

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-520013

(P2005-520013A)

(43) 公表日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int.Cl.⁷

C09B 69/06

A61K 7/13

C09B 19/00

C09B 26/02

C09B 44/16

F I

C09B 69/06

A61K 7/13

C09B 19/00

C09B 26/02

C09B 44/16

テーマコード (参考)

4C083

4H056

4H057

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 92 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-574730 (P2003-574730)

(86) (22) 出願日 平成15年3月4日 (2003.3.4)

(85) 翻訳文提出日 平成16年11月9日 (2004.11.9)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/002199

(87) 国際公開番号 W02003/076518

(87) 国際公開日 平成15年9月18日 (2003.9.18)

(31) 優先権主張番号 02405179.9

(32) 優先日 平成14年3月11日 (2002.3.11)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 396023948

チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

スイス国、4057 バーゼル、クリベツクシュトラーセ 141

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(74) 代理人 100075225

弁理士 篠田 文雄

(72) 発明者 メックリー、ペーター

スイス国、ツェーハー 4124 シェーネンブーフ、ザントグルーベンシュトラーセ 13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン化合物のアニオンを交換する方法

(57) 【要約】

カチオン有機化合物と無機酸の僅かに可溶性の塩をより易溶性の有機酸の塩に変換する方法であって、a) カチオン有機化合物の僅かに水溶性の塩を無機酸のアニオンとともに調製し、b) それに、一価脂肪族アルコール中で、有機酸のアルカリ金属塩を加え、c) 得られる僅かに可溶性の該無機酸のアルカリ金属塩をろ過して除去し、そして場合により得られる溶液を固体形態に変換する、ことを含む方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン有機化合物と無機酸の僅かに可溶性の塩をより易溶性の有機酸の塩に変換する方法であって、

- a) カチオン有機化合物の僅かに水溶性の塩を無機酸のアニオンとともに調製し、
- b) それに、一価の脂肪族アルコール中で有機酸のアルカリ金属塩を加え、
- c) 得られる僅かに可溶性の該無機酸のアルカリ金属塩をろ過して除去し、そして
- d) 得られる溶液を場合により固体の形態に変換する、

ことを含む方法。

【請求項 2】

10

カチオン有機化合物として、紫外線吸収剤、布地のための柔軟風合い剤及び抗微生物剤、光学的増白剤又は染料を使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

カチオン染料を使用する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

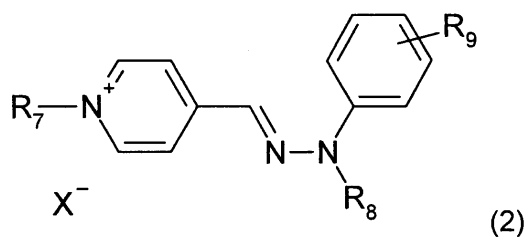
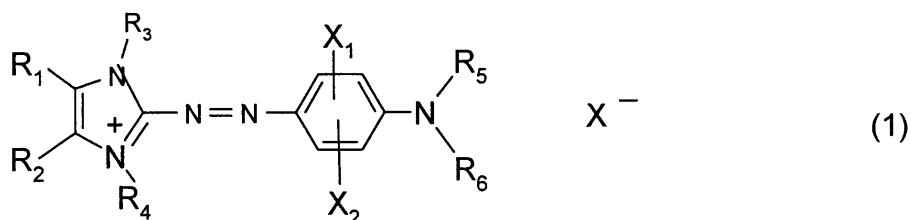
モノアゾ、ジスアゾ又はヒドラゾン染料を使用する、請求項 3 に従う方法。

【請求項 5】

式：

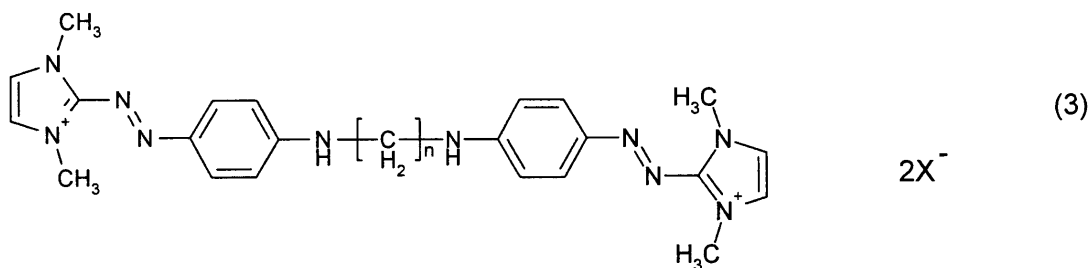
【化 1】

20



30

又は



40

〔式中、

R₁及びR₂は、各々互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、ハロゲン又はニトロであり、

50

R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は OH 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 CN によりもしくはフェニルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

X_1 及び X_2 は、各々互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又はハロゲンであり、

R_5 は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R_6 は水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、これらの各々は置換されていなくてもよく又は OH 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 CN により置換されていてもよく、あるいは R_6 はフェニルにより又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

10

あるいは、 R_5 と R_6 はそれらを連結している窒素原子と一緒になってピペラジン環を形成し、該ピペラジン環はフェニル環に結合していない窒素原子において $C_1 \sim C_8$ アルキルによりもしくはフェニルにより置換されており、又は2つのこのような基によりその窒素原子において第四級化されており、ピペラジン環の窒素原子における置換基として挙げられた $C_1 \sim C_8$ アルキル及びフェニル基は置換されていないか又は OH 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、 CN によりもしくはフェニルにより置換されており、そして

R_7 及び R_8 は、各々互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基又は置換されていないもしくは置換されたベンジル基であり、そして

R_9 は水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、シアン化物もしくはハロゲン化物であり、そして

20

n は 2 ～ 12 の整数でありそして

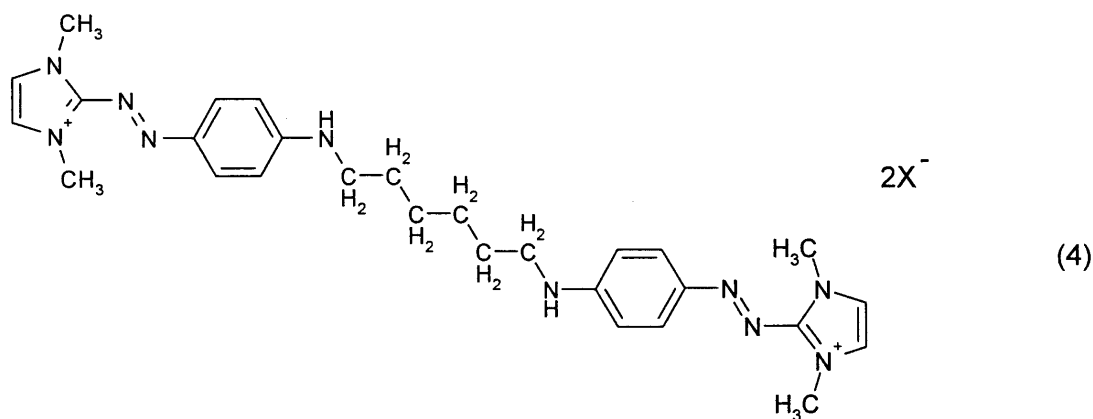
X^- はアニオンである]

の染料を使用する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

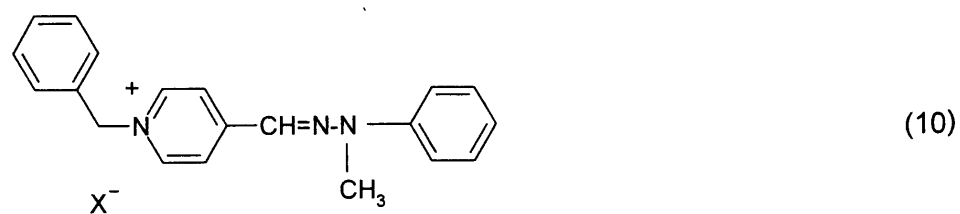
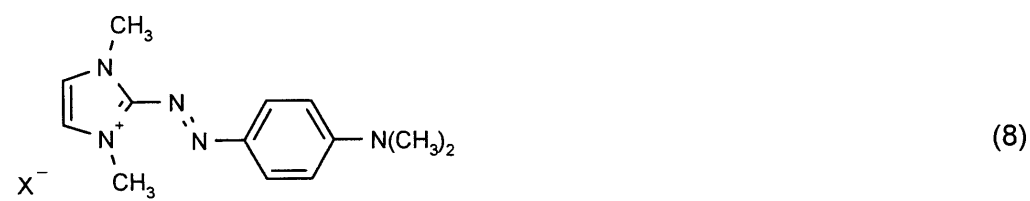
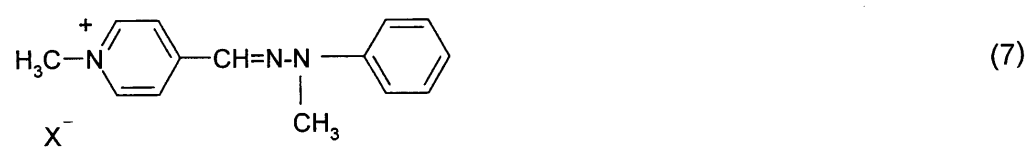
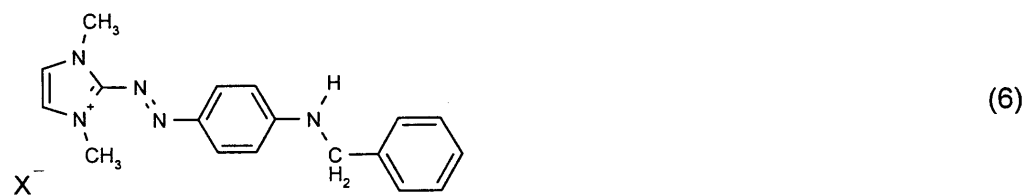
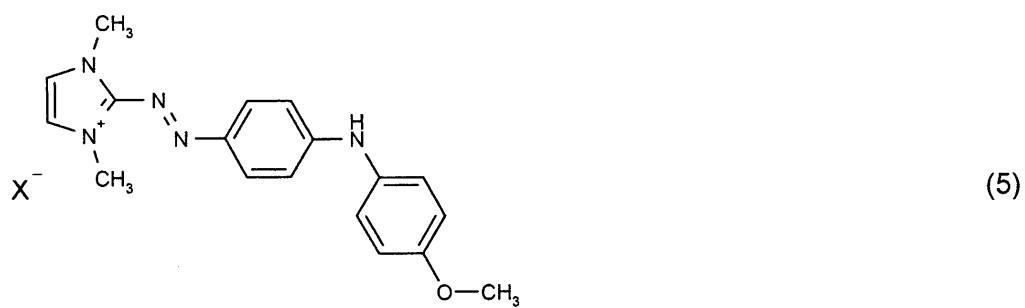
【請求項 6】

式：

【化 2】



30

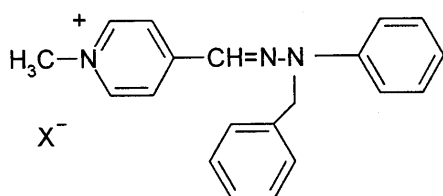


10

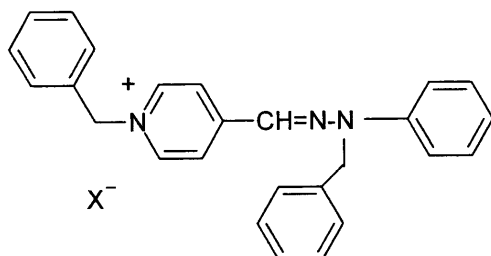
20

30

40

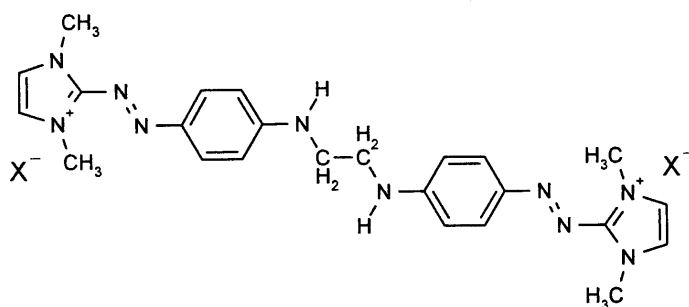


(11)



(12)

及び



(13)

10

20

30

40

50

〔式中、 X^- はアニオンである〕
 の染料を使用する、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

カチオン化合物は、ヨウ化物、臭化物、塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、メチル硫酸塩、リン酸塩、ホウ化フッ素酸塩及び過塩素酸塩の形態で使用される請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

有機酸のアルカリ金属塩として、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、モノクロロ酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、酒石酸塩、シュウ酸塩、ステアリン酸塩、マレイン酸塩、アクリル酸塩、コハク酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、メタンスルホン酸塩又はエタンスルホン酸塩を使用する請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

ギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、クエン酸塩、乳酸塩又はトリフルオロ酢酸塩を使用する請求項 8 に従う方法。

【請求項 10】

リチウム塩、ナトリウム塩、又は特にカリウム塩を使用する請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

アルコールとして、メタノール、エタノール、 n -もしくはイソプロパノール、 n -、イソ-もしくはtert-ブタノールを使用する請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

メタノール、エタノール又はイソプロパノールを使用する請求項 11 に記載の方法。

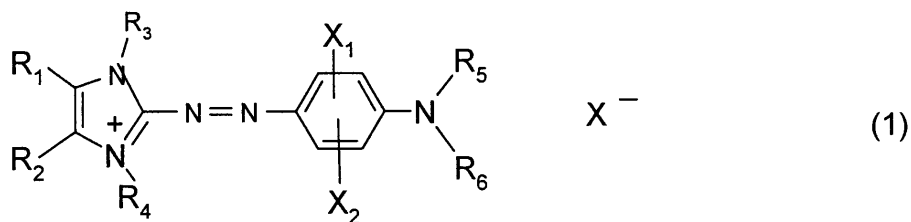
【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法により製造されたカチオン化合物の塩。

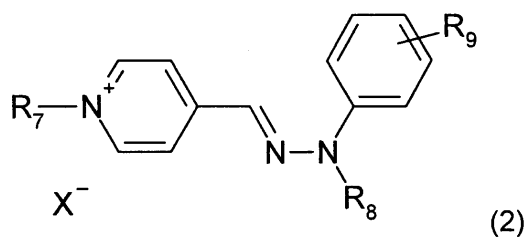
【請求項 1 4】

式：

【化 3】

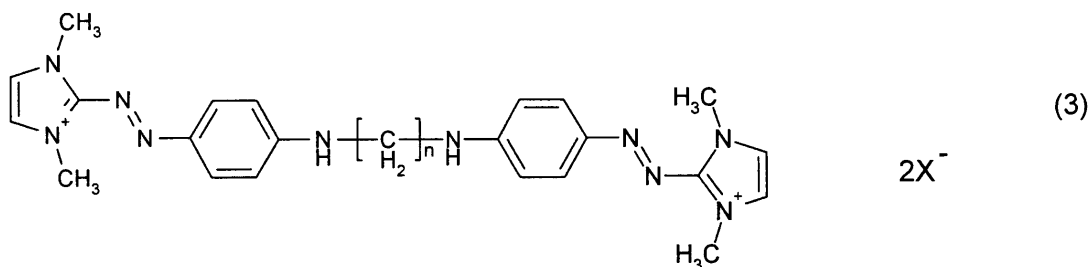


10



20

又は



30

〔式中、

R_1 及び R_2 は、各々互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン又はニトロであり、

R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CN によりもしくはフェニルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

X_1 及び X_2 は、各々互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又はハロゲンであり、

40

R_5 は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R_6 は水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、これらの各々は置換されていなくてもよく又は OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CN により置換されていてもよく、あるいは R_6 はフェニルにより又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

あるいは、 R_5 と R_6 はそれらを連結している窒素原子と一緒にあってピペラジン環を形成し、該ピペラジン環はフェニル環に結合していない窒素原子において $C_1 \sim C_8$ アルキルによりもしくはフェニルにより置換されており、又は 2 つのこのような基によりその窒素原子において第四級化されており、ピペラジン環の窒素原子における置換基として挙げら

50

れた C_1-C_8 アルキル及びフェニル基は置換されていないか又は OH 、 C_1-C_4 アルコキシ、ハロゲン、 CN によりもしくはフェニルにより置換されており、そして

R_7 及び R_8 は、各々互いに独立して、 C_1-C_8 アルキル基又は置換されていないもしくは置換されたベンジル基であり、そして

R_9 は水素、 C_1-C_8 アルキル、 C_1-C_8 アルコキシ、シアン化物もしくはハロゲン化物であり、そして

n は 2 ～ 12 の整数であり、そして

X^- は、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、モノクロロ酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、酒石酸イオン、シュウ酸イオン、マレイン酸イオン、アクリル酸イオン、コハク酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、ステアリン酸イオン、メタンスルホン酸イオン又はエタンスルホン酸イオンである] の染料。

10

【請求項 15】

天然又は合成材料、特に、布地材料、皮、紙、ガラス繊維、ケラチン繊維、又は化粧品品の染色における請求項 13 もしくは 14 に記載のカチオン染料又は請求項 1 ～ 12 に記載の方法の 1 つにより製造されたカチオン染料の使用。

【請求項 16】

毛髪の色における請求項 15 に記載の使用。

【請求項 17】

液体製剤のための請求項 13 もしくは 14 に記載のカチオン染料又は請求項 1 ～ 12 に記載の方法の 1 つにより製造されたカチオン染料の使用。

20

【請求項 18】

毛髪の色のために使用される液体製剤のための請求項 13 もしくは 14 に記載のカチオン染料又は請求項 1 ～ 12 に記載の方法の 1 つにより製造されたカチオン染料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

カチオン有機化合物は化学及び医薬の種々の分野において、例えば、染料、紫外線吸収剤、光学的増白剤、柔軟風合い剤 (soft-handle agents)、薬剤及び殺生物剤として非常に重要である。

30

【0002】

これらの製品の対イオン、即ち、アニオンは普通は実際の作用様式に関する限り副次的な役割の多くを果たす。しかしながら、それらは溶解度に対しては最高に重要であり、そしてしばしば製品が商業的に重要性を獲得できるかどうかを決定し、それは、製品に液体製剤の配合のための機会を与える最大の水溶性を与える大抵の場合に問題である。しかしながら、その逆を達成すること、即ち、適当なアニオン、例えばステアレートの選択により親油性を増加させることもきわめて興味深いことでありうる。

【0003】

しかしながら、カチオン化合物の合成においてカチオン化のために使用されるアルキル化剤、例えば硫酸メチル又は特にハロゲン化物は、大抵、生成物に中程度～劣った水への溶解度を与えるアニオンを生成する。他方、生成物を易溶性にするアニオンは、例えば、酢酸塩、ギ酸塩、乳酸塩、メタンスルホン酸塩、酒石酸塩等のアニオンであるが、合成においてその直接の製造のための試薬がない。ゆえに、それらは「不溶性」アニオンを交換することにより後で導入されなければならない。その問題を解決するための多数の方法があるが、大抵の方法は非常に特殊な製品にしか適用されえず及び／又は毒物学的に安全ではなく及び／又は大規模では非経済的である。

40

【0004】

驚くべきことに、カチオン有機化合物のアニオンの交換は、低沸点アルコール中で所望の酸のアルカリ金属塩、特にカリウム塩との反応により極めて都合よく行うことができることが今や見出された。カチオン化合物は新たに導入されたアニオンと共に溶解するが、

50

元のアニオンはアルカリ金属塩の形態で沈殿し、これはアルコールに僅かに可溶性でありそして清澄ろ過により除去されうる。

【0005】

したがって、本発明は、カチオン有機化合物と無機酸のアニオンの僅かに可溶性の塩 (sparingly soluble salts) を有機酸のより易溶性の塩に変換する方法であって、

- a) カチオン有機化合物の僅かに水溶性の塩を無機酸のアニオンとともに調製し、
 - b) それに、一価の脂肪族アルコール中で有機酸のアルカリ金属塩を加え、
 - c) 得られる僅かに可溶性の該無機酸のアルカリ金属塩をろ過して除去し、そして
 - d) 場合により得られる溶液を固体の形態に変換する、
- ことを含む方法に関する。

10

【0006】

カチオン有機化合物としては、例えば紫外線吸収剤、布地のための柔軟風合い剤及び抗微生物剤が考慮されるが、特に光学的増白剤及び染料が考慮される。

【0007】

光学的増白剤は、例えば、スチルベン類、ビスースチリルービフェニル類、ビスーベンゾフラニルービフェニル類、ビスーベンゾオキサリルービフェニル類、ビスーベンゾイミダゾリル誘導体、クマリン誘導体又はピラゾリン誘導体の種類からの光学的増白剤である。

【0008】

適当なカチオン染料は、見出し語「Basic Dyes」の下でColour Indexに列挙された化合物、K.Venkataraman “The Chemistry of Synthetic Dyes”, Vol.4, Chap.3-5, Academic Press, New York, 1971」に記載の染料、及び特許文献に記載されたカチオン基を含有する多数の染料である。好ましいカチオン染料は、例えば、カチオンアクリジン、アンスラキノン、アジン、アゾ、アゾメチン、ベンゾイミダゾール、シアニン、ジアゾ、ジオキサジン、ヒドラゾン、ケトイミン、メチン、モノアゾ、ニトロ、オキサジン、ポリメチン、キノリン、チアゾール、トリアリールメタン又はキサンテン染料である。

20

【0009】

本発明に従う方法のためのより好ましい染料は、カチオンオキサジン染料、モノアゾ及びジスアゾ染料及びヒドラゾン染料 (hydrazon dyes) である。

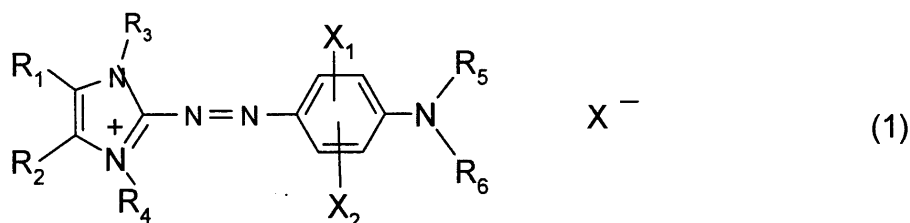
30

【0010】

最も好ましいものは、式(1)のモノアゾ染料

【0011】

【化4】



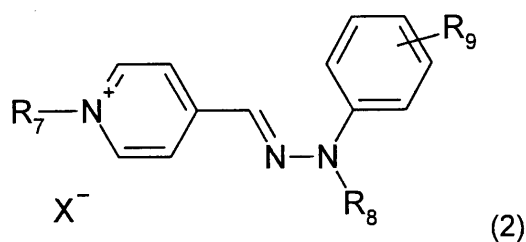
40

【0012】

又は式(2)のヒドラゾン染料

【0013】

【化 5】



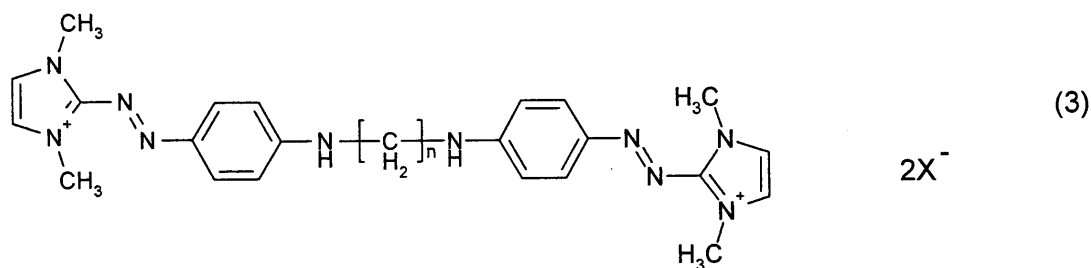
10

【0014】

又は式(3)のジアゾ染料

【0015】

【化 6】



20

【0016】

〔式中、

R_1 及び R_2 は、各々互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン又はニトロ、好ましくは、水素であり、

R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はOH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CNによりもしくはフェニルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくは置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

30

X_1 及び X_2 は、各々互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又はハロゲン、好ましくは水素であり、

R_5 は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R_6 は水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、これらの各々は置換されていなくてもよく、又はOH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CNにより置換されていてもよく、あるいは R_6 はフェニルによりもしくは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

あるいは、 R_5 と R_6 はそれらを連結している窒素原子と一緒になってピペラジン環を形成し、該ピペラジン環はフェニル環に結合していない窒素原子において $C_1 \sim C_8$ アルキルによりもしくはフェニルにより置換されており、又は2つのこのような基によりその窒素原子において第四級化されており、ピペラジン環の窒素原子における置換基として挙げられた $C_1 \sim C_8$ アルキル及びフェニル基は置換されていないか又はOH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CNによりもしくはフェニルにより置換されており、そして

40

R_7 及び R_8 は、各々互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基又は置換されていないもしくは置換されたベンジル基であり、そして

R_9 は水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、シアン化物もしくはハロゲン化物、好ましくは、水素であり、そして

n は2～12、特に2～6の範囲の整数でありそして

X^- はアニオンである〕

である。

50

【0017】

本発明に関して、アルキル基は直鎖状及び分岐状アルキル基、例えば、メチル、エチル、*n*-及びイソプロピル及び*n*-、*sec*-及び*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル又はドデシルであると理解される。

【0018】

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、ヒドロキシ、カルボキシ、ハロゲン、シアノ、フェニル又はC₁～C₄アルコキシにより一置換又は多置換されていてもよい。

【0019】

アルキル基はヘテロ原子、例えば、N、S又はOにより中断されていてもよい。

【0020】

アルコキシ基は1～12個の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を含有することができる。適当なアルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ又は*n*-ヘキシルオキシである。アルコキシ基は、同様に、例えば、アルキル基について可能な置換基として挙げられた基、特にヒドロキシ又はC₁～C₄アルコキシにより置換されていてもよい。

