

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-545624
(P2008-545624A)

(43) 公表日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(51) Int.Cl.

A61K 8/49 (2006.01)
C07D 213/74 (2006.01)
D06P 1/00 (2006.01)
D06P 3/24 (2006.01)
C09B 67/42 (2006.01)

F 1

A 61 K 8/49
C 07 D 213/74 C S P
D 06 P 1/00 A
D 06 P 3/24 Z
C 09 B 67/42 A

テーマコード(参考)

4 C 055
4 C 083
4 H 057

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-510539 (P2008-510539)
(86) (22) 出願日 平成18年5月3日 (2006.5.3)
(85) 翻訳文提出日 平成19年11月12日 (2007.11.12)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2006/061990
(87) 國際公開番号 WO2006/120133
(87) 國際公開日 平成18年11月16日 (2006.11.16)
(31) 優先権主張番号 05104007.9
(32) 優先日 平成17年5月13日 (2005.5.13)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 396023948
チバ ホールディング インコーポレーテッド
C i b a H o l d i n g I n c .
スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
クシュトラーセ 141
(74) 代理人 100068618
弁理士 粂 経夫
(74) 代理人 100104145
弁理士 宮崎 嘉夫
(74) 代理人 100093193
弁理士 中村 壽夫
(74) 代理人 100104385
弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属錯体を含むケラチン纖維を着色するための方法

(57) 【要約】

【課題】金属錯体を含むケラチン纖維を着色するための方法を提供すること。

【解決手段】本発明は、着色金属錯体で、ケラチン纖維、特にヒトの毛髪を着色することに関する。

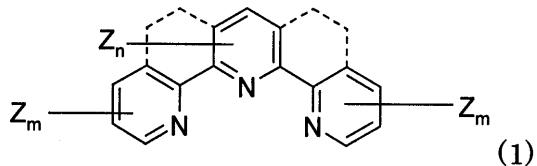
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

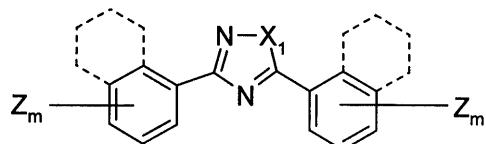
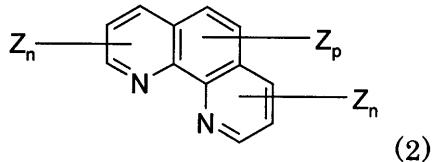
【請求項 1】

ケラチン繊維を着色する方法であって、該繊維と、金属及び式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)

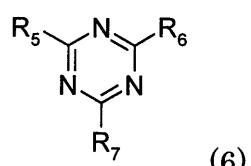
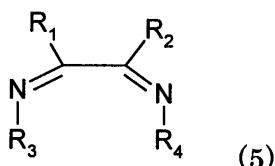
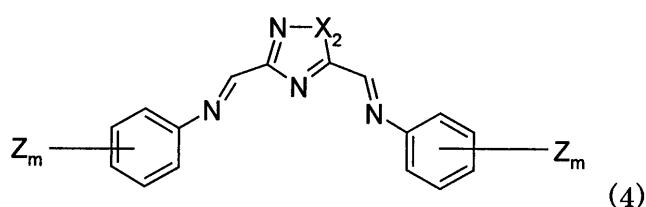
【化1】



10



20



30

[式中、X₁及びX₂は、O、S又はNR(式中、Rは水素原子；未置換のもしくは置換された及び/又は中断された又は中断されていないアルキル基；未置換の又は置換されたアリール基、ヘテロアリール基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。)を表し；

R₁及びR₂は、互いに独立して水素原子；未置換のもしくは置換された及び/又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基；未置換のもしくは置換された及び/又は中断されたもしくは中断されていないシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；

R₃及びR₄は、互いに独立して、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；

R₅、R₆及びR₇は、互いに独立して、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基；ハロゲン原子；ヒドロキシ基；NR₈R₉(式中、R₈及びR₉は、互いに独立して未置換のもしくは置換された及び/又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメ

40

50

チジン化合物の未置換の又は置換された基を表すか；又はR₈及びR₉は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換の又は置換された5-、6-又は7員環を形成する。)を表し；

mは、0、1、2、3又は4を表し；複数のmが存在する場合、互いに独立して選択することが可能であり；

nは、0、1、2又は3を表し；複数のnが存在する場合、互いに独立して選択することが可能であり；

pは0、1又は2を表し；複数のpが存在する場合、互いに独立して選択することが可能であり；

Zは、存在する場合、置換基であり、複数の置換基Zが存在する場合、それらの置換基は互いに独立して選択することが可能である。]で表される配位子を含む少なくとも一種の着色金属錯体であるが、

但し、Fe²⁺と2,4,6-トリス(- ピリジル)-1,3,5-トリアジン、1,10-フェナントロリン又は4'-フェニル-2,2',2''-テルピリジンとの金属錯体は除かれるところの金属錯体とを接触することを含む方法。

【請求項2】

前記金属が鉄又はマンガンである、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記金属が酸化状態IIにある鉄である、請求項1又は請求項2に記載の方法。

【請求項4】

染料前駆物質の非存在下で行われる方法であって、及び特にケラチン纖維又は毛髪を前処理又はケラチン膨潤剤の存在なしに前記着色金属錯体と接触させ、そして該着色金属錯体が使用される唯一の染料であるところの方法である、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記着色金属錯体が範囲4ないし9におけるpHを有する溶液において適用される、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の方法。

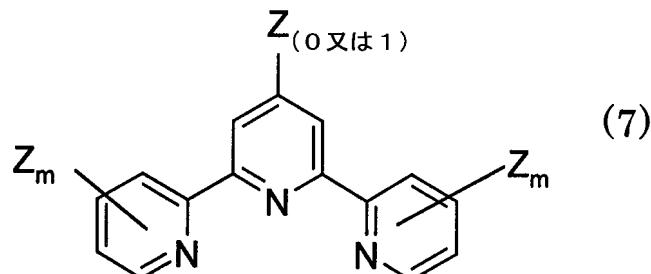
【請求項6】

前記接触が40未満、特に温度範囲20ないし30で行われる、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記纖維と、金属及び式(7)

【化2】



(式中、Z及びmは請求項1において定義された通りである。)で表される配位子を含む着色金属錯体とを接触することを含む、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記纖維と、金属及び式(8)

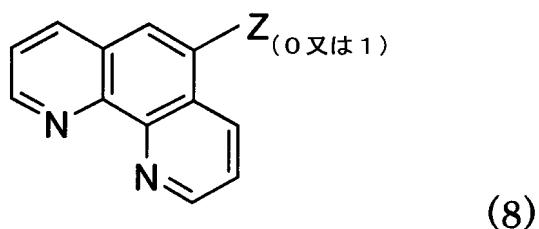
10

20

30

40

【化 3】

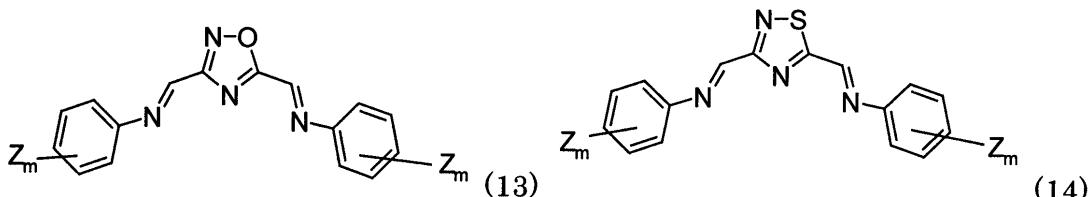
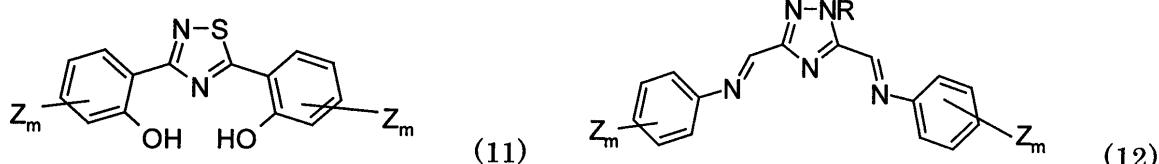
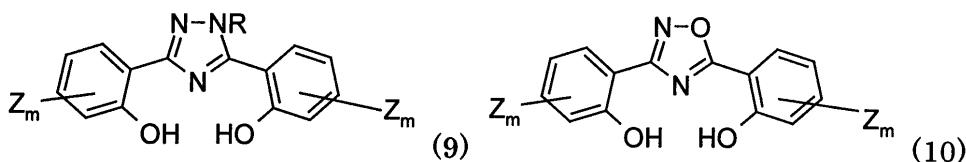


(式中、Zは請求項1において定義された通りである。)で表される配位子を含む着色金属錯体とを接触することを含む、請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

前記織維と、金属及び式(9)、(10)、(11)、(12)、(13)又は(14)

【化 4】



(式中、Zは請求項1において定義された通りであり、及びmは0又は1を表し、及び

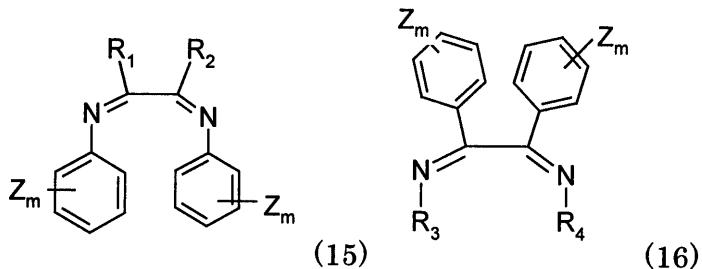
R は水素原子；未置換の又は置換された及び / 又は中断された又は中断されていない炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基；未置換の又は置換されたフェニル基；未置換の又は置換されたメシル基又はトシリル基を表す。）

で表される配位子を含む着色金属錯体とを接触することを含む、請求項 1ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記纖維と、金属及び式(15)又は(16)

【化 5】



(式中、Z及びmは請求項1において定義された通りであり；及び
 R_1 及び R_2 は、互いに独立して水素原子；未置換のもしくは置換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたフェニル基又はヘテロアルキル基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；

R_3 及び R_4 は、互いに独立して未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチレン化合物の未置換の又は置換された基を表す。) で表される配位子を含む着色金属錯体とを接触することを含む、請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記置換基 Z が、未置換のもしくは置換された及び / 又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；又はアゾもしくはアゾメチレン化合物の未置換の又は置換された基；ハロゲン原子；ヒドロキシ基；チオール基；ニトロ基；スルホ基；シアノ基；グアニジン基；未置換のもしくは置換された - O R₈、 - S R₈、 - O (CO) R₈、 - (CO) OR₈、 - NR₁₀COR₈、 - CONR₁₀、 - OP(O)(OR₈)₂、 - P(O)(OR₈)₂、 - OS(O)₂R₈、 - S(O)₂OR₈、 - S(O)₂NR₈R₉、 NR₈R₉又は⁺NR₈R₉R₁₀(式中、 R₈、 R₉及び R₁₀は、互いに独立して水素原子；未置換のもしくは置換された及び / 又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチレン化合物の未置換の又は置換された基を表し；又は R₈及び R₉は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換のもしくは置換された 5 - 、 6 - 又は 7 - 員環を形成する。)である、請求項 1 ないし請求項 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

