

(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2006-527743

(P2006-527743A)

(43) 公表日 平成18年12月7日(2006.12.7)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
A61K 8/49 (2006.01)	A 61 K 8/49	4 C 083
A61Q 5/10 (2006.01)	A 61 Q 5/10	4 H 057
D06P 3/08 (2006.01)	D 06 P 3/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2006-516297 (P2006-516297)	(71) 出願人	391023932
(86) (22) 出願日	平成16年6月16日 (2004.6.16)	ロレアル	
(85) 翻訳文提出日	平成18年1月24日 (2006.1.24)	フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14	
(86) 國際出願番号	PCT/FR2004/001496	(74) 代理人	100064908
(87) 國際公開番号	W02004/112737	弁理士	志賀 正武
(87) 國際公開日	平成16年12月29日 (2004.12.29)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	03/07185	弁理士	渡邊 隆
(32) 優先日	平成15年6月16日 (2003.6.16)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	弁理士	村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
		弁理士	実広 信哉
		(72) 発明者	アンリ・サマン フランス・F-91570・ビエヴル・リ ュ・デュ・コトー・14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】混合発色団を有する少なくとも一つの直接染料を含む染色組成物

(57) 【要約】

本発明は、特定の $L - a - b$ 値を有する、異なる発色団からなる直接染料を含む染料組成物に関する。本発明はまた、この組成物を使用する染色方法、及びケラチン纖維を染色するためのこの組成物の使用に関する。これらの組成物はとりわけ、特に耐性の着色を得ることを可能にする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

適切な染色媒体中に、リンカーを介して共に結合されたいいくつかの発色団からなる混合染料を含む染料組成物であって、これらの発色団の少なくとも二つは異なり、100gの組成物に対して 4.7×10^{-4} molの染料を含む組成物中で、90%の白髪を含む毛髪の塊に対する標準化着色試験において、前記混合染料がL a b 比色系において以下の値：

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +20] の範囲に属し、b は [0 ; +40] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-27 ; 0] の範囲に属し、b は [0 ; +40] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +9] の範囲に属し、b は [-10 ; 0] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-14 ; 0] の範囲に属し、b は [-21 ; 0] の範囲に属する

を与えるように、前記発色団が選択される組成物。

【請求項 2】

前記 a 及び b の値が、

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +15] の範囲に属し、b は [0 ; +30] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-20 ; 0] の範囲に属し、b は [0 ; +30] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +6] の範囲に属し、b は [-6 ; 0] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-10 ; 0] の範囲に属し、b は [-15 ; 0] の範囲に属する

となる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記染料の色度が20未満である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記混合染料が、前記発色団が、アクリジン、アクリドン、アントラントロン、アントラピリミジン、アントラキノン、アジン、アゾ、アゾメチン、ベンズアントロン、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾロン、ベンズインドール、ベンズオキサゾール、ベンゾピラン、ベンゾチアゾール、ベンゾキノン、ビス-アジン、ビス-イソインドリン、カルボキサニリド、クマリン、シアニン（アザカルボシアニン、ジアザカルボシアニン、ジアザヘミシアニン、ヘミシアニン、及びテトラアザカルボシアニン）、ジアジン、ジケトピロロピロール、ジオキサジン、ジフェニルアミン、ジフェニルメタン、ジチアジン、フラバントロン及びフラボンのようなフラボノイド、フルオリンジン、ホルマザン、ヒドラゾン、特にアリールヒドラゾン、ヒドロキシケトン、インドアミン、インドアントロン、インジゴイド及びシュードインジゴイド、インドフェノール、インドアニリン、イソインドリン、イソインドリン、イソインドリノン、イソビオールアントロン、ラクトン、メチン、ナフタルイミド、ナフトアニリド、ナフトラクタム、ナフトキノン、ニトロ染料、特にニトロ（ヘテロ）芳香族染料、オキサジアゾール、オキサジン、ペリロン、ペリノン、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、フタロシアニン、ポリエン/カロチノイド、ポルフィリン、ピラントロン、ピラゾールアントロン、ピラゾロン、ピリミジノアントロン、ピロニン、キナクリドン、キノリン、キノフタロン、スクアラン、スチルベン、テトラゾリウム、チアジン、チオインジゴ、チオピロニン、トリアリールメタン、キサンテンから選択されるものである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記発色団が、アクリジン、アクリドン、アントラントロン、アントラキノン、アジン、アゾ、アゾメチン、ベンズアントロン、ベンゾキノン、ビス-アジン、シアニン（アザ

10

20

30

40

50

カルボシアニン、ジアザカルボシアニン、ジアザヘミシアニン、ヘミシアニン、及びテトラアザカルボシアニン)、ジアジン、ジケトピロロピロール、ジオキサジン、ジフェニルメタン、ジチアジン、フラバントロン及びフラボンのようなフラボノイド、ホルマザン、ヒドラゾン、特にアリールヒドラゾン、インドアミン、インドアントロン、インジゴイド及びシュードインジゴイソ、インドフェノール、インドアニリン、イソビオールアントロン、メチン、ナフトルイミド、ナフトラクタム、ナフトキノン、ニトロ染料、特にニトロ(ヘテロ)芳香族染料、フェナジン、フェノチアジン、フタロシアニン、ポリエン/カロチノイド、ポルフィリン、ピラゾロン、キナクリドン、キノフタロン、テトラゾリウム、チアジン、チオインジゴ、チオピロニン、トリアリールメタン、キサンテンから選択される、請求項4に記載の組成物。

10

【請求項6】

前記発色団が、アゾ、キサンテン、ヒドラゾン及びアリールヒドラゾン、フェノチアジン、アクリジン、ジケトピロロピロール、シアニン、特にテトラアザカルボシアニン、アントラキノン、メチン、アゾメチン、インジゴ、及びニトロ、特にニトロ(ヘテロ)芳香族、の各発色団から選択される、請求項4または5に記載の組成物。

【請求項7】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaとbを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaとbを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項8】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaと負またはゼロの値のbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaと正の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体正またはゼロの値のaと負の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaと正の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項11】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaと負またはゼロの値のbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】

前記混合染料が、それ自体負またはゼロの値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaと正の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項13】

前記混合染料が2から4の異なる発色団、好ましくは2または3の発色団を含む、請求項1から12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】

前記混合染料が、式：染料1-L-染料2[式中、Lはカチオン性または非カチオン性リンカーであり、染料1及び染料2は異なる発色団である]に対応する、請求項1から13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】

前記混合染料がカチオン性である、請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項16】

前記混合染料が2または3の発色団を含み、発色団の少なくとも二つがカチオン性であ

50

る、請求項 1 4 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記発色団が、第四級窒素原子を含む発色団である、請求項 1 4 または 1 5 に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記混合染料が、カチオン性アゾ発色団を含む、請求項 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記リンカーが、C₁ - C₂₀、とりわけ C₁ - C₁₄ の、直鎖状、分枝状、または環状の、任意に置換された炭化水素ベースの鎖であって、前記鎖の炭素原子の一つ以上は、硫黄、窒素、または酸素のような少なくとも一つのヘテロ原子で、及び/またはカルボニル基のようなヘテロ原子を含む少なくとも一つの基で置換されても良く、前記炭化水素ベースの鎖は、不飽和であるか、少なくとも一つの任意に置換されたアルケニル基；任意に置換されたアリーレン基；任意に置換された二価テレフタルアミド基；任意に置換された二価複素環基、たとえば二価トリアジン基、または-NH-CO-基を含んでも良いものから選択される、請求項 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の組成物。

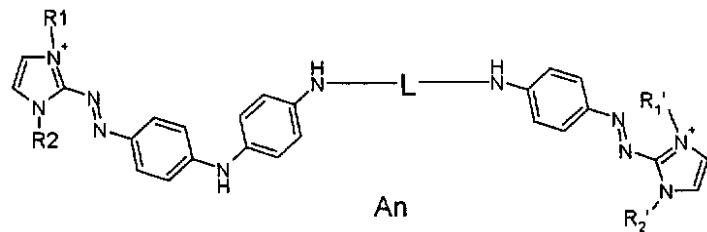
【請求項 2 0】

前記リンカーが、前記混合染料が有している発色団の吸収最大の波長のスケール上の位置が、別個に採取される発色団のそれぞれの吸収最大に対して 30 ナノメーターより大きいものまで変更されるべきではない態様で、前記混合染料から発色団のそれぞれを引き離す原子または原子群を含む、請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 1】

前記混合染料が下式：

【化 1】



[式中、L はリンカーであり、R₁ 及び R_{1'} は、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換された好ましくは C₁ - C₆ のアルキル基、C₁ - C₂ アルコキシ、C₂ - C₄ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、C₁ - C₂ (ジ)アルキルアミノ、または任意に置換されたアリール基から独立に選択され、R₂ 及び R_{2'} は、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換された C₁ - C₆ アルキル基、C₁ - C₂ アルコキシ、C₂ - C₄ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、または C₁ - C₂ (ジ)アルキルアミノ基；任意に置換されたフェニル基から独立に選択され、A_n は、一つ以上の同一または異なる、一価または多価のアニオンを表す]。

に対応する、請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 2】

前記混合染料が以下の構造：

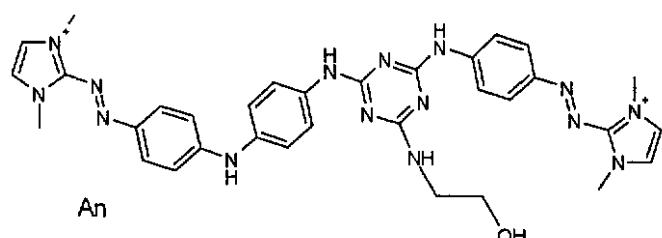
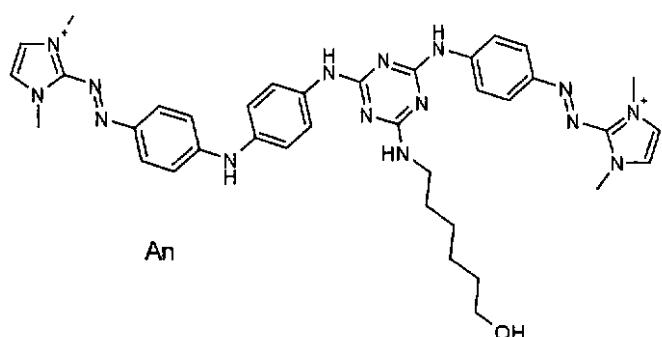
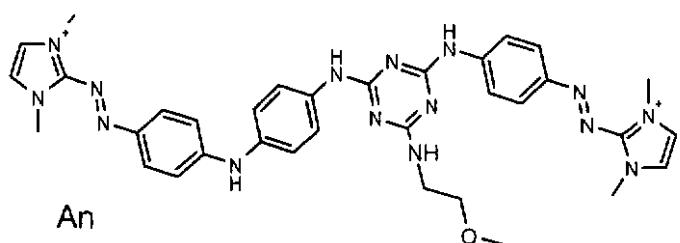
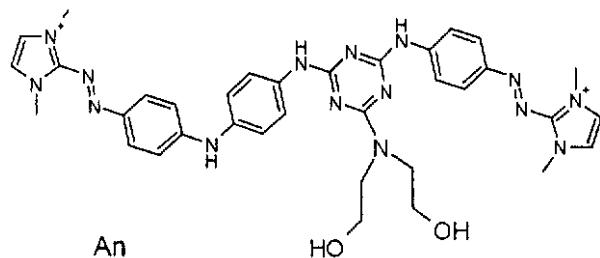
10

20

30

40

【化2】



に対応する、請求項20に記載の組成物。

【請求項23】

前記アニオンAnが、例えばハライド、例えばクロリド、プロミド、フルオリド、またはイオジド；ヒドロキシドスルファート；水素スルファート；(C₁-C₆)アルキルスルファート、例えばメチルスルファートまたはエチルスルファート；ホスファート；カルボナート；水素カルボナート；パークロラート；アセタート；タートラート；シトラート；オキサラート；(C₁-C₆)アルキルスルホナート、例えばメタンスルホナート；C₁-C₄アルキル基で任意に置換されたアリールスルホナート、例えば4-トリルスルホナートから選択された有機または無機アニオンである、請求項1から22のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項24】

