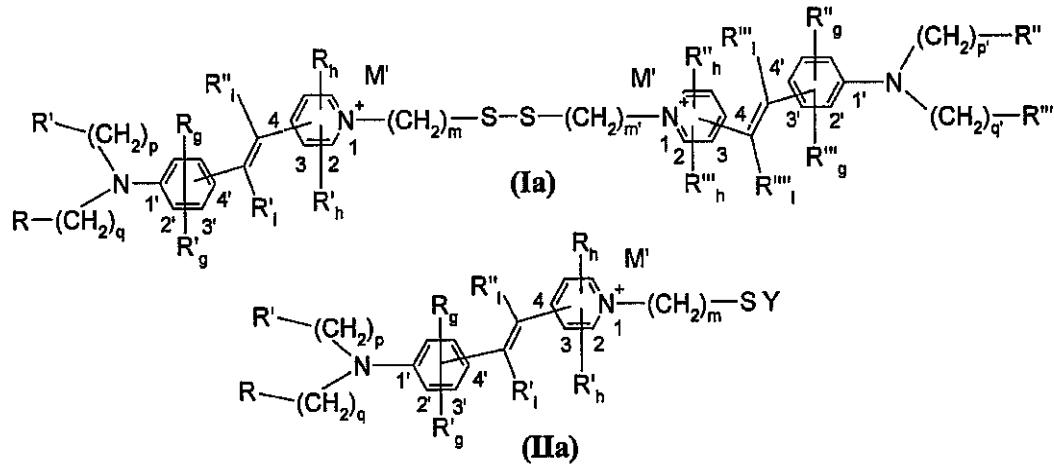
のカチオン性複素環、
 イソチオウロニウム- $C(NH_2)=N^+H_2, An^-$ 、
 イソチオ尿素- $C(NH_2)=NH$ 、および
 M^+ がアルカリ金属を表す SO_3^- 、 M^+ (そうでなければ式(II)の M' および M^+ が存在しない)
 から選択される保護基を表す、請求項1から4のいずれか一項に記載の式(II)の蛍光染料。

40

【請求項6】

ピリジニウム部分とフェニルとをそのオルトまたはパラ位で即ち2-4'、4-2'、4-4'位で連結しているエチレン基を有する、下式(Ia)または(IIa)に属する請求項1から5のいずれか一項に記載の蛍光染料：

【化3】



10

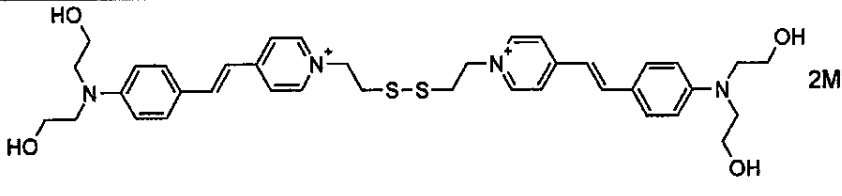
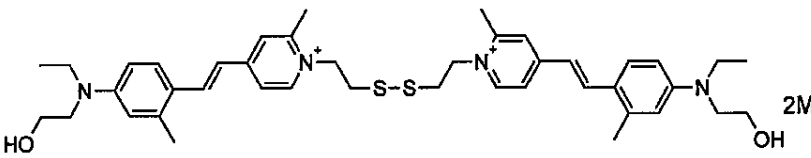
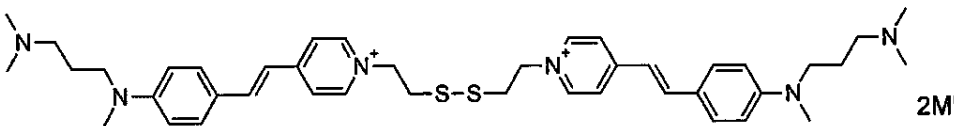
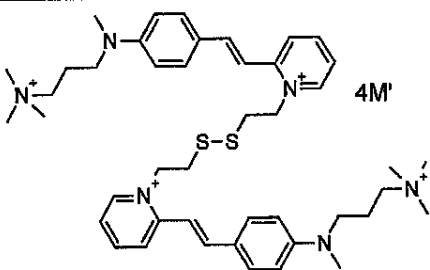
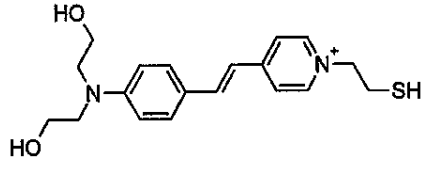
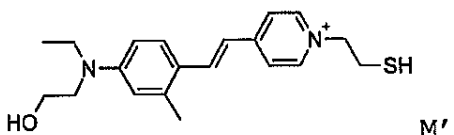
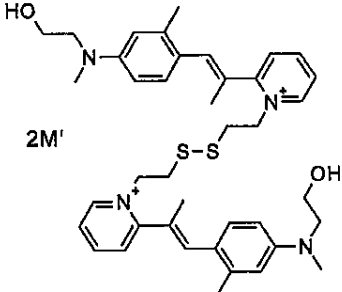
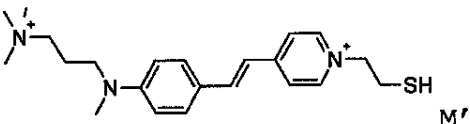
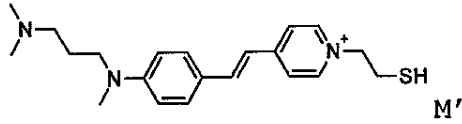
[式中、R、R'、R''、R'''、R_g、R'_g、R''_g、R'''_g、R_h、R'_h、R''_h、R'''_h、R'_i、R''_i、R'''_i、R''''_i、m、m'、p、p'、q、q'、Y、及びM'は、請求項1から5のいずれか一項に規定される通りである]。

【請求項7】

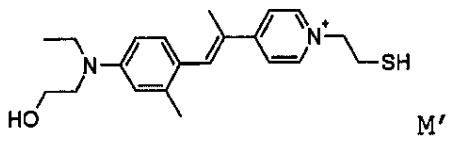
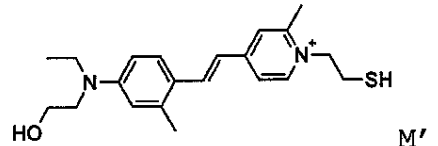
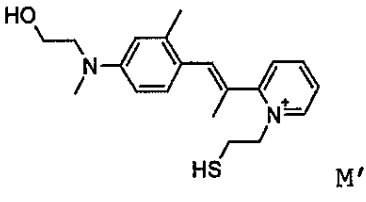
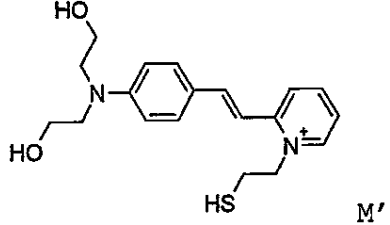
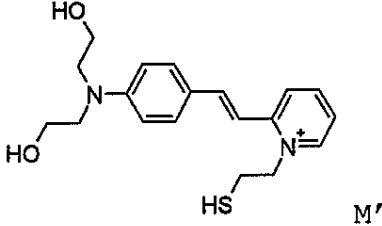
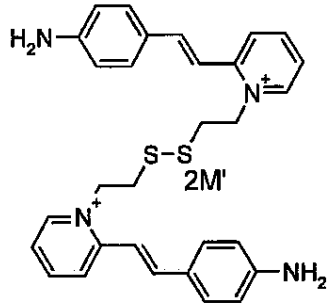
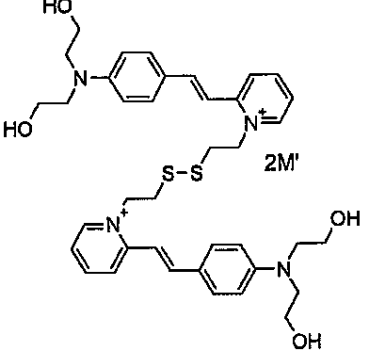
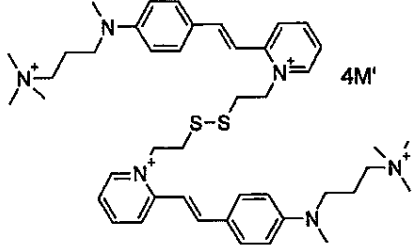
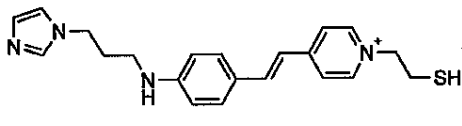
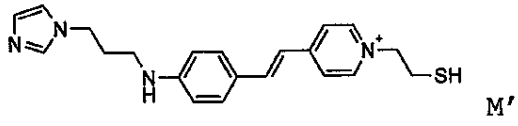
染料

20

【表 1 A】

 <p style="text-align: right;">2M'</p>		
1		
 <p style="text-align: right;">2M'</p>		10
2		
 <p style="text-align: right;">2M'</p>		
3		
 <p style="text-align: right;">4M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>	20
4	5	
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">2M'</p>	30
6	7	
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>	40
8	9	

【表 1 B】

 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
10	11
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
12	13
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>
14	15
 <p style="text-align: center;">$2M'$</p>	 <p style="text-align: right;">$4M'$</p>
16	17
 <p style="text-align: center;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
18	19

10

20

30

40

【表 1 C】

<p style="text-align: right;">2M'</p>	<p style="text-align: right;">2M'</p>
20	21
<p style="text-align: right;">2M'</p>	<p style="text-align: right;">2M'</p>
22	23
<p style="text-align: right;">M'</p>	<p style="text-align: right;">2M'</p>
24	25
<p style="text-align: right;">2M'</p>	<p style="text-align: right;">2M'</p>
26	27
<p style="text-align: right;">M'</p>	<p style="text-align: right;">2M'</p>
28	29
<p style="text-align: right;">4M'</p>	
30	

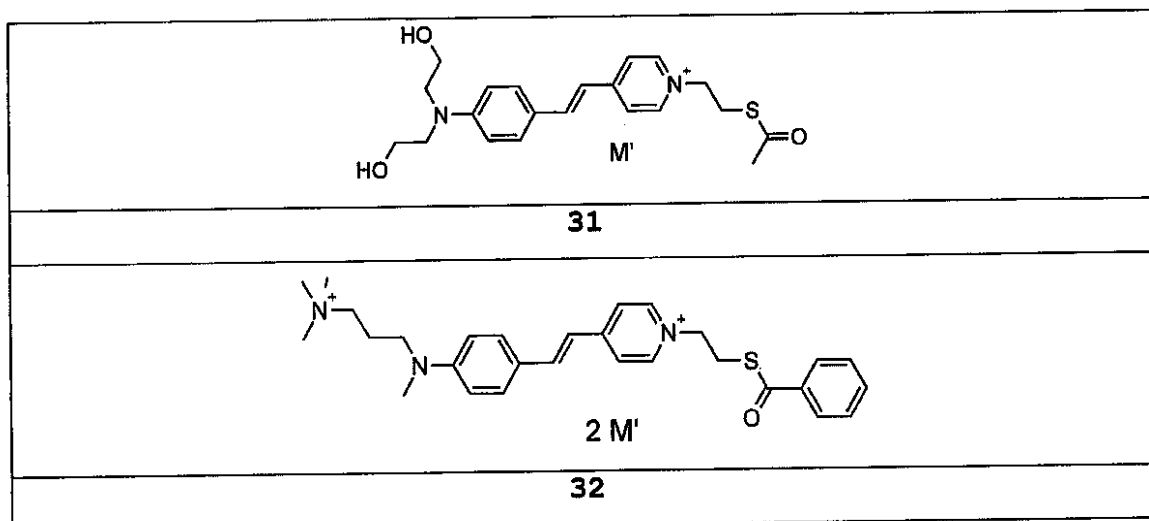
10

20

30

40

【表 1 D】



10

(M'は、アニオン性対イオンを表す)

から選択される、請求項1から6のいずれか一項に記載の蛍光染料。

【請求項 8】

請求項1から7のいずれか一項に記載の式(I)または(II)の蛍光染料を適切な化粧料用媒体中に含む染料組成物。

20

【請求項 9】

請求項1から7のいずれか一項に記載の式(I)または(II)の少なくとも1つの蛍光染料および少なくとも1つの還元剤を適切な化粧料用媒体中に含む染料組成物。

【請求項 10】

還元剤が、システイン、ホモシステイン、チオ乳酸、これらのチオールの塩、ホスフィン、亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、チオグリコール酸、さらにそのエステルも、ホウ化水素およびその誘導体、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、第4級アンモニウム塩、ならびにカテコールボランから選択される、請求項9に記載の染料組成物。

【請求項 11】

式(I)または(II)の蛍光染料が、前記組成物の全重量に対して0.001重量%~50重量%の量で存在する、請求項8から10のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 12】

還元剤が場合により存在する下で、請求項1から7のいずれか一項に記載の式(I)または(II)の少なくとも1つの蛍光染料を適切な化粧料用媒体中に含む、請求項8から11のいずれか一項に記載の染料組成物が、該ケラチン物質に塗布される(ただし、蛍光染料が請求項7の式1から4、16、および30の化合物に相当し、かつ還元剤の存在下で前記染料組成物が塗布される場合、前記蛍光染料は還元剤と同時にケラチン物質に塗布されない)、ケラチン物質の染色方法。

【請求項 13】

式(II)のチオール蛍光染料が保護基Yを含む場合、塗布する前に脱保護段階を行う、請求項12に記載の染色方法。

40

【請求項 14】

ケラチン物質が、6以下の色調の高さを有する暗色ケラチン繊維であることを特徴とする、請求項12または13に記載のケラチン物質の染色方法。

【請求項 15】

還元剤が、式(I)または(II)の蛍光染料の塗付前または塗布後に塗布される、請求項12から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

組成物が酸化剤を含む、請求項12から15のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項17】

ケラチン繊維に酸化剤を塗付することからなる追加の段階を含む、請求項12から16のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一つ以上のアミノ基を含むチオール/ジスルフィド蛍光染料を使用するケラチン物質の染色に関する。

【背景技術】

【0002】

直接染色によりケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維を染色することは公知の習慣である。直接染色に従来使用されている方法は、ケラチン繊維に対して親和性を有する着色された分子または着色性分子である直接染料をケラチン繊維に塗布する段階と、それらを拡散させておく段階と、次いでその繊維をリンスする段階とを含む。

【0003】

従来使用されている直接染料は、例えば、ニトロベンゼン種の染料、アントラキノン染料、ニトロピリジン染料、またはアゾ種、キサンテン種、アクリジン種、アジン種もしくはトリアリールメタン種の染料である。

【0004】

直接染料の使用の結果生じる着色は一時的着色または半永久的着色であるが、その理由は、直接染料をケラチン繊維に結合させる相互作用の性質ならびにその繊維の表面および/または芯からの該染料の脱離が、該染料の弱い染色力ならびに洗浄作業に対する耐性不良または耐汗性不良の原因となるからである。

【0005】

さらに、従来の直接染料を使用するケラチン繊維の着色では、ケラチン繊維を有意に明色化することはできない。

【0006】

ケラチン繊維、より詳細には、暗色ケラチン繊維の色を、より明るい色合いに、場合によりその色合いを変えることにより明色化することは、重要な要望となっている。

【0007】

従来、より明るい着色を得るためには、化学的脱色法が使用される。この方法は、通常アルカリ媒体中で、通常過酸化水素からなる強酸化システムを、できる限り過酸基塩と組み合わせて使用して、ケラチン繊維、特に、髪などのケラチン物質を処理する段階を含む。

【0008】

この脱色システムは、ケラチン物質、特にケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維を損傷する欠点およびそれらの化粧品特性に悪影響を及ぼす欠点を有する。実際、この繊維は、粗くなり、解くのがより困難になり、より脆弱になる傾向を有する。最後に、酸化剤を使用してケラチン繊維を明色化または脱色することと、特に整髪処理の際の、前記繊維の形状を変える処理とは両立しない。

