

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-524556
(P2024-524556A)

(43)公表日 令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
A 6 1 K	8/19 (2006.01)	A 6 1 K	8/19	4 C 0 8 3	
A 6 1 Q	5/10 (2006.01)	A 6 1 Q	5/10		
A 6 1 K	8/86 (2006.01)	A 6 1 K	8/86		
A 6 1 K	8/39 (2006.01)	A 6 1 K	8/39		
A 6 1 K	8/34 (2006.01)	A 6 1 K	8/34		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全77頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-500286(P2024-500286)			(71)出願人	391008825
(86)(22)出願日	令和4年5月31日(2022.5.31)				ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・
(85)翻訳文提出日	令和6年2月16日(2024.2.16)				ウント・コムパニー・コマンディットゲ
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/064674				ゼルシャフト・アウフ・アクチェン
(87)国際公開番号	WO2023/280469				Henkel AG & Co. KGaA
(87)国際公開日	令和5年1月12日(2023.1.12)				ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
(31)優先権主張番号	102021207098.1				ンケルシュトラッセ 67
(32)優先日	令和3年7月6日(2021.7.6)				Henkelstrasse 67, D
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)				-40589 Duesseldorf
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA			(74)代理人	100145403
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(				弁理士 山尾 憲人
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A			(74)代理人	100104592
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR				弁理士 森住 憲一
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,			(72)発明者	シェーブゲンス, ユルゲン
	最終頁に続く				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機ケイ素化合物、染色化合物、シーリング試薬およびアルカリ性前処理剤の適用を含む、ケラチン物質の染色方法

(57)【要約】

本発明は、ケラチン物質、特にヒトの毛髪を染色するための方法であって、以下の工程を含む方法に関する：・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は、（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬を含む、・剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は、（a1）1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含む、および・剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は、（b1）少なくとも1つのシーリング試薬を含み、ここで、前記剤（a）および（b）の少なくとも1つは、顔料および／または直接染料を含む群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程：

・ 剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は
（v 1）200～8000 g/mol の平均分子量を有する少なくとも 1 つのポリエチレングリコール

（v 2）少なくとも 1 つの脂肪族アルコール、および

（v 3）少なくとも 1 つのアルカリ化試薬

を含む；

・ 剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は

（a 1）1、2 または 3 つのケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物

を含む；

・ 剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は

（b 1）少なくとも 1 つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪を染色するための方法であって、

前記剤（a）および（b）の少なくとも 1 つは、顔料および／または直接染料からなる群からの少なくとも 1 つの染色化合物をさらに含む、方法。

【請求項 2】

前記剤（a）は、式（I）：

【化 1】



[式中、

・ R_1 および R_2 は、互いに独立して、水素原子または C_1-C_6 アルキル基を表し、

・ L は、直鎖または分岐二価 C_1-C_{20} アルキレン基を表し、

・ R_3 および R_4 は、互いに独立して、 C_1-C_6 アルキル基を表し、

・ a は、1～3 の整数を表し、および

・ b は、 $3-a$ の整数を表す]

および／または（II）の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物（a 1）を含み、

式（II）：

【化 2】



の有機ケイ素化合物において

・ R_5 、 R_5' 、 R_6 、 R_6' 、 R_6'' 、 R_6''' および R_6'''' は、互いに独立に、 C_1-C_6 アルキル基を表し、

・ A 、 A' 、 A'' 、 A''' および A'''' は、互いに独立に、直鎖または分岐二価 C_4-C_{40} アルキレン基を表し、

・ R_7 および R_8 は、互いに独立して、水素原子、 C_1-C_6 アルキル基、ヒドロキシ C_1-C_6 アルキル基、 C_2-C_6 アルケニル基、アミノ C_1-C_6 アルキル基、または

式（III）：

【化 3】



の基を表し、

・ c は、1～3 の整数を表し、

10

20

30

50

- ・ d は、整数 $3 - c$ を表し、
- ・ c' は、 $1 \sim 3$ の整数を表し、
- ・ d' は、整数 $3 - c'$ を表し、
- ・ c'' は、 $1 \sim 3$ の整数を表し、
- ・ d'' は、整数 $3 - c''$ を表し、
- ・ e は、 0 または 1 を表し、
- ・ f は、 0 または 1 を表し、
- ・ g は、 0 または 1 を表し、
- ・ h は、 0 または 1 を表す

(ただし、 e 、 f 、 g および h の少なくとも 1 つが 0 とは異なることを条件とする) こと 10
を特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記剤 (a) は、式 (I) :

【化 4】



[式中、

- ・ R_1 および R_2 は、共に水素原子を表し、
- ・ L は、直鎖の二価 $C_1 - C_6$ アルキレン基、好ましくはプロピレン基 ($-CH_2 - CH_2 - CH_2 -$) またはエチレン基 ($-CH_2 - CH_2 -$) を表し、
- ・ R_3 および R_4 は、互いに独立に、メチル基またはエチル基を表し、
- ・ a は、数値 3 を表し、
- ・ b は、数値 0 を表す]

の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a 1) を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記剤 (a) は、

- ・ (3-アミノプロピル) トリエトキシシラン
- ・ (3-アミノプロピル) トリメトキシシラン
- ・ 1-(3-アミノプロピル) シラントリオール
- ・ (2-アミノエチル) トリエトキシシラン
- ・ (2-アミノエチル) トリメトキシシラン
- ・ 1-(2-アミノエチル) シラントリオール
- ・ (3-ジメチルアミノプロピル) トリエトキシシラン
- ・ (3-ジメチルアミノプロピル) トリメトキシシラン
- ・ 1-(3-ジメチルアミノプロピル) シラントリオール
- ・ (2-ジメチルアミノエチル) トリエトキシシラン
- ・ (2-ジメチルアミノエチル) トリメトキシシラン、および／または
- ・ 1-(2-ジメチルアミノエチル) シラントリオール

からなる群から選択される式 (I) の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a 1) を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記剤 (a) は、式 (II) :

【化 5】



[式中、

- ・ e および f は、共に数 1 を表し、

- ・ g および g' は、共に数 0 を表し、
- ・ A および A' は、互いに独立して、直鎖二価 C₁ - C₆ アルキレン基を表し、
- ・ R₇ は、水素原子、メチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-アルケニル基、2-アミノエチル基、または式 (III) の基を表す]

の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a1) を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記剤 (a) は、式 (IV) :

【化 6】



10

[式中、

- ・ R₉ は、C₁ - C₁₈ アルキル基を表し、
- ・ R₁₀ は、水素原子または C₁ - C₆ アルキル基を表し、
- ・ R₁₁ は、C₁ - C₆ アルキル基を表し、
- ・ k は、1 ~ 3 の整数を表し、
- ・ m は、整数 3 - k を表す]

の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a1) を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 7】

前記剤 (a) は

- ・ メチルトリメトキシシラン
- ・ メチルトリエトキシシラン
- ・ エチルトリメトキシシラン
- ・ エチルトリエトキシシラン
- ・ プロピルトリメトキシシラン
- ・ プロピルトリエトキシシラン
- ・ ヘキシルトリメトキシシラン
- ・ ヘキシルトリエトキシシラン
- ・ オクチルトリメトキシシラン
- ・ オクチルトリエトキシシラン
- ・ ドデシルトリメトキシシラン
- ・ ドデシルトリエトキシシラン
- ・ オクタデシルトリメトキシシラン
- ・ オクタデシルトリエトキシシラン、および
- ・ これらの混合物

30

からなる群から選択される、式 (IV) の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a1) を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

40

前記剤 (a) は、構造的に相互に異なる少なくとも 2 つの有機ケイ素化合物 (a1) を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記シーリング試薬は、フィルム形成ポリマー、アルカリ化剤、酸性化剤およびそれらの混合物からなる群から選択される化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記 200 ~ 8000 g/mol の平均分子量を有する少なくとも 1 つのポリエチレングリコール (v1) は、200 ~ 600 g/mol の平均分子量を有するポリエチレングリコールを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 1 1】

前記脂肪族アルコール（v 2）は、エタノールを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 2】

前記アルカリ化試薬（v 3）は、アルカリ金属水酸化物、特に水酸化カリウムを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 3】

顔料および／または直接染料の群からの前記染色化合物は、黒色酸化鉄（C I 7 7 4 9 9）、黄色酸化鉄（C I 7 7 4 9 2）、赤色酸化鉄（C I 7 7 4 9 1）およびそれらの混合物からなる群から選択される無機顔料を含む、請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 1 4】

互いに別々に包装された、以下：

・ 剤（v）を含む第一の容器であって、前記剤（v）は以下を含む：

（v 1）200～8000 g／mol の平均分子量を有する少なくとも 1 つのポリエチレングリコール、

（v 2）少なくとも 1 つの脂肪族アルコール、および

（v 3）少なくとも 1 つのアルカリ化試薬、

・ 剤（a'）を含む第二の容器であって、前記剤（a'）は以下を含む：

（a 1）1、2 または 3 個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物、

20

・ 剤（a''）を含む第三の容器であって、前記剤（a''）は以下を含む：

水、ならびに顔料および／または直接染料の群からの少なくとも 1 つの染色化合物および

・ 剤（b）を含む第四の容器であって、前記剤（b）は以下を含む：

（b 1）少なくとも 1 つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）。

【請求項 1 5】

互いに別々に包装された、以下：

・ 剤（v）を含む第一の容器であって、前記剤（v）は以下を含む：

（v 1）200～8000 g／mol の平均分子量を有する少なくとも 1 つのポリエチレングリコール、

30

（v 2）少なくとも 1 つの脂肪族アルコール、および

（v 3）少なくとも 1 つのアルカリ化試薬、

・ 剤（a'）を含む第二の容器であって、前記剤（a'）は以下を含む：

（a 1）1、2 または 3 個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物

・ 剤（a''）を含む第三の容器であって、前記剤（a''）は以下を含む：

水

・ 剤（a'''）を含む第四の容器であって、前記剤（a'''）は以下を含む：

40

顔料および／または直接染料の群からの少なくとも 1 つの染色化合物

・ 剤（b）を含む第五の容器であって、前記剤（b）は以下を含む：

（b 1）少なくとも 1 つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願の主題は、2 つの剤（a）および（b）ならびにアルカリ性前処理剤の適用を含む、ケラチン物質、特にヒト毛髪の処理方法である。剤（a）は、少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物（a 1）の含有によって特徴付けられる。剤（b）は、少なくとも 1 つのシ

50

ーリング試薬（b 1）を含む。さらに、剤（a）または剤（b）のいずれか、または剤（a）および（b）の両方が、顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含む。

【0002】

本出願の別の主題は、互いに別々に包装された少なくとも3つの剤（a'）、（a''）および（b）、ならびに1つの前処理剤（v）を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）である。上記の方法で使用される剤（a）は、剤（a'）と剤（a''）とから調製することができる。

【0003】

本出願のさらに別の主題は、互いに別々に包装された少なくとも4つの剤（a'）、（a''）（a'''）、および（b）ならびに1つの前処理剤（v）を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）である。上記の方法で使用される剤（a）は、剤（a'）、（a''）および（a'''）から調製することができる。

【背景技術】

【0004】

ケラチン繊維、特にヒトの毛髪の形状および色を変えることは、現代化粧品の重要な分野である。当業者は、カラーリングの要求に応じて、毛髪の色を変えるための様々なカラーリングシステムを知っている。酸化染料は一般的に、堅牢性が高く、灰色をうまくカバーする、永久的で強い染色に使用される。このような染料には、典型的には酸化染料前駆体（デベロッパー成分およびカプラー成分として知られている）が含まれ、これらは、例えば過酸化水素などの酸化剤の影響下で実際の染料を形成する。酸化染料は、色の仕上がりが非常に長持ちする点で特徴付けられる。

【0005】

直接染料を使用すると、すでに形成された染料がカラーリング剤から毛髪繊維の中に拡散する。酸化着色と比較すると、直接染料で得られる色は耐久性が低く、より早く洗い流される。直接染料での色は、通常5回～20回の洗髪の間、毛髪に残る。

【0006】

毛髪および／または皮膚の色を短時間変化させるための着色顔料の使用は知られている。着色顔料は一般に不溶性の着色物質を意味すると理解される。これらは着色調製物中に小粒子の形態で未溶解のまま存在し、外部から毛髪繊維および／または皮膚表面に単に堆積する。そのため、界面活性剤含有洗浄剤で数回洗浄すれば、一般的にそれらは残留することなく再び除去できる。この種の製品はヘアマスカラという名で、様々なものが市販されている。

【0007】

ユーザーが特に長持ちする着色を望む場合、これまでは酸化着色剤の使用が唯一の選択肢であった。しかしながら、何度も最適化を試みたにも関わらず、酸化染毛では不快なアンモニア臭またはアミン臭を完全に避けることはできない。酸化着色剤の使用に伴う毛髪のダメージが残ることも、ユーザーの毛髪に不利な影響を与える。

【0008】

EP 2 168 633 B1は、顔料を使用する持続性の高い染毛剤を製造するという課題に取り組んでいる。この文献は、顔料、有機ケイ素化合物、フィルム形成ポリマーおよび溶剤を組み合わせて毛髪に使用すると、摩擦および／またはシャンプーに対して特に耐性のある着色を生むことができることを教示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】欧州特許第2 168 633号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0010】

一方で、高度な洗浄堅牢性および摩擦堅牢性に悪影響を及ぼさず、他方では、扱いやすさおよび感触などの毛髪特性に悪影響を及ぼさない、顔料を含む染毛剤を提供する必要がある。この目的のためには、ケラチン物質上に顔料を良好かつ均一にコーティングすることによって、強い着色を得ることが望ましいであろう。

【0011】

したがって、本発明の目的は、酸化染色に匹敵する堅牢性を有する、顔料を含む染色系を提供することであった。特に、洗浄堅牢特性は優れている必要があるが、この目的で通常使用される酸化染料前駆体の使用は避けるべきである。特に、均一で持続性のある着色も達成されなければならない。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、最初にアルカリ性前処理剤（v）、次に少なくとも2つの剤（a）および（b）がケラチン物質（毛髪）に適用される方法を使用して、ケラチン物質、特にヒトの毛髪が染色された場合、前述の目的が首尾よく解決できることが見出された。この場合、第1剤（a）は、1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含む。第2剤（b）は、少なくとも1つのシーリング試薬を含む。さらに、剤（a）または剤（b）のいずれか、または剤（a）および（b）の両方が、顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含む。

20

【0013】

前記（v）、（a）および（b）の3剤を染色法に使用した場合、特に高い色強度と高い染色堅牢度とでケラチン物質を染色することが可能であった。

【0014】

アルカリ性前処理剤でケラチン物質を前処理することにより、少なくとも1つの染色化合物による驚くほど均一で持続性のあるコーティングが達成された。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の第一の主題は、以下の工程：

- ・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は

（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール

30

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬

を含む；

- ・剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は

（a1）1、2または3つのケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物

を含む；

- ・剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は

（b1）少なくとも1つのシーリング試薬

40

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪を染色するための方法であり、

ここで、前記剤（a）および（b）の少なくとも1つは、顔料および／または直接染料からなる群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含む。

【0016】

本発明に至る研究において、剤（a）および（b）を好ましくは連続的に適用することにより、ケラチン物質上に非常に安定で洗浄堅牢性の高い着色を形成することが可能になることが見出された。有機ケイ素化合物（a1）を使用すると、ケラチン物質上に特に耐性のあるフィルムが形成される。第2剤（b）を適用すると、ケラチン物質に適用されたフィルムが密封され、洗浄および／または磨耗に対する耐性がさらに高まる。剤（a）および（b）の少なくとも1つに顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの

50

染色化合物を使用することによって、着色フィルムを得ることができる。

【0017】

このようにして、染色化合物をケラチン物質上に永続的に固定でき、その結果、摩擦および／またはシャンプーに対する良好な耐性を備えた、極めて洗浄に強い着色を得ることが可能となった。

【0018】

アルカリ性前処理剤の助けにより、接着性を大幅に向上させることができ、従って、ケラチン物質上に形成されるフィルムの耐久性を向上させることができた。アルカリ性前処理剤は、エステル結合またはチオエステル結合を介してケラチン物質のキューティクル表面に共有結合している脂肪酸18-メチルエイコサン酸を除去すると推定される。エステルまたはチオエステル結合の切断と、共有結合した18-メチルエイコサン酸の除去により、ケラチン物質が親水性になり、ケラチン物質の表面にさらなる反応部位ができる。ケラチン物質の表面上のさらなる反応部位は、特に、負に帯電し得る。有機ケイ素化合物(a1)および／またはその縮合生成物および／または加水分解生成物は、負電荷と相互作用できる。

【0019】

ケラチン物質

ケラチン物質は、毛髪、皮膚、爪（例えば、手の指の爪および／または足の指の爪）を意味すると理解される。さらに、羊毛、毛皮および羽毛も、ケラチン物質の定義に入る。

【0020】

好ましくは、ケラチン物質は、ヒトの毛髪、ヒトの皮膚およびヒトの爪、特に、手の指の爪および足の指の爪を意味すると理解される。極めて好ましくは、ケラチン物質は、ヒトの毛髪を意味すると理解される。

【0021】

前処理剤(v)

記載された方法の範囲内で、アルカリ性前処理剤(v)が最初にケラチン物質、特にヒトの毛髪に適用される。

【0022】

前記前処理剤(v)は、200~8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール(v1)、少なくとも1つの脂肪族アルコール(v2)、および少なくとも1つのアルカリ化試薬(v3)の含有によって特徴付けられる。

【0023】

染色法に使用される前記アルカリ性前処理剤(v)は、本発明の必須成分(v1)として、200~8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコールを含む。

【0024】

剤(v)中のポリエチレングリコール(v1)の存在により、剤(v)がケラチン繊維上に分布する能力が向上し、したがってケラチン物質の表面からの、共有結合した18-メチルエイコサン酸の特に効果的で均一な除去が可能になることが見出されている。

【0025】

ポリエチレングリコール(PEG)は、一般分子式 $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ を有し、鎖の長さに応じて、液体、ペースト状、または固体のポリマーである。

【0026】

平均分子量200~400 g/molのポリエチレングリコールは液体であり、平均分子量 >400 ~600 g/molのポリエチレングリコールはペースト状であり、平均分子量 ≥ 1000 g/molのポリエチレングリコールは固体である。

【0027】

非常に特に好ましい実施形態では、本方法で使用される剤(v)は、200~8000 g/molの平均分子量を有するポリエチレングリコール(v1)、400 g/molの平均分子量を有するポリエチレングリコールを含む。

【0028】

さらに特に好ましい実施形態では、本方法で使用される剤(v)は、200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも2つのポリエチレングリコール(v1)を含む。この実施形態において、本方法で使用される剤(v)は、400 g/molの平均分子量を有する第1のポリエチレングリコールおよび6000 g/molの平均分子量を有する第2のポリエチレングリコールを含むことが好ましい。

【0029】

本発明に必須の第2の成分(v2)として、染色法に使用されるアルカリ性前処理剤(v)は、少なくとも1つの脂肪族アルコールを含む。

【0030】

特に、脂肪族アルコールは、1～22個の炭素原子および0、1、2または3個の二重結合を有する直鎖または分岐鎖の、飽和または不飽和のアルコールである。典型的な代表例は、例えばメタノール、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、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、カプロンアルコール(caproic alcohol)、カプリルアルコール、2-エチルヘキサノール、カプリンアルコール、ミリスチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリルアルコール、リノリルアルコール、リノレニルアルコール、ベヘニルアルコールまたはエルシルアルコールである。脂肪族アルコールは、好ましくは1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の飽和アルコールであり、好ましくはエタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールおよびそれらの混合物からなる群から選択される。脂肪族アルコールは、非常に特に好ましくはエタノールを含む。

【0031】

本発明に必須の第3の成分(v3)として、染色法に適用されるアルカリ性前処理剤(v)は、少なくとも1つのアルカリ化試薬を含む。

【0032】

適切なアルカリ化試薬としては、特に、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、塩基性アミノ酸および／またはアミンが挙げられる。

【0033】

アルカリ化試薬の求核性が高ければ高いほど、エステル結合またはチオエステル結合の切断および共有結合した18-メチルエイコサン酸の除去がより効果的になることが見出されている。アニオン性求核剤は、特に効果的なアルカリ化試薬である。

【0034】

この方法の好ましい実施形態では、前記前処理剤(v)は、水酸化アルカリを含む少なくとも1つのアルカリ化試薬(v3)を含む。

【0035】

水酸化アルカリは、アルカリ金属カチオンと水酸化物アニオンとからなる化合物の一種である。水酸化アルカリは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウムである。最も好ましくは、少なくとも1つの水酸化アルカリは水酸化カリウムを含む。

【0036】

この方法の好ましい実施形態では、前記前処理剤(v)は、水酸化カリウムを含む少なくとも1つのアルカリ化試薬(v3)を含む。

【0037】

この方法の極めて好ましい実施形態では、前記前処理剤(v)は
(v1) 400 g/molの平均分子量を有するポリエチレングリコールを含む、200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、
(v2) エタノールを含む少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

10

20

30

40

50

(v3) 水酸化カリウムを含む少なくとも1つのアルカリ化試薬を含む。

【0038】

本方法の非常に特に好ましい実施形態では、前記前処理剤(v)は、それぞれの場合において前記前処理剤(v)の総重量に基づいて、40～80重量%、より好ましくは45～75重量%、非常に特に好ましくは50～70重量%の、200～8000の平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール(v1)を含む。

【0039】

同様に、本方法の非常に特に好ましい実施形態では、前記前処理剤(v)は、それぞれの場合において前記前処理剤(v)の総重量に基づいて、10～50重量%、より好ましくは15～45重量%、非常に特に好ましくは20～40重量%の少なくとも1つの脂肪族アルコール(v2)を含む。

10

【0040】

本方法の別の非常に特に好ましい実施形態では、前記前処理剤(v)は、それぞれの場合において前記前処理剤(v)の総重量に基づいて、0.5～5重量%、より好ましくは0.75～2重量%、非常に特に好ましくは1～1.5重量%の少なくとも1つのアルカリ化試薬(v3)を含む。

【0041】

水酸化アルカリの形態のアルカリ化試薬は、典型的には水溶液の形態で使用される。

【0042】

したがって、本方法のさらに好ましい実施形態によれば、前記前処理剤(v)はさらに水を含む。

20

【0043】

本方法の好ましい実施形態によれば、前記前処理剤(v)は、前記前処理剤(v)の総重量に基づいて、0.5～10重量%の水を含む。

【0044】

本方法の極めて好ましい実施形態では、前記前処理剤(v)は

(v1) 前記前処理剤(v)の総重量に基づいて50～70重量%の、400g/molの平均分子量を有するポリエチレングリコールを含む、200～8000g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

30

(v2) 前記前処理剤(v)の総重量に基づいて10～50重量%の、エタノールを含む少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 前記前処理剤(v)の総重量に基づいて0.5～5重量%の、水酸化カリウムを含む少なくとも1つのアルカリ化試薬、および

前記前処理剤(v)の総重量に基づいて0.5～10重量%の水を含む。

【0045】

剤(a)および(b)

記載された方法の文脈において、剤(a)および(b)は、前記前処理剤(v)の後に、ケラチン物質、特にヒトの毛髪に適用される。2つの剤(a)および(b)は互いに異なる。

40

【0046】

剤(a)

剤(a)は、好ましくは、本発明に必須の成分(a1)を化粧品担体中、特に好ましくは水性または水性アルコール性化粧品担体中に含む。この化粧品担体は、液体、ゲルまたはクリームの形態であることができる。ペースト状、固体または粉末状の化粧品担体も、剤(a)を製造するために使用できる。毛髪処理、特に毛髪染色の目的では、そのような担体は、例えば、クリーム、エマルジョン、ゲル、または他の界面活性剤含有発泡溶液、例えば、シャンプー、泡エアロゾル、泡配合物、または毛髪への適用に適した他の調製物である。

50

【0047】

好ましくは、化粧品担体は、その重量に対して少なくとも2重量%の水を含む。より好ましくは、水含有量は10重量%超、さらにより好ましくは20重量%超、特に好ましくは40重量%超である。化粧品担体は水性アルコール性であってもよい。本発明の意味の範囲内で、水-アルコール溶液は、2〜70重量%のC₁〜C₄アルコール、特にエタノールまたはイソプロパノールを含む水溶液である。剤はさらに、例えばメトキシブタノール、ベンジルアルコール、エチルジグリコールまたは1,2-プロピレングリコールなどのさらなる有機溶媒を含有できる。したがって、すべての水溶性有機溶媒が好ましい。

【0048】

シランの群からの有機ケイ素化合物(a1)

10

本発明に必須の成分(a1)として、剤(a)は、1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含む。

【0049】

特に好ましくは、剤(a)は、1、2または3個のケイ素原子を有するシランから選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物(a1)を含み、前記有機ケイ素化合物は、1分子当たり1つ以上のヒドロキシル基および／または加水分解性基を含む。