前記混合染料の量が、前記組成物の総重量に対して0.001%から20%の間の量、好ましくは0.005%から10%の間、より好ましくは0.01%から5%の間である、請求項1から23

50

のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 25】

請求項1から22に規定された混合染料以外の、一つ以上の直接染料を更に含む、請求項1から24のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 26】

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、オルト-アミノフェノール、及び複素環ベース、並びにそれらの付加塩から選択される酸化ベースを含む、請求項1から25のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 27】

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、ナフタレンベースのカップラー、及び複素環カップラー、並びにそれらの付加塩から選択されるカップラーを含む、請求項1から26のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 28】

前記酸化ベース(類)のそれぞれの量が、染料組成物の総重量に対して約0.001から10重量%であり、前記カップラーのそれぞれの量が、染料組成物の総重量に対して約0.001から10重量%である、請求項22に記載の組成物。

【請求項 29】

pHが3から12の間、好ましくは5から11の間である、請求項1から28のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 30】

アルカリ剤を含む、請求項1から27のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 31】

酸化剤を更に含む、請求項1から30のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 32】

請求項1から28のいずれか一項に記載の染料組成物が、所望の着色を得るために十分な時間でケラチン繊維に適用されることを特徴とする、ケラチン繊維の酸化染色方法。

【請求項 33】

前記組成物が、酸化剤の存在下で前記繊維に適用される、請求項31に記載の方法。

【請求項 34】

前記酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属プロマート、過塩、過酸、及びオキシダーゼ酵素から選択される、請求項31に記載の方法。

【請求項 35】

第一の区画が請求項1から32に規定された染料組成物を含み、第二の区画が酸化剤を含む、多区画装置。

【請求項 36】

ケラチン繊維を染色するための、請求項1から29に記載の組成物の使用。

【請求項 37】

良好なシャンプー耐性を得るための、請求項34に記載の使用。

【請求項 38】

請求項1から23のいずれか一項に規定された染料。

【請求項 39】

第一の発色団をリンカーを形成するまたは形成可能な化合物と反応させ、この反応が完成したら、第二の発色団を反応媒体に添加し、この連続工程を複数間繰り返し、リンカーを形成するまたは形成可能な化合物に反応基を存在させることを特徴とする、請求項38に記載の染料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の発色団からなる直接染料を含む染料組成物に関する。本発明はまた、この組成物を使用する染色方法、及びケラチン繊維の染色のためのこの組成物の使用に関

10

20

30

40

50

する。

【背景技術】

【0002】

オルト-またはパラ-フェニレンジアミン、オルト-またはパラ-アミノフェノール、及び複素環式化合物のような酸化ベースとして一般的に知られている酸化染料前駆体を含む染料組成物で、特にヒトの毛髪といったケラチン繊維を染色することが周知に実施されている。これらの酸化ベースは、無色または薄い着色の化合物であり、酸化製品と組み合わされると、酸化縮合の工程により着色化合物を生じて良い。

【0003】

これらの酸化ベースで得られる色合いは、カップラーまたは着色調節剤とそれらを組み合わせることにより変化して良く、後者は特に芳香族メタ-ジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール、及びインドール化合物のような特定の複素環式化合物から選択される。

【0004】

酸化ベース及びカップラーとして使用される各種の分子は、広範囲の着色を得ることを可能にする。

【0005】

この酸化染色方法は、酸化剤として水性過酸化水素溶液と、ベースまたはベースとカップラーとの混合物をケラチン繊維に適用する工程、前記混合物を前記繊維に作用させる工程、及び次いで前記繊維をすすぐ工程を含む。それらから生じた着色は、永久的で強烈であり、特に光線、悪天候、洗浄、発汗、及び擦ることといった外的な刺激に対して耐性である。この方法は、一般的に塩基性pHで実施され、染色と同時に前記繊維を明色化することを得ることが可能であり、それは実際には、元の色より明るい最終着色を得る可能性によって反映される。更に前記繊維を明色化することは、グレーの毛髪の場合に統一的な着色を形成して色を明るくする、即ち天然の着色の毛髪の場合にそれがより可能であるという有利な効果を有する。

【0006】

直接染色によりケラチン繊維を染色することも周知に実施されている。直接染色において従来使用されているこの方法は、ケラチン繊維に対して親和性を有する着色化分子及び着色する分子である直接染料をケラチン繊維に適用する工程、前記染料を前記繊維に作用させる工程、及び次いで前記繊維をすすぐ工程を含む。

【0007】

例えば、ニトロベンゼンタイプ、アントラキノン染料、ニトロピリジン、またはアゾ、キサンテン、アクリジン、アジン、若しくはトリアリールメタンタイプの染料の直接染料を使用することが周知に実施されている。

【0008】

特定の直接染料を酸化剤と組み合わせて、染色時に前記繊維を明色化することを得ることも可能であって良い。例えば特許出願EP 810 851は、アゾまたはアゾメチンタイプの少なくとも一つの第四級化窒素原子を含む直接染料を含む染料組成物を記載しており、それは酸化組成物とともに塩基性pHで即席で混合されても良い。

【0009】

直接染料の使用から生じる着色は、直接染料がケラチン繊維に結合する相互作用と、繊維の表面及び/またはコアからの脱離の性質が、その微弱な染色力、及び微弱な洗浄耐性と発汗耐性に関与しているため、一時的なまたは半永久的な着色である。

【0010】

これらの直接染料は、同一または異なっても良い一つ以上の発色団からなっても良い。いくつかの発色団からなる染料は、例えば文献FR 1 540 423、EP 1 133 975、EP 1 133 976、US 5 708 151、及びWO 02/078596に記載されている。これらの全ての染料は、有彩色、即ち明るい橙色、明るい黄色、明るい赤色等のような閃光豊かな色を得ることを可能にする。

10

20

30

40

50

【0011】

無彩色を得るために、直接染料を混合物として使用する。特に原色、即ち茶色を通過する黒色から自然な金色の範囲の色を得るために、青色または紫色の直接染料と、黄色または橙色の直接染料との混合物を一般的に含む染料組成物が使用される。これらの混合物で遭遇する問題は、各種の染料が、毛髪に対する同じ親和性、または外的な刺激に対する同じ耐性を有さない点であり、これらは初期の着色の損傷を経時に生ずる。例えば数回シャンプーした後、ケラチン纖維に対する染料のそれぞれの親和性の関数として、紫色または黄色に向かう着色の変化が観察される。

【特許文献1】EP 810 851

10

【特許文献2】FR 1 540 423

【特許文献3】EP 1 133 975

【特許文献4】EP 1 133 976

【特許文献5】US 5 708 151

【特許文献6】WO 02/078596

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、存在する直接染料の欠点を解消できる直接染料を提供することである。特に本発明の目的の一つは、経時的に変化する着色の問題を有さない原色を得ることが可能な直接染料を提供することである。本発明の別の目的は、酸化染料と同程度にケラチン纖維を強力に染色可能であり、光に対して前記酸化染料と同程度に安定であり、悪天候、洗浄、及び発汗に耐性であり、同時に纖維の明色化を得ることが可能なように、酸化剤及び還元剤の存在下で十分に安定である直接染料を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

この目的は本発明によって達成され、本発明の一つの主題は、適切な染色媒体中に、リンカーを介して共に結合されたいくつかの発色団からなる混合染料を含む染料組成物であって、これらの発色団の少なくとも二つは異なり、100gの組成物に対して 4.7×10^{-4} molの染料を含む組成物中で、90%の白髪を含む毛髪の塊に対する標準化着色試験において、前記混合染料が L a b 比色系において以下の値をを与えるように、前記発色団が選択される組成物である：

30

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +20] の範囲に属し、b は [0 ; +40] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-27 ; 0] の範囲に属し、b は [0 ; +40] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +9] の範囲に属し、b は [-10 ; 0] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-14 ; 0] の範囲に属し、b は [-21 ; 0] の範囲に属する。

40

【0014】

本発明の主題はまた、この組成物を使用する染色方法である。

【0015】

本発明の別の主題は、特に良好なシャンプー耐性を得るために、ケラチン纖維、特に毛髪のようなヒトのケラチン纖維を染色するための本発明の組成物の使用である。

【0016】

最後に本発明の主題は、前述のような混合染料である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

特に、本発明の組成物は、黒色から自然な金色の範囲の原色のケラチン纖維の着色を得ることを可能にし、それは各種の外的刺激、特にシャンプーに関して耐性である。前記組

50

成物は更に、経時的な色調の変化の問題を避けることが可能である。

【0018】

本発明において規定されるL a b 値の測定は、以下のものを含む参照組成物を使用して実施されなければならない：

【0019】

【表1】

本発明に有用な混合染料	4.7×10^{-4} mol
SEPPIC 社により Oramix-CG110 の名称の下で市販されている緩衝化水性 60 % 溶液としてのアルキル(C8/C10 50/50)ポリグルコシド	10g
ベンジルアルコール	10g
8 のエチレンオキシド単位を含むポリエチレングリコール 400	12g
20.5 % 水性アンモニア	13g
脱鉱物水	qs 100g

10

【0020】

前記参照組成物を、90%の白髪を含む天然の毛髪の塊に室温 (T = 23 ± 3) で適用する。20分のリープオン時間の後、前記塊をすすいで乾燥させる。L a b 値を、CM 2002比色計、光源D65-10° SCIを使用して測定する。

【0021】

L a b 系においては、それぞれ輝度 (L)、色相 (a)、及び彩度 (b) の三種のパラメーターを表す。この系によれば、L の値が高いほど、色は薄くて少ない輝きとなる。逆にL の値が小さいほど、色は濃くて大きい輝きとなる。a 及びb は二つの色軸を示し、a は緑色 / 赤色の色軸を示して、b は青色 / 黄色の色軸を示す。

【0022】

一つの好ましい実施態様によれば、本発明において有用である混合染料のL a b 値は、以下のようなものである：

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +15] の範囲に属し、b は [0 ; +30] の範囲に属し、
 a 0且つ b 0であれば、a は [-20 ; 0] の範囲に属し、b は [0 ; +30] の範囲に属し、
 a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +6] の範囲に属し、b は [-6 ; 0] の範囲に属し、
 a 0且つ b 0であれば、a は [-10 ; 0] の範囲に属し、b は [-15 ; 0] の範囲に属する。

【0023】

好ましくは、下式によって計算される色度 C は20未満である。

【0024】

【数1】

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

40

【0025】

本発明によれば、用語「発色団」は、染料から由来するラジカル、即ち可視光線の範囲 (400から800nmの間) で吸収する分子から由来するラジカルを意味する。

【0026】

本発明の目的のため、前記発色団は、その化学構造が異なる場合に異なると称される。のような発色団は、それらが異なる化学構造を有することを条件に、異なるファミリーまたは同一のファミリーから由来する発色団であっても良い。例えば前記発色団は、アゾ染

50

料のファミリーから選択されても良いが、それらが有するラジカルの化学構造において異なる。

【0027】

本発明において有用である発色団として、以下の染料から由来するラジカルが挙げられる：アクリジン、アクリドン、アントラントロン、アントラピリミジン、アントラキノン、アジン、アゾ、アゾメチニン、ベンズアントロン、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾロン、ベンズインドール、ベンズオキサゾール、ベンゾピラン、ベンゾチアゾール、ベンゾキノン、ビス-アジン、ビス-イソインドリン、カルボキサニリド、クマリン、シアニン（アザカルボシアニン、ジアザカルボシアニン、ジアザヘミシアニン、ヘミシアニン、及びテトラアザカルボシアニン）、ジアジン、ジケトピロロピロール、ジオキサジン、ジフェニルアミン、ジフェニルメタン、ジチアジン、フラバントロン及びフラボンのようなフラボノイド、フルオリンジン、ホルマザン、ヒドラゾン、特にアリールヒドラゾン、ヒドロキシケトン、インドアミン、インドアントロン、インジゴイド及びシュードインジゴイド、インドフェノール、インドアニリン、イソインドリン、イソインドリン、イソインドリノン、イソビオールアントロン、ラクトン、メチニン、ナフトルイミド、ナフトアニリド、ナフトラクタム、ナフトキノン、ニトロ染料、特にニトロ（ヘテロ）芳香族染料、オキサジアゾール、オキサジン、ペリロン、ペリノン、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、フタロシアニン、ポリエン／カロチノイド、ポルフィリン、ピラントロン、ピラゾールアントロン、ピラゾロン、ピリミジノアントロン、ピロニン、キナクリドン、キノリン、キノフタロン、スクアラン、スチルベン、テトラゾリウム、チアジン、チオインジゴ、チオピロニン、トリアリールメタン、キサンテン。