【0009】

別の明色化技法は、蛍光直接染料を暗色の髪に塗布する段階を含む。特に文献FR2830189およびWO2004/091473に記載のこの技法によって、その処理中ケラチン繊維の質を保持することは可能となるが、使用される蛍光染料はシャンプー作業に対して十分な耐性を示さない。

【0010】

直接染料の堅牢度を高めるために、共有結合により直接染料を髪に固定することは公知の習慣である。例えば、反応基を含む染料とケラチン繊維中の非常に多数のシスチンまたはシステイン残基とを反応させることは公知の習慣であり、例えば、Journal of the Society of Dyers and Colourists、GuiseおよびStapleton、91、259~264頁(1975)、Journ

10

20

30

40

50

l of Cosmetic Chemistry、42、1～17頁(1991)、CA2024509を参照されたい。

【0011】

さらに、髪にグラフトされる分子中に含有されるチオール官能基(複数も)を保護してからそれらを前髪に塗布することは公知の習慣である(W099/51194)。しかしながら、この塗布は、髪を染色または明色化するための蛍光染料の使用について言及していない。

【0012】

ケラチン繊維を染色するための公知の他のジスルフィド染料は、アミノチオフェノール誘導体のジスルフィド誘導体である。このような染料は、例えば、特許FR1156407に記載されている。これらの染料は、比較的温和な条件下で、若干減少した媒体の存在下でまたは髪の前処理剤が低減した後に使用できる。しかしながらこれらの染料は、塗付中に色の変化をもたらす恐れがある。

10

【0013】

最後に、文献W02005/097051には、ケラチン繊維を直接染色するためのアザイミダゾリウムジスルフィド染料が記載されている。

【特許文献1】FR2830189

【特許文献2】W02004/091473

【特許文献3】CA2024509

【特許文献4】W099/51194

【特許文献5】FR1156407

【特許文献6】W02005/097051

20

【特許文献7】DE19951134

【特許文献8】FR2586913

【非特許文献1】Journal of the Society of Dyers and Colourists、GuiseおよびStapleton、91、259～264頁(1975)

【非特許文献2】Journal of Cosmetic Chemistry、42、1～17頁(1991)

【非特許文献3】Massonにより出版されている、Charles Zviakによる書籍「Science des traitements capillaires」[Hair treatment sciences]、1988、215～278頁

【非特許文献4】「Protective Groups in Organic Synthesis」、T.W.Greene、John Wiley & Sons publisher、NY、1981、193～217頁

【非特許文献5】「Protecting Groups」、P.Kocienski、Thieme、第3版、2005、5章

30

【非特許文献6】「Thiols and organic Sulfides」、「Thiocyanates and Isothiocyanates, organic」、Ullmann's Encyclopaedia、Wiley-VCH、Weinheim、2005

【非特許文献7】Advanced Organic Chemistry、J.March、第4版、John Willey & Sons、1992

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、既存の脱色方法の欠点を有さない、ケラチン物質、特にヒトのケラチン繊維、特に髪を染色するための新規システムを提供することである。特に、本発明の目的の1つは、継続的なシャンプー作業に対する耐性があり、ケラチン繊維を損傷せず、ケラチン繊維の化粧品特性に悪影響を及ぼさない、特に、生来または人工的に暗色のケラチン繊維に対して明色化効果を得るための直接染色システムを提供することである。

40

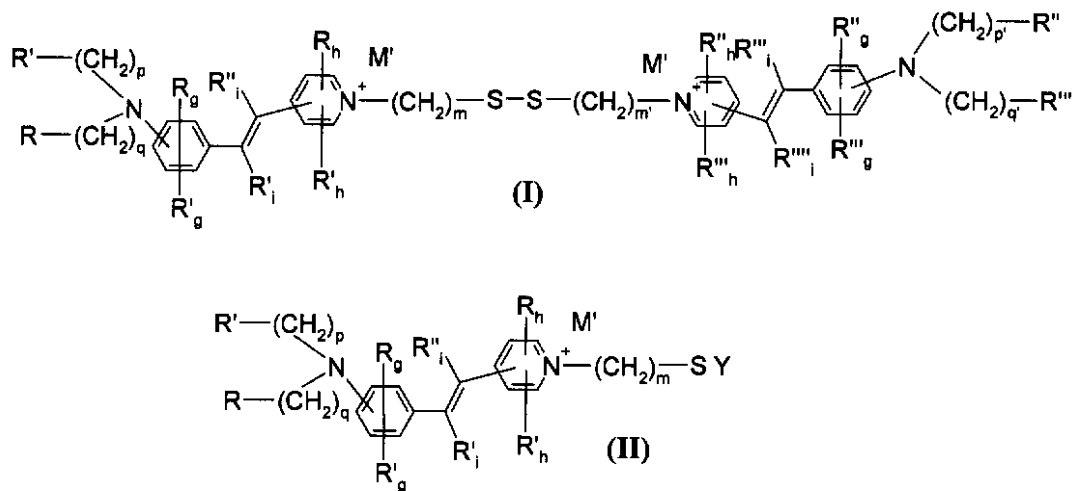
【課題を解決するための手段】

【0015】

この目的は、本発明を使用して達成され、その主題は、ケラチン物質、特にケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維、より詳細には、暗色の髪を染色する方法であって、以下の式(I)及び(II)の染料

【0016】

【化1】



10

【0017】

[式(I)及び(II)において、

Rおよび R''' は、同一でも異なってもよく、ヒドロキシル基、アミノ基(NR_aR_b)、またはアンモニウム基($N^+R_aR_bR_c$)、 A^- を表し； R_a 、 R_b 及び R_c は、同一でも異なってもよく、水素原子または($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表し；またはアミノ若しくはアンモニウム基の二つのアルキル基 R_a 及び R_b は、窒素と異なっても同一であってもよい別のヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む複素環を形成してもよく、 A^- は、アニオン性対イオンを表し、

20

R' 及び R'' は、同一でも異なってもよく、水素原子、またはRおよび R''' のそれぞれについて規定される基を表し、

R_g 、 R'_g 、 R''_g 、 R'''_g 、 R_h 、 R'_h 、 R''_h 、および R'''_h は、同一でも異なってもよく、水素原子またはハロゲン原子、アミノ、(ジ)($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ、シアノ、カルボキシル、ヒドロキシル、トリフルオロメチル、アシルアミノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、($C_1 \sim C_4$)アルキルカルボニルオキシ、($C_1 \sim C_4$)アルコキシカルボニル、($C_1 \sim C_4$)アルキルカルボニルアミノ、アシルアミノ、カルバモイルもしくは($C_1 \sim C_4$)アルキルスルホニルアミノの各基、アミノスルホニル基、または($C_1 \sim C_{12}$)アルコキシ、ヒドロキシル、シアノ、カルボキシル、アミノ、及び(ジ)($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノから選択される基で置換されていてもよい($C_1 \sim C_{16}$)アルキル基を表し、そうでなければそのアミノ基の窒素原子に結合している2つのアルキル基が、その窒素原子と同一かもしくは異なる別のヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む複素環を形成し、

30

R'_i 、 R''_i 、 R'''_i および R''''_i は、同一でも異なってもよく、水素原子または($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表し、

m 及び m' は、同一でも異なってもよく、1~10の両端を含めた整数を表し、

p 、 p' 、 q 及び q' は、同一でも異なってもよく、1~6の両端を含めた整数を表し、

40

M' は、アニオン性対イオンを表し、

Y は、i)水素原子、ii)アルカリ金属、iii)アルカリ土類金属、iv)アンモニウム基： $N^+R R R$ もしくはホスホニウム基： $P^+R R R R$ [R 、 R 、 R および R は、同一でも異なってもよく、水素原子もしくは($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表す]、またはv)チオール官能基保護基を表し、

式(I)または(II)の化合物が他のカチオン性部分を含有する場合、1つまたは複数のアニオン性対イオンと結合するため、式(I)または(II)は電気的中性を達成できることが理解される]

その有機酸塩または鉱酸塩、それらの光学異性体および幾何異性体、ならびに水和物などのその溶媒和物から選択される、少なくとも1つのチオール蛍光染料を化粧品として適

50

切な媒体中に含む染料組成物をそのケラチン物質に塗付する段階を含む方法である。

【0018】

本発明の別の主題は、上記で定義した式(I)または(II)の、少なくとも1つの蛍光染料と還元剤とを適切な化粧品用媒体中に含む染料組成物である。

【0019】

本発明の主題は、上記で定義した式(I)または(II)の新規蛍光染料でもある。

【0020】

本発明による染色方法によって、暗色ケラチン物質、特にヒトの暗色ケラチン繊維、特に暗色髪を明色化することが可能になる。

【0021】

さらに、本発明の方法によって、ケラチン物質、特にヒトのケラチン繊維、特に髪の色を、シャンプー作業、日常的侵襲(太陽光、発汗)、および髪以外の処理に関して長く続く前記物質を損傷せずに達成することが可能になる。本発明の方法によって、ケラチン繊維、特に暗色ケラチン繊維、より詳細には暗色髪などのケラチン物質の明色化を達成することも可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明では、用語「暗色ケラチン物質」は、C.I.E.L*a*b*システムで測定されるL*の明度が、L*=0が黒色に等しくL*=100が白色に等しいことも考慮して、45以下、好ましくは40以下を示す物質を意味することが意図される。

【0023】

本発明では、表現「生来または人工的に暗色の髪」は、色調の高さが6以下(ダークブロンド色)、好ましくは4以下(赤茶色)である髪を意味することが意図される。

【0024】

髪の色明化は、式(I)または(II)の化合物を塗付する前または塗付した後の「色調の高さ」の変化量によって評価される。

【0025】

「色調」の概念は自然な色合いの分類に基づき、1つの色調により、各色合いがそのすぐ次のまたはそのすぐ前の色合いから区別される。この定義および自然な色合いの分類は、ヘアスタイリングの専門家に周知であり、Massonにより出版されている、Charles Zvia kによる書籍「Science des traitements capillaires」[Hair treatment sciences]、1988、215~278頁に公開されている。

【0026】

色調の高さは1(黒色)~10(非常に明るいブロンド色)の範囲にあり、一単位は1つの色調に相当し、その数が高ければ高いほどその色合いはより薄い。

【0027】

人工的に着色した髪は、染色処理、例えば直接染料または酸化染料を使用した染色により変えられた色の髪である。

【0028】

好ましくは、この組成物を髪に塗付した後、例えば赤茶色の髪に塗付した後、以下の結果に至るはずである。

400~700ナノメートルの波長範囲内の可視光で髪が照射される場合の髪の反射性能レベルに関心を集中させる。

次いで、波長、本発明の組成物で処理した髪および未処理の髪の関数としての反射率曲線を比較する。

処理した髪に相当する曲線は、未処理の髪に相当する曲線より高い、450~700ナノメートルの波長範囲内の反射率を示すはずである。

このことは、450~700ナノメートルの波長範囲内に、処理した髪に相当する反射率曲線が、未処理の髪に相当する反射率曲線より高い少なくとも1つの範囲があることを意味する。用語「より高い」は、少なくとも0.05%、好ましくは少なくとも0.1%の反射率の差を

10

20

30

40

50

意味することが意図される。それでもやはり、450~700ナノメートルの波長範囲内に、処理した髪に相当する反射率曲線が、未処理の髪に相当する反射率曲線に重なるかまたはそれより低い少なくとも1つの範囲があってもよい。

【0029】

処理した髪の反射率曲線と未処理の髪の反射率曲線との差が最大となる波長は、450~650ナノメートルの波長範囲内、好ましくは450~620ナノメートルの波長範囲内にあることが好ましい。

【0030】

本発明では、特に指示しない限り：

「アリーール」基もしくは「ヘテロアリーール」基またはある基のアリーール部分もしくはヘテロアリーール部分は、

ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アシルアミノ、および2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されているアミノであって、同一でも異なってもよく場合により少なくとも1つのヒドロキシル基を結合している2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されている該アミノ、または飽和もしくは不飽和であり、置換されていてもよく、その窒素と同一でも異なってもよい別のヘテロ原子を場合により含み5~7員、好ましくは5もしくは6員を含む複素環を、それらの基に結合している窒素原子と共に形成し得るその2つの基で置換されている該アミノの各基から選択される1つまたは複数の基で置換されていてもよい $C_1 \sim C_6$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、

塩素、フッ素または臭素などのハロゲン原子、

ヒドロキシル基、

$C_1 \sim C_2$ アルコキシ基、

$C_1 \sim C_2$ アルキルチオ基、

$C_2 \sim C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ基、

アミノ基、

5または6員複素環式アルキル基、

場合によりカチオン性で5または6員のヘテロアリーール基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、好ましくはメチルで置換されていてもよいイミダゾリウム、

同一でも異なってもよく、

i) 1つのヒドロキシル基、

ii) 飽和または不飽和であり、置換されていてもよく、窒素と異なっても同一であってもよい少なくとも1つのヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む複素環を、それらの基に結合している窒素原子と共に形成し得る1つまたは2つの置換されていてもよい $C_1 \sim C_3$ アルキル基で置換されていてもよい1つのアミノ基

を場合により少なくとも1つ結合している1つまたは2つの $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換されているアミノ基、

R基が、水素原子または少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、R'基が $C_1 \sim C_2$ アルキル基であるアシルアミノ(-NR-COR')基、R基が、同一であってもなくてもよく、水素原子、または少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すカルバモイル((R)₂N-CO-)基、R基が、水素原子または少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、R'基が $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはフェニル基を表すアルキルスルホニルアミノ(R'SO₂-NR-)基、R基が、同一であってもなくてもよく、水素原子または少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すアミノスルホニル((R)₂N-SO₂-)基、

酸形態または塩化形態のカルボキシル基(好ましくは、アルカリ金属またはアンモニウムを有し、置換されているまたは置換されていない)、

シアノ基、

1~6個の炭素原子および同一でも異なってもよい1~6個のハロゲン原子を含有する、例えばトリフルオロメチルであるポリハロアルキル基

10

20

30

40

50

から選択される、炭素原子に結合している少なくとも1つの置換基で置換されていてもよく、

非芳香族基の環式部分または複素環式部分は、

ヒドロキシル、

$C_1 \sim C_4$ アルコキシ、

$C_2 \sim C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、

$C_1 \sim C_2$ アルキルチオ基、

R'基が、水素原子または少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、R基が、 $C_1 \sim C_2$ アルキル基または同一でも異なってもよく、少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されているアミノ基であるアルキルカルボニルアミノ(RCO-NR'-)(前記2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、窒素と異なっても同一であってもよい少なくとも1つのヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む、置換されていてもよい飽和または不飽和の複素環を、それらの基に結合している窒素原子と共に形成してもよい)、

R基が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基または1つもしくは同一でも異なってもよく、少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されているアミノ基であるアルキルカルボニルオキシ(RCO-O-)(前記2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、窒素と異なっても同一であってもよい少なくとも1つの他のヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む、置換されていてもよい飽和または不飽和の複素環を、それらの基に結合している窒素原子と共に形成してもよい)、

R基が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基または同一でも異なってもよく、少なくとも1つのヒドロキシル基を場合により結合している2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されているアミノであるアルコキシカルボニル(RO-CO-)(前記2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、窒素と異なっても同一であってもよい少なくとも1つの他のヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む、置換されていてもよい飽和または不飽和の複素環を、それらの基に結合している窒素原子と共に形成してもよい)

の各基から選択される、炭素原子に結合している少なくとも1つの置換基で置換されていてもよく、

アリールまたはヘテロアリール基の環式基もしくは複素環式基または非芳香族部分は、1つまたは複数のオキソ基またはチオキソ基でも置換されていてもよく、

「アリール」基は、6~22個の炭素原子を含有する、縮合したまたは縮合していない単環式基または多環式基を表し、その少なくとも1つの環は芳香族であり、好ましくは、アリール基は、フェニル、ピフェニル、ナフチル、インデニル、アントラセニルまたはテトラヒドロナフチルであり、