【0050】

剤(a)中の有機ケイ素化合物(a1)またはオルガノシランは、反応性化合物である。

【0051】

20

別名オルガノシリコン化合物とも称される有機ケイ素化合物は、直接ケイ素-炭素結合(Si-C)を有するか、または炭素が酸素、窒素または硫黄原子を介してケイ素原子に結合している、いずれかである化合物である。本発明による有機ケイ素化合物は、1〜3個のケイ素原子を含む化合物である。有機ケイ素化合物は、特に好ましくは1個または2個のケイ素原子を含む。

【0052】

IUPAC命名法によると、用語「シラン」は、ケイ素骨格および水素に基づく一群の化合物を表す。有機シランの場合、水素原子は、(置換)アルキル基および／またはアルコキシ基などの有機基により、完全にまたは部分的に置換されている。有機シランでは、いくつかの水素原子は、ヒドロキシル基により置換されてもよい。

30

【0053】

特に好ましい実施形態の文脈において、方法は、剤(a)をケラチン物質に適用することの特徴とし、前記剤(a)は、1、2または3個のケイ素原子を有するシランから選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物(a1)を含み、該有機ケイ素化合物は、1分子当たり1個以上のヒドロキシル基または加水分解性基を含む。

【0054】

非常に特に好ましい実施形態の文脈において、方法は、剤(a)をケラチン物質に適用することの特徴とし、前記剤(a)は、1、2または3個のケイ素原子を有するシランから選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物(a1)を含み、該有機ケイ素化合物は、1分子当たり1つ以上の塩基性化学官能基および1つ以上のヒドロキシル基または加水分解性基を含む。

40

【0055】

この塩基性基または塩基性化学官能基は、例えばアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、またはトリアルキルアミノ基であってよく、これは、好ましくはリンカーを介してケイ素原子に結合されている。塩基性基は、好ましくはアミノ基、C₁〜C₆アルキルアミノ基またはジ(C₁〜C₆)アルキルアミノ基である。

【0056】

加水分解性基は、好ましくはC₁〜C₆アルコキシ基、特にエトキシ基またはメトキシ基である。加水分解性基がケイ素原子に直接結合されている場合が好ましい。例えば加水分解性基がエトキシ基の場合、有機ケイ素化合物は、好ましくは構造単位R', R'', R''', '56

i-O-CH₂-CH₃を含む。R'、R''、R'''官能基は、ここではケイ素原子の3つの残存する自由原子価を表す。

【0057】

非常に特に好ましい方法は、剤(a)が、1、2または3つのケイ素原子を有するシランから選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含むことを特徴とし、前記有機ケイ素化合物は、好ましくは、分子あたり1つまたは複数の塩基性化学官能基および1つまたは複数のヒドロキシル基、または加水分解性基を含む。

【0058】

剤(a)が式(I)および／または(II)の少なくとも1つの有機ケイ素化合物(a1)を含む場合、優れた結果が得られた。

10

【0059】

式(I)および(II)の化合物は、1、2または3つのケイ素原子を有するシランから選択される有機ケイ素化合物であり、前記有機ケイ素化合物は、分子あたり1つまたは複数のヒドロキシル基および／または加水分解性基を含む。

【0060】

さらなる特に好ましい実施形態では、前記方法は、剤がケラチン物質（またはヒトの毛髪）に適用されることを特徴とし、ここで、剤(a)は、式(I)：

【化1】



20

[式中、

- ・ R₁およびR₂は、互いに独立して、水素原子またはC₁-C₆アルキル基を表し、
- ・ Lは、直鎖または分岐の二価C₁-C₂₀アルキレン基を表し、
- ・ R₃は、水素原子またはC₁-C₆アルキル基を表し、
- ・ R₄は、C₁-C₆アルキル基を表し、
- ・ aは、1～3の整数を表し、
- ・ bは、3-aの整数を表す]

および／または(II)：

【化2】

30



[式中、

- ・ R₅、R₅'、R₅''は、互いに独立して、水素原子またはC₁-C₆アルキル基を表し、
- ・ R₆、R₆'およびR₆''は、互いに独立して、C₁-C₆アルキル基を表し、
- ・ A、A'、A''、A'''およびA''''は、互いに独立して、直鎖または分岐の二価C₂-C₂₀アルキレン基を表し、
- ・ R₇およびR₈は、互いに独立して、水素原子、C₁-C₆アルキル基、ヒドロキシC₁-C₆アルキル基、C₂-C₆アルケニル基、アミノC₁-C₆アルキル基または式(III)：

40

【化3】



の基を表し

- ・ cは、1～3の整数を表し、
- ・ dは、整数3-cを表し、
- ・ c'は、1～3の整数を表し、

50

- ・ d' は、整数 $3 - c'$ を表し、
- ・ c'' は、1～3の整数を表し、
- ・ d'' は、整数 $3 - c''$ を表し、
- ・ e は、0または1を表し、
- ・ f は、0または1を表し、
- ・ g は、0または1を表し、
- ・ h は、0または1を表す

(ただし、 e 、 f 、 g および h の少なくとも1つは0とは異なることを条件とする)]
 の少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含む。

【0061】

10

式(I)および式(II)の化合物中の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_5' 、 R_5'' 、 R_6 、 R_6' 、 R_6'' 、 R_8 、 L 、 A' 、 A'' 、 A''' および A'''' を、以下の
 で説明する：

$C_1 - C_6$ アルキル基の例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基および t -ブチル基、 n -ペンチル基および n -ヘキシル基である。プロピル、エチルおよびメチルは、好ましいアルキル基である。

$C_2 - C_6$ アルケニル基の例は、ビニル、アリル、ブター-2-エニル (but-2-enyl)、ブター-3-エニル (but-3-enyl) およびイソブテニルであり、好ましい $C_2 - C_6$ アルケニル基は、ビニルおよびアリルである。ヒドロキシ $C_1 - C_6$ アルキル基の好ましい例は、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチルおよび6-ヒドロキシヘキシル基であり；2-ヒドロキシエチル基が特に好ましい。アミノ $C_1 - C_6$ アルキル基の例は、アミノメチル基、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基である。2-アミノエチル基が特に好ましい。直鎖の二価 $C_1 - C_{20}$ アルキレン基の例としては、例えば、メチレン基 ($-CH_2-$)、エチレン基 ($-CH_2-CH_2-$)、プロピレン基 ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) およびブチレン基 ($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$) が挙げられる。プロピレン基 ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) が特に好ましい。3個のC原子の鎖長から、二価アルキレン基は分岐してもよい。分岐の二価 $C_3 - C_{20}$ アルキレン基の例は、($-CH_2-CH(CH_3)-$) および ($-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$) である。

20

30

【0062】

式(I)：

【化4】



の有機ケイ素化合物において、

基 R_1 および R_2 は、互いに独立して、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキル基を表す。非常に特に好ましくは、基 R_1 および R_2 は共に、水素原子を表す。

【0063】

40

有機ケイ素化合物の中央部分には、構造単位、または直鎖もしくは分岐鎖の二価 $C_1 - C_{20}$ アルキレン基を表すリンカー $-L-$ が存在する。

【0064】

二価 $C_1 - C_{20}$ アルキレン基は、二価または二重結合 $C_1 - C_{20}$ アルキレン基とも呼ばれることがあり、これは各基 L が2つの結合に加わることができることを意味する。1つの結合はアミノ基 R_1R_2N からリンカー $-L-$ までであり、第2の結合はリンカー $-L-$ とケイ素原子との間である。

【0065】

好ましくは、 $-L-$ は、直鎖の二価 $C_1 - C_{20}$ アルキレン基を表す。さらに好ましくは、 $-L-$ は、直鎖の二価 $C_1 - C_6$ アルキレン基を表す。特に好ましくは、 $-L-$ は、

50

メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）、エチレン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）、プロピレン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）またはブチレン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）を表す。非常に特に好ましくは、Lは、プロピレン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）を表す。

【0066】

直鎖プロピレン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）は、プロパン-1,3-ジイル基とも呼ばれる。

【0067】

式（I）：

【化5】



10

の有機ケイ素化合物は、一端にケイ素含有基 $-\text{Si}(\text{OR}_3)_a(\text{R}_4)_b$ を有する。

【0068】

末端構造単位 $-\text{Si}(\text{OR}_3)_a(\text{R}_4)_b$ において、官能基 R_3 は、水素原子または C_1-C_6 アルキル基を表し、官能基 R_4 は、 C_1-C_6 アルキル基を表す。特に好ましくは、 R_3 および R_4 は、互いに独立して、メチル基またはエチル基を表す。

【0069】

この場合、 a は、1～3の整数を表し、 b は、整数 $3-a$ を表す。 a が数3を表す場合、 b は0に等しい。 a が数2を表す場合、 b は1に等しい。 a が数1を表す場合、 b は2に等しい。

20

【0070】

剤（a）が、官能基 R_3 および R_4 が、互いに独立して、メチル基またはエチル基を表す式（I）の少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）を含む場合に、特に耐性のあるフィルムが得られた。

【0071】

したがって、ケラチン物質を染色する方法を使用する場合、剤（a）が、官能基 R_3 および R_4 が、互いに独立してメチル基またはエチル基を表す式（I）の少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含有する場合、同様に、最良の洗浄堅牢性を有する着色を得ることが可能であった。

30

【0072】

さらに、剤（a）が、官能基 a が数3を表す、少なくとも1つ式（I）の有機ケイ素化合物を含有する場合に、最良の洗浄堅牢性を有する着色を得ることが可能であった。この場合、 b は数0を表す。

【0073】

別の好ましい実施形態では、本方法で使用される剤（a）は、式（I）：

[式中、

- ・ R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、メチル基またはエチル基を表し、
- ・ a は、数3を表し、
- ・ b は、数0を表す]

40

の少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）を含有することを特徴とする。

【0074】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤（a）が式（I）：

【化6】



[式中、

- ・ R_1 、 R_2 は、共に水素原子を表し、

50

- ・ L は、直鎖の二価 C₁ - C₆ アルキレン基、好ましくは、プロピレン基 (- C H₂ - C H₂ - C H₂ -) またはエチレン (- C H₂ - C H₂ -) 基を表し、
- ・ R₃ は、水素原子、エチル基、またはメチル基を表し、
- ・ R₄ は、メチル基、またはエチル基を表し、
- ・ a は、数 3 を表し、
- ・ b は、数 0 を表す]

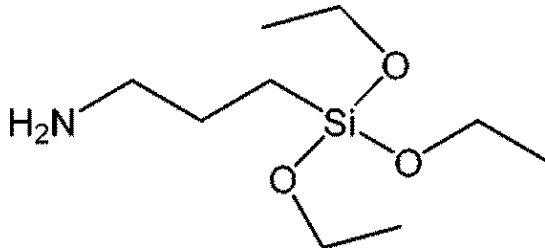
の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a 1) を含有することを特徴とする。

【 0 0 7 5 】

本発明による目的を達成するために、特によく適した式 (I) の有機ケイ素化合物は、

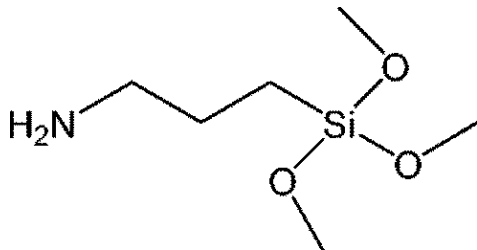
- ・ (3 - アミノプロピル) トリエトキシシラン、

【 化 7 】



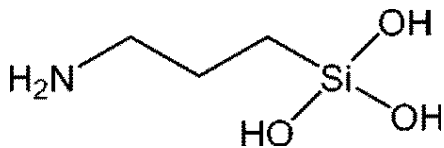
- ・ (3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン、

【 化 8 】



- ・ 1 - (3 - アミノプロピル) シラントリオール、

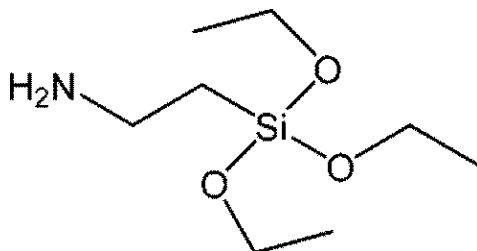
【 化 9 】



【 0 0 7 6 】

- ・ (2 - アミノエチル) トリエトキシシラン、

【 化 1 0 】



- ・ (2 - アミノエチル) トリメトキシシラン、

10

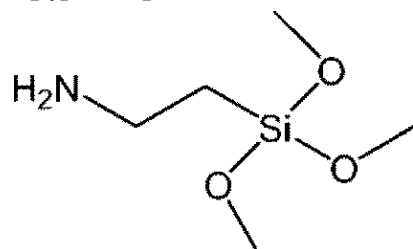
20

30

40

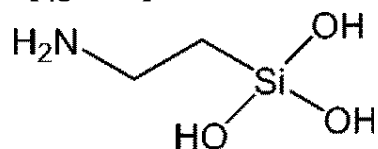
50

【化 1 1】



・ 1 - (2 - アミノエチル) シラントリオール、

【化 1 2】

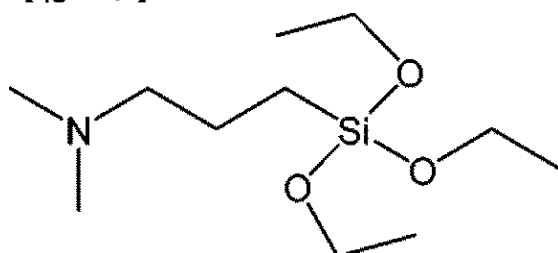


10

【 0 0 7 7】

・ (3 - ジメチルアミノプロピル) トリエトキシシラン、

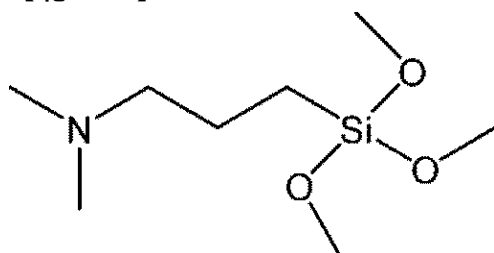
【化 1 3】



20

・ (3 - ジメチルアミノプロピル) トリメトキシシラン、

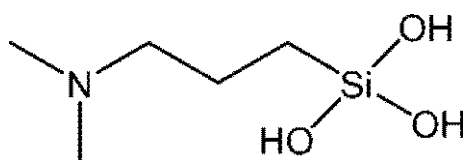
【化 1 4】



30

・ 1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) シラントリオール、

【化 1 5】



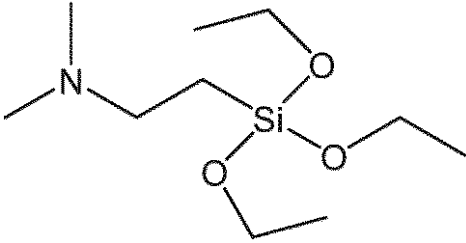
40

【 0 0 7 8】

・ (2 - ジメチルアミノエチル) トリエトキシシラン、

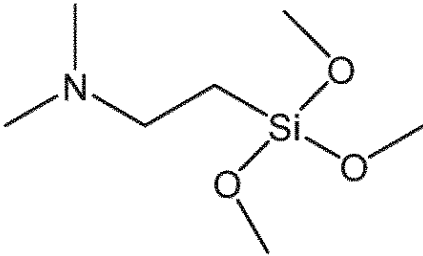
50

【化 1 6】



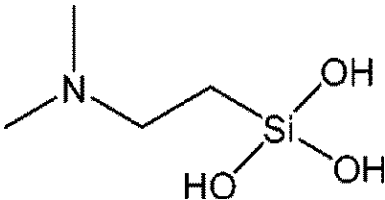
・ (2-ジメチルアミノエチル) トリメトキシシラン、および

【化 1 7】



1- (2-ジメチルアミノエチル) シラントリオール

【化 1 8】



である。

【0079】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤 (a) が、以下の群から選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物 (a1) を含むことを特徴とする。

- ・ (3-アミノプロピル) トリエトキシシラン、
- ・ (3-アミノプロピル) トリメトキシシラン、
- ・ 1- (3-アミノプロピル) シラントリオール
- ・ (2-アミノエチル) トリエトキシシラン、
- ・ (2-アミノエチル) トリメトキシシラン、
- ・ 1- (2-アミノエチル) シラントリオール、
- ・ (3-ジメチルアミノプロピル) トリエトキシシラン、
- ・ (3-ジメチルアミノプロピル) トリメトキシシラン、
- ・ 1- (3-ジメチルアミノプロピル) シラントリオール、
- ・ (2-ジメチルアミノエチル) トリエトキシシラン、
- ・ (2-ジメチルアミノエチル) トリメトキシシラン、および／または
- ・ 1- (2-ジメチルアミノエチル) シラントリオール

【0080】

前述の式 (I) の有機ケイ素化合物は市販されている。(3-アミノプロピル) トリメトキシシランは、例えばSigma-Aldrichから購入できる。(3-アミノプロピル) トリエトキシシランは、Sigma-Aldrichから市販されている。

【0081】

別の実施形態の文脈において、前記剤は、式 (II) :

10

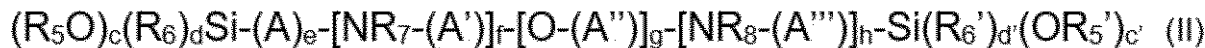
20

30

40

50

【化 19】



の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a1) を含む。

【0082】

本発明による式 (II) の有機ケイ素化合物は、それぞれ、ケイ素含有基 $(R_5O)_c$ $(R_6)_dSi$ および $Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ を両端に有する。

【0083】

式 (II) の分子の中央部分には、基 $-(A)_e-$ および $-[NR_7-(A')]_f-$ および $-[O-(A'')]_g-$ および $-[NR_8-(A''')]_h-$ が存在する。この場合、官能基 e 、 f 、 g および h のそれぞれは、互いに独立に、数 0 または 1 を表すことができる (ただし、 e 、 f 、 g および h の少なくとも 1 つが 0 とは異なることを条件とする)。換言すれば、本発明による式 (II) の有機ケイ素化合物は、 $-(A)-$ および $-[NR_7-(A')]-$ および $-[O-(A'')]-$ および $-[NR_8-(A''')]-$ からなる群からの少なくとも 1 つの基を含む。

10

【0084】

2 つの末端構造単位 $(R_5O)_c(R_6)_dSi$ および $Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ において、官能基 R_5 、 R_5' 、 R_6 、 R_6' は、互いに独立して、水素原子または C_1-C_6 アルキル基を表す。基 R_6 、 R_6' および R_6'' は、互いに独立して、 C_1-C_6 アルキル基を表す。

20

【0085】

この場合、 c は、1~3 の整数を表し、 d は、整数 $3-c$ を表す。 c が数 3 を表す場合、 d は 0 に等しい。 c が数 2 を表す場合、 d は 1 に等しい。 c が数 1 を表す場合、 d は 2 に等しい。

【0086】

同様に、 c' は、1~3 の整数を表し、 d' は、整数 $3-c'$ を表す。 c' が数 3 を表す場合、 d' は 0 に等しい。 c' が数 2 を表す場合、 d' は 1 に等しい。 c' が数 1 を表す場合、 d' は 2 に等しい。

【0087】

官能基 c および c' の両方が数 3 を表す場合に、最高の安定性を有するフィルム、または最高の洗浄堅牢性を有する着色を得ることが可能であった。この場合、 d および d' は両方とも数 0 を表す。

30

【0088】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤 (a) が式 (II) :

【化 20】



[式中、

- ・ R_5 および R_5' は、互いに独立して、メチル基またはエチル基を表し、
- ・ c および c' は、共に数 3 を表し、
- ・ d および d' は、共に数 0 を表す]

40

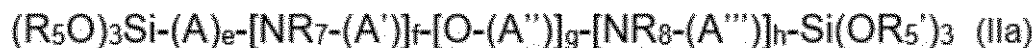
の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a1) を含むことを特徴とする。

【0089】

c および c' が共に数 3 を表し、 d および d' が共に数 0 を表す場合、本発明の式 (II a) の有機ケイ素化合物は

50

【化 2 1】



に該当する。

【0090】

基 e、f、g および h は、互いに独立に、数 0 または 1 を表すことができ、基 e、f、g および h の少なくとも 1 つの残基は 0 とは異なる。したがって、略号 e、f、g、および h は、 $-(A)_e-$ および $[NR_7-(A')]_f-$ および $[O-(A'')]_g-$ および $[NR_8-(A''')]_h-$ のどの基が、式 (II) の有機ケイ素化合物の中央部に位置するかを定義する。

10

【0091】

この文脈において、特定の基の存在が、洗浄堅牢性を高める観点から特に有利であることが証明された。基 e、f、g、および h の少なくとも 2 つが数 1 を表す場合に、特に良好な結果が得られた。特に好ましくは、e および f は、共に数 1 を表す。さらに、g および h は、特に好ましくは共に数 0 を表す。

【0092】

e および f が共に数 1 を表し、g および h が共に数 0 を表す場合、本発明による有機ケイ素化合物は、式 (IIb)：

【化 2 2】

20



に相当する。

【0093】

基 A、A'、A''、A''' および A'''' は、互いに独立して、直鎖または分岐鎖の二価 C₁ - C₂₀ アルキレン基を表す。好ましくは、基 A、A'、A''、A''' および A'''' は互いに独立して、直鎖の二価 C₁ - C₂₀ アルキレン基を表す。さらに好ましくは、基 A、A'、A''、A''' および A'''' は、互いに独立して、直鎖の二価 C₁ - C₂₀ アルキレン基を表す。特に好ましくは、基 A、A'、A''、A''' および A'''' は、互いに独立して、30 Å チレン基 (—CH₂—)、エチレン基 (—CH₂—CH₂—)、プロピレン基 (—CH₂—CH₂—CH₂—) またはブチレン基 (—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—) を表す。非常に特に好ましくは、基 A、A'、A''、A''' および A'''' は、プロピレン基 (—CH₂—CH₂—CH₂—) を表す。

【0094】

二価 C₁ - C₂₀ アルキレン基は、二価 C₁ - C₂₀ アルキレン基とも呼ばれることがあり、これは、各基 A、A'、A''、A''' および A'''' が 2 つの結合を形成できることを意味する。

【0095】

直鎖プロピレン基 (—CH₂—CH₂—CH₂—) は、プロパン-1,3-ジイル基とも呼ばれる。

40

【0096】

官能基 f が数 1 を表す場合、式 (II) の有機ケイ素化合物は、構造基 —[NR₇—(A')]— を含む。

【0097】

官能基 h が数 1 を表す場合、式 (II) の有機ケイ素化合物は、構造基 —[NR₈—(A''')]— を含む。

【0098】

この文脈において、R₇ および R₈ は、互いに独立して、水素原子、C₁ - C₆ アルキル基、ヒドロキシ C₁ - C₆ アルキル基、C₂ - C₆ アルケニル基、アミノ C₁ - C₆ ア

50

ルキル基または式 (III) :

【化 2 3】



の基を表す。

【0099】

最も好ましくは、官能基 R_7 および R_8 は、互いに独立して、水素原子、メチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-アルケニル基、2-アミノエチル基または式 (III) の基を表す。

【0100】

基 f が数 1 を表し、基 h が数 0 を表す場合、有機ケイ素化合物は、基 $-[NR_7-(A')]$ を含むが、基 $-[NR_8-(A'')]$ を含まない。基が式 (III) の基を表す場合、剤 (a) は、3 個の反応性シラン基を有する有機ケイ素化合物を含む。

【0101】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤 (a) が式 (II) :

【化 2 4】



[式中、

- ・ e および f は、共に数 1 を表し、
- ・ g および h は、共に数 0 を表し、
- ・ A および A' は、互いに独立して、直鎖の二価 C_1-C_6 アルキレン基を表し、
- ・ R_7 は、水素原子、メチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-アルケニル基、2-アミノエチル基または式 (III) の基を表す]

の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a1) を含むことを特徴とする。

【0102】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤 (a) が式 (II) の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物を含むことを特徴とし、式中、

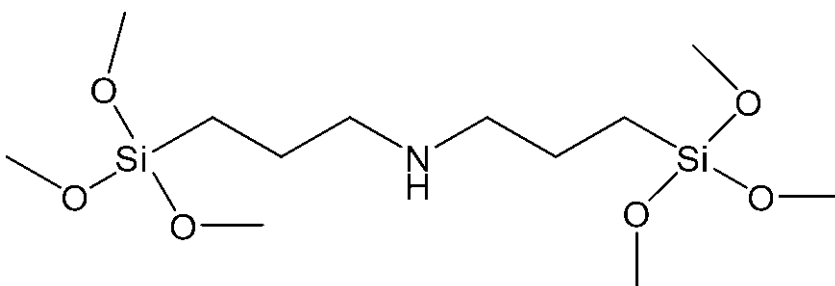
- ・ e および f は、共に数 1 を表し、
- ・ g および h は、共に数 0 を表し、
- ・ A および A' は互いに独立して、メチレン基 ($-CH_2-$)、エチレン基 ($-CH_2-CH_2-$) またはプロピレン基 ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) を表し、
- ・ R_7 は、水素原子、メチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-アルケニル基、2-アミノエチル基または式 (III) の基を表す。