10

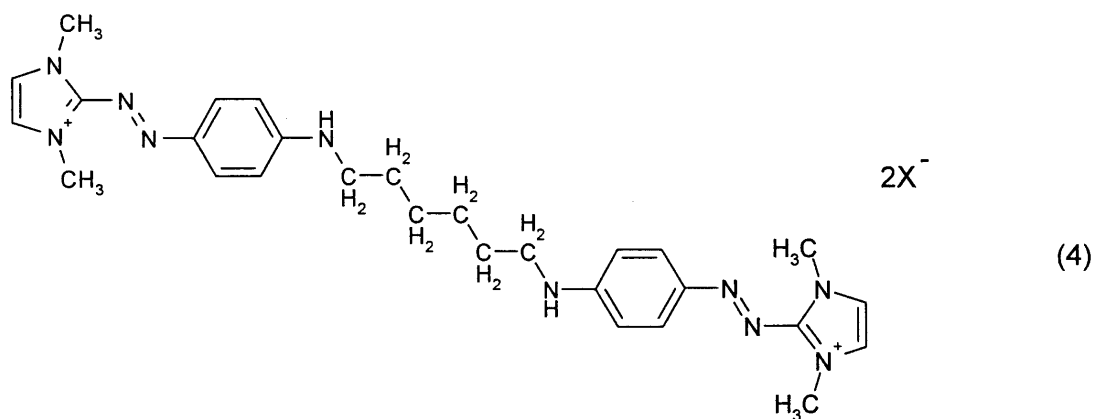
【0021】

本発明に従う方法では、式

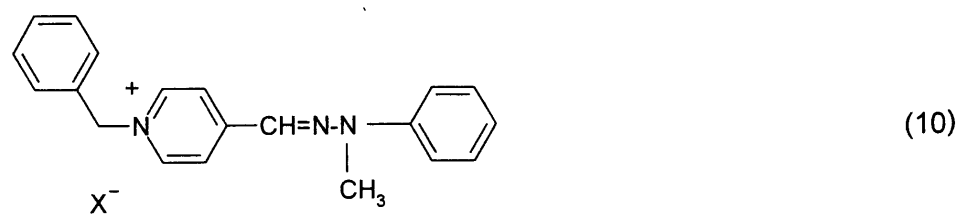
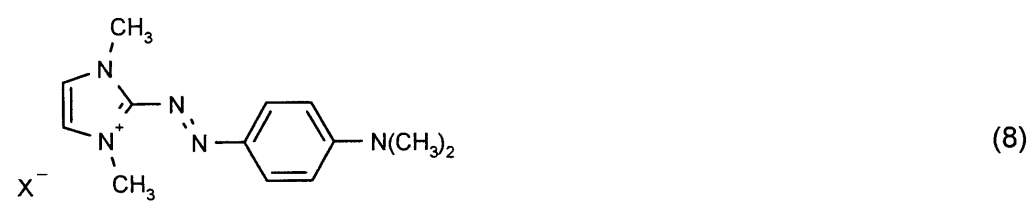
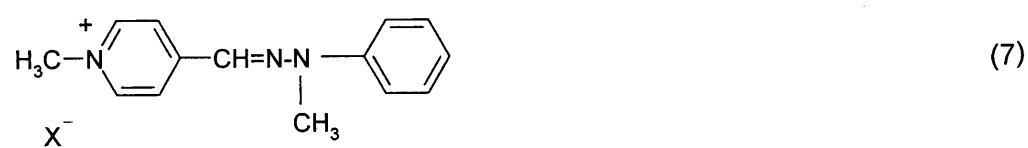
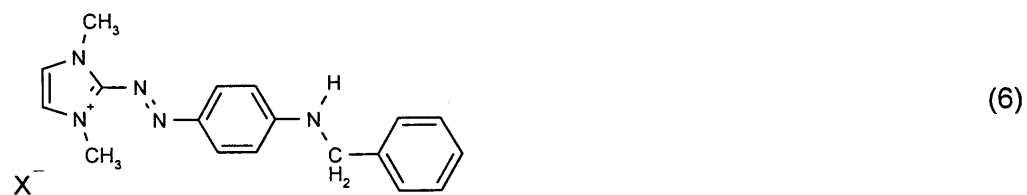
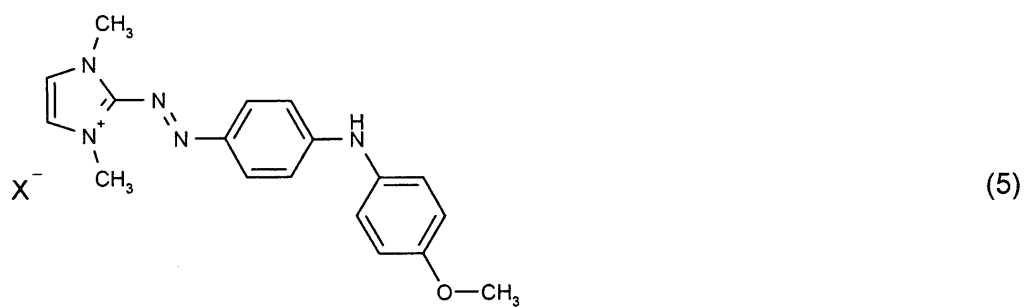
【0022】

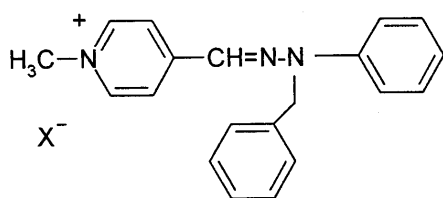
【化7】

20

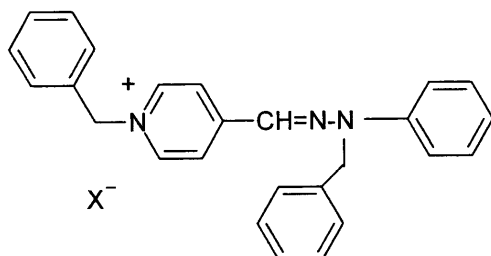


30



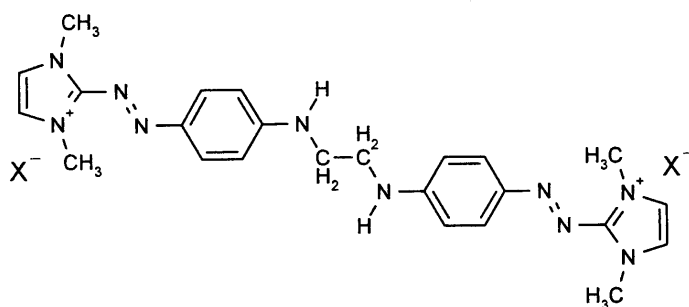


(11)



(12)

及び



(13)

【0023】

〔式中、 X^- はアニオンである〕

の染料が特に好ましい。

【0024】

カチオン染料は知られているか又はそれ自体知られている方法で製造することができる。

【0025】

無機酸のアニオンの例は、ハロゲン化物イオン、例えばヨウ化物イオン、臭化物イオン及び特に塩化物イオン、並びに硫酸イオン、ホウ化フッ素酸イオン (borofluorate)、硫酸水素イオン、メチル硫酸イオン (methyl sulfate)、リン酸イオン及び過塩素酸イオンである。

【0026】

有機酸のアニオンは、例えば、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、モノクロロ酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、酒石酸イオン、シュウ酸イオン、マレイン酸イオン、アクリル酸イオン、コハク酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、メタンスルホン酸イオン及びエタンスルホン酸イオンであり、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンが特に好ましい。

【0027】

適当なアルカリ金属塩は、例えば、リチウム、ナトリウム及びカリウム塩であり、カリウム塩が特に好ましい。

【0028】

アルカリ金属塩は、直接加えることができるか又は対応するアルカリ金属炭酸塩もしくは炭酸水素塩をその場で所望の酸と反応させることにより反応溶液中に最初に生成させることができる。

10

20

30

40

50

【0029】

有機酸のアルカリ金属塩は、通常、無機アニオンのモル質量 (molar mass) に対して等モル量又は僅かに過剰で、一般に無機アニオン1モル当りアルカリ金属塩1～1.3モルにて使用される。

【0030】

カチオン有機化合物の僅かに水溶性の塩と、無機酸のアニオンと有機酸のアルカリ金属塩との反応は、例えば、大体0℃～使用されるアルコールの沸騰温度、好ましくは15～100℃、最も好ましくは使用されるアルコールの沸点の温度範囲の温度で行われる。

【0031】

カチオン化合物は、その濃度が、例えば、溶液又は懸濁液の全重量を基準として約2～80重量%となるように、アルコール中に溶解又は懸濁される。次いで、有機酸のアルカリ金属塩を一度にすべて加えるか又は、好ましくはいくつかの部分に分けて加える。

【0032】

本発明に従う方法に適当なアルコールは、例えば、メタノール、エタノール、n-及びイソプロパノール並びにn-、イソ-及びtert-ブタノールである。メタノール、エタノール、特にイソプロパノールが特に好ましい。

【0033】

反応が完了すると、形成された無機酸のアルカリ金属塩は、慣用の方法で、例えば、場合により高温状態で又は冷却後に、ろ過により分離される。

【0034】

通常は、無機酸のアルカリ金属塩は高温状態で分離される。

【0035】

一般に、分離はろ過により行われる。

【0036】

通常、高温状態でろ過した後、ろ液を冷却し、そして所望の化合物を結晶化させる。次いで、一般に、結晶化した化合物は次にろ過により単離される。

【0037】

所望の化合物が冷却の後アルコールにやはり非常に可溶性であるならば、場合により減圧下に、蒸留によってアルコールを除去することが有利でありうる。有機カチオンの分解は普通それにより防止される。加水分解に非常に鋭敏な生成物の場合には、それらを蒸発により乾固するまで濃縮するのではなくて、蒸留の終了前に水を添加して希釈が常に十分であることを確実にすることが推奨される。もし乾燥生成物が必要であるならば、次いで水性溶液を場合により凍結乾燥することができる。

【0038】

新たに形成されたアルカリ金属塩は場合により結晶化によって分離することができる。

【0039】

カチオン化合物の得られる易溶性塩は、特に水への良好な溶解性により、それらが濃厚溶液の製造を可能とするカチオン化合物の慣用の用途に適當である。

【0040】

本発明は有機酸を供うカチオン染料の塩にも関する。染料は、好ましくは、式

【0041】

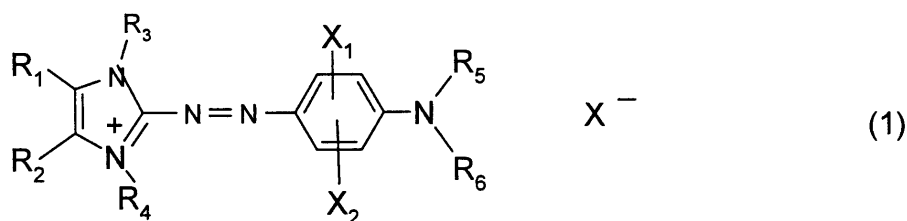
10

20

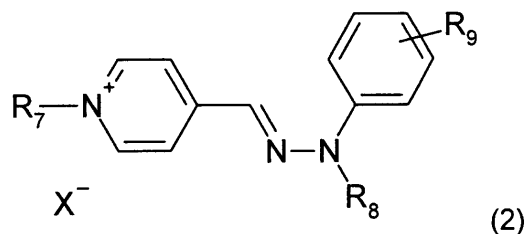
30

40

【化 8】

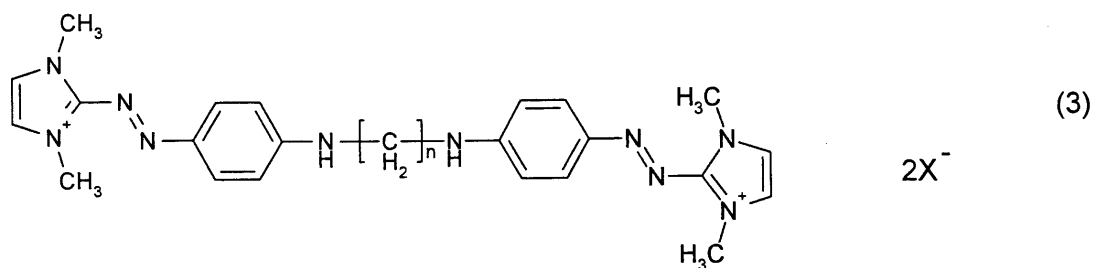


10



及び

20



30

【0042】

〔式中、

R_1 及び R_2 は、各々互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン又はニトロであり、

R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、置換されていない $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CN によりもしくはフェニルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

X_1 及び X_2 は、各々互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又はハロゲンであり、

R_5 は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

40

R_6 は水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり、これらの各々は置換されていなくてもよく又は OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CN により置換されていてもよく、あるいは R_6 はフェニルによりもしくは $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルにより置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

あるいは、 R_5 と R_6 はそれらを連結している窒素原子と一緒になってピペラジン環を形成し、該ピペラジン環はフェニル環に結合していない窒素原子において $C_1 \sim C_8$ アルキルによりもしくはフェニルにより置換されており、又は 2 つのこのような基によりその窒素原子において第四級化されており、ピペラジン環の窒素原子における置換基として挙げられた $C_1 \sim C_8$ アルキル及びフェニル基は置換されていないか、又は OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、CN によりもしくはフェニルにより置換されており、そして

50

R₇ 及び R₈ は、各々互いに独立して、C₁－C₈ アルキル基又は置換されていないもしくは置換されたベンジル基であり、そして

R₉ は水素、C₁－C₈ アルキル、C₁－C₈ アルコキシ、シアン化物もしくはハロゲン化物、好ましくは、水素であり、そして

n は 2 ～ 12、特に 2 ～ 6 の範囲の整数であり、そして

X⁻ は、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、モノクロロ酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、酒石酸イオン、シュウ酸イオン、マレイン酸イオン、アクリル酸イオン、コハク酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、ステアリン酸イオン、メタンスルホン酸イオン又はエタンスルホン酸イオンである]

の染料である。

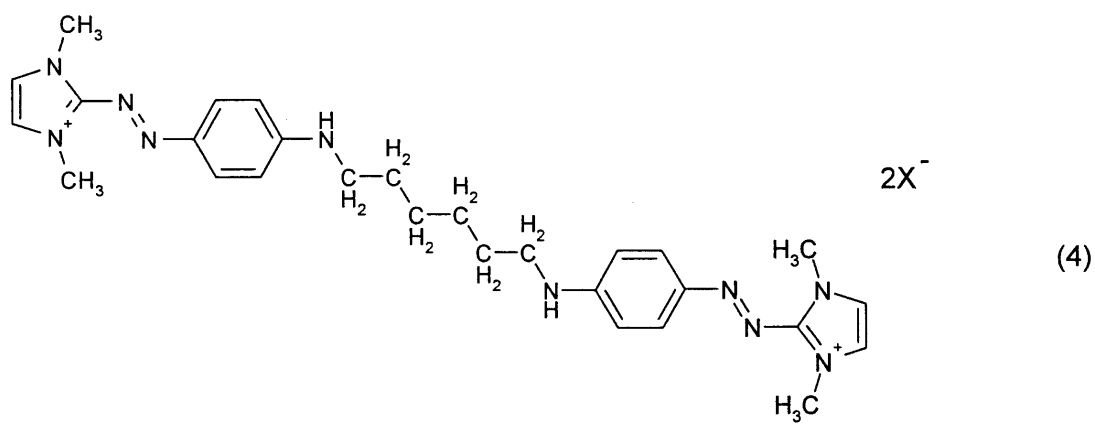
10

【0043】

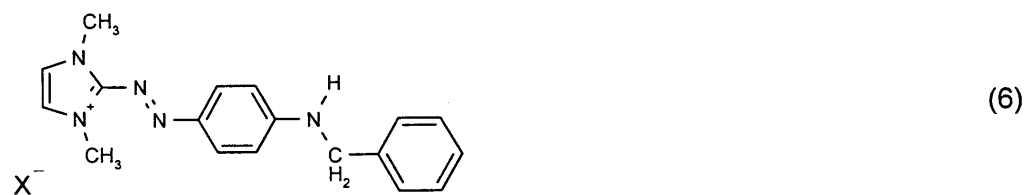
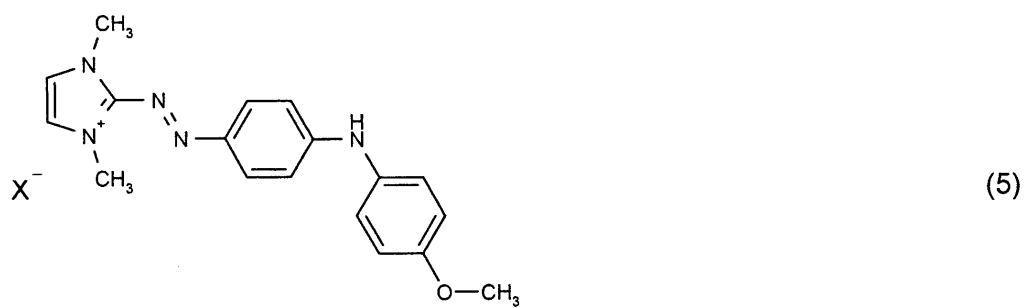
式：

【0044】

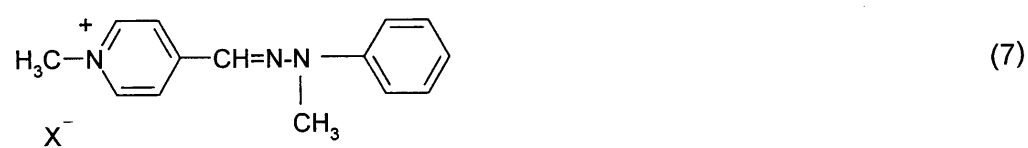
【化9】



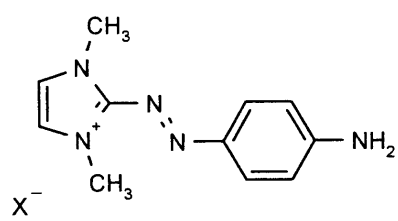
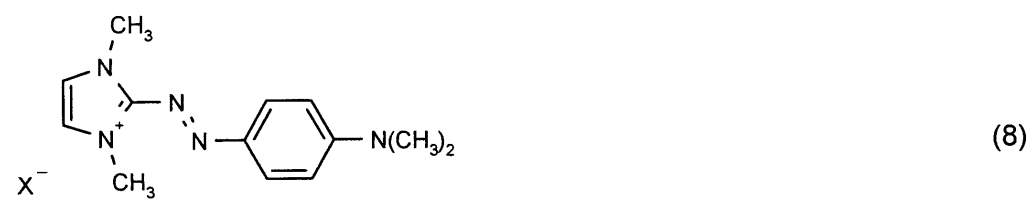
20



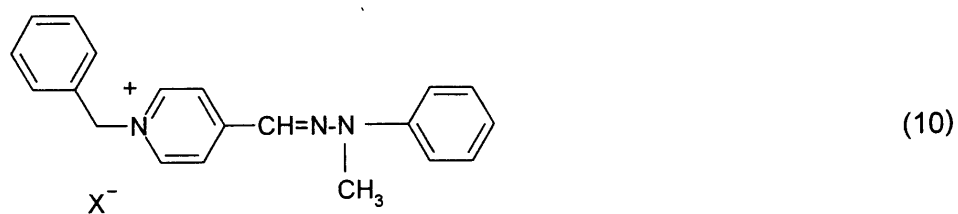
10



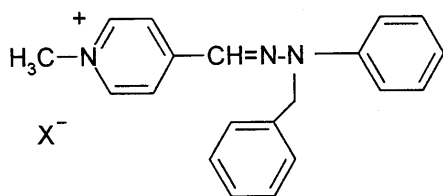
20



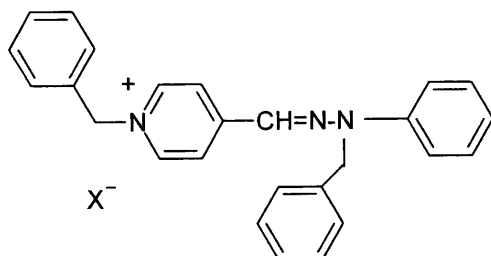
30



40

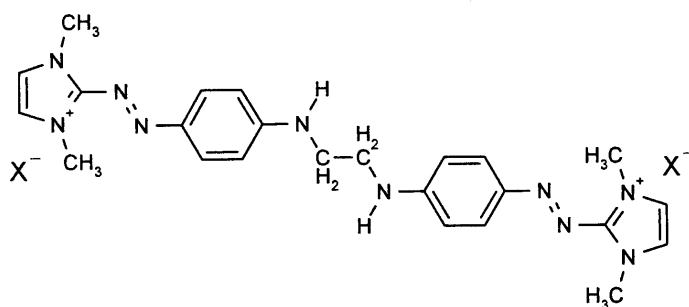


(11)



(12)

及び



(13)

【0045】

〔式中、

X⁻はギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、モノクロロ酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、酒石酸イオン、シュウ酸イオン、マレイン酸イオン、アクリル酸イオン、コハク酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、ステアリン酸イオン、メタンスルホン酸イオン又はエタンスルホン酸イオンである〕
 の染料は特に好ましい。

【0046】

更に、式（１）、（２）又は（３）のカチオン染料は、液体製剤の製造のため、特に毛髪を染色する液体製剤の製造のために使用される。

【0047】

本発明にしたがう式（１）、（２）又は（３）の染料は、天然又は合成有機材料、例えば、ケラチン、羊毛、皮、絹、紙、ガラス繊維、セルロース、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、特にケラチン含有繊維、例えば、ヒト又は動物の毛髪、又は綿又はナイロン、好ましくはヒトの毛髪を染色するのに適当である。

【0048】

本発明にしたがう方法により生じる染料のシェイド（shades）の多様性は、他の染料との組み合わせにより増加させることができる。

本発明は、本発明にしたがう式（１）、（２）又は（３）の染料及び少なくとも１つの更なる染料による毛髪の着色（colouration）にも関する。

【0049】

本発明の式（１）、（２）又は（３）の染料は、同じ又は異なるクラスの染料、特に直接染料、酸化染料；カップラー（coupler）化合物とジアゾ化合物との染料前駆体組み合わせ又はキャップされたジアゾ化合物（capped diazotized compound）；及び／又はカ

10

20

30

40

50

チオン反応性染料と組み合わせることができる。

【0050】

直接染料は天然又は合成のものであり、それらは無荷電のカチオン又はアニオン染料、例えば酸性染料である。

【0051】

酸化染料は、顕色剤 (developer) 及びカプラー化合物の群からの酸化染料前駆体も表す。その際カプラー化合物はそれと酸との付加塩も表す。

【0052】

本発明に関しては、一つのクラスの染料は、Color Index of the society of Textile Chemist and Coloristに定義された染料を含む。

10

【0053】

更に本発明に関しては、式 (1)、(2) 又は (3) の化合物を含む組み合わせは、組成物、配合物 (formulation) 及び方法である。

【0054】

本発明 1 つの好ましい実施態様は、式 (1)、(2) 又は (3) の少なくとも 1 つの化合物と、“Dermatology” edited by Ch.Culnan, H.Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol.7, Ch.Zviak, The Science of Hair Care, chapter7, pages248~250、及び Bundesverband der deutschen Industrie-und Handelsunternehmen fuer Arzneimittel, Reformwaren und Koerperpflegemittel, V., Mannheim からディスクレット形態で入手可能な、The European Commissionにより刊行された、“Europaeisches Inventar der Kosmetikrohstoffe”, 1996 に記載の直接染料との組み合わせである。

20

【0055】

特に半永久的染色のための式 (1)、(2) 又は (3) の少なくとも 1 つの化合物との組み合わせのためのより好ましい直接染料は：

2-アミノ-3-ニトロフェノール、2-アミノ-4-ヒドロキシエチルアミノ-アニソール硫酸塩、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、2-クロロ-5-ニトロ-N-ヒドロキシエチレン-p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチルピクラミン酸、2, 6-ジアミノ-3-((ピリジン-3-イル)-アゾ)ピリジン、2-ニトロ-5-グリセリル-メチルアニリン、3-メチルアミノ-4-ニトロ-フェノキシエタノール、4-アミノ-2-ニトロジフェニレンアミン-2'-カルボン酸、6-ニトロ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン、4-N-エチル-1, 4-ビス(2'-ヒドロキシエチルアミノ-2-ニトロベンゼン塩酸塩、1-メチル-3-ニトロ-4-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノベンゼン、3-ニトロ-p-ヒドロキシエチルアミノフェノール、4-アミノ-3-ニトロフェノール、4-ヒドロキシプロピルアミン-3-ニトロフェノール、ヒドロキシアンスリルアミノプロピルメチルモルホリノメトサルフェート (hydroxyanthrylaminopropylmethyl morpholino methosulfat)、4-ニトロフェニルアミノエチル尿素、6-ニトロ-p-トルイジン、アシッドブルー (Acid Blue) 62、アシッドブルー 9、アシッドレッド (Acid Red) 35、アシッドレッド 87 (エオシン)、アシッドバイオレット (Acid Violet) 43、アシッドイエロー (Acid Yellow) 1、ベーシックブルー (Basic Blue) 3、ベーシックブルー 6、ベーシックブルー 7、ベーシックブルー 9、ベーシックブルー 12、ベーシックブルー 26、ベーシックブルー 99、ベーシックブラウン (Basic Brown) 16、ベーシックブラウン 17、ベーシックレッド (Basic Red) 2、ベーシックレッド 22、ベーシックレッド 76、ベーシックバイオレット (Basic Violet) 14、ベーシックイエロー (Basic Yellow) 57、ベーシックイエロー 9、ディスパースブルー (Disperse Blue) 3、ディスパースオレンジ (Disperse Orange) 3、ディスパースレッド (Disperse Red) 17、ディスパースバイオレット (Disperse Violet) 1、ディスパースバイオレット 4、ディスパースブラック (Disperse Black) 9、ファストグリーン (Fast Green) FCF、HC Blue 2、HC Blue 7、HC Blue 8、HC Blue 12、HC Orange 1、HC Orange 2、HC Red 1、HC Red 10~11、HC Red 13、HC

30

40

50

Red 16、HC Red 3、HC Red BN、HC Red 7、HC Violet 1、HC Violet 2、HC Yellow 2、HC Yellow 5、HC Yellow 5、HC Yellow 6、HC Yellow 7、HC Yellow 9、HC Yellow 12、HC Red 8、ヒドロキシエチル-2-ニトロ-p-トルイジン、N、N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-2-ニトロ-p-フェニレンジアミン、HC Violet BS、ピクラミン酸、ソルベントグリーン (Solvent Green) 7である。

【0056】

更に好ましいものは、例えばGB-A-2319776に従うカチオンアゾ染料、及びDE-A29912327に記載のオキサジン染料、及びそれらに挙げられた他の直接染料とのそれらの混合物、との組み合わせである。 10

【0057】

特に半永久染色及び永久染色のための、式(1)、(2)又は(3)の少なくとも1つの化合物との組み合わせあるいは、式(1)、(2)又は(3)の少なくとも1つの化合物と酸化染料及び酸化剤の組み合わせとの組み合わせのための好ましい直接染料は、
 ディスパーズバイオレット4、ピクラミン酸、N、N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-2-ニトロ-p-フェニレンジアミン、HC Yellow No. 5、HC Blue No. 2、HC Yellow No. 2、2-クロロ-5-ニトロ-N-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、HC Red No. 3、4-アミノ-3-ニトロフェノール、ベーシックブルー 99、2-ヒドロキシエチルピクラミン酸、HC Yellow No. 6、ヒドロキシエチル-2-ニトロ-p-トルイジン、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、4-ヒドロキシプロピルアミノ-3-ニトロフェノール、ベーシックレッド 2、HC Red No. 16及びHC Blue No. 16である。 20

【0058】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)との組み合わせのための更なる好ましいカチオン染料は、下記の文献、

WO95/01772、特に2頁7行～4頁1行および特に4頁35行～8頁21行及び11～27頁、又は

WO01/66646、特に1頁18行～3頁16行及び好ましくは16頁20行～22頁に記載されており、そして10～17頁に記載のカチオン染料であるか、又は 30

EP970685、特に2頁44行～9頁56行及び好ましくは9頁58行～48頁2行に記載されており、又は

直接染料はDE-A-19713698、特に2頁61行～3頁43行に記載されており、又は

直接染料と酸化染料は、WO97/20545、特に1頁4～10行、特に3頁24～32行及び11頁6行～13頁19行に記載されており、特に直接染料は5頁28行～8頁20行に記載されており、又は

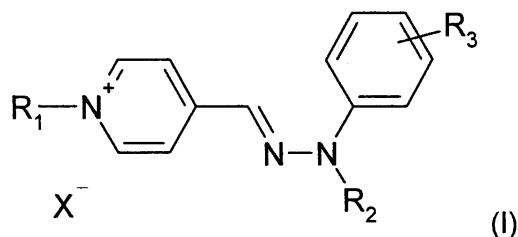
カチオン染料とアニオン紫外線吸収剤はEP1166752、特に3頁20行～4頁21行に記載されており、特に紫外線吸収剤は4頁26行～3及び特に7頁47行～9頁56行に記載されている。 40

【0059】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための更に好ましいものは、カチオン染料、例えば、ベーシックイエロー 87、ベーシックオレンジ (Basic Orange) 31もしくはベーシックレッド 51、又はWO01/66646に記載のカチオン染料、特に実施例4のカチオン染料、又はWO02/31056に記載のカチオン染料、特に実施例6のカチオン染料、式106の化合物又はEP-A-714,954に記載の式(3)のカチオン染料又は式(I)

【0060】

【化 10】



【0061】

10

〔式中、

R_1 及び R_2 は、各々互いに独立して、 $C_1 - C_8$ アルキル基、又は置換されていないもしくは置換されたベンジル基であり、

R_3 は水素、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、シアン化物もしくはハロゲン化物、好ましくは水素であり、そして

X^- はアニオンである〕

の黄色カチオン染料、

好ましくは、式 (I)