「ジアリールアルキル」基は、ジフェニルメチルまたは1,1-ジフェニルエチルなどの、同一でも異なってもよい2つのアリール基をアルキル基の同じ炭素原子上に含む基を表し、

「ヘテロアリール基」は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびセレン原子から選択される1~6個のヘテロ原子を含み5~22員を含む、場合によりカチオン性で縮合したまたは縮合していない単環式基または多環式基を表し、その少なくとも1つの環は芳香族であり、好ましくは、ヘテロアリール基は、アクリジニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾピストリアゾリル、ベンゾピラゾリル、ベンゾピリダジニル、ベンゾキノリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ピリジニル、テトラゾリル、ジヒドロチアゾリル、イミダゾピリジニル、イミダゾリル、インドリル、イソキノリル、ナフトイミダゾリル、ナフトオキサゾリル、ナフトピラゾリル、オキサジアゾリル、オキサゾリル、オキサゾロピリジニル、フェナジニル、フェノオキサゾリル、ピラジニル、ピラゾリル、ピリリル、ピラゾイルトリアジニル、ピリジニル、ピリジノイミダゾリル、ピロリル、キノリル、テトラゾリル、チアジアゾリル、チアゾリル、チアゾロピリジニル、チアゾイルイミダゾリル、チオピリリル、トリアゾリル、キサンチリルおよびそのアンモニウム塩から選択され、

10

20

30

40

50

「ジヘテロアリアルアルキル」基は、ジフリルメチル、1,1-ジフリルエチル、ジピロリルメチルまたはジチエニルメチルなどの、同一でも異なってもよい2つのヘテロアリアル基をアルキル基の同じ炭素原子上に含む基を表し、

「環式基」は、1つまたは複数の不飽和を含んでもよい、5~22個の炭素原子を含有する縮合したまたは縮合していない単環式または多環式の非芳香族シクロアルキル基であり、特にその環式基はシクロヘキシルであり、

「立体障害環式」基は、立体効果または立体障害により妨害され6~14員を含み、架橋されてもよい、置換されているまたは置換されていない芳香族環式基または非芳香族環式基であり、立体障害基としては、ピシクロ[1.1.0]ブタン、1,3,5-トリメチルフェニルなどのメシチル、1,3,5-トリ-tert-ブチルフェニル、1,3,5-イソブチルフェニル、1,3,5-トリメチルシリルフェニルおよびアダマンチルを挙げることができ、

「複素環式基」は、窒素、酸素、硫黄およびセレンから選択される1~6個のヘテロ原子を含む、5~22員を含有する縮合したまたは縮合していない単環式または多環式の非芳香族基であり、

「アルキル基」は、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_{16}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ の炭化水素を主体とする基であり、

アルキル基に割り当てられる表現「置換されていてもよい」は、前記アルキル基が、i) ヒドロキシル、ii) $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、iii) アシルアミノ、iv) 1つもしくは同一でも異なってもよい2つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されていてもよいアミノ(前記 $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、窒素と異なっても同一であってもよい別のヘテロ原子を場合により含み5~7員を含む複素環を、それらの基を結合している窒素原子と共に形成してもよい)、v) または、 R^1 、 R^2 、 R^3 が、同一でも異なってもよく、水素原子もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、そうでなければ $-N^+R^1R^2R^3$ が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されていてもよいイミダゾリウムなどのヘテロアリアルを形成し、 M^+ が、相当する有機酸、鉱酸もしくはハロゲン化物の対イオンを表す第4級アンモニウム基 $-N^+R^1R^2R^3$ 、 M^+ の基から選択される1つまたは複数の基で置換されていてもよいことを示し、

「アルキレン鎖」は、1つまたは同一でも異なってもよい複数のハロゲン原子または基[この基は、ヒドロキシル、アルコキシ、(ジ)($C_1 \sim C_4$)(アルキル)アミノ、 Z^a および Z^b が、同一でも異なってもよく、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、 R^a が、アルカリ金属、水素原子もしくはアルキル基を表す $R^a-Z^a-C(Z^b)-$ 、または R^a が水素原子もしくはアルキル基を表す NR^a 基から選択される]で置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ の二価の鎖、特にその鎖が直鎖である $C_1 \sim C_6$ 、より詳細には $C_1 \sim C_2$ を表し、

「アルコキシ基」は、そのアルキル基が、直鎖状または分枝状の、 $C_1 \sim C_{16}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ の炭化水素を主体とする基であるアルキルオキシまたはアルキル-O-基であり、

「アルキルチオ基」は、そのアルキル基が、直鎖状または分枝状の、 $C_1 \sim C_{16}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ の炭化水素を主体とする基であるアルキル-S-基であり、アルキルチオ基が置換されていてもよい場合、このことは、そのアルキル基が、上記で定義したように置換されていてもよいことを示し、

数値範囲の程度を定める境界値は、この数値範囲に含まれ、

「有機酸塩または鉱酸塩」は、より詳細には、i) 塩酸HCl、ii) 臭化水素酸HBr、iii) 硫酸 H_2SO_4 、iv) メチルスルホン酸、エチルスルホン酸などのアルキルスルホン酸 $Alk-S(O)_2OH$ 、v) ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などのアリアルスルホン酸 $Ar-S(O)_2OH$ 、vi) クエン酸、vii) コハク酸、viii) 酒石酸、ix) 乳酸、x) メトキシスルフィン酸、エトキシスルフィン酸などのアルコキシスルフィン酸 $Alk-O-S(O)OH$ 、xi) トルエンオキシスルフィン酸、フェノキシスルフィン酸などのアリアルオキシスルフィン酸、xii) リン酸 H_3PO_4 、xiii) 酢酸 CH_3COOH 、xiv) トリフルオロメタンスルホン酸 CF_3SO_3H 、およびxv) テトラフルオロホウ酸 HBF_4 から誘導される塩から選択され、

「アニオン性対イオン」は、染料のカチオン電荷と結合するアニオンまたはアニオン性基であり、より詳細には、アニオン性対イオンは、i) 塩化物または臭化物などのハロゲン化物、ii) 硝酸塩、iii) スルホン酸メチルまたはメシル酸塩、スルホン酸エチルなどの C_1

10

20

30

40

50

~C₆スルホン酸アルキルAlk-S(O)₂O⁻を含めたスルホン酸塩、iv)ベンゼンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩またはトシル酸塩などのスルホン酸アリールAr-S(O)₂O⁻、v)クエン酸塩、vi)コハク酸塩、vii)酒石酸塩、viii)乳酸塩、ix)硫酸メチル、硫酸エチルなどの硫酸アルキルAlk-O-S(O)O⁻、x)硫酸ベンゼン、硫酸トルエンなどの硫酸アリールAr-O-S(O)O⁻、xi)メトキシ硫酸塩、エトキシ硫酸塩などのアルコキシ硫酸塩Alk-O-S(O)₂O⁻、xii)アリールオキシ硫酸塩Ar-O-S(O)₂O⁻、xiii)リン酸塩、xiv)酢酸塩、xv)トリフルオロメタンスルホン酸塩、およびxvi)テトラフルオロホウ酸塩などのホウ酸塩から選択される。

【0031】

式(I)または(II)の、複素環式基を含む蛍光染料は、250~800nmの波長_{abs}のUV放射線領域内または可視光領域内で吸収可能であり、400~800nmの放射波長_{em}の可視光領域内で再放射可能である化合物である。

10

【0032】

本発明の、複素環式基を含む蛍光化合物は、400~800nmの可視光領域_{abs}内で吸収可能であり、400~800nmの可視光領域_{em}内で再放射可能である染料であることが好ましい。式(I)または(II)の蛍光染料は、420nm~550nmの_{abs}で吸収可能であり、470~600nmの_{em}での可視光領域内で再放射可能である染料であることがより好ましい。

【0033】

本発明の式(II)の蛍光化合物は、Yの性質および媒体のpHに応じて共有結合形態-S-Yまたはイオン形態-S⁻Y⁺となり得るSY官能基を含有する。

【0034】

具体的な実施形態は、Yが水素原子またはアルカリ金属を表すSY官能基を含む式(II)の、複素環式基を含むチオール蛍光染料に関する。Yは、水素原子を表すことが有利である。

20

【0035】

本発明の別の具体的な実施形態によれば、上述の式(II)では、Yは、当業者に知られる保護基であり、例えば、「Protective Groups in Organic Synthesis」、T.W.Greene、John Wiley & Sons publisher、NY、1981、193~217頁、「Protecting Groups」、P.Kocienski、Thieme、第3版、2005、5章の書籍に記載されている保護基である。

【0036】

Yがチオール官能基保護基を表す場合は特に、Yは、以下の基：

30

(C₁~C₄)アルキルカルボニル、

(C₁~C₄)アルキルチオカルボニル、

(C₁~C₄)アルコキシカルボニル、

(C₁~C₄)アルコキシチオカルボニル、

(C₁~C₄)アルキルチオチオカルボニル、

(ジ)(C₁~C₄)(アルキル)アミノカルボニル、

(ジ)(C₁~C₄)(アルキル)アミノチオカルボニル、

フェニルカルボニルなどのアリールカルボニル、

アリールオキシカルボニル、

アリール(C₁~C₄)アルコキシカルボニル、

40

ジメチルアミノカルボニルなどの(ジ)(C₁~C₄)(アルキル)アミノカルボニル、

(C₁~C₄)(アルキル)アリールアミノカルボニル、

カルボキシル、

M⁺がナトリウムまたはカリウムなどのアルカリ金属を表すSO₃⁻;M⁺(そうでなければ式(I)のM⁺およびM⁺が存在しない)、

フェニル、ジベンゾスベリルまたは1,3,5-シクロヘプタトリエニルなどの置換されていてもよいアリール、

以下の、1~4個のヘテロ原子を含むカチオン性または非カチオン性ヘテロアリールを特に含めた、置換されていてもよいヘテロアリール：

i)フラニルもしくはフリル、ピロリルもしくはピリル、チオフェニルもしくはチエニ

50

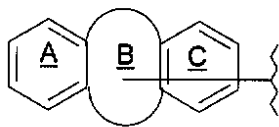
ル、ピラゾリル、オキサゾリル、オキサゾリウム、イソオキサゾリル、イソオキサゾリウム、チアゾリル、チアゾリウム、イソチアゾリル、イソチアゾリウム、1,2,4-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリウム、1,2,3-トリアゾリル、1,2,3-トリアゾリウム、1,2,4-オキサゾリル、1,2,4-オキサゾリウム、1,2,4-チアジアゾリル、1,2,4-チアジアゾリウム、ピリリウム、チオピリジル、ピリジニウム、ピリミジニル、ピリミジニウム、ピラジニル、ピラジニウム、ピリダジニル、ピリダジニウム、トリアジニル、トリアジニウム、テトラジニル、テトラジニウム、アゼピン、アゼピニウム、オキサゼピニル、オキサゼピニウム、チエピニル、チエピニウム、イミダゾリル、イミダゾリウムなどの5、6もしくは7員を含む単環式、

ii) インドリル、インドリニウム、ベンゾイミダゾリル、ベンゾイミダゾリウム、ベンゾオキサゾリル、ベンゾオキサゾリウム、ジヒドロベンゾオキサゾリニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアゾリウム、ピリドイミダゾリル、ピリドイミダゾリウム、チエノシクロヘプタジエニルなどの8~11員を含む二環式(これらの単環式基もしくは二環式基は、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、例えばメチル、もしくはポリハロ($C_1 \sim C_4$)アルキル、例えばトリフルオロメチルなどの1つまたは複数の基で置換されていてもよい)、

iii) または、以下の三環式ABC

【0037】

【化2】



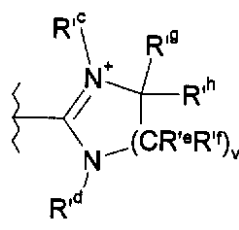
【0038】

(式中、2つの環A、Cは、ヘテロ原子を場合により含み、環Bは、5、6もしくは7員、特に6員の環であり、少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、例えばピペリジルもしくはピラニルである)、

場合によりカチオン性の置換されていてもよい複素環式アルキルであって、その基が、ジ/テトラヒドロフランル、ジ/テトラヒドロチオフェニル、ジ/テトラヒドロピロリル、ジ/テトラヒドロピラニル、ジ/テトラ/ヘキサヒドロチオピラニル、ジヒドロピリジル、ピペラジニル、ピペリジニル、テトラメチルピペリジニル、モルホリニル、ジ/テトラ/ヘキサヒドロアゼピニルもしくはジ/テトラヒドロピリミジニルなどの、酸素、硫黄および窒素から選択される1~4個のヘテロ原子を含む、特に飽和もしくは部分飽和の5、6もしくは7員単環式基を表す複素環式アルキル(これらの基は、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、オキソもしくはチオキソなどの1つもしくは複数の基で置換されていてもよい)か、またはその複素環が、以下の基:

【0039】

【化3】



An⁻

【0040】

(式中、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{1e} 、 R^{1f} 、 R^{1g} および R^{1h} は、同一でも異なってもよく、水素原子もしくは $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基を表し、そうでなければ2つの基 R^{1g} および R^{1h} かつ/もしくは R^{1e} および R^{1f} はオキソもしくはチオキソ基を形成し、そうでなければ R^{1g} および R^{1e} は、

10

20

30

40

50

一緒になってシクロアルキルを形成し、 v は、1~3の両端を含めた整数を表し、好ましくは $R^{1c} \sim R^{1h}$ は水素原子を表し、 An^- は対イオンを表す)

を表す複素環式アルキル、

R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{1e} および R^{1f} が、同一でも異なってもよく、水素原子または $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基を表し、好ましくは $R^{1c} \sim R^{1f}$ が水素原子を表し、 An^- が対イオンを表すイソチオウロニウム- $C(NR^{1c}R^{1d})=N^+R^{1e}R^{1f}$; An^- 、

R^{1c} 、 R^{1d} および R^{1e} が上記で定義した通りであるイソチオ尿素- $C(NR^{1c}R^{1d})=NR^{1e}$ 、

$(C_1 \sim C_4)$ アルキル、メトキシなどの $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ、ヒドロキシル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキルカルボニルおよびジメチルアミノなどの(ジ) $(C_1 \sim C_4)$ (アルキル)アミノから特に選択される1つまたは複数の基で置換されていてもよい、9-アントラセニルメチル、フェニルメチルまたはジフェニルメチルなどの置換されていてもよい(ジ)アリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、

10

置換されていてもよい(ジ)ヘテロアリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキルであって、そのヘテロアリール基が、アルキル、特にメチルなどの1つまたは複数の基で置換されていてもよい、ピロリル、フラニル、チオフェニル、ピリジル、4-ピリジルN-オキシドもしくは2-ピリジルN-オキシドなどのピリジルN-オキシド、ピリリウム、ピリジニウムまたはトリアジニルの各基などの、窒素、酸素および硫黄から選択される1~4個のヘテロ原子を含み5または6員を含む、特にカチオン性または非カチオン性の単環式である(ジ)ヘテロアリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキル(この(ジ)ヘテロアリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキルは、(ジ)ヘテロアリールメチルまたは(ジ)ヘテロアリールエチルであることが有利である)、

20

R^1 、 R^2 および R^3 が、同一でも異なってもよく、ハロゲン原子または

$(C_1 \sim C_4)$ アルキル、

$(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ、

$(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシもしくはヒドロキシルなどの1つもしくは複数の基で置換されていてもよい、フェニルなどの置換されていてもよいアリール、

$(C_1 \sim C_4)$ アルキル基で置換されていてもよい、チオフェニル、フラニル、ピロリル、ピラニルもしくはピリジルなどの置換されていてもよいヘテロアリール、