10

20

30

40

50

【0028】

本発明において有用である発色団として、とりわけ以下の染料から由来するラジカルが挙げられる：アクリジン、アクリドン、アントラントロン、アントラキノン、アジン、アゾ、アゾメチニン、ベンズアントロン、ベンゾキノン、ビス-アジン、シアニン（アザカルボシアニン、ジアザカルボシアニン、ジアザヘミシアニン、ヘミシアニン、及びテトラアザカルボシアニン）、ジアジン、ジケトピロロピロール、ジオキサジン、ジフェニルメタン、ジチアジン、フラバントロン及びフラボンのようなフラボノイド、ホルマザン、ヒドラゾン、特にアリールヒドラゾン、インドアミン、インドアントロン、インジゴイド及びシュードインジゴイソ、インドフェノール、インドアニリン、イソビオールアントロン、メチニン、ナフトルイミド、ナフトラクタム、ナフトキノン、ニトロ染料、特にニトロ（ヘテロ）芳香族染料、フェナジン、フェノチアジン、フタロシアニン、ポリエン／カロチノイド、ポルフィリン、ピラゾロン、キナクリドン、キノフタロン、テトラゾリウム、チアジン、チオインジゴ、チオピロニン、トリアリールメタン、キサンテン。

【0029】

本発明によって使用されて良いニトロ発色団として、以下の化合物から由来するラジカルが非制限的な態様で挙げられる：

- 1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン
- 1-アミノ-2-ニトロ-4-（-ヒドロキシエチルアミノ）ベンゼン
- 1-アミノ-2-ニトロ-4-ビス（-ヒドロキシエチル）アミノベンゼン
- 1,4-ビス（-ヒドロキシエチルアミノ）-2-ニトロベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-2-ニトロ-4-ビス（-ヒドロキシエチルアミノ）ベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-2-ニトロ-4-アミノベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-2-ニトロ-4-（エチル）（-ヒドロキシエチル）アミノベンゼン
- 1-アミノ-3-メチル-4- -ヒドロキシエチルアミノ-6-ニトロベンゼン
- 1-アミノ-2-ニトロ-4- -ヒドロキシエチルアミノ-5-クロロベンゼン
- 1,2-ジアミノ-4-ニトロベンゼン
- 1-アミノ-2- -ヒドロキシエチルアミノ-5-ニトロベンゼン

- 1,2-ビス(-ヒドロキシエチルアミノ)-4-ニトロベンゼン
- 1-アミノ-2-[トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]-5-ニトロベンゼン
- 1-ヒドロキシ-2-アミノ-5-ニトロベンゼン
- 1-ヒドロキシ-2-アミノ-4-ニトロベンゼン
- 1-ヒドロキシ-3-ニトロ-4-アミノベンゼン
- 1-ヒドロキシ-2-アミノ-4,6-ジニトロベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-2- -ヒドロキシエチルアミノ-5-ニトロベンゼン
- 1- -メトキシ-2- -ヒドロキシエチルアミノ-5-ニトロベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルオキシ-3-メチルアミノ-4-ニトロベンゼン
- 1- , -ジヒドロキシプロピルオキシ-3-メチルアミノ-4-ニトロベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-4- , -ジヒドロキシプロピルオキシ-2-ニトロベンゼン
- 1- , -ジヒドロキシプロピルアミノ-4-トリフルオロメチル-2-ニトロベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-4-トリフルオロメチル-2-ニトロベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-3-メチル-2-ニトロベンゼン
- 1- -アミノエチルアミノ-5-メトキシ-2-ニトロベンゼン
- 1-ヒドロキシ-2-クロロ-6-エチルアミノ-4-ニトロベンゼン
- 1-ヒドロキシ-2-クロロ-6-アミノ-4-ニトロベンゼン
- 1-ヒドロキシ-6-ビス(-ヒドロキシエチル)アミノ-3-ニトロベンゼン
- 1- -ヒドロキシエチルアミノ-2-ニトロベンゼン
- 1-ヒドロキシ-4- -ヒドロキシエチルアミノ-3-ニトロベンゼン。

【0030】

本発明によって使用されて良いアゾ発色団として、特許出願WO 95/15144、WO-95/01772、及びEP-714 954に記載されたカチオン性アゾ染料から由来するラジカルが挙げられる。

【0031】

アゾ発色団としては、Color Index International 第三版に記載された以下の化合物が挙げられる：

- Disperse Red 17
- Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- Acid Yeloow 23
- Acid Orange 24
- Disperse Black 9.

【0032】

1-(4'-アミノジフェニルアゾ)-2-メチル-4-[ビス(-ヒドロキシエチル)アミノ]ベンゼン、及び4-ヒドロキシ-3-(2-メトキシフェニルアゾ)-1-ナフタレンスルホン酸もまた挙げられる。

【0033】

キノン発色団としては、以下の染料から由来するラジカルが挙げられる。

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13

- Acid Violet 43
 - Disperse Violet 1
 - Disperse Violet 4
 - Disperse Blue 1
 - Disperse Violet 8
 - Disperse Blue 3
 - Disperse Red 11
 - Acid Blue 62
 - Disperse Blue 7
 - Basic Blue 22
 - Disperse Violet 15
 - Basic Blue 99
- 10

及び以下の化合物

- 1-N-メチルモルホリニウムプロピルアミノ-4-ヒドロキシアントラキノン
- 1-アミノプロピルアミノ-4-メチルアミノアントラキノン
- 1-アミノプロピルアミノアントラキノン
- 5-ヒドロキシエチル-1,4-ジアミノアントラキノン
- 2-アミノエチルアミノアントラキノン
- 1,4-ビス(, -ジヒドロキシプロピルアミノ)アントラキノン。

【0034】

20

アジン発色団としては、以下の染料から由来するラジカルが挙げられる：

- Basic Blue 17
- Basic Red 2。

【0035】

本発明によって使用されて良いトリアリールメタン発色団としては、以下の染料から由来するラジカルが挙げられる：

- Basic Green 1
- Acid Blue 9
- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- Acid Violet 49
- Basic Blue 26
- Acid Blue 7。

30

【0036】

本発明によって使用されて良いインドアミン発色団としては、以下の染料から由来するラジカルが挙げられる：

- 2-ヒドロキシエチルアミノ-5-[ビス(-4'-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリノ-1,4-ベンゾキノン；
- 2-ヒドロキシエチルアミノ-5-(2'-メトキシ-4'-アミノ)アニリノ-1,4-ベンゾキノン；
- 3-N(2'-クロロ-4'-ヒドロキシ)フェニルアセチルアミノ-6-メトキシ-1,4-ベンゾキノンイミン；
- 3-N(3'-クロロ-4'-メチルアミノ)フェニルウレイド-6-メチル-1,4-ベンゾキノンイミン；
- 3-「4'-N-(エチルカルバミルメチル)アミノ]フェニルウレイド-6-メチル-1,4-ベンゾキノンイミン。

【0037】

文献US 5 888 252、EP 1 133 975、WO 03/029359、EP 860 636、WO 95/01772、WO 95/15144、及びEP 714 954に記載された発色団も挙げられる。K. Venkataramanによる百科事

50

典 "The Chemistry of synthetic dye", 1952, Academic Press, vol. 1-7、百科事典 "Kirk-Othmer" "Chemical Technology"、章題 "Dyes and Dye Intermediate", 1993, Wiley & Sons、及び百科事典 "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 第七版, Wiley & Sonsの各章に記載されたものも挙げられる。

【0038】

好みしくは前記発色団は、アゾ、キサンテン、ヒドラゾン、特にアリールヒドラゾン、フェノチアジン、アクリジン、シアニン、例えばテトラアザカルボシアニン、アントラキノン、メチン、アゾメチン、ジケトピロロピロール、インジゴ、及びニトロ、特にニトロ(ヘテロ)芳香族、の各発色団から選択される。

【0039】

一つの特定の実施態様によると、前記発色団は、アゾ、ヒドラゾン、特にアリールヒドラゾン、シアニン、例えばテトラアザカルボシアニン、アントラキノン、メチン、アゾメチン、及びニトロ、特にニトロ(ヘテロ)芳香族、の各発色団から選択される。

【0040】

第一の特定の実施態様によれば、前記混合染料は、それ自体正またはゼロの値の a と b を有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値の a と b を有する少なくとも一つの発色団とを含む。

【0041】

第二の特定の実施態様によれば、前記混合染料は、それ自体正またはゼロの値の a と負またはゼロの値の b を有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値の a と正の値の b を有する少なくとも一つの発色団とを含む。

【0042】

第三の特定の実施態様によれば、前記混合染料は、それ自体正またはゼロの値の a と b を有する少なくとも一つの発色団と、それ自体正またはゼロの値の a と負の値の b を有する少なくとも一つの発色団とを含む。

【0043】

第四の特定の実施態様によれば、前記混合染料は、それ自体正またはゼロの値の a と b を有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値の a と正の値の b を有する少なくとも一つの発色団とを含む。

【0044】

第五の特定の実施態様によれば、前記混合染料は、それ自体正またはゼロの値の a と負またはゼロの値の b を有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値の a と b を有する少なくとも一つの発色団とを含む。

【0045】

第六の特定の実施態様によれば、前記混合染料は、それ自体負またはゼロの値の a と b を有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値の a と正の値の b を有する少なくとも一つの発色団とを含む。

【0046】

本発明によれば、前記混合染料は好みしくは、2から4の異なる発色団、好みしくは2または3の異なる発色団を含む。

【0047】

好みしくは、本発明の混合染料は、下式に対応する：

染料1-L-染料2

[式中、Lはカチオン性または非カチオン性リンカーであり、染料1及び染料2は異なる発色団である]。

【0048】

本発明の一つの特定の実施態様によれば、前記混合染料はカチオン性染料である。本発明の文脈では、用語「カチオン性混合染料」は、カチオン電荷が発色団及び/またはリンカーの構成部分を形成して良い染料を意味し、または別法として、カチオン電荷が発色団及び/またはリンカーの置換基を介して存在する染料を意味する。

10

20

30

40

50

【0049】

一つの特定の実施態様によれば、前記混合染料は、少なくとも一つのカチオン性発色団、好ましくは少なくとも二つのカチオン性発色団を含み、前記カチオン電化は、前記発色団の構成部分を形成し、または置換基によって担持され、前記リンカーはカチオン性であることができる。

【0050】

別の特定の実施態様によれば、前記混合染料は少なくともジカチオン性であり、カチオン性フィラーが前記発色団及び/またはリンカーによって担持される。この実施態様の変形例によれば、前記発色団の少なくとも二つはカチオン性発色団であり、リンカーはカチオン性であることができる。

10

【0051】

前記カチオン性発色団(類)は、一般的に直接または置換基として第四級窒素原子を含む発色団である。

【0052】

これらのカチオン性発色団は、例えば直接または置換基として、アルキルアンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、キノリニウム、アクリジニウム、ベンゾイミダゾリウム、ベンゾピストリアゾリウム、ベンゾピラゾリウム(またはインダゾリウム)、ベンゾピリダジニウム、ベンゾキノリウム、ベンゾチアゾリウム、ベンゾトリアゾリウム、ベンゾキサゾリウム、ビ-ピリジニウム、ビス-テトラゾリウム、ジヒドロチアゾリウム、イミダゾピリジニウム、インドリウム、イソキノリニウム、ナフトイミダゾリウム、ナフトキサゾリウム、ナフトピラゾリウム、オキサシアゾリウム、オキサゾリウム、オキサゾロピリジニウム、フェナジニウム、フェノキサゾリウム、ピラジニウム、ピラゾリウム、ピラゾイルトリアゾリウム、ピリジノイミダゾリウム、キノリウム、テトラゾリウム、チアジアゾリウム、チアゾリウム、チアゾロピリジニウム、チアゾイルイミダゾリウム、チオピリリウム、トリアゾリウム、またはキサンチリウムラジカルを含む発色団である。