〔式中、

R_1 はメチルであり、 R_2 はベンジルであり、 R_3 は水素でありそして X^- はアニオンであるか、又は

20

R_1 はベンジルであり、 R_2 はベンジルであり、 R_3 は水素であり、そして X^- はアニオンであるか、又は

R_1 はベンジルであり、 R_2 はメチルであり、 R_3 は水素であり、そして X^- はアニオンであり、アニオンは上記に定義されたものである〕

の化合物である。

【0062】

式 (I) の化合物の製造方法は、フェニルヒドラジンを酸の存在下に 4-ピリジルアルデヒドと反応させてヒドラゾンを形成し、これを場合によりアルキル化するか又はベンジル化することを含む。

30

【0063】

式 (1)、(2) 又は (3) のカチオン染料との組み合わせのための更なる好ましいものは、本発明に従う式 (1)、(2) 又は (3) の化合物の組み合わせのためのカチオンニトロアニリン及びアンスラキノン染料、例えば、下記の特許明細書に記載のこれらである：

US-5298029、特に 2 欄、33 行～5 欄 38 行；US-5360930、特に 2 欄 38 行～5 欄 49 行；US-5169403、特に 2 欄 30 行～5 欄 38 行；US-5256823、特に 4 欄 23 行～5 欄 15 行；US-5135543、特に 4 欄 24 行～5 欄 16 行；EP-A-818193、特に 2 頁 40 行～3 頁 26 行；US-5486629、特に 2 欄 34 行～5 欄 29 行；及び EP-A-758547、特に 7 頁 48 行～8 頁 19 行。

40

【0064】

更に、更なるカチオン染料又は他の染料と本発明にしたがう式 (1)、(2) 又は (3) の化合物との組み合わせは好ましい。下記文献に記載の混合物が好ましいが、但し、1 つのカチオン染料は本発明に従う式 (1)、(2) 又は (3) の化合物により置き換えられているものとする。

— WO95/01772、特に好ましくは 8 頁 34 行～10 頁 22 行に記載の少なくとも 2 つのカチオン染料の混合物、又は

— EP998908、特に 2 頁 34 行～42 行に記載の少なくとも 1 つのカチオン染料とピラゾロー [1, 5-a] ピリミジン類との組み合わせ、ここで好ましいピラゾロー [

50

- 1, 5-a]ーピリミジン類はEP998, 908、特に2頁48行～4頁3行に記載されており、そして好ましいカチオン直接染料はEP998, 908、特に4頁22行～4頁24行に記載されている、又は
- ー FR-2788432、特に53頁1行～63頁23行に記載のカチオン染料の組み合わせ、特に、FR-2788432、特に51～52頁のArianorsとカチオン染料の組み合わせ、又は特に、ベーシックブラウン17、ベーシックブラウン16、ベーシックレッド76及びベーシックレッド118の少なくとも1つ、及び／又は少なくとも1つのベーシックイエロー57及び／又は少なくとも1つのベーシックブルー99との組み合わせ、又は
- ー パーマネントウエーブ固定溶液の形態にある直接染料及び／又は酸化染料及び酸化剤の組み合わせ、特に直接染料はDE-A-19713698、特に4頁65行～35頁59行に記載されている、又は 10
- ー EP850638、特に2頁27行～7頁46行及び好ましくは7頁20行～9頁26行に記載された、カチオン染料及び顕色剤化合物型の酸化染料及び酸化剤の組み合わせ、又は
- ー US6, 190, 421、特に2欄2～1行に記載の、1つ又はそれ以上の酸化染料前駆体及び場合により1つ又はそれ以上のカプラーを含有する組成物(A)及び場合により有機粉末賦形剤及び／又は鉱物粉末賦形剤に分散させた1つ又はそれ以上の直接染料、好ましくはカチオン染料を含有する粉末形態の組成物(B)及び1つ又はそれ以上の酸化剤を含有する組成物(C)の即席の混合物の組み合わせ、ここで好ましくは酸化染料前駆体は2欄35行～5欄13行に記載されておりそして好ましくは直接染料は5欄30行～7欄14行に記載されている、又は 20
- ー US6, 228, 129、特に26欄26行～27欄9行に記載の、少なくとも1つの酸化塩基、少なくとも1つのカチオン直接染料及び2電子酸化還元型の酵素のための少なくとも1つのドナーの存在下の2電子酸化還元型の少なくとも1つの酵素を含むすぐ可以使用することができる組成物、ここでカチオン直接染料は8欄17行～13欄65行に記載されており、特にカチオン直接染料は20欄11行～19行、23欄61行～24欄25行に記載されている、又は
- ー WO99/20235、2頁1行～7頁9行及び39頁、1行～40b頁11行に記載の少なくとも1つの直接カチオン染料及び少なくとも1つのニトロ化ベンゼン染料の組成物、ここでカチオン直接染料は8頁12行～25頁6行に記載されておりそしてニトロベンゼン直接染料は26頁7行～30頁15行に記載されている、又は 30
- ー WO99/20234に記載の少なくとも1つの直接カチオン染料及び少なくとも1つの自動酸化性酸化染料、特にベンゼン、インドール及びインドリン誘導体の組成物、ここで好ましい直接染料は2頁17行～26頁4行に記載されておりそして自動酸化性酸化染料は特に26頁10行～28頁15行に記載されている、又は
- ー EP850636、特に5頁41行～7頁52行、好ましくは19頁50行～22頁12行に記載されている少なくとも1つの直接染料及び少なくとも1つのメターアミノフェノール誘導体及び少なくとも1つの顕色剤化合物及び酸化剤の酸化染色組成物、ここで好ましい直接染料は7頁53行～17頁55行とともに18頁1行及び2行に記載されており、そして好ましいメターアミノフェノール誘導体は7頁47行～52行に記載されており、そして好ましい顕色剤化合物は6頁10行～7頁46行に記載されている、又は、 40
- ー EP-A-850637、特に6頁50行～8頁44行に記載の、少なくとも1つの直接染料、及びパラフェニレンジアミン誘導体及びビスフェニルアルキレンジアミンの群から選ばれる少なくとも1つの顕色剤化合物、及びメタジフェノール類の群から選ばれる少なくとも1つのカプラー化合物、及び酸化剤の酸化染色組成物、又は
- ー WO99/48856、特に、9頁16行～13頁8行及び11頁20行～12頁13行に記載の、カチオンカプラーを有する酸化染色組成物、又は
- ー EP998908、特に2頁34行～4頁23行に記載の、カチオン染料及び例えばピラゾロー(1, 5-a)ーピリミジン誘導体、又は 50

ー FR-2788432、特に2頁16行～3頁16行及び5頁19行～14頁8行に記載のアリアノレン (arianoren) 及び／又は酸化染料、及び14頁23行以下に記載のカチオン染料との組み合わせ、又は

ー 独国特許出願19717224に記載の、酸化染料前駆体（不飽和アルデヒド及びカブラー化合物）、特に2頁50行～66行及び3頁8行～12行に記載の不飽和アルデヒドは顕色剤化合物として使用され、3頁42行～5頁25行に記載の第一級及び第二級アミノ基化合物、窒素含有複素環式化合物、アミノ酸、オリゴペプチド、芳香族ヒドロキシ化合物、CH活性化化合物がカブラー化合物として使用される。

【0065】

式(1)、(2)又は(3)の化合物との組み合わせのための更なる好ましいものは、例えばGB-A2319776に従うカチオンアゾ染料、及びDE-A-29912327に記載のオキサジン染料、及びこれらに記載の他の直接染料とのそれらの混合物である。

10

【0066】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための更に好ましいものは、カチオン染料、例えばベーシックイエロー87、ベーシックオレンジ31又はベーシックレッド51又はWO01/66646に記載の、特に実施例4のカチオン染料、又はWO02/31056に記載の、特に実施例6のカチオン染料、式106の化合物である。

【0067】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための特に好ましいものは、WO01/66646の式(1)の染料、特に実施例4の直接染料、及び／又はWO02/31056の式(2)の染料、特に実施例6の直接染料、及び／又はベーシックイエロー87、及び／又はベーシックレッド51、及び／又はベーシックオレンジ31を含む直接染料混合物である。

20

【0068】

本発明で使用される酸性染料に関しては、それが水溶性酸性染料である限り、特に限定はされない。

【0069】

本発明の更なる実施態様は、本発明にしたがう式(1)、(2)又は(3)の化合物と例えば国際的名称(カラーインデックス)又は商品名により知られている化合物の群からの酸性染料との組み合わせに関する。

30

【0070】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための好ましい酸性染料は米国特許6,248,314に記載されており、それらはレッドカラーNo.120、イエローカラーNo.4、イエローカラーNo.5、レッドカラーNo.201、レッドカラーNo.227、オレンジカラーNo.205、ブラウンカラーNo.201、レッドカラーNo.502、レッドカラーNo.503、レッドカラーNo.504、レッドカラーNo.506、オレンジカラーNo.402、イエローカラーNo.402、イエローカラーNo.406、イエローカラーNo.407、レッドカラーNo.213、レッドカラーNo.214、レッドカラーNo.3、レッドカラーNo.104、レッドカラーNo.105(1)、レッドカラーNo.106、グリーンカラーNo.2、グリーンカラーNo.3、オレンジカラーNo.207、イエローカラーNo.202(1)、イエローカラーNo.202(2)、ブルーカラーNo.202、ブルーカラーNo.203、ブルーカラーNo.205、ブルーカラーNo.2、イエローカラーNo.203、ブルーカラーNo.201、グリーンカラーNo.201、ブルーカラーNo.1、レッドカラーNo.230(1)、レッドカラーNo.231、レッドカラーNo.232、グリーンカラーNo.204、グリーンカラーNo.205、レッドカラーNo.401、イエローカラーNo.403(1)、グリーンカラーNo.401、グリーンカラーNo.402、ブラックカラーNo.401、及びパープルカラーNo.401、特に、ブラックカラーNo.401、パープルカラーNo.401、オレンジカラーNo.205を含む。

40

【0071】

これらの酸性染料は単一で又はそれらのいかなる組み合わせにおいても使用することが

50

できる。

【0072】

好ましくは、それらは、十分な毛髪染色効果が達成されそして手の皮膚が殆ど汚れないという実用的な観点から、組成物の全重量を基準として0.001～5重量%（以後単に「%」として示される）、特に0.005～4%、更に特定のには0.2～3%の割合でヒトの毛髪のための染色組成物に含ませられる。

【0073】

本発明の更なる実施態様は、本発明に従う式（1）、（2）又は（3）の化合物と、例えば、ニトロアニリン類、ニトロフェニレンジアミン類、ニトロアミノフェノール類、アンスラキノン類、インドフェノール類、フェナジン類、フェノチアジン類、ビスピラゾロン類又はビスピラゾールアザ誘導体又はメチン類の群からの無荷電染料との組み合わせに関する。

10

【0074】

更に、本発明は、本発明に従う式（1）、（2）又は（3）の化合物と酸化染料との組み合わせに関する。

【0075】

適当な酸化染料は、例えば、

- 独国特許出願1994450、特に6頁6行～64行、又は
- 独国特許出願19959479、特に2欄6行～3欄11行、又は
- シリーズ“Dermatology” edited by Ch.Culnan, H.Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol.7, Ch.Zviak, The Science of Hair Care, chapter 8, on pages 264～267(oxidation dyes)、又は
- 独国特許出願19717224、2頁50行～66行及び3頁8行～12行に記載の不飽和アルデヒドは顕色剤化合物として使用され、3頁42行～5頁8行に記載の第一級及び第二級アミノ基化合物、窒素含有複素環式化合物、アミノ酸、オリゴペプチド、芳香族ヒドロキシ化合物、CH活性化合物はカプラー化合物として使用される、に記載されている。

20

【0076】

式（1）、（2）又は（3）のカチオン染料との組み合わせのための顕色剤型の好ましい酸化染料前駆体は、例えば、置換された又は置換されていないヒドロキシ又はアミノ残基によりパラ位置又はオルト位置で置換されている第一級芳香族アミン、又はジアミノピリジン誘導体、複素環式ヒドラゾン、4-アミノピラゾール誘導体、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン誘導体、又は独国特許出願19717224、特に2頁50行～66行及び3頁8行～12行に記載の不飽和アルデヒド、又はWO00/43367、特に2頁27行～8頁24行、特に9頁22行～11頁6行に記載のカチオン顕色剤化合物である。生理学的に許容できる酸付加塩形態にある、例えば塩酸塩又は硫酸塩の形態にある顕色剤染料も、発明にしたがう式（1）、（2）又は（3）のカチオン染料との組み合わせのために非常に好適である。芳香族OH置換基を有する顕色剤染料は、塩基、例えばアルカリ金属フェノレートとのそれらの塩形態においても適当である。

30

【0077】

好ましい顕色剤化合物は、1, 4-ジアミノベンゼン（p-フェニレンジアミン）、1, 4-ジアミノ-2-メチルベンゼン（p-トルイレンジアミン）、1, 4-ジアミノ-2, 6-ジメチルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3-ジメチルベンゼン、2-クロロ-1, 4-ジアミノベンゼン、4-フェニルアミノ-アニリン、4-ジメチルアミノ-アニリン、4-ジエチルアミノ-アニリン、ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、1-(2'-ヒドロキシエチル)-2, 5-ジアミノベンゼン、N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、4-[(2-メトキシエチル)アミノ]-アニリン、4-[(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]-アニリン、ヒドロキシプロピル-ビス-(N-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン)塩酸塩、1, 4-ジアミノ-2-(2-ヒドロキシエチル

40

50

)-ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-(1-メチルエチル)-ベンゼン、2-(2, 5-
 ジアミノフェノキシ)-エタノール、1, 3-ビス[(4-アミノフェニル)(2-ヒ
 ドロキシエチル)アミノ]-2-プロパノール、ビス-(2-ヒドロキシ-5-アミノフ
 ェニル)-メタン、1, 4-ビス-(4-アミノフェニル)-ジアザシクロヘプタン、1
 , 8-ビス(2, 5-ジアミノフェノキシ)-3, 6-ジオキサオクタン、1, 10-ビ
 ス-(2, 5-ジアミノフェニル)-1, 4, 7, 10-テトラオキサデカン、ヒドロキ
 シエチル-3, 4-メチレンジオキシアニリン、p-アミノフェノール、o-アミノフェ
 ノール、m-アミノフェノール、2-アミノ-6-メチル-フェノール、4-メチルアミ
 ノフェノール硫酸塩、4-アミノ-m-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、6-
 アミノ-m-クレゾール、2-アミノ-4-ヒドロキシエチルアミノアニソール、2-ア
 ミノ-5-メチル-フェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-メチルアミノ
 -フェノール、2-アミノメチル-4-アミノフェノール、4-アミノ-2-[(2-ヒ
 ドロキシエチル)アミノ]メチル-フェノール、4-アミノ-2-(2-ヒドロキシエト
 キシ)-フェノール、4-アミノ-2-(メトキシメチル)-フェノール、4-アミノ-
 2-(2-ヒドロキシエチル)-フェノール、2-ヒドロキシメチルアミノ-4-アミノ
 フェノール、ビス-(4-アミノフェニル)アミン、4-アミノ-3-フルオルフェノー
 ル、2-ヒドロキシメチル-4-アミノフェノール、4-アミノ-2-(ジエチルアミノ
)-メチル)フェノール、5-アミノサリチル酸、2, 5-ジアミノ-ピリジン、2-ア
 ミノ-3-ヒドロキシ-ピリジン、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジアミノピリジン、2
 , 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5, 6-トリアミノピリ
 ミジン、4-ヒドロキシ-2, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4-ジヒドロキシ-
 5, 6-ジアミノピリミジン、2-ジメチルアミノ-4, 5, 6-トリアミノピリミジン
 、2, 5, 6-トリアミノ-4-(1H)-ピリミドン、EP0740741又はWO9
 4/08970に記載の4, 5-ジアミノピラゾール誘導体、特に4, 5-ジアミノ-1
 -(2-ヒドロキシエチル)-1H-ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(1-メチル
 エチル)-1H-ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-[(4-メチルフェニル)メチ
 ル]-1H-ピラゾール、1-[(4-クロロフェニル)メチル]-4, 5-ジアミノ
 -1H-ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-メチル-1H-ピラゾールである。

【0078】

更に好ましい顕色剤染料は、p-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、p-
 アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、N, N-ビス-(2
 -ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン硫酸塩、2-アミノ-4-ヒドロキシエ
 チルアミノアニソール硫酸塩、ヒドロキシエチル-3, 4-メチレンジオキシアニリン、
 1-(2'-ヒドロキシエチル)-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 6-ジメトキシ-3
 , 5-ジアミノ-ピリジン、ヒドロキシプロピル-ビス-(N-ヒドロキシエチル-p-
 フェニレンジアミン)塩酸塩、ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン硫酸塩、4-
 アミノ-3-メチルフェノール、4-メチルアミノフェノール硫酸塩、2-アミノメチル
 -4-アミノフェノール、4, 5-ジアミノ-1-(2-ヒドロキシエチル)-1H-ピ
 ラゾール、4-アミノ-m-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、5-アミノ-6
 -クロロ-クレゾール、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2-ヒドロキシ4,
 5, 6-トリアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5, 6-トリアミノピリミジン硫
 酸塩である。

【0079】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのためのカプラー型の好ま
 しい酸化染料前駆体は、例えば、m-フェニレンジアミン誘導体、ナフトール、レゾルシ
 ン及びレゾルシン誘導体、ピラズロン及びm-アミノフェノール誘導体である。

【0080】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための特に好ましいカプ
 ラ化合物は、N-(3-ジメチルアミノ-フェニル)-尿素、4-アミノ-2-ヒドロキ
 シトルエン、2-メチル-5-ヒドロキシエチルアミノフェノール、2, 4-ジアミノフ

エノキシエタノール、2-アミノ-4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-アニソール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール及びその誘導体、特に5-アミノ-2-メチルフェノール、5-(3-ヒドロキシプロピルアミノ)-2-メチルフェノール、3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-アミノフェノキシエタノール、2, 6-ジメチル-3-アミノフェノール、3-トリフルオロアセチルアミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール、5-アミノ-4-クロロ-2-メチルフェノール、5-アミノ-4-メトキシ-2-メチルフェノール、5-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノ-2-メチルフェノール、3-(ジエチルアミノ)-フェノール、N-シクロペンチル-3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシ-5-(メチルアミノ)-ベンゼン、3-(エチルアミノ)-4-メチルフェノール及び2, 4-ジクロロ-3-アミノフェノール、又は

o-アミノフェノール及びその誘導体、例えば、5-メチル-2-(1-メチルアミノ)-フェノール、3-ジメチルアミノ-フェノール、3-ジエチルアミノ-フェノール、5-アミノ-2-メチル-フェノール、5-アミノ-4-フルオール-2-メチル-フェノール、5-アミノ-4-メトキシ-2-メチル-フェノール、5-アミノ-4-エトキシ-2-メチル-フェノール、3-アミノ-2, 4-ジクロル-フェノール、5-アミノ-2, 4-ジクロル-フェノール、3-アミノ-2-メチル-フェノール、3-アミノ-2-クロル-6-メチル-フェノール、3-アミノ-フェノール、2-[(3-ヒドロキシフェニル)アミノ]-アセトアミド、5-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチル-フェノール、3-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-フェノール、3-[(2-メトキシエチル)アミノ]-フェノール、5-アミノ-2-エチル-フェノール、2-(4-アミノ-2-ヒドロキシフェノキシ)エタノール、5-[(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]-2-メチル-フェノール、3-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-2-メチル-フェノール、3-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチル-フェノール、

m-ジアミノベンゼン及びその誘導体、例えば、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール、1, 3-ビス-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-プロパン、1-メトキシ-2-アミノ-4-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼン、1, 3-ビス-(2, 4-ジアミノフェニル)-プロパン、3-[(2-アミノエチル)アミノ]-アニリン、1, 3-ジ(2, 4-ジアミノフェノキシ)-プロパン、1, 3-ジアミノ-2, 4-ジメトキシ-ベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-トルエン、ジ(2, 4-ジアミノフェノキシ)-メタン、3-[ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-アニリン、2, 6-ビス-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メチルベンゼン及び1-アミノ-3-ビス-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノベンゼン、

o-ジアミノベンゼン及びその誘導体、例えば、3, 4-ジアミノ安息香酸及び2, 3-ジアミノ-1-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-フルオール-5-メチル-ベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-メトキシ-5-メチルベンゼン、1-(2-アミノエトキシ)-2, 4-ジアミノベンゼン、2-アミノ-1-(2-ヒドロキシエトキシ)-4-メチルアミノ-ベンゼン、2, 4-ジアミノフェノキシ-酢酸、2, 4-ジアミノ-1-エトキシ-5-メチルベンゼン、3-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-アニリン、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジヒドロ-6-ヒドロキシ-1, 4(2H)-ベンゾオキサジン、6-アミノ-3, 4-ジヒドロ-1, 4(2H)-ベンゾオキサジン、2, 4-ジアミノ-1, 5-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(2-ヒドロキシエトキシ)-5-メチルベンゼン、4-アミノ-2-ジ[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-1-エトキシ-ベンゼン、2, 4-ジ[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-1, 5-ジメトキシ-ベンゼン、3, 4-ジヒドロ-6-ヒドロキシ-1, 4(2H)-ベンゾオキサジン、6-アミノ-3, 4-ジヒドロ-1, 4(2H)-ベンゾオキサジン、

ジ-又はトリヒドロキシベンゼン誘導体、例えば、レゾルシン、レゾルシンモノメチルエーテル、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、2, 5-ジメチルレゾルシン

、1-クロロ-2, 4-ジヒドロキシ-ベンゼン、2-クロロレゾルシン、4-クロロレゾルシン、2, 6-ジヒドロキシエチルアミノトルエン、1, 2-ジクロル-3, 5-ジヒドロキシ-4-メチル-ベンゼン、1, 5-ジクロル-2, 4-ジヒドロキシ-ベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、ピロガロール及び1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、

ピリジン誘導体、例えば、2, 6-ジアミノ-ピリジン、2, 6-ジヒドロキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2-アミノ-5-クロロ-3-ヒドロキシピリジン、5-アミノ-4-クロロ-2-メチル-フェノール、3-ジアミノ-6-メトキシ-ピリジン、3-アミノ-2-メチルアミノ-6-メトキシピリジン、2, 6-ジヒドロキシ-3, 4-ジメチルピリジン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジメトキシ-ピリジン及び3, 5-ジアミノ-2, 6-ジメトキシピリジン、

ナフタリン誘導体、例えば、1-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、2-ヒドロキシメチル-1-ナフトール、2-ヒドロキシエチル-1-ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、1, 6-ジヒドロキシナフタリン、1, 7-ジヒドロキシナフタリン、1, 8-ジヒドロキシナフタリン、2, 7-ジヒドロキシナフタリン及び2, 3-ジヒドロキシナフタリン、2-メチル-1-ナフトールアセタート (2-methyl-1-naphthol-acetat)、

モルホリン誘導体、例えば、6-ヒドロキシベンゾモルホリン及び6-アミノベンゾモルホリン、

キノキサリン誘導体、例えば、6-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン、

ピラゾール誘導体、例えば、-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、3-メチル-1-フェニル-5-ピラズロン、

インドール誘導体、例えば、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール及び7-ヒドロキシインドール、2, 3-インドリンジオン、5, 6-ジヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドリン、

メチレンジオキシベンゼン誘導体、例えば、1-ヒドロキシ-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、1-アミノ-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、及び1-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノ-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、3, 4-メチレンジオキシ-フェノール、3, 4-メチレンジオキシ-アニリン、5-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] -1, 3-ベンゾジオキソール、6-ブロム-1-ヒドロキシ-3, 4-メチレンジオキシ-ベンゼン、又は

FR 2 794 644、特に11頁20行~15頁34行及び17頁4行~12行、178頁33行~18頁24行に記載のカチオンカプラー化合物である。

【0081】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための更に特定の好ましいカプラー化合物は、トルエン-2, 5-ジアミン硫酸塩、1-ナフトール、1, 5-, 2, 7-及び1, 7-ジヒドロキシナフタリン、3-アミノフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、レゾルシノール、4-クロレゾルシン、2-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、2, 6-ジヒドロキシ-エチルアミノトルエン、2-メチル-5-ジヒドロキシエチルアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノキシエチロール硫酸塩、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、2, 5-ジメチルレゾルシン、3, 4-メチレンジオキシフェノール、2-アミノ-4-ヒドロキシエチルアミノアニソール硫酸塩、2, 6-ジー(β-ヒドロキシエチルアミノ)-トルエン、4-アミノ-2-ヒドロキシトルエン、6-ヒドロキシインドール、2-アミノ-3ヒドロキシピリジン、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ピリジンジアミン硫酸塩及び2, 6-ジヒドロキシ-3, 4-ジメチルピリジンである。

【0082】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための最も好ましいカプ

10

20

30

40

50

ラ化合物は、2-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2,6-ジ- (β -ヒドロキシエチルアミノ)-トルオール、2-メチルレゾルシン及び1-ナフトールである。

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための更なる好ましいものは、

- 顕色剤／カプラ組み合わせ2,4,5,6-テトラアミノピリミジン及び2-メチルレゾルシンはレッドシェイド (red shades) の評価のために好ましく、又は
 - ブルー-バイオレットシェイドの評価のための p-トルエンジアミン及び4-アミノ-2-ヒドロキシトルエン、又は
 - ブルーシェイドの評価のための p-トルエンジアミン及び2-アミノ-4-ヒドロキシエチルアミノアニソール、又は
 - ブルーシェイドの評価のための p-トルエンジアミン及び2,4-ジアミノ-フェノキシエチノール、又は
 - オレンジシェイドの評価のための3-メチル-4-アミノフェノールおよび4-アミノ-2-ヒドロキシトルエン、又は
 - ブラウン-グリーンシェイドの評価のための p-トルエンジアミン及びレゾルシン、又は
 - ブルー-バイオレットシェイドの評価のための p-トルエンジアミン及び1-ナフトール、又は
 - ブラウン-ゴールドシェイドの評価のための p-トルエンジアミン及び2-メチルレゾルシン、
- である。

【0083】

更に、本発明の1つの好ましい実施態様は、本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物と自動酸化性化合物、例えば、ベンゼン、インドール又はインドリン、特にWO 99/20234、特に26頁10行～28頁15行又はWO 00/28957、2頁第3段落に記載の5,6-ジヒドロキシインドール又は5,6-ジヒドロキシインドリン誘導体との組み合わせに関する。

【0084】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための好ましい自動酸化性ベンゼン誘導体は、

1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、1-メチル-2,4,5-トリヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-6-メチルフェノール、2-アミノ-4-メチルアミノフェノール、2,5-ジアミノ-4-メチルフェノール、2,6-ジアミノ-4-ジエチルアミノフェノール、2,6-ジアミノ-1,4-ジヒドロキシベンゼン、及び酸と付加可能なこれらの化合物の塩である。

【0085】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための好ましい自動酸化性インドール誘導体は、

5,6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、3-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、1-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、2,3-ジメチル-5,6-ジヒドロキシインドール、5-メトキシ-6-ジヒドロキシインドール、5-アセトキシ-6-ヒドロキシインドール、5,6-ジアセトキシインドール、5,6-ジヒドロキシインドール-2-炭酸の酸 (acid of 5,6-dihydroxyindol-2-carbonacid) 及び酸と付加可能なこれらの化合物の塩である。

【0086】

式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料との組み合わせのための好ましい自動酸化性インドリン誘導体は、

5,6-ジヒドロキシインドリン、1-メチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、1-エチル-5,6-ジヒドロキシインドリン及び酸と付加可能なこれらの化合物の塩であ

る。

【0087】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物は、少なくとも2つの異なる顕色剤及び少なくとも1つのカプラー化合物と組み合わせることもでき、又は少なくとも2つの異なるカプラー及び少なくとも1つの顕色剤化合物と組み合わせることもできる。このような組み合わせは、例えば、独国特許出願19717224、特に3頁31行～5頁8行に記載されている。