【0103】

本発明による目的を達成するために、好適な式 (II) の有機ケイ素化合物は、

・ 3-(トリメトキシシリル)-N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1-プロパンアミン

【化 2 5】



10

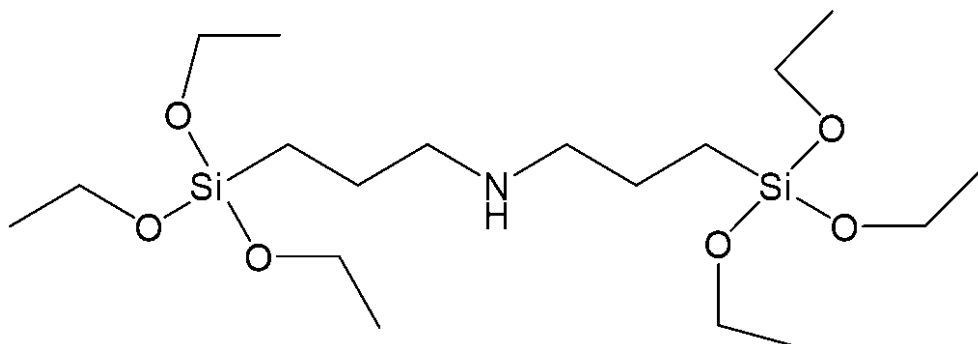
20

30

40

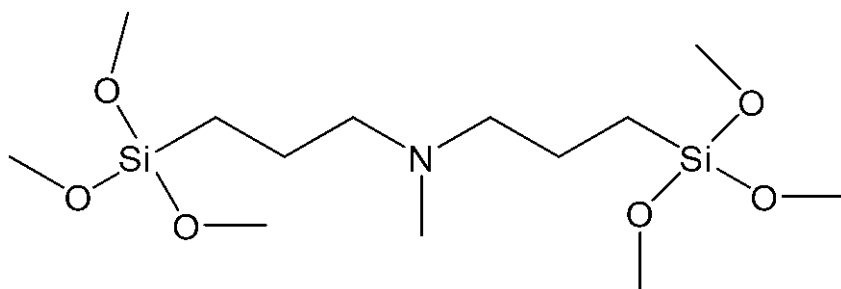
50

・ 3 - (トリエトキシシリル) - N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1 -
 プロパンアミン
 【化 2 6】



10

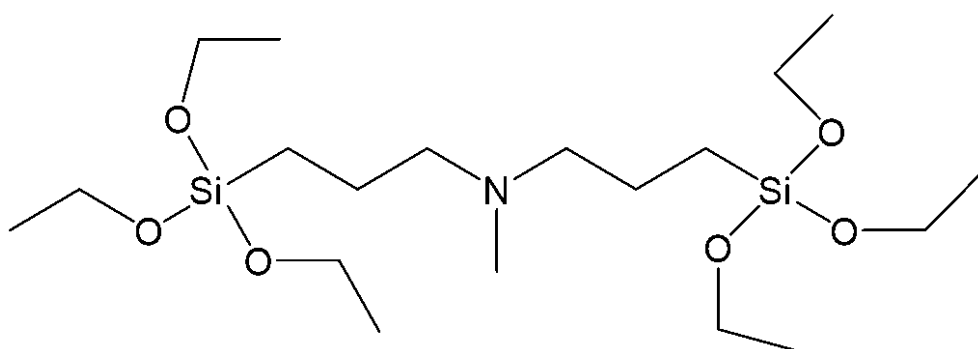
・ N - メチル - 3 - (トリメトキシシリル) - N - [3 - (トリメトキシシリル) プロ
 ピル] - 1 - プロパンアミン
 【化 2 7】



20

【 0 1 0 4 】

・ N - メチル - 3 - (トリエトキシシリル) - N - [3 - (トリエトキシシリル) プロ
 ピル] - 1 - プロパンアミン
 【化 2 8】

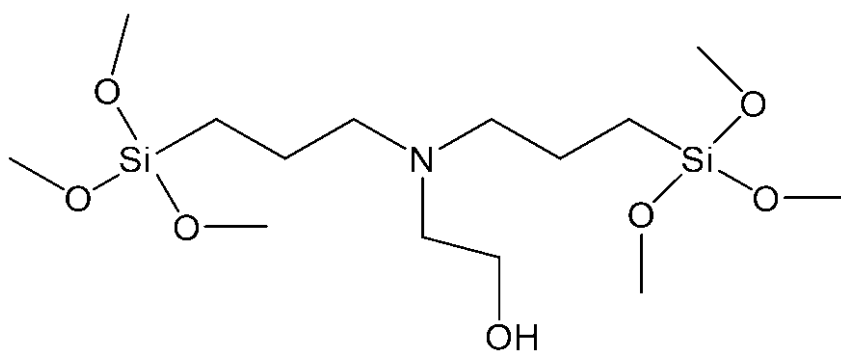


30

・ 2 - [ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アミノ] エタノール

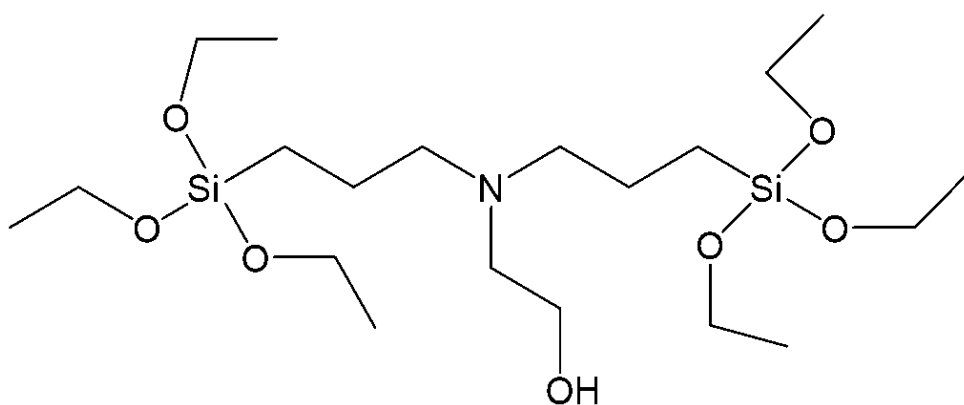
40

【化 2 9】



10

・ 2 - [ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] アミノ] エタノール
【化 3 0】

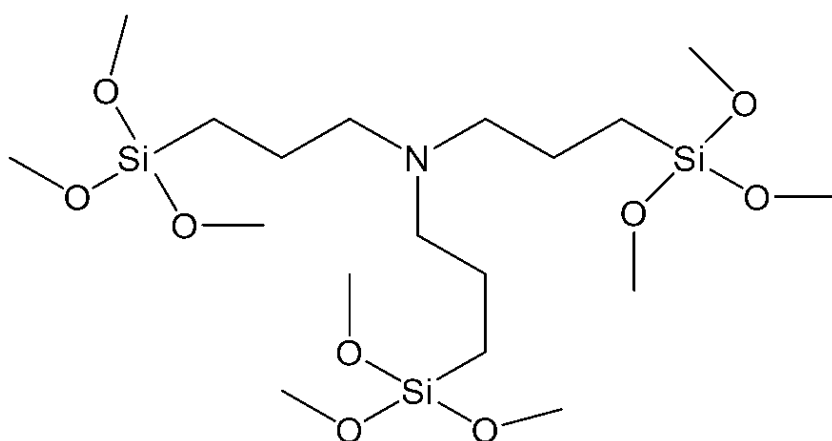


20

【 0 1 0 5】

・ 3 - (トリメトキシシリル) - N, N - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル]
] - 1 - プロパンアミン

【化 3 1】



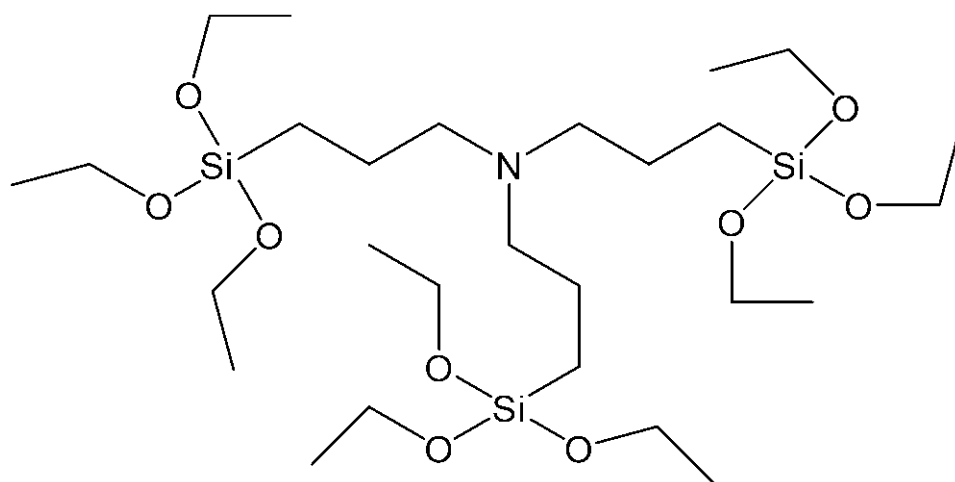
30

・ 3 - (トリエトキシシリル) - N, N - ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル]
] - 1 - プロパンアミン

40

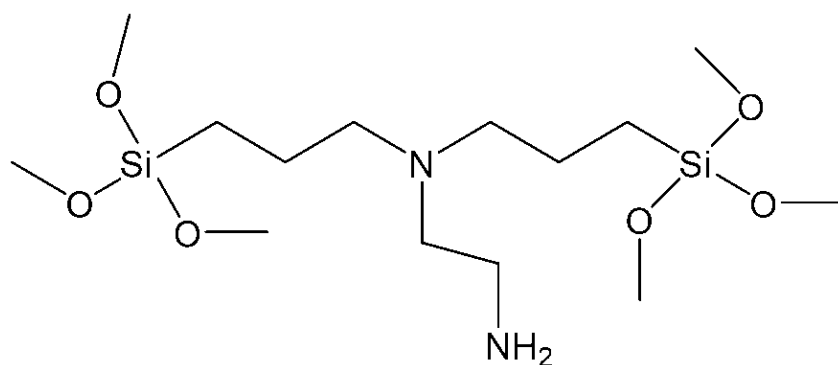
50

【化 3 2】



10

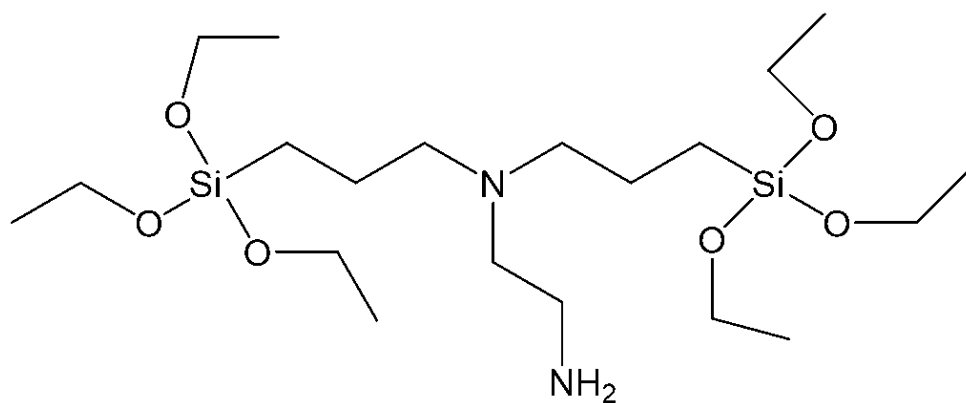
・ N 1 , N 1 - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 1 , 2 - エタンジアミン
【化 3 3】



20

【 0 1 0 6 】

・ N 1 , N 1 - ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1 , 2 - エタンジアミン
【化 3 4】

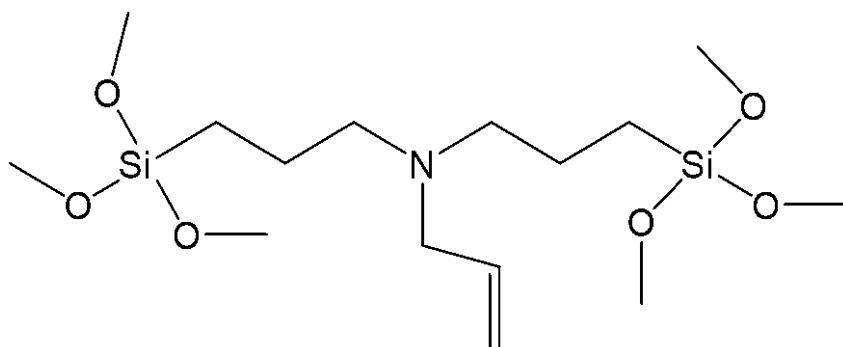


40

・ N , N - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 2 - プロペン - 1 - アミン

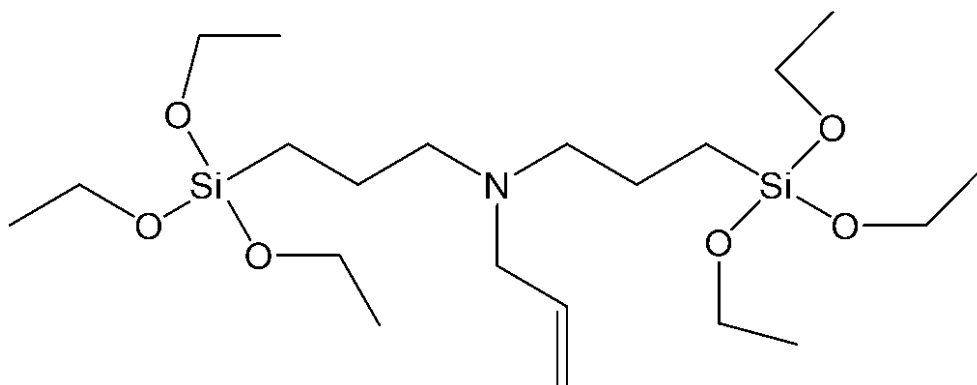
50

【化 3 5】



10

・ N，N－ビス〔3－（トリエトキシシリル）プロピル〕－2－プロペン－1－アミン
【化 3 6】



20

である。

【0 1 0 7】

式（ⅠⅠ）の前述の有機ケイ素化合物は、市販されている。CAS番号82985-35-1のビス（トリメトキシシリルプロピル）アミンは、例えばSigma-Aldrichから購入できる。

30

【0 1 0 8】

CAS番号13497-18-2のビス〔3－（トリエトキシシリル）プロピル〕アミンは、例えば、Sigma-Aldrichから購入できる。

【0 1 0 9】

N－メチル－3－（トリメトキシシリル）－N－〔3－（トリメトキシシリル）プロピル〕－1－プロパンアミンは、別名ビス（3－トリメトキシシリルプロピル）－N－メチルアミンとも呼ばれ、Sigma-AldrichまたはFluorochemから市販品として購入できる。

【0 1 1 0】

CAS番号18784-74-2の3－（トリエトキシシリル）－N，N－ビス〔3－（トリエトキシシリル）プロピル〕－1－プロパンアミンは、例えば、FluorochemまたはSigma-Aldrichから購入できる。

40

【0 1 1 1】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤（a）が、以下の群から選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a 1）を含むことを特徴とする。

- ・ 3－（トリメトキシシリル）－N－〔3－（トリメトキシシリル）プロピル〕－1－プロパンアミン、
- ・ 3－（トリエトキシシリル）－N－〔3－（トリエトキシシリル）プロピル〕－1－プロパンアミン、
- ・ N－メチル－3－（トリメトキシシリル）－N－〔3－（トリメトキシシリル）プロピル〕－1－プロパンアミン、

50

- ・ N-メチル-3-(トリエトキシシリル)-N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1-プロパンアミン、
 - ・ 2-[ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミノ]エタノール、
 - ・ 2-[ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミノ]エタノール、
 - ・ 3-(トリメトキシシリル)-N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1-プロパンアミン、
 - ・ 3-(トリメトキシシリル)-N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1-プロパンアミン、
 - ・ N1,N1-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,2-エタンジアミン、
 - ・ N1,N1-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1,2-エタンジアミン、
 - ・ N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-2-プロペン-1-アミン、
 - および／または
 - ・ N,N-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-2-プロペン-1-アミン
- 【0112】

10

さらなる実験、特に染色実験において、本方法においてケラチン物質に適用される剤 (a) が式 (IV) :

【化37】

20



の少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含む場合、非常に特に有利であることも判明した。

【0113】

式 (IV) の化合物は、1、2または3個のケイ素原子を有するシランから選択される有機ケイ素化合物であり、該有機ケイ素化合物は、1分子当たり1個以上のヒドロキシル基および／または加水分解性基を含む。

【0114】

式 (IV) :

30

【化38】



[式中、

- ・ R_9 は、 C_1-C_{18} アルキル基を表し、
- ・ R_{10} は、水素原子または C_1-C_6 アルキル基を表し、
- ・ R_{11} は、 C_1-C_6 アルキル基を表し、
- ・ k は、1~3の整数を表し、
- ・ m は、整数 $3-k$ を表す]

40

の有機ケイ素化合物は、アルキルアルコキシシラン型またはアルキルヒドロキシシラン型のシランとも称されてよい。

【0115】

別の好ましい実施形態において、前記方法は、剤 (a) が式 (IV) :

【化39】



[式中、

- ・ R_9 は、 C_1-C_{18} アルキル基を表し、

50

- ・ R_{10} は、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ R_{11} は、 $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ k は、1～3の整数を表し、
- ・ m は、整数 $3 - k$ を表す]

の少なくとも1つの有機ケイ素化合物 (a_1) を含むことを特徴とする。

【0116】

別の好ましい実施形態では、方法は、剤 (a) が、式 (I) の有機ケイ素化合物に加えて、式 (IV) :

【化40】



10

[式中、

- ・ R_9 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基を表し、
- ・ R_{10} は、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ R_{11} は、 $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ k は、1～3の整数を表し、
- ・ m は、整数 $3 - k$ を表す]

の少なくとも1つのさらなる有機ケイ素化合物を含むことを特徴とする。

【0117】

20

別の好ましい実施形態では、方法は、剤 (a) が、式 (II) の有機ケイ素化合物に加えて、式 (IV) :

【化41】



[式中、

- ・ R_9 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基を表し、
- ・ R_{10} は、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ R_{11} は、 $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ k は、1～3の整数を表し、
- ・ m は、整数 $3 - k$ を表す]

30

の少なくとも1つのさらなる有機ケイ素化合物を含むことを特徴とする。

【0118】

別の好ましい実施形態では、方法は、剤 (a) が、式 (I) および／または (II) の有機ケイ素化合物に加えて、式 (IV) :

【化42】



40

[式中、

- ・ R_9 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基を表し、
- ・ R_{10} は、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ R_{11} は、 $C_1 - C_6$ アルキル基を表し、
- ・ k は、1～3の整数を表し、
- ・ m は、整数 $3 - k$ を表す]

の少なくとも1つのさらなる有機ケイ素化合物を含むことを特徴とする。

【0119】

式 (IV) の有機ケイ素化合物において、官能基 R_9 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基を表す。この $C_1 - C_{18}$ アルキル基は、飽和しており、直鎖または分岐鎖となり得る。 R_9

50

は、好ましくは直鎖 $C_1 - C_{18}$ アルキル基を表す。好ましくは、 R_9 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -ドデシル基、または n -オクタデシル基を表す。特に好ましくは、 R_9 は、メチル基、エチル基、 n -ヘキシル基、または n -オクチル基を表す。

【0120】

式 (IV) の有機ケイ素化合物において、官能基 R_{10} は、水素原子または $C_1 - C_6$ アルキル基を表す。特に好ましくは、 R_{10} は、メチル基またはエチル基を表す。

【0121】

式 (IV) の有機ケイ素化合物において、官能基 R_{11} は、 $C_1 - C_6$ アルキル基を表す。特に好ましくは、 R_{11} は、メチル基またはエチル基を表す。

10

【0122】

さらに、 k は 1 ~ 3 の整数を表し、 m は整数 $3 - k$ を表す。 k が数 3 を表す場合、 m は 0 に等しい。 k が数 2 を表す場合、 m は 1 に等しい。 k が数 1 を表す場合、 m は 2 に等しい。

【0123】

官能基 k が数 3 を表す式 (IV) の少なくとも 1 つの有機ケイ素化合物 (a_1) を含む剤 (a) を方法に使用した場合、特に安定なフィルム、すなわち特に良好な洗浄堅牢性を有する着色を得ることが可能であった。この場合、基 m は数 0 を表す。

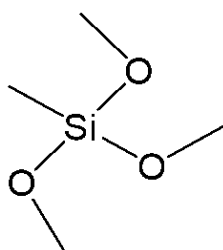
【0124】

本発明による目的の達成に特に好適な式 (IV) の有機ケイ素化合物は、

20

・メチルトリメトキシシラン

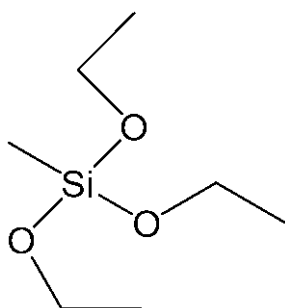
【化 4 3】



30

・メチルトリエトキシシラン

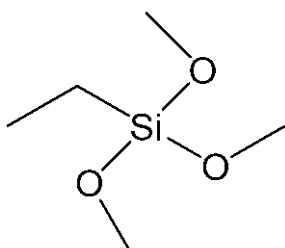
【化 4 4】



40

・エチルトリメトキシシラン

【化 4 5】

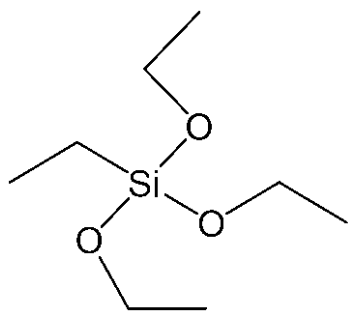


50

【 0 1 2 5 】

・ エチルトリエトキシシラン

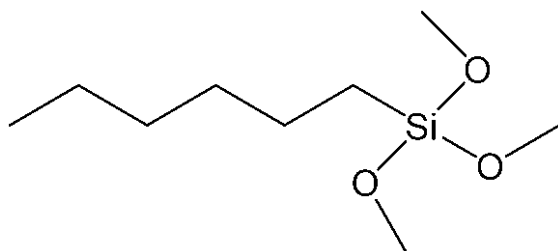
【 化 4 6 】



10

・ n-ヘキシルトリメトキシシラン

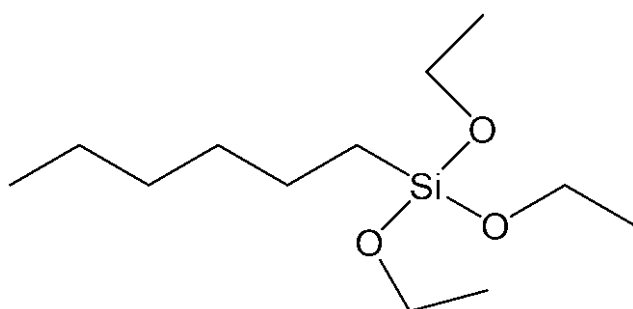
【 化 4 7 】



20

・ n-ヘキシルトリエトキシシラン

【 化 4 8 】

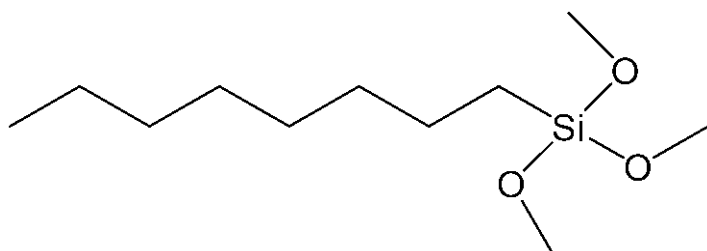


30

【 0 1 2 6 】

・ n-オクチルトリメトキシシラン

【 化 4 9 】

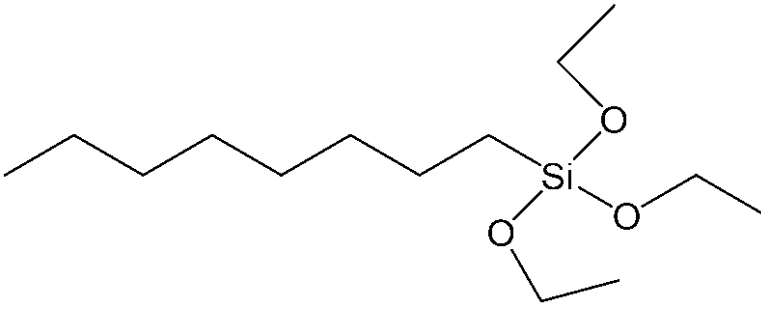


40

・ n-オクチルトリエトキシシラン

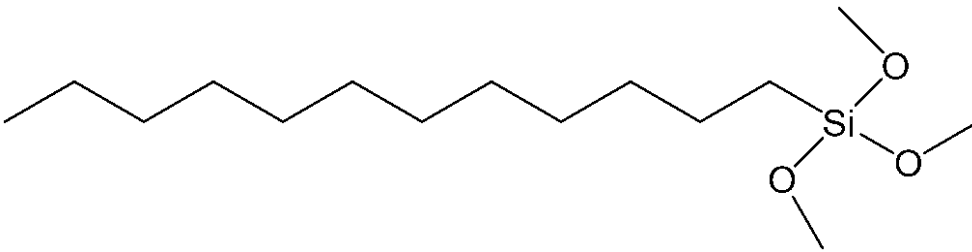
50

【化 5 0】



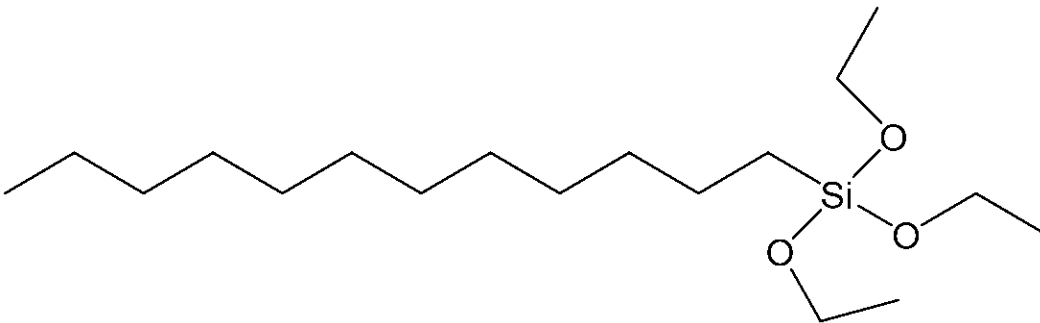
10

・ n - ドデシルトリメトキシシラン、および／または
【化 5 1】



20

・ n - ドデシルトリエトキシシラン
【化 5 2】



30

である。

【 0 1 2 7】

別の好ましい実施形態では、方法は、剤（a）が、以下の群から選択される式（I V）の少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a 1）を含むことを特徴とする。