20

【0053】

好ましくはこれらの発色団は、直接または置換基として、アルキルアンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、アクリジニウム、ベンゾイミダゾリウム、ベンゾピラゾリウム(またはインドアゾリウム)、ベンゾピリダジニウム、ビ-ピリジニウム、ビス-テトラゾリウム、イミダゾピリジニウム、インドリウム、ナフトイミダゾリウム、ナフトピラゾリウム、フェナジニウム、ピラジニウム、ピラゾリウム、ピリジノイミダゾリウム、またはキサンチリウムラジカルを含む。

30

【0054】

本発明において有用であるカチオン性発色団の例は上述されている。他の例は、特許出願WO 95/01772、WO 95/15144、EP 714 954、EP 318 294、及びWO 03/029359に記載されている。

【0055】

一つの変形例に拠れば、前記混合染料は、カチオン性アゾ発色団を含む。そのような発色団は、例えばEP 0 850 636、FR 2 788 433、EP 920 856、WO 99/48465、FR 2 757 385、EP 850 637、EP 918 053、WO 97/44004、FR 2 570 946、FR 2 285 851、DE 2 538 363、FR 2 189 006、FR 1 560 664、FR 1 540 423、FR 1 567 219、FR 1 516 943、FR 1 221 122、DE 4 220 388、DE 4 137 005、WO 01/66646、US 5 708 151、WO 95/01772、WO 95/15144、GB 1 195 386、US 3 524 842、US 5 879 413、EP 1 062 940、EP 1 133 976、GB 738 585、DE 2 527 638、FR 2 275 462、GB 1974-27645、Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52、Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5、Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202、Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14、Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1988), 45(1), 209-211、Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83、Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7、Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3、Khim. Tekhol. (1979), 22(5), 548-53、Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8、MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7、Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4)

40

50

, 233-4, Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14, Dyes Pigm. (1992), 19(1), 67-79, Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72に記載されている。

【0056】

本発明の文脈では、用語「リンカー」は、前記混合染料から発色団を隔離するための原子または原子群を意味する。リンカーの原子は、前記混合染料が有している発色団の吸収最大の波長のスケール上の位置が、別個に採取される、即ちリンカーを介してともに結合していない、発色団のそれぞれの吸収最大に対して30ナノメーターより大きい、とりわけ15nm以下、好ましくは10nm以下によって変更されるべきではない。前記リンカーは、カチオン性または非カチオン性であって良い。

【0057】

一つの変形例によれば、前記リンカーは、前記発色団のそれぞれの電気的非局在化を停止するように、前記発色団のそれぞれを隔離する原子または原子群である。

【0058】

前記リンカーは例えば、C₁ - C₂₀、好ましくはC₁ - C₁₄、より好ましくはC₁ - C₆の、直鎖状、分枝状、または環状の、任意に置換された炭化水素ベースの鎖であって、前記鎖の炭素原子の一つ以上は、硫黄、窒素、または酸素のような少なくとも一つのヘテロ原子で、及び/またはカルボニル基のようなヘテロ原子を含む少なくとも一つの基で置換されても良く、前記炭化水素ベースの鎖は、不飽和であるか、少なくとも一つの任意に置換されたアルケニル基；任意に置換されたアリーレン基；任意に置換された二価テレフタルアミド基；任意に置換された二価複素環基、たとえば二価トリアジン基、または-NH-CO-基を含んでも良い。

【0059】

炭化水素ベースの鎖も、アルキル基（アルキレン基）も、例えば少なくとも一つのヒドロキシル基、特にC₁-C₆のアルコキシ基、C₁-C₆の(ポリ)ヒドロキシアルコキシ基、アミノ基、一つ以上の同一または異なるC₁-C₆アルキル基を含み、任意に少なくとも一つのヒドロキシル基、少なくとも一つのハロゲン等を有するアルキルアミノ基で置換されても良い。

【0060】

リンカーの例としては、上述のもので任意に置換され、硫黄、窒素、または酸素のようなヘテロ原子、及び/またはカルボニル基のようなヘテロ原子を含む基で任意に中断され、とりわけ1から14の炭素原子、好ましくは1から6の炭素原子を含むアルキレン基(C_nH_{2n})、例えばメチレン、エチレン、プロピレン等；任意に置換された(ヘテロ)アリーレン基、例えば任意に置換されたフェニレンまたはナフチレン、フェナントリレン、トリアジニル、ビリミジニル、ビリジル、ビリダジニル、またはキノキサリニル；アルキル-アリール-アルキル基、またはアルキル-ヘテロアリール-アルキル基であって前記基のアルキル部分はとりわけ1から6の炭素原子を含むものが挙げられる。

【0061】

前述の(ヘテロ)アリーレン基は、一つ以上の以下の基で置換されても良い：C₁-C₆アルキル；C₁-C₆アルコキシ；C₂-C₆(ポリ)ヒドロキシアルコキシ；アミノ；一つ以上の同一または異なるC₁-C₆アルキル基で置換され、任意に少なくとも一つのヒドロキシル基を有し、及び/または一つ以上のC₁-C₆アルキル、C₁-C₆アルコキシ、C₂-C₆(ポリ)ヒドロキシアルコキシ、またはアミノ基で任意に置換されたC₆アリール基で置換されたアミノ、または少なくとも一つのヒドロキシル基を任意に有する一つ以上の同一または異なるC₁-C₆アルキル基で置換されたアミノ；トリフルオロメチル；シアノ；特にC₁-C₆のアルキルアミド；RがC₁-C₆アルキル基を表すRCOO-。

【0062】

とりわけ以下の例が挙げられる：

【0063】

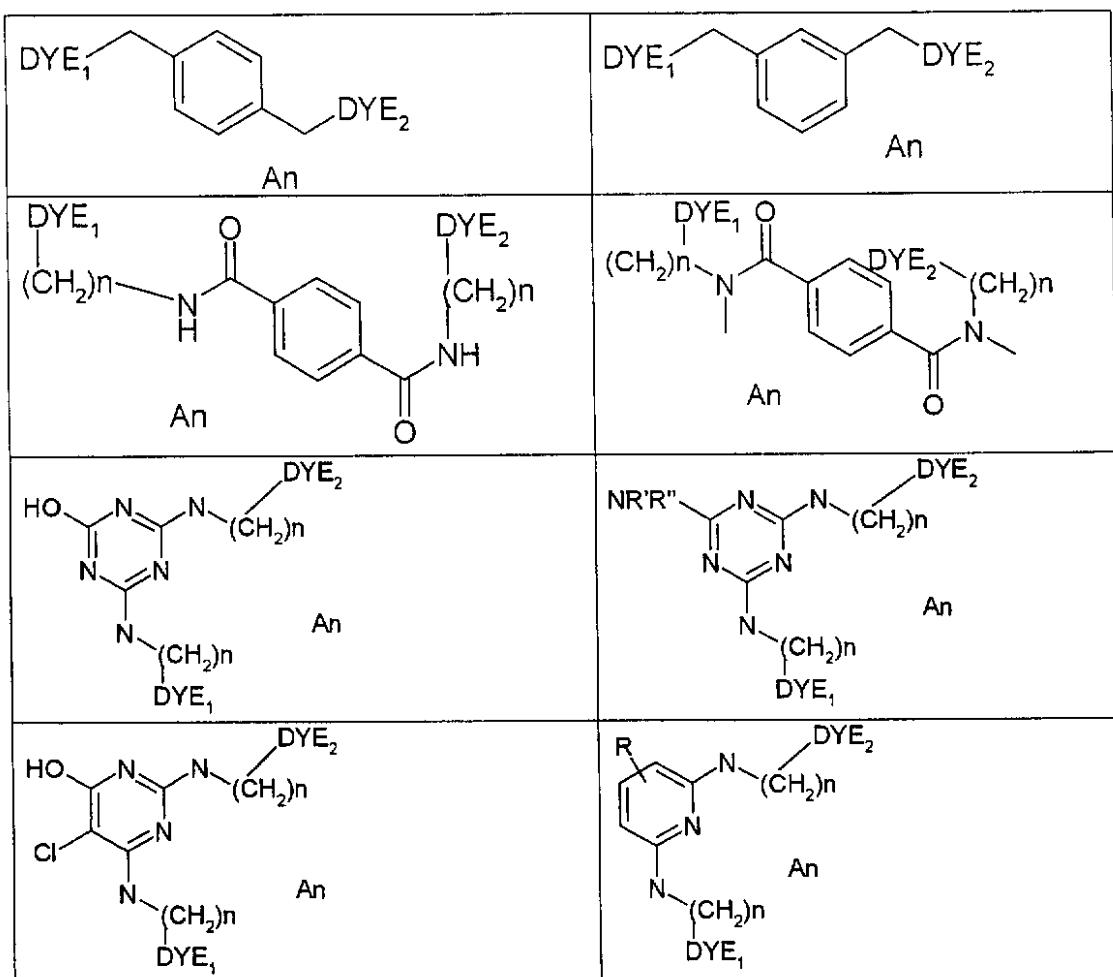
10

20

30

40

【表2】



【0064】

[式中、RはH、CF₃、CO₂Me、CO₂Et、CN、またはCONH₂であって良好く、R'は水素原子、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換されたC₁-C₈アルキル基、C₁-C₂アルコキシ、C₂-C₄(ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、C₁-C₂(ジ)アルキルアミノ、または任意に置換されたアリール基を表し、R''は水素原子、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換されたC₁-C₄アルキル基、C₁-C₂アルコキシ、C₂-C₄(ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、C₁-C₂(ジ)アルキルアミノ、または任意に置換されたアリール基を表し、nは0より大きく、とりわけ1から10の間であり、好ましくは1から5の間であり；前記化合物の電気的中性は、一つ以上の化粧品的に許容可能なアニオンAnによって確保される]。]

【0065】

リンカーとしては、WO 03/029359に記載されたトリアジン、US 5 708 151に記載されたアルキレン、及びUS 5 708 151に記載されたアルキル-アリール-アルキルが挙げられる。

【0066】

本発明の目的のため、染料1/染料2を結合する主鎖中のいずれかのアルキレン基は、リンカーであると考慮されることに注意すべきである。

【0067】

Anは、例えばハライド、例えばクロリド、ブロミド、フルオリド、またはイオジド；ヒドロキシドスルファート；水素スルファート；(C₁-C₆)アルキルスルファート、例えばメチルスルファートまたはエチルスルファート；ホスファート；カルボナート；水素カルボナート；パークロラート；アセタート；タートラート；シトラート；オキサラート；(C₁-C₆)アルキルスルホナート、例えばメタンスルホナート；C₁-C₄アルキ

10

20

30

40

50

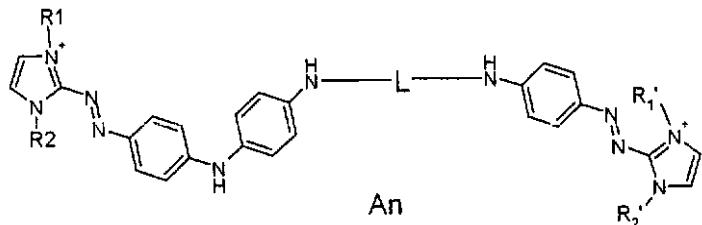
ル基で任意に置換されたアリールスルホナート、例えば4-トリルスルホナートから選択された有機または無機アニオンである。