$R^{1'}$ および $R^{2'}$ が、同一でも異なってもよく、ヒドロキシル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシもしくはアルキル基を表し、 $R^{3'}$ がヒドロキシル基もしくは $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ基を表し、 Z^1 が酸素原子もしくは硫黄原子を表す $P(Z^1)R^{1'}R^{2'}R^{3'}$

30

から選択される基を表す $CR^{1'}R^{2'}R^{3'}$ 、

アダマンチル基などの立体障害環式基、ならびに

メトキシメチル(MOM)、エトキシエチル(EOM)またはイソプトキシメチルなどの置換されていてもよいアルコキシ $(C_1 \sim C_4)$ アルキル

から選択される。

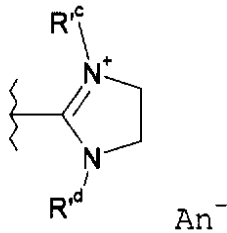
【0041】

具体的な実施形態によれば、式(II)の、複素環式基を含む保護チオール蛍光染料は、i) オキサゾリウム、イソオキサゾリウム、チアゾリウム、イソチアゾリウム、1,2,4-トリアゾリウム、1,2,3-トリアゾリウム、1,2,4-オキサゾリウム、1,2,4-チアジアゾリウム、ピリリウム、ピリジニウム、ピリミジニウム、ピラジニル、ピラジニウム、ピリダジニウム、トリアジニウム、テトラジニウム、オキサゼピニウム、チエピニル、チエピニウムもしくはイミダゾリウムなどの、酸素、硫黄および窒素から選択される1~4個のヘテロ原子を含むカチオン性の5もしくは6員単環式芳香族ヘテロアリール基、ii) インドリニウム、ベンゾイミダゾリウム、ベンゾオキサゾリウムもしくはベンゾチアゾリウムなどのカチオン性8~11員二環式ヘテロアリール基(これらの単環式もしくは二環式ヘテロアリール基は、アルキル、例えばメチルもしくはポリハロ $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、例えばトリフルオロメチルなどの1つもしくは複数の基で置換されていてもよい)、iii) または以下の複素環式基

40

【0042】

【化4】



【0043】

10

(式中、 R'^c および R'^d は、同一でも異なっていてもよく、水素原子もしくは $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基を表し、好ましくは $R'^c \sim R'^d$ はメチルなどの $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基を表し、 An^- は対イオンを表す)

である基 Y を含む。

【0044】

特に、 Y は、オキサゾリウム、イソオキサゾリウム、チアゾリウム、イソチアゾリウム、1,2,4-トリアゾリウム、1,2,3-トリアゾリウム、1,2,4-オキサゾリウム、1,2,4-チアジアゾリウム、ピリリウム、ピリジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、ピリダジニウム、トリアジニウム、イミダゾリウム、ベンゾイミダゾリウム、ベンゾオキサゾリウムおよびベンゾチアゾリウムから選択される基を表し、これらの基は、1つまたは複数の $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基、特にメチルで置換されていてもよい。

20

【0045】

特に、式(II)の蛍光染料は、アルカリ金属またはメチルカルボニルもしくはエチルカルボニルなどの $(C_1 \sim C_4)$ アルキルカルボニル、フェニルカルボニルなどのアリールカルボニル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリール $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシカルボニル、ジメチルアミノカルボニルなどの(ジ) $(C_1 \sim C_4)$ (アルキル)アミノカルボニル、 $(C_1 \sim C_4)$ (アルキル)アリールアミノカルボニル、置換されていてもよい、フェニルなどのアリール、イミダゾリルもしくはピリジルなどの5もしくは6員単環式ヘテロアリール、ピリリウム、ピリジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、ピリダジニウム、トリアジニウムもしくはイミダゾリウムなどのカチオン性の5もしくは6員単環式ヘテロアリール(これらの基は、1つもしくは複数の、同一もしくは異なる、メチルなどの $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基で置換されていてもよい)、

30

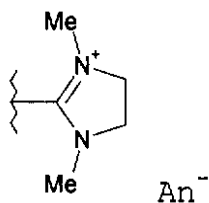
ベンゾイミダゾリウムもしくはベンゾオキサゾリウムなどのカチオン性8~11員二環式ヘテロアリール(これらの基は、1つもしくは複数の、同一もしくは異なる、メチルなどの $(C_1 \sim C_4)$ アルキル基で置換されていてもよい)、

以下の式

40

【0046】

【化5】



【0047】

50

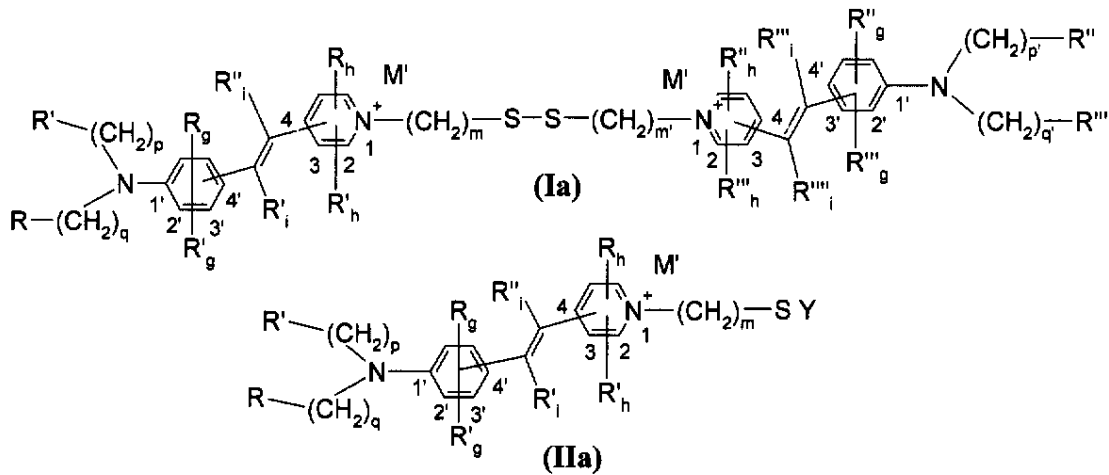
のカチオン性複素環、
 イソチオウロニウム $-C(NH_2)=N^+H_2; An^-$ 、
 イソチオ尿素 $-C(NH_2)=NH$ 、
 M^+ がナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属を表す SO_3^- 、 M^+ (そうでなければ式 (II) の M' および M^+ が存在しない)
 などの保護基を表す基 Y を含む。

【0048】

本発明の具体的な実施形態によれば、本発明の染料は、そのピリジニウム部分とそのフェニルとをオルトまたはパラ位で、即ち 2-4'、4-2' または 4-4' 位で連結しているエチレン基を有する式 (Ia) または (IIa) に属する。

【0049】

【化6】



10

20

【0050】

[式中、 R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R_g 、 R'_g 、 R''_g 、 R'''_g 、 R_h 、 R'_h 、 R''_h 、 R'''_h 、 R'_i 、 R''_i 、 R'''_i 、 R''''_i 、 m 、 m' 、 p 、 p' 、 q 、 q' 、 Y 、及び M' は、上述の通りである]。特に R_h と R''_h は、ピリジニウム基に対してオルト位で存在し、 R'_h と R'''_h は、水素原子を表す。本発明の別の特徴点は、3' 位で R_g と R'_g を有し、 R'_g/R''_g は水素原子を表す式 (Ia) または (IIa) の染料に関する。

30

【0051】

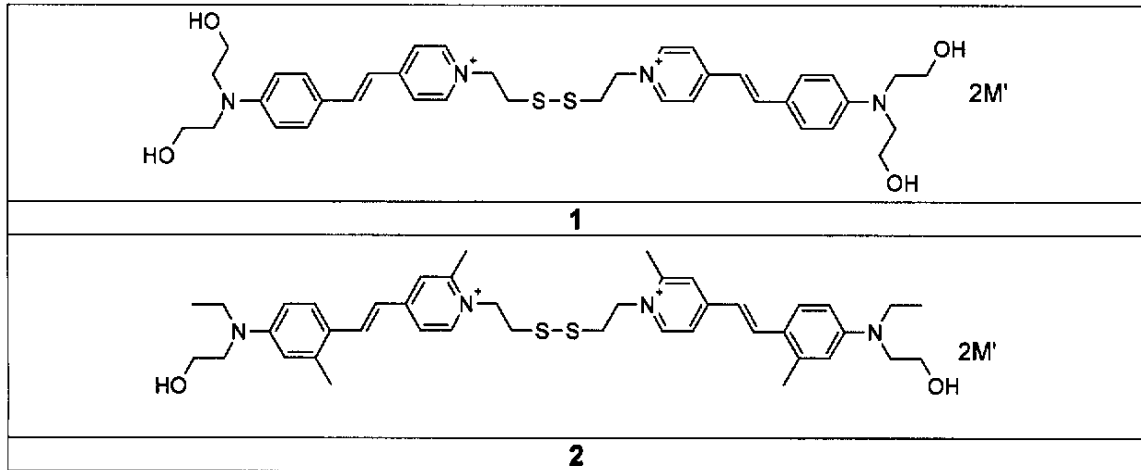
有利には、式 (Ia) 及び (IIa) の染料は、アミノ基： $R'-(CH_2)_p-N-(CH_2)_q-R$ 及び/または $R''-(CH_2)_p-N-(CH_2)_q-R'''$ を 1' 位で有する。

【0052】

チオール蛍光染料の例としては、以下の化合物

【0053】

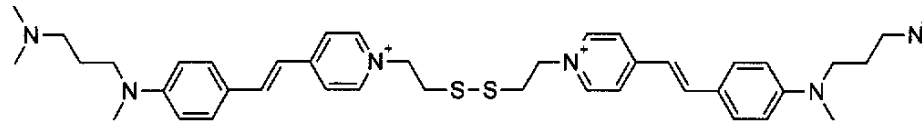
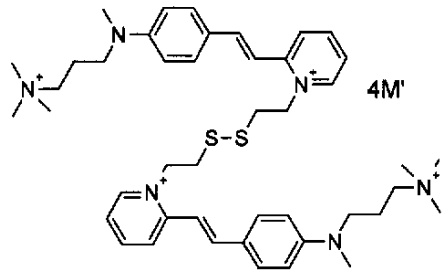
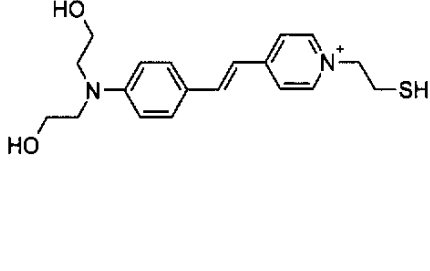
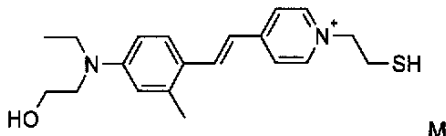
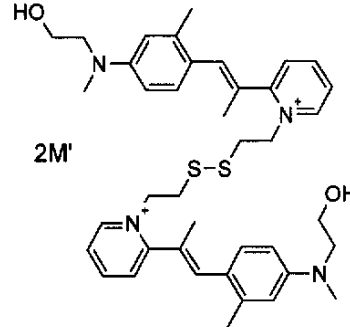
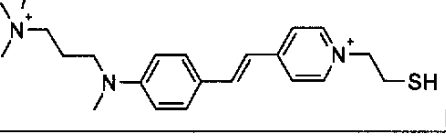
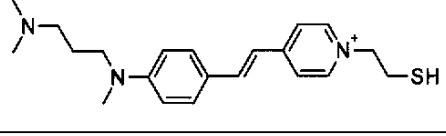
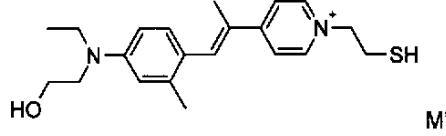
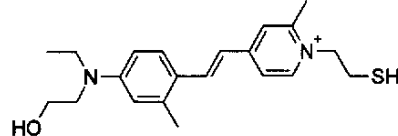
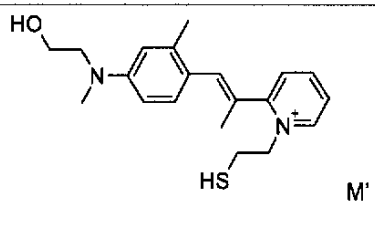
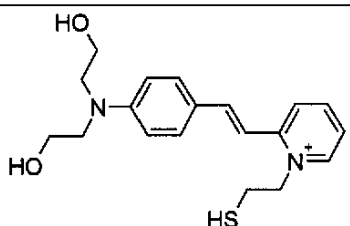
【表 1 A】



10

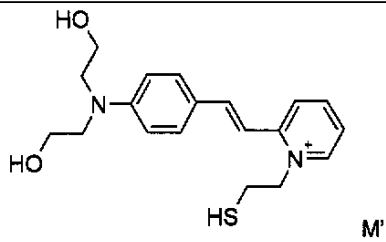
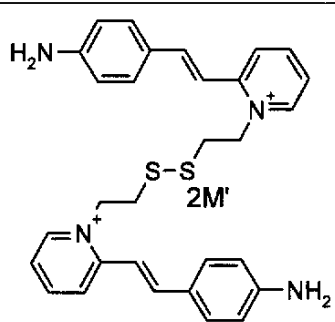
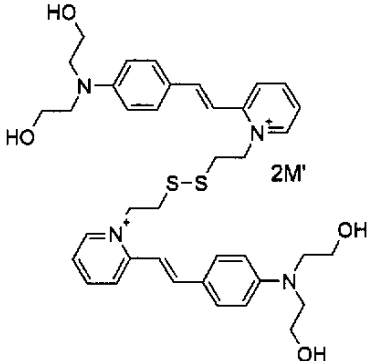
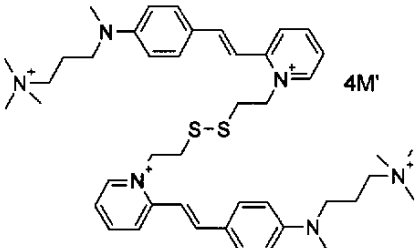
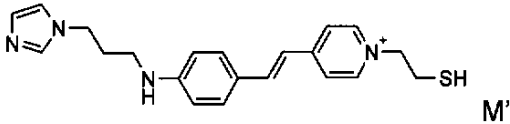
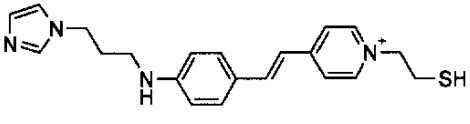
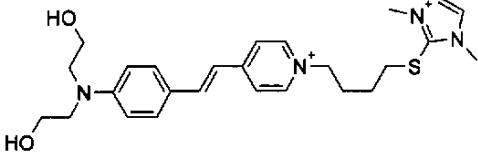
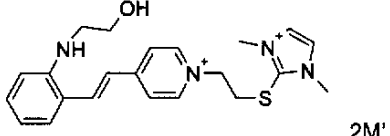
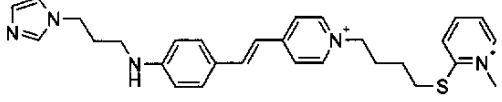
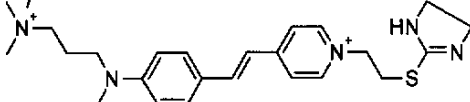
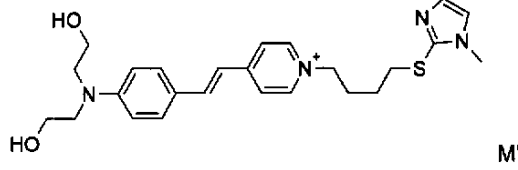
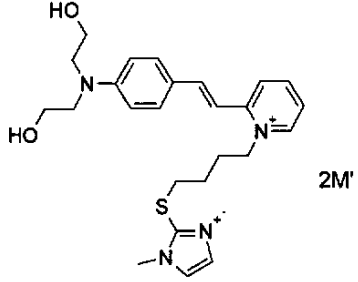
【 0 0 5 4 】

