

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5518697号
(P5518697)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.

F I

C09B	69/10	(2006.01)	C09B	69/10	A
D06P	3/04	(2006.01)	D06P	3/04	Z
C07F	7/10	(2006.01)	C07F	7/10	X
A61Q	5/10	(2006.01)	A61Q	5/10	
A61K	8/58	(2006.01)	A61K	8/58	

請求項の数 12 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-506888 (P2010-506888)
 (86) (22) 出願日 平成20年4月25日(2008.4.25)
 (65) 公表番号 特表2010-526897 (P2010-526897A)
 (43) 公表日 平成22年8月5日(2010.8.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/055038
 (87) 国際公開番号 W02008/138726
 (87) 国際公開日 平成20年11月20日(2008.11.20)
 審査請求日 平成23年4月21日(2011.4.21)
 (31) 優先権主張番号 07108002.2
 (32) 優先日 平成19年5月11日(2007.5.11)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン
 (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen,
 Germany
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100122389
 弁理士 新井 栄一

最終頁に続く

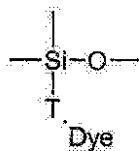
(54) 【発明の名称】 高分子色素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)

【化1】



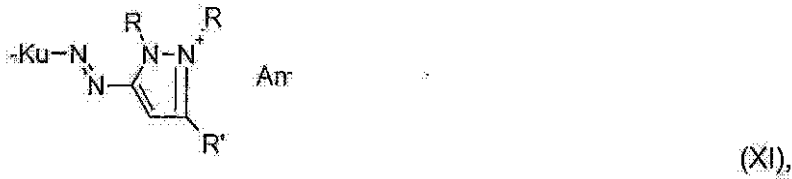
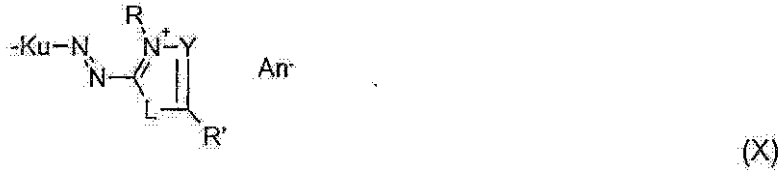
(I)

[式中、開Si結合手は、それぞれ酸素原子に結合されており、開O結合手はポリシロキサンの残部にあるケイ素原子に結合されており、またTは、C₃アルキレンからなる有機スパーサー基であり、これらはDyeとの結合に向かってNR¹、CONR¹又はNR¹CSNR¹によって基が終端されており；

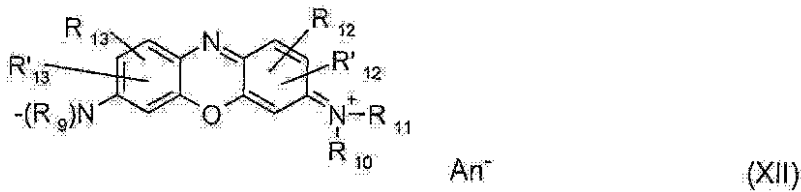
R¹は、水素又はC₁～C₁₄アルキルであり；

Dyeは、式

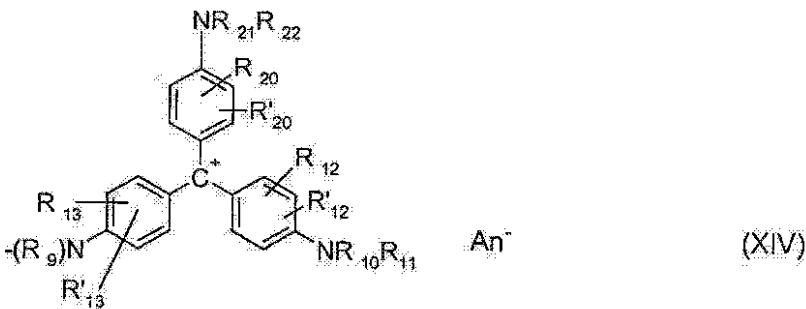
【化 2】



10



20



30

〔式中、

An⁻は、無色アニオンの等価体を表し；

Kuは、アニリンもしくはフェノール系のカップリング要素の二価の基又はヘテロ環式カップリング要素の基であり；

Lは、O、S又はNR¹であり；Yは、CR³又はNであり；

40

Rは、C₁～C₄アルキルであり；R'は、水素、C₁～C₄アルキル、Cl、ニトロ、アミノ、C₁～C₄モノアルキルアミノ又はジ-C₁～C₄アルキルアミノであり；R¹は、H又はC₁～C₄アルキルであり；R³は、H、C₁～C₄アルキル、又はOH-、C₁～C₄アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、C₁～C₄モノアルキルアミノ-もしくはジ-C₁～C₄アルキルアミノによって置換されたC₁～C₄アルキルであり；R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₂₁及びR₂₂は、それぞれ互いに独立して、水素又はC₁～C₄アルキルであり；R₁₂、R'₁₂、R₁₃、R'₁₃、R₂₀及びR'₂₀は、それぞれ互いに独立して

50

、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシであり；
又は、残基 R_8 、 R_9 、 R_{13} 、 R'_{13} ；及び/もしくは R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R'_{12} ；及び/もしくは R_{20} 、 R'_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} の1つ以上の組は、同じフェニル環に直接結合しているか又は窒素を介して前記フェニル環に結合しており、それらが結合している原子、及び、存在する場合は中継する原子と一緒にあって脂肪族又は芳香族環を形成している]

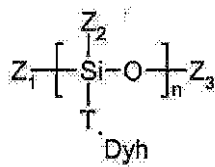
で表されるものの中から選択される有機色素の残基である]

で表される部分構造を少なくとも1個含んでいる、Si原子を少なくとも10個含む架橋されたポリシロキサン色素。

【請求項2】

式(II)

【化3】



[式中、

Tは、請求項1で定義したとおりであり；

nは、ポリシロキサン中のケイ素原子の数に等しく、10から 10^9 までの数であり、さらに

式(II)のポリシロキサン中の少なくとも3個の部分構造Dyhは、残基Dyeであって、Dyeは請求項1で定義した通りであり；

Z_1 及び Z_2 は、独立して、それぞれがポリシロキサンの残部の酸素原子に結合された結合手であるか、又はOHもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシもしくはハロゲンであり；

又は、 Z_2 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは-T-Dyhであってもよく；

Z_3 は、ポリシロキサンの残部のケイ素原子に結合された結合手であるか、又はOHもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシもしくはハロゲンであり；

又は Z_3 は、 Z_1 もしくは Z_2 の一方と一緒にあって、同じ化学結合を共同して形成している]

によって表される、請求項1に記載のポリシロキサン色素。

【請求項3】

少なくとも一次元空間方向における大きさが、5から1000nmまでのナノ粒子サイズの範囲内である粒子の形態にある、請求項1又は2に記載のポリシロキサン色素。

【請求項4】

有機色素部分構造Dyeの数が、3から 10^8 までの範囲であり、及びSi原子の総数が少なくとも30である、請求項1又は2に記載のポリシロキサン色素。

【請求項5】

請求項1に記載の架橋されたポリシロキサン色素の調製方法であって、式(III)
 $X_3 Si - T - Dye$ (III)

[式中、

Xは、Cl及び $C_1 \sim C_8$ アルコキシから選択される脱離基であり；Tは、 C_3 アルキレンからなる有機スペーサー基であり、これらはDyeとの結合に向かってNR¹、CONR¹又はNR¹CSNR¹によって基が終端されており；

R¹は、水素又は $C_1 \sim C_{14}$ アルキルであり；

Dyeは、請求項1で定義したとおりの有機色素の残基である]

で表されるモノマーを含むシラン反応混合物が縮重合に付される、前記方法。

【請求項6】

反応混合物が、式

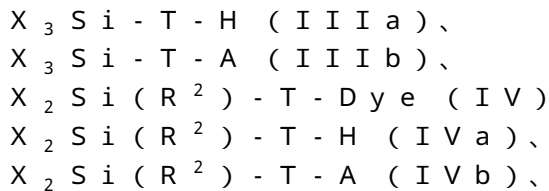
10

20

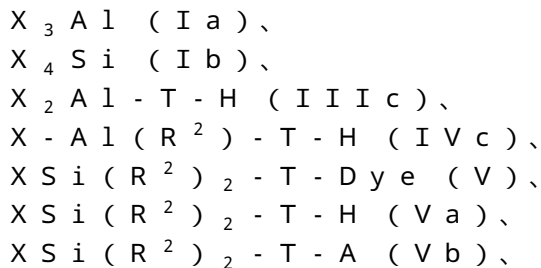
30

40

50



で表される1種以上のさらなる共重合可能なシランモノマーをさらに含有しており
 [ここで、基Dy eをまったく含有しないモノマーは、初期の反応混合物中、全シランモノマーの90mol%までの量で含有される]、
 及び/又は、上記式(III a)、(III b)、(IV)、(IV a)、(IV b)のモノマー、又は式



で表されるモノマーの1種以上が、反応混合物に、反応混合物中に初期に存在していたシランモノマーの90重量%が反応した後に加えられる

[式中、

Aは、電荷が適切なアニオンによって補償されている、有機色素のカチオン部分構造以外のカチオン部分構造であり、

R^2 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は-T-Dy e又は-T-H又は-T-Aである]

請求項5に記載の方法。

【請求項7】

請求項1で定義した少なくとも1種のポリシロキサン色素と、合成有機高分子、天然有機高分子、化粧品として許容される担体、さらなる色素、酸化剤及び洗浄剤から選択されるさらなる成分とを含む、組成物。

【請求項8】

少なくとも1種のさらなる単体直接色素及び/又は酸化剤をさらに含む、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

シャンプー、コンディショナー、ジェル又はエマルジョンの形態にある、請求項7又は8に記載の組成物。

【請求項10】

請求項1に記載の少なくとも1種の色素、又は請求項7～9のいずれかに記載の組成物で有機物質を処理することを含む、有機物質の染色方法。

【請求項11】

有機物質が、ケラチン含有繊維から選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

式

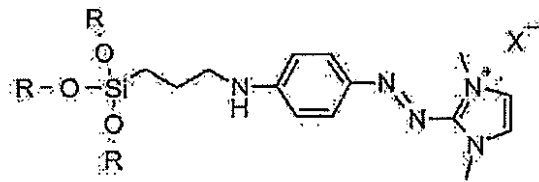
10

20

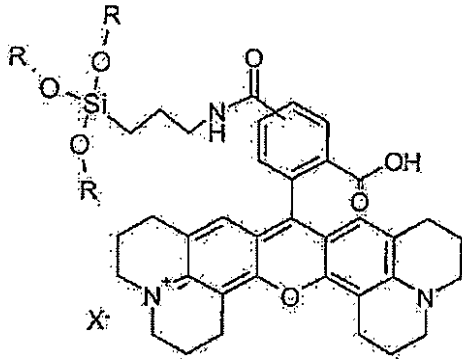
30

40

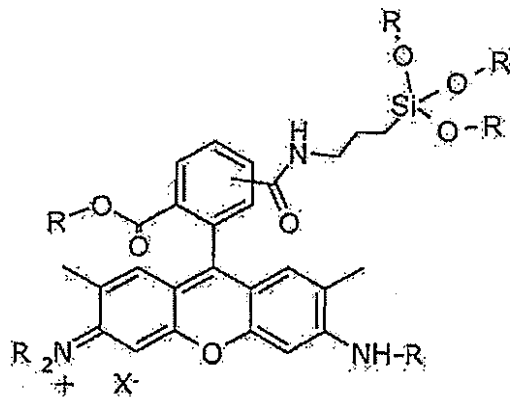
【化4】



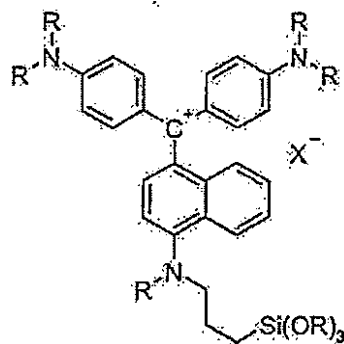
10



20



30



40

[式中、Rは、独立して、C₁ ~ C₄ アルキルであり、X⁻ は、無色アニオンの等価体を表す]

のうちの1つである化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ粒子の形態にある新規なポリシロキサン色素、そのような成分を含む組