【0068】

例として、前記混合染料は下式によって表されてよい：

【0069】

【化1】



10

【0070】

[式中、Lは前述のリンカーであり、R₁及びR_{1'}は、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換された好ましくはC₁-C₆のアルキル基、C₁-C₂アルコキシ、C₂-C₄(ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、C₁-C₂(ジ)アルキルアミノ、または任意に置換されたアリール基から独立に選択され、R₂及びR_{2'}は、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換されたC₁-C₆アルキル基、C₁-C₂アルコキシ、C₂-C₄(ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、またはC₁-C₂(ジ)アルキルアミノ基；任意に置換されたフェニル基から独立に選択され、Anは、上述のような一つ以上の同一または異なる、一価または多価のアニオンを表す]。

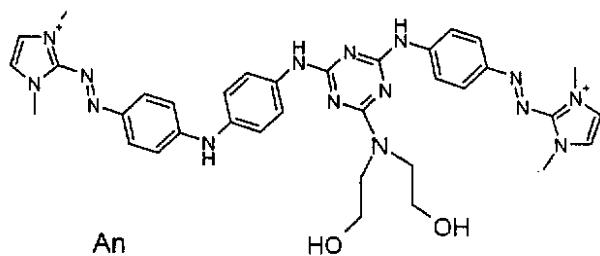
20

【0071】

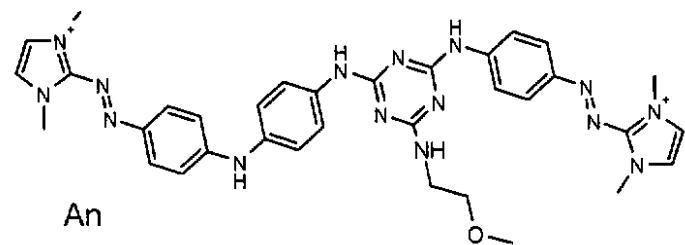
この式に対応する染料の例として、以下のものが挙げられる：

【0072】

【化2】



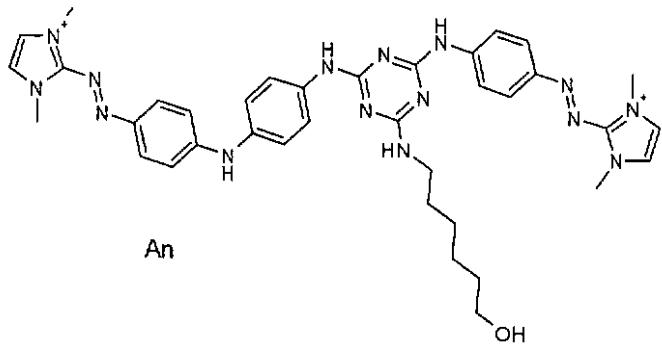
30



40

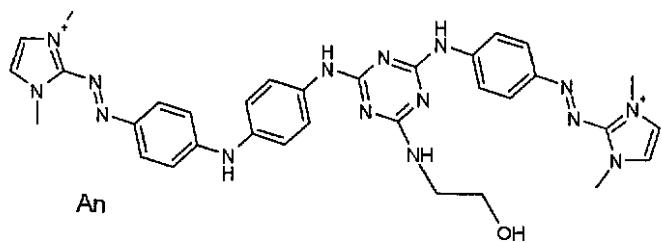
【0073】

【化3】



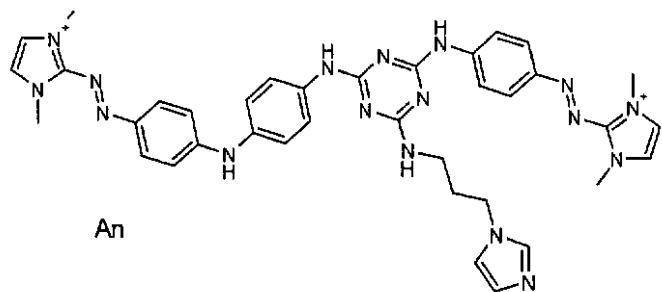
An

10



An

20



An

【0074】

本発明の組成物は一般的に、前記組成物の総重量に対して0.001%から20%の間の量の混合染料を含む。好ましくはこの量は、前記組成物の総重量に対して0.005%から10%の間、より好ましくは0.01%から5%の間である。

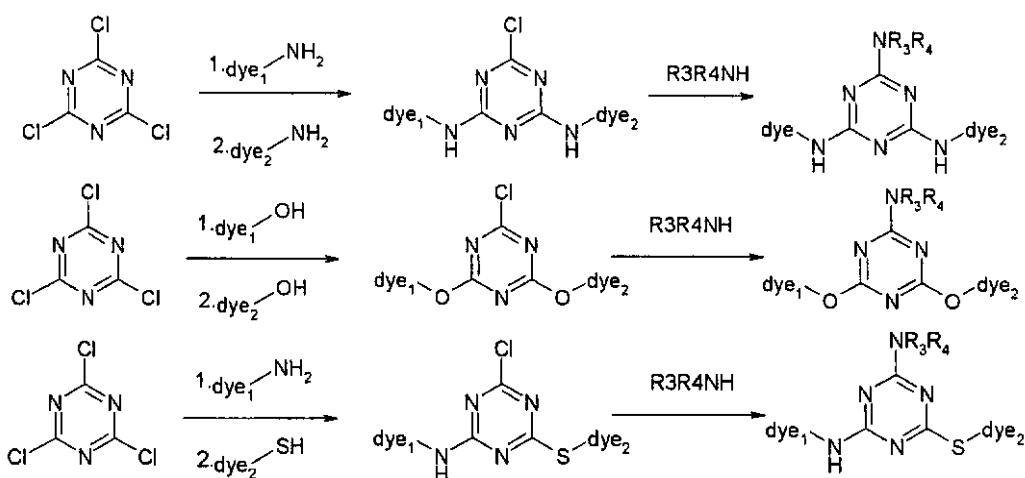
30

【0075】

本発明の染料は、選択されたリンカーと反応可能な感應化発色団で開始して、それ自体既知の化学反応により調製されて良い。例えば、前記リンカーがトリアジン基である場合、前記発色団は、反応性アミノ、OH、またはSH基を含むべきであり、その合成は、以下のスキームによって実施されて良い：

【0076】

【化4】



10

20

30

40

【0077】

第一の工程によれば、第一の発色団を、例えば塩化シアヌルといったリンカーを形成するまたは形成可能な化合物と混合する。この反応が完成したら、第二の発色団を反応媒体に添加する。この連続工程を複数回繰り返し、リンカーを形成するまたは形成可能な化合物に反応基を存在させて良い。

【0078】

混合染料：染料1-L-染料2の調製のため、染料1に対するリンカーのモル比は、一般的に10:1から0.5:1の間、好ましくは1:1に等しい。この割合は、一つより多いリンカーまたは複数の発色団が使用される場合変更されて良い。

【0079】

反応温度は、一般的に-10から+130の間、好ましくは-5から100の間である。反応時間は、存在する分子種の反応性、及び反応温度に依存する。反応時間は、一般的に10分から8時間の間、好ましくは30分から4時間の間である。

【0080】

反応のpHは、一般的に3から10の間、好ましくは4から8の間である。

【0081】

前記反応は、単独でまたは混合物として、水及び/または有機溶媒において実施されて良い。いくつかの文献が、二つの同一の発色団の間の化学的組み合わせのための反応を記載している。例として、文献ISBN 0901956759、WO 02/78596、DE 198 45 640、WO 03/0293、及びUS 5 708 151が挙げられる。

【0082】

更に、前記反応、または染料であってもなくても良い二つの異なる化合物とリンカーとの反応は、文献、例えばWO 03/029359、DE 3 335 956、WO 03/30909、WO 03/18021、Journal of Medicinal Chemistry 43(9), 2000, 1892-97; Chemiker Zeitung 117(7-8), 1987, 241-5に記載されている。

【0083】

本発明に係る染料組成物は、ケラチン繊維の染色の分野で通常使用される一つ以上の直接染料を含んでも良い。この点で、特にニトロベンゼン染料、アゾ直接染料、及びメチン直接染料が挙げられる。これらの直接染料は、非イオン性、アニオン性、またはカチオン性の性質を有して良い。好ましくはこれらの更なる直接染料は、カチオン性の性質を有する。

【0084】

本発明の染料組成物は、ケラチン繊維の染色の分野で通常使用される、一つ以上の酸化ベース及び/または一つ以上のカップラーを含んでも良い。

【0085】

酸化ベースとしては、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

50

、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、及び複素環ベース、並びにそれらの付加塩が挙げられる。

【0086】

カップラーとしては、特にメタ-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、ナフタレンベースのカップラー、及び複素環カップラー、並びにそれらの付加塩が挙げられる。

【0087】

本発明の組成物では、前記カップラー(類)は、染料組成物の総重量に対して、一般的に約0.001から10重量%、好ましくは約0.005から6重量%の量でそれぞれ存在する。

【0088】

本発明の組成物中に存在する酸化ベース(類)は、染料組成物の総重量に対して、一般的に約0.001から10重量%、好ましくは0.005から6重量%の間の量でそれぞれ存在する。

【0089】

一般的に、本発明の文脈で使用されて良い酸化ベース及びカップラーの付加塩は、特に塩酸塩、臭酸塩、硫酸塩、アルキル硫酸塩、例えばメチルまたはエチル硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシリ酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、リン酸塩、及び酢酸塩のような酸との付加塩、並びに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アミン、またはアルキルアミンのような塩基との付加塩から選択される。

【0090】

染料支持体としても既知である、染色に適した媒体は、水中に十分可溶性ではない化合物を溶解するために、水、または水と少なくとも一つの有機溶媒との混合物から一般的になる化粧品媒体である。有機溶媒として、例えばC₁ - C₄低級アルカノール、例えばエタノール及びイソプロパノール；ポリオール及びポリオールエーテル、例えば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及びモノメチルエーテル、並びに芳香族アルコール、例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノール、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0091】

前記溶媒は好ましくは、染料組成物の総重量に対して、好ましくは約1から40重量%、更に好ましくは約5から30重量%の割合で存在する。

【0092】

本発明に係る染料組成物はまた、毛髪の染色のための組成物で通常使用される各種のアジュバント、例えばアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性または両イオン性界面活性剤、またはそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性または両イオン性ポリマー、またはそれらの混合物、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、及び両性会合ポリマー状増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、実装化剤、例えば揮発性または変性であってもなくとも良いシリコーン、皮膜形成剤、セラミド、防腐剤、及び不透明化剤を含むことができる。

【0093】

前述のアジュバントは、組成物の重量に対して0.01から20重量%の間のそれらのそれぞれの量で存在する。

【0094】

言うまでもなく、当業者は、このまたはこれらの任意の更なる化合物を選択するのに注意を払い、本発明に係る酸化染料組成物に固有に関連する有利な特性が、考慮される添加によって負に影響されない、または実質的に負に影響されないようにするであろう。

【0095】

本発明に係る染料組成物のpHは、一般的に約3から12の間、好ましくは約5から11の間である。ケラチン繊維の染色で通常使用される酸性化剤または塩基性化剤を使用して、または別法として標準的なバッファー系を使用して、pHを所望の値に調節しても良い。

【0096】

10

20

30

40

50

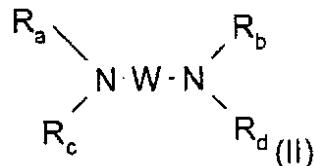
酸性化剤としては、例えば無機または有機酸、例えば塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸、及び乳酸、並びにスルホン酸が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

塩基性化剤として、例えば水性アンモニア、カルボン酸アルカリ、アルカノールアミン、例えはモノ-、ジ-、及びトリエタノールアミン、及びそれらの誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び下式（II）の化合物が挙げられる：

(0 0 9 8)

【化 5】



(0 0 9 9)

[式中、Wは、置換されていない、またはヒドロキシリル基またはC₁-C₄アルキル基で置換されたプロピレン基であり；R_a、R_b、R_c、及びR_dは、同一でも異なっても良く、水素原子、C₁-C₄アルキル基、またはC₁-C₄ヒドロキシリルアルキル基を表す]

【 0 1 0 0 】

本発明に係る染料組成物は、各種の形態、例えば液体、クリーム、またはゲルの形態、あるいはケラチン纖維、特にヒトの毛髪を染色するのに適したいずれかの他の形態で存在してよい。