- ・メチルトリメトキシシラン
- ・メチルトリエトキシシラン
- ・エチルトリメトキシシラン
- ・エチルトリエトキシシラン
- ・プロピルトリメトキシシラン
- ・プロピルトリエトキシシラン
- ・ヘキシルトリメトキシシラン
- ・ヘキシルトリエトキシシラン
- ・オクチルトリメトキシシラン
- ・オクチルトリエトキシシラン
- ・ドデシルトリメトキシシラン
- ・ドデシルトリエトキシシラン
- ・オクタデシルトリメトキシシランおよび／または
- ・オクタデシルトリエトキシシラン

40

50

【0128】

上述の有機ケイ素化合物は反応性化合物である。この文脈において、剤（a）が1つ以上の有機ケイ素化合物（a1）を、剤（a）の総重量に対して、総量で0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、特に好ましくは2～8重量%含む場合に好ましいことが判明した。

【0129】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤（a）が1つ以上の有機ケイ素化合物（a1）を、剤（a）の総重量に対して、総量で0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、特に好ましくは2～8重量%含むことを特徴とする。

【0130】

特に良好な染色結果を達成するために、剤（a）中に式（I）および／または（II）の有機ケイ素化合物を特定の範囲の量で使用することが特に有利である。特に好ましくは、剤（a）は、式（I）および／または（II）の1つ以上の有機ケイ素化合物を、剤（a）の総重量に対して、総量で0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、特に好ましくは0.5～3重量%含む。

【0131】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤（a）が式（I）および／または（II）の1つ以上の有機ケイ素化合物を、剤（a）の総重量に対して、総量で0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、特に好ましくは0.5～3重量%含むことを特徴とする。

【0132】

さらに、式（IV）の有機ケイ素化合物も剤（a）中に特定の量範囲で存在する場合、非常に特に好ましいことが判明した。特に好ましくは、剤（a）は、式（IV）の1つ以上の有機ケイ素化合物を、剤（a）の総重量に対して、総量で0.1～20重量%、好ましくは2～15重量%、特に好ましくは4～9重量%含む。

【0133】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤（a）が式（IV）の1つ以上の有機ケイ素化合物を、剤（a）の総重量に対して、総量で0.1～20重量%、好ましくは2～15重量%、特に好ましくは3.2～10重量%含むことを特徴とする。

【0134】

本発明に至る研究の過程で、剤（a）が互いに構造的に異なる2つの有機ケイ素化合物を含有する場合、特に安定で均一なフィルムをケラチン物質上に得ることができることが判明した。

【0135】

別の好ましい実施形態において、方法は、剤（a）が互いに構造的に異なる少なくとも2つの有機ケイ素化合物を含むことを特徴とする。

【0136】

好ましい実施形態では、方法は、少なくとも1つの式（I）の有機ケイ素化合物および少なくとも1つの式（IV）の有機ケイ素化合物を含有する剤（a）がケラチン物質に適用されることを特徴とする。

【0137】

明らかに非常に特に好ましい実施形態において、方法は、（3-アミノプロピル）トリエトキシシランおよび（3-アミノプロピル）トリメトキシシランからなる群から選択され式（I）の少なくとも1つの有機ケイ素化合物、さらには、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、およびヘキシルトリエトキシシランからなる群から選択される式（IV）の少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含む剤（a）がケラチン物質に適用されることを特徴とする。

【0138】

別の好ましい実施形態では、方法は、剤（a）が、剤（a）の総重量に対して、

・ 0.5～5重量%の、（3-アミノプロピル）トリメトキシシラン、（3-アミノプロピル）トリエトキシシラン、（2-アミノエチル）トリメトキシシラン、（2-アミノエチル）トリエトキシシラン、（3-ジメチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、（3-ジメチルアミノプロピル）トリエトキシシラン、（2-ジメチルアミノエチル）トリメトキシシラン、および（2-ジメチルアミノエチル）トリエトキシシランからなる群から選択される少なくとも1つの第1の有機ケイ素化合物（a1）、および

・ 3.2～10重量%の、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、およびオクタデシルトリエトキシシランからなる群から選択される少なくとも1つの第2の有機ケイ素化合物（a1）

を含むことを特徴とする。

【0139】

この実施形態の文脈において、剤（a）は、第1のグループの1つ以上の有機ケイ素化合物を、総量で0.5～5重量%含む。この第1のグループの有機ケイ素化合物は、（3-アミノプロピル）トリメトキシシラン、（3-アミノプロピル）トリエトキシシラン、（2-アミノエチル）トリメトキシシラン、（2-アミノエチル）トリエトキシシラン、（3-ジメチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、（3-ジメチルアミノプロピル）トリエトキシシラン、（2-ジメチルアミノエチル）トリメトキシシランおよび／または（2-ジメチルアミノエチル）トリエトキシシランからなる群から選択される。

【0140】

この実施形態の文脈において、剤（a）は、第2のグループの1つ以上の有機ケイ素化合物を、総量で3.2～10重量%含む。この第2グループの有機ケイ素化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、およびオクタデシルトリエトキシシランからなる群から選択される。

【0141】

少なくとも1つの加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の場合、少量の水の添加でも加水分解が起こる。加水分解生成物および／または少なくとも1つのヒドロキシ基を有する有機ケイ素化合物は、縮合反応において互いに反応できる。この理由により、少なくとも1つの加水分解性基を有する有機ケイ素化合物とその加水分解および／または縮合生成物との両方が剤（a）中に存在できる。少なくとも1つのヒドロキシ基を有する有機ケイ素化合物が使用される場合、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する有機ケイ素化合物およびその縮合生成物の両方が剤（a）中に存在できる。

【0142】

縮合生成物は、水の除去および／またはアルコールの除去を伴う、分子当たり少なくとも1つのヒドロキシ基または加水分解性基を有する少なくとも2つの有機ケイ素化合物の反応によって得られる生成物を意味すると理解される。縮合生成物は、例えば二量体であってもよいが、三量体またはオリゴマーであってもよく、縮合生成物はモノマーと平衡にある。加水分解で使用または消費される水の量に応じて、モノマー有機ケイ素化合物の平衡が縮合生成物にシフトする。

【0143】

式（I）および／または（II）の有機ケイ素化合物を本方法で使用した場合、非常に特に良好な結果を得ることができた。上述したように、微量の水分が存在すると加水分解

10

20

30

40

50

／縮合が起こるため、有機ケイ素化合物（Ⅰ）および／または（ⅠⅠ）の加水分解／縮合生成物も本実施形態でカバーされる。

【0144】

剤（a）のpH

剤（a）は、アルカリ性pHを有する含水剤の形態で調製されることが好ましいことが判明した。

【0145】

好ましい実施形態では、方法は、剤（a）が8.5～12の範囲、より好ましくは9～11.5の範囲、特に好ましくは9.5～11の範囲のpHを有することを特徴とする。

【0146】

剤（b）

剤（v）および（a）の適用に加えて、ケラチン物質を処理する方法は、剤（b）の適用も含む。剤（b）は、少なくとも1つのシーリング試薬（b1）を含むことを特徴とする。

【0147】

剤（a）で処理されたケラチン物質への剤（b）の適用は、方法で得られる着色をより耐久性のあるものにする。特に、剤（b）を適用することにより、前記方法で得られる着色の洗浄堅牢性および耐摩擦性を向上させることができる。

【0148】

シーリング試薬（b1）は、フィルム形成ポリマー、アルカリ化剤、酸性化剤およびこれらの混合物からなる群から選択される化合物を含むことが好ましい。

【0149】

シーリング試薬はフィルム形成ポリマーを含むことが好ましい場合がある。

【0150】

ポリマーは、少なくとも1,000g/mol、好ましくは少なくとも2,500g/mol、特に好ましくは少なくとも5,000g/molの分子量を有し、同様の繰り返し有機単位からなる巨大分子として理解されるべきである。本発明のポリマーは、モノマータイプの重合によって、または構造的に異なる様々なモノマータイプの重合によって調製される、合成的に調製されたポリマーであってもよい。1種類のモノマーを重合してポリマーが製造される場合、それはホモポリマーである。構造的に異なる種類のモノマーが重合に使用される場合、得られるポリマーはコポリマーと呼ばれる。

【0151】

ポリマーの最大分子量は、重合度（重合モノマーの数）およびバッチサイズに依存し、また、重合方法によっても決定される。本発明の文脈において、シーリング試薬（b1）としてのフィルム形成ポリマーの最大分子量は、 10^7 g/mol以下、好ましくは 10^6 g/mol以下、特に好ましくは 10^5 g/mol以下であることが好ましい。

【0152】

本発明の文脈において、フィルム形成ポリマーは、基材上、例えばケラチン物質またはケラチン繊維上にフィルムを形成できるポリマーを意味する。フィルムの形成は、例えば、ポリマーで処理されたケラチン物質を顕微鏡で観察することによって検出できる。

【0153】

剤（b）中のフィルム形成ポリマー（b1）は、親水性であっても疎水性であってもよい。

【0154】

第1の実施形態の文脈において、シーリング試薬（b1）として剤（b）中に少なくとも1つの疎水性フィルム形成ポリマーを使用することが好ましい場合がある。

【0155】

疎水性ポリマーは、25℃（760mmHg）における水への溶解度が1重量%未満であるポリマーを意味すると理解される。

【0156】

10

20

30

40

50

フィルム形成疎水性ポリマーの水への溶解度は、例えば次のようにして測定できる。1 gのポリマーをビーカーに加える。水を100 gまで加える。攪拌子を加え、攪拌しながらマグネチックスターラー上で混合物を25℃に加熱する。混合物を60分間攪拌する。その後、水性混合物を視覚的に評価する。混合物の濁度が高いため、ポリマーと水との混合物を視覚的に評価できない場合は、混合物を濾過する。未溶解のポリマーの一部が濾紙上に残っている場合、ポリマーの溶解度は1重量%未満になる。

【0157】

ここで特に挙げられ得るのは、アクリル酸タイプのポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、セルロースポリマー、ニトロセルロースポリマー、シリコンポリマー、アクリルアミドタイプのポリマーおよびポリイソプレンである。

10

【0158】

特によく適したフィルム形成疎水性ポリマーは、例えば、アクリル酸のコポリマー、メタクリル酸のコポリマー、アクリル酸エステルのホモポリマーまたはコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーまたはコポリマー、アクリル酸アミドのホモポリマーまたはコポリマー、メタクリル酸アミドのホモポリマーまたはコポリマー、ビニルピロリドンのコポリマー、ビニルアルコールのコポリマー、酢酸ビニルのコポリマー、エチレンのホモポリマーまたはコポリマー、プロピレンのホモポリマーまたはコポリマー、スチレン、ポリウレタン、ポリエステルおよび／またはポリアミドのホモポリマーまたはコポリマーポリアミドの群からのポリマーである。

【0159】

さらに好ましい実施形態では、剤(b)は、アクリル酸のコポリマー、メタクリル酸のコポリマー、アクリル酸エステルのホモポリマーまたはコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーまたはコポリマー、アクリル酸アミドのホモポリマーまたはコポリマー、メタクリル酸アミドのホモポリマーまたはコポリマー、ビニルピロリドンのコポリマー、ビニルアルコールのコポリマー、酢酸ビニルのコポリマー、エチレンのホモポリマーまたはコポリマー、プロピレンのホモポリマーまたはコポリマー、スチレン、ポリウレタン、ポリエステルおよび／またはポリアミドのホモポリマーまたはコポリマーの群から選択される少なくとも1つのフィルム形成疎水性ポリマーをシーリング試薬(b1)として含むことを特徴とする。

20

【0160】

特に、合成ポリマー、フリーラジカル重合によって得られるポリマー、または天然ポリマーの群から選択されるフィルム形成疎水性ポリマーが、本発明による目的を達成するのに特によく適していることが証明されている。

30

【0161】

さらに特によく適したフィルム形成疎水性ポリマーは、オレフィン、例えばシクロオレフィン、ブタジエン、イソプレンまたはスチレン、ビニルエーテル、ビニルアミド、少なくとも1つのC₁〜C₂₀アルキル基、アリール基、またはC₂〜C₁₀ヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸のエステルまたはアミドのホモポリマーまたはコポリマーから選択できる。

【0162】

さらなるフィルム形成疎水性ポリマーは、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのホモポリマーまたはコポリマーおよび／またはそれらの混合物から選択できる。

40

【0163】

さらなるフィルム形成疎水性ポリマーは、(メタ)アクリルアミド、n-アルキル(メ

50

タ) アクリルアミド、特に $C_2 - C_{18}$ アルキル基を有するもの、例えば n -エチルアクリルアミド、 n -tert-ブチルアクリルアミド、 n -オクチルアクリルアミド、 n -ジ ($C_1 - C_4$) アルキル (メタ) アクリルアミドのホモポリマーまたはコポリマーから選択できる。

【0164】

さらに好ましいアニオン性コポリマーは、例えば、INCI表示アクリレートコポリマーとして市販されているような、アクリル酸、メタクリル酸またはその $C_1 - C_6$ アルキルエステルのコポリマーである。適切な市販製品は、例えば、Rohm & Haas社のAculyn (登録商標) 33である。しかし、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの $C_1 - C_6$ アルキルエステルと、エチレン性不飽和酸およびアルコキシ化脂肪アルコールとのエステルとのコポリマーがさらに好ましい。適切なエチレン性不飽和酸は、特にアクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸であり、適切なアルコキシ化脂肪アルコールは、特にステアレス-20またはセテス-20である。

10

【0165】

最も特に好ましい市販のポリマーは、例えば、Rohm and Haasが販売するAculyn (登録商標) 22 (アクリレート/ステアレス-20メタクリレートコポリマー)、Aculyn (登録商標) 28 (アクリレート/ベヘネス-25メタクリレートコポリマー)、Structure 2001 (登録商標) (アクリレート/ステアレス-20イタコネートコポリマー)、Structure 3001 (登録商標) (アクリレート/セテス-20イタコネートコポリマー)、Structure Plus (登録商標) (アクリレート/アミノアクリレート $C_{10} - C_{30}$ アルキルPEG-20イタコネートコポリマー)、Carbopol (登録商標) 1342、1382、Ultrez 20、Ultrez 21 (アクリレート/ $C_{10} - C_{30}$ アルキルアクリレートクロスポリマー)、Synthalen W2000 (登録商標) (アクリレート/パルメト-25アクリレートコポリマー)、またはSoltex OPT (アクリレート/ $C_{12} - C_{22}$ アルキルメタクリレートコポリマー) である。

20

【0166】

ビニルモノマーに基づく適切なポリマーの例としては、 N -ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニル ($C_1 - C_6$) アルキルピロール、ビニルオキサゾール、ビニルチアゾール、ビニルピリミジンまたはビニルイミダゾールのホモポリマーおよびコポリマーを挙げることができる。

30

【0167】

さらに、例えば、NATIONAL STARCHによって商品名AMPHOMER (登録商標) またはLOVOCRYL (登録商標) 47で市販されているコポリマーである、オクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、またはNATIONAL STARCHからDERMACRYL (登録商標) LTおよびDERMACRYL (登録商標) 79という商品名で市販されているアクリレート/オクチルアクリルアミドのコポリマーは、特によく適している。

【0168】

オレフィンに基づく適切なポリマーの例は、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブレンおよびブタジエンのホモポリマーおよびコポリマーである。

40

【0169】

さらなる実施形態の文脈内では、スチレンまたはスチレン誘導体の少なくとも1つのブロックを含むブロックコポリマーを、フィルム形成疎水性ポリマーとして使用できる。これらのブロックコポリマーは、スチレンブロックに加えて、1つ以上のさらなるブロック、例えばスチレン/エチレン、スチレン/エチレン/ブチレン、スチレン/ブチレン、スチレン/イソブレン、スチレン/ブタジエンを含むコポリマーであり得る。対応するポリマーは、商品名「Luvitol HSB」でBASFから市販されている。

【0170】

驚くべきことに、剤 (b) が、シーリング試薬 (b1) として、アクリル酸のホモポリマーおよびコポリマー、メタクリル酸のホモポリマーおよびコポリマー、アクリル酸エス

50

テルのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーおよびコポリマー、アクリル酸アミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリル酸アミドのホモポリマーおよびコポリマー、ビニルピロリドンのホモポリマーおよびコポリマー、ビニルアルコールのホモポリマーおよびコポリマー、酢酸ビニルのホモポリマーおよびコポリマー、エチレンのホモポリマーおよびコポリマー、プロピレンのホモポリマーおよびコポリマー、スチレン、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリアミドのホモポリマーおよびコポリマーの群から選択される少なくとも1つのフィルム形成ポリマーを含むと、非常に特に強く洗浄耐性のある着色が得られることが見出された。

【0171】

さらに好ましい実施形態において、方法は、剤(b)がシーリング試薬(b1)として、アクリル酸のホモポリマーおよびコポリマー、メタクリル酸のホモポリマーおよびコポリマー、アクリル酸エステルのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーおよびコポリマー、アクリル酸アミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリル酸アミドのホモポリマーおよびコポリマー、ビニルピロリドンのホモポリマーおよびコポリマー、ビニルアルコールのホモポリマーおよびコポリマー、酢酸ビニルのホモポリマーおよびコポリマー、エチレンのホモポリマーおよびコポリマー、プロピレンのホモポリマーおよびコポリマー、スチレン、ポリウレタン、ポリエステルおよびポリアミドのホモポリマーおよびコポリマーの群から選択される少なくとも1つのフィルム形成ポリマーを含むことを特徴とする。

10

【0172】

さらなる実施形態の文脈において、シーリング剤(b1)として剤(b)中に少なくとも1つの親水性フィルム形成ポリマーを使用することが好ましい場合がある。

20

【0173】

親水性ポリマーは、25℃(760mmHg)で水中で1重量%を超える、好ましくは2重量%を超える溶解度を有するポリマーを意味すると理解される。

【0174】

フィルム形成親水性ポリマーの水への溶解度は、例えば次のようにして測定できる。1gのポリマーをビーカーに加える。水を100gまで加える。攪拌子を加え、攪拌しながらマグネチックスターラー上で混合物を25℃に加熱する。混合物を60分間攪拌する。その後、水性混合物を視覚的に評価する。完全に溶解したポリマーは肉眼的には均一に見える。混合物の濁度が高いため、ポリマーと水との混合物を視覚的に評価できない場合は、混合物を濾過する。未溶解のポリマーが濾紙上に残っていなければ、ポリマーの溶解度は1重量%超である。

30

【0175】

非イオン性、アニオン性およびカチオン性ポリマーをフィルム形成親水性ポリマーとして使用できる。

【0176】

適切なフィルム形成親水性ポリマーは、例えば、ポリビニルピロリドン(コ)ポリマー、ポリビニルアルコール(コ)ポリマー、酢酸ビニル(コ)ポリマー、カルボキシビニル(コ)ポリマー、アクリル酸(コ)ポリマー、メタクリル酸(コ)ポリマー、天然ガム、多糖類および／またはアクリルアミド(コ)ポリマーの群から選択できる。

40

【0177】

さらに、フィルム形成親水性ポリマーとして、ポリビニルピロリドン(PVP)および／またはビニルピロリドンを含むコポリマーを使用することが非常に特に好ましい。

【0178】

さらに非常に特に好ましい実施形態では、剤(b)は、ポリビニルピロリドン(PVP)およびポリビニルピロリドンのコポリマーの群から選択される少なくとも1つのフィルム形成親水性ポリマーをシーリング試薬(b1)として含むことを特徴とする。

【0179】

剤がフィルム形成親水性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(PVP)を含む場合、

50

さらに好ましい。驚くべきことに、PVP含有剤（b）を用いて得られる着色の洗浄堅牢性も非常に良好であった。

【0180】

特に適切なポリビニルピロリドンは、例えば、BASF SEからLuviskol（登録商標）Kの名称で、特にBASF SEからLuviskol（登録商標）K90またはLuviskol（登録商標）K85として入手可能である。

【0181】

Ashland（ISP、POI Chemical）によって販売されているポリマーPVP K30も、さらに明示的に非常に特に適したポリビニルピロリドン（PVP）として使用できる。PVP K30は冷水によく溶けるポリビニルピロリドンで、CAS番号は9003-39-8である。PVP K30の分子量は約40,000 g/molである。

10

【0182】

さらに非常に特によく適したポリビニルピロリドンは、商品名LUVITEC K17、LUVITEC K30、LUVITEC K60、LUVITEC K80、LUVITEC K85、LUVITEC K90およびLUVITEC K115で知られる物質であり、BASFから入手可能である。

【0183】

ポリビニルピロリドンのコポリマーの群からのフィルム形成親水性ポリマーをシーリング試薬（b1）として使用することにより、同様に、特に良好な洗浄堅牢性の染色結果がもたらされた。

【0184】

この文脈において、特によく適したフィルム形成親水性ポリマーとしては、例えば商品名Luviskol（登録商標）（BASF）で販売されているビニルピロリドン-ビニルエステルコポリマーを挙げることができる。Luviskol（登録商標）VA64およびLuviskol（登録商標）VA73は、それぞれビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマーであり、特に好ましい非イオン性ポリマーである。

20

【0185】

ビニルピロリドン含有コポリマーのうち、スチレン/VPコポリマー、および/またはビニルピロリドン-酢酸ビニルコポリマー、および/またはVP/DMAPAアクリレートコポリマー、および/またはVP/ビニルカプロラクタム/DMAPAアクリレートコポリマーが、化粧品組成物において非常に特に好ましく使用される。

30

【0186】

ビニルピロリドン-酢酸ビニルコポリマーは、Luviskol（登録商標）VAという名称でBASF SEによって市販されている。VP/ビニルカプロラクタム/DMAPAアクリレートコポリマーは、例えば、Aquaflex（登録商標）SF-40という商品名でAshland Inc.によって市販されている。VP/DMAPAアクリレートコポリマーは、例えば、Styleze CC-10の名称でAshland社から市販されており、非常に好ましいビニルピロリドン含有コポリマーである。

【0187】

ポリビニルピロリドンのさらなる適切なコポリマーとして、n-ビニルピロリドンを、v-ビニルホルムアミド、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、アクリルアミド、ビニルカプロラクタム、ビニルカプロラクトンおよび/またはビニルアルコールの群からの少なくとも1つのさらなるモノマーと反応させることによって得られるコポリマーが挙げられ得る。

40

【0188】

さらに非常に特に好ましい実施形態において、剤（b）は、ポリビニルピロリドン（PVP）、ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、ビニルピロリドン/スチレンコポリマー、ビニルピロリドン/エチレンコポリマー、ビニルピロリドン/プロピレンコポリマー、ビニルピロリドン/ビニルカプロラクタムコポリマー、ビニルピロリドン/ビニルホルムアミドコポリマーおよび/またはビニルピロリドン/ビニルアルコールコポリマーからなる群から選択される少なくとも1つのフィルム形成親水性ポリマー（b1）をシーリ

50

ング剤（b 1）として含むことを特徴とする。

【0189】

別の好適なビニルピロリドンのコポリマーは、INCI名マルトデキストリン／VPコポリマーで知られるポリマーである。

【0190】

さらに、非イオン性フィルム形成親水性ポリマーをフィルム形成親水性ポリマーとして使用した場合、非常に良好な洗浄堅牢性を有する強く着色されたケラチン物質、特に毛髪を得ることができた。