50

成物、それらの調製方法、及びケラチン含有繊維、羊毛、皮、絹、セルロース又はポリアミドのような有機物質を染色するためのそれらの使用に関する。

【0002】

特許文献1には、毛髪と反応できる高分子シェル中に色素分子を物理的にカプセル化することが提案されている。

【0003】

特許文献2によれば、ケラチン繊維は、モノシラン部分構造に結合された色素を用いて染色することができる。ある種の発色団結合ポリシロキサンの調製が特許文献3及び特許文献4に報告されている。特許文献5、特許文献6、特許文献7及び特許文献8には、シロキサン鎖に結合されたいくつかの蛍光部分構造から、又は中性キノン、アゾもしくはニトロベンゼンから選択される発色団を含有している線状又は環状オリゴシロキサンを含む毛髪色素組成物が開示されている。いくつかのさらなるケイ素含有アゾ染料が特許文献9に示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許出願公開第2003-072728号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2006-112500号明細書

【特許文献3】米国特許第4381260号明細書

【特許文献4】米国特許第6194534号明細書

20

【特許文献5】米国特許第5176906号明細書

【特許文献6】米国特許第6027537号明細書

【特許文献7】米国特許第6176885号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2003-226218号明細書

【特許文献9】英国特許出願公開第2018804号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この度、ある種のシリル化された色素は、色素部分構造、特にカチオン色素部分構造を含有する高度に架橋されたシロキサン高分子に変換され得ること、及びこのようにして得られた高分子色素粒子又は顔料は特に動物もしくはヒトの毛のようなケラチン繊維のための色素として適用された場合有利な特性を示すことが見出された。

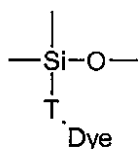
30

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、本発明は、式(I)

【化1】



40

【0007】

[式中、開Si結合手はそれぞれ酸素原子に結合されており、開O結合手はケイ素原子に結合されている、つまり架橋されたポリシロキサンの一部であり、及びTは、直接結合手又は有機 Spacer 基例えばC₁~C₁₈アルキレン; C₂~C₁₂アルケニレン; C₅~C₁₀シクロアルキレン; C₅~C₁₀アリーレン; -C₅~C₁₀アリーレン-(C₁~C₁₀アルキレン)-であり、これらはDyeへの結合に向かってCO、COO、NR¹、CONR¹、NR¹CONR¹、CS、CSS、CSNR¹、NR¹CSNR¹、O、S、SO、-SO₂-、C₅~C₁₀シクロアルキレン、C₅~C₁₀アリーレンによって末端キャップされていてよく;又はTは、CO、COO、NR¹、CONR¹、N

50

$R^1 CONR^1$ 、 CS 、 CSS 、 $CSNR^1$ 、 $NR^1 CSNR^1$ 、 O 、 S 、 SO 、 $-SO_2-$ 、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキレン、 $C_5 \sim C_{10}$ アリーレンによって中断され、及び場合により Dye への結合に向かって末端キャップされた $C_3 \sim C_{18}$ アルキレンであるか；もしくは $CO-$ ； $-(CH_2CH_2-O)_{1 \sim 5}-$ ； COO ； $N(R^1)$ ； $CON(R^1)$ ； O ； S ； SO ； $-SO_2-$ であり；

R^1 は、水素；非置換もしくは置換、直鎖もしくは分枝、一環式もしくは多環式、中断もしくは非中断の $C_1 \sim C_{14}$ アルキル； $C_2 \sim C_{14}$ アルケニル； $C_6 \sim C_{10}$ アリール； $C_6 \sim C_{10}$ アリール- $C_1 \sim C_{10}$ アルキル；又は $C_5 \sim C_{10}$ アルキル（ $C_5 \sim C_{10}$ アリール）であり； Dye は有機色素の残基である]

で表される少なくとも1個の部分構造を含んでいる Si 原子を少なくとも10個含有している高度に架橋されたポリシロキサンに関する。

10

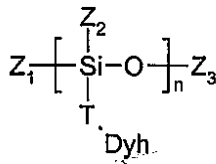
【0008】

本発明の粒子中の色素発色団は、一般には、粒子表面のみならず、粒子の本体中にも配置されている。本発明の色素粒子は、シルセスキオキサン型の色素粒子よりもかなり大きく、優れた色彩度及び優れた光堅牢度をもたらすが、なお十分に小さくて、基物への優れた接着ももたらす。

【0009】

本発明のポリシロキサン色素は、式(II)

【化2】



(II)

20

【0010】

[式中、

T は、上記において定義したとおりであり、

Dyh は、有機色素の残基又は有機色素のカチオン部分構造以外のカチオン部分構造であるかもしくは水素であり；

n は、通常、ポリシロキサン中のケイ素原子の数を表し、10から約 10^9 、好ましくは30から約 10^8 、特に約100から約 10^7 の数であり、一方

30

式(II)のポリシロキサン中の少なくとも3個の部分構造 Dyh 、特に式(II)のポリシロキサン中の部分構造 Dyh の10～100%は、有機色素の残基であり、

Z_1 及び Z_2 は、独立して、それぞれがポリシロキサンの残部の酸素原子に結合された結合手であるか又は OH もしくはアルコキシ例えば $C_1 \sim C_8$ アルコキシもしくはハロゲンであり；

又は Z_2 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $-T-Dyh$ であってもよく；

Z_3 は、ポリシロキサンの残部のケイ素原子に結合された結合であるかしくは OH 又はアルコキシ例えば $C_1 \sim C_8$ アルコキシもしくはハロゲンであり；

又は Z_3 は、 Z_1 又は Z_2 の一方と一緒に、同じ化学結合を共同して形成している]

40

によって表され得る。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、少なくとも一次元空間方向、特に三次元空間方向すべてにおける大きさがナノ粒子サイズの範囲内にある、すなわち、例えば動的光散乱によって測定される粒子サイズが通常5から1000nm（特に約10から500nm）の範囲内にある高分子色素物質に関する。

【0012】

特に技術的な対象となるのは球状の粒子であり、例えば、最小直径が最大直径の約30%（特に約50%）よりも小さくない、球状又はほぼ球状形態のナノ粒子である。

50

【 0 0 1 3 】

本発明の好ましいポリシロキサン色素においては、式(I)の部分構造の数は3から 10^8 、より好ましくは 10^4 から 10^6 、特に好ましくは 10^5 から 10^7 の範囲内にある。本発明のポリシロキサン中のSi原子の総数は、色素負荷及び用途の正確な種類にもよるが、通常、30から約 10^9 、好ましくは 10^6 から約 10^8 、特に好ましくは約 10^7 から約 10^8 の範囲内にある。特に技術的な対象となるもののうちのある種の粒子は少なくとも 10^4 個のSi原子を含有している。

【 0 0 1 4 】

通常、粒子サイズは、動的光散乱(D L S)により測定される。流動場分画(F F F)により分子量は測定することができ、小さいサイズ(20個のSi原子以下)のケースでは質量分光分析(M S)によっても測定することができる。前部又は本明細書中の他のところで言及される分子量、Si単位体の数、及び粒子サイズは、通常、これらの方法によって決定される。

10

【 0 0 1 5 】

本発明ポリシロキサン及び前駆体においては、それらを調製するためには(さらに後に示す)、当技術分野で知られている一価の有機色素部分構造が用いられ得る。そのような色素部分構造の例は、特に、米国特許出願公開第2006-112500号明細書に記載されている(そこには直接染色する機能を有する基として記されている。米国特許出願公開第2006-112500号明細書の開示内容、特にその内のセクション[0 0 3 6] ~ [0 2 8 5]を、参照により本明細書に組み込む)。

20

【 0 0 1 6 】

有機色素部分構造Dyeは、公知の色素から水素原子を除去することにより形成される。

【 0 0 1 7 】

発色団部分構造Dyeは、通常、
アントラセン色素、例えば、他のどの環とも縮合していないアントラセン核を有する色素、例えばヒドロキシアントラキノン、又はそのエーテルもしくはエステル；アミノアントラキノン又はアミノ-ヒドロキシアントラキノン、又はそれらのエーテルもしくはエステル、メルカプト-アントラキノン、又はそのエーテルもしくはエステル；1個以上の炭素環式環と縮合したアントラセン核を有する色素、例えばベンゾアントロン、ペリレン誘導体、ジベンゾアントロン、イソジベンゾアントロン、ピラントロン、ジベンゾピレンキノン、ベンゾアントラキノン、アントラントロン、ベンゾ-、ナフト-、又はアントラ-ジアントロン、アントラセン核が1個以上の炭素環式環と縮合している他の色素；炭素環式環を含む又は含まない1個以上のヘテロ環式環と縮合したアントラセン核を有する色素、例えばピラゾールアントロン、ベンゾアントロニル-ピラゾールアントロン縮合生成物、ジピラゾールアントロン、イソチアゾールアントロン、イソオキサゾールアントロン、イソセレナゾールアントロン、チオフェナントロン、ベンゾ-アザベンゾアントロン(アントラピリドン)、ベンゾ-ジアザベンゾアントロン、例えばアントラピリミドン、コエロキセン、コエルチエン、コエルアミデン、フラバントロン、アントラセン系のカルバゾール、アントルイミドカルバゾール、アントラセン系の1,2アゾール、アントラセン系の1,3アゾール、アントラキノンアクリドン又はチオキサントン、アミノアクリドン、アクリドン及びカルバゾール環を含有している化合物、ベンゾアントロニル-アミノアントラキノンの縮合生成物、ピリジノアントラキノン、アントラセン系のアジン、パラ-ジアジン、ビス-アントラキノンジアジン(インダントロン)、チアジン、オキサジン、アントラセン系、ベンゾアントレン系、又はペリレン系のペリ-ジカルボン酸の環状イミド又はアミジン；上記に挙げられなかったアントラセン色素；インジゴ色素、例えばビス-インドールインジゴ、インドン-チオナフテンインジゴ、他のインドール-インジゴ、ビス-チオナフテンインジゴ、他のチオナフテンインジゴ；建築染料の、例えばアントラセン色素の又はインジゴイド色素のロイコ化合物のエステル又はエステル-塩；ジアリール-もしくはトリ-アリール-メタン色素、例えばジアリールメタンから誘導されるもの、トリ

30

40

50

アリールメタンから誘導されるもの、少なくとも1個の-OH基がアリール核に結合されているトリアリールメタンのヒドロキシ誘導体、フタレイン、アリール核に結合された-OH基をまったく含まない又はアリール核に結合された-OH基を含有しているトリアリールメタンのアミノ誘導体、アミノ基を含有しているフタレイン、少なくとも1個の芳香族核がヘテロ環式であるトリアリールメタン色素、ピロニン；

アクリジン、アジン、オキサジン、又はチアジン色素、例えば、アクリジン色素；ベンゼン系のアジン色素、ナフタレン系のアジン色素、又はフルオリンジン又はその誘導体；オキサジン色素、例えばアミノキニーネから調製されるビスオキサジン；チアジン色素；キノリン又はポリメチン色素、例えば、メチン又はポリメチン色素、例えばメチン鎖によって特徴づけられるシアニン色素、例えばシアニン、イソシアニン、プソイドシアニン、カルボシアニン、ポリカルボシアニン；又はポリメチン鎖が分枝されていて、偶数の->CH基を含有しているもの、例えばスチリル色素；又はヘテロ原子を含有しているポリメチン鎖；キノフタロン、ヒドラゾン色素、トリアゼン色素；

アゾ色素、例えば、アゾ基がジアゾ化及びカップリング以外の任意の方法によって形成されている調製物、例えばタルトラジン；ジアゾ化及びカップリングによって調製されたモノアゾ色素；ジアゾ化及びカップリングによって調製された、A B C型、A B C D型などのジスアゾ又はポリアゾ色素；ジアゾ化及びカップリングによって調製された、A K B C型、A B K C型などのジスアゾ又はポリアゾ色素；ジアゾ化及びカップリングによって調製されたA D Bのジスアゾ又はポリアゾ色素；ジアゾ化されたアミンをそれ自体とカップリングさせることによって調製されるアゾ色素；ジアゾ化及び