【0088】

更に、本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物は、天然に存在する染料、例えば、ヘンナレッド(henna red)、ヘンナニュートラル(henna neutral)、ヘンナブラック(henna black)、ローマカミツレの花(camomile blossom)、ビャクダン(sandalwood)、紅茶(black tea)、ラムヌス・フラングラ樹皮(Rhamnus flangula bark)、セージ(sage)、カンペシア木(campeche wood)、茜根(madder root)、カテキュー(catechu)、セドレ(sedre)及びアルカンナ(alkanet)根と組み合わせることもできる。このような着色方法は、例えば、EP-A-404868、特に3頁55行～4頁9行に記載されている。

10

【0089】

更に式(1)、(2)又は(3)の化合物は、キャップされたジアゾ化合物と組み合わせることもできる。

【0090】

20

考慮されるキャップされたジアゾニウム化合物は、例えば、式

【0091】

【化11】



【0092】

のアンチジアゾタート類(antidiazotates)、
式

30

【0093】

【化12】



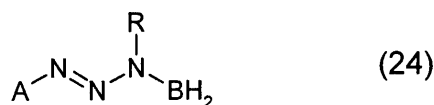
【0094】

のジアゾスルホネート類、
式

40

【0095】

【化13】



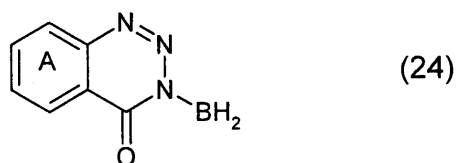
【0096】

のトリアゼン類、及び
式

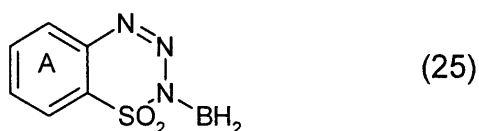
【0097】

50

【化 1 4】



又は



10

【0098】

の環状トリアゼン類、

〔式(22)～(25)において、

Aは、置換されていない又は置換された、芳香族又は複素環式アリールの基であり、

Bは、置換されていない又は置換された、水溶性脂肪族又は芳香族アリールの基であり

20

、そして

Rは、置換されていない又は置換されたアルキル基であり、

該基の少なくとも1つが水溶性基を含有することが必要である〕

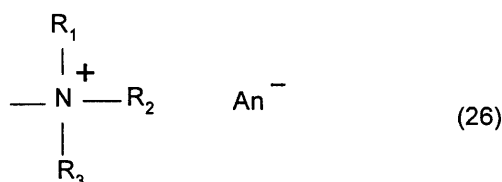
を含む。

【0099】

水溶性基としては、例えば、SO₃H、COOH、OH、又は式

【0100】

【化 1 5】



30

【0101】

〔式中、R₁、R₂及びR₃は、各々互いに独立して、置換されていないか又は置換されているアルキルであり、そしてAnはアニオンである〕

の第四級化されたアンモニウム基が考慮される。

【0102】

40

本発明に従えば、アルキル基R、R₁、R₂及びR₃は一般に開鎖又は分岐状アルキル基、例えば、メチル、エチル、n-及びイソプロピル又はn-、sec-及びtert-ブチルであると理解されるべきである。

【0103】

このようなアルキル基は、例えば、ヒドロキシ、カルボキシ、ハロゲン、シアノ又はC₁～C₄アルコキシにより一置換又は多置換されていてもよい。

【0104】

好ましくは、アルキル基は置換されておらずそして各々1～4個、特に1又は2個の炭素原子を有する。

【0105】

50

アニオン A_n としては、無機及び有機アニオン、例えば、ハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物もしくはヨウ化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、メチル硫酸イオン (methyl sulfate)、ギ酸イオン、酢酸イオン又は乳酸イオンが考慮される。

【0106】

アニオンは一般に製造方法により支配される。好ましくは、それは塩化物イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオン、メソ硫酸イオン (methosulfate) 又は酢酸イオンである。

【0107】

A は、置換されていない又は置換されている、芳香族又は複素環式アリールの基である。適当な基は、例えばベンゼンの置換されていない又は置換されている基、ナフタレンの位置 1-又は 2-の基、チオフエンの位置 2-の基、1, 3-チアゾールの位置 2-の基、1, 2-チアゾールの位置 5-の基、1, 3-ベンゾチアゾールの位置 2-の基、2, 3-ベンゾチアゾールの位置 1-の基、アミノイミダゾールの位置 2-の基、1, 3, 4-チアジアゾールの位置 2-の基、1, 3, 5-チアジアゾールの位置 2-の基、1, 3, 4-トリアゾールの位置 2-の基、ピラゾールの位置 3-, 7-又は 8-の基、ベンゾイミダゾールの位置 2-の基、ベンゾピラゾールの位置 2-の基、ピリジンの位置 2-又は 4-の基、キノリンの位置 2-, 3-, 4-, 7-又は 8-の基、アミノピリミジンの位置 2-の基及びアミノイソオキサゾールの位置 3-の基、アミノキノリンの位置 5-の基、アミノジフェニルアミンの位置 4-の基、アミノジフェニルエーテルの位置 2-の基及びアミノアゾベンゼンの位置 4-の基を含む。

10

【0108】

このような基は、例えば、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、ハロゲン、例えば、フッ素、臭素又は塩素、ニトロ、トリフルオロメチル、CN、SCN、 $C_1 \sim C_4$ アルキルスルホニル、フェニルスルホニル、ベンジルスルホニル、ジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノスルホニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルアミノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシスルホニル又はジヒドロキシ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノスルホニルにより一置換又は多置換されていてもよい。

20

【0109】

B は、置換されていない又は置換されている、水溶性の脂肪族又は芳香族アリールの基であり、適当な脂肪族アリールは特にカルボン酸又はスルホン酸基を有する脂肪族アリールを含み、例えば、B 基のための出発物質は、メチルアミノ酢酸 (サルコシン)、メチルアミノ酪酸、メチルアミノプロピオン酸、エチルアミノ酢酸、エチルアミノ酪酸、1-メチルアミノエタン-2-スルホン酸、1-エチルアミノエタン-2-スルホン酸及び 1-メチルアミノプロパン-3-スルホン酸である。

30

【0110】

B 基のための出発物質としては、特にアニリン化合物及びアミノナフタレン化合物、特にカルボン酸又はスルホン酸基を有するこれらの化合物が考慮される。このような化合物のアミノ基は置換されていなくてもよいが、例えば、置換されていないもしくは置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキルにより置換されているのが好ましく、 $C_1 \sim C_4$ アルキルの適当な置換基は特にヒドロキシ又はカルボキシである。

【0111】

適当なカップリング成分は、例えば、アゾ染料のために通常使用されそして該当する文献から知られているカップリング成分、例えば、ベンゼン系列、ナフタレン系列、開鎖メチレン活性化合物 (例えば、アシルアセトアリールアミド) 及び複素環系列のカップリング成分を含む。

40

【0112】

式 (22)、(23)、(24) 及び (25) の化合物は、知られているか又はそれ自体知られている方法で製造することができる。

【0113】

B が脂肪族アリールの基である式 (23) の化合物は同様に知られているか又はそれ自体知られている方法で製造することができる。

50

【0114】

式(27)

【0115】

【化16】



【0116】

〔式中、

Aは、置換されていない又は置換されている、水溶性の、芳香族又は複素環式アリールの基であり、

B'は、置換されていない又は置換されている、水溶性の、脂肪族又は芳香族アリールの基であり、そして

Rは置換されていない又は置換されているアルキル基である〕

の化合物は、同様にそれ自体知られている方法で製造することができる。

【0117】

A、R及びB'が芳香族アミンに関係するかぎりにおいて、A及びRについては、式(22)～(25)で示された定義及び好ましい意味が当てはまり、そしてB'については、時(22)～(25)でBについて示された定義及び好ましい意味が当てはまる。 20

式(27)の化合物は、例えば、通常の方法で式A-NH₂のアミンをジアゾ化し、そしてそれを式B'-NHRのアミンにカップリングさせることにより製造することができる。アミンB'-NHRとしては、芳香族環の窒素原子にカップリングしそして炭素原子には

カップリングしないこれらの化合物のみが考慮される。このような化合物は好ましくは4位置で置換されたアニリン誘導体である。

【0118】

本発明は、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪の色着のために使用される配合物も記載する。 30

この配合物は種々の技術的形態でヒトの毛髪に施すことができる。特定の技術的形態は予想される用途及び／又は染料又は染料組成物を考慮して選ぶことができる。配合物の技術的形態は、例えば、溶液、特に増粘した水性又は水性アルコール性溶液、クリーム、フォーム、シャンプー、パウダー、ゲル又はエマルジョンである。

【0119】

配合物の好ましい形態は、例えばUS 6,190,421、2欄16行～31行に記載された、すぐに使用できる組成物又は多区画染色用具もしくはキット又は区画を有する多区画パッケージング(multi-compartment packaging)システムのいずれかである。

【0120】

染色プロセスの直前に、還元に対して安定ではない染料の組成物を酸化剤のない組成物と調製することは有利である。 40

【0121】

本発明の1つの好ましい実施態様は粉末形態にある染料、特に式(1)、(2)又は(3)の染料の配合物に関する。

【0122】

本発明に従う着色組成物は、更にこのような製剤のために知られているいかなる活性成分、添加剤又は助剤も含むことができる。

【0123】

このような配合物に好適な助剤は、一般に毛髪の色着の分野で慣用されており、例えば、界面活性剤又はテンシデ(tensides)、溶媒、塩基、酸、香料、ポリマー助剤、増粘剤 50

及び光安定剤である。

【0124】

本発明に従う着色組成物と毛髪の色に使用される助剤との好ましい組み合わせは、明化着色 (lightened colouration) を達成するための直接染料と酸化剤との組み合わせ、ここで酸化剤は特にWO97/20545、特に9頁5～9行に記載されている；

パーネントウエーブ固定溶液の形態にある直接染料及び／又は酸化染料及び酸化剤の組み合わせ、特に酸化剤は特にDE-A-19713698、特に4頁52～55行、又はEP-A-1062940、特に6頁41～47行（そして同等なWO99/40895に）記載されている；

WO99/17730、特に4頁11行～13頁28行およびWO99/36034、
特に3～15頁に記載の酸化還元酵素の存在下の酸化染料、

カチオン染料とポリオール又はポリエーテルとの組み合わせ、ここでポリオール又はポリエーテルはEP-A-962219、特に27頁14～38行に記載されている、

EP-A-970684、特に48頁16行～51頁4行に記載の増粘ポリマー、

EP-A-970687、特に28頁17行～29頁23行に記載の糖含有ポリマー、

WO00/10517、特に44頁16行～46頁23行に記載の第四級アンモニウム塩、

WO00/10518、特に45頁11行～48頁3行に記載のアニオン界面活性剤、

WO00/10519、特に45頁11行～50頁12行に記載の非イオン界面活性剤

、

又は

WO00/12057、特に45頁9行～55頁2行に記載のシリコン、

EP-920856、特に2頁31行～53頁36行及び49頁38行～50頁41行に記載の酸化剤又はレーザー及び直接染料、ここで直接染料は3頁54行～48頁52行に記載されている、又は

EP-953334、特に2頁39行～7頁44行に記載のカチオン両性実質的ポリマー (cationic amphotere, substantive polymer) の存在下の直接染料、ここで直接染料は8頁54行～27頁16行に記載されておりそしてポリマーは27頁17行～30頁14行に記載されている、又は

EP-970685、特に2頁39行～10頁1行に記載の、アクリル酸をベースとするポリマー増粘剤との直接染料配合物、ここで直接染料は10頁7行～48頁15行に記載されておりそしてポリマーは48頁17行～49頁28行に記載されている、
である。

【0125】

本発明に従う着色組成物は多くの場合に少なくとも1つの界面活性剤を含む。適当な界面活性剤はアニオン、双性イオン、両性、非イオン及びカチオン界面活性剤である。しかしながら、多くの場合に、アニオン、双性イオン及び非イオン界面活性剤からの界面活性剤を選ぶのが有利であることが証明された。

【0126】

本発明に従う着色組成物に使用するのに適当なアニオン界面活性剤は、ヒトの身体に使用するのに適当なすべてのアニオン界面活性物質を含む。このような物質は、水溶性を付与するアニオン基、例えば、カルボキシレート、サルフェート、スルホネート又はホスフェート基、及び約10～22個の炭素原子を有する親油性アルキル基により特徴付けられる。更に、グリコールもしくはポリグリコールエーテル基、エステル、エーテル及びアミド基及びヒドロキシ基も分子中に存在することができる。下記のもの、各々、ナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、又はアルカノール基中に2もしくは3個の炭素原子を有するモノー、ジーもしくはトリアルカノールアンモニウム塩の形態にある適当なアニオン界面活性剤の例である：

— 10～22個の炭素原子を有する線状脂肪酸（せっけん）、

— 式 $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ （式中、Rは10～22個

の炭素原子を有する線状アルキル基でありそして $x = 0$ 又は $1 \sim 16$ である) のエーテルカルボン酸、

- アシル基中に $10 \sim 18$ 個の炭素原子を有するアシルサルコシド類、
- アシル基中に $10 \sim 18$ 個の炭素原子を有するアシルタウリド類、
- アシル基中に $10 \sim 18$ 個の炭素原子を有するアシルイソチオネート類、
- アルキル基中に $8 \sim 18$ 個の炭素原子を有するスルホコハク酸モノー及びジアルキルエステル並びにアルキル基中に $8 \sim 18$ 個の炭素原子を有しそして $1 \sim 6$ 個のオキシエチル基を有するスルホコハク酸モノアルキルポリオキシエチルエステル、
- $12 \sim 18$ 個の炭素原子を有する線状アルカンスルホネート、
- $12 \sim 18$ 個の炭素原子を有する線状 α -オレフィンスルホネート、
- $12 \sim 18$ 個の炭素原子を有する脂肪酸の α -スルホ脂肪酸メチルエステル
- 式 $R' - O(CH_2 - CH_2 - O)_x - SO_3H$ (式中、 R' は $10 \sim 18$ 個の炭素原子を有する好ましくは線状アルキル基でありそして $x' = 0$ 又は $1 \sim 12$ である) のアルキルサルフェート及びアルキルポリグリコールエーテルサルフェート、
- DE-A-3725030、特に3頁40～55行に従う界面活性ヒドロキシスルホネートの混合物、
- DE-A-3723354、特に4頁42～62行に従う硫酸化ヒドロキシアルキルポリエチレン及び／又はヒドロキシアルキレンプロピレングリコールエーテル、
- DE-A-3926344、特に2頁36～54行に従う、 $12 \sim 24$ 個の炭素原子及び $1 \sim 6$ 個の二重結合を有する不飽和脂肪酸のスルホネート、
- 約 $2 \sim 15$ 分子のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドと $8 \sim 22$ 個の炭素原子を有する脂肪アルコールとの付加生成物であるアルコールと酒石酸及びクエン酸とのエステル、又は
- WO00/10518、特に45頁11行～48頁3行に記載のアニオン界面活性剤。

10

20

【0127】

好ましいアニオン界面活性剤は、アルキル基中に $10 \sim 18$ 個の炭素原子を有しそして分子中に 12 個までのグリコールエーテル基を有する、アルキルサルフェート、アルキルポリグリコールエーテルサルフェート及びエーテルカルボン酸並びに特に飽和及び特に不飽和 $C_8 - C_{22}$ カルボン酸、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸及び

30

【0128】

分子中に少なくとも 1 個の第四級アンモニウム基及び少なくとも 1 個の $-COO^{(-)}$ 又は $-SO_3^{(-)}$ 基を有する界面活性化合物は双性イオン界面活性剤と呼ばれる。特に適当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、及びアルキル又はアシル基中に $8 \sim 18$ 個の炭素原子を有する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であり、そしてココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシネートもそうである。好ましい双性イオン界面活性剤は、CTFA名命法のココアミドプロピルベタインにより知られている脂肪酸アミド誘導体である。

40

【0129】

両性界面活性剤は、 $C_8 - C_{18}$ -アルキル又は-Aシル基に加えて、分子中に少なくとも 1 個の遊離アミノ基と少なくとも 1 個の $-COOH$ 又は $-SO_3H$ 基を含有しそして内部塩を形成することができる表面活性化合物を意味するものと理解されるべきである。適当な両性界面活性剤の例は、各々アルキル基中に約 $8 \sim 18$ 個の炭素原子を有するN-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸及びア

50

ルキルアミノ酢酸を含む。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオネート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオネート及びC₁₂-C₁₈アシルサルコシンである。

【0130】

非イオン界面活性剤はWO 00/10519、特に45頁11行～50頁12行に記載されている。

非イオン界面活性剤は、親水性基として、例えば、ポリオール基、ポリアルキレングリコールエーテル基、又はポリオール及びポリグリコールエーテル基の組み合わせを含有する。

【0131】

このような化合物は、例えば、

— 2～30モルのエチレンオキシド及び／又は0～5モルのプロピレンオキシドと、8～22個の炭素原子を有する線状脂肪アルコールとの、12～22個の炭素原子を有する脂肪酸との、及びアルキル基中に8～15個の炭素原子を有するアルキルフェノールとの付加生成物、

— 1～30モルのエチレンオキシドとグリセロールの付加生成物のC₁₂-C₂₂脂肪酸モノエステル及びジエステル、

— C₈-C₂₂アルキルモノー及びオリゴグリコシド並びにそれらのエトキシル化類似体、

— 5～60モルのエチレンオキシドとヒマシ油及び水素化ヒマシ油との付加生成物、

— エチレンオキシドとソルビタン脂肪酸エステルとの付加生成物、

— エチレンオキシドと脂肪酸アルカノールアミドとの付加生成物、

である。

【0132】

本発明に従う着色組成物に使用することができるカチオン界面活性剤の例は、特に第四級アンモニウム化合物である。アンモニウムハロゲン化物、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド及びトリアルキルメチルアンモニウムクロリド、例えば、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド及びトリセチルメチルアンモニウムクロリドが好ましい。本発明に従って使用することができる更なるカチオン界面活性剤は第四級化タンパク質加水分解物である。

【0133】

本発明に従えば、カチオンシリコーン油、例えば、商業的に入手可能な製品Q2-7244（製造者：Dow Corning；安定化されたトリメチルシリルアモジメチコン）、Dow

Corning 929エマルジョン（アモジメチコンとも呼ばれる、ヒドロキシルアミノ修飾シリコーンを含む）、SM-2059（製造者：General Electric）、SLM-55067（製造者：Wacker）及びAbil（登録商標）-Quat 3270及び3272（製造者：Th.Goldschmidt；ジ第四級ポリジメチルシロキサン、クオターニウム-80）、又はWO 00/12057、特に45頁9行～55頁2行に記載のシリコーンも適当である。

【0134】

アルキルアミドアミン、特に脂肪酸アミドアミン、例えば、Tego Amid（登録商標）18の名称で入手可能なステアリルアミドプロピルジメチルアミンは、良好なコンディショニング作用によるのみならず、特にそれらの良好な生物分解性によっても区別される。

【0135】

第四級エステル化合物、いわゆる「エステルクワッツ（esterquats）」、例えば、商標名Stepantex（登録商標）の下に市販されているメチルヒドロキシアルキルジアルコイルオキシアルキルアンモニウムメトサルフェートも非常に容易に生物分解される。

10

20

30

40

50

カチオン界面活性剤として使用することができる第四級糖誘導体の例は、商業的製品 Glucquat（登録商標）100、CTFA命名法に従えば、「ラウリルメチルグルセス-10ヒドロキシプロピルジモニウムクロリド（lauryl methyl gluceth-10 hydroxypropyl dimonium chloride）」である。

【0136】

界面活性剤として使用されるアルキル基含有化合物は、単一の物質であることができるが、このような物質の製造において植物又は動物起源の天然原料の使用が一般に好ましく、得られる物質混合物は使用される特定の出発物質に従って種々のアルキル鎖長を有するという結果が得られる。

【0137】

エチレン及び／又はプロピレンオキシドと脂肪アルコールとの付加生成物又はこのような付加生成物の誘導体である界面活性剤は、「正規の」同族体分布を有する生成物又は制限された同族体分布を有する生成物であることができる。「正規の」同族体分布とは、触媒としてアルカリ金属、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを使用する脂肪アルコールとアルキレンオキシドの反応で得られる同族体の混合物を意味するものと理解されるべきである。他方、制限された同族体分布は、例えば、触媒としてハイドロタルク、エーテルカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属水酸化物、水酸化物又はアルコラートを使用する場合に得られる。制限された同族体分布を有する生成物の使用が好ましいことがある。

【0138】

本発明に従う配合物の更なる好ましい活性成分、助剤及び添加剤は下記のとおりである：

- 非イオンポリマー、例えば、ビニルピロリドン／アクリル酸ビニルコポリマー、ポリビニルピロリドン及びビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー及びポリシロキサン、
- カチオンポリマー、例えば第四級化セルロースエーテル、第四級基を有するポリシロキサン、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドポリマー、Merquat（登録商標）280の名称で商業的に入手可能でありそして毛髪着色におけるその使用が、例えばDE-A-421031、特に2頁20～49行又はEP-A-953334、特に27頁17行～30頁11行に記載されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリル酸のコポリマー、アクリルアミド／ジメチルジアリルアンモニウムクロリドコポリマー、ジエチルサルフェート—第四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート／ビニルピロリドンコポリマー、ビニルピロリドン／イミダゾリニウムメトクロリドコポリマー、
- 第四級化ポリビニルアルコール、
- 双性イオン及び両性ポリマー、例えば、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド／アクリレートコポリマー及びオクチルアクリルアミド／メチルメタクリレート／tert-ブチルアミノエチルメタクリレート／2-ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマー、
- アニオンポリマー、例えば、ポリアクリル酸、架橋したポリアクリル酸、酢酸ビニル／クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン／アクリル酸ビニルコポリマー、酢酸ビニル／マレイン酸ブチル／アクリル酸イソボルニルコポリマー、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸コポリマー及びアクリル酸／アクリル酸エチル／N-tert-ブチルアクリルアミドターポリマー、
- 増粘剤、例えば、寒天、グアーガム、アルギン酸塩、キサンタンガム、アラビアゴム、カラヤゴム、イナゴマメ粉末、亜麻仁ガム、デキストラン、セルロース誘導体、例えばメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロース、デンプンフラクション及び誘導体、例えばアミロース、アミロペクチン及びデキストリン、
- 粘度、例えば、ベントナイト又は完全に合成の親水コロイド、例えば、ポリビニルアルコール、
- 構造化剤、例えば、グルコース及びマレイン酸、
- ヘアコンディショニング化合物、例えば、リン脂質、例えば、ダイズレシチン、卵レ

10

20

30

40

50

シチン、及びケファリン、シリコーン油、及びコンディショニング化合物、例えば、D E-A-19729080、特に2頁20～49行、E P-A-834303、特に2頁18～3頁2行又はE P-A-312343、特に2頁59行～3頁11行に記載のコンディショニング化合物、

－ タンパク質加水分解物、特にエラスチン、コラーゲン、ケラチン、乳タンパク質、大豆タンパク質及び小麦タンパク質加水分解物、その脂肪酸との縮合生成物及び第四級化タンパク質加水分解物、

－ 香油、ジメチルイソソルビトール及びシクロデキストリン、

－ 可溶化剤、例えば、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール及びジエチレングリコール、

－ ふけ止め活性成分、例えば、ピロクトン (piroctones)、オラミン (olamines) 及び亜鉛オマジン (zinc Omadine)、

－ pH値を調節するための更なる物質、

－ 活性成分、例えば、パンテノール、パントテン酸、アラントイン、ピロリドンカルボン酸及びそれらの塩、植物抽出物及びビタミン、

－ コレステロール、

－ 例えば、E P-A-819422、特に4頁34～37行に記載の光安定剤及び紫外線吸収剤、

－ 稠度調節剤 (consistency regulators)、例えば、糖エステル、ポリオールエステル又はポリオールアルキルエーテル、

－ 脂肪及びワックス、例えば、鯨ロウ、ミツロウ、モンタンロウ、パラフィン、脂肪アルコール及び脂肪酸エステル、

－ 脂肪アルカノールアミド、

－ 150～50000の分子量を有するポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、例えば、E P-A-801942、特に3頁44～55行に記載のもの、

－ 錯化剤、例えば、EDTA、NTA及びホスホン酸、

－ 膨潤及び浸透物質、例えば、E P-A-962219、特に27頁18～38行に広範に列挙されたポリオール及びポリオールエーテル、例えば、グリセロール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチルグリコール、ベンジルアルコール、炭酸塩、炭酸水素塩、グアニジン類、尿素類及び第一級、第二級及び第三級リン酸塩、イミダゾール類、タンニン、ピロール、

－ 不透明化剤、例えばラテックス、

－ 真珠色化剤 (pearlising agents)、例えば、エチレングリコールモノー及びジステアリン酸塩、

－ 高圧ガス、例えば、プロパン-ブタン混合物、N₂O、ジメチルエーテル、CO₂及び空気及び

－ 酸化防止剤、

－ E P-A-962219、特に27頁14～38行に記載のポリオール又はポリエーテル、

－ E P-A-970684、特に48頁16行～51頁4行に記載の増粘ポリマー、

－ E P-A-970687、特に28頁17行～29頁23行に記載の糖含有ポリマー、

－ WO00/10517、特に44頁16行～46頁23行に記載の第四級アンモニウム塩。

【0139】

本発明に関して、酸化剤は酸化毛髪着色に普通に使用されるすべての酸化剤、例えば、希釈された過酸化水素溶液、過酸化水素エマルジョンもしくは過酸化水素ゲル、アルカリ土類金属過氧化物、有機過氧化物、例えば、過酸化尿素、過酸化メラミンであると理解され、又は半永久的直接染毛剤 (hair dyes) をベースとするシェイディングパウダー (shading powder) が使用されるならば、アルカリ金属臭素酸塩固定も適用可能である。

【0140】

好ましい酸化剤は、水性組成物、例えば溶液、分散液、ゲル又はエマルジョンの全重量の好ましくは約2～30重量%、更に好ましくは3～20重量%、最も好ましくは6～12重量%の過酸化水素である。

【0141】

水性組成物は、K.Schrader, “Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika”, 2.Aufl.(1989), page 832-840に記載の酸化剤組成物の種々の用途に使用されるすべての慣用の成分を含むことができる。

【0142】

更なる好ましい酸化剤は、

WO 97/20545、特に9頁5～9行に記載の明化着色 (lightened colouration) を達成するための酸化剤で、

DE-A-19713698、特に4頁52行～55行及び60行及び61行又はEP-A-1062940、特に6頁41～47行 (及び同等なWO 99/40895) に記載のパーネントウエーブ固定溶液の形態にある酸化剤、である。

【0143】

酸化剤は、本発明に従う着色組成物中に、好ましくは全染色組成物を基準として0.01%～6%、特に0.01%～1%の量で存在することができる。

【0144】

好ましい触媒は、金属イオン、例えば、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Li^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及び Al^{3+} 、好ましくは、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Mn^{2+} である。

【0145】

金属イオンは、いかなる生理学的に適当な塩形態においても適用できる。好ましい塩は酢酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、乳酸塩及び酒石酸塩である。

【0146】

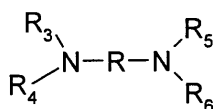
アルカリ金属亜硫酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、アルカリ金属重亜硫酸塩、例えば、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸リチウム、アスコルビン酸、tert.-ブチルヒドロキノン及びチオ乳酸アンモニウム。

【0147】

一般に、酸化剤による着色は塩基の存在下で行われる。塩基は、例えば、アンモニア、アルカリ金属炭酸塩、土類金属炭酸塩、アルカノールアミン、例えば、モノー、ジー又はトリエタノールアミン、アルカリ金属水酸化物、土類金属水酸化物、式

【0148】

【化17】



【0149】

〔式中、

RはOHもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキルで置換されたプロピル残基であり、

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は互いに独立に又は従属的に、水素、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、又はヒドロキシ- ($C_1 \sim C_4$)-アルキルである〕の化合物である。