【0191】

さらなる実施形態の文脈において、剤（b）はシーリング試薬（b 1）として、少なくとも1つの非イオン性フィルム形成親水性ポリマーを含むことができる。

10

【0192】

本発明によれば、非イオン性ポリマーは、プロトン性溶媒中、例えば水中において標準的な条件下で、対イオンによって補われるはずである永続的なカチオン基またはアニオン基を有する構造単位を担持しておらず、電子中性を維持したままであるポリマーであると理解される。例えば第四級化アンモニウム基がカチオン基に該当するが、プロトン化アミンは含まれない。例えばカルボン酸基およびスルホン酸基がアニオン基に該当する。

【0193】

非イオン性のフィルム形成親水性ポリマーとして、

- ・ポリビニルピロリドン、
- ・N-ビニルピロリドンと2～18個の炭素原子を含むカルボン酸のビニルエステルとのコポリマー、特にN-ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー、
- ・N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルイミダゾールおよびメタクリルアミドのコポリマー、
- ・N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルイミダゾールおよびアクリルアミドのコポリマー、
- ・N-ビニルピロリドンおよびN，N-ジ（C1～C4）アルキルアミノ-（C2～C4）アルキルアクリルアミドのコポリマー

20

からなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを含む剤が非常に特に好ましい。

【0194】

N-ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーが使用される場合、この場合も、含まれるモノマーN-ビニルピロリドンの構造単位と含まれるモノマー酢酸ビニルの構造単位とのモル比は20：80～80：20、特に30：70～60：40の範囲である場合が好ましい。好適なビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーは、例えば商標Luviskol（登録商標）VA 37、Luviskol（登録商標）VA 55、Luviskol（登録商標）VA 64およびLuviskol（登録商標）VA 73でBASF SEから入手可能である。

30

【0195】

この場合、さらに特に好ましいポリマーはINCI名VP／メタクリルアミド／ビニルイミダゾールコポリマーから選択され、これは、例えば商品名Luviset ClearでBASF SEから入手可能である。

40

【0196】

さらに非常に特に好ましい非イオン性のフィルム形成親水性ポリマーはN-ビニルピロリドンとN，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドとのコポリマーであり、これは、例えばINCI名VP／DMAPA アクリレートコポリマーで販売されており、例えばISP社から、商品名Styleze（登録商標）CC 10で販売されている。

【0197】

カチオン性ポリマーは、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミドおよび3-（メタクリロイルアミノ）プロピルラウリルジメチルアンモニウムクロリドのコポリマー（INCI名：ポリクオタニウム-69）であり、これは、例えば商品名AquaStyle（登録商標）300（エタノール-

50

水混合物中 28～32 重量%の活性物質、分子量 350000) で I S P 社により販売されている。

【0198】

さらなる適切なフィルム形成親水性ポリマーは、例えば

・呼称 Luviquat (登録商標) FC 370、FC 550 および I N C 名ポリクオタニウム-16 ならびに F C 905 および H M 552 の名称で提供されるビニルピロリドン-ビニルイミダゾリウムメトクロリドコポリマー、

・第3のモノマー単位としてアクリル酸エステルおよびアクリル酸アミドを有する、例えば Aquaflex (登録商標) S F 40 の名称で提供される、ビニルピロリドン-ビニルカプロラクタム-アクリレートターポリマーである。

10

【0199】

ポリクオタニウム-11 は、ビニルピロリドンおよびメタクリル酸ジメチルアミノエチルのコポリマーを有する硫酸ジエチルの反応生成物である。好適な市販品は、例えば Dehyquart (登録商標) C C 11 および Luviquat (登録商標) P Q 11 P N の名称で BASF SE から、または Gafquat 440、Gafquat 734、Gafquat 755 もしくは Gafquat 755 N の名称で Ashland Inc. から入手可能である。

【0200】

ポリクオタニウム-46 は、ビニルカプロラクタムおよびビニルピロリドンとメチルビニルイミダゾリウムメトサルフェートとの反応生成物であり、例えば Luviquat (登録商標) Hold の名称で BASF SE から入手可能である。ポリクオタニウム-46 は、好ましくは化粧品組成物の総重量に基づいて 1～5 重量%の量で使用される。ポリクオタニウム-46 をカチオン性グアー化合物と組合せて使用することが特に好ましい。ポリクオタニウム-46 をカチオン性グアー化合物およびポリクオタニウム-11 と組合せて使用することがいっそう最も好ましい。

20

【0201】

例えば、非架橋形態または架橋形態で存在してよいアクリル酸ポリマーを、好適なアニオン性フィルム形成親水性ポリマーとして使用できる。対応する製品は、例えば商品名 Carbopol 980、981、954、2984 および 5984 で Lubrizol により、または Synthale n M および Synthalen K の名称で 3V Sigma (The Sun Chemicals, Inter Harz) に

30

【0202】

天然ガムの群からの好適なフィルム形成親水性ポリマーの例は、キサンタンガム、ゲランガム、およびカロブガムである。

【0203】

多糖類の群からの好適なフィルム形成親水性ポリマーの例はヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースである。

【0204】

アクリルアミドの群からの好適なフィルム形成親水性ポリマーは、例えば、(メタ)アクリルアミド-C1-C4-アルキルスルホン酸またはその塩のモノマーから調製されるポリマーである。対応するポリマーは、ポリアクリルアミドメタンスルホン酸、ポリアクリルアミドエタンスルホン酸、ポリアクリルアミドプロパンスルホン酸、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリ-2-メチルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および／またはポリ-2-メチルアクリルアミド-n-ブタンスルホン酸のポリマーから選択できる。

40

【0205】

ポリ(メタ)アクリルアミド-C1-C4-アルキルスルホン酸の好ましいポリマーは架橋型であり、少なくとも90%が中和されている。これらのポリマーは架橋型であっても非架橋型であってもよい。

50

【0206】

ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸型の架橋された完全中和または部分中和ポリマーは、INCI名「アンモニウムポリアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート」または「アンモニウムポリアクリルジメチルタウラミド (ammonium polyacryldimethyltauramides)」で知られている。

【0207】

このタイプの別の好ましいポリマーは、Clariant社により商品名 Hostacerin AMPS で販売されている架橋型ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ポリマーであり、アンモニアで部分的に中和されている。

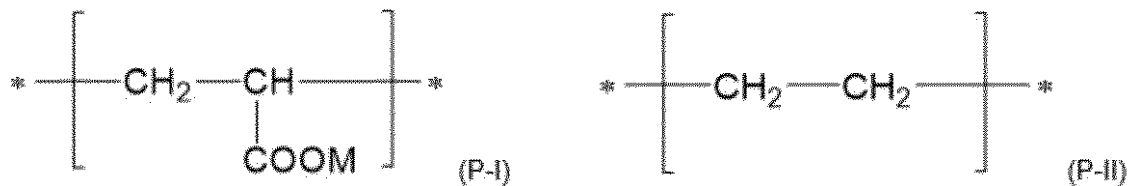
【0208】

さらなる明白に非常に特に好ましい実施形態において、方法は、剤 (b) が少なくとも1つのアニオン性フィルム形成ポリマーをシーリング試薬 (b1) として含むことを特徴とする。

【0209】

この文脈において、剤 (b) が、シーリング試薬 (b1) として、少なくとも1つの式 (P-I) の構造単位および少なくとも1つの式 (P-II) の構造単位：

【化53】



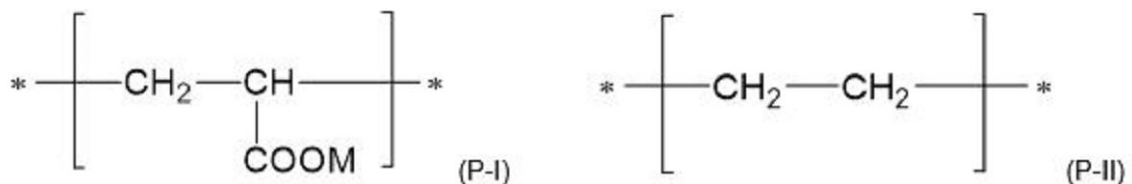
〔式中、Mは水素原子またはアンモニウム (NH₄)、ナトリウム、カリウム、1/2マグネシウムまたは1/2カルシウムを表す〕

を含む少なくとも1つのフィルム形成ポリマーを含む場合、最良の結果を達成することが可能であった。

【0210】

別の好ましい実施形態では、方法は、剤 (b) が、シーリング試薬 (b1) として、少なくとも1つの式 (P-I) の構造単位および少なくとも1つの式 (P-II) の構造単位：

【化54】



〔式中、Mは水素原子またはアンモニウム (NH₄)、ナトリウム、カリウム、1/2マグネシウムまたは1/2カルシウムを表す〕

を含む少なくとも1つのフィルム形成ポリマーを含むことを特徴とする。

【0211】

Mが水素原子を表す場合、式 (P-I) の構造単位はアクリル酸単位に基づく。

【0212】

Mがアンモニウム対イオンを表す場合、式 (P-I) の構造単位はアクリル酸のアンモニウム塩に基づく。

【0213】

Mがナトリウム対イオンを表す場合、式（P-I）の構造単位はアクリル酸のナトリウム塩に基づく。

【0214】

Mがカリウム対イオンを表す場合、式（P-I）の構造単位はアクリル酸のカリウム塩に基づく。

【0215】

Mが半当量のマグネシウム対イオンを表す場合、式（P-I）の構造単位はアクリル酸のマグネシウム塩に基づく。

【0216】

Mが半当量のカルシウム対イオンである場合、式（P-I）の構造単位はアクリル酸のカルシウム塩に基づく。

【0217】

フィルム形成ポリマー（b1）は好ましくは、剤（b）において特定の量範囲で使用される。この文脈において、本発明の目的を達成するために、剤（b）が、剤（b）の総重量に対して、シーリング試薬（b1）として1つ以上のフィルム形成ポリマー（b1）を総量で、0.1～18重量%、好ましくは1～16重量%、より好ましくは5～14.5重量%、最も特に好ましくは8～12重量%含む場合、特に好ましいことが証明された。

【0218】

さらなる好ましい実施形態において、方法は、剤（b）が、剤（b）の総重量に対して、シーリング試薬（b1）として1つ以上のフィルム形成ポリマー（b1）を総量で、0.1～18重量%、好ましくは1～16重量%、より好ましくは5～14.5重量%、最も特に好ましくは8～12重量%含むことを特徴とする。

【0219】

シーリング試薬（b1）としてフィルム形成ポリマーを含む剤（b）の適用は、剤（a）の適用によって最初に形成された任意の着色フィルムをシールおよび／または固定することを意図している。シーリング試薬（b1）としてフィルム形成ポリマーを含む第2の剤（b）を適用すると、さらなるフィルムの形態で第1の層で形成された任意の着色フィルム上にフィルム形成ポリマー（b1）が堆積する。剤（b）が少なくとも1つの染色化合物をさらに含む場合、第1の工程で形成される着色フィルムの色の印象は、使用される染色化合物に応じて強化または修正されるか、または処理されたケラチン物質の着色が、第1の未着色フィルム上に第2の着色フィルムを形成することによって得られる。このようにして形成された多層フィルム系は、外部の影響に対する耐性が向上している。

【0220】

別の実施形態では、シーリング試薬（b1）はアルカリ化剤を含む。

【0221】

特に好ましくは、アルカリ化剤は、アンモニア、C₂～C₆アルカノールアミン、塩基性アミノ酸、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物からなる群から選択される。

【0222】

別の特に好ましい実施形態の文脈では、方法は、剤（b）がシーリング試薬（b1）として、アンモニア、C₂～C₆アルカノールアミン、塩基性アミノ酸、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属ケイ酸塩、アルカリ金属メタケイ酸塩、アルカリ土類金属ケイ酸塩、アルカリ土類金属メタケイ酸塩、アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ土類金属炭酸塩からなる群から選択される、少なくとも1つのアルカリ化剤を含むことを特徴とする。

【0223】

アンモニアを含む剤（b）による後処理は、方法で得られた着色の洗浄堅牢性および摩擦堅牢性の改善に特に良好な影響を与えることが見出された。

【0224】

さらに非常に特に好ましい実施形態の文脈において、方法は、剤（b）がシーリング試薬（b1）としてアンモニアを含むことを特徴とする。

【0225】

剤（b）がシーリング試薬（b1）として少なくとも1つのC₂－C₆アルカノールアミンを含む場合にも、良い結果を達成することが可能であった。

【0226】

剤（b）において使用できるアルカノールアミンは、少なくとも1つのヒドロキシ基を有するC₂－C₆アルキル基底構造を有する第1級アミンの群から好ましくは選択できる。好ましいアルカノールアミンは、2－アミノエタン－1－オール（モノエタノールアミン）、3－アミノプロパン－1－オール、4－アミノブタン－1－オール、5－アミノペンタン－1－オール、1－アミノプロパン－2－オール、1－アミノブタン－2－オール、1－アミノペンタン－2－オール、1－アミノペンタン－3－オール、1－アミノペンタン－4－オール、3－アミノ－2－メチルプロパン－1－オール、1－アミノ－2－メチルプロパン－2－オール、3－アミノプロパン－1，2－ジオールおよび2－アミノ－2－メチルプロパン－1，3－ジオールで形成される群から選択される。

10

【0227】

さらに好ましい実施形態において、本発明による方法は、剤（b）が、シーリング試薬（b1）として、2－アミノエタン－1－オール（モノエタノールアミン）、3－アミノプロパン－1－オール、4－アミノブタン－1－オール、5－アミノペンタン－1－オール、1－アミノプロパン－2－オール、1－アミノブタン－2－オール、1－アミノペンタン－2－オール、1－アミノペンタン－3－オール、1－アミノペンタン－4－オール、3－アミノ－2－メチルプロパン－1－オール、1－アミノ－2－メチルプロパン－2－オール、3－アミノプロパン－1，2－ジオールおよび2－アミノ－2－メチルプロパン－1，3－ジオールからなる群から好ましくは選択される、アルカノールアミンの群からの少なくとも1つのアルカリ化剤を含むことを特徴とする。

20

【0228】

剤（b）がシーリング試薬（b1）として少なくとも1つの塩基性アミノ酸を含む場合も、良い結果を達成することが可能であった。

【0229】

本発明の意味におけるアミノ酸は、その構造内に少なくとも1つのプロトン化性アミノ基と少なくとも1つの－COOHまたは1つの－SO₃H基を含む有機化合物である。好ましいアミノ酸はアミノカルボン酸、特にα－（アルファ）－アミノカルボン酸およびω－アミノカルボン酸であり、α－アミノカルボン酸が特に好ましい。

30

【0230】

本発明によれば、塩基性アミノ酸は、7.0より大きい等電点pIを有するアミノ酸を意味すると理解される。

【0231】

塩基性α－アミノカルボン酸は少なくとも1個の不斉炭素原子を含む。本発明の文脈において、両方のエナンチオマーが具体的な化合物として、またはその混合物、特にラセミ体として等しく使用できる。しかしながら、天然状態で好ましい異性体形態、通常、L体を使用することが特に有利である。

40

【0232】

塩基性アミノ酸は好ましくは、アルギニン、リシン、オルニチンおよびヒスチジン、さらに好ましくはアルギニンおよびリシンによって形成される群から選択される。したがって、別の特に好ましい実施形態において、方法は、シーリング試薬（b1）がアルギニン、リシン、オルニチンおよび／またはヒスチジンの群からの塩基性アミノ酸を含むアルカリ化剤であることを特徴とする。

【0233】

さらに好ましい実施形態では、方法は、剤（b）がシーリング試薬（b1）として、アルギニン、リジン、オルニチンおよびヒスチジンの群から好ましくは選択される塩基性ア

50

ミノ酸の群からの少なくとも1つのアルカリ化剤を含むことを特徴とする。

【0234】

剤(b)がシーリング試薬(b1)として少なくとも1つのアルカリ金属水酸化物を含む場合にも、良い結果を達成することが可能であった。適切なアルカリ金属水酸化物の例は、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。

【0235】

剤(b)がシーリング試薬(b1)として、少なくとも1つのアルカリ土類金属水酸化物を含むアルカリ化剤を含む場合にも、良い結果を達成することが可能であった。適切なアルカリ土類金属水酸化物の例としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、および水酸化バリウムが挙げられる。

10

【0236】

剤(b)がシーリング試薬(b1)として少なくとも1つのアルカリ金属ケイ酸塩および／またはアルカリ金属メタケイ酸塩を含む場合にも、良い結果を達成することが可能であった。適切なアルカリ金属ケイ酸塩は、例えばケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウムである。適切なアルカリ金属メタケイ酸塩は、例えばメタケイ酸ナトリウムおよびメタケイ酸カリウムである。

【0237】

剤(b)がシーリング試薬(b1)として少なくとも1つのアルカリ金属炭酸塩および／またはアルカリ土類金属炭酸塩を含む場合にも、良い結果を達成することが可能であった。適切なアルカリ金属炭酸塩は、例えば炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムである。適切なアルカリ土類金属炭酸塩は、例えば炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムである。

20

【0238】

アルカリ化剤の形態の前述のシーリング試薬(b1)の群において、アンモニア、 C_2-C_6 アルカノールアミン、塩基性アミノ酸、およびアルカリ金属水酸化物が特に適していることが証明されている。

【0239】

さらに特に好ましい実施形態の文脈において、方法は、剤(b)が、シーリング試薬(b1)として、アンモニア、 C_2-C_6 アルカノールアミン、塩基性アミノ酸およびアルカリ金属水酸化物の群から選択される少なくとも1つのアルカリ化剤を含むことを特徴とする。

30

【0240】

さらに特に好ましい実施形態の文脈では、方法は、剤(b)が、シーリング試薬(b1)として、アンモニア、2-アミノエタン-1-オール、3-アミノプロパン-1-オール、4-アミノブタン-1-オール、5-アミノペンタン-1-オール、1-アミノプロパン-2-オール、1-アミノブタン-2-オール、1-アミノペンタン-2-オール、1-アミノペンタン-3-オール、1-アミノペンタン-4-オール、3-アミノ-2-メチルプロパン-1-オール、1-アミノ-2-メチルプロパン-2-オール、3-アミノプロパン-1, 2-ジオール、2-アミノ-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、アルギニン、リシン、オルニチン、ヒスチジン、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ化剤を含むことを特徴とする。

40

【0241】

剤(b)は、化粧品担体、好ましくは水性化粧品担体中にシーリング試薬(b1)としてアルカリ化剤を含む。

【0242】

この文脈において、剤(b)が、剤(b)の総重量に対して、5.0~99.0重量%、好ましくは15.0~97.0重量%、より好ましくは25.0~97.0重量%、さらにより好ましくは35.0~97.0重量%、非常に特に好ましくは45.0~97.0重量%の水を含む場合、好ましいことが見出された。

【0243】

さらなる実施形態の文脈において、方法は、剤(b)が、剤(b)の総重量に対して、

50

5.0～99.0重量%、好ましくは15.0～97.0重量%、より好ましくは25.0～97.0重量%、さらにより好ましくは35.0～97.0重量%、特に好ましくは45.0～97.0重量%の水を含むことを特徴とする。

【0244】

剤(b)に含まれるアルカリ化剤は、剤(b)のpHに影響を及ぼす。ここで、特定のアルカリ性pH値は、この方法で達成可能な着色力と着色堅牢性に有利な効果があることがわかった。

【0245】

このため、シーリング試薬(b1)としてアルカリ化剤を含む剤(b)は、7.0～12.0、好ましくは7.5～11.5、より好ましくは8.0～11.0、非常に特に好ましくは8.5～9.5のpHを有することが好ましい。

10

【0246】

pH測定は、組み合わせ電極を介したガラス電極による、またはpH指示紙を介したpH測定などの、従来技術から知られている通常の方法を使用して実施できる。

【0247】

さらに非常に特に好ましい実施形態では、方法は、剤(b)がシーリング試薬(b1)としてアルカリ化剤を含み、7.0～12.0、好ましくは7.5～11.5、より好ましくは8.0～11.0、非常に特に好ましくは8.5～9.5のpHを有することを特徴とする。

20

【0248】

本発明の意味におけるpH値は、22℃の温度で測定されたpH値である。

【0249】

さらに別の代替の実施形態では、シーリング試薬(b1)は酸性化剤を含む。

【0250】

特に好ましくは、酸性化剤は、無機酸、有機酸およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0251】

剤(b)がシーリング試薬(b1)として少なくとも1つの無機酸を含む場合、良い結果を達成することが可能であった。適切な無機酸は、例えば、リン酸、硫酸および／または塩酸であり、硫酸が特に好ましい。

30

【0252】

さらに好ましい実施形態では、方法は、剤(b)が、シーリング試薬(b1)として、無機酸の群から選択される少なくとも1つの酸性化剤を含み、これは、好ましくは、リン酸、硫酸、塩酸およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする。

【0253】

さらに、より好ましい実施形態の文脈では、方法は、剤(b)がシーリング試薬(b1)として硫酸を含むことを特徴とする。

【0254】

剤(b)がシーリング試薬(b1)として少なくとも1つの有機酸を含む場合にも、良い結果を達成することが可能であった。有機酸は、好ましくは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グリセリン酸、グリオキシル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、プロピオール酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エライジン酸、マレイン酸、フマル酸、ムコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、カンフル酸、安息香酸、o, m, p-フタル酸、ナフトエ酸、トルオイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、桂皮酸、イソニコチン酸、ニコチン酸、ピカルバミン酸、4,4'-ジシアノー6,6'-ビニコチン酸、8-カルバモイルオクタン酸、1,2,4-ペンタントリカルボン酸、2-ピロールカルボン酸、1,2,4,6,7-ナフタレンペンタ酢酸、マロンアルデヒド酸、4-ヒドロキシフタルアミド酸、1-ピラゾールカルボン酸、没食子酸またはプロパントリカルボン酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、マレイン酸、アスコルビン酸、

40

50

リンゴ酸、酒石酸、クエン酸およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0255】

さらに好ましい実施形態では、方法は、剤（b）がシーリング試薬（b1）として、有機酸からなる群から選択される少なくとも1種の酸性化剤を含み、有機酸が、好ましくは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グリセリン酸、グリオキシル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、プロピオール酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エライジン酸、マレイン酸、フマル酸、ムコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、カンフル酸、安息香酸、o, m, p-フタル酸、ナフトエ酸、トルオイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、桂皮酸、イソニコチン酸、ニコチン酸、ピカルバミン酸、4, 4'-ジシアノー6, 6'-ビニコチン酸、8-カルバモイルオクタン酸、1, 2, 4-ペンタントリカルボン酸、2-ピロールカルボン酸、1, 2, 4, 6, 7-ナフタレンペンタ酢酸、マロンアルデヒド酸、4-ヒドロキシフタルアミド酸、1-ピラゾールカルボン酸、没食子酸またはプロパントリカルボン酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、マレイン酸、アスコルビン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする。

10

【0256】

さらに、さらにより好ましい実施形態の文脈では、方法は、剤（b）がシーリング試薬（b1）として酢酸を含むことを特徴とする。

【0257】

20

同様に、適切な酸性化剤には、メタンスルホン酸および／または1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸が含まれる。

【0258】

酸性化剤の形態の上記のシーリング試薬（b1）の群の中で、硫酸および／または酢酸が特に適切であることが証明されている。

【0259】

さらに特に好ましい実施形態の文脈において、方法は、剤（b）がシーリング試薬（b1）として、硫酸、酢酸およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの酸性化剤を含むことを特徴とする。

【0260】

30

剤（b）は、化粧品担体、好ましくは水性化粧品担体中に、シーリング試薬（b1）として酸性化剤を含む。

【0261】

剤（b）に含まれる酸性化剤は、剤（b）のpHに影響を与える。ここで、酸性のpH値も、この方法で達成可能な着色力および着色の堅牢特性に有利な効果を有することが見出された。

【0262】

このため、シーリング試薬（b1）として酸性化剤を含む剤（b）は、2.0～6.5、好ましくは3.0～6.0、より好ましくは4.0～6.0、非常に特に好ましくは4.5～5.5のpHを有することが好ましい。

40

【0263】

pH測定は、組み合わせ電極を介したガラス電極による、またはpH指示紙を介したpH測定などの、従来技術から知られている通常の方法を使用して実施できる。

【0264】

さらなる非常に特に好ましい実施形態において、方法は、剤（b）がシーリング試薬（b1）として酸性化剤を含み、2.0～6.5、好ましくは3.0～6.0、より好ましくは4.0～6.0、非常に特に好ましくは4.5～5.5のpHを有することを特徴とする。

【0265】

本発明の意味におけるpH値は、22℃の温度で測定されたpH値である。

50

【0266】

剤（a）および（b）中のさらなる成分

上記の剤（a）および（b）は、1つ以上の任意の成分を含有してよい。しかし、剤（a）および（b）の少なくとも1つが、顔料および／または直接染料からなる群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことが本発明にとって必須である。

【0267】

剤（a）は、1、2または3つのケイ素原子を有するシランからなる群から選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）に加えて、顔料および／または直接染料からなる群から選択される少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことが好ましい場合がある。