[0 1 0 1]

本発明の方法は、上述のような本発明に係る組成物を前記纖維に適用する方法である。一つの特定の実施態様によれば、本発明の組成物を、所望の明色化を得るのに十分な時間で、酸化剤の存在下でケラチン纖維に適用する。酸化剤は、使用時に本発明の組成物に添加しても良く、またはそれを含む酸化組成物とともに開始して、本発明の組成物と同時にまたは連続して適用するように整えても良い。

[0 1 0 2]

一つの特定の実施態様によれば、本発明に係る組成物は、好ましくは使用時に、染色に適した媒体中に少なくとも一つの酸化剤を含む組成物と混合され、この酸化剤は所望の明色化を得るのに十分な量で存在する。次いで得られた混合物をケラチン繊維に適用する。約3から50分、好ましくは5から30分の作用時間の後、ケラチン繊維をすすぎ、シャンプーで洗浄し、再びすすぎ、次いで乾燥させる。

(0 1 0 3)

ケラチン繊維の酸化染色のために通常使用される酸化剤は、例えば過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属プロマート、パーボラート及びパーフルファートのような過塩、過酸、及びオキシダーゼ酵素、特にパーオキシダーゼ、2-電子オキシドレダクターゼ、例えばウリカーゼ、及び4-電子オキシドレダクターゼ、例えばラッカーゼである。過酸化水素が特に好みしい。

[0 1 0 4]

酸化組成物は更に、上述のような毛髪の染色のための組成物で通常使用される各種のアジュバントを含んで良い。

[0 1 0 5]

酸化剤を含む酸化組成物の pH は、染料組成物との混合の後、ケラチン纖維に適用される生成組成物の pH が、好ましくは約3から12の間、より好ましくは5から11の間の範囲となるように選択される。前述のようなケラチン纖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り、pHを所望の値に調節しても良い。

[0 1 0 6]

ケラチン繊維に最後に適用される使用直前の組成物は、各種の形態、例えば液体、クリー

ーム、またはゲルの形態、あるいはケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適したいずれかの他の形態で存在しても良い。

【0107】

本発明の別の主題は、第一の区画が本発明の前述の染料組成物を含み、第二の区画が酸化剤を含む、多区画染色装置または「キット」である。この装置は、本出願人の名の下に特許FR-2 586 913に記載された装置のような、毛髪に所望の混合物を適用するために手段に実装されて良い。

【0108】

以下の実施例は、本発明を説明するものであるが、本発明の範囲を制限するものではない。

10

【実施例】

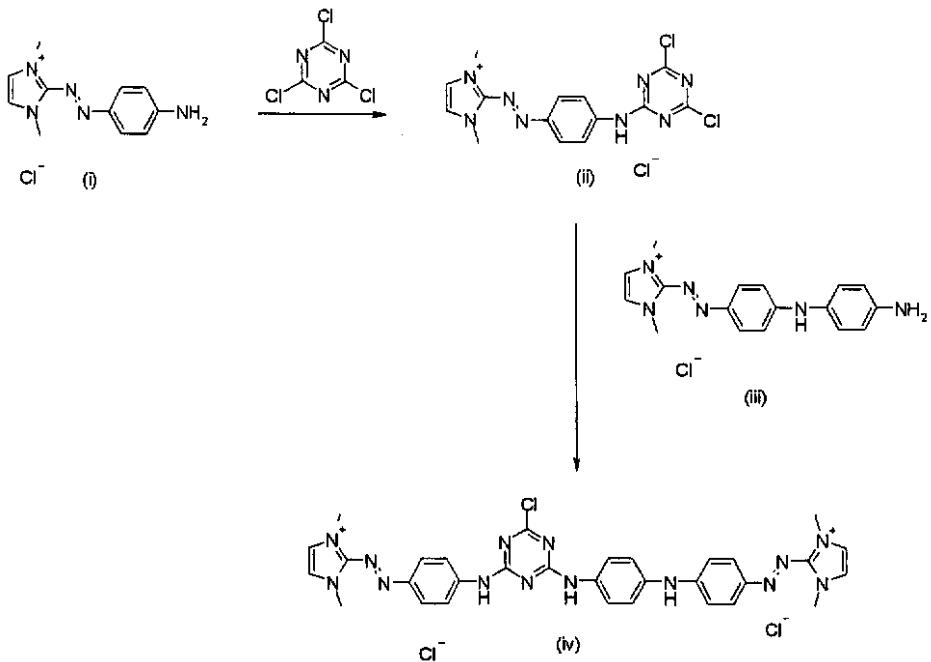
【0109】

合成例

工程1：

【0110】

【化6】



【0111】

50mlのアセトン中の2.4gの塩化シアヌルを、室温で攪拌しながら500mlの三口フラスコに添加する。反応媒体は透明である。50mlと100mlの各割合の水と氷とからなる混合物を添加し、反応媒体をアイスバスで0℃に配置する。

【0112】

数秒間攪拌した後、白色の懸濁物を得る。pHは2.8である。滴定漏斗を使用して、100mlの水中に溶解した3.2gの(i)を含む溶液を、飽和K₂CO₃溶液により4から6の間で反応媒体をpHを維持するように注意しながら添加し、5℃未満の温度で反応媒体を維持する。

30

【0113】

この添加の後、飽和K₂CO₃溶液の添加により、pHを4.8に安定化する。次いで混合物を室温に戻させる。HPLC(相対純度：94%)及びコントロールマス(m/z: 363-365-367)は、反応産物(ii)の実質的に排他的な形成を示す。

【0114】

次いで、50mlのH₂O/EtOH混合物(1/1)に事前に溶解した3.42gの(iii)からなる溶液を、4から6の間のpHを維持するように注意しながら、前記反応媒体に添加する。添加の後、

40

50

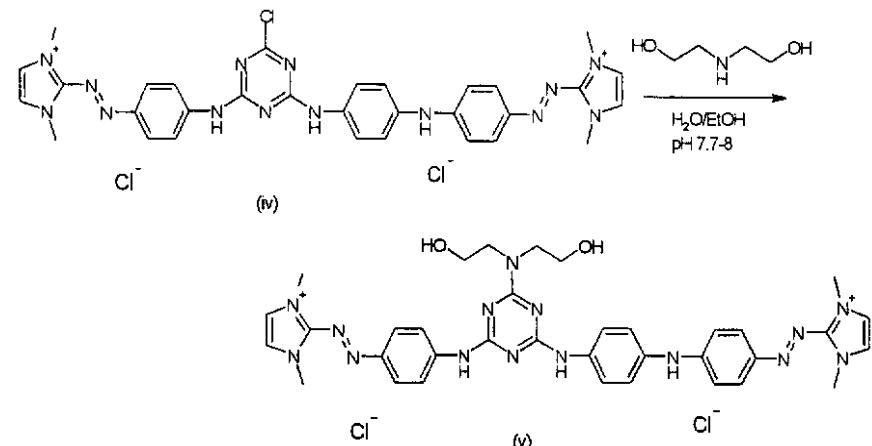
pHを15分間4.9-5に維持する。次いで反応媒体を2.5時間44℃で加熱する。反応媒体を室温に戻し、次いでイソプロパノールとアセトンからなる1リットルの溶液を含む円錐フラスコに注ぐ。沈降物が出現する。この沈降物を濾過し、デシケーターで乾燥し、次いで分析する。6.08g(収率=86%)の褐色のパウダー(産物(iv))が、98%に等しい純度で得られる(相対純度、HPLC)。

(0 1 1 5)

工程 2

【 0 1 1 6 】

【化7】



〔 0 1 1 7 〕

300mlの水中に溶解した9gの(iv)を、1Nの水酸化ナトリウム溶液を含む更なる漏斗、pHプローブ、及びコンデンサーを備えた三口フラスコに配置する。次いで反応媒体を85に加熱し(オイルバス温度: 96)、水酸化ナトリウム溶液を使用して7.7から8の間にpHを調節する。次いで20mlの水に希釈したアミン(3ml)を、pHをモニターすることに注意して(pH < 8)、で非常にゆっくりと添加する。添加が終了したら直ぐに、反応媒体を92 に供し(オイルバス温度: 118)、7.7から8の間の値にpHが安定化するまで攪拌する。

【 0 1 1 8 】

一時間の反応後、反応媒体を冷却し、次いで1リットルのアセトンを含む円錐フラスコに注ぐ。産物は沈降する。それを濾過し、デシケーターで乾燥し、次いで分析する。7.1gの褐色のパウダー（化合物v）が得られる（収率 = 82%、HPLC純度：92%）。

(0 1 1 9)

【数2】

Mass (ESI +): $m/z = 352$

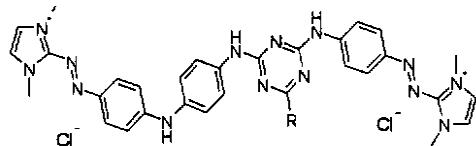
NMR (^1H , 400 MHz, MeOD) : 3.86-3.87 ppm (broad s, 4H),
 4.05 ppm (s, 6H), 4.12 ppm (s, 6H),
 4.88 ppm (broad s, 4H), 7.10-7.12 ppm
 (d, 2H), 7.28-7.26 ppm (d, 2H), 7.55
 ppm (s, 2H), 7.69 ppm (s, 2H), 7.77-
 7.79 ppm (d, 2H), 7.97-7.95 ppm (d,
 2H), 8.09-8.04 ppm (m, 4H).

【0120】

以下に示された試薬を使用して、工程2の実施により、以下の化合物が合成された。

【0121】

【化8】



【0122】

10

【表3】

Rの構造	使用試薬	マス (ESI +) m/z	HPLC 純度 (%)	収率 (%)
<chem>CCN</chem>	<chem>CCN</chem>	329	95	48
<chem>COCCN</chem>	<chem>COCCN</chem>	337	97	73
<chem>COCCCCN</chem>	<chem>COCCCCN</chem>	358	97	61
<chem>CN1C=CC=C1CCCCN</chem>	<chem>CN1C=CC=C1CCCCN</chem>	362	97	82
<chem>COCCN</chem>	<chem>COCCN</chem>	330	98	94
<chem>CN1CCCCN1</chem>	<chem>CN1CCCCN1</chem>	349	98	71

20

【表4】

<chem>CN1CCCCO1</chem>	<chem>CN1CCCCO1</chem>	342	95	56
<chem>CCCCCCCCN</chem>	<chem>CCCCCCCCN</chem>	371	74	66

30

【0123】

染色例

本発明の実施例

以下の染料組成物を調製した：

【0124】

【表5】

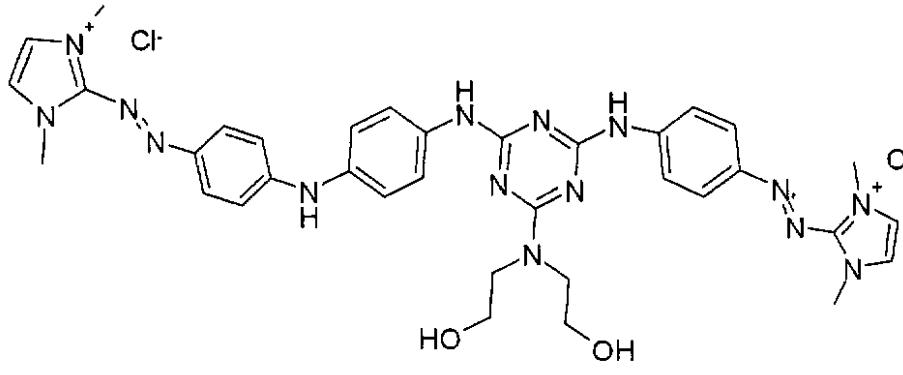
SEPPIC社により Oramix-CG110の名称の下で市販されている緩衝化水性60%溶液としてのアルキル(50/50 C8/C10)ポリグルコシド	10g
ベンジルアルコール	10g
8のエチレンオキシド単位を含むポリエチレングリコール400	12g
カチオン性混合染料(1)	4.7×10^{-4} mol
20.5%水性アンモニア	13g
脱鉱物水	qs 100g