アリール基が、上記のいずれの箇所においても、未置換のもしくは置換されたフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基又はフェナントレニル基から選択され、及びヘテロアリール基が、上記のいずれの箇所においても、未置換の又は置換されたアクリジニル基、ベンズイミダゾリル基；ベンゾピラゾリル基；1，3-ベンゾチアゾリル基；2，3-ベンゾチアゾリル基；イミダゾリル基；イソキサゾリル基；イソキノリニル基、フェナントロリニル基、テルピリジニル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、フェナントリル基、フェナジニル基、ブリニル基、ブテリジニル基、ピラジニル基、ピラゾリル基、ピリミジニル基；ピリダジニル基；ピリジニル基；キノリニル基；チオフェニル基；1，3-チアゾリル基；1，2-チアゾリル基；1，3，4-チアジアゾリル基；1，3，5-チアジアゾリル基；1，3，4-トリアゾリル基から選択される、請求項1ないし11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 1 3】

アルキル基、シクロアルキル基又はアリレン基のいずれの置換基も未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；ハロゲン原子；ヒドロキシ基；チオール基；ニトロ基；スルホ基；シアノ基；グアニジン基；-O R₈、-S R₈、-O(CO)R₈、-

(CO)OR₈、-NR₁₀COR₈、-CONR₁₀、-OP(O)(OR₈)₂、-P(O)
(OR₈)₂、-OS(O)₂R₈、-S(O)₂OR₈、-S(O)₂NR₈R₉、NR₈R₉又
は⁺NR₈R₉R₁₀(式中、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して水素原子；炭素原子数1
ないし8のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基；アゾ又はアゾメチレン化合物の
基を表し；又はR₈及びR₉はそれらを結合する窒素原子と一緒にになって、未置換の又は置
換された、好ましくは芳香族の、更なるヘテロ原子を含有し得る5-、6-又は7-員環
を形成する。)から選択され；アリール基又はヘテロアリール基のいずれの置換基もアル
キル基、シクロアルキル基；アゾ又はアゾメチレン化合物の基；ハロゲン原子；ヒドロキシ
基；チオール基；ニトロ基；スルホ基；シアノ基；グアニジン基；未置換の又は置換され
た-O-R₈、-S-R₈、-O-(CO)-R₈、-(CO)-OR₈、-NR₁₀CO-R₈
、-CONR₁₀、-O-P(O)(OR₈)₂、-P(O)(OR₈)₂、-OS(O)₂R₈
、-S(O)₂OR₈、-S(O)₂NR₈R₉、NR₈R₉又は⁺NR₈R₉R₁₀(式中、R₈、
R₉及びR₁₀は、互いに独立して水素原子；未置換のもしくは置換された及び/又は中断
されたもしくは中断されていないアルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基を表す。
)から選択され；

10 いづれのアルキル基も炭素原子数1ないし18のアルキル基であり、

いづれのアルキレン基も炭素原子数1ないし18のアルキレン基から選択され、

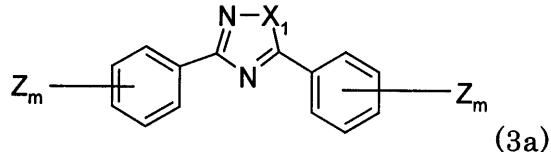
いづれのシクロアルキル基も炭素原子数5ないし20のシクロアルキル基から選択され、

いづれの中断部分も-O-、-S-、-(SO₂)-又は-(NR₁₀)-(式中、R₁₀は
アルキル基又はシクロアルキル基を表す。)から選択される、請求項1ないし請求項12
のいづれか1項に記載の方法。

【請求項14】

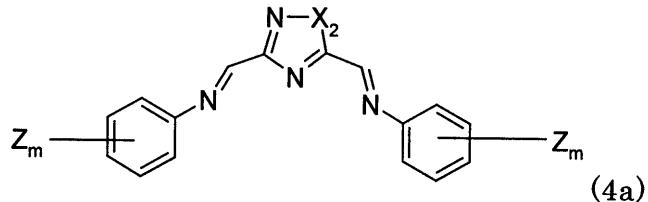
金属及び式(3a)

【化6】



30 で表される配位子又は式(4a)

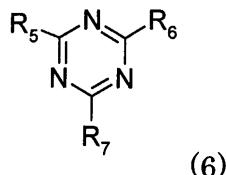
【化7】



で表される配位子(式中、X₁、X₂、Z及びmは、請求項1において定義された通りであ
る。)、及び

40 式(6)

【化8】



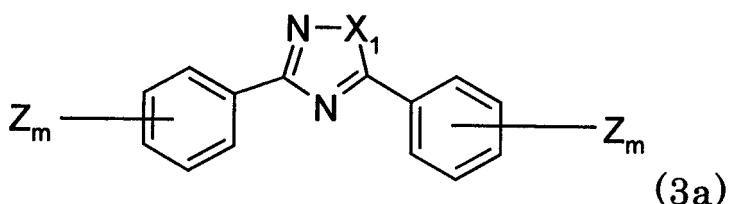
[式中、

R_5 は、未置換のもしくは置換されたヘテロアリール基又はアゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；及び R_6 及び R_7 は、互いに独立して未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基；ハロゲン原子；ヒドロキシ基； NR_8R_9 （式中、 R_8 及び R_9 は、互いに独立して、未置換のもしくは置換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表すか、又は R_8 及び R_9 は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって更なるヘテロ原子を含有し得る未置換の又は置換された5-、6-又は7-員環を形成する。）を表す。]で表される配位子を含む金属錯体。

【請求項15】

式(3a)

【化9】

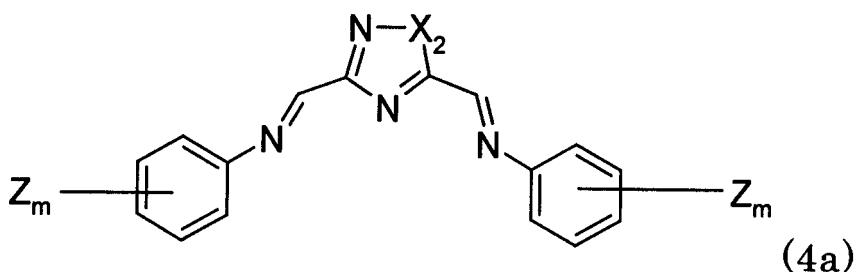


10

20

で表される配位子又は式(4a)

【化10】

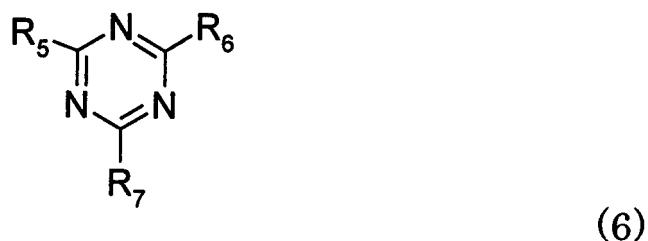


30

で表される配位子（式中、 X_1 、 X_2 、 Z 及び m は、請求項1において定義された通りである。）、又は

式(6)

【化11】



40

[式中、

R_5 は1,10-フェナントロリニル基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；及び R_6 及び R_7 は、互いに独立して未置換のもしくは置換されたア

50

リール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチニン化合物の未置換の又は置換された基；ハロゲン原子；ヒドロキシ基； $N R_8 R_9$ （式中、 R_8 及び R_9 は、互いに独立して未置換のもしくは置換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチニン化合物の未置換の又は置換された基を表し；又は R_8 及び R_9 は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換のもしくは置換された5-、6-又は7-員環を形成する。）を表す。]で表される配位子。

【請求項 16】

請求項14及び請求項15において定義された通りの少なくとも1種の金属錯体又は少なくとも1種の配位子、及び／又は方法に係る請求項1ないし3又は請求項7ないし13において定義された通りの少なくとも1種の金属錯体を含む組成物。10

【請求項 17】

溶液、シャンプー、コンディショナー、ジェル又はエマルジョンの形態における請求項16記載の組成物。

【請求項 18】

染料組成物であって、該組成物の質量の0.1ないし5質量%の量で金属錯体を含む請求項16記載の組成物。

【請求項 19】

ケラチン繊維を着色するための染料としての、請求項14又は請求項15において定義された通りの少なくとも1種の金属錯体又は少なくとも1種の配位子、及び／又は方法に係る請求項1ないし請求項3又は請求項7ないし13において定義された通りの少なくとも1種の金属錯体の使用。20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を着色金属錯体で着色することに関する。

【背景技術】

【0002】

多座配位子を含有する多くの金属錯体が、毛髪染料前駆物質の酸化カップリングのための触媒として知られている（特許文献1；特許文献2）。30

【特許文献1】独国特許出願公開第19852972号明細書

【特許文献2】米国特許第6648925号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

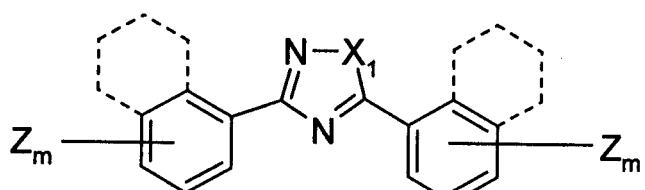
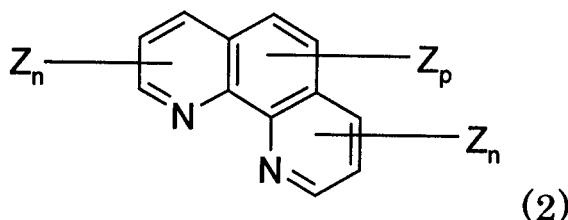
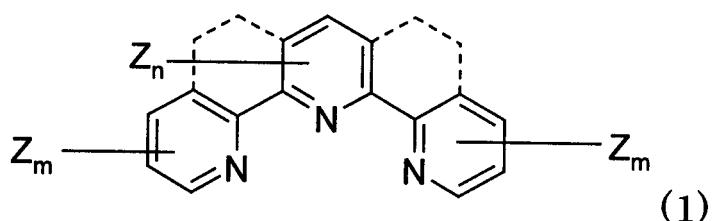
特定の金属錯体がそれら自体毛髪染料として有利に使用し得ることが今や見出された。

【課題を解決するための手段】

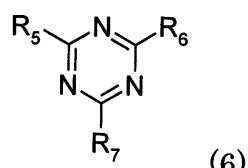
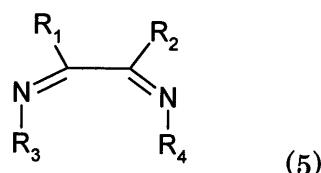
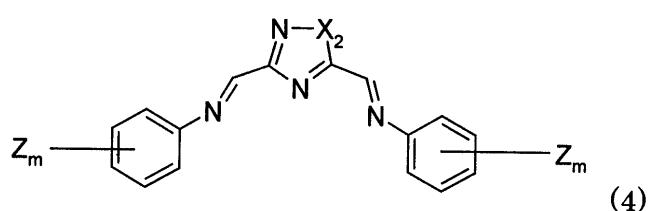
【0004】