10

【0268】

あるいは、剤（b）は、シーリング試薬（b1）に加えて、顔料および／または直接染料からなる群から選択される少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことが好ましい場合がある。

【0269】

方法の同様に好ましい実施形態において、剤（a）および剤（b）はそれぞれ、顔料および／または直接染料からなる群から選択される少なくとも1つの染色化合物をさらに含む。

【0270】

剤（a）および／または（b）に関係なく、顔料の使用はこの文脈において特に好ましいことが証明された。

20

【0271】

別の非常に特に好ましい実施形態では、方法は、剤（a）および／または剤（b）が、顔料の群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことを特徴とする。

【0272】

本発明の意味の範囲内の顔料は、25℃において0.5g/L未満、好ましくは0.1g/L未満、より好ましくは0.05g/L未満の水への溶解度を有する染色化合物を意味すると理解される。例えば水への溶解度を測定するために、下記の方法を使用できる：0.5gの顔料をビーカー内に量り入れる。攪拌子を添加する。次いで、1リットルの蒸留水を添加する。この混合物を、マグネチックスターラーで攪拌しながら25℃まで1時間加熱する。この期間後、顔料の未溶解成分が混合物中にまだ見られる場合、顔料の溶解度は0.5g/L未満である。微細分散された顔料の高強度のため顔料-水の混合物を視覚的に評価できない場合、混合物を濾過する。未溶解顔料の一部が濾紙上に残存している場合、顔料の溶解度は0.5g/L未満である。

30

【0273】

好適な着色顔料は無機および／または有機起源のものであってよい。

【0274】

好ましい実施形態において、方法は、剤（a）および／または剤（b）が、無機および／または有機顔料の群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことを特徴とする。

40

【0275】

好ましい顔料は合成または天然の無機顔料から選択される。天然起源の無機顔料は、例えば、白亜、黄土、アンバー、緑土、バーントシェンナ、またはグラファイトから製造できる。さらに、黒色顔料、例えば黒色酸化鉄、着色顔料、例えばウルトラマリンまたは赤色酸化鉄および蛍光またはリン光顔料が無機着色顔料として使用できる。

【0276】

着色金属酸化物、水酸化物および酸化物水和物、混相顔料、含硫シリケート、シリケート、金属硫化物、金属シアン化物錯体、金属硫酸塩、クロメートおよび／またはモリブデートが特に好適である。特に好ましい顔料は黒色酸化鉄（CI 77499）、黄色酸化鉄（CI 77492）、赤褐色酸化鉄（CI 77491）、マンガンバイオレット（CI 77742）、ウル

50

トラマリン（スルホケイ酸アルミニウムナトリウム、CI 77007、ピグメントブルー 29）、酸化クロム水和物（CI 77289）、アイアンブルー（フェロシアン化第二鉄、CI 77510）および／またはカーマイン（コチニール）である。

【0277】

同様に特に好ましい顔料は、有色の真珠光沢顔料である。これらは通常、雲母に基づいており、1つ以上の金属酸化物でコーティングされていてよい。雲母は層状シリケートである。これらのシリケートの最も重要な代表例はマスコバイト、フロゴバイト、パラゴナイト、黒雲母、鱗雲母および真珠雲母である。金属酸化物との組合せでの真珠光沢顔料を製造するためには、雲母、主にマスコバイトまたはフロゴバイトを金属酸化物でコーティングする。

10

【0278】

したがって、好ましい方法は、剤（a）および／または剤（b）が、着色金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物、シリケート、金属硫化物、金属シアン化物錯体、金属硫酸塩、ブロンズ顔料および／または少なくとも1つの金属酸化物および／または金属オキシ塩化物で被覆された天然または合成雲母に基づく着色顔料の群から選択される顔料の群から選択される少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことを特徴とする。

【0279】

さらに好ましい実施形態では、方法は、剤（a）および／または剤（b）が、二酸化チタン（CI 77891）、黒色酸化鉄（CI 77499）、黄色酸化鉄（CI 77492）、赤色および／または褐色酸化鉄（CI 77491、CI 77499）、マンガンバイオレット（CI 77742）、ウルトラマリン（スルホケイ酸アルミニウムナトリウム、CI 77007、ピグメントブルー 29）、酸化クロム水和物（CI 77289）、酸化クロム（CI 77288）および／またはアイアンブルー（フェロシアン化第二鉄、CI 77510）の群からの1つ以上の金属酸化物で被覆された、天然または合成雲母に基づく顔料から選択される顔料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含むことを特徴とする。

20

【0280】

他の好適な顔料は、金属酸化物でコートされたプレートレット形状ポロシリケートに基づくものである。これらは、例えば酸化スズ、酸化鉄、二酸化ケイ素および／または二酸化チタンでコーティングされる。そのようなポロシリケートに基づく顔料は、例えば MIRAGE という名称で Eckart から、または Reflecks という名称で BASF SE から入手可能である。

30

【0281】

好ましい実施形態では、剤（a）は、黒色酸化鉄（CI 77499）、黄色酸化鉄（CI 77492）、赤色酸化鉄（CI 77491）およびそれらの混合物からなる群から選択される無機顔料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含むことを特徴とする。

【0282】

黄色酸化鉄（または酸化鉄イエロー）は、 $\text{FeO}(\text{OH})$ の名称であり、C. I. ピグメントイエロー 42 としてカラーインデックスにリストされている。

【0283】

赤色酸化鉄（または酸化鉄レッド）は、 Fe_2O_3 の名称であり、C. I. ピグメントレッド 101 としてカラーインデックスにリストされている。粒子サイズに応じて、赤色酸化鉄顔料は、非常に黄色い色合い（粒子サイズが小さい）から非常に青い色合い（粒子が粗い）を帯びるように調整できる。

40

【0284】

黒色酸化鉄（または酸化鉄ブラック）は、C. I. ピグメントブラック 11 としてカラーインデックスにリストされている。黒色酸化鉄は強磁性である。化学式は一般的に Fe_3O_4 と表記されるが、実際には逆スピネル構造を持った Fe_2O_3 と FeO の混合結晶が存在する。クロム、銅、またはマンガンをドーピングすると、さらに黒色の顔料が得られる。

【0285】

50

褐色黒色酸化鉄(または酸化鉄ブラウン)は、通常、定義された顔料ではなく、黄色、赤色および／または黒色の酸化鉄の混合物を指す。

【0286】

酸化鉄顔料は、典型的には、2000～4000nmの範囲の粒子直径を有する。いくつかの用途、特に化粧目的では、かなり小さい粒子直径を有する酸化鉄顔料を使用することが有利な場合がある。したがって、100～1000nm、より好ましくは150～700nmの範囲の粒子直径を有する酸化鉄顔料を用いたヘアカラーリングは、より良好な耐久性およびより良好な白髪カバーを示す。

【0287】

この理由から、顔料および／または直接染料の群からの染色化合物をさらに含む剤(a)がさらにより好ましく、ここで、染色化合物は酸化鉄顔料の群からの顔料を含み、前記酸化鉄顔料は、100～1000nm、より好ましくは150～700nmの範囲の粒子直径を有する。

【0288】

特に好適な着色顔料の例は、例えばMerck製のRona(登録商標)、Colorona(登録商標)、Xirona(登録商標)、Dichrona(登録商標)およびTimiron(登録商標)、Sensient製のAriabel(登録商標)およびUnipure(登録商標)、Eckart Cosmetic Colors製のPrestige(登録商標)またはSynCrystal、BASF SE製のFlamenco(登録商標)、Cellini(登録商標)、Cloisonne(登録商標)、Duochrome(登録商標)、Gemtone(登録商標)、Timica(登録商標)、MultiReflections、Chione、およびSunstar製のSunshine(登録商標)の商品名で市販されているものである。

【0289】

商品名Colorona(登録商標)を有する非常に特に好ましい顔料は、例えば：

Colorona Copper, Merck, 雲母、CI 77491(酸化鉄)

Colorona Copper Fine, Merck, 雲母、CI 77491(酸化鉄)

Colorona Passion Orange, Merck, 雲母、CI 77491(酸化鉄)、アルミナ

Colorona Patina Silver, Merck, 雲母、CI 77499(酸化鉄)、CI 77891(二酸化チタン)

Colorona RY, Merck, CI 77891(二酸化チタン)、雲母、CI 75470(カーマイン)

Colorona Oriental Beige, Merck, 雲母、CI 77891(二酸化チタン)、CI 77491(酸化鉄)

Colorona Dark Blue, Merck, 雲母、二酸化チタン、フェロシアン化第二鉄

Colorona Chameleon, Merck, CI 77491(酸化鉄)、雲母

Colorona Aborigine Amber, Merck, 雲母、CI 77499(酸化鉄)、CI 77891(二酸化チタン)

Colorona Blackstar Blue, Merck, CI 77499(酸化鉄)、雲母

Colorona Patagonian Purple, Merck, 雲母、CI 77491(酸化鉄)、CI 77891(二酸化チタン)、CI 77510(フェロシアン化第二鉄)

Colorona Red Brown, Merck, 雲母、CI 77491(酸化鉄)、CI 77891(二酸化チタン)

Colorona Russet, Merck, CI 77491(二酸化チタン)、雲母、CI 77891(酸化鉄)

Colorona Imperial Red, Merck, 雲母、二酸化チタン(CI 77891)、D&C RED NO.30(CI 73360)

Colorona Majestic Green, Merck, CI 77891(二酸化チタン)、雲母、CI 77288(酸化クロムグリーン)

Colorona Light Blue, Merck, 雲母、二酸化チタン(CI 77891)、フェロシアン化第二鉄(CI 77510)

Colorona Red Gold, Merck, 雲母、CI 77891(二酸化チタン)、CI 77491(

10

20

30

40

50

酸化鉄)

Colorona Gold Plus MP 25, Merck, 雲母、二酸化チタン(CI 77891)、酸化鉄(CI 77491)

Colorona Carmine Red, Merck, 雲母、二酸化チタン、カーマイン

Colorona Blackstar Green, Merck, 雲母、CI 77499 (酸化鉄)

Colorona Bordeaux, Merck, 雲母、CI 77491 (酸化鉄)

Colorona Bronze, Merck, 雲母、CI 77491 (酸化鉄)

Colorona Bronze Fine, Merck, 雲母、CI 77491 (酸化鉄)

Colorona Fine Gold MP 20, Merck, 雲母、CI 77891(二酸化チタン)、CI 77491 (酸化鉄)

Colorona Sienna Fine, Merck, CI 77491 (酸化鉄)、雲母

Colorona Sienna, Merck, 雲母、CI 77491 (酸化鉄)

Colorona Precious Gold, Merck, 雲母、CI 77891 (二酸化チタン)、シリカ、CI 77491 (酸化鉄)、酸化スズ

Colorona Sun Gold Sparkle MP 29, Merck, 雲母、二酸化チタン、酸化鉄、雲母、CI 77891, CI 77491(EU)

Colorona Mica Black, Merck, CI 77499 (酸化鉄)、雲母、CI 77891 (二酸化チタン)

Colorona Bright Gold, Merck, 雲母、CI 77891 (二酸化チタン)、CI 77491 (酸化鉄)

Colorona Blackstar Gold, Merck, 雲母、CI 77499 (酸化鉄)

Colorona SynCopper, Merck, 合成フルオロフロゴパイト (および) 酸化鉄

Colorona SynBronze, Merck, 合成フルオロフロゴパイト (および) 酸化鉄である。

【0290】

商品名Xirona (登録商標) を有するさらに特に好ましい顔料は、例えば：

Xirona Golden Sky, Merck, シリカ、CI 77891 (二酸化チタン)、酸化スズ

Xirona Caribbean Blue, Merck, 雲母、CI 77891 (二酸化チタン)、シリカ、酸化スズ

Xirona Kiwi Rose, Merck, シリカ、CI 77891 (二酸化チタン)、酸化スズ

Xirona Magic Mauve, Merck, シリカ、CI 77891 (二酸化チタン)、酸化スズ

Xirona Le Rouge, Merck, 酸化鉄 (および) シリカ

である。

【0291】

また、商品名Unipure (登録商標) を有する特に好ましい顔料は、例えば：

Unipure Red LC 381 EM, Sensient CI 77491 (酸化鉄)、シリカ

Unipure Black LC 989 EM, Sensient, CI 77499 (酸化鉄)、シリカ

Unipure Yellow LC 182 EM, Sensient, CI 77492 (酸化鉄)、シリカ

である。

【0292】

商品名Flamenco (登録商標) を有する同様に特に好ましい顔料は、例えば：

Flamenco (登録商標) Summit Turquoise T30D, BASF, 二酸化チタン (および) 雲母

Flamenco (登録商標) Super Violet 530Z, BASF, 雲母 (および) 二酸化チタンである。

【0293】

別の実施形態の文脈において、方法で使用される剤 (a) および／または剤 (b) は、有機顔料の群からの1つ以上の染色化合物も含有し得る。

【0294】

有機顔料は、相応して不溶性の有機系の染料またはカラーラッカーであり、例えば、ニ

10

20

30

40

50

トロソ、ニトロ、アゾ、キサンテン、アントラキノン、イソインドリノン、イソインドリン、キナクリドン、ペリノン、ペリレン、ジケトピロロピオロール (diketopyrrolopyrrole)、インジゴ、チオインジド (thioindigo)、ジオキサジンおよび／またはトリアリアルメタン化合物の群から選択してよい。

【0295】

特に好適な有機顔料は、例えばカーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、またはCI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、またはCI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、またはCI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、またはCI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915および／またはCI 75470を有する赤色顔料である。

10

【0296】

別の特に好ましい実施形態では、方法は、剤(a)および／または剤(b)が、カーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、またはCI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、またはCI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、またはCI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、またはCI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470を有する赤色顔料およびそれらの混合物からなる群から選択される有機顔料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含むことを特徴とする。

20

30

【0297】

有機顔料はカラーレーキであってもよい。本発明の範囲において、カラーレーキという用語は、吸収された染料の層を含む粒子を意味し、粒子および染料からなるユニットは、上述の条件下で不溶性である。粒子は、例えば無機基材であってよく、アルミニウム、シリカ、ホウケイ酸カルシウム、ホウケイ酸カルシウムアルミニウム、またはアルミニウムであってもよい。

【0298】

例えば、アリザリンカラーレーキをカラーレーキとして使用できる。

【0299】

方法の別の実施形態の文脈において、剤(a)および／または剤(b)は、有機顔料の群からの1つ以上の染色化合物を含むこともできる。

40

【0300】

別の特に好ましい実施形態では、方法は、剤(a)および／または剤(b)がカーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、またはCI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、またはCI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、またはCI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、またはCI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420

50

、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、および／またはCI 75470を有する赤色顔料の群から選択される、有機顔料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含むことを特徴とする。

【0301】

顔料の群からの同様に適切な染色化合物は、ポリマーで修飾された無機および／または有機顔料である。ポリマー修飾は、例えば、少なくとも1つの層のそれぞれの物質に対する顔料の親和性を高めることができる。

【0302】

剤（a）および／または剤（b）において、金属エフェクト顔料と呼ばれるものを染色化合物として使用することも可能である。

【0303】

金属エフェクト顔料は、特にラメラ状基材プレートレットに基づく顔料、レンズ状基材プレートレットに基づく顔料、および／または真空金属化顔料（VMP）を含む基材プレートレットに基づく顔料を含み得る。これらの金属エフェクト顔料において、基材プレートレットは、金属、好ましくはアルミニウム、または合金を含む。金属基材プレートレットに基づく金属エフェクト顔料は、とりわけ保護層として機能するコーティングを有することが好ましい。

【0304】

適切な金属エフェクト顔料には、例えば、Schlenk Metallic Pigments製のAlegre（登録商標）Marvelous、Alegrace（著作権）GorgeousまたはAlegrace（登録商標）Aurous顔料が含まれる。

【0305】

同様に適切な金属エフェクト顔料は、EckartのSILVERDREAMシリーズのアルミニウムに基づく顔料、およびVISIONAIREシリーズのアルミニウムまたは銅／亜鉛含有金属合金に基づく顔料である。

【0306】

その優れた光安定性および温度安定性のため、上記の顔料を剤（a）および／または剤（b）に使用することが非常に特に好ましい。使用される顔料が、ある粒子サイズを有する場合さらに好ましい。この粒子サイズは、一方において、形成されたポリマーフィルム中における顔料の様な分布をもたらし、他方において、化粧品製品の適用後の毛髪または皮膚のざらざら感を回避する。したがって、本発明によれば、前記少なくとも1つの顔料が、1～50 μm 、好ましくは5～45 μm 、好ましくは10～40 μm 、特に14～30 μm の平均粒子サイズ D_{50} を有する場合が有利である。平均粒子サイズ D_{50} は、例えば動的光散乱（DLS）を用いて測定できる。

【0307】

さらに好ましい実施形態では、方法は、剤（a）が、剤（a）の総重量に対して、顔料の形態の1つ以上の染色化合物を、総量で0.01～10重量%、好ましくは0.1～8重量%、より好ましくは0.2～6重量%、最も好ましくは0.5～4.5重量%さらに含有することを特徴とする。

【0308】

さらに同様に好ましい実施形態では、方法は、剤（b）が、剤（b）の総重量に対して、顔料の形態の1つ以上の染色化合物を、総量で0.01～10重量%、好ましくは0.1～8重量%、より好ましくは0.2～6重量%、最も特に好ましくは0.5～4.5重量%さらに含むことを特徴とする。

【0309】

方法に使用される剤（a）および／または剤（b）は、染色化合物として、1つ以上の直接染料を含有してもよい。直接染料は、毛髪に直接結合し、色形成のための酸化的プロセスを必要としない染料である。直接染料は通常、ニトロフェニレンジアミン、ニトロア

10

20

30

40

50

ミノフェノール、アゾ染料、アントラキノン、トリアリールメタン染料またはインドフェノールである。

【0310】

本発明の意味に含まれる直接染料は、25℃（760mmHg）において0.5g/Lより大きい水への溶解度を有するものであり、したがって顔料とみなされるものではない。本発明の意味において、直接染料は、好ましくは25℃（760mmHg）において1g/Lより大きい水への溶解度を有する。

【0311】

直接染料は、アニオン性直接染料、カチオン性直接染料および非イオン性直接染料に分けることができる。

10

【0312】

さらなる好ましい実施形態において、方法は、剤（a）および／または剤（b）が、染色化合物として少なくとも1つのアニオン性直接染料、カチオン性直接染料および／または非イオン性直接染料をさらに含むことを特徴とする。

【0313】

さらに好ましい実施形態では、方法は、剤（a）および／または剤（b）が、アニオン性直接染料、非イオン性直接染料、および／またはカチオン性直接染料の群から選択される少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことを特徴とする。

【0314】

好適なカチオン性直接染料は、例えばベーシックブルー7、ベーシックブルー26、ベーシックバイオレット2およびベーシックバイオレット14、ベーシックイエロー57、ベーシックレッド76、ベーシックブルー16、ベーシックブルー347（カチオンブルー347/Dystar）、HCブルーNo. 16、ベーシックブルー99、ベーシックブラウン16、ベーシックブラウン17、ベーシックイエロー57、ベーシックイエロー87、ベーシックオレンジ31、ベーシックレッド51、ベーシックレッド76である。

20

【0315】

特に、非イオン性直接染料として、非イオン性のニトロ染料およびキノン染料ならびに中性アゾ染料が使用できる。好適な非イオン性直接染料は、国際呼称または商品名HCイエロー2、HCイエロー4、HCイエロー5、HCイエロー6、HCイエロー12、HCオレンジ1、ディスパースオレンジ3、HCレッド1、HCレッド3、HCレッド10、HCレッド11、HCレッド13、HCレッドBN、HCブルー2、HCブルー11、HCブルー12、ディスパースブルー3、HCバイオレット1、ディスパースバイオレット1、ディスパースバイオレット4、ディスパースブラック9、ならびに1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン、2-アミノ-4-ニトロフェノール、1,4-ビス-（2-ヒドロキシエチル）-アミノ-2-ニトロベンゼン、3-ニトロ-4-（2-ヒドロキシエチル）-アミノフェノール2-（2-ヒドロキシエチル）アミノ-4,6-ジニトロフェノール、4-〔（2-ヒドロキシエチル）アミノ〕-3-ニトロ-1-メチルベンゼン、1-アミノ-4-（2-ヒドロキシエチル）-アミノ-5-クロロ-2-ニトロベンゼン、4-アミノ-3-ニトロフェノール、1-（2'-ウレイドエチル）アミノ-4-ニトロベンゼン、2-〔（4-アミノ-2-ニトロフェニル）アミノ〕安息香酸、6-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノ、ピクラミン酸およびその塩、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、4-エチルアミノ-3-ニトロ安息香酸および2-クロロ-6-エチルアミノ-4-ニトロフェノールで列挙される既知化合物である。

30

40

【0316】

本発明に至る研究の過程において、特に少なくとも1つのアニオン性直接染料を含む剤（a）および／または剤（b）により、特に高い色強度の着色を作り出せることがわかった。

【0317】

したがって、明白に極めて特に好ましい実施形態において、方法は、剤（a）および／

50

または剤（b）が、染色化合物として少なくとも1つのアニオン性直接染料をさらに含むことを特徴とする。

【0318】

アニオン性直接染料は酸性染料とも称される。酸性染料は、少なくとも1つのカルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）および／または1つのスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）を有する直接染料を意味する。pHに応じて、カルボン酸基またはスルホン酸基のプロトン化形態（ $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ）は、その脱プロトン化形態（ $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ ）と平衡状態で存在する。プロトン化形態の割合はpHの低下にともなって増大する。直接染料がその塩の形態で使用される場合、カルボン酸基またはスルホン酸基は脱プロトン化形態で存在し、対応する化学量論当量のカチオンで中和され、電気的中性が維持される。酸性染料は、そのナトリウム塩および／またはカリウム塩の形態でも使用できる。

10

【0319】

本発明の意味の範囲の酸性染料は、 25°C （ 760mmHg ）で、 0.5g/L を超える水への溶解度を有するものであり、したがって顔料とみなされるものではない。本発明の意味の範囲内で、酸性染料は、好ましくは 25°C （ 760mmHg ）で 1g/L を超える水への溶解度を有する。

【0320】

酸性染料のアルカリ土類塩（例えば、カルシウム塩およびマグネシウム塩）またはアルミニウム塩は、多くの場合、対応するアルカリ塩より低い溶解度を有する。これらの塩の溶解度が 0.5g/L （ 25°C 、 760mmHg ）未満である場合は、直接染料の定義に含まれない。

20

【0321】

酸性染料の必須の特徴はアニオン電荷形成能であり、これにより、これを担うカルボン酸基またはスルホン酸基は通常、異なる発色団系に連結される。好適な発色団系は、例えば、ニトロフェニレンジアミン、ニトロアミノフェノール、アゾ染料、アントラキノン染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、ローダミン染料、オキサジン染料および／またはインドフェノール染料の構造に見出される。

【0322】

したがって、一実施形態の文脈において、ケラチン物質を染色するための方法は、剤（a）および／または剤（b）が、染色化合物として、ニトロフェニレンジアミン、ニトロアミノフェノール、アゾ染料、アントラキノン染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、ローダミン染料、オキサジン染料および／またはインドフェノール染料の群から選択される少なくとも1つのアニオン性直接染料をさらに含むことを特徴とするものが好ましく、上記の群に由来する染料は各々、少なくとも1つのカルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、カルボン酸ナトリウム基（ $-\text{COONa}$ ）、カルボン酸カリウム基（ $-\text{COOK}$ ）、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、スルホン酸ナトリウム基（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）および／またはスルホン酸カリウム基（ $-\text{SO}_3\text{K}$ ）を含む。

30

【0323】

例えば、以下の群からの1つ以上の化合物を、特によく適した酸性染料として選択することができる：アシッドイエロー1（D & C イエロー7、Citronin A、Ext. D & C イエローNo. 7、ジャパンイエロー403、CI 10316、COLIPA n° B001）、アシッドイエロー3（COLIPA n°:C 54、D & C イエロー N° 10、Quinoline Yellow、E104、食用黄色13号）、アシッドイエロー9（CI 13015）、アシッドイエロー17（CI 18965）、アシッドイエロー23（COLIPA n° C 29、Covacap Jaune W 1100(LCW)、Sicovit Tartrazine 85 E 102(BASF)、Tartrazine、食用黄色4号、ジャパンイエロー4、FD & C イエローNo. 5）、アシッドイエロー36（CI 13065）、アシッドイエロー121（CI 18690）、アシッドオレンジ6（CI 14270）、アシッドオレンジ7（2-Naphthol orange、Orange II、CI 15510、D & C オレンジ4、COLIPA n° C015）、アシッドオレンジ10（C.I.16230；Orange G sodium salt）、アシッドオレンジ11（CI 45370）、アシッドオレンジ15（CI 501