【表 1 B】

		$2M'$	
3			
	$4M'$	10	
4			
		M'	
5			
		M'	20
6			
		$2M'$	
7			
		M'	30
8			
		M'	
9			
		M'	40
10			
		M'	
11			
		M'	
12			
		M'	
13			

【 0 0 5 5 】

【表 1 C】

 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	10
<p style="text-align: center;">14</p>  <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	 <p style="text-align: right;">$4M'$</p>	20
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>	30
<p style="text-align: center;">18</p>  <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	 <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	30
<p style="text-align: center;">20</p>  <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	 <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	30
<p style="text-align: center;">22</p>  <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	40
<p style="text-align: center;">24</p>	<p style="text-align: center;">25</p>	

【表1D】

<p style="text-align: center;">26</p>	<p style="text-align: center;">27</p>
<p style="text-align: center;">28</p>	<p style="text-align: center;">29</p>
<p style="text-align: center;">30</p>	
<p style="text-align: center;">31</p>	
<p style="text-align: center;">32</p>	

10

20

30

【0057】

(M'は、アニオン性対イオンを表す)
を特に挙げることができる。

【0058】

式(II")の保護チオール染料は、2段階で合成することができる。第1段階は、当業者に知られる方法、例えば「Thiols and organic Sulfides」、「Thiocyanates and Isothiocyanates, organic」、Ullmann's Encyclopaedia、Wiley-VCH、Weinheim、2005に従って非保護チオール染料(II-H)を調製する段階からなる。さらに、第2段階は、式(II")の保護チオール染料を作製するための、当業者に知られる従来の方法に従ってチオール官能基を保護する段階からなる。チオール染料のチオール官能基-SHを保護する例としては、「Protective Groups in Organic Synthesis」、T.W.Greene、John Willey & Sons ed.、NY、1981、193~217頁、「Protecting Groups」、P.Kocienski、Thieme、第3版、2005、5章の書籍の方法を使用してもよい。

40

【0059】

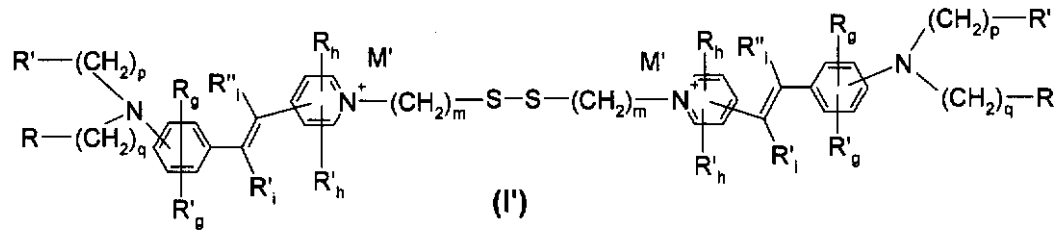
この方法は、i)(I')などの、ジスルフィド官能基-S-S-を有する2色発色団蛍光染料の還元により式(II-H)のチオール蛍光染料を生成する段階、ii)式(II-H)の前記チオール官能基を従来の方法に従って、反応剤Y'R(7)で保護することにより式(II")の保護チオール蛍光染料を得る段階からなる方法によって例示できる。チオール化合物(6)もまた、アルカリ金属またはアルカリ土類金属Met で金属化して、式(II')のチオレート蛍光染料を生

50

産することができる:

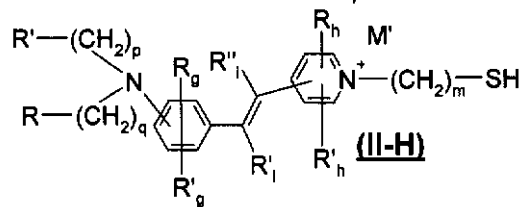
【 0 0 6 0 】

【 化 7 】

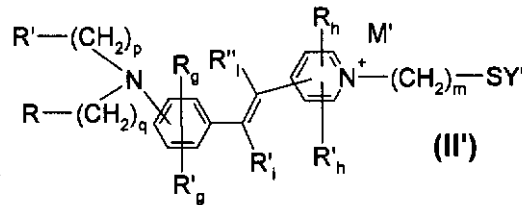


10

還元剤



20

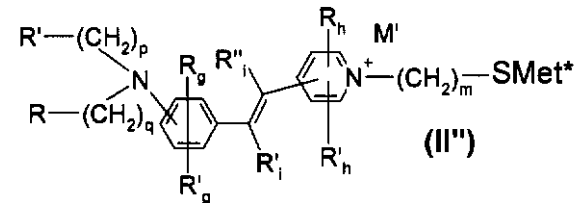


ZYR

$-\text{YH}$

(II-H)

金属化



30

【 0 0 6 1 】

(式中、Y' はチオール官能基保護基を表し、Met はアルカリ金属またはアルカリ土類金属、特にナトリウムまたはカリウムを表し、金属がアルカリ土類金属である場合、チオレート官能基S⁻を含む2色発色団は一つの金属²⁺と会合できる；

R、R'、R_g、R'_g、R_h、R'_h、R_i、R'_i、R'_i、m、p、q、およびM'は上記で定義した通りであり、Y'はチオール官能基保護基を表し、Y'RのRは、ヌクレオヒュージ(nucleofuge)脱離基、例えばメシル酸塩、トシル酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩またはハロゲン化物を表す)。

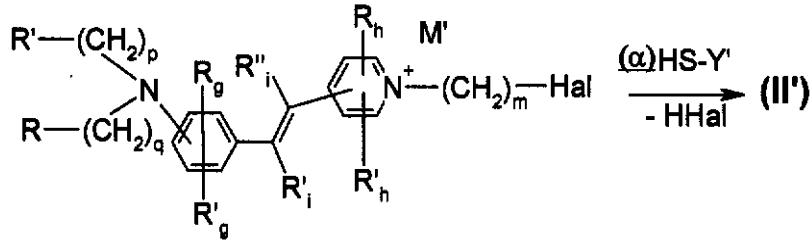
40

【 0 0 6 2 】

上記で定義したY'基を含むチオール反応物Y'-SHも使用してもよく、その求核SH官能基は、蛍光発色団(a')が持つハロゲン原子に対し、位の炭素原子と反応することにより、式(II'')の保護チオール蛍光染料を与えることができる；

【 0 0 6 3 】

【化8】



【0064】

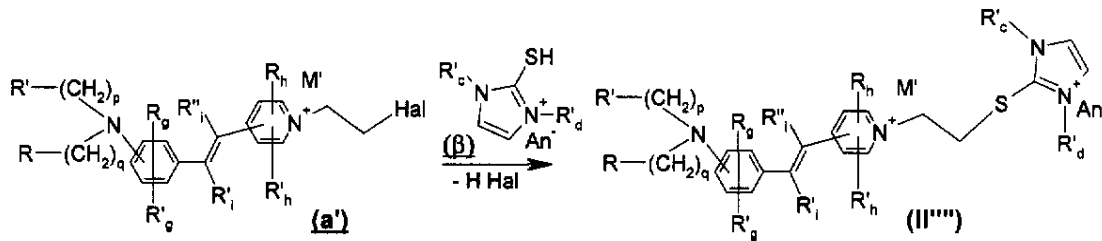
(R、R'、R_g、R'_g、R_h、R'_h、R_i、R'_i、R''_i、m、p、q、およびM'、(II'))は上記で定義した通りであり、Halは、臭素、ヨウ素または塩素などのヌクレオヒュージハロゲン原子を表す)。

【0065】

より詳細には、ヌクレオヒュージ脱離基は、イソチオウロニウムが生成するようにチオ尿素基(S=C(NRR)NRR)で置換されていてもよい。例えば、チオ尿素基がチオイミダゾリウム()である場合、反応スキームは、以下となる：

【0066】

【化9】



【0067】

(R、R'、R_g、R'_g、R_h、R'_h、R_i、R'_i、R''_i、m、p、q、およびM'は上記で定義した通りである)。

【0068】

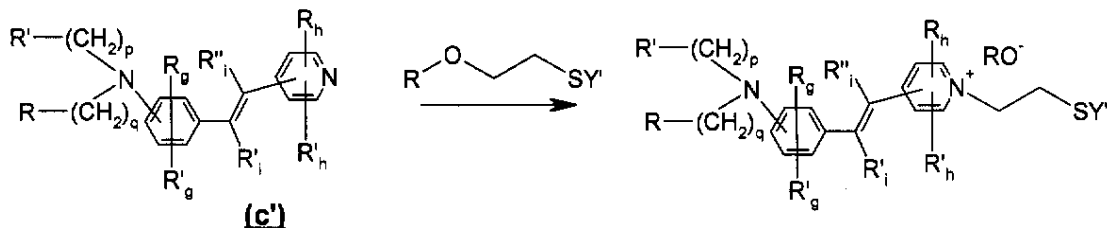
ある変法は、蛍光発色団(a')を含むハロゲン化物の代わりに、トシル酸塩またはメシル酸塩などの別の種類のヌクレオヒュージを含む発色団を使用することである。

【0069】

例として、保護チオール基を含有する化合物は、スチリル蛍光発色団が持つアミンから求核攻撃され得るヌクレオヒュージ脱離基R、例えばメシル酸塩、トシル酸塩またはトリフルオロメタンスルホン酸塩を含有する。

【0070】

【化10】



【0071】

別の代替方法は、第1級アミン官能基、例えば、スチリル蛍光発色団が持つ第1級アミン官能基で置換されていてもよい、チオール化合物上のヌクレオヒュージ脱離基としてハロ

10

20

30

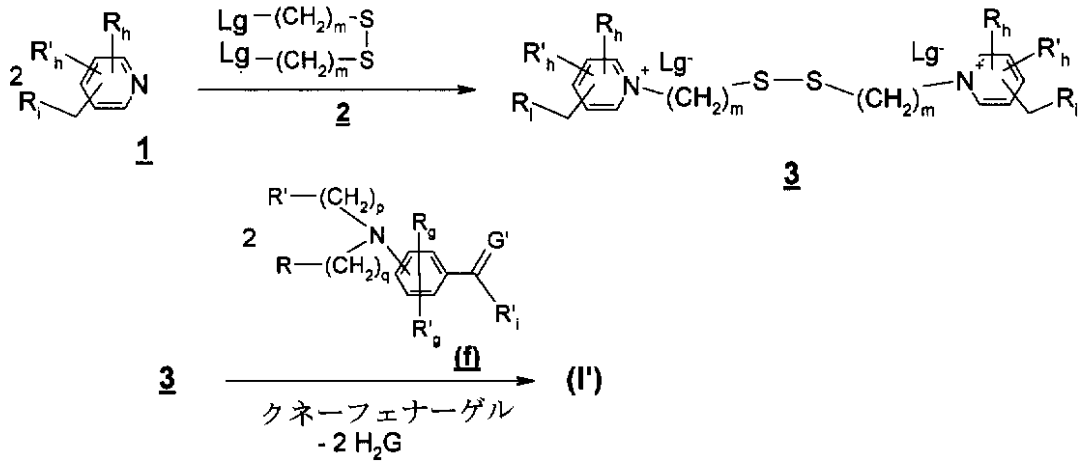
40

50

応剤を使用して、ジピリジニウムジスルフィド塩(3)を得て、それを次いでアルデヒド/チオアルデヒド基(4)を含む2当量のアリール化合物で濃縮して(1')を得ることによって、対称的なチオール蛍光染料(1')を合成可能である。

【0080】

【化13】



10

【0081】

(Lgはヌクレオフェージ脱離基、例えばメシレート、トシレート、トリフレート、またはハライドを表す)。上記の化合物(1')のLg⁻対イオンは、当業者に既知の方法、特にイオン交換樹脂を使用して、他の性質の対イオンM'で置換できる。

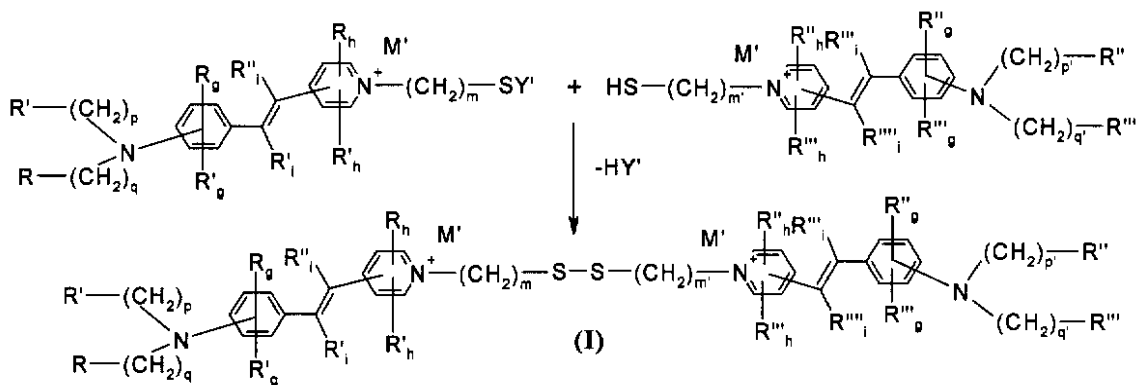
20

【0082】

式(1)の非対称ジスルフィド染料は、式(1)のジスルフィド染料を形成するように、非保護チオール蛍光染料とY'により保護されているチオール蛍光染料とを反応させることによって一段階で合成できる：

【0083】

【化14】



30

【0084】

(R、R'、R''、R'''、R_g、R'_g、R''_g、R'''_g、R_h、R'_h、R''_h、R'''_h、R_i、R'_i、R''_i、R'''_i、m、m'、p、p'、q、q' およびM'は上記で定義した通りであり、Y'はチオール官能基保護基を表す)。

【0085】

上述の方法について使用される操作条件の更なる詳細として、文献Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 第4版, John Wiley & Sons, 1992、またはT.W.Greene "Protective Groups in Organic Synthesis" が参照される。

【0086】

40

50

形成されたチオール蛍光染料は、従来の保護基を使用して-SHチオールの保護によって-SY'保護チオール蛍光染料に変換できる。チオール蛍光染料は、Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 第4版, John Willey & Sons, 1992に記載されたもののような、当業者に既知の従来法を使用しても金属化される。

【0087】

保護チオール染料は、文献"Protective Groups in Organic Synthesis", T.W. Greene, John Willey & Sons編, NY, 1981; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 第3版, 2005に記載されたもののような従来の経路によって脱保護できる。

【0088】

本発明の組成物は、式(I)または(II)の蛍光染料を少なくとも1つ含有する。式(I)または(II)の蛍光染料が少なくとも1つ存在する他に、本発明の組成物は、還元剤も含有してもよい。

【0089】

この還元剤は、チオール、例えばシステイン、ホモシステインまたはチオ乳酸、これらのチオールの塩、ホスフィン、亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、チオグリコール酸、さらにそのエステルも、特にモノチオグリコール酸グリセロール、およびチオグリセロールから選択することができる。この還元剤は、ホウ化水素およびその誘導体、例えばホウ化水素の塩、シアノホウ化水素の塩、またはトリアセトキシホウ化水素もしくはトリメトキシホウ化水素の塩、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、第4級アンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウムまたはベンジルトリエチルアンモニウム)塩、カテコールボランからも選択することができる。

【0090】

本発明に使用できる染料組成物は、一般に、式(I)または(II)の蛍光染料をその組成物の全重量に対して0.001%~50%の量で含有する。この量は、その組成物の全重量に対して、好ましくは0.005重量%~20重量%、さらにより好ましくは0.01重量%~5重量%である。