従って、本発明はケラチン繊維を着色するための非酸化方法であって、該繊維を、金属及び式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)40

【化1】



【化2】



[式中、 X_1 及び X_2 は、O、S又はNR（式中、Rは水素原子；未置換のもしくは置換された及び／又は中断された又は中断されていないアルキル基；未置換の又は置換されたアリール基、ヘテロアリール基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。）を表し；

R_1 及び R_2 は、互いに独立して水素原子；未置換のもしくは置換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基；未置換のもしくは置換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；

R_3 及び R_4 は、互いに独立して、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；

R_5 、 R_6 及び R_7 は、互いに独立して、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基；ハロゲン原子；ヒドロキシ基；NR₈R₉（式中、R₈及びR₉は、互いに独立して未置換のもしくは置

10

20

30

40

50

換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチジン化合物の未置換の又は置換された基を表すか；又はR₈及びR₉は、それらを含する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換の又は置換された5-、6-又は7員環を形成する。)を表し；

mは、0、1、2、3又は4を表し；複数のmが存在する場合、互いに独立して選択することが可能であり；

nは、0、1、2又は3を表し；複数のnが存在する場合、互いに独立して選択することが可能であり；

pは0、1又は2を表し；複数のpが存在する場合、互いに独立して選択することが可能であり；

Zは、存在する場合、置換基であり、複数の置換基Zが存在する場合、それらの置換基は互いに独立して選択することが可能である。]で表される配位子を含む少なくとも一種の着色金属錯体であるが、

但し、Fe²⁺と2,4,6-トリス(- ピリジル)-1,3,5-トリアジン、1,10-フェナントロリン又は4'-フェニル-2,2',2''-テルピリジンとの金属錯体は除かれるところの金属錯体と接触することを含む方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

着色金属錯体はそれ自体が染料の役割を果たすので、ケラチン繊維を着色するための本発明の方法において追加の染料は要求されない、特に酸化カップリング反応において使用されるような非染料前駆物質、例えば酸化ヘアカラーの形成において用いられる芳香族フェノール又は芳香族アミンは要求されない。前記繊維への染料又は染料前駆物質の移行を促進するために事前にケラチン繊維を膨潤剤(例えば、臭い又は皮膚への刺激のような不快な影響を引き起こし得るアンモニア)で処理することも必要ではない。

その結果として、本発明の方法はケラチン膨潤剤の非存在下において有利に実行し得る；好ましい方法において、ケラチン繊維又は毛髪は、前処理又はケラチン膨潤剤の存在なしで及び酸化カップリング反応において形成される染料又はそのような反応のための染料前駆物質の存在なしで本発明の着色金属錯体と接触させる。

【0006】

200ないし800nmの波長範囲において、好ましくは400ないし700nmの波長範囲において、着色金属錯体が少なくとも0.2、及びより好ましくは少なくとも0.4の吸光度を有するところの本発明に従う方法が好ましい。式(1)ないし(6)で表される配位子自身は着色され得、及び／又は色は金属原子との電荷移動錯体の形成によって生成又は変性され得る。

電荷移動錯体を形成する着色金属錯体がさらに好ましい。

200ないし800nmの波長範囲において、及び好ましくは400ないし700nmの波長範囲において、着色金属錯体が少なくとも1000リットル×mol⁻¹×c⁻¹の吸光係数を有するところの本発明に従う方法が好ましい。

吸光度及び吸光係数は、例えば以下に与えられるように測定され得る：

100mgの配位子及び1ないし1.5mol当量の金属が水100mL中に混合される。該混合物1mLは試料を作るために水10mLで希釈され、該試料は測定装置、キセノンランプを装備するバリアンカリー50スキャン(Variian Cary 50 Scan)によって分析される。

本発明において使用される金属は、例えば元素周期系の第4、5、6又は7周期の金属のような遷移金属である。第4周期の金属が好ましい。特に、マンガン、鉄、銅もしくは亜鉛、又はニッケル、マンガン、鉄、銅。

金属が鉄又はマンガンである本発明の方法が好ましく、特に酸化状態II又はIIIにおける鉄及び酸化状態IIないしVにおけるマンガンが好ましい。酸化状態IIにおける鉄及び酸化状態IIIにおけるマンガンがより好ましい。酸化状態IIにおける鉄が最

10

20

30

40

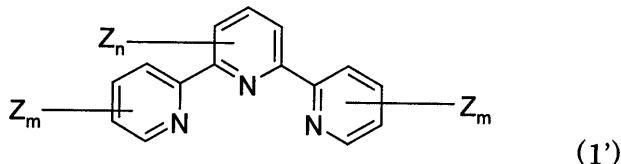
50

も好ましい。

【0007】

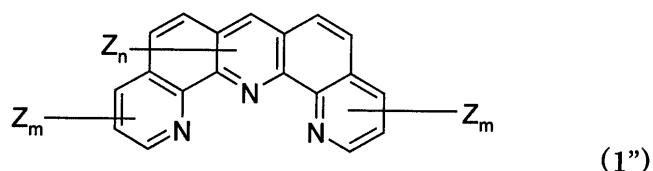
式(1)及び(3)における破線は、好ましくは炭素環である、環状の芳香族又は脂肪族6員環の任意の存在を示し；例えば、式(1)で表される化合物は、式

【化3】



10

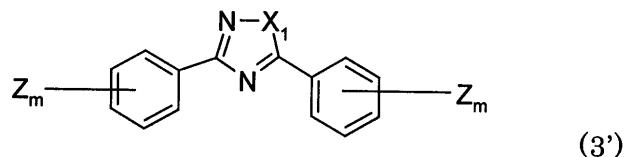
又は



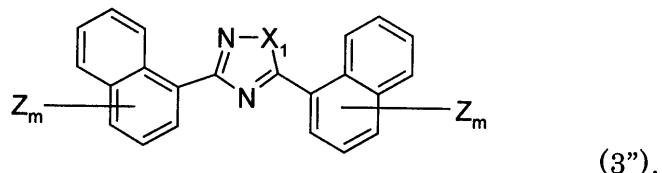
20

に従い得、又は式(3)で表される化合物は、式

【化4】



又は



30

に従い得る。

【0008】

配位子(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)の他に、金属錯体は金属の配位位置を満たす、又は金属錯体を1個以上の金属で架橋するために追加の配位子を有し得る。

それらの追加の配位子は、通常中性又はアニオン性である。

中性配位子は、例えばアンモニア、ピリジン又は水のような単一供与ベース(monodonating base)である。アニオン性配位子は、例えばハリド、ニトロ、ニトリロ、ニトレート、チオール又はチオアルコレート、CN⁻、SCN⁻、アセテート、トリフルオロアセテート、ホルミエート(formiate)、カーボネート、シトレート、及びペルクロレート並びに錯アニオン、例えばヘキサフロオロホスフェートである。さらに、オキソ-配位子、ペルオキソ-配位子又はイミノ-配位子が可能である。それらの後者の配位子は、架橋すること、ポリ核酸金属錯体化合物を形成することにも適している。ポリ核酸金属錯体は、金属錯体化合物における少なくとも2つの金属を意味する。それらの少なくとも2種の金属は、異なる又は同一の酸化状態を有し、及び/又は元素の周期系の同一の又は異なる群及び周期のものであり得る。少なくとも2つの金属が同一であることが好ましい。

40

50

アニオン性配位子の代わりに、金属錯体はカチオン性金属錯体化合物を中和するためのアニオン性対イオンもまた含み得る。

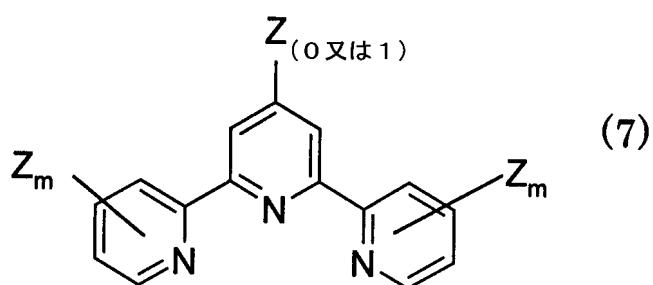
好みしいアニオン性対イオンは、例えば、ハリド、特にクロリド、クロレート、ペルクロレート、ニトレート、ヒドロキシド、錯アニオン、例えばヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボラート、スルフェート、カルボン酸のアニオン、例えばホルミエート、アセテート、ベンゾエート又はシトаратである。

【0009】

さらに好みしいのは、本発明に従う方法であって、着色金属錯体が金属及び式(7)

【化5】

10



(式中、Z及びmは上記に定義される通りである。)で表される配位子を含む方法である

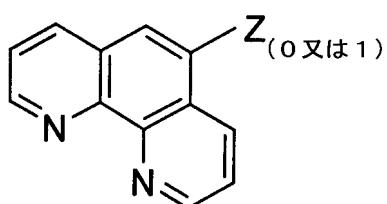
20

【0010】

加えて好みしいのは、着色金属錯体が金属及び式(8)

【化6】

30

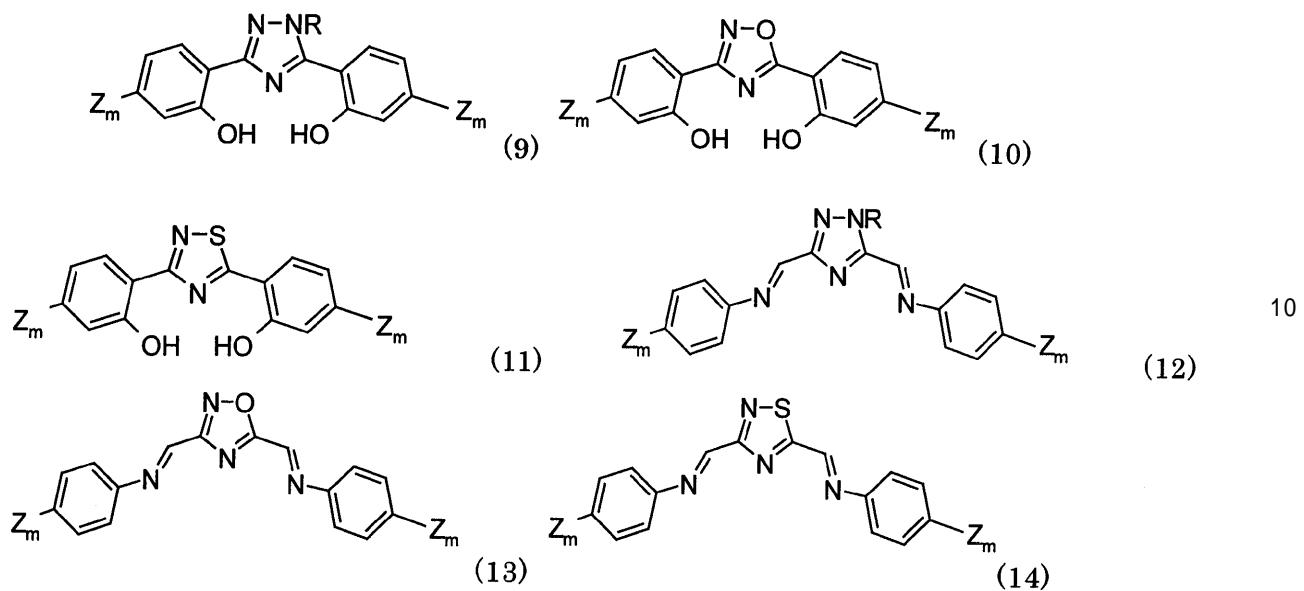


(式中、Zは上記に定義される通りである。)で表される配位子を含む本発明に従う方法である。

【0011】

またさらに好みしいのは本発明に従う方法であって、着色金属錯体が金属及び式(9)、(10)、(11)、(12)、(13)又は(14)