カップリングによって調製される他のアゾ色素、他のアゾ化合物から得られるアゾ色素、オニウム基を含有しているアゾ色素、ここまでの群に挙げられていないアゾ色素；

ポルフィン又はアザポルフィン、例えばフタロシアニン；

キナクリドン；

硫化色素、例えば、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセン系のニトロ化合物から得られるもの、ベンゼン、ナフタレン又はアントラセン系のアミノ化合物から得られるもの、アジン、オキサジン、チアジン、又はチアゾレスから得られるもの、尿素誘導体から得られるもの、ジフェニルアミン、インダミン、又はインドフェノールから得られるもの、他の化合物から得られるもの；

ニトロ又はニトロソ色素；

キノイミド、例えばインダミン、インドフェノール；

アゾメチン色素；

他の発色団系を含有しているアゾ色素、例えばアゾメチン - アゾ色素、スチルベン - アゾ色素、ビス - もしくはポリ - スチルベン - アゾ色素、スチリル - アゾ色素、アントラキノン - アゾ色素、フタロシアニン - アゾ色素、メチン - もしくはポリ - メチン - アゾ色素、ヒドラゾン - アゾ色素、トリアゼン - アゾ色素；

公知の構造の他の合成色素、例えばクマリン色素、イソインドリン色素、ナフトラクタム色素、ナフタルイミド色素、フタルイミド色素、ペリノン、すなわちナフトイレン - アリール - イミダゾール、ベンゾキサントテン色素；ベンゾチオキサントテン色素；

天然由来物から調製される天然由来の色素；

さらには反応性色素、すなわち、基質と共有結合を形成する又はそれら自体が重合する色素、特に、反応性基の結合手が交互に配置されているもの；反応性基がヘテロ環式環に直接結合されていて、そのヘテロ環式環が、例えばトリアジン環に、ピリダジン環に、ピリミジン環に、ピラジン環に、5員環に、どこかの他のヘテロ環式環に交互に配置されているもの；反応性基がヘテロ環式環に直接結合されていないもの；又は反応性基が交互に配置されていて、反応性基がアクリロイル基、四級化もしくは非四級化アミノアルキルカルボニル基、又は(-N)_n-CO-A-O-Xもしくは(-N)_n-CO-A-Hal基[式中、Aはアルキレン又はアルキリデン基であり、Xは水素又は有機もしくは無機酸のアシル基であり、Halはハロゲンであり、nは0又は1である]であるもの、反応性基がハロ - シクロブチル - カルボニル、ハロ - シクロブチル - ビニル - カルボニル、又はハ

10

20

30

40

50

ロ - シクロブテニル - カルボニル基であるもの、反応性基がエステル化もしくは非エステル化ヒドロキシアルキルスルホニル又はメルカプトアルキルスルホニル基、四級化もしくは非四級化アミノアルキルスルホニル基、ヘテリルメルカプトアルキルスルホニル基、ビニルスルホニル又は置換されたビニルスルホニル基、又はチオフェン - ジオキシド基であるもの、反応性基がエステル化もしくは非エステル化ヒドロキシアルキルスルホニルアミド又はヒドロキシアルキルアミノスルホニル基、四級化もしくは非四級化アミノアルキルスルホニルアミド基、つまり置換されたアルキルアミノスルホニル基、又はハロゲンアルキルスルホニルアミド又はハロゲンアルキルアミノスルホニル基又はビニルスルホニルアミドもしくは置換されたビニルスルホニルアミド基であるもの、反応性基がエポキシ又はハロヒドリン基であるもの、反応性基がエチレンイミノ又はN - アシル化エチレンイミノ基

10

つまり - CO - NH - CH₂ - CH₂ - X 基 [式中、X は、ハロゲン原子、四級アンモニウム基又はO - アシルであり、アシルは有機もしくは無機酸から誘導されている]、又は置換エチルアミン基であるもの、反応性基がN - メチロール基又はそのO - 誘導体であるもの；又は他の反応性基を有するもの

[それぞれのケースで以下の群：アントラセン色素、アゾ色素（例えばモノアゾ色素、ジスアゾ又はポリアゾ色素）、ニトロ色素、ポルフィン；又はアザポルフィンの1つから]

；

【 0 0 1 8 】

例えば、アクリジン色素、アントラキノン色素、アザメチン色素；アゾ色素、例えばモノアゾ、ジスアゾ又はポリアゾ色素；ベンゾジフラノン色素、クマリン色素、ジケトピロロピロール色素、オキサジン色素、例えばフェノキサジン；ジオキサジン色素、カルボニル色素、例えばインジゴイド又はアリザリン；メチン色素、例えばジアリール（例えばフェニル） - メタン又はトリアリールメタンのようなフェニル相同メチン色素、例えばフェノールフタレイン又はマラカイトグリーン、又はポリメチン、例えばピナシアノール又はペラルゴニジン；ポリメチン色素、ナフトルイミド色素、ナフトキノン色素、ニトロアリール色素、オキサジン色素、例えばフェノキサジン；ペリノン色素、ペリレン色素、フェナジン色素、ポリアザ - アンヌレン色素、例えばフタロシアニン；ピレンキノン色素、キナクリドン色素、キノンイミン色素、キノフタロン色素、チアジン色素、例えばフェノチアジン；チオキサnten色素、アリール - カルボニウム色素及びキサnten色素さらにはより好ましくはアントラキノン、モノアゾ、ジスアゾ、ポリアゾ、フタロシアニンの基及びジオキサジン色素（ここで、上記で言及された各色素基は、非置換であってよいしあるいは1個以上（例えば1～4個）の置換基によって置換されていてもよく、置換基は、特に、C₁～C₁₀ - アルキル、ヒドロキシル、スルホ（ - SO₂OH）及び/又はスルファト（ - OSO₂ - OH） - 置換C₁～C₁₀ - アルキル、C₁～C₁₀ - アルコキシ、ヒドロキシル、スルホ及び/又はスルファト置換C₁～C₁₀ - アルコキシ、トリフルオロメチル、ヒドロキシル、ハロゲン（特にフルオロ、クロロ、ブromo又はヨード）、カルボキシル（ - COOH）、スルホ、スルファト、ホスホノ（ - P（=O）（OH）₂）、ホスホ（ - O - P（=O）（OH）₂）、シアノ、ニトロ、アミジノ、ウレイド、カルバモイル、スルファモイル、アミノ、C₁～C₁₀ - アルカノイルアミノ（例えばアセチルアミノ）、モノ - もしくはジ - （C₁～C₁₂ - アルキル）アミノ、カチオン性四級アンモニウム（例えば式 - N（G）₃⁺ [式中、G は同じ又は異なる内容であり得、 - O - によって中断されていてもよい、また非置換であってよい、又はヒドロキシルもしくはフェニルによって置換されていてもよいC₁～C₁₂ アルキルであり、このフェニル基はC₁～C₈ - アルキル、C₁～C₈ - アルコキシもしくはハロゲンによってさらに置換されていてもよい、つまり非置換であるか又はC₁～C₈ - アルキル、C₁～C₈ - アルコキシもしくはハロゲンによって置換されたフェニルである；最も好ましくはGはC₁～C₁₂ アルキルである] で表されるもの）又はカチオン性ホスホニウム（特に式 - P（G）₃⁺ [式中Gはたった今定義したとおりである] で表されるもの）基及びフェニル又はベンゾイル [ここでは、フェニル又はベンゾイルは、非置換であるか又はフェニル環が上記で言及した置換基の少なくとも1個によって（好ましくは置換されたフェニル又はベン

20

30

40

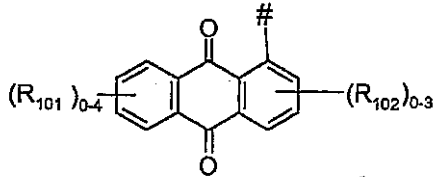
50

ゾイルは除いて)、特に $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、ハロゲンもしくはスルホによって置換されている]からなる群から選択される[ここで、酸性(例えばカルボキシル、スルホ、スルファト、ホスホノ、ホスホ)又は塩基性(例えばアミノ、モノ-もしくはジ-($C_1 \sim C_{10}$ -アルキル)アミノ)基は、アニオン又はカチオン形態でもそれぞれ存在し得る(すなわち、塩を形成している)]); からなる群から選択される色素、を含んでいる部分構造である。

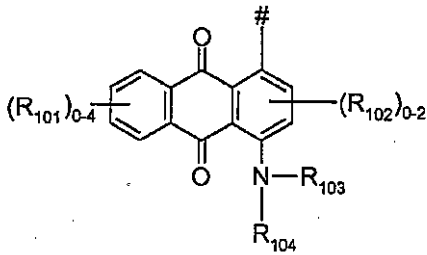
【0019】

一実施形態では、発色団部分構造は、特に、以下の式[式中、記号「#」は、式I中(及び式III中)のXに結合している結合手の末端を表す]

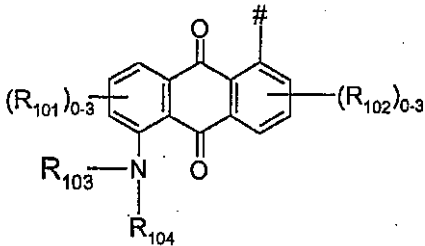
【化3】



(1a),



(1b) 又は



(1c),

【0020】

[式中、 R_{101} 及び R_{102} (これらは、不存在(0によって表される)であってよいし又は右下部の添え字で示されている個数まで存在していてもよい[それらが結合している環の水素に代えて])は、不存在であるか又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ヒドロキシル-置換 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、ヒドロキシル-置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、トリフルオロメチル、ヒドロキシル、ハロゲン(特にフルオロ、クロロ、プロモ又はヨード)、カルボキシル(-COOH)、スルホ($S(O)_2OH$)、スルファト(-O-S(O) $_2$ OH)、ホスホノ(-P(=O)(OH) $_2$)、ホスホ(-O-P(=O)(OH) $_2$)、シアノ、ニトロ、アミジノ、ウレイド、カルバモイル、スルファモイル、アミノ、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルカノイルアミノ(例えばアセチルアミノ)、モノ-もしくはジ-($C_1 \sim C_{12}$ -アルキル)アミノ、カチオン性四級アンモニウム(例えば式-N(G) $_3^+$ [式中、Gは同じ又は異なる内容であり得、-O-によって中断されていてもよい、また非置換であってよい、又はヒドロキシルもしくはフェニルによって置換されていてもよい $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、このフェニル基は $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシもしくはハロゲンによってさらに置換されていてもよい、つまり非置換であるか又は $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシもしくはハロゲンによって置換されたフェニルである;最も好ましくはGは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである]で表されるもの)又はカチオン性ホスホニウム(特に式-P(G) $_3^+$ [式中Gは上記定義したとおりである]で表されるもの)基又はフェニルもしくはベンゾイル[ここでは、フェニル又はベンゾイルは、非置換であるか又はフェニル環が上記で言及した置換

10

20

30

40

50

基の少なくとも1個によって(好ましくは置換されたフェニル又はベンゾイルは除いて)、特に $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、ハロゲンもしくはスルホによって置換されている]から互いに独立して選択される置換基であり[ここで、酸性(例えばカルボキシル、スルホ、スルファト、ホスホノ、ホスホ)又は塩基性(例えばアミノ、モノ-もしくはジ-($C_1 \sim C_{10}$ -アルキル)アミノ)基は、アニオン又はカチオン形態でもそれぞれ存在し得る(すなわち、塩を形成している)];

R_{103} 及び R_{104} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、ヒドロキシル-置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又はフェニルもしくはフェニル- $C_1 \sim C_{10}$ アルキル[これらのいずれにおいてもフェニルは非置換であるか又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ヒドロキシル-置換 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、ヒドロキシル-置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、トリフルオロメチル、ヒドロキシル、ハロゲン(特にフルオロ、クロロ、プロモ又はヨード)、カルボキシル、スルホ、スルファト、ホスホノ、ホスホ(-O-P(=O)(OH)₂)、シアノ、ニトロ、アミジノ、ウレイド、カルバモイル、スルファモイル、アミノ、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルカノイルアミノ(例えばアセチルアミノ)、モノ-もしくはジ-($C_1 \sim C_{12}$ -アルキル)アミノ、フェニル又はベンゾイル[ここでは、フェニル又はベンジオールは、非置換であるか又はフェニル環が上記で言及した少なくとも1個の置換基によって(好ましくは置換されたフェニル又はベンゾイルは除いて)、特に $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、ハロゲンもしくはスルホによって置換されている]から独立して選択される1個以上(特に3つまで)の部分構造によって置換されている]からなる群から独立して選択され[ここで、酸性(例えばカルボキシル、スルホ、スルファト、ホスホノ、ホスホ)又は塩基性(例えばアミノ、モノ-もしくはジ-($C_1 \sim C_{10}$ -アルキル)アミノ)基は、アニオン又はカチオン形態でもそれぞれ存在し得(すなわち、塩を形成している)];また、フェニル又はフェニル- $C_1 \sim C_{10}$ アルキルは、好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、スルホ、ヒドロキシもしくはアミノによって置換されており;また、 R_{103} 及び R_{104} のうちの少なくとも一方は水素であるのが好ましい]