【0091】

この染料組成物は、追加の直接染料も含有してもよい。これらの直接染料は、例えば、中性、酸性またはカチオン性のニトロベンゼン直接染料、中性、酸性またはカチオン性のアゾ直接染料、テトラアザペンタメチン染料、中性、酸性またはカチオン性キノン、特にアントラキノン染料、アジン直接染料、トリアリールメタン直接染料、インドアミン(indoamine)直接染料および天然直接染料から選択される。

【0092】

天然直接染料には、ローソン、ジュグロン、アリザリン、プルプリン、カルミン酸、ケルメス酸、プルプロガリン、プロトカテキユアルデヒド、インジゴ、イサチン、クルクミン、スピヌロシン(spinulosin)およびアピゲニジンを挙げるることができる。これらの天然染料、特に湿布剤またはヘナ主成分抽出物を含有する抽出物または煎じ汁も使用してもよい。

【0093】

この染料組成物は、1つもしくは複数の酸化塩基および/またはケラチン繊維を染色するのに従来使用される1つもしくは複数のカップラーを含有してもよい。

【0094】

酸化塩基には、パラ-フェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール、ビス-パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール、複素環式塩基、およびそれらの付加塩を挙げるることができる。

【0095】

これらのカップラーには、メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール、ナフタレンのカップラー、複素環式カップラー、およびそれらの付加塩を特に挙げるることができる。

【0096】

カップラー(複数も)は、それぞれ、一般に、染料組成物の全重量の0.001重量%~10重量%、好ましくは0.005%~6%の量で存在する。

【0097】

染料組成物中に存在する酸化塩基(複数も)は、それぞれ、一般に、染料組成物の全重量の0.001重量%~10重量%、好ましくは0.005重量%~6重量%の量で存在する。

【0098】

一般に、本発明の背景で使用できる酸化塩基の付加塩およびカップラーの付加塩は、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、リン酸塩、および酢酸塩などの、酸を有する付加塩、ならびに、ナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、アンモニア水、アミンまたはアルカノールアミンなどの、塩基を有する付加塩から特に選択される。

10

【0099】

染料担体とも称される、染色に適する媒体は、一般に、水または水と少なくとも1つの有機溶媒との混合液で構成される化粧品用媒体である。有機溶媒としては、例えば、エタノールおよびイソプロパノールなどのC₁~C₄低級アルカノール、2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのポリオールおよびポリオールエーテルを挙げることができ、さらにベンジルアルコールまたはフェノキシエタノールなどの芳香族アルコールも、ならびにそれらの混合液を挙げることができる。

20

【0100】

この溶媒は、存在する場合、染料組成物の全重量に対して、好ましくは約1重量%~約40重量%、さらにより好ましくは約5重量%~約30重量%の比率で存在することが好ましい。

【0101】

一変法によれば、本発明は、ケラチン及び/または式(1)の染料のジスルフィド結合を還元し得る還元剤を含有する。この還元剤は、上記で定義した通りである。

【0102】

この染料組成物は、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性もしくは両性イオン性界面活性剤またはそれらの混合界面活性剤、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性もしくは両性イオン性ポリマーまたはそれらのブレンド、無機または有機増粘剤、特にアニオン性、カチオン性、非イオン性および両性会合性ポリマー増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝液、分散剤、例えば変性または未変性の揮発性または不揮発性アミノシリコンなどのシリコンなどの調整剤、被膜剤、セラミド、保存料、乳白剤あるいは導電性ポリマーなどの、髪染色用組成物に従来使用されている種々の補助剤も含有してもよい。

30

【0103】

上記補助剤は、一般に、補助剤それぞれに関して、組成物の重量に対して0.01重量%~20重量%の量で存在する。

【0104】

当然、本発明による染料組成物に本質的に関連した有利な特性が、想定される追加(複数も)により損なわれないまたは実質的に損なわれないように、このまたはこれらの可能な追加の化合物は、当業者によって入念に選択されよう。

40

【0105】

染料組成物のpHは、一般に、約4~約14、好ましくは約5~約11である。これは、ケラチン繊維の染色に通常使用される酸性化剤または塩基性化剤によって、そうでなければ従来の緩衝液系によって所望値に調整することができる。

【0106】

酸性化剤には、例として、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸などの鉱酸または有機酸、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸もしくは乳酸、またはスルホン酸を挙げることがで

50

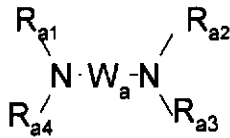
きる。

【0107】

塩基性化剤には、例として、アンモニア水、アルカリ炭酸塩、モノ-、ジ-およびトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、またそれらの誘導體も、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムならびに以下の式()

【0108】

【化15】



10

【0109】

(式中、 W_a は、ヒドロキシル基または $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} および R_{a4} は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基または $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基を表す)

の化合物を挙げることができる。

【0110】

この染料組成物は、液体、クリームもしくはジェルの形態、またはケラチン繊維、特に髪を染色するのに適する任意の他の形態などの種々の形態であってもよい。

20

【0111】

本発明の方法における具体的な実施形態によれば、還元剤は、式(I)または(II)の蛍光染料を少なくとも1つ含有する組成物を塗付する前に前処理として塗付してもよい。

【0112】

この還元剤は、チオール、例えばシステイン、ホモシステインまたはチオ乳酸、これらのチオールの塩、ホスフィン、亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、チオグリコール酸、さらにそのエステルも、特にモノチオグリコール酸グリセリルおよびチオグリセロールから選択してもよい。この還元剤は、ホウ化水素およびその誘導體、例えばホウ化水素の塩、シアノホウ化水素の塩、トリアセトキシホウ化水素の塩、またはトリメトキシホウ化水素の塩、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、第4級アンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム)塩、カテコールボランからも選択してもよい。

30

【0113】

この前処理の時間は、短くてもよく、上述の還元剤を使用した場合、特に0.1秒間~30分間、好ましくは1分間~15分間であってもよい。

【0114】

別の方法によれば、式(I)または(II)の少なくとも一つの蛍光染料を含む組成物はまた、上述の少なくとも一つの還元剤を含む。この組成物は次いで、毛髪に適用される。

【0115】

複素環式チオール蛍光染料(II)がチオール官能基保護基Yを含む場合、本発明の方法では、SH官能基をその場で還元することを目的とする脱保護段階を先に行ってもよい。

40

【0116】

例としては、以下のようにpHを調整することによって、Y保護基を有するS-Y官能基を脱保護することができる。

【0117】

【表 2】

Y:保護基	脱保護
アルキルカルボニル	pH > 9
アリールカルボニル	pH > 9
アルコキシカルボニル	pH > 9
アリールオキシカルボニル	pH > 9
アリールアルコキシカルボニル	pH > 9
(ジ)(アルキル)アミノカルボニル	pH > 9
(アルキル)アリールアミノカルボニル	pH > 9
置換されていてもよい、フェニルなどのアリール	pH > 9
オキサゾリウムなどの5、6または7員単環式ヘテロアリール	pH > 9
ベンゾイミダゾリウムまたはベンゾオキサゾリウムなどの8~11員二環式ヘテロアリール	pH > 9

10

20

【0118】

この脱保護段階は、髪前処理段階中、例えば髪の還元前処理中にも行うこともできる。

【0119】

一変法によれば、還元剤は、使用時に式(I)または(II)の蛍光染料を少なくとも1つ含有する染料組成物に添加される。

【0120】

別の方法によれば、式(I)または(II)の蛍光染料を少なくとも1つ含む組成物は、上記で定義した還元剤も少なくとも1つ含有する。次いで、この組成物は髪に塗付される。

【0121】

別の変法によれば、還元剤は、式(I)または(II)の蛍光染料を少なくとも1つ含有する組成物を塗付した後、後処理として塗付される。還元剤を使用する後処理の時間は、短くてもよく、上記の還元剤を使用した場合、例えば0.1秒間~30分間、好ましくは1分間~15分間であってもよい。具体的な実施形態によれば、還元剤は、上記のようなチオール種またはホウ化水素種の作用物質である。

30

【0122】

本発明の具体的な実施形態は、式(I)または(II)の蛍光染料が、還元剤を使用せず、還元前処理または還元後処理なく髪に直接塗布できる方法に関する。

【0123】

酸化剤を使用する処理を、場合により組み合わせてもよい。当分野で常用されている任意の種類酸化剤を使用してもよい。したがって、それは、過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属、過ホウ酸塩および過硫酸塩などの過酸基塩から、さらに酵素からも選択してもよく、それらのものには、ペルオキシダーゼ、ウリカーゼなどの2電子オキシドレダクターゼおよびラッカーゼなどの4電子オキシゲナーゼを挙げることができる。過酸化水素の使用は、特に好ましい。

40

【0124】

この酸化剤は、式(I)または(II)の蛍光染料を少なくとも1つ含有する組成物を塗布する前または塗布した後の繊維に塗布してもよい。

【0125】

本発明による染料組成物の塗付は、一般に、周囲温度で行われる。しかしながら、その

50

塗付は、20～180 の範囲の温度で行ってもよい。

【0126】

本発明の主題は、第1区画が、式(I)または(II)の蛍光染料を少なくとも1つ含む染料組成物含有し、第2区画が、ケラチン物質のジスルフィド官能基を還元し得る還元剤含有する多区画デバイスまたは染色用キットでもある。

【0127】

これらの区画の1つは、直接染料種または酸化染料種の他の染料も1つまたは複数含有してもよい。

【0128】

本発明は、第1区画が、式(I)または(II)のチオール蛍光染料を少なくとも1つ含む染料組成物含有し、第2区画が、ケラチン物質のジスルフィド結合および/または式(I)または(II)の染料のジスルフィド結合を還元し得る還元剤含有し、第3区画が、酸化剤含有する多区画デバイスにも関する。

10

【0129】

あるいは、染色用デバイスは、式(II)の保護チオール蛍光染料を少なくとも1つ含む染料組成物含有する第1区画と保護チオールを脱保護することによりチオールを自由にし得る作用物質含有する第2区画とを含有する。

【0130】

上述のデバイスの各々は、例えば、特許FR2586913に記載されているデバイスなどの、所望の混合物を髪へ送達する手段を備えてもよい。

20

【0131】

以下の実施例は、本発明を例示する役割を果たすが、これに限定されるものではない。以下では、実施例の蛍光染料の特性を、従来の分光法および分光測定法によって決定した。

【実施例】

【0132】

合成実施例

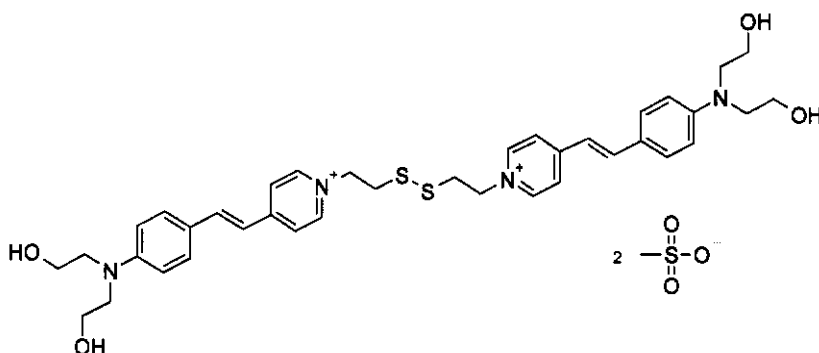
(実施例1)

1,1'-(ジスルフアンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス[4-((E)-2-{4-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]フェニル}ビニル)ピリジニウム]ジメタンサルホネート[1]の合成

30

【0133】

【化16】



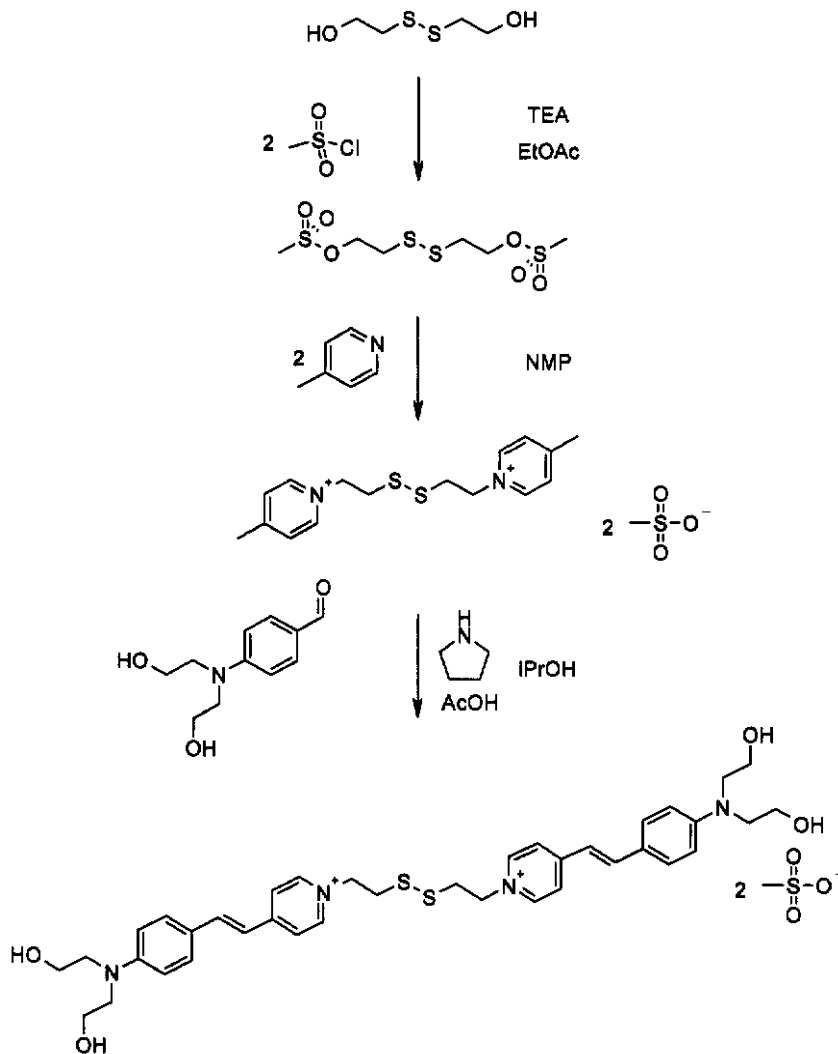
40

【1】

【0134】

合成スキーム

【化17】



【1】

【0135】

方法

段階1:ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイルジメタンスルホネートの合成

2,2'-ジチオジエタノール10gとトリエチルアミン(TEA)14.44gを、100mlのEtOAcに希釈する。0 で、35mlのEtOAcに希釈した16.35gのメタンスルホニルクロリドを、迅速に攪拌しながら反応媒体に滴下する。7.22gのTEAを導入し、環境温度で4時間30分攪拌を継続する。8.2gのメタンスルホニルクロリドを15 で滴下し、次いで環境温度で17時間攪拌を維持する。沈降物を濾過し、50mlのEtOAcで3回洗浄する。有機相を100mlの氷冷水、100mlの水、50mlのNaHCO₃の飽和溶液で3回、20mlの飽和NaClで2回抽出し、無水Na₂SO₄で乾燥させる。EtOAcを蒸発させ、17.49gの淡黄色の半透明のオイルを回収する。分析により生成物は適合していることが示される。

40

【0136】

段階2:1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(4-メチルピリジニウム)ジメタンスルホネートの合成

3.51gのピコリンと5gのジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイルジメタンスルホネートを、5mlのN-メチルピロリジノン(NMP)に希釈し、次いで攪拌しながら80 で2時間加熱する。環境温度で17時間攪拌を維持する。反応媒体を50mlのEtOAcで調製し、次いで濾過し、100mlのEtOAcで3回洗浄し、真空下でP₂O₅の存在下で乾かす。7.29gの褐色のパウダーを回収する。分析により、生成物は適合しており純粋であることが示される。