【化7】



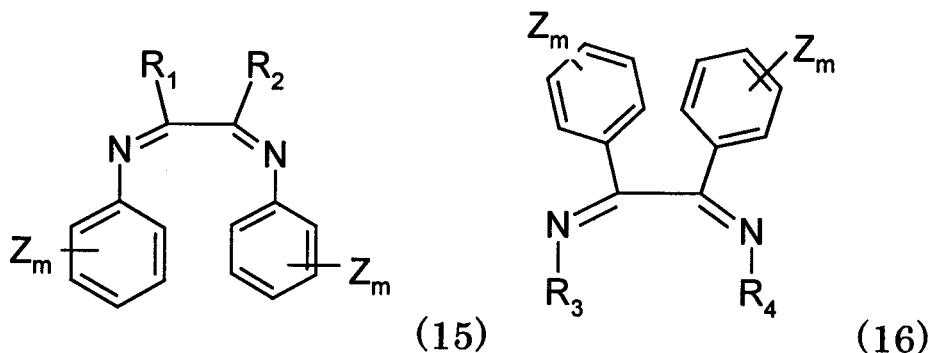
(式中、Zは上記に定義される通りであり、及び
mは0又は1を表し、及び

Rは水素原子；未置換の又は置換された及び/又は中断された又は中断されていない炭素原子数1ないし6のアルキル基；未置換の又は置換されたフェニル基；未置換の又は置換されたメシル基又はトシリル基を表す。)で表される配位子を含むところの方法である。

【0012】

さらに好ましいのは本発明に従う方法であって、着色金属錯体が金属及び式(15)又は(16)

【化8】



(式中、Z及びmは上記で定義される通りであり；及び

R₁及びR₂は、互いに独立して水素原子；未置換の又は置換された及び/又は中断された又は中断されていないアルキル基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキル基、より好ましくはメチル基；未置換の又は置換された及び/又は中断された又は中断されていないシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたフェニル基又はヘテロアルキル基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；

R₃及びR₄は、互いに独立して未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表す)で表される配位子を含むところの方法である。

【0013】

より好ましいのは本発明の方法であって、置換基Zは未置換の又は置換された及び/又

10

20

30

40

50

は中断された又は中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；又はアゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基；ハリド基；シアノ基；グアニジン基；未置換のもしくは置換された $-OR_8$ 、 $-SR_8$ 、 $-O(CO)R_8$ 、 $-(CO)OR_8$ 、 $-NR_{10}COR_8$ 、 $-CONR_{10}$ 、 $-OP(O)(OR_8)_2$ 、 $-P(O)(OR_8)_2$ 、 $-OS(O)_2R_8$ 、 $-S(O)_2OR_8$ 、 $-S(O)_2NR_8R_9$ 、 NR_8R_9 又は $^+NR_8R_9R_{10}$ (式中、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して水素原子；未置換のもしくは置換された及び/又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；又は R_8 及び R_9 は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換のもしくは置換された5-、6-又は7-員環を形成する。)であるところの方法である。

10

【0014】

更に好ましいのは、本発明に従う方法であって、アリール基が未置換の又は置換された炭素原子数5ないし40のアリール基、より好ましくは炭素原子数5ないし20のアリール基、最も好ましくは未置換の又は置換されたフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基又はフェナントレニル基であるところの方法である。

20

【0015】

加えて、より好ましいのは、本発明の方法であって、ヘテロアリール基が未置換の又は置換されたアクリジニル基、ベンズイミダゾリル基；ベンゾピラゾリル基；1,3-ベンゾチアゾリル基；2,3-ベンゾチアゾリル基；イミダゾリル基；イソキサゾリル基；イソキノリニル基、フェナントロリニル基、テルピリジニル(terpyridinyl)基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、フェナントリル基、フェナジニル基、ブリニル基、ブテリジニル基、ピラジニル基、ピラゾリル基、ピリミジニル基；ピリダジニル基；ピリジニル基；キノリニル基；チオフェニル基；1,3-チアゾリル基；1,2-チアゾリル基；1,3,4-チアジアゾリル基；1,3,5-チアジアゾリル基；1,3,4-トリアゾリル基であるところの方法である。

20

【0016】

また更に好ましいのは、本発明に従う方法であり、アルキル基、シクロアルキル基又はアルキレン基の置換基が、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；ハリド基；ヒドロキシ基；チオール基；ニトロ基；スルホ基；シアノ基；グアニジン基； $-OR_8$ 、 $-SR_8$ 、 $-O(CO)R_8$ 、 $-(CO)OR_8$ 、 $-NR_{10}COR_8$ 、 $-CONR_{10}$ 、 $-O-P(O)(OR_8)_2$ 、 $-P(O)(OR_8)_2$ 、 $-OS(O)_2R_8$ 、 $-S(O)_2OR_8$ 、 $-S(O)_2NR_8R_9$ 、 NR_8R_9 又は $^+NR_8R_9R_{10}$ (式中、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して水素原子；炭素原子数1ないし8のアルキル基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；又は R_8 及び R_9 は、それらに結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換のもしくは置換された5-、6-又は7-員環を形成する。)であるところの方法である。

30

【0017】

加えて、より好ましいのは本発明に従う方法であって、アリール基又はヘテロアリール基の置換基が、アルキル基、シクロアルキル基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基；ハリド基；ヒドロキシ基；チオール基；ニトロ基；スルホ基；シアノ基；グアニジン基；未置換の又は置換された $-OR_8$ 、 $-SR_8$ 、 $-O(CO)R_8$ 、 $-(CO)OR_8$ 、 $-NR_{10}COR_8$ 、 $-CONR_{10}$ 、 $-O-P(O)(OR_8)_2$ 、 $-P(O)(OR_8)_2$ 、 $-OS(O)_2R_8$ 、 $-S(O)_2OR_8$ 、 $-S(O)_2NR_8R_9$ 、 NR_8R_9 又は $^+NR_8R_9R_{10}$ (式中、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して水素原子；未置換のもしくは置換された及び/又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基；未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基を表し、又は R_8 及び R_9 は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原

40

50

子を含有し得る未置換のもしくは置換された 5 - 、 6 - 又は 7 - 員環を形成する。) であるところの方法である。

【 0 0 1 8 】

本発明に従う更なる定義及び好ましいものを以下に与える :

本発明によると、アルキル基は、例えば炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、好ましくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、及びより好ましくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基であり、及び - S - アルキル基は例えば - S - 炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、好ましくは - S - 炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、及びより好ましくは - S - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基であり、及び - O - アルキル基は例えば - O - 炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、好ましくは - O - 炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、及びより好ましくは - O - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基であり ; 及びアルキレン基は例えば炭素原子数 1 ないし 18 のアルキレン基、好ましくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン基、及びより好ましくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン基である。

炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、第二 - プチル基、第三 - プチル基、n - ペンチル基、2 - ペンチル基、3 - ペンチル基、2 , 2 ' - ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、1 , 1 ' , 3 , 3 ' - テトラメチルブチル基又は 2 - エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル (t r e d e c y l) 基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基又はオクタデシル基である。

炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、第二 - プチル基、第三 - プチル基、n - ペンチル基、2 - ペンチル基、3 - ペンチル基、2 , 2 ' - ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基又は n - ヘキシル基である。

炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、第二 - プチル基又は第三 - プチル基である。

炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、第二 - プチル基又は第三 - プチル基である。

炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン基は、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n - ブチレン基、第二 - ブチレン基、第三 - ブチレン基、n - ペンチレン基、2 - ペンチレン基、3 - ペンチレン基、2 , 2 ' - ジメチルプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基又は n - ヘキシレン基である。

アルキルスルホニル基は、例えば、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルスルホニル基、好ましくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキルスルホニル基及びより好ましくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルスルホニル基であり、それらは置換された、未置換の、中断された又は中断されていない、線状の又は枝分かれしたものであり得る、及び好ましいアルキルスルホニル基はメシリル基である。

アルキル基又はシクロアルキル基は、一般に未置換であるか置換されており、及び / 又は中断されていないもしくは中断、例えば - O - 、 - S - 、 - (S O₂) - 又は - (N R₁) - (式中、 R₁₀ は上記で与えられた定義を有する。) のような少なくとも一種のヘテロ原子によって中断されている。シクロアルキル基は、单、二、三又は多環式であり得る。好ましいシクロアルキル基は、炭素原子数 5 ないし 20 のシクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基又はシクロドデシル基である。好ましい中断されたシクロアルキル基は、ピラゾール基、オキサゾール基、モルホリノ基、ピペリジノ基、及びピペラジノ基である。

アリールスルホニル基は、例えば、未置換の又は置換された炭素原子数 5 ないし 40 のアリールスルホニル基、より好ましくは炭素原子数 5 ないし 20 のアリールスルホニル基、及び最も好ましくはトシリル基、ナフチルスルホニル基、アントラセニルスルホニル基、フルオレニルスルホニル基又はフェナントレニルスルホニル基であり、及び特に最も好ま

10

20

30

40

50

しいのはトシリ基である。

アゾ又はアゾメチニ化合物の各々は、例えば繊維化学及び色彩協会によるカラーインデックスにおいて定義される染料の類を示す。アゾ又はアゾメチニ化合物の形態におけるいかなる基も、水素原子又はメチル基のようなアルキル基部分の抽出によってそれらの既知の染料の1つから形成され得る。置換されていないアゾ又はアゾメチニ化合物の基が好ましい。好ましいアゾ化合物は、ベーシックオレンジ31又はベーシックレッド51であり、及び好ましいアゾメチニ化合物はベーシックイエロー87である。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。好ましいハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子又は臭素原子であり、及びより好ましいハロゲン原子はフッ素原子又は塩素原子である。