40

50

20)、アシッドオレンジ 20 (CI 14600)、アシッドオレンジ 24 (BROWN 1; CI 20170; KATSU201; nosodiumsalt; Brown No.201; RESORCIN BROWN; アシッドオレンジ 24; ジャパンブラウン 201; D & C ブラウン No. 1)、アシッドレッド 14 (C.I.14720)、アシッドレッド 18 (E124、Red 18; CI 16255)、アシッドレッド 27 (E 123、CI 16185、C-Rot 46、Echtrot D, FD&C Red Nr.2、食用赤色 9 号、Naphtholrot S)、アシッドレッド 33 (Red 33, Fuchsia Red, D & C レッド 33、CI 17200)、アシッドレッド 35 (CI C.I. 18065)、アシッドレッド 51 (CI 45430、Pyrosin B、テトラヨードフロオレセイン、Eosin J、Iodeosin)、アシッドレッド 52 (CI 45100、食用赤色 106 号、Solar Rhodamine B、Acid Rhodamine B、Red n° 106 Pontacyl Brilliant Pink)、アシッドレッド 73 (CI 27290)、アシッドレッド 87 (Eosin、CI 45380)、アシッドレッド 92 (COLIPA n° C53、CI 45410)、アシッドレッド 95 (CI 45425、Erythrosine、Simacid Erythrosine Y)、アシッドレッド 184 (CI 15685)、アシッドレッド 195、アシッドバイオレット 43 (Jarocol Violet 43、Ext. D & C バイオレット n° 2, C.I. 60730、COLIPA n° C063)、アシッドバイオレット 49 (CI 42640)、アシッドバイオレット 50 (CI 50325)、アシッドブルー 1 (Patent Blue、CI 42045)、アシッドブルー 3 (Patent Blue V、CI 42051)、アシッドブルー 7 (CI 42080)、アシッドブルー 104 (CI 42735)、アシッドブルー 9 (E 133、Patent Blue AE、Amido blue AE、Erioglaucin A、CI 42090、C. I. 食用青色 2 号)、アシッドブルー 62 (CI 62045)、アシッドブルー 74 (E 132、CI 73015)、アシッドブルー 80 (CI 61585)、アシッドグリーン 3 (CI 42085、食用緑色 1 号)、アシッドグリーン 5 (CI 42095)、アシッドグリーン 9 (CI 42100)、アシッドグリーン 22 (C.I. 42170)、アシッドグリーン 25 (CI 61570、ジャパングリーン 201、D & C グリーン No. 5)、アシッドグリーン 50 (Brilliant Acid Green BS、C.I. 44090、Acid Brilliant Green BS、E 142)、アシッドブラック 1 (Black n° 401、Naphthalene Black 10B、Amido Black 10B、CI 20470、COLIPA n° B15)、アシッドブラック 52 (CI 15711)、食用黄色 8 号 (CI 14270)、食用青色 5 号、D & C イエロー 8、D & C グリーン 5、D & C オレンジ 10、D & C オレンジ 11、D & C レッド 21、D & C レッド 27、D & C レッド 33、D & C バイオレット 2 および／または D & C ブラウン 1。

10

20

30

【0324】

例えば、アニオン性直接染料の水への溶解度は以下のようにして測定できる。0.1 g のアニオン性直接染料をビーカーに入れる。攪拌子を添加する。次いで 100 ml の水を添加する。この混合物をマグネチックスターラーで攪拌しながら 25℃まで加熱する。この混合物を 60 分間攪拌する。次いで、水性混合物を目視評価する。まだ未溶解残渣がある場合、水の量を、例えば 10 ml ずつ増やす。使用した量の染料が完全に溶解するまで水を添加する。染料－水混合物が染料の高強度のため視認評価できない場合、混合物を濾過する。未溶解染料の一部が濾紙上に残存している場合、水の量をより多くして溶解度試験を繰り返す。0.1 g のアニオン性直接染料が 25℃において 100 ml の水に溶解する場合、染料の溶解度は 1 g/L である。

40

【0325】

アシッドイエロー 1 は 8-ヒドロキシ-5, 7-ジニトロ-2-ナフタレンスルホン酸二ナトリウム塩と称され、水への溶解度は少なくとも 40 g/L (25℃) である。

【0326】

アシッドイエロー 3 は 2-(2-キノリル)-1H-インデン-1, 3(2H)-ジオンのモノスルホン酸のナトリウム塩とジスルホン酸のナトリウム塩の混合物であり、水への溶解度は 20 g/L (25℃) である。

【0327】

アシッドイエロー 9 は 8-ヒドロキシ-5, 7-ジニトロ-2-ナフタレンスルホン酸の二ナトリウム塩であり、その水への溶解度は 40 g/L (25℃) より大きい。

50

【0328】

アシッドイエロー23は4,5-ジヒドロ-5-オキソ-1-(4-スルホフェニル)-4-((4-スルホフェニル)アゾ)-1H-ピラゾール-3-カルボン酸の三ナトリウム塩であり、25℃で水に非常に溶けやすい。

【0329】

アシッドオレンジ7は4-[(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)アゾ]ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩である。その水への溶解度は7 g/L (25℃) より大きい。

【0330】

アシッドレッド18は7-ヒドロキシ-8-[(E)-(4-スルホナト-1-ナフチル)-ジアゼニル]-1,3-ナフタレンジスルホン酸の三ナトリウム塩であり、20重量%より大きい非常に高い水への溶解度を有する。

10

【0331】

アシッドレッド33は5-アミノ-4-ヒドロキシ-3-(フェニルアゾ)-ナフタレン-2,7-ジスルホン酸の二ナトリウム塩であり、その水への溶解度は2.5 g/L (25℃) である。

【0332】

アシッドレッド92は3,4,5,6-テトラクロロ-2-(1,4,5,8-テトラブromo-6-ヒドロキシ-3-オキソキサンテン-9-イル)安息香酸の二ナトリウム塩であり、その水への溶解度は10 g/L (25℃) より大きいと示されている。

【0333】

アシッドブルー9は2-({4-[N-エチル(3-スルホナトベンジル)アミノ]フェニル}{4-[(N-エチル(3-スルホナトベンジル)イミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデン]メチル)-ベンゼンスルホン酸の二ナトリウム塩であり、水への溶解度は20重量%(25℃)より大きい

20

【0334】

したがって、非常に好ましい方法は、剤(a)および/または剤(b)が、アシッドイエロー1、アシッドイエロー3、アシッドイエロー9、アシッドイエロー17、アシッドイエロー23、アシッドイエロー36、アシッドイエロー121、アシッドオレンジ6、アシッドオレンジ7、アシッドオレンジ10、アシッドオレンジ11、アシッドオレンジ15、アシッドオレンジ20、アシッドオレンジ24、アシッドレッド14、アシッドレッド27、アシッドレッド33、アシッドレッド35、アシッドレッド51、アシッドレッド52、アシッドレッド73、アシッドレッド87、アシッドレッド92、アシッドレッド95、アシッドレッド184、アシッドレッド195、アシッドバイオレット43、アシッドバイオレット49、アシッドバイオレット50、アシッドブルー1、アシッドブルー3、アシッドブルー7、アシッドブルー104、アシッドブルー9、アシッドブルー62、アシッドブルー74、アシッドブルー80、アシッドグリーン3、アシッドグリーン5、アシッドグリーン9、アシッドグリーン22、アシッドグリーン25、アシッドグリーン50、アシッドブラック1、アシッドブラック52、食用黄色8号、食用青色5号、D&Cイエロー8、D&Cグリーン5、D&Cオレンジ10、D&Cオレンジ11、D&Cレッド21、D&Cレッド27、D&Cレッド33、D&Cバイオレット2および/またはD&Cブラウン1の群から選択されるアニオン性直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含むことを特徴とする。

30

40

【0335】

直接染料、特にアニオン性直接染料は、所望の色強度に応じて剤(a)および/または剤(b)中に様々な量で利用できる。剤(a)および/または剤(b)が、それぞれの場合に、前記剤の総重量に対して、1つ以上の直接染料を染色化合物として0.01~10重量%、好ましくは0.1~8重量%、より好ましくは0.2~6重量%、最も特に好ましくは0.5~4.5重量%の総量で含む場合、特に良好な結果を得ることが可能であった。

【0336】

50

さらなる好ましい実施形態において、方法は、剤（a）および／または剤（b）が、剤（a）および／または剤（b）の総重量に対して、染色化合物として1つ以上の直接染料を0.01～10重量%、好ましくは0.1～8重量%、より好ましくは0.2～6重量%、最も特に好ましくは0.5～4.5重量%の総量でさらに含むことを特徴とする。

【0337】

染色化合物に関する方法の好ましい実施形態を以下に開示する：

1. 以下の工程：

- ・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は以下を含む：

（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、

- ・剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は以下を含む：

（a1）1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、

着色金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物、ケイ酸塩、金属硫化物、複合金属シアン化物、金属硫酸塩、ブロンズ顔料およびそれらの混合物の群から選択される少なくとも1つの無機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

- ・剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は以下を含む：

（b1）少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0338】

2. 以下の工程：

- ・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は以下を含む：

（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、

- ・剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は以下を含む：

（a1）1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

着色金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物、ケイ酸塩、金属硫化物、複合金属シアン化物、金属硫酸塩、ブロンズ顔料およびそれらの混合物の群から選択される少なくとも1つの無機顔料と、層状金属基材プレートレットに基づく顔料、レンチキュラー金属基材プレートレットに基づく顔料、「真空金属化顔料」（VMP）を含む金属基材プレートレットに基づく顔料、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの顔料とを含む少なくとも1つの染色化合物、

- ・剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は以下を含む：

（b1）少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0339】

3. 以下の工程：

- ・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は以下を含む：

（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、

- ・剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は以下を含む：

（a1）1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

着色金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物、ケイ酸塩、金属硫化物、複合金属シアン化物、金属硫酸塩、ブロンズ顔料およびそれらの混合物の群から選択される少なくとも1つの無機顔料と、 α) 雲母を含む基材プレートレット、および β) TiO_2 、 SnO_2 および／または酸化鉄を含む少なくとも1つの第1の金属酸化物（水和物）層を含むコーティングを含む少なくとも1つの顔料とを含む少なくとも1つの染色化合物、

・剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は以下を含む：

（b1）少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0340】

4．以下の工程：

・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は以下を含む：

（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は以下を含む：

（a1）1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

着色金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物、ケイ酸塩、金属硫化物、複合金属シアン化物、金属硫酸塩、ブロンズ顔料およびそれらの混合物の群から選択される少なくとも1つの無機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

・剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は以下を含む：

（b1）フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬と、層状金属基材プレートレットに基づく顔料、レンチキュラー金属基材プレートレットに基づく顔料、「真空金属化顔料」（VMP）を含む金属基材プレートレットに基づく顔料、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの顔料を含む少なくとも1つの染色化合物

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0341】

5．以下の工程：

・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は以下を含む：

（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は以下を含む：

（a1）1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

着色金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物、ケイ酸塩、金属硫化物、複合金属シアン化物、金属硫酸塩、ブロンズ顔料およびそれらの混合物の群から選択される少なくとも1つの無機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

・剤（b）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（b）は以下を含む：

（b1）フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、ならびに α) 雲母を含む基材プレートレットおよび β) TiO_2 、 SnO_2 および／または酸化鉄を含む少なくとも1つの第1の金属酸化物（水和物）層を含むコーティングを含む顔料を含む少なくとも1つの染色化合物

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0342】

6．以下の工程：

・剤（v）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（v）は以下を含む：

10

20

30

40

50

(v 1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v 2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v 3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a 1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

着色金属酸化物、金属水酸化物、金属酸化物水和物、ケイ酸塩、金属硫化物、複合金属シアン化物、金属硫酸塩、ブロンズ顔料およびそれらの混合物の群から選択される少なくとも1つの無機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b 1) フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、ならびにα) ホウケイ酸ガラスを含む基材プレートレットおよびβ) TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 および／または酸化鉄を含む少なくとも1つの第1の金属酸化物(水和物)層を含むコーティングを含む顔料を含む少なくとも1つの染色化合物を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0343】

7. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v 1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v 2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v 3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a 1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

カーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、CI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470を有する赤色顔料およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの有機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b 1) 少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0344】

8. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v 1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v 2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v 3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a 1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの

有機ケイ素化合物、および

カーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、CI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470を有する赤色顔料およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの有機顔料と、層状金属基材プレートレットに基づく顔料、レンチキュラー金属基材プレートレットに基づく顔料、「真空金属化顔料」(VMP)を含む金属基材プレートレットに基づく顔料、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの顔料とを含む少なくとも1つの染色化合物、

10

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1)少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0345】

9. 以下の工程：

20

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

カーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、CI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470を有する赤色顔料およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの有機顔料と、α)雲母を含む基材プレートレットおよびβ)TiO₂、SnO₂および／または酸化鉄を含む少なくとも1つの第1の金属酸化物(水和物)層を含むコーティングを含む少なくとも1つの顔料とを含む少なくとも1つの染色化合物、

30

40

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1)少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0346】

10. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

50

(v 2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v 3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a 1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

カーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、CI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470を有する赤色顔料およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの有機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

10

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b 1) フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、ならびに層状金属基材プレートレットに基づく顔料、レンチキュラー金属基材プレートレットに基づく顔料、「真空金属化顔料」(VMP)を含む金属基材プレートレットに基づく顔料、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

20

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0347】

11. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v 1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v 2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v 3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

30

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a 1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

カーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、CI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470を有する赤色顔料およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの有機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

40

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b 1) フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、ならびにα) 雲母を含む基材プレートレットおよびβ) TiO₂、SnO₂および／または酸化鉄を含む少なくとも1つの第1の金属酸化物(水和物)層を含むコーティングを含む少なくと

50

も1つの顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、
を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0348】

12. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

カーマイン、キナクリドン、フタロシアニン、ソルガム、カラーインデックス番号CI 42090、CI 69800、CI 69825、CI 73000、CI 74100、CI 74160を有する青色顔料、カラーインデックス番号CI 11680、CI 11710、CI 15985、CI 19140、CI 20040、CI 21100、CI 21108、CI 47000、CI 47005を有する黄色顔料、カラーインデックス番号CI 61565、CI 61570、CI 74260を有する緑色顔料、カラーインデックス番号CI 11725、CI 15510、CI 45370、CI 71105を有する橙色顔料、カラーインデックス番号CI 12085、CI 12120、CI 12370、CI 12420、CI 12490、CI 14700、CI 15525、CI 15580、CI 15620、CI 15630、CI 15800、CI 15850、CI 15865、CI 15880、CI 17200、CI 26100、CI 45380、CI 45410、CI 58000、CI 73360、CI 73915、CI 75470を有する赤色顔料およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの有機顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1) フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、ならびにα) ホウケイ酸ガラスを含む基材プレートレットおよびβ) TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 および／または酸化鉄を含む少なくとも1つの第1の金属酸化物(水和物)層を含むコーティングを含む顔料を含む少なくとも1つの染色化合物、
を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0349】

13. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、

顔料および／または酸化鉄顔料の群からの顔料を含む直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物であって、前記酸化鉄顔料は100～1000 nm、より好ましくは150～700 nmの範囲の粒径を有する、

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1) 少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0350】

14. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエ

チレングリコール、

(v2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、

顔料および／または酸化鉄顔料の群からの顔料を含む直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物であって、前記酸化鉄顔料は100～1000nm、より好ましくは150～700nmの範囲の粒径を有する、ならびに層状金属基材プレートレットに基づく顔料、レンチキュラー金属基材プレートレットに基づく顔料、「真空金属化顔料」(VMP)を含む金属基材プレートレットに基づく顔料、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの顔料、

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1) 少なくとも1つのシーリング試薬

を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0351】

15. 以下の工程：

・剤(v)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(a)は以下を含む：

(a1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、

顔料および／または酸化鉄顔料の群からの顔料を含む直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物であって、前記酸化鉄顔料は100～1000nm、より好ましくは150～700nmの範囲の粒径を有する、

・剤(b)をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1) フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、ならびに顔料および／または層状金属基材プレートレットに基づく顔料、レンチキュラー金属基材プレートレットに基づく顔料、「真空金属化顔料」(VMP)を含む金属基材プレートレットに基づく顔料、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの顔料を含む直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物、を含む、ケラチン物質、特にヒトの毛髪の染色方法。

【0352】

剤は、1つ以上の界面活性剤を含むこともできる。活性剤という用語は、表面活性物質を意味すると理解される。疎水性基と負電荷の親水性頭部基からなるアニオン性界面活性剤、負電荷と相殺性の正電荷の両方を担持する両性界面活性剤、疎水性基に加えて正電荷の親水性基を有するカチオン性界面活性剤、および電荷をもたないが強い双極子モーメントを有し、水溶液中で強く水和される非イオン性界面活性剤に区別される。

【0353】

「双性イオン界面活性剤」という用語は、分子内に少なくとも1つの第四級アンモニウム基と少なくとも1つの-COO⁽⁻⁾または-SO₃⁽⁻⁾基を有する表面活性化合物を指す。特に好適な双性イオン界面活性剤はいわゆるベタイン、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、および各場合に、アルキル基またはアシル基内に8～18個の炭素原子を有するおよび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、およびココアシルアミノエ

10

20

30

40

50

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界面活性剤は、INCI名コカミドプロピルベタインで知られる脂肪酸アミド誘導体である。

【0354】

両性界面活性剤は、分子内の $C_8 - C_{24}$ アルキルまたはアシル基に加えて、少なくとも1つの遊離アミノ基と少なくとも1つの $-COOH$ または $-SO_3H$ 基を含み、分子内塩を形成することができる表面活性化合物を意味する。好適な両性界面活性剤の例は、各々、アルキル基内に約8～24個のC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およびアルキルアミノ酢酸である。両性または双性イオン界面活性剤の典型的な例はアルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート、イミダゾリニウムベタインおよびスルホベタインである。

10

【0355】

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および $C_{12} - C_{18}$ アシルサルコシンである。

【0356】

剤は少なくとも1つの非イオン性界面活性剤を含有することもできる。好適な非イオン性界面活性剤は、各場合において、脂肪アルコールまたは脂肪酸1molに対して、2～30molのエチレンオキシドを有する脂肪アルコールおよび脂肪酸へのアルキルポリグリコシドおよびアルキレンオキシド付加生成物である。好適な特性を有する調製物は、非イオン性界面活性剤として、少なくとも2molのエチレンオキシドと反応させたエトキシ化グリセリンの脂肪酸エステルを含む場合にも得られる。特に好ましい非イオン性界面活性剤は、アルキルポリグリコシド、特にアルキルポリグリコシドである。

20

【0357】

さらに、該剤は少なくとも1つのカチオン性界面活性剤を含むこともできる。カチオン性界面活性剤は、各々、1個以上の正電荷を有する界面活性剤、すなわち表面活性化合物を意味すると理解される。カチオン性界面活性剤は正電荷のみを含む。通常、このような界面活性剤は疎水性部と親水性頭部基で構成されており、疎水性部は通常、炭化水素主鎖からなり（例えば、1つまたは2つの直鎖または分岐鎖のアルキル鎖からなる）、正電荷は親水性頭部基に位置している。カチオン性界面活性剤の例は、

30

・疎水性官能基として8～28個のC原子の鎖長を有する1つまたは2つのアルキル鎖を有することができる第四級アンモニウム化合物、

・8～28個のC原子の鎖長を有する1つ以上のアルキル鎖で置換された第四級ホスホニウム塩、または

・第三級スルホニウム塩

である。

【0358】

さらに、カチオン電荷は、オニウム構造の形態の複素環（例えば、イミダゾリウム環またはピリジニウム環）の一部になることもできる。カチオン電荷を担持している官能部に加えて、カチオン性界面活性剤は、例えばエステルクアットの場合のように、さらに無電荷官能基を含むこともできる。カチオン性界面活性剤は、それぞれの剤の総重量に基づいて、総量で0.1～45重量%、好ましくは1～30重量%、非常に特に好ましくは1～15重量%で使用される。

40

【0359】

さらに、剤は、少なくとも1つのアニオン性界面活性剤を含有することもできる。アニオン性界面活性剤は、アニオン電荷（対応する対カチオンによって中和される）のみを有する界面活性剤である。アニオン性界面活性剤の例は脂肪酸、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェートおよびアルキル基内に12～20個のC原子を有し、分子内に最大16個のグリコールエーテル基を有するエーテルカルボン酸である。

50

【0360】

アニオン性界面活性剤は、それぞれの剤の総重量に基づいて、総量で0.1～45重量%、好ましくは1～30重量%、非常に特に好ましくは1～15重量%使用される。

【0361】

剤(a)および／または剤(b)は艶消し剤をさらに含んでよい。

【0362】

好適な艶消し剤として、例えば、(変性)デンプン、ワックス、タルクおよび／または(変性)ケイ酸が挙げられる。艶消し剤の量は、剤(a)または剤(b)の総量に基づいて、好ましくは0.1～10重量%の間である。好ましくは、剤(a)は艶消し剤を含む。

10

【0363】

剤(a)および／または剤(b)は、増粘剤を含むこともできる。

【0364】

剤(a)および／または剤(b)を使用する場合、それらは薄すぎてケラチン物質から滴り落ちてはいけない。このため、剤(a)および／または剤(b)が増粘剤をさらに含有することが好ましい場合がある。

【0365】

したがって、一実施形態の文脈では、剤(a)および／または剤(b)が増粘剤をさらに含むことを特徴とするケラチン物質の染色法が好ましい。

【0366】

剤は、他の活性成分、助剤および添加剤、例えば溶剤、脂肪成分、例えばC₈-C₃₀脂肪酸トリグリセリド、C₈-C₃₀脂肪酸モノグリセリド、C₈-C₃₀脂肪酸ジグリセリドおよび／または炭化水素；構造化剤、例えばグルコース、マレイン酸および乳酸、ヘアコンディショニング化合物、例えばリン脂質、例えばレシチンおよびセファリン(cephalins)；香油、ジメチルイソソルビドおよびシクロデキストリン；繊維構造改善活性剤、特に単糖類、二糖類およびオリゴ糖、例えばグルコース、ガラクトース、フルクトースおよびラクトース；製品を着色するための染料；フケ防止活性成分、例えばピロクトンオラミン、亜鉛オマジンおよびクリンパゾール；アミノ酸およびオリゴペプチド；動物系および／または植物系タンパク質加水分解物、ならびにその脂肪酸縮合生成物または任意にアニオン修飾型もしくはカチオン修飾型誘導体の形態；植物油；光安定剤およびUVブロッカー；活性成分、例えばパンテノール、パントテン酸、パントラクトン、アラントイン、ピロリジノンカルボン酸およびその塩、およびビスボロール；ポリフェノール、特にヒドロキシ桂皮酸、6,7-ジヒドロキシクマリン、ヒドロキシ安息香酸、カテキン、タンニン、ロイコアントシアニン、アントシアニン、フラバノン、フラボンおよびフラボノール；セラミドまたは疑似セラミド；ビタミン、プロビタミンおよびビタミン前駆体；植物エキス；脂肪およびワックス、例えば脂肪アルコール、ミツロウ、モンタンワックスおよびパラフィン；膨潤剤および浸透剤、例えばグリセロール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、カーボネート、炭酸水素塩、グアニジン、尿素および第一級、第二級および第三級ホスフェート；乳白剤、例えばラテックス、スチレン／PVPおよびスチレン／アクリルアミドコポリマー；真珠光沢薬剤、例えばエチレングリコールモノおよびジステアレートならびにPEG-3-ジステアレート；ならびに発泡剤、例えばプロパンブタン混合物、N₂O、ジメチルエーテル、CO₂および空気を含むこともできる。

20

30

40

【0367】

これらの追加の物質の選択は、剤の所望の特性に従って当業者によって行われる。他の任意の成分およびこのような成分の使用量に関して、当業者に知られた関連マニュアルが明示的に参照される。追加の活性成分および補助物質は、好ましくは常に特定の剤の総重量に対して0.0001～25重量%、特に0.0005～15重量%の量で本発明による調製物に使用される。

【0368】

ケラチン物質の染色法

50

本発明による方法の文脈において、剤（v）、（a）および（b）をケラチン物質、特にヒトの毛髪に適用する。したがって、剤（v）、（a）および（b）は即時使用可能な剤である。剤（v）、（a）および（b）は互いに異なる。

【0369】

原則的に、剤（a）および（b）は同時または連続的に適用することができ、連続的に適用することが好ましい。剤（v）は、剤（a）および（b）の前に適用される。

【0370】

剤（v）を第一の工程でケラチン物質にまず適用し、剤（a）を第二の工程でケラチン物質に適用し、剤（b）を第三の工程で適用した場合に、最良の結果を得ることが可能であった。

【0371】

したがって、非常に特に好ましいのは、示された順序で以下の工程を含む、ケラチン物質を処理するための、特にヒトの毛髪を染色するための方法である：

1. 第一の工程において、ケラチン物質へ剤（v）を適用する工程、ここで前記剤（v）は以下を含む：

（v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、

2. 第二の工程において、剤（a）をケラチン物質に適用する工程、ここで前記剤（a）は以下を含む：

（a1）1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

3. 第三の工程において、剤（b）をケラチン物質に適用する工程、ここで前記剤（b）は以下を含む：

（b1）少なくとも1つのシーリング試薬、

ここで、剤（a）および（b）の少なくとも1つは、顔料および／または直接染料からなる群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含有する。