40

50

【 0 1 2 5 】

【化 9】



10

【 0 1 2 6 】

使用時に、前記組成物を40V(重量/重量)の水性過酸化水素溶液と混合する。次いで前記混合物を、90%の白髪を含む天然のグレー(NG)または永久的にウェーブしたグレー(PG)の毛髪の塊に適用する。塊でのリープイン時間は、室温で20分である。次いで前記塊をシャンプーする。

〔 0 1 2 7 〕

乾燥後、着色の取り込みを、視覚的に、及び L^* a^* b^* (CM 2002比色計、光源D65-1 200° SCI) を測定することによって評価する。

[0 1 2 8]

感度は、式によって、各塊のタイプについて測定された $L\ a\ b$ 値から、天然の塊 (NG) と永久的にウェーブした塊 (PG) の着色のレベルの差異によって評価する。

【 0 1 2 9 】

【数3】

$$\Delta E_{ng/pg} = \sqrt{(L_{pg}^* - L_{ng}^*)^2 + (a_{pg}^* - a_{ng}^*)^2 + (b_{pg}^* - b_{ng}^*)^2}$$

【 0 1 3 0 】

色度 C を、下式から計算する：

【 0 1 3 1 】

【数4】

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

【 0 1 3 2 】

得られた結果を以下の表 1 に集約する。

【 0 1 3 3 】

次いで着色した塊を12回シャンプーし、二つのシャンプーの洗浄の間で中間に乾燥を行なう。12回のシャンプーでの洗浄の後の色を、視覚的、及び比色測定によって、乾いた塊の初期の色と比較する。12回のシャンプーでの洗浄の前後での各塊のタイプで測定された L a b 値を使用して、前記 E についての式によって、乾いた天然の毛髪と乾いた永久的にウェーブした毛髪についてシャンプー耐性を測定する。

[0 1 3 4]

比色測定の結果は以下の表 1 に集約される。

〔 0 1 3 5 〕

40

10

【表6】

	L*	a*	b*	c*	シャンプー耐性
乾いた天然の(NG)毛髪	27.7	5.6	-0.9	5.6	-
乾いたパーマネントウェーブの(PG)毛髪	24.15	4.9	-0.5	4.9	-
12回のシャンプー後の乾いた天然の(NG)毛髪	28.2	5.5	-1.65	5.7	0.9
12回のシャンプー後の乾いたパーマネントウェーブの(PG)毛髪	22.2	4.3	-1.8	4.7	2.1

10

【0136】

表1に示された結果は、得られた着色が強力であり彩色ではない（紫色-黒色）ことを示す。それらは更に、天然の毛髪と永久的なウェーブの毛髪の両者に対して良好なシャンプー耐性を示す。更に色の変化は観察されない。

【0137】

比較例

以下の染料組成物を調製した：

【0138】

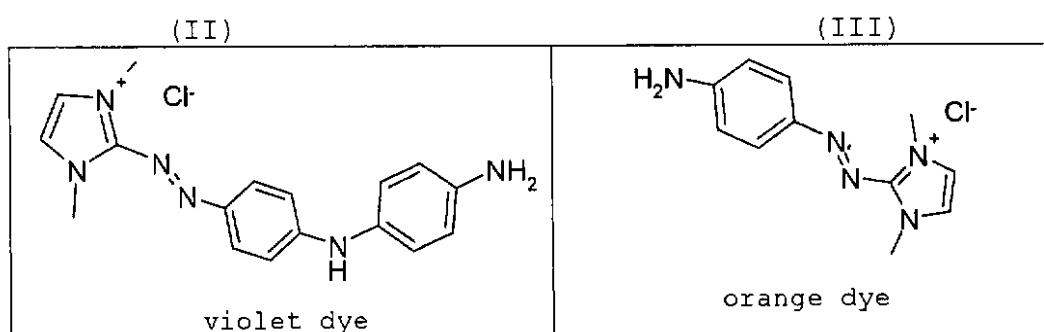
【表7】

緩衝化水性 60% 溶液としてのアルキル(50/50 C8/C10)ポリグルコシド	10g
ベンジルアルコール	10g
8のエチレンオキシド単位を含むポリエチレングリコール400	12g
紫色染料 (II)	4.7×10^{-4} mol
橙色染料 (III)	4.7×10^{-4} mol
20.5% 水性アンモニア	13g
脱鉱物水	qs 100g

20

【0139】

【化10】



40

【0140】

橙色の染料は、Basic Orange 31の名称で市販されている。紫色の染料は、US 5 708 151に記載された方法によって合成する。

【0141】

使用時に、前記組成物を40V(重量/重量)の水性過酸化水素溶液と混合する。次いで前記混合物を、90%の白髪を含む天然のグレー(NG)または永久的にウェーブしたグレー(PG)の毛髪の塊に適用する。塊でのリープイン時間は、室温で20分である。次いで前記塊をシャンプーする。

【0142】

50

乾燥後、着色の取り込みを、視覚的に、及び L a b 比色測定 (CM 2002比色計、光源D65-10° SCI) によって評価する。

【0143】

次いで染色した塊を12回シャンプーし、二つのシャンプーの洗浄の間で中間に乾燥を行なう。12回のシャンプーでの洗浄の後の色を、視覚的、及び比色測定によって、乾いた塊

【0144】

感度とシャンプー耐性を、以前に記載された方法によって測定する。得られた結果が以下の表2に集約されている

【0145】

【表8】

10

	L*	a*	b*	c*	シャンプー耐性
乾いた天然の(NG)毛髪	19.4	6.4	-0.4	6.4	
乾いたパーマネントウェーブの(PG)毛髪	17.4	1.85	-0.15	1.9	
12回のシャンプー後の乾いた天然の(NG)毛髪	20.6	9.0	-3.2	9.6	4.1
12回のシャンプー後の乾いたパーマネントウェーブの(PG)毛髪	18.7	8.0	-7.3	10.85	9.5

【0146】

20

紫色と橙色の染料の混合物から由来する着色の結果は、得られた色があまり彩色ではないが、乾かす毛髪の性質の関数として変化することを示す。特に、a の値を比較することにより、天然の毛髪で得られた色は赤色である一方、永久的にウェーブされた毛髪では黒色である。更に、紫色に向かう着色の変化が、天然の毛髪と永久的にウェーブされた毛髪の両者で観察される。

【0147】

表1と表2の結果を比較すると、本発明は、色の変化なく、乾いた毛髪の性質とは無関係に均一な着色を得ることができ、それは良好なシャンプー耐性を示すことが可能であることが示される。

【手続補正書】

【提出日】平成18年2月16日(2006.2.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

適切な染色媒体中に、リンカーを介して共に結合されたいいくつかの発色団からなる混合染料を含む染料組成物であって、これらの発色団の少なくとも二つは異なり、100gの組成物に対して 4.7×10^{-4} molの染料を含む組成物中で、90%の白髪を含む毛髪の塊に対する標準化着色試験において、前記混合染料が L a b 比色系において以下の値：

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +20] の範囲に属し、b は [0 ; +40] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-27 ; 0] の範囲に属し、b は [0 ; +40] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [0 ; +9] の範囲に属し、b は [-10 ; 0] の範囲に属し、

a 0且つ b 0であれば、a は [-14 ; 0] の範囲に属し、b は [-21 ; 0] の範囲に属する

を与えるように、前記発色団が選択される組成物。

【請求項 2】

前記染料の色度が20未満である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記発色団が、アゾ、キサンテン、ヒドラゾン及びアリールヒドラゾン、フェノチアジン、アクリジン、ジケトピロロピロール、シアニン、特にテトラアザカルボシアニン、アントラキノン、メチン、アゾメチン、インジゴ、及びニトロ、特にニトロ(ヘテロ)芳香族、の各発色団から選択される、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaとbを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaとbを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaと負またはゼロの値のbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaと正の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体正またはゼロの値のaと負の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaと正の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記混合染料が、それ自体正またはゼロの値のaと負またはゼロの値のbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記混合染料が、それ自体負またはゼロの値のaとbとを有する少なくとも一つの発色団と、それ自体負の値のaと正の値のbとを有する少なくとも一つの発色団とを含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記混合染料が、式：染料1-L-染料2[式中、Lはカチオン性または非カチオン性リンカーであり、染料1及び染料2は異なる発色団である]に対応する、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記発色団が、第四級窒素原子を含むカチオン性発色団である、請求項1または10に記載の組成物。

【請求項 12】

前記混合染料が、カチオン性アゾ発色団を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の組成物。

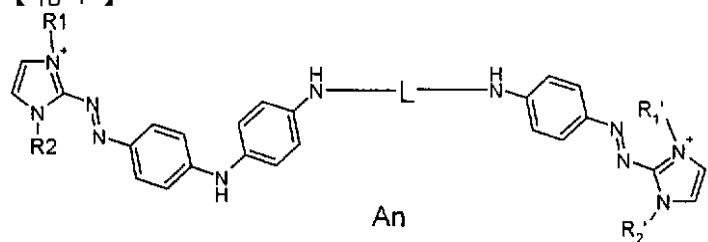
【請求項 13】

前記リンカーが、前記混合染料が有している発色団の吸収最大の波長のスケール上の位置が、別個に採取される発色団のそれぞれの吸収最大に対して30ナノメーターより大きいものまで変更されるべきではない態様で、前記混合染料から発色団のそれぞれを引き離す原子または原子群を含む、請求項1から12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

前記混合染料が下式：

【化1】



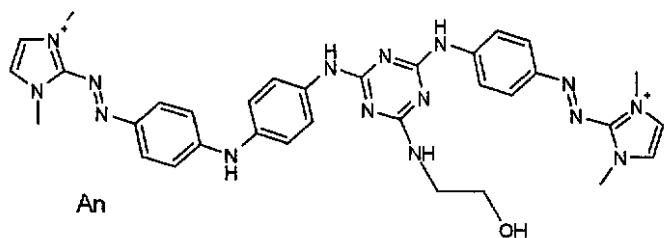
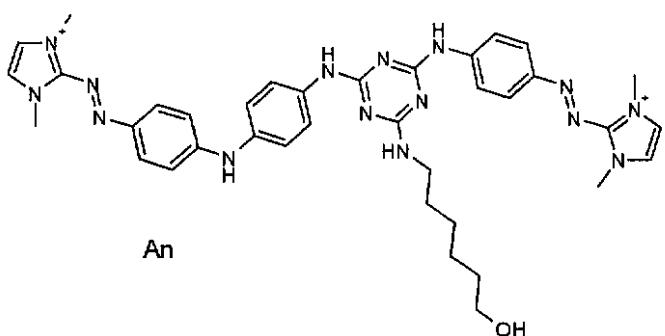
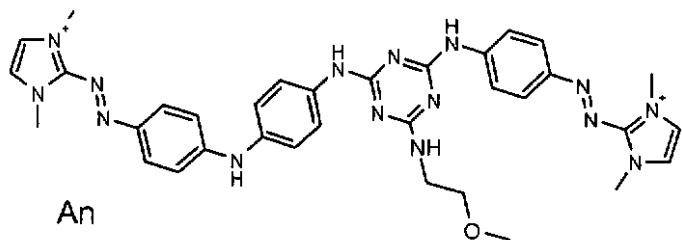
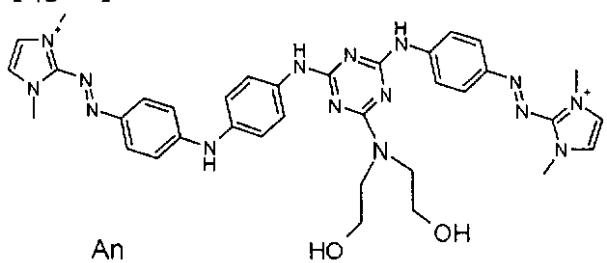
[式中、 L はリンカーであり、 R_1 及び R_1' は、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換された好ましくは $C_1 - C_6$ のアルキル基、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、 $C_1 - C_2$ (ジ)アルキルアミノ、または任意に置換されたアリール基から独立に選択され、 R_2 及び R_2' は、一つ以上のヒドロキシルで任意に置換された $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_2$ アルコキシ、 $C_2 - C_4$ (ポリ)ヒドロキシアルコキシ、アミノ、または $C_1 - C_2$ (ジ)アルキルアミノ基；任意に置換されたフェニル基から独立に選択され、 A_n は、一つ以上の同一または異なる、一価または多価のアニオンを表す]。