で表される基の群から選択される、非置換もしくは置換されたアントラキノン部分構造である。

【0021】

式1a、1b及び1cの部分構造 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 及び R_{104} の右下部の添え字は、0~2(「0~2」)、0~3(「0~3」)又は0~4(「0~4」)個のそのような部分構造が存在し得ることを意味する。

【0022】

置換された $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルには、好ましくはトリフルオロメチル、ヒドロキシル、ハロゲン(特にフルオロ、クロロ、プロモ又はヨード)、カルボキシル(-COOH)、スルホ(S(O)₂OH)、スルファト(-O-S(O)₂OH)、ホスホノ(-P(=O)(OH)₂)、ホスホ(-O-P(=O)(OH)₂)、シアノ、ニトロ、アミジノ、ウレイド、カルバモイル、スルファモイル、アミノ、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルカノイルアミノ(例えばアセチルアミノ)、モノ-もしくはジ-($C_1 \sim C_{12}$ -アルキル)アミノ、又はフェニルもしくはベンゾイル[ここでは、フェニル又はベンゾイルは、非置換であるか又はフェニル環において上記で言及した少なくとも1個の置換基によって(好ましくは置換されたフェニル又はベンゾイルは除いて)、特に $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、ハロゲンもしくはスルホによって置換されている]からなる群から互いに独立して選択される1個以上(特に3個まで)の置換基が存在している[ここで、酸性(例えばカルボキシル、スルホ、スルファト、ホスホノ、ホスホ)又は塩基性(例えばアミノ、モノ-もしくはジ-($C_1 \sim C_{10}$ -アルキル)アミノ)基は、アニオン又はカチオン形態でもそれぞれ存在し得る(すなわち、塩を形成している)]。

【0023】

置換された $C_1 \sim C_{25}$ -アルキレンには、このアルキレンには-O-、-S-、-N(R_4)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R_4)-CO-、-CO-

10

20

30

40

50

N(R₄) - 及びフェニレン [式中、R₄ は、水素又は非置換もしくは置換された C₁ ~ C₁₂ アルキルである] から選沢される少なくとも 1 個の基が結合している及び / 又はそれらによって中断されていることがあるが、C₁ ~ C₂₅ - アルキル - 置換基に対して上記で言及した置換基、及び非置換もしくは置換 C₁ ~ C₁₂ アルキル R₄ から互いに独立して選択される 1 個以上 (特には 3 個まで) の置換基が存在している。

【 0 0 2 4 】

ヒドロキシル - 置換 (例えば C₁ ~ C₁₂) アルキルには、1 個以上のヒドロキシル基が存在し得、好ましくは 1 又は 2 個が存在し得る。

【 0 0 2 5 】

本発明の好ましいポリシロキサンにおいては、有機色素部分構造 (D y e) は、正電荷が適切なアニオンによって補償されているカチオン色素部分構造から選択される。

10

【 0 0 2 6 】

カチオン色素部分構造の群の例としては、アントラキノン、アクリジン、アゾ、アザメチン、ヒドラゾメチン、トリフェニルメタン、ベンゾジフラノン、クマリン、ジケトピロロピロール、ジオキサジン、ジフェニルメタン、ホルマザン、インジゴイドインドフェノール、ナフタルイミド、ナフトキノ、ニトロアリアル、メロシアニン、メチンオキサジン、ペリノン、ペリレン、ピレンキノ、フタロシアニン、フェナジン、キノイミン、キナクリドン、キノフタロン、スチリル、スチルベン、キサテン、チアジン及びチオキサテン色素の各群が挙げられ；より好ましくは、有機色素部分構造は、カチオンアゾ、アゾメチン、ヒドラゾメチン、メロシアニン、メチン、トリフェニルメタン及びスチリル色素基から選択される。

20

【 0 0 2 7 】

「アニオン」は、一般には、任意の無色アニオン、例えば、ハライド (好ましくは、クロリド及びフルオリド)、スルファート、水素スルファート、ホスファート、ホウ素テトラフルオリド、カルボナート、ピカルボナート、オキサラート又は C₁ ~ C₈ アルキルスルファート (例えばメチルスルファート又はエチルスルファート) などの有機又は無機アニオンを表わす；アニオンは、また、ラクタート、ホルマート、アセタート、プロピオナート又は錯体アニオン (例えば Z n 又は A l の) [例えば塩化亜鉛複塩] も表わす。本発明によるポリシロキサン色素の好ましい群では、有機色素部分構造 D y e は、したがって、ハライド、スルファート、水素スルファート、ホスファート、ホウ素テトラフルオリド、カルボナート、ピカルボナート、オキサラート、C₁ ~ C₈ アルキルスルファート、ラクタート、ホルマート、アセタート、プロピオナート又は亜鉛もしくはアルミニウム錯体アニオンから選択される適切なアニオンによって正電荷が補償されているカチオン部分構造から選択される。

30

【 0 0 2 8 】

本発明の色素と一緒に併用するには、有機色素部分構造 D y e は、後に掲載されている (セクション : 毛髪染色のための本発明色素の使用) 色素からも誘導され得る。

【 0 0 2 9 】

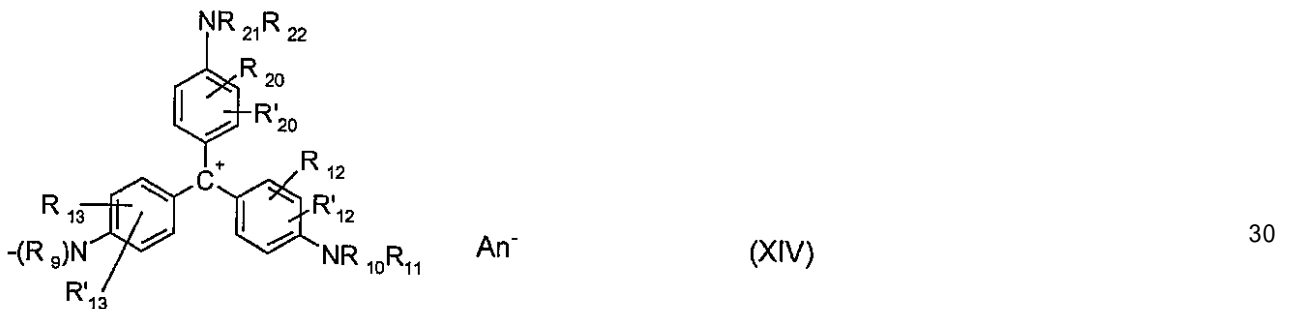
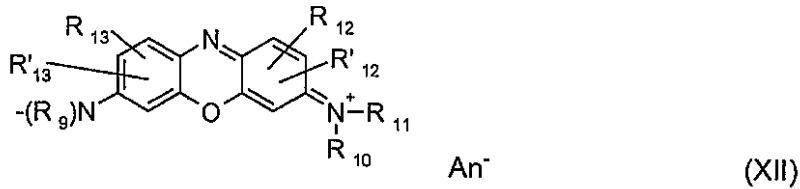
最も好ましくは、本発明高分子粒子中の基 D y e はすべて同じタイプのものとする。

【 0 0 3 0 】

いくつかの好ましい基 D y e は、式

40

【化4】



【0031】

[ここで、

An⁻は、無色アニオンの等価体を表し；

Kuは、アニリンもしくはフェノール系のカップリング要素の二価の基又はヘテロ環式カップリング要素の基であり；

Lは、O、S又はNR¹であり；Yは、CR³又はNであり；Rは、C₁～C₄アルキルであり；R'は、水素、C₁～C₄アルキル、Cl、ニトロ、アミノ、C₁～C₄モノアルキルアミノ又はジ-C₁～C₄アルキルアミノであり；R¹は、H又はC₁～C₄アルキルであり；R³は、H、C₁～C₄アルキル、又はOH-、C₁～C₄アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、C₁～C₄モノアルキルアミノ-もしくはジ-C₁～C₄アルキルアミノによって置換されたC₁～C₄アルキルであり；R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₂₁及びR₂₂は、それぞれ互いに独立して、水素又はC₁～C₄アルキルであり；R₁₂、R'₁₂、R₁₃、R'₁₃、R₂₀及びR'₂₀は、それぞれ互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル又はC₁～C₄アルコキシであり；

10

20

30

40

50

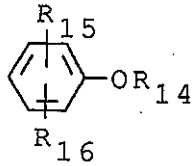
又は、残基 R_8 、 R_9 、 R_{13} 、 R'_{13} ；及び/又は R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R'_{12} ；及び/又は R_{20} 、 R'_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} の1つ以上の組は、同じフェニル環に直接結合して又は窒素を介してそのような環に結合されて、それらが結合されている原子、及び存在する場合は中継する原子と一緒に脂肪族又は芳香族（好ましくは5もしくは6員）環を形成している]

のものである。

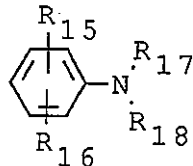
【0032】

上記式の色素においては、Kuは、特に、式

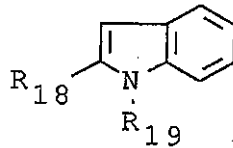
【化5】



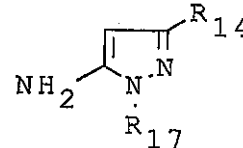
(7)



(8)

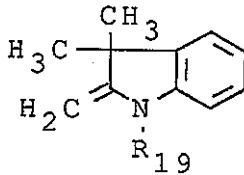


(9)



(10)

又は



(11)

【0033】

[ここで、

R_{14} は、水素もしくは非置換又はOH-、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、 $C_1 \sim C_4$ モノアルキルアミノ-もしくはジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ-置換 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくはハロゲンであり、

R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ互いに独立して、水素、非置換又はOH-、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、 $C_1 \sim C_4$ モノアルキルアミノ-もしくはジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ-置換 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか、又は

R_{17} 及び R_{18} は、窒素原子と一緒にそれらを一緒に結合して5-もしくは6-員環となっているか、又は

R_{15} 及び R_{17} は、窒素及び炭素原子と一緒にそれらを一緒に結合して5-もしくは6-員環となっているか、又は

R_{16} 及び R_{18} は、窒素及び炭素原子と一緒にそれらを一緒に結合して5-もしくは6-員環となっており、

R_{19} は、水素もしくは非置換又はOH-、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、 $C_1 \sim C_4$ モノアルキルアミノ-もしくはジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ-置換 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

一方、この二価残基の開結合手は、2つの水素原子、好ましくは上記構造体の2つの異なる原子上の水素原子を除去することによって形成される]

で表されるカップリング要素の基である。

【0034】

残基 R_8 、 R_9 、 R_{13} 、 R'_{13} ；及び/又は R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R'_{12} ；及び/又は R_{20} 、 R'_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} ；及び/又は R_{17} 及び R_{18} の1つ以上の組がその窒素原子と組み合わせさせてそれらを一緒に結合して5-もしくは6-員環となっている場合は、この環は、特に、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン又はピペラジン

10

20

30

40

50

環となっている。これらの環は、例えばC₁～C₄アルキル又はC₁～C₄アルコキシによって、さらに置換され得る。好ましいのは、しかしながら、置換されていない環である。

【0035】

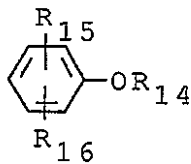
R₁₂とR'₁₂又はR₁₃とR'₁₃又はR₂₀とR'₂₀又はR₁₅とR₁₇又はR₁₆とR₁₈が、それらを一緒に結合している原子と組み合わせさせて5-もしくは6-員環となっている場合、この環は、さらなるヘテロ原子、例えば酸素又はイオウを含有し得る。さらに、この環は、例えばヒドロキシル、アルコキシ、アルキル、ハロゲンもしくはCNによって置換されていてよいし、又はさらなる縮合型ベンゼン環を有していてもよい。R₁₅とR₁₇又はR₁₆とR₁₈さらにはそれらを一緒に結合している炭素原子及び窒素原子によって形成される好ましい環は、0～4個のメチル基を有しているピロリン、ジヒドロオキサジン及びジ-もしくはテトラ-ヒドロピリジン環である。R₁₂とR'₁₂又はR₁₃とR'₁₃又はR₂₀とR'₂₀及びそれらを一緒に結合している炭素原子によって形成される好ましい環は、フェニル又はテトラヒドロフェニル環である。