50

^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) 2.31(s, 6H)、2.62(s, 6H)、3.40(t, 4H)、4.83(t, 4H)、8.01(d, 4H)、8.91(d, 4H)。

【 0 1 3 7 】

段階3: 1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス[4-((E)-2-{4-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]フェニル}ビニル)ピリジニウム]ジメタンスルホネート[1]の合成
4.32gの4-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]ベンズアルデヒド、10mlのiPrOH、及び1.69mlのピロリジンを攪拌しながら10分間混合する。1.18mlの酢酸を添加し、混合物を環境温度で20分間攪拌する。7mlのiPrOHと2mlのメタノール中の懸濁物の5gの1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(4-メチルピリジニウム)ジメタンスルホネートを添加する。反応混合物を環境温度で24時間攪拌し続ける。得られた沈降物を濾過し、100mlのアセトンで洗浄し、次いで乾かす。8.56gのパウダーを回収する。分析により生成物は適合しており純粋であることが示される。

10

^1H NMR (400MHz, DMSO- d_4) 2.71(s, 6H)、3.35(t, 4H)、3.64(t, 8H)、3.76(t, 8H)、4.74(t, 4H)、6.83(d, 4H)、7.04(d, 2H)、7.58(d, 4H)、7.81(d, 2H)、7.96(d, 4H)、8.56(d, 4H)。

【 0 1 3 8 】

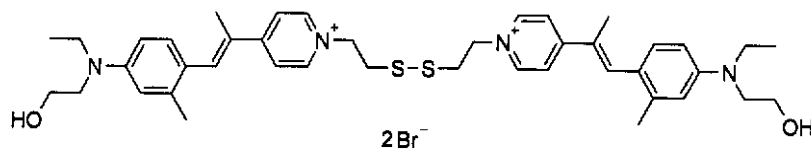
(実施例2)

1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス[4-((E)-2-{4-[エチル(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチルフェニル}-1-メチルビニル)ピリジニウム]ジプロミド[2]の合成

【 0 1 3 9 】

【 化 1 8 】

20



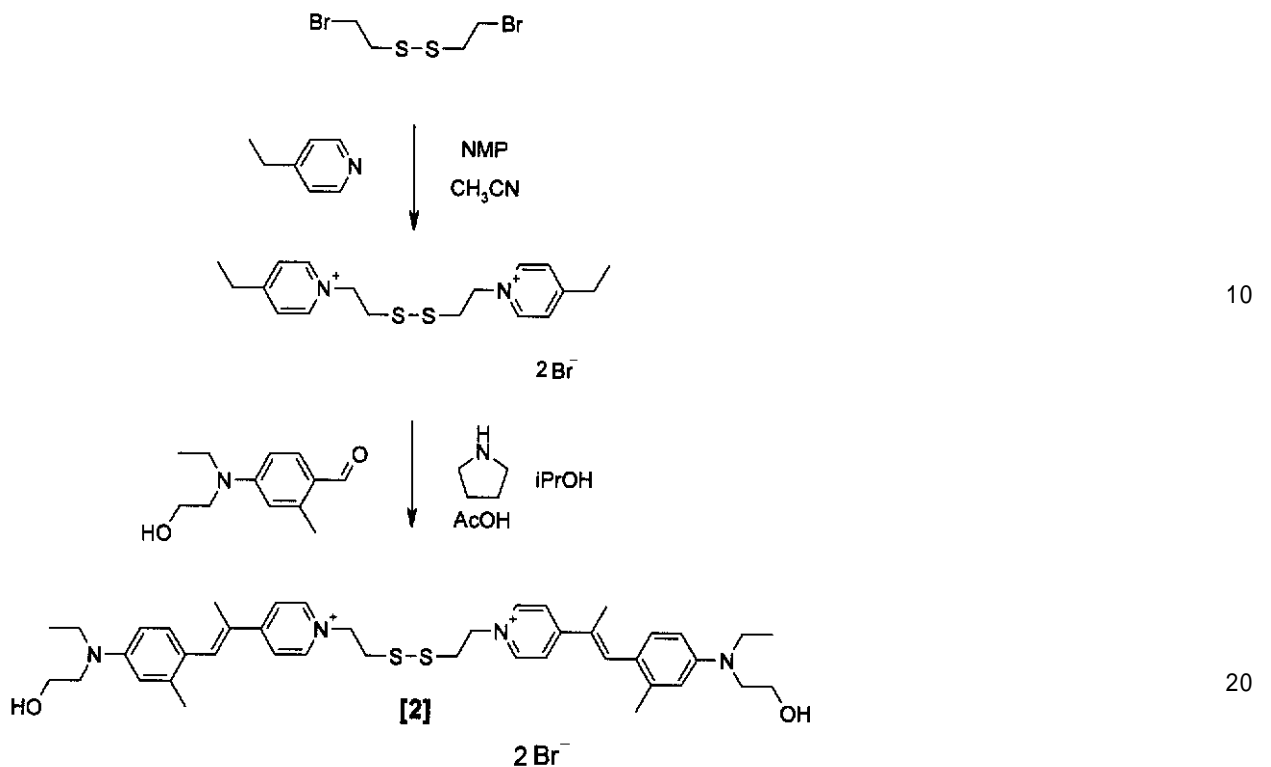
【2】

【 0 1 4 0 】

合成スキーム

30

【化19】



【0141】

方法

段階1: 1,1'- (ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(4-エチルピリジニウム)ジブロミドの合成

4mlのNMPと15mlのアセトニトリル(ACN)に溶解した12.9gの4-エチルピリジンを攪拌し、80 に加熱する。10mlのACNに希釈した15gの1-ブromo-2-(2-ブromoエチルジスルファン)エタンを、媒体に30分間滴下する。反応混合物を攪拌して4時間還流し、次いで環境温度で17時間加熱する。200mlのアセトンを、得られた緑色の固体に添加し、固体を溶かして濾過し、50mlのアセトンで洗浄して乾かす。23.32gの緑色のパウダーが回収される。分析により生成物は適合していると示される。

30

【0142】

段階2: 1,1'- (ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(4-((E)-2-[エチル(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチルフェニル)-1-メチルビニル)ピリジニウム)ジブロミド[2]の合成

5gの4-[エチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチルベンズアルデヒド、10mlのiPrOH、及び1.74mlのピロリジンを攪拌しながら10分間混合する。1.21mlの酢酸を添加し、混合物を環境温度で20分間攪拌する。7mlのiPrOHと5mlのメタノール中の懸濁物の1,1'- (ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(4-エチルピリジニウム)ジブロミドを添加する。反応混合物を環境温度で1週間攪拌し続ける。反応混合物を環境温度で4週間保存する。反応混合物を濃縮し、残余物をH₂O/CH₂Cl₂混合物で抽出し、次いで予測される生成物をブタノールで抽出し、有機相を濃縮し、残余物を酢酸エチルで採取する。得られた沈降物を濾過してから乾かす。810mgのパウダーを回収する。分析により生成物は適合していることが示される。

40

【0143】

(実施例3)

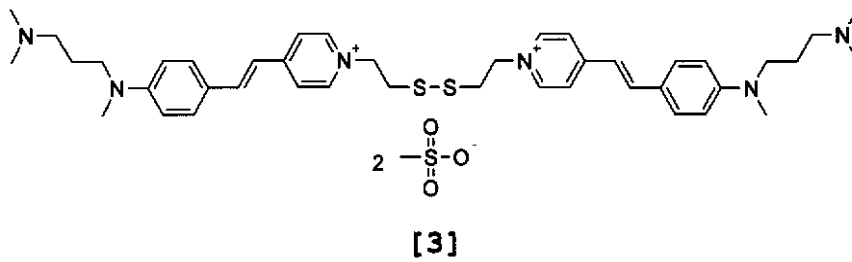
1,1'- (ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス[4-((E)-2-{4-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]}(メチル)アミノ}フェニル}ビニル)ピリジニウム]ジメタンサルホネート[3]

50

の合成

【0144】

【化20】

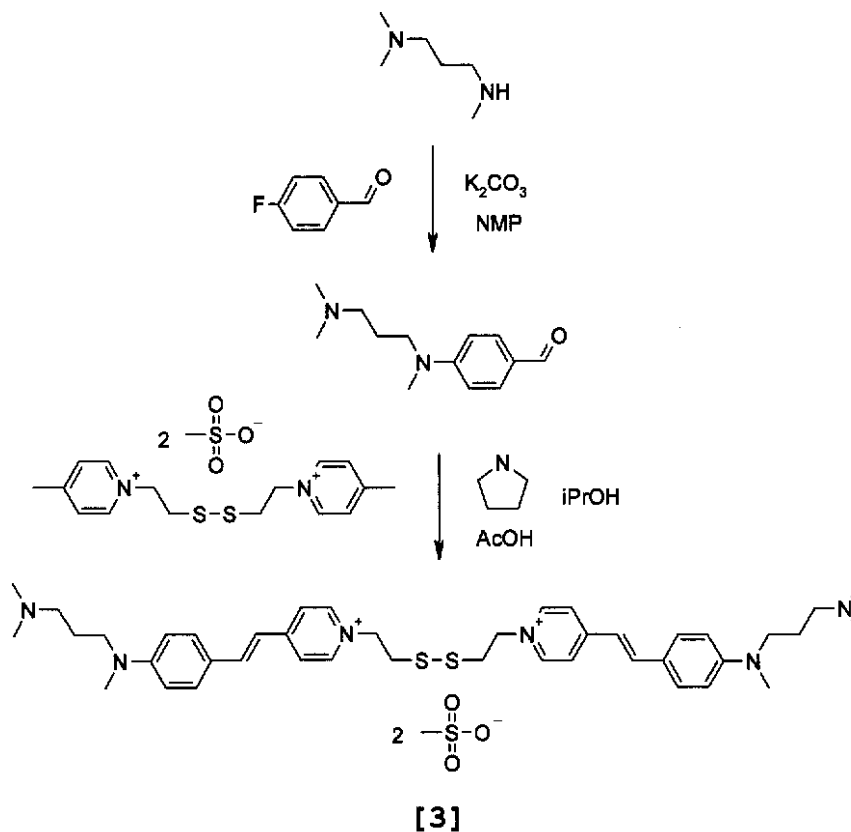


10

【0145】

合成スキーム

【化21】



20

30

【0146】

方法

段階1: 4-[[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メチル)アミノ]ベンズアルデヒドの合成
 10gの4-フルオロベンズアルデヒド、12gの K_2CO_3 、及び20mlのNMPを攪拌し、50 に加熱する。13mlのN,N,N'-トリメチル-1,3-プロパンジアミンを、攪拌しながら媒体に滴下し、80 で10時間加熱する。反応媒体を環境温度に冷却した後、100mlのアセトンを添加する。得られた沈降物を濾過し、濾過液を蒸発させて乾かす。21.85gのパウダーを回収する。分析により生成物は適合していることが示される。

40

【0147】

段階2: 1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス[4-((E)-2-{4-[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メチル)アミノ}フェニル)ビニル]ピリジニウム]ジメタンスルホネート[3]の合成

5mlのiPrOHに溶解した2gの4-[[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メチル)アミノ]ベンズア

50

ルデヒドに、585 μ l のピロリジンを添加し、環境温度で10分間攪拌する。408 μ l の酢酸を反応媒体に添加し、それを環境温度で20分間攪拌し続ける。3ml の iPrOH と 1ml のメタノールに事前に溶解した 1.71g の 1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス[4-メチルピリジニウム]ジメタンサルホネートを媒体に導入し、20 で4日間攪拌する。50ml のジイソプロピルエーテルを、ドライアイスとアセトンのバスによって冷却した反応混合物に添加する。得られた沈降物を濾過して乾かす。2.21g の紫色のパウダーを回収する。分析により生成物は適合していることが示される。

^1H NMR (400MHz, DMSO- d_4) 1.84(m, 4H)、2.34(s, 1H)、2.48(t, 4H)、2.71(s, 6H)、3.06(s, 6H)、3.36(t, 4H)、3.50(t, 4H)、4.75(t, 4H)、6.79(d, 4H)、7.07(d, 2H)、7.60(d, 4H)、7.84(d, 2H)、7.98(d, 4H)、8.57(d, 4H)

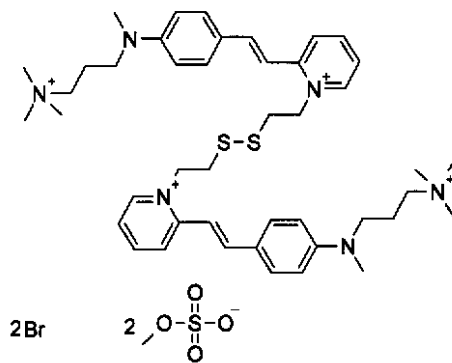
【0148】

(実施例4)

1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス{2-[(E)-2-(4-{メチル[3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]アミノ}フェニル)ビニル]ピリジニウム}塩[4]の合成

【0149】

【化22】



【4】

【0150】

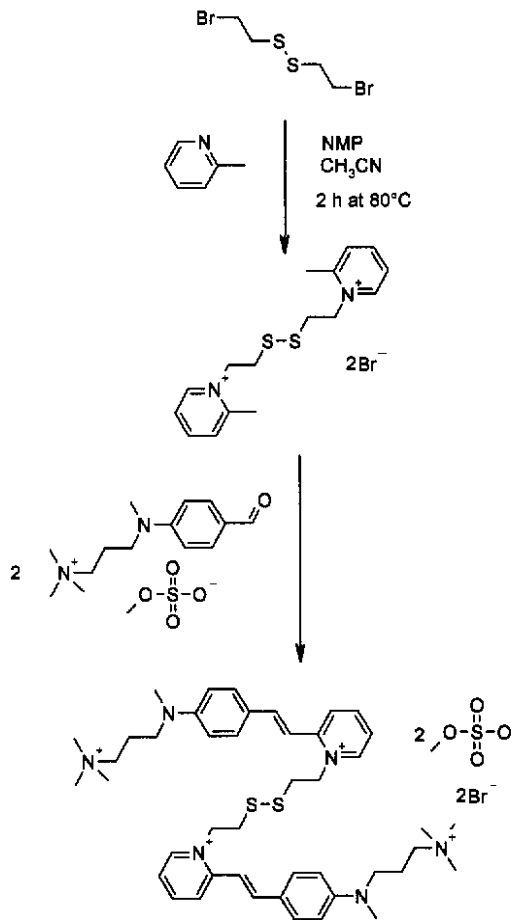
合成スキーム

10

20

30

【化23】



10

20

【0151】

方法

段階1: 1,1'-((ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルピリジニウム)ジプロミドの合成

30

56gの1-プロモ-2-[(2-プロモメチル)ジスルファニル]エタンと15mlのN-メチルピロリドン(NMP)の混合物を、80 で攪拌しながら35gの2-ピコリンに滴下して注ぐ。混合物(白色懸濁物)を80 で30分間攪拌し続け、100mlのACNを添加し、攪拌を80 で90分間維持する。冷却後、得られた固体を濾過し、100mlのACNで洗浄して乾かす。56.2gの褐色のパウダーを回収する。45gのこのパウダーを300mlのiPrOHに還流して懸濁する。温度が40 に降下したら、固体を濾過し、100mlのiPrOHで3回洗浄して真空下で乾かす。40.56gの明肌色の生成物を得る。分析により予測される構造と適合する。

【0152】

段階2: 3-[(4-ホルミルフェニル)(メチル)アミノ]-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウムメタンсульホネートの合成