【0372】

染色されたケラチン物質に長期間にわたって高い耐洗浄性を付与するために、剤（v）、（a）および（b）は、同一の染色方法内で特に好ましく使用され、これは剤（v）および（b）の適用の間には、最大で数時間の期間が存在することを意味する。

【0373】

さらに特に好ましい実施形態の文脈において、方法は、剤（v）が最初に適用され、次に剤（a）が適用され、その後剤（b）が適用されることを特徴とし、剤（v）および（b）の適用の間の時間は、最長24時間、好ましくは最長12時間、特に好ましくは最長6時間である。

【0374】

剤（a）の特徴は、少なくとも1つの反応性有機ケイ素化合物（a1）を含むことである。反応性有機ケイ素化合物（a1）は、オリゴマー化または重合反応に関与し、この方法で、毛髪表面に接触するとすぐに機能化する。この方法の第二工程では、第二の剤（b）が毛髪に適用される。シーリング試薬（b1）として少なくとも1つのフィルム形成ポリマーを含む剤（b）の適用中に、それはシランフィルムと相互作用し、ケラチン物質に結合する。シーリング試薬（b1）として少なくとも1つのアルカリ化剤または酸性化剤を含む剤（b）の適用中に、シランフィルムの形成はプラスの影響を受ける。ケラチン物質の所望の着色は、剤（a）および／または剤（b）中の染色化合物によってもたらされる。着色は、着色シランフィルム（染色化合物は剤（a）のみに含まれる）によって、着色ポリマーフィルム（染色化合物は、シーリング試薬（b1）としてフィルム形成ポリマーを含む剤（b）のみに含まれる）、または着色シランフィルムと着色ポリマーフィルム（剤（a）および（b）はそれぞれ少なくとも1つの染色化合物を含み、剤（b）はシ

10

20

30

40

50

ーリング試薬（b 1）としてフィルム形成ポリマーを含む）により得ることができる。

【0375】

さらなる実施形態の文脈において、示された順序で以下の工程を含む方法が最も特に好ましい：

- （１）剤（v）をケラチン物質に適用する工程、
- （２）剤（v）を１分～６０分、好ましくは２分～２５分の期間作用させる工程、
- （３）場合により、ケラチン物質を水ですすぐ工程、
- （４）剤（a）をケラチン物質に適用する工程、
- （５）剤（a）を１０秒～３０分、好ましくは３０秒～１５分の期間作用させる工程、
- （６）場合により、ケラチン物質を水ですすぐ工程、
- （７）剤（b）をケラチン物質に適用する工程、
- （８）剤（b）を３０秒～３０分、好ましくは３０秒～１０分の期間作用させる工程、
- （９）ケラチン物質を水で洗い流す工程。

10

【0376】

本方法の工程（３）、（６）および（９）におけるケラチン物質を水ですすぐことは、本発明によれば、剤（v）、（a）、および（b）とは異なるいかなる追加の剤無しで、水のみがすすぎ工程に使用されることを意味すると理解される。

【0377】

工程（１）では、剤（v）が最初にケラチン物質、特にヒトの毛髪に適用される。

【0378】

適用後、剤（v）をケラチン物質に作用させる。この文脈において、毛髪への１分～６０分、好ましくは２分～２５分、非常に特に好ましくは１０分～２０分の適用時間が特に有利であることが証明されている。

20

【0379】

本発明による方法の特に好ましい実施形態の文脈では、次の工程で剤（a）を毛髪に適用する前に、剤（v）をケラチン物質から洗い流す。

【0380】

工程（４）において、剤（a）はケラチン物質、特にヒトの毛髪に適用される。

【0381】

適用後、剤（a）をケラチン物質に作用させる。この文脈において、毛髪への１０秒～３０分、好ましくは２０秒～２０分、非常に特に好ましくは３０秒～１５分の適用時間が特に有利であることが証明されている。

30

【0382】

本方法の好ましい実施形態の文脈では、次の工程で剤（b）を毛髪に適用する前に、剤（a）をケラチン物質から洗い流すことができる。

【0383】

剤（a）がまだ適用されているケラチン物質に剤（b）を適用すると、同様に良好な洗浄堅牢性を有する着色が得られた。

【0384】

工程（７）では、剤（b）がケラチン物質に適用される。適用後、剤（b）を毛髪に作用させる。

40

【0385】

剤（b）の適用時間が短くても、この方法により、特に良好な強度および洗浄堅牢性を有する着色を作り出すことが可能になる。毛髪への１０秒～１０分、好ましくは２０秒～５分、非常に特に好ましくは３０秒～３分の適用時間が特に有利であることが証明されている。

【0386】

工程（９）では、剤（b）（およびまだ存在する場合には、場合により剤（a））を水でケラチン物質から洗い流す。

【0387】

50

この実施形態の文脈では、一連の工程（１）～（９）は、好ましくは２４時間以内に実行される。

【０３８８】

剤（ａ）は、有機ケイ素化合物とともに、適用されると加水分解またはオリゴマー化および／または重合に関与できるある種の高反応性化合物を含む。その高い反応性の結果、これらの有機ケイ素化合物は、ケラチン物質上にフィルムを形成する。

【０３８９】

早期のオリゴマー化または重合を回避するために、使用者が適用直前に即時使用可能な剤（ａ）のみを調製することは、非常に有利である。

【０３９０】

さらなる実施形態の文脈において、示された順序で以下の工程を含む方法が好ましい：

（１）剤（ａ）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（ａ）は以下を含む：

（ｖ１）２００～８０００ｇ／ｍｏｌの平均分子量を有する少なくとも１つのポリエチレングリコール、

（ｖ２）少なくとも１つの脂肪族アルコール、および

（ｖ３）少なくとも１つのアルカリ化試薬、

（２）第１剤（ａ'）と第２剤（ａ''）とを混合することにより、剤（ａ）を製造する工程であって、

前記第１剤（ａ'）は、１、２または３個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも１つの有機ケイ素化合物（ａ１）を含み、

前記第２剤（ａ''）は、水と、場合により、顔料および／または直接染料の群からの少なくとも１つの染色化合物とを含む、

（３）剤（ａ）をケラチン物質に適用する工程、

（４）剤（ａ）を１０秒～３０分、好ましくは３０秒～１５分の期間作用させる工程、

（５）場合により、ケラチン物質を水ですすぐ工程、

（６）剤（ｂ）をケラチン物質に適用する工程、

（７）剤（ｂ）を３０秒～３０分、好ましくは３０秒～１０分の期間作用させる工程、

（８）ケラチン物質を水で洗い流す工程。

【０３９１】

できるだけ安定した調製物を提供できるようにするために、剤（ａ'）自体は、好ましくは、水分が少なくなるように、または無水になるように製造される。

【０３９２】

好ましい実施形態において、方法は、剤（ａ'）が剤（ａ'）の総重量に対して、０．００１～１０重量％、好ましくは０．５～９重量％、より好ましくは１～８重量％、非常に特に好ましくは１．５～７重量％の含水量を有することを特徴とする。

【０３９３】

剤（ａ'）は、さらに増粘剤を含有できる。

【０３９４】

好ましい実施形態において、方法は、薬剤（ａ'''）が剤（ａ''）の総重量に対して、１５～９９．９重量％、好ましくは３５～９９重量％、より好ましくは５５～９９重量％、さらに好ましくは６５～９９重量％、非常に特に好ましくは７５～９９重量％の含水量を有することを特徴とする。

【０３９５】

この実施形態内では、即時使用可能な剤（ａ）は、剤（ａ'）と（ａ''）とを混合することによって調製される。

【０３９６】

例えば、使用者は、まず、有機ケイ素化合物（ａ１）を含有する剤（ａ'）と、水を含む剤（ａ''）とを攪拌または振盪できる。使用者は、（ａ'）と（ａ''）とのこの混合物を、調製直後、または１０秒～２０分の短い反応時間の後に、ケラチン物質に適用できる。その後、使用者は前述のように剤（ｂ）を適用できる。

10

20

30

40

50

【0397】

顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含む剤（a' , ' , '）も本方法で使用することが好ましい場合がある。

【0398】

さらなる実施形態の文脈では、示された順序で以下の工程を含む方法が特に好ましい：

（1）剤（a）をケラチン物質に適用する工程であって、前記剤（a）は以下を含む：

（v1）200～8000 g / molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

（v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

（v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、

10

（2）剤（v）を1分～60分、好ましくは2分～25分の期間作用させる工程、

（3）場合により、ケラチン物質を水ですすぐ工程、

（4）第1剤（a'）、第2剤（a' , '）および第3剤（a' , ' , '）を混合することにより剤（a）を製造する工程であって、

・第1剤（a'）は、1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）を含み、

・第2剤（a' , '）は、水を含み、

・第3剤（a' , ' , '）は、顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物を含む、

（5）剤（a）をケラチン物質に適用する工程、

20

（6）剤（a）を10秒～30分、好ましくは30秒～15分の期間作用させる工程、

（7）場合により、ケラチン物質を水ですすぐ工程、

（8）剤（b）をケラチン物質に適用する工程、

（9）剤（b）を30秒～30分、好ましくは30秒～10分の期間作用させる工程、

（10）ケラチン物質を水で洗い流す工程。

【0399】

この実施形態内では、即時使用可能な剤（a）は、剤（a'）、（a' , '）および（a' , ' , '）を混合することによって調製される。

【0400】

例えば、使用者は、まず有機ケイ素化合物（a1）を含む剤（a'）を、水を含む剤（a' , '）と攪拌または振盪し、次に少なくとも1つの染色化合物を含む剤（a' , ' , '）と攪拌または振盪できる。使用者は、（a'）、（a' , '）、および（a' , ' , '）のこの混合物を、調製直後、または10秒～20分の短い反応時間の後に、ケラチン物質に適用できる。その後、使用者は前述のように剤（b）を適用できる。

30

【0401】

例えば、使用者は、まず、少なくとも1つの染色化合物を含む剤（a' , ' , '）を、水を含む剤（a' , '）と攪拌または振盪し、次に、有機ケイ素化合物（a1）を含む剤（a'）と攪拌または振盪できる。使用者は、（a'）、（a' , '）、および（a' , ' , '）のこの混合物を、調製直後、または10秒～20分の短い反応時間の後に、ケラチン物質に適用できる。その後、使用者は前述のように剤（b）を適用できる。

40

【0402】

即時使用可能な剤（b）は、特に少なくとも1つの染色化合物を含む場合、剤（b）を適用する直前に調製することもできる。この場合、即時使用可能な剤（b）は、例えば、剤（b'）と（b' , '）とを混合することによって調製される。

【0403】

例えば、使用者は、シーリング試薬（b1）を含む剤（b'）と、少なくとも1つの染色化合物を含む剤（b' , '）とを攪拌または振盪できる。使用者は、この（b'）と（b' , '）との混合物を、調製直後、または10秒～20分の短い反応時間の後に、ケラチン物質に適用できる。

【0404】

50

顔料および直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物は、少なくとも1つの染色化合物および液体担体媒体を含む顔料懸濁液の形態で、好ましくは使用される。担体媒体は非水性であることが好ましい。担体媒体は、例えば、シリコンオイルを含むことができる。同様に、剤(a)および(b)は、それぞれ2つの必須成分(a1)および(b1)ならびに少なくとも1つの染色化合物に加えて、それぞれの場合に液体担体媒体をさらに含むことができる。

【0405】

多成分包装ユニット(キット・オブ・パーツ)

使用の利便性を高めるために、使用者は、必要なすべての剤が多成分包装ユニット(キット・オブ・パーツ)の形態で提供されることが好ましい。

10

【0406】

したがって、本発明の第2の主題は、互いに別々に包装された以下を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット(キット・オブ・パーツ)である：

・剤(v)を含む第1の容器であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a')を含む第2の容器であって、前記剤(a')は以下を含む：

(a1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

20

・剤(a'')を含む第3の容器であって、前記剤(a'')は以下を含む：

水、および

・剤(b)を含む第4の容器であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1) 少なくとも1つのシーリング試薬

(ここで、構成成分(a1)および(b1)は上記で詳細に開示されており、剤(a)および(b)の少なくとも1つは顔料および／または直接染料からなる群からの少なくとも1つの染色化合物をさらに含有する)。

【0407】

好ましい実施形態は、互いに別々に包装された以下を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット(キット・オブ・パーツ)を含む：

30

・剤(v)を含む第1の容器であって、前記剤(v)は以下を含む：

(v1) 200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、

(v2) 少なくとも1つの脂肪族アルコール、および

(v3) 少なくとも1つのアルカリ化試薬、

・剤(a')を含む第2の容器であって、前記剤(a')は以下を含む：

(a1) 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物、および

・剤(a'')を含む第3の容器であって、前記剤(a'')は以下を含む：

40

水、および

・剤(a''')を含む第4の容器であって、前記剤(a''')は以下を含む：

顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物

・剤(b)を含む第5の容器であって、前記剤(b)は以下を含む：

(b1) 少なくとも1つのシーリング試薬

(ここで、構成成分(v1)、(v2)、(v3)、(a1)および(b1)は上記で詳細に開示されている)。

【0408】

別の実施形態の文脈において好ましいものは、互いに別々に包装された以下を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット(キット・オブ・パーツ)である：

50

- ・剤（v）を含む第1の容器であって、前記剤（v）は以下を含む：
 - （v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、
 - （v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および
 - （v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、
 - ・剤（a'）を含む第2の容器であって、前記剤（a'）は以下を含む：
 - 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）、および
 - ・剤（a''）を含む第3の容器であって、前記剤（a''）は以下を含む：
 - 水、および顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物、
 - ・剤（b）を含む第4の容器であって、前記剤（b）は以下を含む：
 - （b1）少なくとも1つのシーリング試薬
- （ここで、構成成分（v1）、（v2）、（v3）、（a1）および（b1）は上記で詳細に開示されている）。

10

【0409】

さらに別の実施形態の文脈において好ましいものは、互いに別々に包装された以下を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）である：

- ・剤（v）を含む第1の容器であって、前記剤（v）は以下を含む：
 - （v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、
 - （v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および
 - （v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、
 - ・剤（a'）を含む第2の容器であって、前記剤（a'）は以下を含む：
 - 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）、および
 - ・剤（a''）を含む第3の容器であって、前記剤（a''）は以下を含む：
 - 顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物、および
 - ・剤（b）を含む第4の容器であって、前記剤（b）は以下を含む：
 - （b1）少なくとも1つのシーリング試薬
- （ここで、構成成分（v1）、（v2）、（v3）、（a1）および（b1）は上記で詳細に開示されている）。

20

30

【0410】

別の実施形態の文脈において好ましいものは、互いに別々に包装された以下を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）である：

- ・剤（v）を含む第1の容器であって、前記剤（v）は以下を含む：
 - （v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、
 - （v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および
 - （v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、
 - ・剤（a'）を含む第2の容器であって、前記剤（a'）は以下を含む：
 - 1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）、および
 - ・剤（a''）を含む第3の容器であって、前記剤（a''）は以下を含む：
 - 水、および
 - ・剤（b）を含む第4の容器であって、前記剤（b）は以下を含む：
 - （b1）フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、およびさらに顔料および／または直接染料の群からの染色化合物
- （ここで、構成成分（v1）、（v2）、（v3）、（a1）および（b1）は上記で詳細に開示されている）。

40

50

【0411】

さらに別の実施形態の文脈において好ましいものは、互いに別々に包装された以下を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）である：

- ・剤（v）を含む第1の容器であって、前記剤（v）は以下を含む：
 - （v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、
 - （v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および
 - （v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、
- ・剤（a'）を含む第2の容器であって、前記剤（a'）は以下を含む：10
1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）、および
- ・剤（a''）を含む第3の容器であって、前記剤（a''）は以下を含む：
水、
- ・剤（a'''）を含む第4の容器であって、前記剤（a'''）は以下を含む：
顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物
- ・剤（b'）を含む第5の容器であって、前記剤（b'）は以下を含む：
- （b1）フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、および
- ・剤（b''）を含む第6の容器であって、前記剤（b''）は以下を含む：20
顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物
（ここで、構成成分（v1）、（v2）、（v3）、（a1）および（b1）は上記で詳細に開示されている）。

【0412】

さらに別の実施形態の文脈において好ましいものは、互いに別々に包装された以下を含む、ケラチン物質を染色するための多成分包装ユニット（キット・オブ・パーツ）である：

- ・剤（v）を含む第1の容器であって、前記剤（v）は以下を含む：
 - （v1）200～8000 g/molの平均分子量を有する少なくとも1つのポリエチレングリコール、
 - （v2）少なくとも1つの脂肪族アルコール、および
 - （v3）少なくとも1つのアルカリ化試薬、
- ・剤（a'）を含む第2の容器であって、前記剤（a'）は以下を含む：
1、2または3個のケイ素原子を有するシランの群からの少なくとも1つの有機ケイ素化合物（a1）、および
- ・剤（a''）を含む第3の容器であって、前記剤（a''）は以下を含む：
水、
- ・剤（b'）を含む第4の容器であって、前記剤（b'）は以下を含む：
 - （b1）フィルム形成ポリマーを含む少なくとも1つのシーリング試薬、および
- ・剤（b''）を含む第5の容器であって、前記剤（b''）は以下を含む：40
顔料および／または直接染料の群からの少なくとも1つの染色化合物
（ここで、構成成分（v1）、（v2）、（v3）、（a1）および（b1）は上記で詳細に開示されている）。

【0413】

多成分包装ユニットの追加の好ましい実施形態に関しては、方法に関して述べた内容が準用される。

【実施例】

【0414】

以下の調製物を調製した（特に明記しない限り、すべての数値は活性物質の重量％である）。

【0415】

10

20

30

40

50

【表 1】

・ 剤 (v)

成分	(v-I) [重量%]	(v-II) [重量%]
PEG 400* (v1)	50	70
エタノール	40	20
KOH (50%) (v3)	2.8	2.8
水	up to 100	up to 100

10

* 平均分子量 400 g/mol のポリエチレングリコール

【0416】

2つの前処理剤 (v-I) および (v-II) の pH は 15 および 15.2 であった。

【0417】

【表 2】

・ 剤 (a')

剤 (a')	重量%
(3-アミノプロピル) トリエトキシシラン (a1)	24
メチルトリエトキシシラン (a1)	72
水	up to 100

20

【0418】

【表 3】

・ 剤 (a'')

剤 (a'')	重量%
水	100

30

【0419】

【表 4】

・ 剤 (a''')

剤 (a''')	重量%
顔料混合物 (CI 12490、CI 74160 および CI 11680)	1
PEG-12 ジメチコン	up to 100

40

【0420】

5 g の剤 (a')、5 g の剤 (a'') および 15 g の剤 (a''') を混合することによって、即時使用可能な剤 (a) を調製した。剤 (a) の pH は、アンモニアまたは乳酸を添加することにより 10.5 に調整した。

【0421】

50

【表 5】

・ 剤 (b)

剤 (b)	重量%
エチレン／アクリル酸ナトリウムコポリマー (b1) (25%溶液)	40
水	up to 100

10

【 0 4 2 2 】

まず、毛髪ストランド 1 g 当たり、2 g の前処理剤 (v - I) または (v - I I) を毛髪ストランド (Kerling、white Euronaturhaar) にもみ込み、室温で 1 分間作用させ、次いで、それぞれの前処理剤を水で洗い流した。

【 0 4 2 3 】

次いで、剤 (a) をそれぞれの毛髪ストランドにもみ込み、1 0 分間作用させた。次いで、ストランドを水ですすいだ。

【 0 4 2 4 】

次いで、剤 (b) を毛髪ストランドに適用し 3 分間作用させ、これも水で洗い流した。

【 0 4 2 5 】

両方の場合において、着色の洗浄堅牢性は、アルカリ性前処理剤 (v) で事前に処理されていないストランドの洗浄堅牢性よりも著しく高かった。

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/064674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>A61K 8/19</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/34</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/58</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/73</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/81</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/86</i> (2006.01)i; <i>A61Q 5/06</i> (2006.01)i 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; A61Q		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020200543 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 08 October 2020 (2020-10-08)	1-15
Y	page 39 - page 41 page 66 - page 67; examples	1-15
Y	EP 3058934 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 24 August 2016 (2016-08-24) examples 1-3, 6-8, 10-12	1-15
Y	DE 102018207024 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 07 November 2019 (2019-11-07) Claim 21 paragraph [0010] pretreatment agent (v); examples	1-15
A	DE 60320621 T2 (OREAL [FR]) 10 June 2009 (2009-06-10) paragraph [0001]; examples	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 application or patent 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 10 October 2022		Date of mailing of the international search report 18 October 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Perrone Dunet, S Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/064674

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020200543	A1	08 October 2020	CN	113677318	A	19 November 2021
				DE	102019204801	A1	08 October 2020
				EP	3946238	A1	09 February 2022
				JP	2022526601	A	25 May 2022
				US	2022202681	A1	30 June 2022
				WO	2020200543	A1	08 October 2020
EP	3058934	A1	24 August 2016	CN	107278150	A	20 October 2017
				EP	3058934	A1	24 August 2016
				MX	363736	B	01 April 2019
				US	2016235655	A1	18 August 2016
				WO	2016133808	A1	25 August 2016
DE	102018207024	A1	07 November 2019	CN	112055604	A	08 December 2020
				DE	102018207024	A1	07 November 2019
				EP	3790631	A1	17 March 2021
				JP	2021523143	A	02 September 2021
				US	2021186841	A1	24 June 2021
				WO	2019214872	A1	14 November 2019
DE	60320621	T2	10 June 2009	AT	393621	T	15 May 2008
				DE	60320621	T2	10 June 2009
				EP	1405627	A1	07 April 2004
				ES	2305419	T3	01 November 2008
				FR	2845001	A1	02 April 2004

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/064674

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A61K8/19	A61K8/34
	A61K8/86	A61Q5/06
ADD.	A61K8/58	A61K8/73
		A61K8/81
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
A61K A61Q		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2020/200543 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 8. Oktober 2020 (2020-10-08)	1-15
Y	Seite 39 - Seite 41 Seite 66 - Seite 67; Beispiele	1-15
Y	EP 3 058 934 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 24. August 2016 (2016-08-24) Beispiele 1-3, 6-8, 10-12	1-15
Y	DE 10 2018 207024 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 7. November 2019 (2019-11-07) Anspruch 21 Absatz [0010] Vorbehandlungsmittel (v); Beispiele	1-15
A	DE 603 20 621 T2 (OREAL [FR]) 10. Juni 2009 (2009-06-10) Absatz [0001]; Beispiele	1-15
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Oktober 2022		18/10/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Perrone Dunet, S

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/064674

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2020200543 A1	A1	08-10-2020	CN 113677318 A	19-11-2021
			DE 102019204801 A1	08-10-2020
			EP 3946238 A1	09-02-2022
			JP 2022526601 A	25-05-2022
			US 2022202681 A1	30-06-2022
			WO 2020200543 A1	08-10-2020

EP 3058934 A1	A1	24-08-2016	CN 107278150 A	20-10-2017
			EP 3058934 A1	24-08-2016
			MX 363736 B	01-04-2019
			US 2016235655 A1	18-08-2016
			WO 2016133808 A1	25-08-2016

DE 102018207024 A1	A1	07-11-2019	CN 112055604 A	08-12-2020
			DE 102018207024 A1	07-11-2019
			EP 3790631 A1	17-03-2021
			JP 2021523143 A	02-09-2021
			US 2021186841 A1	24-06-2021
			WO 2019214872 A1	14-11-2019

DE 60320621 T2	T2	10-06-2009	AT 393621 T	15-05-2008
			DE 60320621 T2	10-06-2009
			EP 1405627 A1	07-04-2004
			ES 2305419 T3	01-11-2008
			FR 2845001 A1	02-04-2004

フロントページの続き

(51)国際特許分類
A 6 1 K 8/58 (2006.01) F I A 6 1 K 8/58 テーマコード (参考)

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ドイツ 4 1 3 6 6 シュヴァルムタール、シュールシュトラッセ 4 6

(72)発明者 レヒナー、トルステン
ドイツ 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、シュテフェンスホーフェナー・シュトラッセ 2 5

(72)発明者 ヤイザー、フィリップ
ドイツ 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、フォン・ホルシュタイン・シュトラッセ 1 8

(72)発明者 タイリ、アヴニ
ドイツ 4 7 1 3 8 デュイスブルク、ハーゲンスアレー 5 8

(72)発明者 クルツパ、カロリン
ドイツ 4 0 7 2 1 ヒルデン、ジュートシュトラッセ 3 2

(72)発明者 ノヴォトニイ、マルク
ドイツ 4 1 0 6 9 メンヒェングラートバッハ、アン・デア・ホルター・ハイデ 6 6

(72)発明者 マティアシク、カーステン
ドイツ 4 5 2 7 7 エッセン、ケヴェローブッシュ 1 アー

(72)発明者 ヴァルター、アンドレアス
ドイツ 4 0 8 8 0 ラーティンゲン、ベルリナー・シュトラッセ 4 9

F ターム (参考) 4C083 AB031 AB032 AB231 AB232 AC071 AC101 AC102 AC911 AC912 AD041
AD042 AD092 CC36 EE26