10

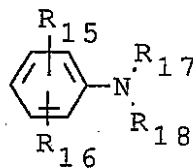
【0036】

特に、Kuは、式

【化6】



(7)



(8)

又は

20

【0037】

[ここで、

R₁₄は、水素又は非置換C₁～C₄アルキルであり、

R₁₅及びR₁₆は、それぞれ互いに独立して、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシもしくはハロゲンであり、

30

R₁₇及びR₁₈は、それぞれ互いに独立して、水素又は非置換C₁～C₄アルキルであるか、又は

R₁₇及びR₁₈は、それらを一緒に結合している窒素原子と一緒にピロリジン、ピペリジン、モルホリン又はピペラジン環となっているか、又は

R₁₅及びR₁₇は、それらを一緒に結合している窒素及び炭素原子と一緒にピロリジン、ピペリジン、モルホリン又はピペラジン環となっているか、又は

R₁₆及びR₁₈は、それらを一緒に結合している窒素及び炭素原子と一緒にピロリジン、ピペリジン、モルホリン又はピペラジン環となっており、

R₁₉は、水素又は非置換C₁～C₄アルキルである]

で表されるカップリング要素の基である。

40

【0038】

特に好ましい色素は、式

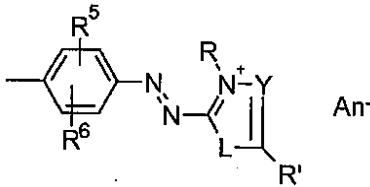


[式中、

pは、2、3又は4であり；

Dyeは、式

【化7】



【0039】

(ここで、

An⁻は、無色アニオンの等価体を表し；

Lは、O、S又はNR¹であり；

Yは、CR³又はNであり；

Rは、C₁～C₄アルキルであり；

R'は、水素、C₁～C₄アルキル、Cl、ニトロ、アミノ、C₁～C₄モノアルキルアミノ又はジ-C₁～C₄アルキルアミノであり；

R³は、H、C₁～C₄アルキル、又はOH-、C₁～C₄アルコキシ-、ハロゲン-、CN-、アミノ-、C₁～C₄モノアルキルアミノ-もしくはジ-C₁～C₄アルキルアミノ-によって置換されたC₁～C₄アルキルであり；

R⁵及びR⁶は、それぞれ互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシもしくはハロゲンである)

で表される基のようなカチオンアゾ、アゾメチン、ヒドラゾメチン、メロシアニン、メチン、トリフェニルメタン及びスチリル色素の基から選択され；

R¹は、H又はC₁～C₄アルキルである]

で表される基を表わす、Siに結合された部分構造-T-Dyeを含有している。

【0040】

言及されているところではどこでも、COO又はCON(R¹)のような不斉スペーサー基はいずれの方にも挿入され得る。例えば、エステル基COOには逆エステル基OCOも含まれ、あるいはアミド基CON(R¹)には逆アミドN(R¹)COも含まれる。

【0041】

有機橋架け基としての2つの隣接する残基によってそのアンカー原子と一緒に形成される、全部で5～7個の環原子の炭環式もしくはヘテロ環式、非芳香族又は好ましくは芳香族環は、多くの場合、いずれも、以下に説明されているアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、又は脂環式不飽和部分構造から選択される。

【0042】

ハロゲンは、I、Br、Cl、F、好ましくはCl、F、特にはClを表わす。

【0043】

アルキルは、任意の非環式飽和一価ヒドロカルビル基を表わし；アルケニルは、そのような基であるが少なくとも1つの炭素-炭素二重結合(アリルにおけるような)を含有している基を表わし；同様に、アルキニルは、そのような基であるが少なくとも1つの炭素-炭素三重結合(プロパルギルにおけるような)を含有している基を表わす。アルケニル又はアルキニル基が2つ以上の二重結合を含有している場合、そのような結合手は、通常、積み重ねられるのではなく、例えば-[CH=CH-]_n又は-[CH=C(CH₃)-]_n(ここで、nは、例えば、2～50の範囲であり得る)におけるように、交互の順に配置され得る。そうでないと定義されていないところでは、好ましいアルキルは1～22個の炭素原子を含有しており；好ましいアルケニル及びアルキニルはそれぞれ2～22個の炭素原子(特には3～22個の炭素原子)を含有している。

【0044】

中断されていると記述されている場合は、2個以上(特には3個以上)の炭素原子からなる任意のアルキル部分構造、又は別の部分構造の一部であるそのようなアルキルもしくはアルキレン部分構造は、O、S、COO、OCNR₁₀、OCOO、OCONR₁₀、

10

20

30

40

50

NR10CNR10、又はNR10 [ここで、R10は、H、C₁~C₁₂アルキル、C₃~C₁₂シクロアルキル、フェニルである]のようなヘテロ官能基によって中断されていることがある。そのような部分構造はこれらのスペーサー基の1個以上によって中断され得、各ケースで1個の基が、一般には、1つの炭素-炭素結合に、ヘテロ-ヘテロ結合(例えば、O-O、S-S、NH-NH、他)が生じることなく挿入されており;中断されたアルキルがさらに置換される場合は、その置換基は、一般には、ヘテロ原子に対してでない。2個以上のタイプ-O-、-NR10-、-S-の中断基が1つの基の中に生じる場合は、それらは、多くの場合、同じものである。

【0045】

したがって、用語アルキルには、使われているところではどこでも、特には中断されていない、また適切な場合は置換されたC₁~C₂₂アルキル例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチル、2-エチルブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1,3-ジメチルブチル、n-ヘキシル、1-メチルヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、1,1,3-トリメチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1-メチルウンデシル、ドデシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルが主に包含される。アルコキシはアルキル-O-であり;アルキルチオはアルキル-S-である。

【0046】

したがって、用語アルケニルには、使われているところではどこでも、特には中断されていない、また適切な場合は置換されたC₂~C₂₂アルキル例えばビニル、アリル等が主に包含される。

【0047】

脂肪族環式部分構造としては、シクロアルキル、脂肪族ヘテロ環式部分構造、及びそれらの不飽和変形体例えばシクロアルケニルが挙げられる。シクロアルキル例えばC₃~C₁₈シクロアルキルは、好ましくは、C₃~C₁₂シクロアルキル、又は1~3個のC₁~C₄アルキル基によって置換されたそのようなシクロアルキルであって、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、トリメチルシクロヘキシル、t-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロドデシル、1-アダマンチル、又は2-アダマンチルが挙げられる。シクロヘキシル、1-アダマンチル及びシクロペンチルが最も好ましい。C₃~C₁₂シクロアルキルとしては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシルが挙げられ;これらの残基の中で好ましいのはC₃~C₆シクロアルキルならびにシクロドデシル、特にはシクロヘキシルである。生じるさらなる環構造は、通常、5~7個の環員(その中では、少なくとも1個、特には1~3個は、O、S、NR10 [ここで、R10は、上記において中断NR10-基に対して説明したとおりである]から通常選択されるヘテロ部分構造)を含有しているヘテロ環式脂肪族環であり;例としては、S、O、又はNR10によって中断されたC₄~C₁₈シクロアルキル、例えばピペリジル、テトラヒドロフラニル、ピペラジニル及びモルホリニルが挙げられる。不飽和変形体は、そのような構造から2つの隣接する環員の水素原子を除去してそれらの間に二重結合を形成させることによって誘導され得る。そのような部分構造の例は、シクロヘキセニルである。

【0048】

アルコキシ例えばC₁~C₂₄アルコキシは、直鎖もしくは分枝状の基、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ又はt-アミルオキシ、ヘプチルオキシ、

オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ及びオクタデシルオキシである。

【0049】

C₆ ~ C₁₈ シクロアルコキシは、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロヘプチルオキシ又はシクロオクチルオキシ、あるいは1 ~ 3個のC₁ ~ C₄ アルキルによって置換されたそのようなシクロアルコキシ、例えば、メチルシクロペンチルオキシ、ジメチルシクロペンチルオキシ、メチルシクロヘキシルオキシ、ジメチルシクロヘキシルオキシ、トリメチルシクロヘキシルオキシ、又はt-ブチルシクロヘキシルオキシである。

10

【0050】

着色されるとは、式Iの化合物が、スペクトルの可視部(波長約400 ~ 約800 nm)内の光を好ましくは1つの限定された波長範囲で少なくとも多少は選択的に吸収することを意味する。目で実現される色は、したがって、約400 ~ 約800 nmの波長部分におけるスペクトルの残部から結果として生じる吸収されたスペクトル部分(単数又は複数)の個々の補色に対応する色である。

【0051】

色素の一般的使用

この新規な化合物は着色剤として用いられ得る(そのままもしくは1種以上の添加剤と一緒に組成物の形態で)。本発明による化合物を用いて着色され得る基体としては、素材、物品、製剤、生物界内の天然基体(例えば毛、皮膚、爪又は歯)や、式Iの化合物で染色及び/又は着色することによって着色され得る任意の他の有形物が挙げられる。

20

【0052】

式Iの化合物によって着色され得る素材としては、例えば、プラスチック素材、木材、石材、砂、セメント、モルタル、樹脂、コーティング材料、金属、合金、織物素材、紙、カードボード、皮、象牙、エナメルや、他の天然又は人工素材が挙げられ、これらのそれぞれは、表面が、浸漬によって、内部表面についても着色され得、又は、例えばプラスチック、セメント、モルタル、樹脂、紙又はコーティング材料のケースでは、可能な場合は、製造又は加工の間のバルク添加によって着色され得る。最終素材又は物品を得るための中間素材も挙げられる。シリカ、アルミナ、アルモ-シリカ又はチタノ材のような無機素材は、特許請求されているクラスターを部分的に加水分解により破壊して、その色-官能化された、今や部分的に開化したクラスターを共有結合式でそのような無機材に組み込み、有機-無機ナノ-ハイブリッド材を形成させることによって着色され得る。そのような素材は、例えば検出装置の光学的指示薬又は検出薬として有用である。着色ナノ-クラスターは、セラミック上への又はコンクリート材中への着色コーティング剤を製造するのに用いられ得る。

30

【0053】

物品は、任意の完成した物品又は目的物又は製品部品、例えば電子ペーパー、布地、服地、靴、家具、車両又は車両要素(例えばタイヤ)、印刷製品、電子製品、包装材、機械、道具、機器、楽器、人工器官、デバイス、収容器、床敷物、又はこれらの類似物であり得、半完成製品のような不完全製品も含まれる。

40

【0054】

製剤は、治療、診断、化粧品、肥料、歯科、洗浄あるいは他の在宅看護組成物であり得、これらは、他の慣用の添加剤(例えば、溶媒、安定化剤等)及び存在する場合は活性実在物(例えば、薬学的に活性な実在物)をさらに含んでいる。他の製剤としては、塗料、ラッカー、静電トナーや、プラスチックとポリマー、シール材、カラーフィルター、有色接着剤及び/又は印刷システム用インク添加剤が挙げられる。

【0055】

生物界内の天然基体は、例えば、毛、爪、皮膚、歯、羽毛などであり得る。

【0056】

50

さらには、式 I の化合物の使用は、例えば、包装、タグ及び標識用途などにおいてであり得る。

【 0 0 5 7 】

本発明のポリシロキサンは、主に、ケラチン含有繊維、羊毛、皮、絹、セルロース又はポリアミド、木綿又はナイロン、及び好ましくはヒトの毛のような有機物質を着色するための色素又はナノ顔料として有用である。得られる染色物は、その色調の深さと、例えば、光線、シャンプー洗浄及び擦りに抗する固着力のように、洗浄に抗するその優れた固着力特性とを特徴としている。つまり、本発明は、少なくとも先に定義したポリシロキサン色素と、合成有機高分子、天然有機高分子、化粧品として許容される担体、さらなる色素、酸化剤及び洗浄剤から選択されるさらなる成分を含む組成物を包含する。本発明の好ましい組成物は、さらに、少なくとも 1 種のさらなる単体直接色素及び / 又は酸化剤を含んでいる。本発明による組成物は、多くの場合、例えば、シャンプー、コンディショナー、ジェル又はエマルジョンの形態にある、化粧品組成物である。本発明は、したがって、先に定義した少なくとも 1 種の色素、酸化剤、及び場合によりさらなる直接色素で有機物質を処理することを含む方法を含む。本発明による方法としては、少なくとも 1 種の本発明の色素と少なくとも 1 種の単体酸化性色素とで有機物質を処理すること、又は本発明の色素と少なくとも 1 種の単体酸化性色素及び酸化剤とで有機物質を処理することも挙げられる。