【0150】

アルカリ金属は例えばナトリウム、カリウム又はリチウムである。

土類金属は例えばマグネシウム又はカルシウムである。

10

20

30

40

50

【0151】

酸は無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸及びリン酸である。

【0152】

紫外線吸収剤の使用は、天然及び染色された毛髪を太陽の損傷性光線から有効に保護することができるので、染色された毛髪の洗浄堅牢度を増加させることができる。

【0153】

本発明に従う着色組成物の好ましい紫外線吸収剤は、

- － WO 01 / 3 6 3 9 6、特に1頁20行～2頁24行及び好ましくは3～5頁及び26～37頁に記載のカチオンベンゾトリアゾール紫外線吸収剤、又は
- － WO 01 / 3 6 3 9 6、特に11頁14行～18頁に記載された酸化防止剤と組み合わせたカチオンベンゾトリアゾールUV、又は
- － 米国特許5922310、特に2欄1～3行に記載された酸化防止剤と組み合わせた紫外線吸収剤、
- － 米国特許4786493、特に1欄42行～2欄7行及び好ましくは3欄43行～5欄20行に記載された酸化防止剤と組み合わせた紫外線吸収剤、又は
- － 米国特許5830441、特に4欄53～56行に記載された紫外線吸収剤の組み合わせ、又は
- － WO 01 / 3 6 3 9 6、特に11頁9～13行に記載された紫外線吸収剤の組み合わせ、又は
- － WO 98 / 2 2 4 4 7、特に1頁23行～2頁4行、好ましくは2頁11行～3頁15行、最も好ましくは6～7頁及び12～16頁に記載された有効な紫外線保護を与えるトリアジン誘導体、又は
- － 下記の特許に記載された1つ以上のさらなる紫外線フィルターとWO 98 / 2 2 4 4 7に記載された化粧品配合物との組み合わせ：

【0154】

(略号 T：表、 R：行、 C o m p：化合物、 E x：特許実施例の化合物（1つ又は複数）、p＝頁、p p＝頁（複数）

【0155】

【表 1】

EP 895776	3 頁 48-58 行、5 頁 25+33 行の化合物
WO 9220690	実施例 3-6 のポリマー化合物
EP 1000950	18-21 頁、表 1 の化合物
EP 1060734	T 1-3, pp 11-14
EP 1059082	Ex 1; T 1, pp 9-11
EP 1008586	Ex 1-3, pp 13-15
EP 1005855	T 3, p 13
EP 1129695	Ex 1-7, pp 13-14
EP 967200	Ex 2; T 3-5, pp 17-20
EP 945125	T 3 a+b, pp 14-15
EP 924246	T 2, p 9
EP 911020	T 2, p 11-12
EP 916335	T 2-4, pp 19-41
EP 852137	T 2, pp 41-46
EP 858318	T 1, p 6
EP 826361	T 1, pp 5-6
EP 503338	T 1, pp 9-10
WO 9301164	T 1+2, pp 13-22
EP 823418	Ex 1-4, pp 7-8
WO 9714680	Ex 1-3, p 10
EP 1027883	化合物 VII, p 3
EP 832641	Ex 5+6 p 7; t 2, p 8
US 5338539	Ex 1-9, pp 3+4
EP 517103	Ex 3,4,9,10 pp 6-7
EP 1123934	T 3, p 10
EP 1027883	Comp I-VI, p 3
EP 969004	Ex 5, T 1, pp 6-8
US 5801244	Ex 1-5, pp 6-7
EP 832642	Ex 22, T 3 pp, 10-15; T 4, p 16
US 5346691 (EP 570838)	Ex 40, p 7; T 5, p 8
EP 517104	Ex 1, T 1, pp 4-5; Ex 8, T 2, pp 6-8

10

20

30

40

WO 200149686	Ex 1-5, pp 16-21
EP 944624	Ex 1+2, pp13-15
EP 933376	Ex 1-15, pp 10-21
EP 863145	Ex 1-11, pp 12-18
EP 780382	Ex 1-11, pp 5-7
EP 626950	すべての実施例
EP 1081140	Ex 1-9, pp 11-16
WO 9217461	Ex 1-22, pp 10-20
WO 0168047	85-96 頁の表
EP 613893	Ex 1-5 + 15, T 1, pp 6-8
EP 1064922	化合物 1-34, pp 6-14
EP 1028120	Ex 1-5, pp 5-13
EP 1008593	Ex 1-8, pp 4-5
EP 669323	Ex 1-3, p 5
EP 1108712	4,5-ジモルホリノ-3-ヒドロキシピリダジン
JP 2000319629	CAS Regno. 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6
EP 420707 B1	Ex 3, p 13 (80142-49-0)
US 5635343	すべての実施例
EP 1167358	すべての実施例

10

20

30

40

50

【 0 1 5 6 】

本発明の好ましい実施態様は、式（１）、（２）又は（３）の化合物と紫外線吸収剤との組み合わせに関する。

好ましい紫外線吸収剤はWO 98 / 2 2 4 4 7に記載されている。

好ましい化粧品配合物は、式（１）、（２）又は（３）の化合物と紫外線吸収剤及び下記の種類の物質の１つ以上の更なる紫外線保護剤との組み合わせを含有する。

p-アミノ安息香酸誘導体、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルエステル、

サリチル酸誘導体、例えば、サリチル酸2-エチルヘキシルエステル、

ベンゾフェノン誘導体、例えば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン及びその5-スルホン酸誘導体、

ジベンゾイルメタン誘導体、例えば1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)プロパン-1, 3-ジオン

ジフェニルアクリレート、例えば、2-エチルヘキシル2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、及び3-(ベンゾフラニル)2-シアノアクリレート、

3-イミダゾール-4-イルアクリル酸及びエステル、

ベンゾフラン誘導体、特に、EP-A-5 8 2 1 8 9、US-A-5 3 3 8 5 3 9、US-A-5 5 1 8 7 1 3及びEP-A-6 1 3 8 9 3に記載された2-(p-アミノフェニル)ベンゾフラン誘導体、

ポリマー紫外線吸収剤、例えば、EP-A-7 0 9 0 8 0に記載されたベンジリデンマロネート誘導体、

ケイ皮酸誘導体、例えば、US-A-5601811及びWO97/00581に記載された4-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシルエステル及びイソアミルエステル又はケイ皮酸誘導体、

ショウノウ誘導体、例えば、3-(4'-メチル)ベンジリデン-ボルナン-2-オン、3-ベンジリデン-ボルナン-2-オン、N-[2(及び4)-2-オキシボルン-3-イリデン-メチル]-ベンジル]アクリルアミドポリマー、3-(4'-トリメチルアンモニウム)-ベンジリデン-ボルナン-2-オンメチルサルフェート、3,3'-(1,4-フェニレンジメチン)-ビス(7,7-ジメチル-2-オキソ-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-メタンスルホン酸)及び塩、3-(4'-スルホ)ベンジリデン-ボルナン-2-オン及び塩、ショウノウベンザルコニウムメトサルフェート；

ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、例えば、2-(4'-メトキシフェニル)-4,6-ビス(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；2,4-ビス{[4-(3-(2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；2,4-ビス{[4-(2-エチル-ヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-[4-(2-メトキシエチル-カルボキシ)-フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン；2,4-ビス{[4-(トリス(トリメチルシリルオキシ-シリルプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ)-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；2,4-ビス{[4-(2'-メチルプロペニルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；2,4-ビス{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-ヘプタメチルトリシリル-2'-メチル-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；2,4-ビス{[4-(3-(2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル}-6-[4-エチルカルボキシ)-フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン；

ベンゾトリアゾール化合物、例えば、2,2'-メチレン-ビス(6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェノール)；

トリアニリン-s-トリアジン誘導体、例えば、US-A-5332568、EP-A-517104、EP-A-507691、WO93/17002及びEP-A-570838に開示された2,4,6-トリアニリン-(p-カルボ-2'-エチル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン及び紫外線吸収剤；

2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸及びその塩；

o-アミノ安息香酸メチル；

コーティングされているか又はされていない物理的日焼け止め剤、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、雲母、MnO、Fe₂O₃、Ce₂O₃、Al₂O₃、ZrO₂。(表面コーティング：ポリメチルメタクリレート、メチコン(メチル水素ポリシロキサンCAS9004-73-3)、ジメチコン、イソプロピルチタントリイソステアレート(CAS61417-49-0)、金属せっけん、例えばステアリン酸マグネシウム(CAS4086-70-8)、パーフルオロアルコールホスフェート、例えば、C9-15フルオロアルコールホスフェート(CAS74499-44-8；JP5-86984、JP4-330007))。主粒径は平均15nm~35nmでありそして分散液中の粒径は100nm~300nmの範囲にある。

DE10011317、EP1133980及びEP1046391に開示されたアミノヒドロキシ-ベンゾフェノン誘導体

EP1167358に開示されたフェニル-ベンゾイミダゾール誘導体

“Sunscreens”, Eds. N.J. Lowe, N.A. Shaath, Marcel Dekker, Inc., New York and Basle or in Cosmetics & Toiletries(107), 50ff(1992)に記載された紫外線吸収剤を追加の紫外線保護物質として使用することもできる。

10

20

30

40

50

【0157】

紫外線吸収剤が酸化防止剤と組み合わせて使用されるとき、相乗効果が観察される。使用することができる酸化防止剤の例は、W O O 1 / 3 6 3 9 6 (1 1 ~ 1 8 頁)、米国特許 5 9 2 2 3 1 0 及び米国特許 4 7 8 6 4 9 3 に列挙されている。

【0158】

配合物中の無荷電及びカチオンベンゾトリアゾール紫外線吸収剤のほかに使用される更なる好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン型物質、例えば、ベンゾフェノン-1、ベンゾフェノン-2、ベンゾフェノン-3、ベンゾフェノン-4、ベンゾフェノン-5（ナトリウム塩）又はベンゾトリアゾール型物質、例えば、ベンゼンスルホン酸、3-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシ-5-（1-メチルプロピル）-，モノナトリウム塩；2-（5-クロル-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-6-（1，1-ジメチルエチル）-4-メチルフェノール；2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-6-ドデシル-4-メチルフェノール、分岐状及び線状、であるが、これらに限定はされない。エマルジョン（油中水、水中油又は三重エマルジョン）の油相の又はヘアオイルに使用される典型的な成分は、下記の物質群から選ぶことができるが、親油性成分の種類をこれらの物質に限定はしない。

【0159】

適当な化粧品製剤は、組成物の全重量を基準として通常 0.05~40 重量%、好ましくは 0.1~20 重量%の1つ以上の紫外線吸収剤を含有することができる。

【0160】

好ましいものは、少なくとも1つのトリアジン誘導体紫外線吸収剤を組成物の全重量を基準として 0.1~40 重量%、好ましくは 0.1~20 重量%、特に 0.5~10 重量%含有する化粧品製剤、及び少なくとも1つのカチオンベンゾトリアゾールを組成物の全重量を基準として 0.05~20 重量%、好ましくは 0.1~20 重量%を含有する化粧品製剤である。無荷電及び／又はカチオンベンゾトリアゾール及び／又は酸化防止剤を単独で又は組み合わせて含有する典型的な化粧品配合物は、リンスオフ製品（例えばシャンプー、ヘアリンス、コンディショナー等）である。

適当な化粧品配合物は、

ー 化粧品ヘアトリートメント製剤、例えば、シャンプー及びコンディショナーの形態にある洗髪製剤、ヘアケア製剤、例えばプレトリートメント製剤又はリーブオン製品（leave-on products）、例えば、スプレー、クリーム、ゲル、ローション、ムース及びオイル、又は

ー ヘアトリック、スタイリングクリーム、スタイリングゲル、ポマード、ヘアリンス、トリートメントパック、強力ヘアトリートメント（intensive hair treatments）、ヘアストラクチャリング製剤（hair-structuring preparations）、例えば、パーネントウエーブ（ホットウエーブ、マイルドウエーブ、コールドウエーブ）のためのヘアウエービング製剤、ヘアストレートニング製剤、リキッドヘアセッティング製剤、ヘアフォーム（hair foams）、ヘアスプレー、美白製剤、例えば、過酸化水素溶液、ライトニングシャンプー（lightening shampoos）、美白クリーム、美白パウダー、美白ペースト又はオイル、一時、半永久又は永久毛髪着色剤、自己酸化性染料を含有する製剤、又は天然毛髪着色剤、例えばヘンナ又はカミツレ、である。

列挙された最終配合物は、多様な呈示形態で、例えば、

ー W/O、O/W、O/W/O、W/O/W又はP I Tエマルジョン及びすべての種類のマイクロエマルジョンとしての液体製剤の形態、
 ー ゲルの形態、
 ー オイル、クリーム、ミルク又はローションの形態、
 ー パウダー、ラッカー、錠剤又はメイクアップの形態、
 ー スティックの形態、
 ー スプレー（高圧ガスを有するスプレー又はポンプ作用スプレー）又はエアゾルの形態

、
ー フォーム (foam) の形態、又は
ー ペーストの形態、
で存在することができる。

【0161】

毛髪のための化粧品製剤として特に重要なものは、ヘアトリートメントのための上記した製剤、特に、シャンプー、ヘアコンディショナーの形態にある洗髪製剤、ヘアケア製剤、例えば、プレトリートメント製剤、ヘアトニック、スタイリングクリーム、スタイリングゲル、ポマード、ヘアリンス、トリートメントパック、強力ヘアトリートメント、ヘアストレートニング製剤、リキッドヘアセッティング製剤、ヘアフォーム及びヘアスプレーである。特に興味深いものはシャンプーの形態にある洗髪製剤である。 10

【0162】

シャンプーは、例えば、下記の組成：本発明に従う紫外線吸収剤 0.01～5 重量%、ラウレスー2 硫酸ナトリウム 12.0 重量%、ココアミドプロピルベタイン 4.0 重量%、塩化ナトリウム 3.0 重量%、及び水を加えて 100%とする量、を有する。

【0163】

本発明の更なる実施態様は、例えば、

ー 硬質粉碎媒体、例えばケイ酸ジルコニウム及び保護界面活性剤又は保護ポリマーを使用して水中又は適当な有機溶媒中で湿式粉碎する、
ー 適当な溶媒、例えば水性懸濁液もしくは有機溶媒を含有する懸濁液、又は水、エタノール、ジクロルエタン、トルエン又はN-メチルピロリドン等中の真の溶液から噴霧乾燥する、
ー 紫外線フィルター（1種又は複数種）が溶解されている超臨界流体（例えばCO₂）のRESSプロセス（超臨界溶液急速膨張）に従う膨張、又は適当な有機溶媒中の1つ以上の紫外線フィルターの溶液と共に流体二酸化炭素の膨張による、
ー 超臨界流体を含む適当な溶媒からの再沈殿（GASRプロセス＝ガスアンチソルベント再結晶（Gas Anti-Solvent Recrystallisation）／PCAプロセス＝圧縮されたアンチソルベントによる沈殿（Precipitation with Compressed Antisolvents）による、
微粉碎された紫外線吸収剤に関する。 20

【0164】

微粉碎された有機紫外線吸収剤の製造のための粉碎装置としては、例えばジェットミル、ボールミル、振動ミル又はハンマーミル、好ましくは高速混合ミルを使用することができる。粉碎は、好ましくは粉碎助剤、例えば、アルキル化ビニルピロリドンポリマー、ビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー、アシルグルタメート、アルキルポリグルコシド、セテアレスー25又はリン脂質を使用して行われる。 30

【0165】

そのようにして得られた微粉碎された紫外線吸収剤は、通常、0.02～2 μm、好ましくは、0.05～1.5 μm、更に特定のには0.1～1.0 μmである平均粒径を有する。

【0166】

紫外線吸収剤は、粉末形態で乾式で使用することもできる。その目的で、紫外線吸収剤は既知の粉碎方法、例えば真空微粒化、向流噴霧乾燥等に付される。このような粉末は0.1 μm～2 μmの粒径を有する。凝集が起こるのを回避するために、紫外線吸収剤を、微粉碎プロセスの前に界面活性化合物、例えば、アニオン、非イオン又は両性界面活性剤、例えば、リン脂質又は既知のポリマー、例えば、PVP又はアクリレートでコーティングすることができる。本発明に従う着色組成物は更に抗微生物剤を含むことができる。 40

【0167】

配合物に使用される好ましい抗微生物保護剤及び抗微生物作用剤（大抵の場合に抗微生物物質のINCI名が挙げられる）は：

ホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒド、ヒドロキシビフェニル類及びその塩、例 50

えば、オルトフェニルフェノール、亜鉛ピリチオン、クロルブタノール、ヒドロキシ安息香酸及びその塩及びエステル、例えば、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、ブチルパラベン、ジブロモヘキサミジン及びその塩（イソチオネート（4，4'-ヘキサメチレンジオキシビス（3-ブロモベンズアミジン）及び4，4'-ヘキサメチレンジオキシビス（3-ブロモベンズアミジニウム2-ヒドロキシエタンスルホネート）を含む）、（アセト-O）フェニル水銀（特に、酢酸フェニル水銀）及び第二水銀塩類（2-）、（オルトボレート（3-）-O）フェニル、二水素（特にホウ酸フェニル第二水銀）、1，3-ビス（2-エチルヘキシル）-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-ピリミジン（ヘキセチジン）、5-ブロモ-5-ニトロ-1，3-ジオキサン、2-ブロホ-2-ニトロ-1，3-プロパンジオール、2，4-ジクロルベンジルアルコール、3，4，4'-トリクロロカルバニリド（トリクロルカルバン）、p-クロロ-m-クレゾール、2，4，4'-トリクロロ2-ヒドロキシジフェニルエーテル（トリクロサン）、4，4'-ジクロロ2-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-クロロ-3，5-ジメチルフェノール（クロロキシレノール）、イミダゾリジニル尿素、ポリ（ヘキサメチレンビグアニド）塩酸塩、2-フェノキシエタノール（フェノキシエタノール）、ヘキサメチレンテトラミン（メテナミン）、1-（3-クロロアリル）-3，5，7-トリアザ-1-アゾニア-アダマンタンクロリド（クオタニウム15）、1-（4-クロロフェニオキシ）-1-（1-イミダゾリル）3，3-ジメチル-2-ブタノン（クリンバゾール）、1，3-ビス（ヒドロキシメチル）-5，5-ジメチル-2，4-イミダゾリジンジオン（DM DMヒダントイン）、ベンジルアルコール、1，2-ジブロロ-2，4-ジシアノブタン、2，2'-メチレン-ビス（6-ブロモ-4-クロロフェノール（ブロモクロロフェン））、メチルクロロイソチアゾロン、メチルイソチアゾロン、オクチルイソチアゾロン、ベンジルイソチアゾロン、2-ベンジル-4-クロロフェノール（クロロフェノン）、クロルアセトアミド、クロルヘキシジン、クロルヘキシジン酢酸塩、クロルヘキシジングルコン酸塩、クロルヘキシジン塩酸塩、1-フェノキシ-プロパン-2-オール（フェノキシイソプロパノール）、4，4-ジメチル-1，3-オキサゾリジン（ジメチルオキサゾリジン）、ジアゾリジニル尿素、4，4'-ヘキサメチレンジオキシビスベンズアミジン及び4，4'-ヘキサメチレンジオキシビス（ベンズアミジニウム-2-ヒドロキシエタンスルホネート）、グルタルアルデヒド（1，5-ペンタンジアル）、7-エチルビシクロオキサゾリジン、3-（4-クロロフェノキシ）-1，2-プロパンジオール（クロロフェネシン）、フェニルメトキシメタノール及び（（フェニルメトキシ）メトキシ）-メタノール（ベンジルヘミホルマル（benzylhemiformal）、N-アルキル（C12-C22）トリメチルアンモニウムブロミド及びクロリド（セトリモニウムブロミド、セトリモニウムクロリド）、ベンジル-ジメチル-（4-（2-（4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）-フェノキシ）-エトキシ）-エチル）-アンモニウムクロリド（ベンゼトニウムクロリド）、アルキル-（C8-C18）-ジメチルベンジルアンモニウムクロリド、-ブロミド及びサッカリネート（ベンザルコニウムクロリド、ベンザルコニウムブロミド及びベンザルコニウムサッカリネート）、安息香酸及びその塩及びエステル、プロピオン酸及びその塩、サリチル酸及びその塩、ソルビン酸及びその塩、ヨウ素酸ナトリウム、無機亜硫酸塩及び重亜硫酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、デヒドロ酢酸、ギ酸、マーキュレート（1-エチル）2-メルカプトベンゾエート（2-）-O，S-，水素（mercurate(1-ethyl)2-mercaptobenzoate(2-)-O,S-,hydrogen）（チオメルサル（Thiomersal）又はチオメロサル（Thiomerosal））、10-ウンデシレン酸及びその塩、オクトピロックス（octopirox）（ピロクトンオラミン（piroctone olamine））、ヒドロキシメチルアミノ酢酸ナトリウム（ヒドロキシメチルグリシン酸ナトリウム）、3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート、10-ウンデシレン酸、硫黄である。

天然抗微生物剤又は抗微生物活性を有する化学的に修飾された天然物質、例えばキトサン及びキトサン誘導体、ファルネソール、植物抽出物、例えば、クローブ油、ブルーサイプレス油（blue cypres oil）等との組み合わせを使用することもできる。

ヒトの毛髪に使用するために、染色組成物は、通常水性化粧品担体に含ませることができ。適当な水性化粧品担体は、例えば、クリーム、スプレー、エマルジョン、ゲル、パウダー及び界面活性剤含有発泡溶液、例えば、シャンプー、又はケラチン含有繊維に使用するのに適当な他の製剤を含む。このような使用形態は、Research Disclosure 42448(August 1999)に詳細に記載されている。必要ならば、例えば、US-3369970、特に1欄、70行～3欄55行に記載された無水担体中に染色組成物を含ませることも可能である。本発明に従う染色組成物は、着色櫛又は着色ブラシを使用するDE-A-3829870に記載の着色方法にのためにも優れて好適である。

【0169】

染色組成物のための更なる担体は、例えば、"Dermaotology, edited by Ch. Culnan, H. M. aibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 280-250、特に243頁1行～244頁12行に記載されている。

【0170】

本発明に従う着色組成物に使用することができるカチオン染料の適当な配合物は、例えば、WO95/01772、特に11頁29行～12頁7行、又は

WO01/66646、特に7頁1行～22頁及び好ましくは16頁20行～22頁に記載されており、又は、

DE-A-19713698、特に3頁51行～4頁29行及び4頁65行～5頁60行に記載されている直接染料、又は

WO97/20545、特に9頁1行～11頁4行、特に11頁6行～13頁19行に記載された直接染料及び酸化剤である。

【0171】

本発明に従う着色組成物に使用することができるカチオン染料と他の染料との好ましい配合物は、

EP998, 908、特に47頁3行～49頁26行、好ましくは51頁4行～52頁5行に記載された少なくとも1つのカチオン染料とピラゾロー[1, 5-a]-ピリミジン類との組み合わせ、又は

FR-2788432、特に53頁1行～63頁23行に記載されたカチオン染料の組み合わせ、特にFR-2788432、特に51～52頁におけるArianorsとカチオン染料との組み合わせ、又は特にベーシックブラウン17、ベーシックブラウン16、ベーシックレッド76及びベーシックレッド118の少なくとも1つ及び／又は少なくとも1つのベーシックイエロー57及び／又は少なくとも1つのベーシックブルー99との組み合わせ、又は

パーネントウエーブ固定溶液の形態にある直接染料及び／又は酸化染料及び酸化剤の組み合わせ、特に直接染料はDE-A-19713698、特に4頁65行～35頁59行に記載のものである、又は

EP850638、特に2頁3～12行及び30行～14頁及び28頁35行～30頁20行、好ましくは30頁25行～32頁30行に記載されたカチオン染料及び顕色剤化合物型の酸化染料及び酸化剤の組み合わせ、又は

US6190421、特に2欄20行～31行、7欄15行～8欄43行、好ましくは8欄55行～9欄56行に記載された、1つ以上の酸化染料前駆体及び場合により1つ以上のカプラを含有する組成物(A)と、場合により有機粉末賦形剤及び／又は鉱物粉末賦形剤に分散させた1つ以上の直接染料、好ましくはカチオン染料を含有する粉末形態の組成物(B)と、1つ以上の酸化剤を含有する組成物(C)とのその場での混合物の組み合わせを含む、ケラチン繊維を染色するためのすぐに使用できる組成物及び多区画用具、ここで好ましくは直接染料は5欄30行～7欄14行に記載されている、又は

US6228129、特に2欄16行～25欄55行に記載された、少なくとも1つの酸化塩基、少なくとも1つのカチオン直接染料及び2電子酸化還元酵素のための少なくとも1つのドナーの存在下における2電子酸化還元酵素型の少なくとも1つの酵素を含むす

ぐに使用できる組成物、及び26欄13～24行、特に26欄26行～27欄9行に記載の多区画染色用具、又は

WO99/20235、特に1頁25行～8頁5行及び30頁17行～34頁25行に記載された少なくとも1つの直接カチオン染料（ここでカチオン直接染料は8頁12行～25頁6行に記載されている）及び少なくとも1つのニトロ化ベンゼン染料の組成物を含むすぐに使用できる組成物、及び35頁21～27行、特に36頁1行～37頁に記載された多区画染色用具、又は

WO99/20234、特に26頁5行～32頁18行に記載された、少なくとも1つの直接カチオン染料及び少なくとも1つの自動酸化可能な酸化染料、特に、ベンゼン、インドール及びインドリン誘導体の組成物を含むすぐ使用することができる組成物又は多区画染色用具、又は 10

EP850636、特に18頁1行～22頁11行に記載された、少なくとも1つの直接染料及び少なくとも1つのメターアミノフェノール誘導体及び少なくとも1つの顕色剤化合物及び酸化剤の酸化染色組成物、又は

EP-A-850637、特に19頁24行～22頁57行に記載された少なくとも1つの直接染料及びパラフェニレンジアミン誘導体及びビスフェニルアルキレンジアミンの群から選ばれた少なくとも1つの顕色剤化合物、及びメタージフェノール類の群から選ばれた少なくとも1つのカプラー化合物及び酸化剤の酸化染色組成物、

EP998908、特に47頁25行～50頁29行に記載されたカチオン染料及び例えばピラゾロー（1，5-a）-ピリミジン誘導体、又は 20

独国特許出願19717224、特に3頁36行～9頁64行に記載された酸化染料前駆体（不飽和アルデヒド及びカプラー化合物）である。

【0172】

カチオン染料、特に式（1）、（2）又は（3）の化合物は、本発明に従う着色組成物中に全染色組成物を基準として好ましくは0.001%～5%、特に0.01%～1%の量で存在することができる。

【0173】

すぐに使用することができる染色製剤のpH値は通常2～11、好ましくは5～10である。

【0174】

水性担体の成分は、本発明に従う着色組成物中にその目的に慣用の量で使用され、例えば、乳化剤は全染色組成物の0.5～30重量%の濃度でそして増粘剤は0.1～25重量%の濃度で使用することができる。

【0175】

もし特に式（1）、（2）又は（3）の化合物の直接染料が酸化染料及び／又はその酸との付加塩と共に使用されるならば、それらは別々に又は一緒に貯蔵することができる。

【0176】

還元に対して安定ではない酸化染料及び直接染料を別々に貯蔵するのが好ましい。

【0177】

それらは液体乃至ペースト状製剤（水性又は非水性）中に又は乾燥粉末の形態で貯蔵することができる。 40

【0178】

染料及び助剤が液体製剤中に一緒に貯蔵される場合には、製剤は化合物の反応を減少させるために実質的に無水であるべきである。

【0179】

それらが別々に貯蔵される場合には、反応性成分は使用の直前にのみ互いに緊密に混合される。乾式貯蔵の場合には、通常使用の前に規定された量の熱水（50～80℃）を加えそして均質な混合物が調製される。