10

$N R_8 R_9$ はアミンであり、式：

- N (R₉) - (炭素原子数1ないし6のアルキレン) - R₁₃、 - N (R₉) - (炭素原子数1ないし6のアルキレン) - NR₁₀R₁₁ ; - N [(炭素原子数1ないし6のアルキレン) - NR₁₀R₁₁]₂ ; - N (R₉) - (炭素原子数1ないし6のアルキレン) - N(R₁₀R₁₁R₁₂)₂ ; - N (R₉) - N - R₁₀R₁₁ 又は - N (R₉) - N(R₁₀R₁₁R₁₂) (式中、R₉は水素原子又は炭素原子数1ないし18のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、

R₁₀、R₁₁及びR₁₂は、互いに独立して水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、又はR₁₀及びR₁₁はそれらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換の又は置換された5-、6-又は7-員環を形成し、及び

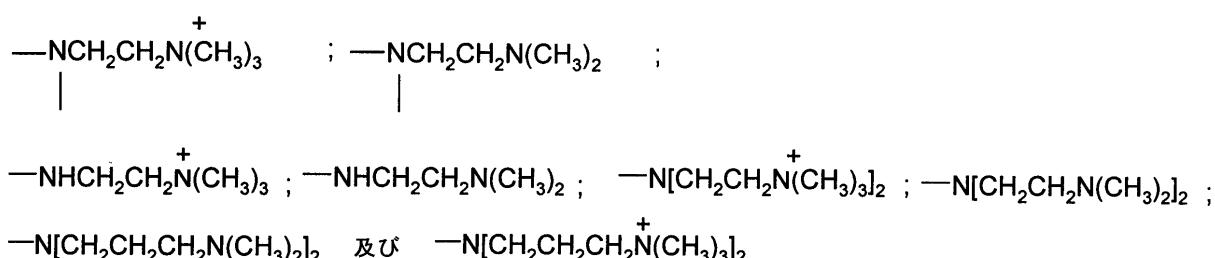
R₁₃は、OH、SH、-O-炭素原子数1ないし6のアルキル基又は-S-炭素原子数1ないし6のアルキル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を表す。)で表される化合物が好ましい。

式 - N (R₉) - (炭素原子数1ないし6のアルキレン) - R₁₃ (式中、R₁₃はOH、SH、-O-炭素原子数1ないし6のアルキル基又は-S-炭素原子数1ないし6のアルキル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を表す。)で表されるアミンがより好ましく、及び式 - NH - (炭素原子数1又は2のアルキレン) - OH、-N(CH₃) - (炭素原子数1ないし6のアルキレン) - OH、-N(C₂H₅) - (炭素原子数1ないし6のアルキレン) - OH；-N(CH₃)CH₂CH₂-OH；-NHCH₂CH₂-OH；

20

30

【化9】



40

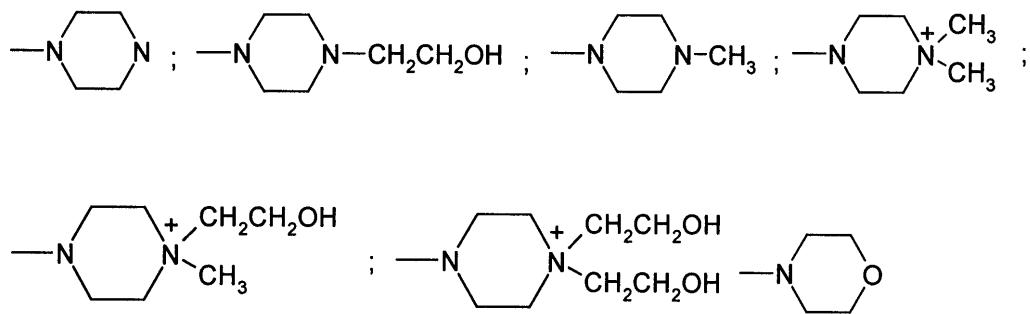
で表されるアミンが最も好ましい。

式 - N(CH₃)CH₂CH₂-OH；-NHCH₂CH₂-OHで表されるアミンが特に最も好ましい。

さらに、式 NR₁₀R₁₁又はNR₈R₉(式中、R₁₀及びR₁₁又はR₈及びR₉は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、ピラゾール、オキサゾール、モルホリノ、ピペリジノ、ピペラジノのような、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換の又は置換された5-、6-又は7-員環を形成する。)で表される環式アミンが好ましい。

式

【化10】



10

で表される環式アミンが特に好ましい。

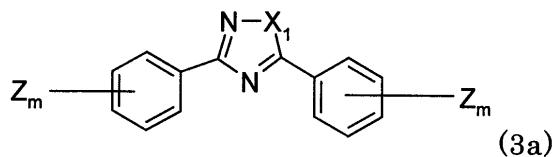
本発明において考慮されるカチオンの例は、リチウム、カリウム、ナトリウム及び特にナトリウムのようなアルカリ金属カチオン、マグネシウム及びカルシウムのようなアルカリ土類金属カチオン、及びアンモニウムカチオンを含む。アルカリ金属カチオン、特にナトリウムが好ましい。

【0019】

本発明は、さらに金属及び式(3a)

20

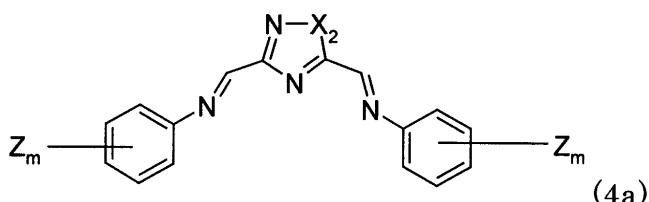
【化11】



(3a)

で表される配位子又は式(4a)

【化12】

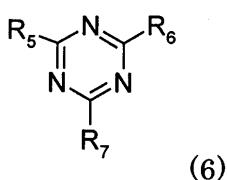


(4a)

30

(式中、 X_1 、 X_2 、 Z 及び m は上記で定義される通りである。)で表される配位子、及び式(6)

【化13】



(6)

40

で表される配位子を含む金属錯体に関する。

R_5 は、未置換の又は置換されたヘテロアリール基又はアゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し、及び R_6 及び R_7 は互いに独立して未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基、アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 NR_8R_9 （式中、 R_8 及び R_9 は互いに

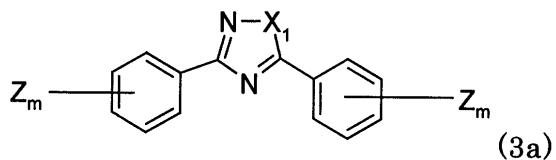
50

独立して、未置換のもしくは置換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基、アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表すか、又はR₈R₉はそれらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有する未置換の又は置換された5-、6-又は7-員環を形成する。)を表す。

【0020】

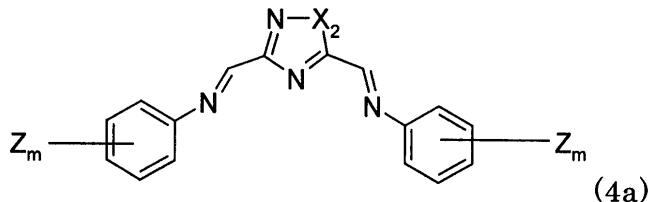
加えて、本発明は更に式(3a)

【化14】



で表される配位子又は式(4a)

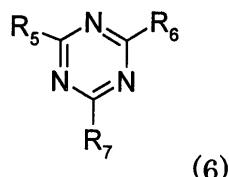
【化15】



で表される配位子(上記式中、X₁、X₂、Z及びmは上記で定義される通りである。)、

又は式(6)

【化16】



[式中、

R₅は1,10-フェナントロリニル基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し；及び

R₆及びR₇は、互いに独立して、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基；アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基；ハロゲン原子；ヒドロキシ基；NR₈R₉(式中、R₈及びR₉は互いに独立して、未置換のもしくは置換された及び／又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基又はシクロアルキル基、未置換のもしくは置換されたアリール基又はヘテロアリール基、アゾもしくはアゾメチン化合物の未置換の又は置換された基を表し、又はR₈及びR₉は、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、更なるヘテロ原子を含有し得る未置換の又は置換された5-、6-又は7員環を形成する。)を表す。]で表される配位子に関する。

【0021】

式(3)、(9)、(10)及び(11)で表される金属錯体に与えられる定義及び好みいものは、金属錯体及び式(3a)で表される配位子に対しても適用される。

式(4)、(12)、(13)及び(14)で表される金属錯体に与えられる定義及び好みいものは、金属錯体及び式(4a)で表される配位子に対しても適用される。

【0022】

本発明の配位子は、既知の方法と同様な方法で調製し得る。

40

40

50

式(1)で表される配位子は、例えば以下のように調製し得る：ピリジン-2-カルボン酸エステル2部及びアセトン1部を水素化ナトリウムと反応させ得、そして水処理仕上げ後に得られる中間体1,3,5-トリケトンを中央のピリジン環を合成するために酢酸アンモニウムと反応させ得る。対応するピリドン誘導体が得られ、該誘導体はP C 1₅/P O C 1₃のような塩素化剤との反応によって塩素化合物に変えることができる。アミンとのそのような化合物の反応は、置換を促進するために、必要に応じて過剰な鉄又はマンガンのような遷移金属塩の存在下、アミンで置換されたテルピリジン(terpyridine)をもたらす。そのような調製方法は、例えばJ. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1405-1409及びNew. J. Chem. 1992, 16, 855-867に記載されている。

10

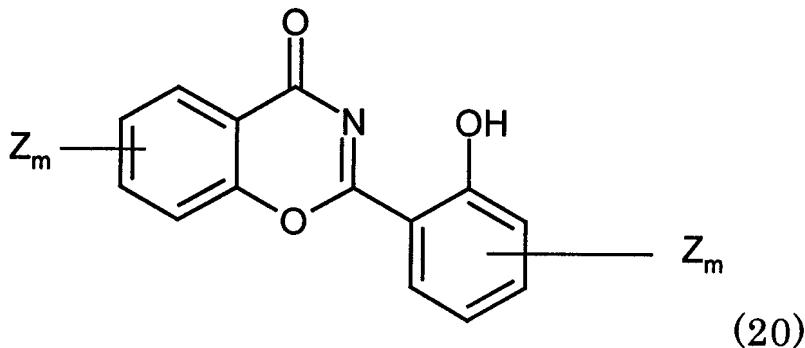
式(2)で表される配位子は、濃縮硫酸の存在下グリセリン中でo-フェニレンジアミン誘導体又は8-アミノチノリン誘導体とニトロベンゼンとを接触することによって、例えばスクラウプの合成と同様に調製し得る。

式(3)で表される化合物は、通常、1,2,4-チアジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール又は1,2,4-トリアゾールの調製のための、既知の方法と同様にして得られる。

式(3)で表される化合物は、好ましくは式(20)で表される化合物と式(21)で表される化合物を接触することを含む、国際公開第03/053986号パンフレットに記載されるような方法によって調製される、

【化17】

20



30

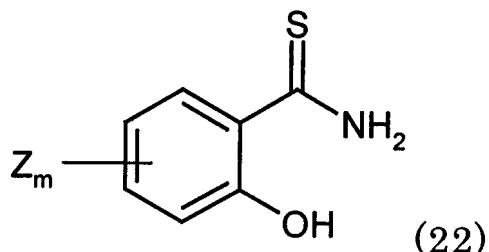
(式中、Z及びmは式(3)で表される化合物に対して上記で定義される通りである。)