40

5gの[[3-(ジメチルアミノ)プロピル(メチル)アミノ]ベンズアルデヒドを15mlのジクロロメタンに希釈する。10mlのジクロロメタンに希釈した2.36mlのジメチルスルフェートを段階的に添加する。混合物を4時間還流し、次いで環境温度に冷却し、100mlの酢酸エチルに注ぐ。形成された褐色のオイルを沈降によって分離し、100mlのEtOAcで洗浄し、200mlのメタノールに採取し、真空下で濃縮する。その後それを二炭酸ナトリウムと塩化ナトリウムの飽和溶液に溶解し、ブタノールで抽出する。ブタノール相を真空下で濃縮しP₂O₅の存在下で真空下で乾かし、次いで生成物を次の段階で使用する。

【0153】

段階3: 1,1'-((ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(2-[(E)-2-(4-{メチル[3-(

50

トリメチルアンモニオ)プロピル]アミノ}フェニル)ビニル]ピリジニウム}塩[4]の合成

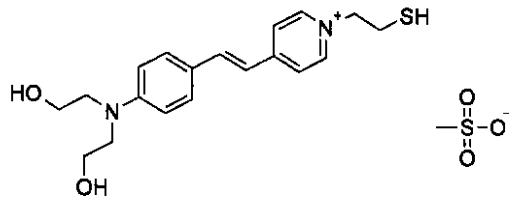
2mlのiPrOHと3mlのメタノールに溶解した0.62gの3-[(4-ホルミルフェニル)(メチル)アミノ]-N,N,N-トリメチルプロパン-1-アミニウムメタンスルホネートに、0.15mlのピロリジンを添加し、環境温度で10分間攪拌する。0.11mlの酢酸を反応媒体に添加し、それを環境温度で20分間攪拌し続ける。2mlのiPrOHと2mlのメタノールに事前に溶かした0.41gの1,1'-(ジスルファンジイルジエタン-2,1-ジイル)ビス(2-メチルピリジニウム)ジプロミドを媒体に導入し、20 で17時間攪拌する。分析により予測される生成物の存在が示される。

【0154】

(実施例5):4-((E)-2-{4-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]フェニル}ビニル)-1-(2-スルファニルエチル)ピリジニウム塩[5]の合成

【0155】

【化24】

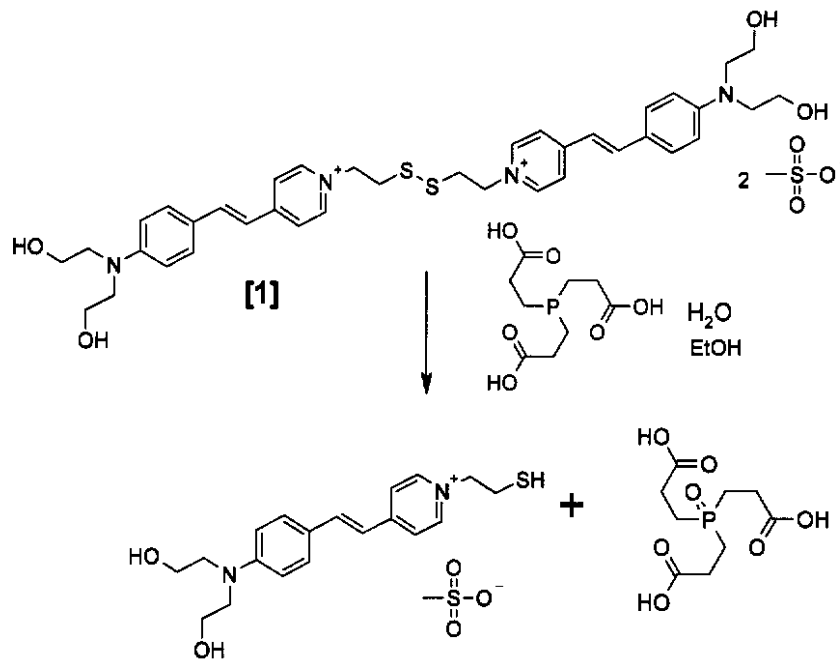


【5】

【0156】

合成スキーム

【化25】



【5】

【0157】

手順

4-((E)-2-{4-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]フェニル}ビニル)-1-(2-スルファニルエチル)ピリジニウム塩[5]の合成

化合物[1]88mgを、水/エタノール混合液(v/v:1/1)10ml中に溶解する。水1ml中に溶解している3-[ビス(2-カルボキシエチル)ホスフィノ]プロパン酸塩酸塩水和物60mg(2eq.)および水1ml中に溶解している重炭酸ナトリウム21mg(4eq.)をその混合溶液に添加する。不活性雰囲気下で、40 で30分間攪拌した後、分析から、この混合物は予想される生成物[5]

10

20

30

40

50

を極めてほとんど含有することが示される。

【 0 1 5 8 】

LC-MS分析:LC-DAD(400 ~ 700nm)

カラム:Waters XTerra MS C18 5 μ m(4.6 \times 50)mm

移動相:A:水+0.1%ギ酸/B:アセトニトリル

直線勾配:T(分)A%/B%:0分95/5;8分0/100

流速:1ml/分

検出:UVダイオードアレイ =400 ~ 700nm

滞留時間t=3.3分

相対純度>90%

MS(ESI+)m/z=345は、予想される生成物[5]のモノカチオンについての質量ピークに相当する

【 0 1 5 9 】

染色実施例

(実施例1)

-染色方法-化合物[1] ~ [4]

【 0 1 6 0 】

【表 3】

組成物Aの調製

[1]~[4]からのジスルフィド染料	10 ⁻³ モル%
ベンジルアルコール	4 g
ポリエチレングリコール60 EO	6 g
ヒドロキシエチルセルロース	0.7 g
65%AMを含有する水溶液中のアルキルポリグルコシド	4.5 g
脱塩水	100gまでの適量

【 0 1 6 1 】

【表 4】

組成物Bの調製

チオグリコール酸	1M
水酸化ナトリウム	pH8.5までの適量
脱塩水	100gまでの適量

【 0 1 6 2 】

使用時に、組成物A(9ml)およびB(1ml)を混合し、次いで、得られた混合物を、周囲温度で30分間、暗色(色調の高さ4)の髪1gの房に塗付する(この房を、15分後にひっくり返し再度染み込ませる)。

【 0 1 6 3 】

流水でリンスし乾燥した後、そのように処理した髪の明色化が認められ、色調の高さ4の房は、未処理の対照房より視覚的に明るくなった。

【 0 1 6 4 】

(実施例2)

-化合物[5]を使用する染色方法

合成実施例の化合物[5]の新鮮な溶液10mlを、周囲温度で30分間同じボウルの底に置いた色調の高さ4の髪1gの房に塗付する(この房を、15分後にひっくり返し再度染み込ませる

)。次いで、この房を、流水でリンスし、乾燥する。

【0165】

染色後、色調の高さ4の房は、未処理の対照房より視覚的に明るくなった。

【0166】

継続的なシャンプー作業に対する残留度：

そのように処理した房を2つに分け、各半分を、その房を水で濡らす段階、従来のシャンプーで洗浄する段階、水でリンスする段階、次いで乾燥する段階を含むサイクルによる5回の継続的なシャンプー作業にかける。

【0167】

目視観測

10

シャンプー作業中、目に見えるにじみはなく、シャンプーの泡およびリンス水は、着色されていない。

【0168】

房上に認められる色は保持され、そのように処理した色調の高さ4の髪に対する明色化効果は、依然として見られるままである。

【0169】

L*a*b*システムでの結果：

5回の洗浄前後の房の色を、KONICA MINOLTA(登録商標)CM 2600D分光光度計(光源D65)によるL*a*b*システムで評価した。

【0170】

20

このL*a*b*システムでは、L*は色の強さを表し、a*は緑色/赤色軸を示し、b*は青色/黄色軸を示す。Lの値が高ければ高いほど、色はより明るくまたはより弱くなり、逆にLの値が低ければ低いほど、色はより暗くまたはずっと強くなる。a*の値が高ければ高いほど、色合いはより赤くなり、b*の値が高ければ高いほど、色合いはより黄色くなる。

【0171】

TH4(色調の高さ4)の染色した髪の房と洗浄した髪の房との着色の変化を、以下の等式：

【0172】

【数1】

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

30

【0173】

に従って(E)によって測定する。

【0174】

この等式では、L*、a*およびb*は、染色する前に測定される値を表し、L₀*、a₀*およびb₀*は、染色した後にまたは染色しシャンプー作業した後に測定される値を表す。

【0175】

Eの値が大きければ大きいほど、TH4の房と着色した房との色の差はより大きくなる。

【0176】

【表5】

蛍光染料を使用する、TH4房上での処理	ΔE
本発明による化合物1の塗付後	8.38
本発明による化合物1の塗付および5回の継続的シャンプー作業の後	8.66
本発明による化合物2の塗付後	2.71
本発明による化合物2の塗付および5回の継続的シャンプー作業の後	2.84
本発明による化合物3の塗付後	9.62
本発明による化合物3の塗付および5回の継続的シャンプー作業の後	9.88
本発明による化合物4の塗付後	5.27
本発明による化合物4の塗付および5回の継続的シャンプー作業の後	5.25

10

20

【0177】

表中の結果から、5回のシャンプー作業の後でさえ色変化の有意差はないことが示される。したがって、髪に対する着色効果および明色化効果は実質的に変化しないままであることから、本発明の染料の非常に良好な耐シャンプー性が示される。

【0178】

反射率の結果：

本発明による組成物の明色化および継続的なシャンプー作業に対する前記組成物の残留度も、髪の反射率の関数として評価した。これらの反射率を、色調の高さTH4の未処理の髪の房の反射率と比較する。

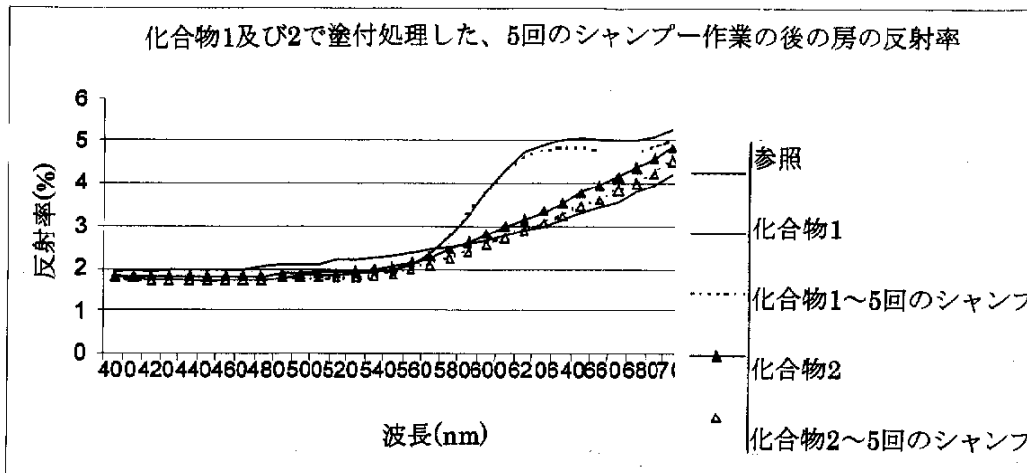
30

【0179】

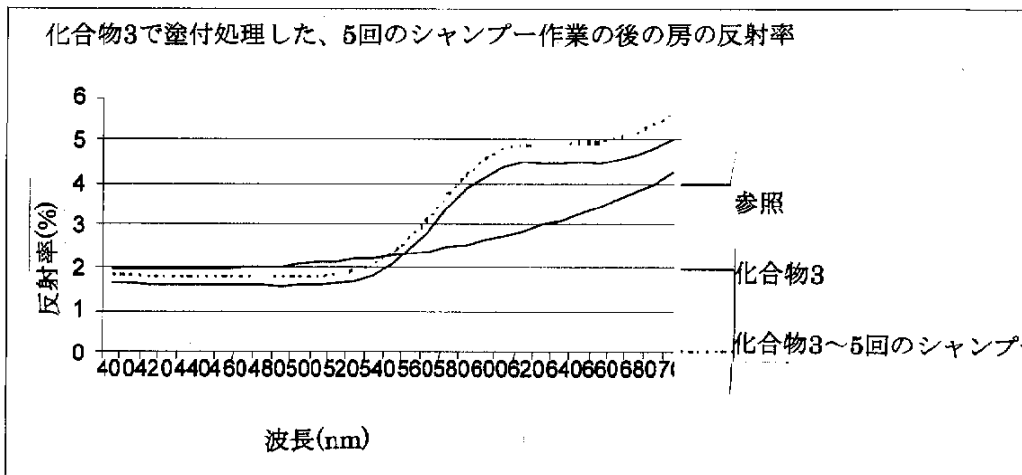
反射率は、KONICA MINOLTA(登録商標)CM 2600d分光色差計装置によって、400~700ナノメートルの波長範囲内の可視光を使用して髪を照射した後に測定する。

【0180】

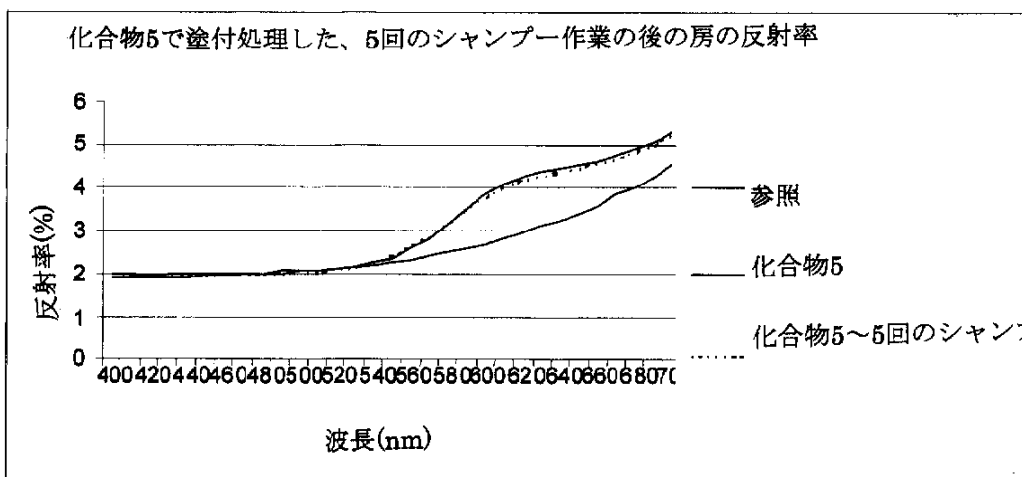
【表 6】



10



20



30

40

【0181】

本発明による組成物を使用して処理した髪の反射率は、未処理の髪より高いことがまず第1に認められる。したがって、処理した髪は、目に見えてより明るいように見える。

【0182】

さらに、この結果から、本発明の組成物を使用して処理した色調の高さ4の髪の反射率は、5回のシャンプー作業の後ほとんどまったく変化しないことが示される。したが

50

って、髪に対する着色効果および明色化効果は実質的に変化しないままであることから、本発明の染料の、シャンプー作業に対する耐性が非常に良好であることが示される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>D 0 6 P</i>	<i>1/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 B</i>	<i>67/20</i>	<i>Z</i>
<i>D 0 6 P</i>	<i>1/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 P</i>	<i>1/38</i>	<i>Z</i>
<i>D 0 6 P</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 P</i>	<i>1/44</i>	
			<i>D 0 6 P</i>	<i>3/10</i>	

(31)優先権主張番号 0753070

(32)優先日 平成19年2月5日(2007.2.5)

(33)優先権主張国 フランス(FR)

(31)優先権主張番号 60/900,361

(32)優先日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ニコラ・ドブルス

フランス・F - 7 8 1 7 0 ・ラ・セル・サン・クルー・ル・プティ・ポールガール・パティマン・
2・アパルトマン・15

審査官 坂崎 恵美子

(56)参考文献 特表2009-535296(JP,A)
国際公開第2003/099242(WO,A1)
国際公開第2005/097051(WO,A1)
特表2002-523441(JP,A)
特開平11-343218(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 B 2 3 / 0 0

C 0 9 B 6 7 / 2 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)