【0180】

毛髪に直接染料含有配合物を施す1つの好ましい方法は、例えば、WO97/2054 50

5、4頁19～27行に記載された多区画染色用具又は「キット」又はいかなる他の多区画パッケージングシステムでも使用することによる。

【0181】

本発明に従う着色組成物は、US6190421、1欄65行～3欄65行、特に10欄62行～12欄65行に記載された、酸化剤、少なくとも1つの直接染料、特に式(1)、(2)又は(3)の化合物及び少なくとも1つの酸化染料前駆体を含む、ケラチン繊維、特にヒトのケラチンの酸化染色のための適当なすぐ使用することができる組成物と組み合わせることができる。好ましくは、このようなすぐ使用することができる組成物は、一方では、染色に適当な媒体中に、特にパラフェニレンジアミン類及びビス(フェニル)アルキレンジアミン及びその酸付加塩から選ばれる少なくとも1つの顕色剤化合物、特にメターフェニレンジアミン類及びその酸付加塩から選ばれる少なくとも1つのカプラー及び少なくとも1つのカチオン直接染料、特に式(I)の化合物を含む組成物(A)、他方では、染色に適当な媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B)を別々に貯蔵し、そしてそれらを、使用時に混合物をケラチン繊維に塗布する前に、一緒に混合することを包含する予備段階を含む方法により、第1の好ましい実施態様に従って製造される。

【0182】

すぐ使用することができる染料組成物の製造のための第2の好ましい実施態様に従えば、この方法は、一方では、染色に適当な媒体中に、特にパラフェニレンジアミン類及びビス(フェニル)アルキレンジアミン及びその酸付加塩から選ばれる少なくとも1つの顕色剤化合物、特にメターフェニレンジアミン類及びその酸付加塩から選ばれる少なくとも1つのカプラー化合物を含む組成物(A)；他方、染色に適当な媒体中に少なくとも1つのカチオン直接染料、特に式(I)の化合物を含有する組成物(A')、及び最後に染色に適当な媒体中に少なくとも1つの上記した酸化剤を含有する組成物(B)を別々に貯蔵し、次いでそれらを、使用時に混合物をケラチン繊維に塗布する前に、混合することを包含する予備段階を含む。

【0183】

本発明に従う方法のこの第2の方法に従って使用される組成物(A')は場合により粉末形態にあることができ、この場合に、本発明に従うカチオン直接染料(1種又は複数種)それ自体は該組成物(A')のすべてを構成するか又は場合により有機及び／又は無機粉末賦形剤中に分散させられる。

【0184】

有機賦形剤が組成物A'中に存在する場合には、有機賦形剤は合成のものであるか又は植物起源であることができ、そして特に、架橋された合成ポリマー及び非架橋合成ポリマー、多糖類、例えばセルロース及び変性されたデンプンもしくは変性されていないデンプン、並びにそれらを含有する天然生成物、例えばおが屑及び植物ガム(グアーガム、キャロブ(carob)ゴム、キサントガン等)から選ばれる。

【0185】

無機賦形剤が組成物(A')中に存在する場合には、無機賦形剤は金属酸化物、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、カオリン、タルク、ケイ酸塩、雲母及びシリカを含有することができる。

【0186】

本発明に従う着色組成物における非常に好適な賦形剤はおが屑である。粉末状組成物(A')は、該組成物(A')の全重量に対して好ましくは約3重量%を超えない量で結合剤又はコーティング製品を含有することもできる。

【0187】

これらの結合剤は、好ましくは無機、合成、動物又は植物起源の油及び液体脂肪物質から選ばれる。

【0188】

組成物(A')は、場合により粉末形態の他の助剤、特に、すべての種類の界面活性剤

、ヘアコンディショナー、例えば、カチオンポリマー等を含むこともできる。

【0189】

本発明の他の主題は、例えば、US 6 2 2 8 1 2 9、特に26欄、13行～24行、あるいは、特に26欄、26行～27欄9行に記載された多区画染色用具又は「キット」又はすべての他の多区画パッケージングシステムである。第1区画が上記した組成物(A)を入れ、上記した組成物(A')が存在する場合には、場合により、第2区画が、上記した組成物(A')を入れ、そして第3区画が上記した酸化組成物(B)を入れる。これらの用具は所望の混合物を毛髪に施すことを可能とする手段、例えば、フランス特許FR-2 5 8 6 9 1 3に記載の用具を備えていることができる。この特許の開示は特に参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0190】

本発明に従う着色組成物に加えることができる酸化剤含有組成物は、酸化剤及び塩基を含む。

【0191】

更に、この組成物はこの酸化剤含有組成物のために慣用の助剤及び添加剤を含む。

【0192】

配合物は、例えば、溶液、特に増粘された水溶液又は水性アルコール溶液、クリーム、フォーム、ゲル、パウダー又はエマルジョンである。一般に、クリーム配合物、ゲル配合物、又はフォーム配合物、特にフォーム配合物が好ましい。

【0193】

しかし、安定性の問題又は溶解性の問題が生じるならば、例えば、DE 1 9 7 1 3 6 9 8、2頁26行～54行及び3頁51行～4頁25行及び4頁41行～5頁59行に記載の粉末配合物を使用するのが有利でありうる。

20

酸化剤(過酸化水素として計算)は、この組成物中に、酸化剤含有組成物の全重量を基準として0.5～12重量%、特に1～6重量%において存在する。

酸化剤含有組成物のpH値は通常約2～7、特に約3～6である。

【0194】

本発明に従う着色組成物に加えることができる酸化剤を含まない組成物は、顕色剤化合物及びカプラー化合物及還元剤、又は

30

顕色剤化合物及び/又は場合により還元剤、又は
カプラー化合物及び還元剤、
を含む。

【0195】

更に、酸化剤を含まない組成物は、例えば、独国特許出願1 9 9 5 9 4 7 9、3欄12行～16行に記載された直接染料を更に含むことができる。

【0196】

更に、酸化剤を含まない組成物は通常慣用の助剤及び添加剤を含む。好ましいものは、独国特許出願、3欄、17行～41行に記載されているそれらである。

【0197】

酸化剤を含まない組成物のpH値は通常約3～11、特に約5～10、最も特定のには約9～10である。

40

【0198】

pH値を調節するためには、例えば独国特許出願1 9 9 5 9 4 7 9、3欄46行～53行に記載の有機又は無機酸が適当である。

【0199】

本発明に従う着色組成物は、酸性染料を含む染毛剤組成物と組み合わせることもできる。酸性染料を含む染毛剤組成物は知られている。例えば、それらは、"Dermaotology, edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 280-250、特に、253頁及び254頁に記載されている。酸性染料を含む染毛剤組成物は、2～6、好ましくは2～5更に

50

好ましくは2.5～4.0のpHを有する。pHがあまりにも低ければ、得られる組成物は、或る場合には酸成分により毛髪、頭皮及び手の皮膚をあれさせることがある。pHがあまりにも高ければ、酸性染料に対する浸透促進効果は低下する。

【0200】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物は、毛髪の着色に使用される他の染料及び／又は助剤、例えば、

— 米国特許6248314、特に実施例1及び2に記載の酸性染料及びアルキレンカーボネート、又は

— 特許出願公開210023／1986及び特許出願公開101841／1995に記載の毛髪への良好な浸透性を有する浸透剤溶媒としてベンジルアルコールにより代表される種々の種類の有機溶媒を含む酸性染毛剤組成物、又は 10

— 例えば、特許出願公開87450／1998、255540／1997及び245348／1996に記載の染毛剤組成物の力が衰えるのを防止するための水溶性ポリマー等を有する酸性染毛剤組成物、又は

— 特許出願公開53970／1998及び特許公告23911／1973に記載の芳香族アルコール、低級アルキレンカーボネート等の水溶性ポリマーを有する酸性染毛剤組成物、

と組み合わせて容易に使用することもできる。

【0201】

好ましいケラチン繊維はヒトの毛髪である。 20

【0202】

染料又は染料前駆体は、毛髪のあらゆる着色、即ち、初回に毛髪を着色するとき、及びその後再着色するため又は毛髪の房又は一部の着色に適当である。

【0203】

染料又は染料前駆体は、例えば、手によるマッサージ、櫛、ブラシ、又はボトル又は櫛もしくはノズルと組み合わせたボトルにより毛髪に施される。

【0204】

一般に、染料又は染料前駆体は、更なる成分、例えば、助剤又は追加の染料又は染料前駆体との配合物において毛髪に施される。

【0205】

染色組成物を施した後、染色されたヘアを通例すすぐ。通例、すすぎは水で行われる。 30

【0206】

ヒトの毛髪を染色するための本発明の方法の適当な実施態様では、染色組成物はすすぎ落とされないが、商業的に入手可能なヘアシャンプーにより洗い落とされる。

一般に染色された毛髪はすすぎ及び／又は洗浄の後乾燥される。

【0207】

通常、布等へのカラーの移行が殆ど起こらないので、ドライヤー等により熱風で乾燥が行われる。

【0208】

ケラチン繊維を染色するための非常に好適な方法は、pHを最後のプロセス段階で2～6の範囲に調節するという条件下に、ケラチン繊維を少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物とアルカリ性条件下に接触させることを含む。 40

pHの調節は、例えばEP962218、特に3頁12～16行に記載の酸を加えることにより慣用の方法で達成される。

酸は例えば酒石酸又はクエン酸、クエン酸ゲル、場合により酸性染料を有する適当な緩衝液である。

【0209】

酸の好ましい技術的形態は、溶液、ゲル、クリーム、フォーム、コンディショナー、エマルジョン、シャンプー、より好ましくはシャンプー又はコンディショナーである。

【0210】

本発明に関して、「アルカリ性条件」という表現は、酸性条件が明白に記載されているプロセスのないすべてのプロセスを表す。

【0211】

本発明に従う着色の方法において、着色が更なる染料の存在下に行われるべきであるかないかは、得られるべきカラーシェイドに依存するであろう。

【0212】

本発明に関して、「更なる染料」という表現は、好ましくは、酸化染料、ジアゾ化合物、カップされたジアゾ化合物及び／又はカプラ化合物又は酸性染料、特に選ばれたカチオン、アニオン又は無荷電直接染料、特にWO95/01772、特に2頁7行～4頁1行、好ましくは4頁35行～8頁21行に記載された及びWO01/66646、特に1頁18行～3頁16行に記載されたカチオン染料の群から選ばれたカチオン染料又はWO95/01772、特に8頁34行～10頁22行に記載された少なくとも2つのカチオン染料の混合物を表す。

10

【0213】

ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するための本発明の方法は、ケラチン繊維を少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物と接触させた後、

次いで繊維を放置し、

次いで繊維をすすぐ、

ことを含む。

この染色方法は、例えば、WO01/66646、15頁32行～16頁2行に記載されている。

20

【0214】

通常、染色組成物は通常50g～100gの量で毛髪に施される。

【0215】

この組成物は、15℃～45℃で5～30分間、特に20～30℃で10～20分間繊維上に残される。

【0216】

ケラチン繊維を染色するための更なる好ましい方法は、ケラチン繊維を少なくとも1つの直接染料、塩基及び酸化剤と接触させることを含む。

【0217】

少なくとも1つの直接染料、特に少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物、塩基及び酸化剤を含む組成物は、例えばWO97/20545、3頁24行～11頁4行、特に4頁9～17行に記載されている。

30

【0218】

少なくとも1つの直接染料、特に少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物、塩基及び酸化剤を含む組成物は、少なくとも1つの直接染料及び塩基を混合し、次いで毛髪の染色の直前に酸化剤を加えることにより製造される。

【0219】

あるいは、酸化剤は、少なくとも1つの染料、例えば式(1)、(2)又は(3)の化合物及び塩基を含む組成物と同時に施すことができる。

40

【0220】

好ましくは、少なくとも1つの直接染料でケラチン繊維を染色するための方法は、例えば、WO97/20545、特に4頁19行～27行に記載された多区画染色用具又は「キット」を使用することを含む。

【0221】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物を酸化剤と組み合わせて使用することができる染色を教示するための適当な方法は、WO97/20545、11頁～13頁に記載されている。

【0222】

更なる好ましいものは、WO95/01772、特に10頁24行～11頁16行、特

50

に 11 頁 29 行～28 頁、又は

WO 01/66646、特に 1 頁 18 行～3 頁 16 行、好ましくは 16 頁 20 行～22 頁、又は

EP 970685、特に 50 頁 15～43 行、好ましくは 50 頁 46 行～51 頁 40 行、又は

DE-A-19713698、特に 5 頁 26 行～60 行、
に記載された方法に従って、特に更なるカチオン染料を有する式 (1)、(2) 又は (3) の化合物により、ケラチン繊維を染色する方法であり、又は

直接染料及び酸化剤で染色する方法は、WO 97/20545、特に 10 頁 10 行～11 頁 55 行、好ましくは 11 頁 6 行～13 頁 19 行に記載されている。

10

【0223】

更に好ましいのはケラチン繊維を染色するための方法であり、特に本発明に従う式 (1)、(2) 又は (3) の化合物と組み合わせることができる他の染料と式 (1)、(2) 又は (3) の化合物は、

WO 95/01772、特に 11 頁 1～15 行に記載の少なくとも 2 つのカチオン染料の混合物、又は

EP 998908、特に 50 頁 15～28 行に記載の少なくとも 1 つのカチオン染料とピラゾロー [1, 5-a] ピリミジン類との組み合わせ、又は

FR-2788432、特に 49 頁 28～52 頁、好ましくは 50 頁 16～28 行に記載のカチオン染料の組み合わせ、又は

20

パーマネントウエーブ固定溶液の形態にある直接染料及び／又は酸化染料及び酸化剤の組み合わせ、特に DE-A-19713698、特に 2 頁 12 行～23 行、特に 4 頁、65 行～5 頁 59 行に記載の直接染料との、又は

EP 850638、特に 29 頁 42 行～30 頁 20 行及び好ましくは 30 頁 25 行～32 頁 30 行に記載のカチオン染料及び顕色剤化合物型の酸化染料及び酸化剤の組み合わせ、又は

US 6, 190, 421、特に 8 欄 43～52 行、及び好ましくは 8 欄 55 行～9 欄 55 行に記載の、1 つ以上の酸化染料前駆体及び場合により 1 つ以上のカプラーを含有する組成物 (A) 及び場合により有機粉末賦形剤及び／又は鉱物粉末賦形剤に分散させた 1 つ以上の直接染料、好ましくはカチオン染料を含有する粉末形態の組成物 (B) 及び 1 つ以上の酸化剤を含有する組成物 (C) のその場の混合物の組み合わせ、又は

30

US 6, 228, 129、特に 25 欄 56 行～27 欄 9 行に記載された、少なくとも 1 つの酸化塩基、少なくとも 1 つのカチオン直接染料及び 2 電子酸化還元酵素型の酵素のための少なくとも 1 つのドナーの存在下の少なくとも 1 つの 2 電子酸化還元酵素型の酵素を含むすぐに使用することができる組成物、又は

WO 99/20235、34 頁 27 行～37 頁に記載の少なくとも 1 つの直接カチオン染料及び少なくとも 1 つのニトロ化ベンゼン染料の組成物を含むすぐに使用することができる組成物又は多区画染色用具、又は

WO 99/20234、特に 32 頁 20 行～35 頁に記載の少なくとも 1 つの直接カチオン染料及び少なくとも 1 つの自動酸化性酸化染料、特にベンゼン、インドール及びインドリン誘導体の組成物、EP 850636、特に 18 頁 1 行～22 頁 11 行に記載の少なくとも 1 つの直接染料及び少なくとも 1 つのメターアミノフェノール誘導体及び少なくとも 1 つの顕色剤化合物及び酸化剤の酸化染色組成物、又は EP-A-850637、特に 19 頁 24 行～22 頁 57 行に記載の、少なくとも 1 つの直接染料、及びパラフェニレンジアミン誘導体及びビスフェニルアルキレンジアミンの群から選ばれる少なくとも 1 つの顕色剤化合物、及びメタージフェノール類の群から選ばれる少なくとも 1 つのカプラー化合物及び酸化剤の酸化染色組成物、を含むすぐに使用することができる組成物又は多区画染色用具、

40

EP 998908、特に 47 頁 25 行～50 頁 29 行に記載の、カチオン染料及び例えばピラゾロー (1, 5-a) -ピリミジン誘導体、又は

50

FR-2788432、特に2頁16行～3頁16行及び5頁19行～14頁8に記載の、アリアノール (arianors) 及び／又は酸化染料、及び14頁23行及び以下に記載のカチオン染料との組み合わせ、又は

独国特許出願19717224、特に3頁36行～9頁64行に記載の、酸化染料前駆体（不飽和アルデヒド及びカプラ化合物）、

である。

【0224】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物によるケラチン繊維、特にヒトの毛髪の色する方法は、他の直接染料及び酸化染料と組み合わせることができる。

【0225】

本発明の好ましい実施態様では、直接染料及び酸化染料によりケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するための方法は、

a) ケラチン繊維を場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物を含有する酸化剤と接触させ、

b) 次いでケラチン繊維を、場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物を含有する酸化剤を含まない組成物と接触させるか、又は

a) ケラチン繊維を、場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物を含有する酸化剤を含まない組成物と接触させ、

b) 次いでケラチン繊維を、場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物を含有する酸化剤と接触させること、但し、プロセス段階a)又はb)の少なくとも1つにおいて式(1)、(2)又は(3)の化合物が存在するものとする、を含む。

【0226】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物による着色の方法は、

ケラチン繊維を少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物と接触させ、次いでケラチン繊維を酸化剤を含まない組成物と接触させる、ことを含む直接染料及び酸化染料によりケラチン繊維を染色するための方法と組み合わせることができる。

【0227】

このような方法は、例えば、DE19941450、特に5頁50行～58行及び8頁31行～46行に記載されている。

【0228】

酸化剤は、通常酸化剤含有組成物の形態で施される。

酸化剤を含まない組成物は、少なくとも1つのカプラー化合物、少なくとも1つの顕色剤化合物、塩基及び還元剤を含有する。

【0229】

通常、酸化剤含有組成物は毛髪に関して十分な量、通常30～200gで一様に施される。

【0230】

一般に、酸化剤含有組成物は、15～45℃で0～15分間、特に0～5分間繊維上に置いておかれる。

【0231】

次いで酸化剤を含まない組成物を毛髪に施す。

【0232】

一般に、直接染料及び酸化剤を含まない組成物は15～50℃で5～45分、特に10～25分間繊維上に置いておかれる。

酸化剤を含まない組成物のカプラ及び顕色剤化合物は同時に又は順次に施すことができる。同時に施すのが好ましい。

【0233】

本方法の1つの好ましい実施態様は、シャンプー及び又は弱酸、例えば、クエン酸又は

10

20

30

40

50

酒石酸で毛髪を洗浄することである。

【0234】

還元に対して安定な直接染料は酸化剤を含まない組成物と一緒に貯蔵することができ、そして組成物として施すことができる。

【0235】

還元に対して安定ではない直接染料の組成物を酸化剤を含まない組成物と共に染色プロセスの直前に調製することが有利である。

更に、直接染料及び酸化剤を含まない組成物は同時に又は順次に施すことができる。

【0236】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物と組み合わせて使用することができる直接染料及び酸化染料によるケラチン繊維の着色のための更なる方法は、

少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物及び場合により少なくとも1つのカプ
ラ化合物及び少なくとも1つの顕色剤化合物、及び場合により少なくとも1つの更なる直
接染料を含有する酸化剤を混合し、

次いでケラチン繊維を段階a)で調製した混合物と接触させることを含む。

【0237】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物と組み合わせて使用することができる直接染料及び酸化染料によるケラチン繊維の着色のための更なる適当な方法は、

少なくとも1つの自動酸化性化合物及び少なくとも1つの顕色剤化合物及び少なくとも
1つの式(1)、(2)又は(3)の化合物を混合し、そして
次にケラチン繊維を段階a)で調製した混合物と接触させることを含む。

【0238】

本発明は、式(1)、(2)又は(3)の染料、又は本発明に従う方法により製造される式(1)、(2)又は(3)のカチオン染料又は本発明に従う組成物、及び

任意の所望の順序において順次に又は同時に、

キャップされたジアゾニウム化合物 及び

水溶性カップリング成分、

をカップリングが最初に起こらない条件下に染色されるべき材料に施し、次いでこの材料
上に配置されたキャップされたジアゾニウム化合物をカップリング成分と反応させる、
方法にも関する。

【0239】

本発明に従う染色方法の第1段階は、染色されるべき材料に、任意の順序で順次に又は
同時に、キャップされたジアゾニウム化合物及び水溶性カップリング成分及び場合により
カチオン直接染料を施すことを含み、この施用は、カップリングが最初に起こらないよう
な条件下に行われる。これは、例えば、キャップされたジアゾニウム化合物又はカップリ
ング成分及び場合によりカチオン直接染料を含む溶液中に材料を浸漬し、次いで、所望に
よりすぎ及び中間乾燥の後、材料を第2成分の溶液に浸漬することにより行われる。し
かしながら、好ましくは、キャップされたジアゾニウム化合物及びカップリング成分及び
場合によりカチオン直接染料を1つの溶液中に一緒に存在させる。このような溶液は、噴
霧又は同様な手段により材料に施すこともでき、その際上層のみを染色することが望まれ
ないかぎり、浸透が十分であるように注意を払わなければならない。その第1段階におい
て、ジアゾニウム化合物及びカップリング成分はまだ互いに反応すべきではなく、そして
それは好ましくは8~12、好ましくは9~11のpH値を維持することにより達成される。

【0240】

第2段階において、ジアゾニウム化合物及びカップリング成分を次いで好ましくは5~
2、特に3~4の値にpHを下げることににより反応させる。pH値は酸又は適当な緩衝液
、特にクエン酸又はクエン酸ゲルの添加により慣用の方法で低下させる。所望ならば、カ
チオン直接染料は第2段階で使用することができる。いずれにせよ、本発明に従う方法の
段階1及び2の1つにおいてカチオン直接染料を使用することが必要である。

次いで染色された材料を、例えば水ですすぎ、次いで乾燥することにより慣用の方法で仕上げる。

【0241】

更に、本発明において、特に好ましいのは、ケラチン繊維を、アルカリ性条件下に、少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物及び場合により酸化剤と、及び場合により更なる染料の存在下に、及び場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物と接触させ、次いで場合により更なる染料及び場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物の存在下に、酸による処理によってpHを6~2の範囲に調節すること、但し、少なくとも、1つの段階d)又はe)において少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物が存在するものとする、
を含むケラチン繊維、特にヒトの毛髪をキャップされたジアゾ化合物で染色するための方法である。

10

キャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物及び場合により酸化剤を、任意の所望の順序で順次に又は同時に施すことができる。

しかしながら、好ましくは、キャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物を単一の組成物において同時に施す。

【0242】

通常、染色組成物は50~100gの量で毛髪に施される。

【0243】

本発明に関して、「アルカリ性条件」という表現は、8~10、好ましくは9~10、特に9.5~10の範囲のpHを表す。

20

【0244】

毛髪又は染料前駆体、キャップされたジアゾ化合物及び／又は水溶性カップリング成分、又は染料前駆体を含む着色組成物に、塩基、例えば炭酸ナトリウム、水酸化アンモニウム又は水酸化ナトリウムを加えると、普通にアルカリ性条件が達成される。

第2段階において、次いで好ましくは酸を加えることによりpHを6~2、特に3~4の値に下げることによってジアゾ化合物及びカプラー化合物を反応させる。

【0245】

酸は、例えば酒石酸又はクエン酸、クエン酸ゲル、場合により酸性染料を有する適当な緩衝液である。

30

【0246】

酸の好ましい技術的形態は、溶液、ゲル、クリーム、フォーム、コンディショナー、エマルジョン、シャンプー、更に好ましくはシャンプー又はコンディショナーである。

【0247】

第1段階で施されるアルカリ性着色組成物対第2段階で施される酸性着色組成物の量の割合は、好ましくは約1:3~3:1、特に約1:1である。

【0248】

この最初の第1アルカリ性染色組成物及び次に酸性染色組成物を各々15~45℃で5~60分、特に20~30℃で5~45分間繊維上に置いておく。

【0249】

キャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物でケラチン繊維を染色する方法の好ましい実施態様は、ケラチン繊維を1つ以上のキャップされたジアゾ化合物及び／又は1つ以上のカプラー化合物と接触させることを含む。

40

【0250】

アルカリ性条件下に、少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物及び少なくとも1つのカプラー化合物、及び場合により少なくとも式(I)の化合物及び場合により少なくとも1つの顕色剤化合物；及び酸化剤、及び場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物を混合し、

次いでケラチン繊維を段階a)で調製された混合物と接触させ、

次いで場合により更なる染料の存在下に酸による処理によってpHを6~2の範囲に調

50

節すること、

但し、少なくともプロセスの1つにおいて、式(1)、(2)又は(3)の化合物が存在するものとする、
を含む、キャップされたジアゾ化合物及び少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物によりケラチン繊維を着色するための本発明の方法は好ましい。

【0251】

アルカリ性条件下に、少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物及び少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物、塩基及び酸化剤を混合し、
次いでケラチン繊維を段階a)で調製された混合物と接触させ、

次いで場合により更なる染料の存在下に酸による処理によってpHを6～2の範囲に調節すること、 10

を含む、少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物によりケラチン繊維を染色する方法は更に好ましい。

【0252】

更に、アルカリ性条件下に、少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物及び少なくとも1つのカプラー化合物、及び場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物、及び場合により少なくとも1つの顕色剤化合物、及び場合により少なくとも1つの自動酸化性化合物を混合し、

次いでケラチン繊維を段階a)で調製された混合物と接触させ、

次いで場合により更なる染料の存在下に、酸及び場合により少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物による処理によってpHを6～2の範囲に調節すること、 20

但し、少なくともプロセスの1つにおいて、式(1)、(2)又は(3)の化合物が存在するものとする、
を含む、キャップされたジアゾ化合物によりケラチン繊維を着色するための方法は好ましい。

【0253】

本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物と組み合わせて使用することができるケラチン繊維の二段階直接染色のための更なる好ましい方法は、

ケラチン繊維を酸化剤又は酸化剤含有組成物と接触させ、

次いでケラチン繊維を少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物及び少なくともカプラー化合物及び式(1)、(2)又は(3)の化合物及び場合により酸化剤を含まない組成物と接触させ、 30

次いで、場合により更なる染料の存在下に酸による処理によってpHを6～2の範囲に調節すること、

又は、

ケラチン繊維を少なくとも1つのキャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物及び式(1)、(2)又は(3)の化合物及び場合により酸化剤を含まない組成物と接触させ、

次いで、ケラチン繊維を酸化剤又は酸化剤含有組成物と接触させ、

次いで、場合により更なる染料の存在下に酸による処理によってpHを5～2の範囲に調節すること、 40
を特徴とする。

【0254】

本発明は、本発明に従う式(1)、(2)又は(3)の化合物と組み合わせて使用することができる酸性染料によるケラチン繊維、特にヒトの毛髪の着色方法にも関する。

【0255】

この方法は、ケラチン繊維を酸性染料及び少なくとも式(1)、(2)又は(3)の化合物と接触させること含む。

【0256】

普通は、酸性染料を含む染色組成物を50～100gの量で毛髪に施す。

組成物におけるこれは15～45℃で1～30分間、特に20～30℃で0～15分間繊維上に置いておかれる。

【0257】

好ましくは、毛髪をすすぎ、次いでシャンプーで洗浄し、そして更に好ましくは、すすがないでシャンプーで洗浄する。

【0258】

ここで使用されるシャンプーは、通常のアニオン界面活性剤、例えばアルキルサルフェート又はポリオキシエチレンアルキルサルフェート5～20%を含むシャンプーを含む。

【0259】

更に、本発明は、最初に定義したカチオン反応性染料又は本発明に従う染料組成物でケラチン含有繊維を処理することを含む、ケラチン含有繊維をカチオン反応性染料で染色する方法に関する。 10

【0260】

ケラチン含有繊維を染色するための本発明に従う方法の好ましい実施態様は、着色有効量の式(1)、(2)又は(3)のカチオン反応性染料を含む、本発明の方法に従って調製された染色溶液でケラチン含有繊維を処理することを含む。

【0261】

最初に定義されたカチオン反応性染料は、好ましくは、全染料を基準として0.001%～5%、特に0.01%～1%の着色有効量で本発明に従う染色組成物中に存在する。

【0262】

ケラチン含有繊維は通常20～25℃で約30分間染色溶液により処理される。 20

【0263】

本発明の更なる好ましい実施態様は、

- a) 酸性又はアルカリ性パーネントウエーブ溶液で毛髪を処理し、次いで
- b) 式(1)、(2)又は(3)のカチオン反応性染料を含む、本発明の方法に従って調製された染色溶液で毛髪を処理することを含む、毛髪を染色する方法に関する。