前記反応は、好ましくは還流下数時間沸騰することによって溶媒、例えばエタノール中で行われる。

さらに好ましいのは、Tetrahedron, 45, 1989, 4599頁, 及びJournal of Organic Chemistry, 64, 1999, 6989頁に記載されるような、式(3)で表される配位子の調製のための方法であって、該方法が式(22)

40

【化18】

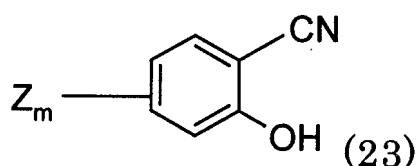


10

(式中、Z及びmは式(3)で表される化合物に対して上記で定義される通りである。)で表される化合物2モル当量を反応させること;又は

式(23)

【化19】



20

で表される化合物2モル当量と式(24)

$\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{H}$ (24)

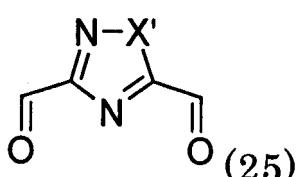
(式中、Z及びmは式(3)で表される化合物に対して上記で定義される通りである。)で表される化合物とを接触させることを含む。

式(4)で表される化合物は、例えば

a) 式(25)

【化20】

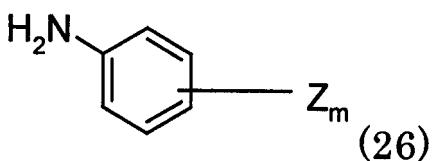
30



(式中、 X_1 及び X_2 はO、S又はNRを表し、ここでRは水素原子;未置換のもしくは置換された及び/又は中断されたもしくは中断されていないアルキル基;未置換のもしくは置換されたアリール基、ヘテロアリール基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。)で表される化合物と、式(26)

【化21】

40



(式中、Z及びmは式(4)で表される化合物に対して上記で定義される通りである。)で表されるアミンとを接触させることを含む方法によって調製し得る。

式(5)で表される化合物は、例えば通常、モノカルボニル又はジカルボニル化合物と

50

アミンとの縮合によって調製される。

式(6)で表される化合物は、例えば通常、トリクロロトリアジン又はトリフルオロトリアジンと望ましい求核試薬によって調製される。

【0023】

本発明の染料(すなわち、式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)から選択される配位子を含む金属錯体)が、ケラチン含有纖維を着色するのに適している。“ケラチン含有纖維”は、羊毛、毛皮、羽毛及び、特にヒトの毛髪として理解される。ケラチン含有纖維は前処理され得る。例えば、毛髪は最初にシャンプー又は過酸化物で処理される。

本発明は、ケラチン系纖維を着色するための、少なくとも1種の上記で定義されるような式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)から選択される配位子を含む金属錯体、及び/又は少なくとも1種の上記で定義されるような式(3a)、(4a)又は(6a)で表される配位子の使用に関する。 10

本発明の更なる態様は、本発明に従う金属錯体、及び/又は本発明に従う少なくとも1種の配位子を含む組成物に関する。

式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)から選択される配位子を含む金属錯体が、染料組成物の総質量に基づき、好ましくは0.001%ないし5%、特に0.01%ないし1%の量で本発明に従う組成物中に存在する。

多くの場合初めに錯体を形成することが都合がよく、そして次にそれをケラチン含有纖維に適用する。錯体は、金属、特に遷移金属の塩の水溶液と配位子の水溶液とを反応させることによって形成し得る。 20

あるいは、金属塩の溶液及び配位子の溶液は、その場で錯体を形成するために連続してケラチン含有纖維に適用される。通常、添加順序は結果に影響しない。

【0024】

金属塩で使用される一般的なアニオンは、例えばクロリド、ヨウ化物、ペルクロレート、フルオロボラート、スルフェート、ニトレート、アセテート、シトレート、タルトレート、高分子量スルホネート及びスルフェート、スルフィット、高分子量カルボキシレート又は亜硝酸塩(nitrite)；及び好ましくは、クロリド、スルフェート、ニトレート(nitrate)、アセテート、シトレート、タルトレート、スルフィット、酸又は亜硝酸塩が使用される。 30

【0025】

金属錯体において使用される金属のある酸化状態は、水溶液において安定ではない。ゆえに染色溶液の調製直前に、金属のより安定な酸化状態の還元又は酸化によってその場で金属の不安定な酸化状態を形成することが有利であり得る。例えば酸化状態IIの鉄は、酸化状態IIIの鉄からの還元によって形成し得る。適する還元剤は、例えばアスコルビン酸、グルコース又はアルカリ金属亜硫酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸カリウムである。

着色錯体が適用中に安定であるためには、わずかに酸性、中性又はわずかに塩基性のpH値の溶液を使用することが有利である。より的確には、適用中のpHは4ないし9の範囲、好ましくはpH5.5と8.5の間であるべきである。緩衝液を使用することも好ましい。緩衝液は、酸又は塩基が溶液に添加されるときpHにおける変化を最小にする物質の溶液であり、及び例えばアルカリリン酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、又はトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩を含有し得る。金属錯体又は配位子の溶液のpHを調製するために適する薬剤の例は、アンモニア、アルカリ水酸化物、アルカリ炭酸塩、アミンのような有機塩基又は、必要に応じて、塩酸のような無機酸又はクエン酸のような有機酸である。

【0026】

毛髪の着色は、しばしば通常の室温、すなわち約18ないし25の温度範囲で、特に約20で満足に行われる。毛髪は、毛髪の着色のために従来使用される温度で処理される。このましくは前記温度が40未満である。より好ましくは、前記温度が20ないし 50

30 の範囲である。

【0027】

金属錯体が水にやや溶けにくい場合、アルコール、ケトン、グリコール、及び非イオン性及び両性界面活性剤のような水混和性溶媒及び可溶化剤が使用され得る。典型的な例は、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ジオキサン、アセトン、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ソルビトール、ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンフェノール、ベタイン洗剤(*beta*-aine detergent)、ポリオキシエチレンアミン及びエトキシ化ラノリンである。

【0028】

本発明に従って使用される染料の色合いの多様性及び色堅牢度は、毛髪染色組成物の分野で使用される他の非酸化染料との、例えば直接染料又はニトロ染料との組み合わせによって増加し得る；直接染料はカチオン性又は非荷電であり得る。

【0029】

例えば、本発明に従う式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び／又は(6)から選択される配位子を含む金属錯体は、

・国際公開第99/20235号パンフレット、特に26頁7行ないし30頁15行において記載されるようなニトロベンゼン誘導体、

・カチオン性染料、特に国際公開第95/01772号パンフレットの特に11ないし27頁に記載されるもの

のような毛髪の着色において使用し得る他の染料との組み合わせで容易に使用し得る。

ベースックイエロー87、ベースックオレンジ31及び／又はベースックレッド51が特に適する。

【0030】

ヒトの毛髪に使用するために、染色組成物は通常水性化粧品キャリアに配合し得る。適する水性化粧品キャリアは、例えば、クリーム、エマルジョン、ジェル及びまた界面活性剤含有発泡性水溶液、例えばケラチン含有纖維への使用に適するシャンプー又は他の調合物を含む。そのような使用の形態は、Research Disclosure 42448(1999年8月)において詳細に記載されている。必要に応じて、例えば米国特許第3369970号明細書、特に1欄70行ないし3欄55行に記載されるように、着色組成物を無水キャリアに配合することも可能である。本発明に従う着色組成物はまた、着色コーム又は着色ブラシを使用する独国特許出願公開第3829870号明細書に記載される着色法にも素晴らしい適している。

本発明に従う染色組成物は、さらにそのような調合物に対し既知であるあらゆる原料、添加剤又は補助剤を含み得る。多くの場合において染色組成物は、少なくとも一種の界面活性剤を含む。原理上はアニオン性及びまた双性イオン性、両性、非イオン性及びカチオン性界面活性剤が適する。しかしながら、多くの場合、アニオン性、双性イオン性及び非イオン性界面活性剤からの界面活性剤を選択すると有利である。本発明の染色組成物は、通常、組成物又は配合物の質量の、約0.1ないし約5質量%、好ましくは0.2ないし2質量%、例えば0.1ないし0.9質量%、又は1.1ないし2.0質量%の量で本発明の金属錯体を含有する。

【0031】

本発明の調合物における使用のために適するアニオン性界面活性剤は、ヒトの身体に使用するために適する全てのアニオン性界面活性物質を含む。そのような物質は、水溶性を与えるアニオン性基、例えばカルボン酸塩基、硫酸塩基、スルホン酸塩基又はリン酸塩基、及びおよそ10ないし22個の炭素原子を有する親油性アルキル基によって特徴付けられる。加えて、グリコール基又はポリグリコールエーテル基、エステル基、エーテル基及びアミド基並びにヒドロキシ基が分子中に存在し得る。下記は、各々ナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム塩、又はアルカノール基中に2又は3個の炭素原子を有するモノ-、ジもしくはトリ-アルカノールアンモニウム塩の形態における適するアニオン性界

10

20

30

40

50

面活性剤の例である：

- 10ないし22個の炭素原子を有する線状脂肪酸（石けん）、
- 式 R - O - (CH₂ - CH₂ - O)_x - CH₂ - COOH (式中、Rは10ないし22個の炭素原子を有する線状アルキル基を表し、及びxは0又は1ないし16を表す。)で表されるエーテルカルボン酸、
- アシル基において10ないし18個の炭素原子を有するアシルサルコシド (acyl sarcoside)、
- アシル基において10ないし18個の炭素原子を有するアシルタウリド (acyltauride)、
- アシル基において10ないし18個の炭素原子を有するアシルイソチオネート、
- アルキル基において8ないし18個の炭素原子を有するスルホコハク酸モノ-及びジアルキルエステル、並びにアルキル基において8ないし18個の炭素原子及び1ないし6個のオキシエチル基を有するスルホコハク酸モノアルキルポリオキシエチルエステル、
- 12ないし18個の炭素原子を有する線状アルカンスルホネート、
- 12ないし18個の炭素原子を有する線状 - オレフィンスルホネート、
- 12ないし18個の炭素原子を有する脂肪酸の - スルホ脂肪酸メチルエステル、
- 式 R' - O (CH₂ - CH₂ - O)_x - SO₃H (式中、R'は好ましくは10ないし18個の炭素原子を有する線状アルキル基を表し、及びx'は0又は1ないし12を表す。)で表されるアルキルスルフェート及びアルキルポリグリコールエーテルスルフェート、
- 独国特許出願公開第3725030号明細書、特に3頁、40行ないし55行に記載の界面活性ヒドロキシスルホネートの混合物、
- 独国特許出願公開第3723354号明細書、特に4頁42行ないし62行に記載の硫酸化ヒドロキシアルキルポリエチレン及び/又はヒドロキシアルキレンプロピレングリコールエーテル、
- 独国特許出願公開第3926344号明細書、特に2頁36行ないし54行に記載の12ないし24個の炭素原子及び1ないし6個の二重結合を有する不飽和脂肪酸のスルホン酸塩、
- およそ2ないし15個の分子の酸化エチレン及び/又は酸化プロピレンと8ないし22個の炭素原子を有する脂肪アルコールとの付加生成物である酒石酸及びクエン酸とアルコールとのエステル。