10

【 0 0 5 8 】

例えば、合成素材を着色するのに用いられる場合は、本発明の色素は、多くの場合、酸化防止剤、ラジカルスカベンジャー及び / 又は UV 吸収剤のような慣用の添加剤との組み合わせで用いられる。そのような成分についての例としては、当技術分野で知られているもの（例えば国際公開第 0 5 / 0 3 0 8 5 6 号パンフレットに開示されているもの：成分（c）の UV 吸収剤、ページ 1、ライン 3 2、～ページ 1 3、ライン 2 2；高分子基材についてはページ 1 7、ライン 2 1、～ページ 2 3、ライン 2 5；特定のラジカルスカベンジャーについてはページ 3 1、ライン 2 1、～ページ 5 6、ライン 7；酸化防止剤については、ページ 5 6、ライン 2 1、～ページ 6 0、ライン 2 4；さらなる添加剤及び添加剤の組み込みならびに組成物の使用については該文献のページ 6 6、ライン 1 3、～ページ 6 8、ライン 2 9 を参照されたい）が挙げられる。

20

30

【 0 0 5 9 】

したがって、本発明は、さらに、有機物質の染色方法にも関し、該方法は、有機物質を、先に定義した少なくとも 1 種のポリシロキサン色素又はそのような色素を含有している組成物で、場合によっては酸化剤及び / 又はさらなる直接色素との組み合わせで、例えばさらなる少なくとも 1 種の単体酸化性色素との組み合わせで処理すること、つまり有機物質を、請求項 1 で定義した色素と少なくとも 1 種の単体酸化性色素及び酸化剤とで処理することを含む。

【 0 0 6 0 】

毛髪着色のための本発明色素の使用

本発明のポリシロキサン色素は、ヒトの毛のようなケラチン含有の繊維を着色するのに有利に用いられる。

40

【 0 0 6 1 】

合成系の毛髪染色剤は、一般に、3つの群：

- ・一時染色剤
- ・半永久染色剤
- ・永久染色剤

に分類され得る。

【 0 0 6 2 】

色素の色調の多重度は他の色素と組み合わせることによって増大され得る。

【 0 0 6 3 】

50

したがって、本発明の色素は、同じ又は他の色素類の色素と、特に直接色素、酸化色素；カプラー化合物とジアゾ化合物との色素前駆体組み合わせ、又はキャップされたジアゾ化合物；及びノ又はカチオン反応性色素と、組み合わせられ得る。

【 0 0 6 4 】

直接色素は天然由来のものであるが、合成によっても調製され得る。酸性色素と同じように、直接色素は、無電荷、カチオン性又はアニオン性である。

【 0 0 6 5 】

本発明の色素は、例えば式 I 又は II で表される本発明の色素とは異なる少なくとも 1 種の単体直接色素との組み合わせで用いられ得る。

【 0 0 6 6 】

直接色素は、その染色作用を発現させるのに酸化剤の添加をまったく必要としない。したがって、染色結果は、永久染色組成物で得られる結果よりも持続性が短い。直接色素は、したがって、半永久毛髪染色に好ましくは用いられる。

【 0 0 6 7 】

直接色素の例は、"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 7, p. 248-250、及び"Europeisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996 (The European Commissionが発行) [Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheimからディスクレット形態で入手可能]に記載されている。

【 0 0 6 8 】

少なくとも 1 種の本発明の単体色素と組み合わせるのに有用である、特に半永久染色に有用であるより好ましい直接色素は、

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 - アニソールスルファート、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 - メチルアニル、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' - カルボキシル酸、6 - ニトロ - 1, 2, 3, 4, - テトラヒドロキノキサール、4 - N - エチル - 1, 4 - ビス(2' - ヒドロキシエチルアミノ - 2 - ニトロベンゼンヒドロクロリド、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、ヒドロキシアントリルアミノプロピルメチルモルフリノメトスルファート、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、Acid Blue 62、Acid Blue 9、Acid Red 35、Acid Red 87 (Eosin)、Acid Violet 43、Acid Yellow 1、Basic Blue 3、Basic Blue 6、Basic Blue 7、Basic Blue 9、Basic Blue 12、Basic Blue 26、Basic Blue 99、Basic Brown 16、Basic Brown 17、Basic Red 2、Basic Red 22、Basic Red 76、Basic Violet 14、Basic Yellow 57、Basic Yellow 9、Disperse Blue 3、Disperse Orange 3、Disperse Red 17、Disperse Violet 1、Disperse Violet 4、Disperse Black 9、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 Red 16、HC Red 3、HC Red BN、HC Red 7、HC Violet 1、HC Violet 2、HC Yellow 2、HC Yellow 5、HC

10

20

30

40

50

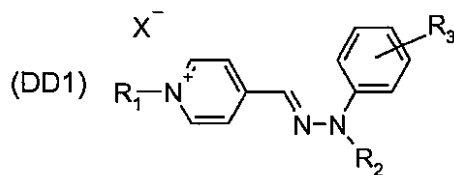
Yellow 5、HC Yellow 6、HC Yellow 7、HC Yellow 9、HC Yellow 12、HC Red 8、ヒドロキシエチル - 2 - ニトロ - p - トルイジン、N, N - ビス - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ニトロ - p - フェニレンジアミン、HC Violet BS、Picramic Acid、Solvent Green 7

である。

【 0 0 6 9 】

さらに、本発明の色素は、少なくとも1種のカチオンアゾ色素と組み合わせられ得、例えば英国特許出願公開第2319776号明細書に開示されている化合物ならびに独国特許出願公開第29912327号明細書に記載されているオキサジン色素及びそこで言及されている他の直接色素とこれとの混合物と、及びより好ましくはBasic Yellow 87、Basic Orange 31又はBasic Red 51のようなカチオン色素と、又は国際公開第01/66646号パンフレット(特に実施例4)に記載されているカチオン色素と、又は国際公開第02/31056号パンフレットに記載されているカチオン色素(特に実施例6、式106の化合物)又は欧州特許出願公開第714,954号明細書に記載されている式(3)のカチオン色素と、又は式

【 化 8 】



【 0 0 7 0 】

[式中、

R₁ 及び R₂ は、それぞれ互いに独立して、C₁ ~ C₈ アルキルであるか、又は非置換もしくは置換ベンジルであり；

R₃ は、水素、C₁ ~ C₈ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ、シアニド、又はハライド、好ましくは水素であり；

X⁻ は、アニオンである]

で表される黄色カチオン色素；好ましくは

R₁ がメチルであり、R₂ がベンジルであり、R₃ が水素であり、X⁻ がアニオンである、式(DD1)で表される化合物；又は

R₁ がベンジルであり、R₂ がベンジルであり、R₃ が水素であり、X⁻ がアニオンである、式(DD1)で表される化合物；又は

R₁ がベンジルであり、R₂ がメチルであり、R₃ が水素であり、X⁻ がアニオンである、式(DD1)で表される化合物

と組み合わせられ得る。

【 0 0 7 1 】

さらには、本発明の色素との組み合わせにはカチオンニトロアニリン及びアントラキノン色素が有用であり、例えば、以下の特許明細書：米国特許第5298029号明細書(特に、カラム2、ライン33~カラム5、ライン38に)；米国特許第5360930号明細書(特に、カラム2、ライン38~カラム5、ライン49に)；米国特許第5169403号明細書(特に、カラム2、ライン30~カラム5、ライン38に)；米国特許第5256823号明細書(特に、カラム4、ライン23~カラム5、ライン15に)；米国特許第5135543号明細書(特に、カラム4、ライン24~カラム5、ライン16に)；欧州特許出願公開第818193号明細書(特に、ページ2、ライン40~ページ3、ライン26に)；米国特許第5486629号明細書(特に、カラム2、ライン34~カラム5、ライン29に)；及び欧州特許出願公開第758547号明細書(特に、ページ7、ライン48~ページ8、ライン19に)に記載されている色素が有用である。

【 0 0 7 2 】

本発明の色素は、酸性色素（例えば、国際名（色素指数（Color index））、あるいは商品名から分かる色素）とも組み合わせられ得る。

【 0 0 7 3 】

本発明の色素と組み合わせるのに有用である好ましい酸性色素が米国特許第 6, 248, 314 号明細書に記載されている。そのようなものとしては、Red Color No. 120、Yellow Color No. 4、Yellow Color No. 5、Red Color No. 201、Red Color No. 227、Orange Color No. 205、Brown Color No. 201、Red Color No. 502、Red Color No. 503、Red Color No. 504、Red Color No. 506、Orange Color No. 402、Yellow Color No. 402、Yellow Color No. 406、Yellow Color No. 407、Red Color No. 213、Red Color No. 214、Red Color No. 3、Red Color No. 104、Red Color No. 105(1)、Red Color No. 106、Green Color No. 2、Green Color No. 3、Orange Color No. 207、Yellow Color No. 202(1)、Yellow Color No. 202(2)、Blue Color No. 202、Blue Color No. 203、Blue Color No. 205、Blue Color No. 2、Yellow Color No. 203、Blue Color No. 201、Green Color No. 201、Blue Color NO. 1、Red Color No. 230(1)、Red Color No. 231、Red Color No. 232、Green Color No. 204、Green Color No. 205、Red Color No. 401、Yellow Color No. 403(1)、Green Color No. 401、Green Color No. 402、Black Color No. 401及びPurple Color No. 401が挙げられ、特にはBlack Color No. 401、Purple Color 401、Orange Color No. 205が挙げられる。

10

20

【 0 0 7 4 】

これらの酸性色素は、単体成分として、又はその任意の組み合わせで用いられ得る。

30

【 0 0 7 5 】

酸性色素を含んでいる毛髪色素組成物は公知である。そのようなものは、例えば、"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 7, p. 248-250 に記載されている（特にページ 253 及び 254 に）。

【 0 0 7 6 】

酸性色素を含む毛髪色素組成物の pH は、2 ~ 6、好ましくは 2 ~ 5、より好ましくは 2.5 ~ 4.0 とする。

【 0 0 7 7 】

本発明による色素は、酸性色素及び/又は補佐剤、例えば

- ・米国特許第 6, 248, 314 号明細書（特に実施例 1 及び 2）に記載されている、酸性色素及びアルキレンカルボネート；
- ・日本特許出願公開公報の特開 1986-210023 号公報及び特開 1995-101841 号公報に記載されている、ベンジルアルコールによって代表される浸透溶媒としてのさまざまな種類の有機溶媒を含んでいる、毛髪への浸透性が優れた酸性毛髪色素組成物；
- ・例えば日本特許出願公開公報の特開 1998-87450 号公報、特開 1997-255540 号公報及び特開 1996-245348 号公報に記載されている、毛髪色素組成物の垂れ落ちを防止するための水溶性ポリマー又はその類似物を含む酸性毛髪色素組成物

40

50

;

・日本特許出願公開公報の特開 1 9 9 8 - 5 3 9 7 0 号公報及び日本特許発明第 2 3 9 1 1 / 1 9 7 3 号に記載されている、芳香族アルコール、低級アルキレンカルボナート、又はこれらの類似物の、水溶性ポリマーを含む酸性毛髪色素組成物との組み合わせでも容易に用いられ得る。

【 0 0 7 8 】

本発明による色素は、無電荷色素、例えば、ニトロアニリン、ニトロフェニレンジアミン、ニトロアミノフェノール、アントラキノン、インドフェノール、フェナジン、フェノチアジン、ビスピラゾロン、ビスピラゾールアザ誘導体及びメチンの群から選択されるものとも組み合わせられ得る。