に対応する、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記混合染料が以下の構造：

【化 2】



に対応する、請求項 1~4 に記載の組成物。

【請求項 16】

請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の染料組成物が、所望の着色を得るために十分な時間でケラチン繊維に適用されることを特徴とする、ケラチン繊維の酸化染色方法。

【請求項 17】

請求項 1 から 15 のいずれか一項に規定された染料。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/FR2004/001496																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/13																				
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) IPC 7 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, WPI Data, PAJ																				
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;">FR 2 825 625 A (OREAL) 13 December 2002 (2002-12-13) page 5 – page 11</td> <td style="padding: 2px;">1-20, 24-39 21,22</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2003/066143 A1 (MOCKLI PETER) 10 April 2003 (2003-04-10) examples</td> <td style="padding: 2px;">1-39</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 6 530 959 B1 (COTTERET JEAN ET AL) 11 March 2003 (2003-03-11) column 9 – column 13; claims</td> <td style="padding: 2px;">1-39</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 03/006554 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH); FROEHLING BEATE SUSANNE (D) 23 January 2003 (2003-01-23) page 1 – page 5; claims</td> <td style="padding: 2px;">1-39</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; 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	FR 2 825 625 A (OREAL) 13 December 2002 (2002-12-13) page 5 – page 11	1-20, 24-39 21,22	A	US 2003/066143 A1 (MOCKLI PETER) 10 April 2003 (2003-04-10) examples	1-39	A	US 6 530 959 B1 (COTTERET JEAN ET AL) 11 March 2003 (2003-03-11) column 9 – column 13; claims	1-39	A	WO 03/006554 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH); FROEHLING BEATE SUSANNE (D) 23 January 2003 (2003-01-23) page 1 – page 5; claims	1-39		-/-	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	FR 2 825 625 A (OREAL) 13 December 2002 (2002-12-13) page 5 – page 11	1-20, 24-39 21,22																		
A	US 2003/066143 A1 (MOCKLI PETER) 10 April 2003 (2003-04-10) examples	1-39																		
A	US 6 530 959 B1 (COTTERET JEAN ET AL) 11 March 2003 (2003-03-11) column 9 – column 13; claims	1-39																		
A	WO 03/006554 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH); FROEHLING BEATE SUSANNE (D) 23 January 2003 (2003-01-23) page 1 – page 5; claims	1-39																		
	-/-																			
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 "L" 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																				
"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the International search 11 January 2005		Date of mailing of the International search report 19/01/2005																		
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 Irwin, L																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001496

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 708 151 A (MOECKLI PETER) 13 January 1998 (1998-01-13) examples 3,7,9-18 -----	1-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Solicitud internacional N°
PCT/FR2004/001496

Recuadro I Observaciones cuando no han podido efectuarse búsquedas sobre ciertas reivindicaciones (continuación del punto 1 de la primera hoja)

Este informe de búsqueda internacional no se ha establecido respecto de ciertas reivindicaciones, en virtud del Artículo 17.2(a), por las razones siguientes:

1. Reivindicaciones Nos.:
debido a que se refieren a objetos para los que no se ha solicitado a esta Administración su búsqueda, concretamente:

2. Reivindicaciones Nos.: 1-20, 23-39
debido a que se refieren a partes de la solicitud internacional que no cumplen con las exigencias prescritas, de forma que no puede realizarse una búsqueda internacional significativa, específicamente:
see additional sheet

3. Reivindicaciones Nos.:
debido a que son reivindicaciones dependientes y no están redactadas de conformidad con la segunda y tercera frases de la Regla 6.4.a).

Recuadro II Observaciones cuando falta la unidad de la invención (Continuación del punto 2 de la primera hoja)

La Administración encargada de la búsqueda internacional ha encontrado invenciones múltiples en esta solicitud internacional, como se indica a continuación:

1. Debido a que todas las tasas adicionales de búsqueda exigidas fueron pagadas en su momento por el solicitante, este informe de búsqueda internacional abarca todas las reivindicaciones para las que puede efectuarse la búsqueda.
2. Debido a que puede efectuarse la búsqueda respecto de todas las reivindicaciones susceptibles de búsqueda sin esfuerzo que justifique una tasa adicional, esta Administración no invita a pagar ninguna tasa adicional.
3. Debido a que sólo algunas de las tasas adicionales de búsqueda requeridas fueron pagadas en su momento por el solicitante, este informe de búsqueda internacional abarca únicamente las reivindicaciones para las que fueron pagadas las tasas, específicamente las reivindicaciones Nos.:

4. El solicitante no pagó en su momento las tasas adicionales de búsqueda requeridas. En consecuencia, este informe de búsqueda internacional se restringe a la invención mencionada en primer lugar en las reivindicaciones; abarca las reivindicaciones Nos.:

Observación sobre protesta Las tasas de búsqueda adicional fueron acompañadas por protesta del solicitante.
 Ninguna protesta acompañó al pago de las tasas de búsqueda adicional.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Solicitud internacional N°
PCT/FR2004/001496

Continuation of Box II.2

Claims 1-20 and 23-39

The claims relate to a tincture containing a plurality of chromophores which are interconnected by a linking arm. The chromophores are defined only by their colorimetric values, thus making the scope of the claims too broad.

The claims cover all compounds that offer the claimed possibilities, whereas the application provides support (PCT Article 6) for only a very limited number of such compounds. In the present case the claims are so lacking in support and the disclosure in the application is so inadequate that it is not possible to carry out a meaningful search covering the full scope of the claims. Irrespective of this, the claims also lack clarity because they attempt to define the compounds in terms of the result which is to be achieved. This lack of clarity too is such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the full scope of the claims. The search was therefore directed to the parts of the claims that appear to be clear, supported and adequately disclosed, that is the parts relating to the compounds described as containing the particular chromophores specified in claims 21 and 22.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that it is not normally the policy of the EPO in its capacity as International Preliminary Examining Authority to carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or in the course of the procedure under PCT Chapter II. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) on the condition that the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/001496

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2825625	A	13-12-2002	FR EP WO JP	2825625 A1 1399116 A1 02100365 A1 2004534790 T		13-12-2002 24-03-2004 19-12-2002 18-11-2004
US 2003066143	A1	10-04-2003	AT AU BR CA CN DE WO EP ES JP MX	264891 T 4649101 A 0109060 A 2400337 A1 1411493 T 60102904 D1 0166646 A1 1261666 A1 2217131 T3 2003525949 T PA02008645 A		15-05-2004 17-09-2001 03-06-2003 13-09-2001 16-04-2003 27-05-2004 13-09-2001 04-12-2002 01-11-2004 02-09-2003 24-02-2003
US 6530959	B1	11-03-2003	FR AT AU AU BR CA CN DE EP WO HU JP PL RU US ZA	2782450 A1 276727 T 728715 B2 5045599 A 9906678 A 2306408 A1 1287483 T 69920401 D1 1047388 A1 0010518 A1 0004836 A2 2002523345 T 340006 A1 2198651 C2 2003172474 A1 200001561 A		25-02-2000 15-10-2004 18-01-2001 14-03-2000 29-08-2000 02-03-2000 14-03-2001 28-10-2004 02-11-2000 02-03-2000 28-05-2001 30-07-2002 15-01-2001 20-02-2003 18-09-2003 24-10-2000
WO 03006554	A	23-01-2003	WO EP US	03006554 A1 1404762 A1 2004143913 A1		23-01-2003 07-04-2004 29-07-2004
US 5708151	A	13-01-1998	CA DE DE EP EP ES ES JP	2161947 A1 59510392 D1 59510884 D1 1219683 A2 0714954 A2 2215944 T3 2181761 T3 8225538 A		04-05-1996 31-10-2002 29-04-2004 03-07-2002 05-06-1996 16-10-2004 01-03-2003 03-09-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001496A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 825 625 A (OREAL) 13 décembre 2002 (2002-12-13)	1-20, 24-39
A	page 5 - page 11	21,22
A	US 2003/066143 A1 (MOCKLI PETER) 10 avril 2003 (2003-04-10) exemples	1-39
A	US 6 530 959 B1 (COTTERET JEAN ET AL) 11 mars 2003 (2003-03-11) colonne 9 - colonne 13; revendications	1-39
A	WO 03/006554 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH); FROEHLING BEATE SUSANNE (D) 23 janvier 2003 (2003-01-23) page 1 - page 5; revendications	1-39
		-/-

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11 janvier 2005

19/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Irwin, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001496

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 708 151 A (MOECKLI PETER) 13 janvier 1998 (1998-01-13) exemples 3,7,9-18	1-39

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/FR2004/001496

Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. Les revendications n°^{es} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. Les revendications n°^{es} 1-20, 23-39 se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210

3. Les revendications n°^{es} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtent ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°^{es}
4. Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°^{es}

Remarque quant à la réserve

- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Demande Internationale No. PCT/FR2004/001496

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 1-20, 23-39

Les revendications présentes concernent une composition tinctorale, comprenant plusieurs chromophores reliés entre eux par un bras de liaison. Ces chromophores sont décrits que par leurs valeurs colorimétriques, conduisant à une revendication trop large.

Les revendications couvrent tous les composés présentant ces possibilités, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article 6 PCT que pour un nombre très limité de tels composés. Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir les composés au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir les parties concernant les composés décrits comprenant des chromophores spécifiques dans les revendications 21 et 22.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.5) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001496

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2825625	A	13-12-2002	FR EP WO JP	2825625 A1 1399116 A1 02100365 A1 2004534790 T		13-12-2002 24-03-2004 19-12-2002 18-11-2004
US 2003066143	A1	10-04-2003	AT AU BR CA CN DE WO EP ES JP MX	264891 T 4649101 A 0109060 A 2400337 A1 1411493 T 60102904 D1 0166646 A1 1261666 A1 2217131 T3 2003525949 T PA02008645 A		15-05-2004 17-09-2001 03-06-2003 13-09-2001 16-04-2003 27-05-2004 13-09-2001 04-12-2002 01-11-2004 02-09-2003 24-02-2003
US 6530959	B1	11-03-2003	FR AT AU AU BR CA CN DE EP WO HU JP PL RU US ZA	2782450 A1 276727 T 728715 B2 5045599 A 9906678 A 2306408 A1 1287483 T 69920401 D1 1047388 A1 0010518 A1 0004836 A2 2002523345 T 340006 A1 2198651 C2 2003172474 A1 200001561 A		25-02-2000 15-10-2004 18-01-2001 14-03-2000 29-08-2000 02-03-2000 14-03-2001 28-10-2004 02-11-2000 02-03-2000 28-05-2001 30-07-2002 15-01-2001 20-02-2003 18-09-2003 24-10-2000
WO 03006554	A	23-01-2003	WO EP US	03006554 A1 1404762 A1 2004143913 A1		23-01-2003 07-04-2004 29-07-2004
US 5708151	A	13-01-1998	CA DE DE EP EP ES ES JP	2161947 A1 59510392 D1 59510884 D1 1219683 A2 0714954 A2 2215944 T3 2181761 T3 8225538 A		04-05-1996 31-10-2002 29-04-2004 03-07-2002 05-06-1996 16-10-2004 01-03-2003 03-09-1996

フロントページの続き

(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,IT,LU,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,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M,A,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 グレゴリー・プロ

東京都世田谷区用賀2-12-4 グラックハイム用賀#206

(72)発明者 レイラ・エルクー

フランス・F-77500・シェレ・アヴェニュ・フォシュ・108・バティマン・レ・フレーネ

(72)発明者 アンドリュー・グリーブス

フランス・F-77144・モンテプラン・シュマン・ルイ・12

Fターム(参考) 4C083 AB082 AC152 AC851 AC852 AD042 AD212 BB21 CC36 DD23 DD27

EE26

4H057 AA01 AA02 BA01 BA09 CA07 CB45 CB46 CC02 DA01 DA21