【0032】

好ましいアニオン性界面活性剤は、分子中のアルキル基において10ないし18個の炭素原子及び12個までのグリコールエーテル基を有するアルキルスルフェート、アルキルポリグリコールエーテルスルフェート及びエーテルカルボン酸、及びまた特に飽和及び特に不飽和の炭素原子数8ないし22のカルボン酸、例えばオレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸及びパルミチン酸の塩である。

【0033】

分子中に少なくとも1種の第四級アンモニウム基及び少なくとも1種の-COO⁽⁻⁾又は-SO₃⁽⁻⁾基を有する界面活性化合物は、双性イオン性界面活性剤と呼ばれる。特に適する双性イオン性界面活性剤は、いわゆるベタイン、アルキル基又はアシル基において8ないし18個の炭素原子を有する例えばN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアルキルジメチルアンモニウムグリシネート、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシネート、及び2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリン、並びにまたココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシネートである。好ましい双性イオン性界面活性剤は、CTFA名コカミドプロピルベタインによって知られる脂肪酸アミド誘導体である。

【0034】

両性界面活性剤は、炭素原子数8ないし18のアルキル基又は炭素原子数8ないし18のアシル基に加えて、分子中に少なくとも1種の遊離アミノ基及び少なくとも1種の-C

10

20

30

40

50

OOH又は-SO₃基を含有し及び内部塩を形成可能な界面活性化合物と理解される。適する両性界面活性剤の例は、各々アルキル基においておよそ8ないし18個の炭素原子を有するN-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸及びアルキルアミノ酢酸である。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオネート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオネート及び炭素原子数12ないし18のアシルサルコシンである。

【0035】

非イオン性界面活性剤は、親油性基として、例えばポリオール基、ポリアルキレングリコールエーテル基又はポリオール基とポリグリコールエーテル基の組み合わせを含有する。

そのような化合物は、例えば：

-2ないし30モルの酸化エチレン及び/又は0ないし5モルの酸化プロピレンと、8ないし22個の炭素原子を有する線状脂肪アルコール、12ないし22個の炭素原子を有する脂肪酸及びアルキル基において8ないし15個の炭素原子を有するアルキルフェノールとの付加生成物、

-1ないし30モルの酸化エチレンとグリセロールとの付加生成物の炭素原子数12ないし22の脂肪酸モノ-及びジエステル、

-炭素原子数8ないし22のアルキル-モノ-グリコシド及び炭素原子数8ないし22のアルキル-オリゴ-グリコシド並びにそのエトキシ化類似体、

-5ないし60モルの酸化エチレンとヒマシ油及び水素化ヒマシ油との付加生成物、

-酸化エチレンとソルビタン脂肪酸エステルの付加生成物、-酸化エチレンと脂肪酸アルカノールアミドとの付加生成物

である。

【0036】

本発明に従う毛髪処理組成物において使用し得るカチオン性界面活性剤の例は、特に第四級アンモニウム化合物である。好ましいのは、アンモニウムハロゲン化物、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム及び塩化トリアルキルメチルアンモニウム、例えば塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ラウリルジメチルアンモニウム、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム及び塩化トリセチルメチルアンモニウムである。本発明に従い使用し得る更なるカチオン性界面活性剤は第四級化タンパク質加水分解物である。

【0037】

また本発明に従い適するのは、例えば、商業上入手可能な製品Q2-7224(製造元：ダウコーニング；安定化トリメチルシリルアモジメチコーン)、ダウコーニング929エマルジョン(アモジメチコーンとも称されるヒドロキシルアミノ変性シリコーンを含む)、SM-2059(製造元：ゼネラルエレクトリック)、SLM-55067(製造元：ワッカー)並びにまたアビル(登録商標：Abil) - クアット3270及び3272(製造元：Th.ゴールドシュミット；ジ第四級ポリジメチルシロキサン、クオタニウム-80)のようなカチオン性シリコーン油である。

【0038】

アルキルアミドアミン、特に名称テゴアミド(登録商標：TegoAmid)の名の下で入手可能なステアリルアミドプロピルジメチルアミンのような脂肪酸アミドアミンは優れたコンディショニング作用によってだけでなく特にそれらの優れた生分解性によって卓越している。

【0039】

登録商標Stepantexのもと市販されるメチルヒドロキシアルキルジアルコイルオキシアルキルアンモニウムメトスルフェートのような第四級エステル化合物、いわゆる

10

20

30

40

50

“エステルクアット (esterquat)”、もまた非常に簡単に生分解可能である。

【0040】

カチオン性界面活性剤として使用し得る第四級糖誘導体の例は、CTFA命名法によれば“ラウリル メチル グルセス-10 ヒドロキシプロピルジモニウムクロリド”的市販用の製品グルクアット(登録商標: Glucquat)100である。

【0041】

界面活性剤として使用されるアルキル基含有化合物は、单一物質であり得るが、植物性又は動物性由来の天然原料の使用が一般にそのような物質の調製において好ましく、その結果、得られる物質混合物は使用される特定の出発物質に従い異なるアルキル鎖長を有する。

10

【0042】

酸化エチレン及び/又は酸化プロピレンと脂肪アルコールとの付加生成物又はそのような付加生成物の誘導体である界面活性剤は、“標準の”同族体分布(homologue distribution)を有する生成物かそれとも制限された同族体分布(homologue distribution)を有する生成物である。“標準の”同族体分布は、触媒としてアルカリ金属、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを使用する脂肪アルコール及び酸化アルキレンの反応において得られる同族体の混合物の意味で理解される。一方で、制限された同族体分布は、例えばヒドロタルサイト、エーテルカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属酸化物、水酸化物又はアルコラートが触媒として使用される場合に得られる。制限された同族体分布を有する生成物の使用が好ましい場合がある。

20

【0043】

更なる有効成分、補助剤及び添加剤の例は以下の通りである：

- 非イオン性ポリマー、例えばビニルピロリドン/ビニルアクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドン及びビニルピロリドン/ビニルアセテートコポリマー及びポリシロキサン、

30

- カチオン性ポリマー、例えば四級化セルロースエーテル、第四級基を有するポリシロキサン、塩化ジメチルジアリルアンモニウムポリマー、メルクアット(登録商標: Merquat)280の名の下で商業上入手可能であり及びその毛髪の着色における使用が例えば獨国特許出願公開第4421031号明細書、特に2頁20行ないし49行、又は歐州特許出願公開第953334号明細書、特に27頁17行ないし30頁11行に記載されている塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリル酸とのコポリマー、アクリルアミド/ジメチルジアリルアンモニウムクロリドコポリマー、ジエチル-スルフェート-第四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルピロリドンコポリマー、ビニルピロリドン/イミダゾリニウムメトクロリドコポリマー、

30

- 四級化ポリビニルアルコール、

- 双性イオン性及び両性ポリマー、例えばアクリルアミドプロピル-塩化トリメチルアンモニウム/アクリレートコポリマー及びオクチルアクリルアミド/-メチルメタクリレート/第三ブチルアミノエチルメタクリレート/2-ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマーなど、

40

- アニオン性ポリマー、例えばポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸、酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン/ビニルアクリレートコポリマー、酢酸ビニル/ブチルマレート/イソボルニルアクリレートコポリマー、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマー及びアクリル酸/エチルアクリレート/N-第三ブチルアクリルアミドマーポリマーなど、

- 増粘剤、例えば寒天、ガーゴム、アルギン酸塩、キサンタンゴム、アラビアゴム、カラヤゴム、ローカストビーン粉、アマニガム、デキストラン、セルロース誘導体、例えばメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロース、でんぶん画分及び誘導体、例えばアミロース、アミロペクチン及びデキストリン、クレー、例えばベントナイト又は完全合成親水コロイド例えばポリビニルアルコールなど、

50

- ストラクチャリング (structuring) 剤、例えばグルコース及びマレイン酸、
- ヘアコンディショニング化合物、例えばリン脂質、例えば大豆レシチン、卵レシチン、及びセファリン、シリコーン油、及びまたコンディショニング化合物、例えば独国特許出願公開第 19729080 号明細書、特に 2 頁 20 行ないし 49 行、欧州特許出願公開第 834303 号明細書、特に 2 頁 18 行ないし 3 頁 2 行、又は欧州特許出願公開第 312343 号明細書、特に 2 頁 59 行ないし 3 頁 11 行に記載されるものなど、
- タンパク質加水分解物、特にエラスチン、コラーゲン、ケラチン、乳タンパク質、大豆タンパク質及び小麦タンパク質加水分解物、脂肪酸とのその縮合生成物及びまた四級化タンパク質加水分解物、
- 香油、ジメチルイソソルビトール及びシクロデキストリン、
- 可溶化剤、例えばエタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール及びジエチレングリコール、
- ふけ防止有効成分、例えばピロクトン、オラミン及び亜鉛オマジン (zinc Omaidine)、
- pH 値を調整するための更なる物質、
- パンテノール、パントテン酸、アラントイン、ピロリドンカルボン酸及びその塩、植物抽出物及びビタミンのような有効成分、
- コレスステロール、
- 例えば欧州特許出願公開第 819422 号明細書、特に 4 頁 34 行ないし 37 行に記載されるような光安定剤及び UV 吸收剤、
- ちよう度調整剤 (consistency regulator)、例えば糖エステル、ポリオールエステル又はポリオールアルキルエーテル、
- 脂肪及びワックス、例えば鯨ろう、みつろう、モンタンろう、パラフィン、脂肪アルコール及び脂肪酸エステル、
- 脂肪アルカノールアミド、
- 150 ないし 50000 の分子量を有するポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、例えば欧州特許出願公開第 801942 号明細書、特に 3 頁 44 行ないし 55 行に記載されるもの、
- 錯化剤、例えば EDTA 、 NTA 及びホスホン酸、
- 膨潤及び浸透物質、例えば欧州特許出願公開第 962219 号明細書、特に 27 頁 18 行ないし 38 行に広範囲にわたり記載されているようなポリオール及びポリオールエーテル、例えばグリセロール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチルグリコール、ベンジルアルコール、カーボネート、炭酸水素塩、グアニジン、ウレア及びまた第一、第二及び第三ホスフェート、イミダゾール、タンニン、ピロール、
- 乳白剤、例えばラテックス、
- 真珠光沢化剤 (pearling) 、例えばエチレングリコールモノ - 及びジステアレート、
- 液体発泡剤、例えばプロパンブタン混合物、N₂O 、ジメチルエーテル、CO₂ 及び空気、並びにまた
- 酸化防止剤。