10

【 0 0 7 9 】

さらに、本発明による色素は、酸化色素系との組み合わせでも用いられ得る。

【 0 0 8 0 】

初期状態では色素ではなくて色素前駆体である酸化色素は、その化学的な特性に従って、デベロッパ（発色）化合物とカプラー（調色）化合物とに分類される。

【 0 0 8 1 】

適している酸化色素は、例えば、

- ・独国特許出願公開第 1 9 9 5 9 4 7 9 号明細書（特にカラム 2、ライン 6 ~ カラム 3、ライン 1 1 に）；
 - ・"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 p. 264 - 267 (oxidation dyes) ;
- に記載されている。

20

【 0 0 8 2 】

好ましいデベロッパ化合物は、例えば、独国特許出願公開第 1 9 7 1 7 2 2 4 号明細書（特にページ 2、ライン 5 0 ~ ライン 6 6 及びページ 3 のライン 8 ~ ライン 1 2 に）に記載されている、パラ位又はオルト位が、置換もしくは非置換ヒドロキシ - 又はアミノ - 残基で、又はジアミノピリジン誘導体、ヘテロ環式ヒドラゾン、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、もしくは不飽和アルデヒドで置換された芳香族一級アミンであり、あるいは国際公開第 0 0 / 4 3 3 6 7 号パンフレット（特に、ページ 2、ライン 2 7 ~ ページ 8、ライン 2 4 に、特にページ 9、ライン 2 2 ~ ページ 1 1、ライン 6 に）に記載されているカチオンデベロッパ化合物である。

30

【 0 0 8 3 】

さらには、塩酸塩又は硫酸塩のように、生理学的に適合性のある酸付加塩形態にあるデベロッパ化合物も用いられ得る。芳香族 OH 基を有し、アルカリ金属フェノラートのように、塩基と一緒にその塩形態にあるデベロッパ化合物も適している。

【 0 0 8 4 】

好ましいデベロッパ化合物は、独国特許出願公開第 1 9 9 5 9 4 7 9 号明細書、ページ 2、ライン 8 ~ 2 9 に開示されている。

【 0 0 8 5 】

より好ましいデベロッパ化合物は、p - フェニレンジアミン、p - トルイレンジアミン、p - 、m - 、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スルファート、2 - アミノ - 4 - ヒドロキシエチルアミノアニソールスルファート、ヒドロキシエチル - 3, 4 - メチレンジオキシアニル、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) ヒドロクロリド、ヒドロキシエチル - p - フェニレンジアミンスルファート、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スルファート、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) - 1 H - 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

40

50

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又は 4 - ヒドロキシ - 2, 5, 6 - トリアミノピリミジンスルファートである。

【0086】

好ましいカブラー化合物は、m - フェニレンジアミン誘導体、ナフトール、レソルシン及びレソルシン誘導体、ピラゾロン、及び m - アミノフェノール誘導体であり、最も好ましくは独国特許出願公開第 19959479 号明細書、ページ 1、ライン 33 ~ ページ 3、ライン 11 に開示されているカブラー化合物である。

【0087】

本発明による色素は、独国特許出願公開第 19717224 号明細書（ページ 2、ライン 50 ~ ライン 66 及びページ 3 ライン 8 ~ ライン 12 に）に開示されているように、直接色素として用いられ得る、あるいは別の形態として酸化色素前駆体と一緒に用いられ得る不飽和アルデヒドとも一緒に用いられ得る。

【0088】

本発明による色素と組み合わせるのに好ましいさらなるものとしては、以下の酸化色素前駆体：

- ・赤色調を決定するためのデベロッパ - ノ - カブラー組み合わせ 2, 4, 5, 6 - テトラアミノピリミジン及び 2 - メチルレソルシン；
- ・青紫色調を決定するための 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；
- ・青色調を決定するための 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；
- ・青色調を決定するための 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；
- ・橙色調を決定するためのメチル - 4 - アミノフェノール及び 4 - アミノ - 2 - ヒドロキシトロオルエン；
- ・茶緑色調を決定するための p - トルエンジアミン及びレソルシン；
- ・青紫色調を決定するための p - トルエンジアミン及び 1 - ナフトール；
- ・茶 / 金色調を決定するための p - トルエンジアミン及び 2 - メチルレソルシン；

がある。

【0089】

さらには、自己酸化性化合物も、本発明による色素との組み合わせで用いられ得る。

【0090】

自己酸化性化合物は、芳香族環中に 3 個以上の置換基を有する芳香族化合物であり、これは、非常に低いレドックス官能を有しており、したがって、空気に曝されると酸化されるものである。このような化合物で得られる染色は非常に安定で、シャンプーに耐えられる。

【0091】

自己酸化性化合物は、例えば、ベンゼン、インドール、又はインドール、特に、国際公開第 99 / 20234 号パンフレット（特にページ 26、ライン 10 ~ ページ 28、ライン 15 に）又は国際公開第 00 / 28957 号パンフレットのページ 2、第 3 パラグラフに記載されている 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ール誘導体である。

【0092】

好ましい自己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 - ジアムニオ - 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、及びこれらの化合物の塩（これは酸を用いて得ることができる）である。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

好ましい自己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 - カルボン酸の酸、及びこれらの化合物の塩（これは酸を用いて得ることができる）である。

【 0 0 9 4 】

本発明による色素は、天然に生じる色素、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)、カモミールブロッサム (camomile blossom)、サンダルウッド (sandalwood)、ブラックティ (black tea)、ラムヌスフラングラバーク (Rhamnus frangula bark)、セージ (sage)、カンペチュウッド (campeche wood)、マダールート (madder root)、カテキュー (catechu)、セドレ (sedre) 及びアルカネットルート (alkanet root) との組み合わせでも用いられ得る。そのような染色は、例えば、欧州特許出願公開第 4 0 4 8 6 8 号明細書に、特にページ 3、ライン 5 5 ~ ページ 4、ライン 9 に記載されている。

10

【 0 0 9 5 】

さらに、本発明による色素は、キャップされたジアゾ化合物との組み合わせでも用いられ得る。

20

【 0 0 9 6 】

適しているジアゾ化合物は、例えば、国際公開第 2 0 0 4 / 0 1 9 8 9 7 号パンフレット（ページ 1 と 2 に跨っている）にある式 (1) ~ (4) の化合物ならびに同じ文献のページ 3 ~ 5 に開示されている対応する水溶性のカップリング要素 (I) ~ (I V) である。

【 0 0 9 7 】

本発明による色素と組み合わせるのに有用であるさらなる好ましい色素又は色素組み合わせは、

(DC - 0 1) : 国際公開第 9 5 / 0 1 7 7 2 号パンフレット、この文献には、少なくとも 2 種のカチオン色素の混合物が開示されており、特にページ 2、ライン 7 ~ ページ 4、ライン 1、好ましくはページ 4、ライン 3 5 ~ ページ 8、ライン 2 1 に；製剤がページ 1 1、最後のセクション ~ ページ 2 8、ライン 1 9 に開示されており；

30

(DC - 0 2) : 米国特許第 6, 8 4 3, 2 5 6 号明細書、この文献には、カチオン色素が開示されており、特に式 (1)、(2)、(3) 及び (4) の化合物（カラム 1、ライン 2 7 ~ カラム 3、ライン 2 0）、及び好ましくは実施例 1 ~ 4（カラム 1 0、1 . 4 2 ~ カラム 1 3、ライン 3 7）で調製された化合物が；製剤がカラム 1 3、ライン 3 8 ~ カラム 1 5、ライン 8 に開示されており；

(DC - 0 3) : 欧州特許第 9 7 0 6 8 5 号明細書、この文献には、直接色素が記載されており、特にページ 2、ライン 4 4 ~ ページ 9、ライン 5 6、好ましくはページ 9、ライン 5 8 ~ ページ 4 8、ライン 1 2 に記載されており；ケラチン含有繊維の染色方法が特にページ 5 0、ライン 1 5 ~ 4 3 に；製剤がページ 5 0、ライン 4 6 ~ ページ 5 1、ライン 4 0 に記載されており；

40

(DC - 0 4) : 独国特許出願公開第 1 9 7 1 3 6 9 8 号明細書、この文献には、直接色素が記載されており、特にページ 2、ライン 6 1 ~ ページ 3、ライン 4 3 に；製剤がページ 5、ライン 2 6 ~ 6 0 に記載されており；

(DC - 0 5) : 米国特許第 6, 3 6 8, 3 6 0 号明細書、この文献には、直接色素（カラム 4、ライン 1 ~ カラム 6、ライン 3 1）及び酸化剤（カラム 6、ライン 3 7 ~ 3 9）が開示されており；製剤がカラム 7、ライン 4 7 ~ カラム 9、ライン 4 に開示されており；

(DC - 0 6) : 欧州特許第 1 1 6 6 7 5 2 号明細書、この文献には、カチオン色素（ペ

50

ージ 3、ライン 22 ~ ページ 4、ライン 15) 及びアニオン UV - 吸収剤 (ページ 4、ライン 27 ~ 30) が開示されており; 製剤がページ 7、ライン 50 ~ ページ 9、ライン 56 に開示されており;

(DC - 07): 欧州特許第 998, 908 号明細書、この文献には、カチオン直接色素とピラゾロ - [1, 5 - a] - ピリミジンとを含む酸化色素 (ページ 2、ライン 48 ~ ページ 4、ライン 1) が開示されており; 染色製剤がページ 47、ライン 25 ~ ページ 50、ライン 29 に開示されており;

(DC - 08): 仏国特許第 2788432 号明細書、この文献には、カチオン色素と Arrianors の組み合わせが開示されており、特にページ 53、ライン 1 ~ ページ 63、ライン 23、より特定のにはページ 51 ~ 52、最も特定のには Basic Brown 17、Basic brown 16、Basic Red 76 及び Basic Red 118、及び / 又は少なくとも 1 種の Basic Yellow 57、及び / 又は少なくとも 1 種の Basic Blue 99 が; 又はアリアノレン (arianoren) 及び / 又は酸化性色素の組み合わせが、特にページ 2、ライン 16 ~ ページ 3、ライン 16 に; 染色製剤がページ 53、ライン 1 ~ ページ 63、ライン 23 に開示されており;

(DC - 09): 独国特許出願公開第 19713698 号明細書、この文献には、直接色素と、酸化剤、酸化色素及び直接色素を含んでいるパーマネントウェーブ固定剤との組み合わせが開示されており; 特にページ 4、ライン 65 ~ ページ 5、ライン 59 に開示されている;

(DC - 10): 欧州特許第 850638 号明細書、この文献には、デベロッパー化合物及び酸化剤が開示されており; 特にページ 2、ライン 27 ~ ページ 7、ライン 46、好ましくはページ 7、ライン 20 ~ ページ 9、ライン 26 に; 染色製剤がページ 2、ライン 3 ~ 12 及びライン 30 ~ ページ 14、及びページ 28、ライン 35 ~ ページ 30、ライン 20; 好ましくはページ 30、ライン 25 ~ ページ 32、ライン 30 に開示されており;

(DC - 11): 米国特許第 6, 190, 421 号明細書、この文献には、1 種以上の酸化色素前駆体、及び場合により、1 種以上の直接色素 (カラム 5、ライン 40 ~ カラム 7、ライン 14) を含有している、粉末形態にある、組成物 (B) の 1 種以上のカプラー、を含有している、場合によっては有機粉末賦形剤及び / 又は無機粉末賦形剤中に分散された、組成物 (A) と、1 種以上の酸化剤含有組成物 (C) との即席混合物が開示されており; 製剤がカラム 8、ライン 60 ~ カラム 9、ライン 56 に開示されており;

(DC - 12): 米国特許第 6, 228, 129 号明細書、この文献には、少なくとも 1 種の酸化基剤、少なくとも 1 種のカチオン直接色素、及び少なくとも 1 種の 2 エレクトロンオキシドレダクターゼ型の酵素であってそのような酵素の少なくとも 1 種の供与体の存在下にある酵素を含む、使用準備が完了した組成物が開示されており; 特にカラム 8、ライン 17 ~ カラム 13、ライン 65; 染色製剤がカラム 2、ライン 16 ~ カラム 25、ライン 55 に、マルチコンパートメント染色デバイスがカラム 26、ライン 13 ~ 24 に記載されており;