【0264】

通常、ケラチン含有繊維は、20～25℃で約3～10分、好ましくは4～6分間パーネントウエーブ溶液で処理される。

【0265】

一般に、染色溶液及び／又はパーネントウエーブ溶液による処理の後毛髪をすすぐことが適切である。 30

【0266】

本発明は、ケラチン繊維、羊毛、革、絹、セルロース又はポリアミドを染色するため、特に毛髪を染色するための、最初に定義されたカチオン反応性染料又は本発明に従う染色組成物の使用にも関する。

【0267】

ケラチン含有繊維を染色するための本発明に従う方法の好ましい実施態様は、着色有効量のカチオン反応性染料を含む、本発明の方法に従って調製された染色溶液でケラチン含有繊維を処理することを含む。 40

【0268】

カチオン反応性染料は、好ましくは、全染料を基準として0.001%～5%、特に0.01%～1%の着色有効量で本発明に従う染色組成物中に存在する。

【0269】

ケラチン含有繊維は通常20～25℃で約30分間染色溶液により処理される。

【0270】

本発明の更なる好ましい実施態様は、

- a) 酸性又はアルカリ性パーネントウエーブ溶液で毛髪を処理し、次いで
 - b) カチオン反応性染料を含む、本発明の方法に従って調製された染色溶液で毛髪を処理することを含む、毛髪を染色する方法に関する。
- 50

【0271】

通常、ケラチン含有繊維は、20～25℃で約3～10分、好ましくは4～6分間パーネントウエーブ溶液で処理される。

【0272】

本発明の好ましい実施態様は、

- a) チオール誘導体を含む酸性又はアルカリ性パーネントウエーブ溶液及び
 - b) カチオンジクロロトリアジン反応性染料又はカチオンモノフルオロモノクロロピリミジン反応性染料を含む染色溶液、
- の混合物で毛髪を処理することを含む、毛髪を染色する方法に関する。

【0273】

本発明に従う染料は鮮やかなシェイド (brilliant shades) により区別される。それらは、有機材料、例えば、ケラチン、羊毛、革、絹、セルロース又はポリアミド、特に、ケラチン含有繊維、綿又はナイロン、好ましくはヒトの毛髪を染色するのに適当である。得られる染色物はそれらのシェイドの濃さ及び良好な洗浄堅牢性、例えば光、シャンプー洗浄及び摩擦 (rubbing) に対する堅牢性により区別される。本発明に従う染料の安定性及び貯蔵安定性は優秀である。したがって、それらは酸化及び還元条件下の染色に特に適当である。本発明に従う新規な染料の利点は、還元剤、例えば亜硫酸ナトリウム及びアスコルビン酸に対するそれらの安定性である。ゆえに、貴方は1つのエマルジョンにおいてそれらを酸化染料と組み合わせることができる。

【実施例】

【0274】

下記の実施例は、着色の方法を説明するのに役立つが、着色の方法を実施例に限定するものではない。特記しない限り、部及び百分率は重量に関する。特定された染料の量は着色されるべき材料に関係する。

【0275】

実施例 G (応用)

下記の表にしたがうヒトの毛髪を着色するための組成物 A、B、C、D、E、F 及び G

【0276】

10

20

【表 2】

組成物	A	B	C	D1-D20**	E6-E20****	F*	G4-G13***
セチルステアリルアルコール	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00		11.00
オレス-5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0
オレイン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5
ステアリン酸モノエタノールアミド	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5
ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5
ラウリル硫酸ナトリウム	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7		1.7
1,2-プロパンジオール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0
塩化アンモニウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
EDTA 四ナトリウム塩	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2
香料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4
コルギタンパク質加水分解物	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2
シリカ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
2,5-ジアミノトルエン硫酸塩			0.7		0.7		
4-アミノ-2-ヒドロキシトルエン			0.5		0.5		
2,5,6-トリアミノ-4-ヒドロキシ ピリジン硫酸塩			0.2		0.2		
亜硫酸ナトリウム			1.0		1.0		
アスコルビン酸			0.5		0.5		
実施例 15a のトリアゼン (triazene)	9.33						
実施例 15 のカップラ		12.03					
直接染料 **				0.4			
直接染料 ***							0.4
直接染料 ****					0.4		
ブラックカー No. 401						0.1	
パープルカー 401						0.05	
オレンジカー No. 205						0.1	
ベンジルアルコール						2.0	
エチレンカーボネート						10	

10

20

30

40

プロピレンカーボネート						15	
イタノール						10	
乳酸						3.5	
炭酸ナトリウム溶液						of pH 2.9	
ヒドロキシエチルセルロース						1.5	
アモニア (25 %)	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2		9.2
組成物: pH	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8		9.8
水	100 と する量	100 と する量	100 と する量	100 と する量	100 と する量	100 と する量	100 と する量

*F:US 6 248 314 から知られている染料混合物

10

【0277】

* * D 1 ~ D 1 0 は下記の染料を含む：

D 1 において、直接染料* * はベーシックイエロー 8 7 であり、

D 2 において、直接染料* * はベーシックオレンジ 3 1 であり、

D 3 において、直接染料* * は又はベーシックレッド 5 1 であり、

20

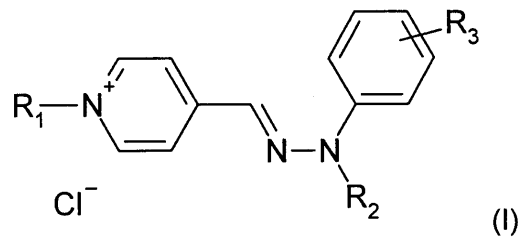
D 4 において、直接染料* * は WO 0 1 / 6 6 6 4 6 に記載の実施例 4 のカチオン染料であり、

D 5 において、直接染料* * は WO 0 2 / 3 1 0 5 6 に記載の実施例 6 のカチオン染料、式 1 0 6 の化合物であり、

D 6 において、直接染料* * は下記式 (I)

【0278】

【化 1 8】



30

【0279】

(式中、

R₁ はメチルであり、R₂ はベンジルであり、R₃ は水素である)

を有しており、

D 7 において、直接染料* * は式 (I)

40

(式中、

R₁ はベンジルであり、R₂ はベンジルであり、R₃ は水素である)

の化合物であり、

D 8 において、直接染料* * は式 (I)

(式中、

R₁ はベンジルであり、R₂ はメチルであり、R₃ は水素である)

の化合物であり、

D 1 0 において、直接染料* * は EP - A - 7 1 4 9 5 4 に記載の式 (3) のカチオン染料である。

【0280】

50

* * D 1 1 ~ D 2 0 及び * * * G 4 ~ G 1 3 は下記の直接染料を含む：

- D 1 1 における直接染料 * * 及び G 4 における直接染料 * * * は X⁻ が酢酸である式 (4) の化合物であり、
 D 1 2 における直接染料 * * 及び G 5 における直接染料 * * * は X⁻ がギ酸である式 (5) の化合物であり、
 D 1 3 における直接染料 * * 及び G 6 における直接染料 * * * は X⁻ が酢酸である式 (6) の化合物であり、
 D 1 4 における直接染料 * * 及び G 7 における直接染料 * * * は X⁻ が酢酸である式 (7) の化合物であり、
 D 1 5 における直接染料 * * 及び G 8 における直接染料 * * * は X⁻ が酢酸である式 (8) の化合物であり、
 D 1 6 における直接染料 * * 及び G 9 における直接染料 * * * は X⁻ が酢酸である式 (9) の化合物であり、
 D 1 7 における直接染料 * * 及び G 1 0 における直接染料 * * * は X⁻ がコハク酸である式 (10) の化合物であり、
 D 1 8 における直接染料 * * 及び G 1 1 における直接染料 * * * は X⁻ が乳酸である式 (11) の化合物であり、
 D 1 9 における直接染料 * * 及び G 1 2 における直接染料 * * * は X⁻ がアクリル酸である式 (12) の化合物であり、
 D 2 0 における直接染料 * * 及び G 1 3 における直接染料 * * * は X⁻ が酢酸である式 (13) の化合物である。 10 20

【0281】

* * * * E 6 ~ E 2 0 :

- E 6 における直接染料 * * * * は D 6 の直接染料 * * と同じであり、
 E 7 における直接染料 * * * * は D 7 の直接染料 * * と同じであり、
 E 8 における直接染料 * * * * は D 8 の直接染料 * * と同じであり、
 E 9 は直接染料としてベシクイエロー 87 を含み、
 E 1 0 における直接染料 * * * * は D 1 0 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 1 における直接染料 * * * * は D 1 1 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 2 における直接染料 * * * * は D 1 2 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 3 における直接染料 * * * * は D 1 3 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 4 における直接染料 * * * * は D 1 4 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 5 における直接染料 * * * * は D 1 5 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 6 における直接染料 * * * * は D 1 6 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 7 における直接染料 * * * * は D 1 7 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 8 における直接染料 * * * * は D 1 8 の直接染料 * * と同じであり、
 E 1 9 における直接染料 * * * * は D 1 9 の直接染料 * * と同じであり、
 E 2 0 における直接染料 * * * * は D 2 0 の直接染料 * * と同じである。 30

【0282】

実施例 G / 3

ミドルブロンド (middle blond) の損傷されていないヒトの毛髪のスランド (strand) を、

3 a) 6 % 過酸化水素溶液 20 g 及び組成物 A、B、C 及び G 5 の各々 5 g からなる組成物の混合物により、及びその替わりに

3 b) 最初に 6 % 過酸化水素溶液 20 g により、次いで組成物 A 5 g、組成物 B 5 g、組成物 C 5 g 及び組成物 G 6、5 g により、又は

3 c) 最初に組成物 A 5 g、組成物 B 5 g、組成物 C 5 g 及び組成物 G 1 3、5 g により、次いで 6 % 過酸化水素溶液 20 g により、着色する。

【0283】

40

50

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。次いで 2%濃度の水性クエン酸ゲル 10 g をストランドに施す。5 分間接触の後、ストランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く赤の着色が得られる。

【0284】

実施例 G / 4

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドを、

4 a) 組成物 A、B 及び G 10 の各々 5 g からなる組成物により着色し、そして

4 b) 別法として、着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。次いで、2%濃度の水溶性クエン酸ゲル 10 g をストランドに施す。5 分間接触の後、ストランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く赤の着色が得られる。

【0285】

実施例 (4 a / G 9) は、G 10 が G 9 により置き換えられているとの条件下に実施例 4 a と同じである。

実施例 (4 a / G 13) は、G 10 が G 13 により置き換えられているとの条件下に実施例 4 a と同じである。

【0286】

実施例 G / 5

ミドルブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドを、

5 a) 6%過酸化水素溶液 15 g 及び組成物 A、B 及び G 6 の各々 5 g からなる組成物の混合物により、及びその替わりに

5 b) 最初に 6%過酸化水素溶液 15 g により、次いで組成物 A 5 g、組成物 B 5 g 及び組成物 G 6、5 g により、又は

5 c) 最初に組成物 A 5 g、組成物 B 5 g 及び組成物 G 6、5 g により、次いで 6%過酸化水素溶液 15 g により、着色する。

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。次いで 2%濃度の水性クエン酸ゲル 10 g をストランドに施す。5 分間接触の後、ストランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く赤の着色が得られる。

【0287】

実施例 (5 a / G 5) は、G 6 が G 5 により置き換えられているとの条件下に実施例 5 a と同じである。

実施例 (5 a / G 10) は、G 6 が G 10 により置き換えられているとの条件下に実施例 5 a と同じである。

実施例 (5 b / G 9) は、G 6 が G 9 により置き換えられているとの条件下に実施例 5 b と同じである。

実施例 (5 b / G 13) は、G 6 が G 13 により置き換えられているとの条件下に実施例 5 b と同じである。

実施例 (5 c / G 5) は、G 6 が G 5 により置き換えられているとの条件下に実施例 5 c と同じである。

実施例 (5 c / G 13) は、G 6 が G 13 により置き換えられているとの条件下に実施例 5 c と同じである。

【0288】

実施例 G / 6

ミドルブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドを、

6 a) 6%過酸化水素溶液 15 g 及び組成物 A、B 及び G 6 の各々 5 g からなる組成物の混合物により、及びその替わりに

6 b) 最初に 6%過酸化水素溶液 15 g により、次いで組成物 A 5 g、組成物 B 5 g 及び

組成物 G 6、5 g により、又は

6 c) 最初に組成物 A 5 g、組成物 B 5 g 及び組成物 G 6、5 g により、次いで 6 % 過酸化水素溶液 15 g により、着色する。

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。次いで 2 % 濃度の水性クエン酸ゲル 10 g をストランドに施す。5 分間接触の後、ストランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く赤の着色が得られる。

実施例 (6 a / G 5) は、G 6 が G 5 により置き換えられているとの条件下に実施例 6 a と同じである。

実施例 (6 a / G 13) は、G 6 が G 13 により置き換えられているとの条件下に実施例 6 a と同じである。

実施例 (6 b / G 9) は、G 6 が G 9 により置き換えられているとの条件下に実施例 6 b と同じである。

実施例 (6 b / G 10) は、G 6 が G 10 により置き換えられているとの条件下に実施例 6 b と同じである。

実施例 (6 c / G 5) は、G 6 が G 5 により置き換えられているとの条件下に実施例 6 c と同じである。

実施例 (6 c / G 13) は、G 6 が G 13 により置き換えられているとの条件下に実施例 6 c と同じである。

【0289】

実施例 G / 9

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドを、

9 a) 6 % 過酸化水素溶液 10 g 及び組成物 C 及び G 6 の各々 5 g からなる組成物の混合物により、及びその替りに、

9 b) 6 % 過酸化水素溶液 10 g 及び組成物 C 5 g 及び G 6、5 g により、着色する。

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。次いで 2 % 濃度の水性クエン酸ゲル 10 g をストランドに施す。5 分間接触の後、ストランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く青みがかった赤の着色が得られる。

【0290】

実施例 (9 a / G 5) は、G 6 が G 5 により置き換えられているとの条件下に実施例 9 a と同じである。

実施例 (9 a / G 13) は、G 6 が G 3 により置き換えられているとの条件下に実施例 9 a と同じである。

実施例 (9 b / G 9) は、G 6 が G 9 により置き換えられているとの条件下に実施例 9 b と同じである。

実施例 (9 b / G 10) は、G 6 が G 10 により置き換えられているとの条件下に実施例 9 b と同じである。

【0291】

実施例 G / 10

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドを、

10 a) 6 % 過酸化水素溶液 10 g 及び組成物 D 1 及び E 11 の各々 5 g からなる組成物の混合物により、及びその替りに、

10 b) 最初に 6 % 過酸化水素溶液 10 g により、次いで組成物 D 1、5 g 及び組成物 E 11、5 g により、又は

10 c) 最初に組成物 D 1、5 g 及び組成物 E 11、5 g により、次いで 6 % 過酸化水素溶液 10 g により、着色する。

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。次いで 2%濃度の水性クエン酸ゲル 10 g をストランドに施す。5 分間接触の後、ストランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く青みがかった赤の着色が得られる。

【0292】

実施例 (10a/D2) は、D1 が D2 により置き換えられているとの条件下に実施例 10a と同じである。

実施例 (10a/D3) は、D1 が D3 により置き換えられているとの条件下に実施例 10a と同じである。

実施例 (10a/D4) は、D1 が D4 により置き換えられているとの条件下に実施例 10a と同じである。 10

実施例 (10a/D5) は、D1 が D5 により置き換えられているとの条件下に実施例 10a と同じである。

【0293】

実施例 (10b/D2) は、D1 が D2 により置き換えられているとの条件下に実施例 10b と同じである。

実施例 (10b/D3) は、D1 が D3 により置き換えられているとの条件下に実施例 10b と同じである。

実施例 (10b/D4) は、D1 が D4 により置き換えられているとの条件下に実施例 10b と同じである。 20

実施例 (10b/D5) は、D1 が D5 により置き換えられているとの条件下に実施例 10b と同じである。

【0294】

実施例 (10c/D2) は、D1 が D2 により置き換えられているとの条件下に実施例 10c と同じである。

実施例 (10c/D3) は、D1 が D3 により置き換えられているとの条件下に実施例 10c と同じである。

実施例 (10c/D4) は、D1 が D4 により置き換えられているとの条件下に実施例 10c と同じである。

実施例 (10c/D5) は、D1 が D5 により置き換えられているとの条件下に実施例 10c と同じである。 30

【0295】

実施例 (10d/E12) は、E11 が E12 により置き換えられているとの条件下に実施例 10a と同じである。

実施例 (10d/E19) は、E11 が E10 により置き換えられているとの条件下に実施例 10a と同じである。

実施例 (10d/E16) は、E11 が E7 により置き換えられているとの条件下に実施例 10a と同じである。

【0296】

実施例 (10e/E15) は、E11 が E12 により置き換えられているとの条件下に実施例 10b と同じである。 40

実施例 (10e/E12) は、E11 が E10 により置き換えられているとの条件下に実施例 10b と同じである。

実施例 (10e/E16) は、E11 が E7 により置き換えられているとの条件下に実施例 10b と同じである。

【0297】

実施例 (10f/E12) は、E11 が E12 により置き換えられているとの条件下に実施例 10c と同じである。

実施例 (10f/E10) は、E11 が E10 により置き換えられているとの条件下に実施例 10c と同じである。 50

実施例 (10f / E16) は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例10cと同じである。

【0298】

実施例 G / 11

ブラウンの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを、

11a) 6%過酸化水素溶液10g及び組成物C及びE11の各々5gからなる組成物の混合物により、及びその替りに、

11b) 最初に6%過酸化水素溶液10gにより、次いで組成物C5g及び組成物E11、5gにより、又は

11c) 最初に組成物C5g及び組成物E11、5gにより、次いで6%過酸化水素溶液10gにより、
着色する。 10

着色混合物を約22℃で30分間毛髪に作用させる。次いで2%濃度の水性クエン酸ゲル10gをスランドに施す。5分間接触の後、スランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く青みがかった赤の着色が得られる。

【0299】

実施例 (11a / E12) は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例11aと同じである。

実施例 (11a / E19) は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例11aと同じである。 20

実施例 (11a / E16) は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例11aと同じである。

【0300】

実施例 (11b / E15) は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例11bと同じである。

実施例 (11b / E19) は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例11bと同じである。

実施例 (11b / E12) は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例11bと同じである。 30

【0301】

実施例 (11c / E12) は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例11cと同じである。

実施例 (11c / E19) は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例11cと同じである。

実施例 (11c / E15) は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例11cと同じである。

【0302】

実施例 G / 12

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを、 40

12a) 6%過酸化水素溶液5g及び組成物G6、5gの混合物により、及びその替りに、

12b) 最初に6%過酸化水素溶液5gにより、次いで組成物G6、5gにより、又は

12c) 最初に組成物G6、5gにより、次いで6%過酸化水素溶液5gにより、
着色する。

着色混合物を約22℃で30分間毛髪に作用させる。30分間接触の後、洗い落とすことなく、染料混合物F、10gを毛髪に施す。次いで毛髪を完全に櫛でとかし、そうするとそのpHは約3になる。次いで15分間の接触時間の後、毛髪を水で完全にすすぎそして乾燥する。

【0303】

実施例 (12a / G5) は、G6 が G5 により置き換えられているとの条件下に実施例 12a と同じである。

実施例 (12a / G13) は、G6 が G13 により置き換えられているとの条件下に実施例 12a と同じである。

【0304】

実施例 G / 13

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを組成物 G6、10g により着色する。

着色混合物を約 22℃ で 30 分間毛髪に作用させる。30 分間接触の後、洗い落とすことなく、染料混合物 F、10g を毛髪に施す。次いで毛髪を完全に櫛でとかし、そうするとその pH は約 3 になる。次いで 15 分間の接触時間の後、毛髪を水で完全にすすぎそして乾燥する。 10

【0305】

実施例 (13 / G5) は、G6 が G5 により置き換えられているとの条件下に実施例 G / 13 と同じである。

実施例 (13 / G9) は、G6 が G9 により置き換えられているとの条件下に実施例 G / 13 と同じである。

【0306】

実施例 G / 15

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを組成物 G6、10g により着色する。 20

着色混合物を約 22℃ で 30 分間毛髪に作用させる。接触の後、スランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く赤の着色が得られる。

【0307】

実施例 (15 / G5) は、G6 が G5 により置き換えられているとの条件下に実施例 15 と同じである。

実施例 (15 / G9) は、G6 が G9 により置き換えられているとの条件下に実施例 15 と同じである。

【0308】

実施例 G / 16

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを、

16a) 6% 過酸化水素溶液 5g 及び組成物 G6、5g の混合物により、及びその替りに、

16b) 最初に 6% 過酸化水素溶液 5g により、次いで組成物 G6、5g により、又は

16c) 最初に組成物 G6、5g により、次いで 6% 過酸化水素溶液 5g により、着色する。

着色混合物を約 22℃ で 30 分間毛髪に作用させる。次いで 2% 濃度の水性クエン酸ゲル 10g をスランドに施す。15 分間接触の後、スランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く赤の着色が得られる。 40

【0309】

実施例 (16a / G5) は、G6 が G5 により置き換えられているとの条件下に実施例 16a と同じである。

実施例 (16a / G9) は、G6 が G9 により置き換えられているとの条件下に実施例 16a と同じである。

【0310】

実施例 (16b / G10) は、G6 が G10 により置き換えられているとの条件下に実施例 16b と同じである。

実施例 (16b / G13) は、G6 が G13 により置き換えられているとの条件下に実 50

施例 16b と同じである。

【0311】

実施例 (16c / G13) は、G6 が G13 により置き換えられているとの条件下に実施例 16c と同じである。

実施例 (16c / G5) は、G6 が G5 により置き換えられているとの条件下に実施例 16c と同じである。

【0312】

実施例 G / 22

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを組成物 G6、10g により着色する。次いでクエン酸を加えることにより pH5~8 の範囲に pH を調節する。

着色混合物を約 22℃ で 30 分間毛髪に作用させる。接触の後、スランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く赤の着色が得られる。

【0313】

実施例 (22 / G5) は、G6 が G5 により置き換えられているとの条件下に実施例 G / 22 と同じである。

実施例 (22 / G13) は、G6 が G13 により置き換えられているとの条件下に実施例 G / 22 と同じである。

【0314】

実施例 G / 23

ブラウンの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを、

11a) 6% 過酸化水素溶液 15g と組成物 C、D1 及び E11 の各々 5g からなる組成物との混合物により、及びその替りに、

11b) 最初に 6% 過酸化水素溶液 10g により、次いで組成物 C、D1 及び E11 の各々 5g により、又は

11c) 最初に組成物 C、D1 及び E11 の各々 5g により、次いで 6% 過酸化水素溶液 10g により、着色する。

着色混合物を約 22℃ で 30 分間毛髪に作用させる。次いで 2% 濃度の水性クエン酸ゲル 10g をスランドに施す。5 分間接触の後、スランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く青みがかった赤の着色が得られる。

【0315】

実施例 (23a / D2) は、D1 が D2 により置き換えられているとの条件下に実施例 23a と同じである。

実施例 (23a / D3) は、D1 が D3 により置き換えられているとの条件下に実施例 23a と同じである。

実施例 (23a / D4) は、D1 が D4 により置き換えられているとの条件下に実施例 23a と同じである。

実施例 (23a / D5) は、D1 が D5 により置き換えられているとの条件下に実施例 23a と同じである。

【0316】

実施例 (23b / D2) は、D1 が D2 により置き換えられているとの条件下に実施例 23b と同じである。

実施例 (23b / D3) は、D1 が D3 により置き換えられているとの条件下に実施例 23b と同じである。

実施例 (23b / D4) は、D1 が D4 により置き換えられているとの条件下に実施例 23b と同じである。

実施例 (23b / D5) は、D1 が D5 により置き換えられているとの条件下に実施例 23b と同じである。

10

20

30

40

50

【0317】

実施例(23c/D2)は、D1がD2により置き換えられているとの条件下に実施例23cと同じである。

実施例(23c/D3)は、D1がD3により置き換えられているとの条件下に実施例23cと同じである。

実施例(23c/D4)は、D1がD4により置き換えられているとの条件下に実施例23cと同じである。

実施例(23c/D5)は、D1がD5により置き換えられているとの条件下に実施例23cと同じである。

【0318】

実施例(23a/E12)は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例23aと同じである。

実施例(23a/E16)は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例23aと同じである。

実施例(23a/E15)は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例23aと同じである。

【0319】

実施例(23b/E12)は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例23bと同じである。

実施例(23b/E19)は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例23bと同じである。

実施例(23b/E15)は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例23bと同じである。

【0320】

実施例(23c/E16)は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例23cと同じである。

実施例(23c/E12)は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例23cと同じである。

実施例(23c/E19)は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例23cと同じである。

【0321】

実施例(23a/D2/E712)は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例23a/D2と同じである。

実施例(23a/D3/E15)は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例23a/D3と同じである。

実施例(23a/D4/E9)は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例23a/D4と同じである。

【0322】

実施例(23b/D2/E19)は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例23b/D2と同じである。

実施例(23b/D3/E12)は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例23b/D3と同じである。

実施例(23b/D4/E16)は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例23b/D4と同じである。

【0323】

実施例(23c/D2/E12)は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例23c/D2と同じである。

実施例(23c/D3/E15)は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例23c/D3と同じである。

実施例(23c/D4/E19)は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例23c/D4と同じである。

10

20

30

40

50

下に実施例 2 3 c / D 4 と同じである。

【0 3 2 4】

実施例 G / 2 4

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを、

2 4 a) 6 % 過酸化水素溶液 5 g と組成物 E 1 1、5 g からなる組成物との混合物により、及びその替りに、

2 4 b) 最初に 6 % 過酸化水素溶液 5 g により、次いで組成物 1 1、5 g により、又は

2 5 c) 最初に組成物 E 1 1、5 g により、次いで 6 % 過酸化水素溶液 5 g により、着色する。

着色混合物を約 2 2 °C で 3 0 分間毛髪に作用させる。次いで 2 % 濃度の水性クエン酸ゲル 1 0 g をスランドに施す。5 分間接触の後、スランドを完全にすすぎ、シャンプー洗浄し、次いで乾燥する。洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く青みがかかった赤の着色が得られる。 10

【0 3 2 5】

実施例 (2 4 a / E 1 2) は、E 1 1 が E 1 2 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 4 a と同じである。

実施例 (2 4 b / E 1 9) は、E 1 1 が E 1 0 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 4 a と同じである。

実施例 (2 4 c / E 1 5) は、E 1 1 が E 7 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 4 a と同じである。 20

【0 3 2 6】

実施例 (2 4 b / E 1 6) は、E 1 1 が E 1 0 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 4 b と同じである。

実施例 (2 4 b / E 1 5) は、E 1 1 が E 7 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 4 b と同じである。

実施例 (2 4 b / E 1 2) は、E 1 1 が E 1 2 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 4 b と同じである。

【0 3 2 7】

実施例 (2 5 c / E 1 6) は、E 1 1 が E 1 0 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 5 c と同じである。 30

実施例 (2 5 c / E 1 9) は、E 1 1 が E 7 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 5 c と同じである。

実施例 (2 5 c / E 1 2) は、E 1 1 が E 1 2 により置き換えられているとの条件下に実施例 2 5 c と同じである。

【0 3 2 8】

実施例 G / 2 5

ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドを 2 5 a) 下記の表に従う組成物 5 g により着色する。

【0 3 2 9】

【表 3】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香料	0.1 g
X ⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5 とする量
水	100 とする量

10

【0330】

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、次いで乾燥する。

洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く着色が得られる。

【0331】

20

実施例 (25a / G5) は、式 (6) の直接染料が X⁻がギ酸イオンである式 (5) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 25a と同じである。

実施例 (25a / G9) は、式 (6) の直接染料が X⁻が酢酸イオンである式 (9) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 25a と同じである。

実施例 (25a / G13) は、式 (6) の直接染料が X⁻が酢酸イオンである式 (13) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 25a と同じである。

【0332】

実施例 G / 26

26a)