【 0044 】

水性キャリアの構成物質は、その目的のために慣例の量で発明に従う染色組成物の調製において使用される；例えば乳化剤は総染色組成物の 0.5 ないし 30 質量 % の濃度、及び増粘剤は 0.1 ないし 25 質量 % の濃度で使用される。

ケラチン含有纖維を着色するために、特にヒトの毛髪を着色するために、染色組成物は通常毛髪に水性化粧品キャリアの形態で 10 ないし 100 g の量で適用され、それをおよそ 30 分間放置し、そして次にすすぐれるか、商業上入手可能なヘアシャンプーで洗い落とされる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0045】

実施例

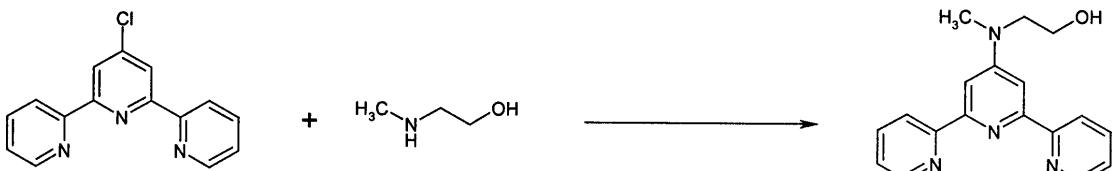
他に定めのない限り、部及びパーセンテージは質量に関する。

実施例1：

2 - (メチル - [2 , 2' ; 6' , 2''] テルピリジン - 4' イル - アミノ) - エタノール

ル

【化22】



2 - メチルアミノ - エタノール 129 g (1.72 mol) 及び亜鉛 (II) 塩化物 390 mg (2.86 mmol) を、連続して 2 - メチル - 2 - ブタノール 100 mL 中、4' - クロロ - 2 , 2' ; 6' , 2'' - テルピリジン 15.3 g (57.2 mmol) の懸濁液に添加した。その反応混合物を 2.5 日間還流した。茶色の懸濁液を得、該懸濁液を真空下で蒸発して黄茶色の固体生成物にした。水 100 mL をこの生成物に添加し、そして 20 分間室温で攪拌した。次に、得られた混合物を濾過し、そして濾過残渣を (45 、 10 mbar で) 12 時間乾燥した。無色の固体生成物として 2 - (メチル - [2 , 2' ; 6' , 2''] テルピリジン - 4' イル - アミノ) - エタノール 14.8 g (84%) を得た。

【0046】

応用：実施例2：配位子溶液 (1a) の調製：

12.5 mM 溶液を、エタノール p.a. 20 mL に、2 - (メチル - [2 , 2' ; 6' , 2''] テルピリジン - 4' イル - アミノ) - エタノール 38 mg を溶解することによって調製した。

鉄 (III) 溶液 (2) の調製：

60 mM 溶液を、水 100 mL に、鉄 (III) - 塩化六水和物 1.6 g を溶解することによって準備した。

アスコルビン酸溶液 (3) の調製：

60 mM 溶液を、水 100 mL に、アスコルビン酸 1.06 g を溶解することによって調製した

染色溶液 (4a) の調製：

配位子溶液 (1a) 300 μ L、鉄 (III) 溶液 (2) 60 μ L、及びアスコルビン酸溶液 (3) 70 μ L を水 10 mL に添加し、攪拌した。得られた溶液は、紫色だった。

染色プロセス：

金髪、脱色した金髪、中程度の金髪及び脱色した毛髪の房を、それぞれ 10 分間染色溶液 (4a) 10 mL で処理した。その後、その房をシャンプーし、ガラス板の上で乾かした。

10

20

30

40

【表1】

結果：

毛髪の性質	色
金髪	紫色
脱色した金髪	紫色
中程度の金髪	紫色
脱色したもの	紫色

10

【0047】

応用：実施例3：配位子溶液(1b)の調製：

12.5 mM 溶液を、エタノール p.a 20 mL に、1,10-フェナントロリニ-5-イルアミン 49 mg を溶解することによって調製した。

20

染色溶液(4b)の調製：

配位子溶液(1b) 300 μL、実施例2に従う鉄(III)溶液(2) 60 μL、及び実施例2に従うアスコルビン酸溶液(3) 70 μL を、水 10 mL 中で混合した。得られた溶液はオレンジ色だった。

染色プロセス：

金髪、脱色した金髪、中程度の金髪及び脱色した毛髪の束を、それぞれ45分間染色溶液(4a) 10 mL で処理した。その後、その束をシャンプーし、ガラス板の上で乾かした。

【表2】

30

結果：

毛髪の性質	色
金髪	オレンジ色
脱色した金髪	オレンジ色
中程度の金髪	オレンジ色
脱色したもの	オレンジ色

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																						
				International application No PCT/EP2006/061990																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61K8/49 A61Q5/10 C07D213/74 C07D249/08 C07D249/10 C07D251/12 C07D285/08 C07D271/06 A61Q5/12 C07D471/04 C07F15/02 C07F13/00																						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																						
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K																						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data																						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 6 648 925 B1 (MAYER, BERND ET AL) 18 November 2003 (2003-11-18) cited in the application claims 1-10,17</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 3 429 646 A (MICHAEL WILLIAM STEED) 25 February 1969 (1969-02-25) the whole document</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">figure 1/2; compound XIII</td> <td style="padding: 2px;">14</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DE 198 52 972 A1 (HENKEL K.-G.A.A., GERMANY) 18 May 2000 (2000-05-18) cited in the application the whole document</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 2px;">----- -/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 6 648 925 B1 (MAYER, BERND ET AL) 18 November 2003 (2003-11-18) cited in the application claims 1-10,17	1-13	X	US 3 429 646 A (MICHAEL WILLIAM STEED) 25 February 1969 (1969-02-25) the whole document	1-13	X	figure 1/2; compound XIII	14	X	DE 198 52 972 A1 (HENKEL K.-G.A.A., GERMANY) 18 May 2000 (2000-05-18) cited in the application the whole document	1-13		----- -/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																				
X	US 6 648 925 B1 (MAYER, BERND ET AL) 18 November 2003 (2003-11-18) cited in the application claims 1-10,17	1-13																				
X	US 3 429 646 A (MICHAEL WILLIAM STEED) 25 February 1969 (1969-02-25) the whole document	1-13																				
X	figure 1/2; compound XIII	14																				
X	DE 198 52 972 A1 (HENKEL K.-G.A.A., GERMANY) 18 May 2000 (2000-05-18) cited in the application the whole document	1-13																				
	----- -/-																					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified). "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																						
Date of the actual completion of the international search 31 August 2006		Date of mailing of the International search report 03.11.06																				
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schuemacher, Anne																				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/061990

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HEINZ U ET AL: "4-3,5-BIS(2-HYDROXYPHENYL)-1,2,4-TRIAZOL-1-YL-BENZOIC ACID: A NOVEL EFFICIENT AND SELECTIVE IRON(III) COMPLEXING AGENT" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 38, no. 17, 1999, pages 2568-2570, XP001076804 ISSN: 1433-7851 the whole document -----	14,15
A	WO 2004/007657 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; SCHLINGLOFF, GUNTHER; WIEPRECHT,) 22 January 2004 (2004-01-22) claims 1,31,43 -----	1-19
P,A	EP 1 588 691 A (L'OREAL, FR.) 26 October 2005 (2005-10-26) claims 4,7,8 -----	1-13
P,X		14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2006/061990

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

see annex

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2006/061990

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-6(part.), 7, 11-13 (part.), 16-19(part.)

process for coloring keratin fibers with at least one colored metal-complex comprising a metal and a ligand of formula (1), the composition comprising this metal-complex and its use.

2. claims: 1-6(part.), 8, 11-13(part.), 16-19(part.)

process for coloring keratin fibers with at least one colored metal-complex comprising a metal and a ligand of formula (2), the composition comprising this metal-complex and its use.

3. claims: 1-6(part.), 9 (part.), 11-19 (part.)

process for coloring keratin fibers with at least one colored metal-complex comprising a metal and a ligand of formula (3), the composition comprising this metal-complex and its use.

4. claims: 1-6(part.), 9(part.), 11-19 (part.)

process for coloring keratin fibers with at least one colored metal-complex comprising a metal and a ligand of formula (4), the composition comprising this metal-complex and its use.

5. claims: 1-6(part.), 10, 11-13(part.), 16-19 (part.)

process for coloring keratin fibers with at least one colored metal-complex comprising a metal and a ligand of formula (5), the composition comprising this metal-complex and its use.

6. claims: 1-6(part.), 11-19 (part.)

process for coloring keratin fibers with at least one colored metal-complex comprising a metal and a ligand of formula (6), the composition comprising this metal-complex and its use.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/061990

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6648925	B1	18-11-2003	AT AU DE WO EP ES JP	254445 T 2431300 A 19859681 A1 0038630 A1 1139992 A1 2212666 T3 2002533368 T		15-12-2003 31-07-2000 29-06-2000 06-07-2000 10-10-2001 16-07-2004 08-10-2002
US 3429646	A	25-02-1969	AT DE DK FI GB LU SE	264450 B 1519518 A1 113027 B 44675 B 1107463 A 49250 A1 302338 B		26-08-1968 15-01-1970 10-02-1969 31-08-1971 27-03-1968 07-02-1967 15-07-1968
DE 19852972	A1	18-05-2000	AT AU WO EP JP	258041 T 1161000 A 0029036 A2 1131042 A2 2002529522 T		15-02-2004 05-06-2000 25-05-2000 12-09-2001 10-09-2002
WO 2004007657	A	22-01-2004	AT AU BR CN DE ES JP MX US	321117 T 2003253026 A1 0312694 A 1668730 A 60304200 T2 2259771 T3 2005532158 T PA05000483 A 2006100123 A1		15-04-2006 02-02-2004 26-04-2005 14-09-2005 17-08-2006 16-10-2006 27-10-2005 23-03-2005 11-05-2006
EP 1588691	A	26-10-2005	FR JP	2869225 A1 2005306876 A		28-10-2005 04-11-2005

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)	A 6 1 Q 5/10	
C 0 9 B 57/10 (2006.01)	C 0 9 B 57/10	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF, BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,L R,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY ,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
(74) 代理人 100131266
弁理士 高 昌宏

(72) 発明者 エンド, ニコル
スイス国、ツェーハー - 4104 オーバアヴィル、ビーネンシュトラーセ 6
(72) 発明者 シェーニング, カイ - ウヴェ
スイス国、ツェーハー - 4104 オーベルヴィル、ビーネンシュトラーセ 6
(72) 発明者 フローリング, ビート
ドイツ国, 79639 グレンツァッハ - ヴァイヘレン, レインシュトラーセ 42
F ターム(参考) 4C055 AA01 BA03 BA30 CA01 DA53 DB08 EA02 FA15 GA02
4C083 AC102 AC851 AC852 AC931 AC932 AD642 BB24 CC36 DD23 DD27
EE06 EE26 FF05
4H057 AA02 BA01 BA09 CA07 CA28 CB42 CB43 CC02 HA01 HA03