下表に従う組成物 A 2 g、

30

【0333】

【表 4】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (Duponol C)	1.0 g
分散ケイ酸 (Aerosil 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタケイ酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g

40

50

【0334】

及び下表に従う組成物 B 3.6 g

【0335】

【表5】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

10

【0336】

を混合して均質な混合物とする。この均質な混合物を、ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに約 22℃で 30 分間作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、シャンプー洗浄する。

【0337】

次いで毛髪を下表に従う組成物 5 g で着色する。

【0338】

【表6】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香料	0.1 g
X ⁻ が酢酸イオンである式(6)の直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5 とする量
水	100 とする量

20

30

【0339】

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、次いで乾燥する。

洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く着色が得られる。

【0340】

実施例(26a/G5)は、X⁻が塩化物イオンである式(6)の直接染料が、X⁻がギ酸イオンである式(5)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 26a と同じである。

40

実施例(26a/G9)は、X⁻が塩化物イオンである式(6)の直接染料が、X⁻が酢酸イオンである式(9)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 26a と同じである。

実施例(26a/G10)は、X⁻が塩化物イオンである式(6)の直接染料が、X⁻がギ酸イオンである式(10)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 26a と同じである。

【0341】

実施例 G/27

27a)

50

下表に従う組成物 A 2 g、

【0342】

【表7】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (Duponol C)	1.0 g
分散ケイ酸 (Aerosil 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタケイ酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g
X ⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	10 g

10

20

【0343】

及び下表に従う組成物 B 4 g

【0344】

【表8】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

30

【0345】

を混合して均質な混合物とする。この均質な混合物を、ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに約 22℃で 30 分間作用させる。接触の後、ストランドをリンスし、シャンプー洗浄しそして乾燥する。

実施例 (27a/G5) は、X⁻ が塩化物イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻ がギ酸イオンである式 (5) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 27a と同じである。

40

実施例 (27a/G13) は、X⁻ が塩化物イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻ が酢酸イオンである式 (13) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 27a と同じである。

実施例 (27a/G9) は、X⁻ が塩化物イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 27a と同じである。

【0346】

実施例 G/28

28a)

下表に従う組成物 A 2 g、

50

【0347】

【表9】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (Duponol C)	1.0 g
分散ケイ酸 (Aerosil 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタケイ酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g
X が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	10 g

10

20

【0348】

及び下表に従う組成物 B 4 g

【0349】

【表10】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

30

【0350】

を混合して均質な混合物とする。この均質な混合物を、ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のスランドに約 22 °C で 30 分間作用させる。接触の後、スランドをすすぎそしてシャンプー洗浄する。

次いで毛髪を下表に従う組成物 5 g で着色する。

【0351】

【表 1 1】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香料	0.1 g
X ⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5 とする量
水	100 とする量

10

【0 3 5 2】

着色混合物を約 22℃で 30 分間毛髪に作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、次いで乾燥する。

洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く着色が得られる。

実施例 (28a / G5) は、X⁻が酢酸イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻がギ酸イオンである式 (5) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 28a と同じである。

20

実施例 (28a / G10) は、X⁻が塩化物イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻がコハク酸イオンである式 (10) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 28a と同じである。

実施例 (28a / G9) は、X⁻が塩化物イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻が酢酸イオンである式 (9) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 28a と同じである。

【0 3 5 3】

実施例 G / 30

30a)

下表に従う組成物 A 2 g を、

30

【0 3 5 4】

【表 1 2】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (Duponol C)	1.0 g
分散ケイ酸 (Aerosil 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタケイ酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g

10

【0 3 5 5】

20

組成物 C 2 g 及び下表に従う組成物 B 4 g

【0 3 5 6】

【表 1 3】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

30

【0 3 5 7】

と混合して均質な混合物とする。この均質な混合物を、ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに約 22℃で 30 分間作用させる。接触の後、ストランドをすすぎそしてシャンプー洗浄する。

次いで毛髪を下表に従う組成物 5 g で着色する。

【0 3 5 8】

【表 1 4】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香料	0.1 g
X が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5 とする量
水	100 とする量

40

50

【0359】

着色混合物を約22℃で30分間毛髪に作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、次いで乾燥する。

洗浄に対する良好な堅牢性及び摩擦に対する堅牢性を有する強い濃い人目を引く着色が得られる。

【0360】

実施例(30a/G5)は、X⁻が塩化物イオンである式(6)の直接染料が、X⁻がギ酸イオンである式(5)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例30aと同じである。

実施例(30a/G10)は、X⁻が塩化物イオンである式(6)の直接染料が、X⁻がコハク酸イオンである式(10)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例30aと同じである。 10

実施例(30a/G9)は、X⁻が塩化物イオンである式(6)の直接染料が、X⁻が酢酸イオンである式(9)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例230と同じである。

【0361】

実施例G/31

31a)

下表に従う組成物A 2gを、

【0362】

【表15】

組成物A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (Duponol C)	1.0 g
分散ケイ酸 (Aerosil 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタケイ酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g

【0363】

組成物E 11、2.0g及び下表に従う組成物B 6g

【0364】

【表16】

組成物B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

【0365】

と混合して均質な混合物とする。この均質な混合物を、ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに約22℃で30分間作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、シャンプー洗浄しそして乾燥する。

実施例(31c/E12)は、E11がE12により置き換えられているとの条件下に実施例31cと同じである。

実施例(31b/E15)は、E11がE10により置き換えられているとの条件下に実施例31aと同じである。

実施例(31c/E19)は、E11がE7により置き換えられているとの条件下に実施例31aと同じである。

10

【0366】

実施例 G / 32

32a)

下表に従う組成物 A 2 g を、

【0367】

【表17】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (Duponol C)	1.0 g
分散ケイ酸 (Aerosil 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタケイ酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g

20

30

【0368】

実施例 G に記載の組成物 C 2.0 g 及び X- が酢酸イオンである式 (6) 直接染料 2.0 g 及び下表に従う組成物 B 8 g

【0369】

【表18】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

40

【0370】

と混合して均質な混合物とする。この均質な混合物を、ブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに約22℃で30分間作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、シャンプー洗浄しそして乾燥する。

50

【0371】

実施例(32a/G5)は、 X^- が酢酸イオンである式(6)の直接染料が、 X^- がギ酸イオンである式(5)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例32aと同じである。

実施例(32a/G13)は、 X^- が酢酸イオンである式(6)の直接染料が、 X^- が酢酸イオンである式(13)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例32aと同じである。

実施例(32a/G9)は、 X^- が酢酸イオンである式(6)の直接染料が、 X^- が酢酸イオンである式(9)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例32aと同じである。

【0372】

実施例G/33

33a)

組成物(A')

【0373】

【表 19】

グリセロール 2 ㄱ을有する ^ㄱ 리세롤알콜	4.0g
78% (M.A.) のグリセ롤 4 ㄱ을有する ^ㄱ 리세롤알콜	5.69g
올산	3.0 g
AKZO から ETHOMEEN O12 として入手 가능한 2 ㄱ의 이렌카이트 ^ㄱ 을有する올산아민	7.0g
ジ 이렌카이트 ^ㄱ 의 라울리아민스카메트、55% での 나리움塩	3.0 g
올알콜	5.0g
올산의 디 이렌카이트 ^ㄱ	12.0g
프로렌카이트 ^ㄱ 리콜	3.5g
이렌카이트 ^ㄱ 리콜	7.0g
디 이렌카이트 ^ㄱ 리콜의 모노 카이트 ^ㄱ	0.5g
프로렌카이트 ^ㄱ 리콜의 모노 카이트 ^ㄱ	0.5g
35% 的溶液としての ^ㄱ 重亜硫酸 나리움	0.455g
酢酸아모니움	0.8g
파라에렌지 아민	0.35g
1,3-디 히드 ^ㄱ 카시벤 ^ㄱ 켄	0.4g
3-아미노페놀	0.03g
2,4-디 아미노-1-(β-히드 ^ㄱ 카시카이트 ^ㄱ) 벤 ^ㄱ 켄, 2HCl	0.012g
1,3-비스-[(4-아미노페닐)2-히드 ^ㄱ 카시카이트 ^ㄱ]-아미노]-2-프로판 ^ㄱ 노르, 4HCl	0.037g
1,3-디 히드 ^ㄱ 카시-2-메틸-벤 ^ㄱ 켄	0.2g
酸化防止剂	適量
香料	適量
아모니아 20% 的 NH ₃	10.0 g
水	100g

10

20

30

【 0 3 7 4 】

40

組成物 (B ')

【 0 3 7 5 】

【表 2 0】

粉末形態にある、X ⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	20g
パラフィンのオイル	3g
カチオンポリマー粉末 (Merquat 280 Dry de Calgon)	10g
おが屑	100g

10

【0 3 7 6】

組成物 (C')

【0 3 7 7】

【表 2 1】

過酸化水素 20 容量%	
--------------	--

【0 3 7 8】

ヒトの毛髪の色着の直前に、組成物 (A') 1 重量当量、組成物 (B') 0.1 重量当量及び組成物 (C') 1 重量当量の混合物を混合する。 20

混合物の pH を 9.8 に調節する。

着色混合物をヒトのグレーの毛髪に施す。この混合物をブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに 30 分間作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、シャンプー洗浄しそして乾燥する。

【0 3 7 9】

実施例 (33a/G5) は、X⁻が酢酸イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻がギ酸イオンである式 (5) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 33a と同じである。

実施例 (33a/G13) は、X⁻が酢酸イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻が酢酸イオンである式 (13) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 33a と同じである。 30

実施例 (33a/G9) は、G6 が、X⁻が酢酸イオンである式 (9) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 33a と同じである。

【0 3 8 0】

実施例 G/3434a)組成物 (B')

【0 3 8 1】

【表 2 2】

40

粉末形態にある、X ⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	20g
パラフィンのオイル	3g
カチオンポリマー粉末 (Merquat 280 Dry de Calgon)	10g
おが屑	100g

【0 3 8 2】

50

組成物 (C')

【0383】

【表23】

過酸化水素 20 容量%	100g
--------------	------

【0384】

ヒトの毛髪の色着の直前に、組成物 (A') 1 重量当量及び組成物 (C') 1 重量当量の混合物を混合する。

10

混合物の pH を 9.8 に調節する。

着色混合物をヒトのグレーの毛髪に施す。この混合物をブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに 30 分間作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、シャンプー洗浄しそして乾燥する。

【0385】

実施例 (34a/G5) は、X⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻ がギ酸イオンである式 (5) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 34a と同じである。

実施例 (34a/G9) は、X⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻ が酢酸イオンである式 (9) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 34a と同じである。

20

実施例 (34a/G10) は、X⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料が、X⁻ がコハク酸イオンである式 (10) の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例 34a と同じである。

【0386】

実施例 G/35

35a)

組成物 (B')

【0387】

【表24】

30

粉末形態にある、X ⁻ が酢酸イオンである式 (6) の直接染料	20g
パラフィンのオイル	3g
カチオンポリマー粉末 (Merquat 280 Dry de Calgon)	10g
おが屑	100g

【0388】

40

組成物 (C')

【0389】

【表25】

過酸化水素 20 容量%	100g
--------------	------

【0390】

ヒトの毛髪の色着の直前に、組成物 (A') 1 重量当量及び組成物 (C') 1 重量当量の混合物を混合する。

50

混合物のpHをアンモニア20容量%により9.8に調節する。

着色混合物をヒトのグレーの毛髪に施す。この混合物をブロンドの損傷されていないヒトの毛髪のストランドに30分間作用させる。接触の後、ストランドをすすぎ、シャンプー洗浄しそして乾燥する。

実施例(35a/G13)は、 X^- が酢酸イオンである式(6)の直接染料が、 X^- が酢酸イオンである式(13)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例35aと同じである。

実施例(35a/G9)は、 X^- が酢酸イオンである式(6)の直接染料が、 X^- が酢酸イオンである式(9)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例35aと同じである。

実施例(35a/G5)は、 X^- が酢酸イオンである式(6)の直接染料が、 X^- がギ酸イオンである式(5)の直接染料により置き換えられているとの条件下に実施例35aと同じである。

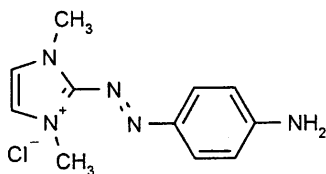
【0391】

実施例36

式

【0392】

【化19】



【0393】

の染料26gをメタノール60g中で60℃に加熱する。酢酸カリウム10gをそれに加えそして攪拌を60℃で4時間行う。次いで混合物を室温に冷却させそしてろ過する。次いでフィルターケーキをメタノール5gで洗浄して、殆ど無色の塩6.5gの残留物が得られ、これは殆ど全部塩化カリウムからなる。メタノール性母液を回転蒸発器での蒸発により濃縮乾固して、暗紫色粉末29gが得られ、これは実質的に使用された染料の酢酸塩であり、そして1.6%にすぎない塩化物含有率(出発物質は14.1%を含有する)及び25%以上の水溶性を有している。使用された染料の塩化物の水溶性は3.7%にすぎない。

【0394】

実施例37

実施例36におけると同じ染料50gイソプロパノール190g中で60℃に加熱し、次いで酢酸カリウム23.4gをそれに加える。温度を80℃に上げそして7時間維持する。次いで熱溶液を予熱した吸引フィルタを通してろ過しそして残留物を少量のイソプロパノールで洗浄する。殆ど無色の塩(塩化カリウム)約14gが得られる。室温に冷却すると、染料の酢酸塩が魅力的な結晶の形態で母液から結晶化する。ろ過、少量のイソプロパノールによる洗浄及び乾燥により非常に純粋な形態の且つ0.6%に過ぎない塩化物含有率を有する38.5gが得られる。母液を最高50℃で真空中での蒸発により濃縮乾固して、染料の酢酸塩約85%及び酢酸カリウム15%の混合物21gが得られる。2つのフラクションから透明で、安定な30%水性溶液を調製することが可能である。

【0395】

実施例38

実施例36におけると同じ出発物質10.3g及び炭酸カリウム3.0gをイソプロパノール50g中に懸濁させそして60℃に加熱する。次いで無水乳酸4gをそれに加えそして攪拌を60℃で4時間行う。次いで混合物を更なる64gのイソプロパノールで希釈し、そして温度を80℃に上昇させてすべての染料を溶解させる。80℃に予熱された吸

10

20

30

40

50

引フィルターを通して清澄ろ過を行い、次いで残留物をイソプロパノール 18 g で洗浄して、2.47 g の塩化カリウム残留物が得られ、これは予想された量の約 94 % に相当する。ろ液を攪拌しながら冷却させ、そうすると、染料の乳酸塩が結晶形態で沈殿する。ろ過、洗浄及び乾燥により、暗色の染料粉末 8.84 g が得られ、その水溶性は 20 % 以上であり、これに対して出発物質の溶解性は 3.7 % にすぎない。

【0396】

実施例 39

最初に、乳酸の代わりにプロピオン酸 3.3 g を加えそして温度を直ちに 80 °C に上昇させることを除いて、方法は実施例 38 と全く同じである。2 時間後、予熱された吸引フィルターを通して清澄ろ過を行い、残留物をイソプロパノール 65 g で洗浄する。主として 10
無色の清澄化された残留物は 2.85 g でありそして塩化物 44.7 % からなる。ろ液を回転蒸発器でできるだけ穏やかに約 1/3 に濃縮し、次いで攪拌しながら冷却させる。得られる染料を吸引によりろ過し、イソプロパノール 63 g で洗浄しそして乾燥して、1.4 % にすぎない塩化物含有率（元の塩化物含有率の約 1/10）を有する結晶粉末 8.2 g が得られる。染料のプロピオン酸塩の水への溶解度は同様に 30 % 以上である。

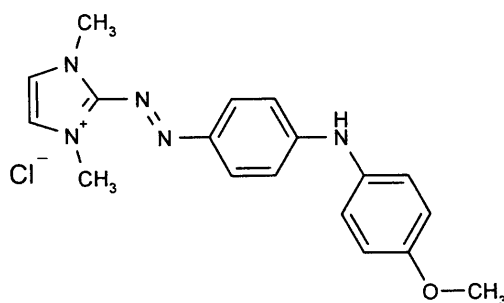
【0397】

実施例 40

式

【0398】

【化 20】



20

30

【0399】

の染料 10.7 g を、ギ酸カリウム 2.6 g と共に、イソプロパノール 70 g 中に懸濁させ、そして 80 °C に加熱する。約 62 °C から出発物質は大部分溶解しそしてフラスコの壁に塩結晶が直ちに観察される。4 時間後に、予熱された吸引フィルターを通して清澄ろ過を行い、次いで残留物をイソプロパノール 47 g で洗浄する。乾燥残留物は重量 2.04 g でありそして殆ど全部塩化カリウムからなる。冷却すると、染料のギ酸塩がろ液から紫色の結晶の形態で結晶化し、収量は 7.4 g である。母液を真空中で蒸発により濃縮乾固し、殆ど同じ純度の染料のギ酸塩の更なる 3.75 g が得られる。これらの 2 つのフラクションの塩化物含有率はそれぞれたったの 0.5 % 及び 0.23 % であり、これは同様に 95 % 以上のアニオン交換を示す。したがって、それらの水溶性は 30 % 以上であり、これ 40
これに対して、塩化物の水溶性はたったの 0.35 % にすぎない。

【0400】

実施例 41

実施例 36 からの染料塩化物 10.3 g を、炭酸カリウム 3.0 g 及びステアリン酸 11.5 g と共にイソプロパノール 50 g 中に懸濁させそして 60 °C に加熱する。4 時間後、温度を 80 °C に上昇させ、更なる 200 g のイソプロパノールを加え、そして 80 °C の加熱された吸引フィルターを通して清澄ろ過を行う。3.1 g の殆ど無色の塩がフィルタ上に残る。室温に冷却すると、染料のステアリン酸塩が結晶性沈殿の形態で母液から沈殿する。結晶性沈殿をろ過し、イソプロパノール 30 g で洗浄しそして乾燥して、褐紫色染料粉末 10.7 g が得られる。母液の濃縮により、同等に良好な品質の生成物 5 g を更に得 50

ることが容易に可能である。

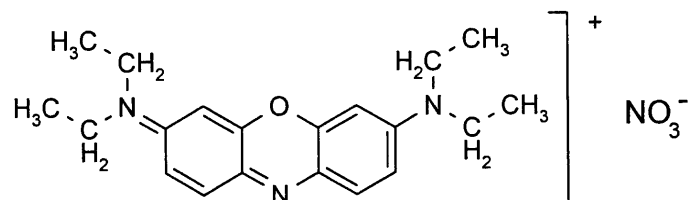
【0401】

実施例 4 2

式

【0402】

【化 2 1】



10

【0403】

のオキサジン染料 4.0 g を、炭酸カリウム 0.72 g と共に、イソプロパノール 13 g 中に入れる。トリフルオロ酢酸 1.2 g を高度に流動性の懸濁液に加え、そうすると混合は粘性になる。しかしながら、それは加熱すると容易に再び高度に流動性になる。攪拌を 60℃ の温度で 4 時間行い、次いで温度を 80℃ に上昇させ、そして沈殿した塩を熱い間にろ過する。残留物を少量のイソプロパノールですすぐ。攪拌しながら冷却すると、染料のトリフルオロ酢酸塩が母液から結晶性沈殿の形態で沈殿する。結晶性沈殿をろ過し、少量のイソプロパノールで洗浄しそして乾燥して、染料粉末 1.9 g が得られ、その水溶性は 1.5% 以上であり、これに対して出発生成物の可溶性は 0.4% 未満である。単離された生成物も、まだ大量の生成物を含有する母液も何らの分解も示さない。まだ存在する（約 3%）硝酸塩から、交換は約 82% の程度に起こっていると結論することが可能である。同等な品質の更に 2.2 g の染料を穏やかな濃縮により母液から得ることができる。

20

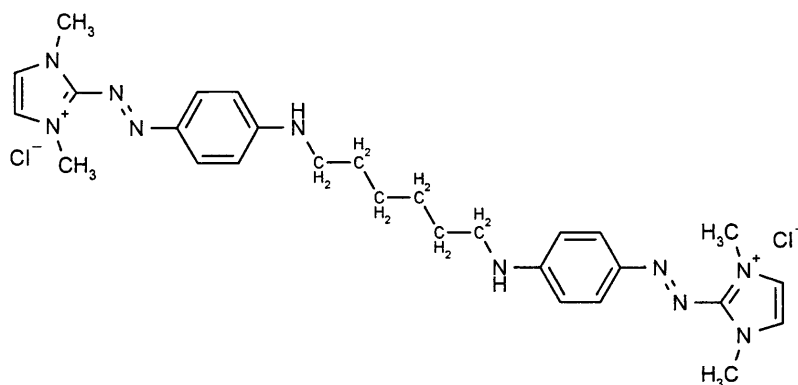
【0404】

実施例 4 3

式

【0405】

【化 2 2】



40

【0406】

の染料 4 g 及び酢酸カリウム 1.5 g をイソプロパノール 20 g 中に懸濁させ、そして 60℃ で 5 時間攪拌する。次いで熱い間に清澄ろ過を行う。塩残留物は 1.12 g である。染料の酢酸塩は母液から結晶化する。ろ過及びイソプロパノールによる洗浄により、暗色の結晶粉末 3.43 g（乾燥）が得られ、その水への溶解性は < 0.03% から 3% に 100 倍増加した。

【0407】

実施例 4 4

50

実施例 4 3 において酢酸カリウムがギ酸カリウム 1.3 g により置き換えられそして加熱が 80 °C で 4 時間行われれば、他の同じ手順及び処理により染料のギ酸塩 3.54 g が得られ、その水溶性は約 1.2 % である。清澄ろ過からの塩残留物は 1.0 g である。

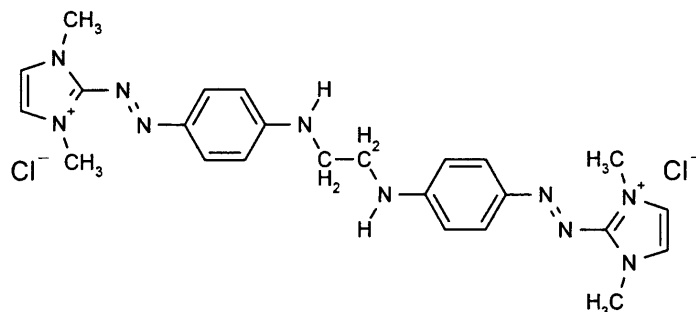
【0408】

実施例 4 5

メタノール 15 g 中の式

【0409】

【化 2 3】



10

【0410】

の化合物 3 g に酢酸カリウム 1.29 g を加えそして 55 °C の温度で 4 時間攪拌を行う。高度に流動性の懸濁液が得られる。冷却すると、染料は沈殿せず、ゆえに清澄ろ過を室温で行うことができ、清澄化残留物は 1.1 g である。母液を 50 °C 及び 70 ミリバール (mbar) で穏やかな条件下に蒸発により濃縮乾固し、染料の酢酸塩 3.1 g が得られ、これは出発生成物とは対照的に優れた水溶性を有する。

20

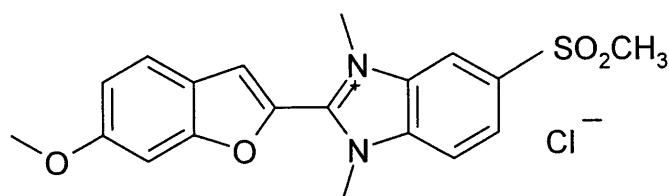
【0411】

実施例 4 6

実施例 3 6 に記載の方法によって、下記式

【0412】

【化 2 4】



30

【0413】

の光学的増白剤の塩化物を酢酸塩に変換することも可能である。

40

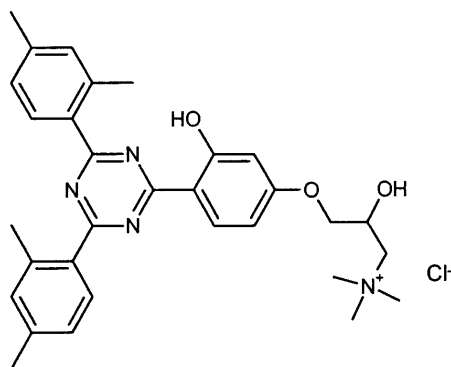
【0414】

実施例 4 7

実施例 3 6 に記載の方法によって、下記式

【0415】

【化 2 5】



10

【0 4 1 6】

の紫外線吸収剤の塩化物を酢酸塩に変換することも可能である。

【0 4 1 7】

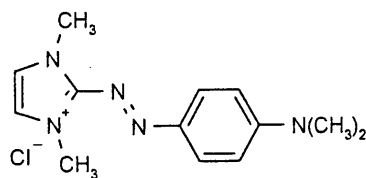
実施例 4 8

実施例 3 6 に記載の方法によって、下記式

【0 4 1 8】

【化 2 6】

20



【0 4 1 9】

のカチオン染料の塩化物を酢酸塩に変換することも可能である。

【0 4 2 0】

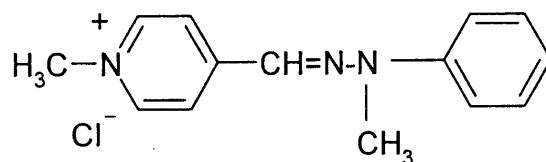
30

実施例 4 9

実施例 3 6 に記載の方法により、下記式

【0 4 2 1】

【化 2 7】



40

【0 4 2 2】

のカチオン染料の塩化物を酢酸塩に変換することも可能である。

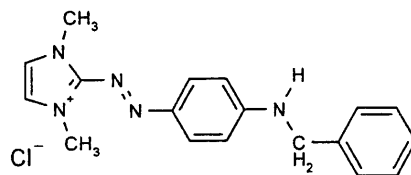
【0 4 2 3】

実施例 5 0

実施例 3 6 に記載の方法によって、下記式

【0 4 2 4】

【化 2 8】



【 0 4 2 5】

のカチオン染料の塩化物を酢酸塩に変換することも可能である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No
 PCT/EP 03/02199

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09B44/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 097 125 A (CIBA GEIGY AG) 28 December 1983 (1983-12-28) claim 1	1-4, 7-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 019866 A (ORIENT CHEM IND LTD), 23 January 2001 (2001-01-23) abstract	1-4, 7-13
X	KRECHL, J. ET AL.: "p-Substituted Benzamidine Carboxylates" COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN., vol. 54, 1989, pages 2415-2424, XP001153039 * Experimental part *	1, 2, 7-13
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

02. 10. 03

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, E.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int	nal Application No
PCT/EP 03/02199	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 524 204 A (DREXHAGE KARL H) 18 June 1985 (1985-06-18) the whole document -----	1-4, 7-13
A	GB 757 987 A (BOEHME FETTCHIE M B H) 26 September 1956 (1956-09-26) the whole document -----	1, 2, 7-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/02199

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

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

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

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

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

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

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

see additional sheet

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

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

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

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

1-4, 7-13 (part)

Remark on Protest

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

International Application No. PCT/EP 03 02199

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

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

1. claims: 1-4, 7-13(part)

Process relating to the anion exchange in organic compounds and salts being obtainable via such a process.

2. claims: 5, 6, 7-13(part), 14-18

Dyes according to general formulae (1)-(3) and a process for their preparation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/EP 03/02199

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0097125	A	28-12-1983	CH 659654 A5 DE 3373192 D1 EP 0097125 A2 JP 4027271 B JP 59006262 A US 4559144 A	13-02-1987 01-10-1987 28-12-1983 11-05-1992 13-01-1984 17-12-1985
JP 2001019866	A	23-01-2001	NONE	
US 4524204	A	18-06-1985	NONE	
GB 757987	A	26-09-1956	FR 1061166 A	09-04-1954

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 9 B 57/00	C O 9 B 57/00	Y
D O 6 P 3/04	D O 6 P 3/04	B

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

Fターム(参考) 4C083 AB172 AB352 AB412 AC072 AC172 AC482 AC542 AC692 AC792 AC841
AC842 AD282 BB24 CC36
4H056 DD06 DD15 EA14 FA01
4H057 AA04 BA03 BA22 BA24 DA01 DA21