(DC - 13): 国際公開第 99 / 20235 号パンフレット、この文献には、少なくとも 1 種のカチオン色素及び少なくとも 1 種の硝酸化ベンゼン色素の組成物がカチオン直接色素及びニトロベンゼン直接色素で記載されており; ページ 2、ライン 1 ~ ページ 7、ライン 9、及びページ 39、ライン 1 ~ ページ 40 ライン 11、好ましくはページ 8、ライン 12 ~ ページ 25 ライン 6、ページ 26、ライン 7 ~ ページ 30、ライン 15; ページ 1、ライン 25 ~ ページ 8、ライン 5、ページ 30、ライン 17 ~ ページ 34 ライン 25、ページ 8、ライン 12 ~ ページ 25 ライン 6、ページ 35、ライン 21 ~ 27、特にページ 36、ライン 1 ~ ページ 37 に記載されており;

(DC - 14): 国際公開第 99 / 20234 号パンフレット、この文献には、少なくとも 1 種の直接カチオン色素及び少なくとも 1 種の自己酸化性色素を含む組成物、特にベンゼン、インドール及びインドール誘導体が記載されており、好ましくは直接色素がページ 2、ライン 19 ~ ページ 26、ライン 4 に、及び自己酸化性色素が特にページ 26、ライ

10

20

30

40

50

ン 10 ~ ページ 28、ライン 15 に記載されており；染色製剤が特にページ 34、ライン 5 ~ ページ 35、ライン 18 に記載されており；

(DC - 15)：欧州特許第 850636 号明細書、この文献には、少なくとも 1 種の直接色素及びカプラー成分としての少なくとも 1 種のメタ - アミノフェノール誘導体ならびに少なくとも 1 種のデベロッパ化合物及び酸化剤を含む酸化染色組成物が開示されており、特にページ 5、ライン 41 ~ ページ 7、ライン 52、染色製剤がページ 19、ライン 50 ~ ページ 22、ライン 12 に開示されており；

(DC - 16)：欧州特許出願公開第 850637 号明細書、この文献には、パラ - フェニレンジアミン及びビス(フェニル)アルキレンジアミン、さらにはそれらの酸付加塩から選択される少なくとも 1 種の酸化基剤、メタ - ジフェノール、及びその酸付加塩から選択される少なくとも 1 種のカプラー、少なくとも 1 種のカチオン直接色素、さらには少なくとも 1 種の酸化剤を含む、酸化染色組成物が開示されており、特にページ 6、ライン 50 ~ ページ 8、ライン 44 が開示されており；染色製剤がページ 21、ライン 30 ~ ページ 22、ライン 57 に開示されており；

(DC - 17)：国際公開第 99/48856 号パンフレット、この文献には、カチオンカプラーを含む酸化染色組成物が開示されており、特にページ 9、ライン 16 ~ ページ 13、ライン 8、及びページ 11、ライン 20 ~ ページ 12、ライン 13；染色製剤がページ 36、ライン 7 ~ ページ 39、ライン 24 に開示されており；

(DC - 18)：独国特許出願公開第 19717224 号明細書、この文献には、不飽和アルデヒド及びカプラー化合物ならびに一級及び二級アミノ基化合物、窒素含有ヘテロ環式化合物、アミノ酸、オリゴペプチド、芳香族ヒドロキシ化合物、及びノ又は少なくとも 1 種の CH - 活性化化合物を含む、染色剤がページ 3、ライン 42 ~ ページ 5 ライン 25 に開示されており；染色製剤がページ 8、ライン 25 ~ ページ 9、ライン 61 に開示されている；

に記載されている。

【0098】

上記文献(DC - 01 ~ DC - 18)に開示されている色素組み合わせでは、本発明による色素は、そのような色素組み合わせに加えられ得るし、あるいは染色製剤又はその色素成分の 1 つ以上は、少なくとも 1 種の本発明の色素で置き換えられ得る。

【0099】

本発明は、有機物質、好ましくはケラチン含有繊維、及び最も好ましくはヒトの毛髪を染色するのに用いられる、少なくとも 1 種の本発明の色素を含んでいる製剤にも関する。

【0100】

好ましくは、本発明の色素は、有機物質処理用、好ましくは染色用の組成物に、組成物の全体重量を基準にして、0.001 ~ 5 重量% (以下、単に、「%」により表示)、特に 0.005 ~ 4%、より特には 0.2 ~ 3% の量で組み込まれる。

【0101】

製剤は、ケラチン含有繊維、好ましくはヒトの毛髪に、さまざまな専用の剤形で適用され得る。

【0102】

製剤の専用の剤形は、例えば、溶液(特に増粘された水性又は水性アルコール溶液)、クリーム、フォーム、シャンプー、パウダー、ジェルや、エマルジョンである。

【0103】

通常、染色組成物は、ケラチン含有繊維に、50 ~ 100 g の量で適用される。

【0104】

好ましい製剤の剤形は、使用準備が完了した組成物又はマルチコンパートメント染色デバイスつまり「キット」あるいは例えば米国特許第 6,190,421 号明細書、カラム 2、ライン 16 ~ 31 に記載されているコンパートメント含有マルチコンパートメント包装システムである。

【0105】

10

20

30

40

50

使用準備が完了した染色組成物のpH値は、通常、2から11まで、好ましくは5から10までである。

【0106】

本発明の染色組成物は、毛髪に、25～200、好ましくは18～80、さらには最も好ましくは20から40までの温度範囲で適用される。

【0107】

本発明の1つの好ましい実施形態は、本発明の色素が粉末形態にある色素の、製剤に関する。

【0108】

粉末製剤は、例えば独国特許出願公開第19713698号明細書、ページ2、ライン26～54及びページ3、ライン51～ページ4、ライン25、及びページ4、ライン41～ページ5、ライン59に記載されているような安定性及び/又は溶解性が問題の場合に、好ましく用いられる。

【0109】

適している化粧品ヘアケア製剤は、ヘアトリートメント調製物(例えば、シャンプー及びコンディショナーの剤形にあるヘア洗浄調製物)、ヘアケア調製物(例えば、スプレー、クリーム、ジェル、ローション、ムース及びオイル、ヘアトニック、スタイリングクリーム、スタイリングジェル、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のようなプレ-トリートメント調製物つまりリーブオン製品)、ヘア構造化調製物(例えば、パーマメントウェーブ(ホットウェーブ、マイルドウェーブ、コールドウェーブ)用ヘアウェーブ化調製物、ヘア直毛化調製物、液状ヘアセット化調製物、ヘアフォーム、ヘアスプレー)、ブリーチング調製物(例えば、過酸化水素溶液、薄色化シャンプー、ブリーチングクリーム、ブリーチングパウダー、ブリーチングペーストもしくはオイル、一時、半永久もしくは永久ヘア着色剤、自己酸化性色素含有調製物)、あるいはヘナ又はカモミールのような天然の毛髪着色剤である。

【0110】

ヒトの毛髪への使用には、本発明の染色組成物は、水性化粧品担体に通常組み込まれ得る。適している水性化粧品担体としては、ケラチン含有繊維への使用に適している、例えば、W/O、O/W、O/W/O、W/O/W又はPIT型のエマルジョン及びあらゆる種類のマイクロエマルジョン、クリーム、スプレー、エマルジョン、ジェル、パウダーならびに界面活性剤含有フォーム用溶液(例えば、シャンプー又は他の調製物)が挙げられる。そのような使用の剤形はResearch Disclosure 42448 (August 1999)に詳細に記載されている。必要なら、染色組成物を、例えば、米国特許第3369970号明細書(特にカラム1、ライン70～カラム3、ライン55)に記載されているような無水担体に組み込むことも可能である。本発明による染色組成物は、独国特許出願公開第3829870号明細書に記載されている染色用櫛又は染色用ブラシを用いた染色方法にも非常によく適している。

【0111】

本発明の染色組成物中には水性担体の構成成分が通常の量で存在しており、例えば乳化剤が染色組成物中に染色組成物全体の0.5から30重量%の濃度で、増粘剤が0.1から25重量%の濃度で存在し得る。

【0112】

染色組成物用のさらなる担体が、例えば、"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 7, p. 248-250(特にページ243、ライン1～ページ244、ライン12に)に記載されている。

【0113】

本発明の色素が酸化色素及び/又はその酸との付加塩と一緒に使用される場合は、それらは別々に又は一緒に保存され得る。還元に対して安定でない酸化色素及び直接色素は好ましくは別々に保存される。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

本発明の色素は、液体～ペースト様調製物（水性又は非水性）中に又は乾燥粉末の剤形中に保存され得る。

【 0 1 1 5 】

色素が別々に保存される場合は、反応性の成分は、使用の直前に互いに緊密に混合される。乾燥保存のケースでは、使用の前に所定量の熱（50から80）水が通常加えられて均質な混合物が調製される。

【 0 1 1 6 】

本発明による染色組成物は、界面活性剤、溶媒、塩基剤、酸剤、香料、高分子補佐剤、増粘剤及び光安定剤のような、そのような調製物に対して知られている任意の活性成分、添加剤又は補佐剤を含み得る。

10

【 0 1 1 7 】

本発明の毛髪染色組成物中には以下の補佐剤が好ましくは用いられる。

【 0 1 1 8 】

・非イオン性高分子、例えばビニルピロリドン/ビニルアクリラートコポリマー、ポリビニルピロリドン及びビニルピロリドン/ビニルアセタートコポリマーさらにはポリシロキサン；

・商品名Merquat（登録商標）280で市販されており、毛髪染色でのその使用が、例えば、独出特許出願公開第4421031号明細書（特にページ2、ライン20～49）に、又は欧州特許出願公開第953334号明細書（特にページ27、ライン17～

20

ページ30、ライン11）に記載されている、四級化セルロースエーテル、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、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のような、カチオンポリマー；

・四級化されたポリビニルアルコール；

・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/アクリラートコポリマー及びオクチルアクリルアミド/メチルメタクリラート/t-ブチルアミノエチルメタクリラート/2-ヒドロキシプロピルメタクリラートコポリマーのような、双性及び両性イオン性ポリマー；

30

・例えば、ポリアクリル酸、架橋されたポリアクリル酸、ビニルアセタート/クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン/ビニルアクリラートコポリマー、ビニルアセタート/ブチルマレアート/イソボルニルアクリラートコポリマー、メチルビニルエーテル/マレイン酸無水物コポリマー及びアクリル酸/エチルアクリラート/N-t-ブチルアクリルアミドターポリマーのような、アニオンポリマー；

・カンテン、グアガム、アルギナート、キサンタンガム、アラビアガム、カラヤガム、イナゴマメ粉、リンシードガム、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）、（アミロース、アミロペクチン及びデキストリンのような）デンプン部分及び誘導体、粘土（例えばベントナイト）又は例えばポリビニルアルコールのような完全合成ヒドロコロイドのような、増粘剤；

40

・グルコース及びマレイン酸のような、構造化剤；

・リン脂質（例えば大豆レシチン、卵レシチン、セファリン、シリコンオイル）のような毛髪調整用化合物、及び独出特許出願公開第19729080号明細書（特にページ2、ライン20～49）、欧州特許出願公開第834303号明細書（特にページ2、ライン18～ページ3、ライン2）、又は欧州特許出願公開第312343号明細書（特にページ2、ライン59～ページ3、ライン11）に記載されているもののような調整用化合物；

・蛋白加水分解物、特にエラスチン、コラーゲン、ケラチン、牛乳蛋白、ダイズ蛋白及び

50

コムギ蛋白加水分解物、それらの脂肪酸との縮合生成物ならびに四級化された蛋白加水分解物；

- ・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、
- ・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、グリセリン及びジエチレングリコールのような、可溶化剤、
- ・ピルオクタオン、オーラミン及び亜鉛 *O m a d i n e* のような、抗フケ活性成分、
- ・pH値を調整するための物質；
- ・パンテノール、パントテン酸、アラントイン、ピロリドンカルボン酸及びその塩、植物エキス、及びビタミン；
- ・コレステロール；
- ・以下の表に掲載されている光安定剤及びUV吸収剤；

【表 1】

表 1: 本発明の染色組成物中に用いられ得る UV 吸収剤		
番号	化学名	CAS 番号
1	(+/-)-1,7,7-トリメチル-3-[(4-メチルフェニル)メチレン]ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン	36861-47-9
2	1,7,7-トリメチル-3-(フェニルメチレン)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン	15087-24-8
3	(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)(4-メチルフェニル)メタン	1641-17-4
4	2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン	131-56-6
5	2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン	131-55-5
6	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン;	131-57-7
7	2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン	131-54-4
8	2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	131-53-3
9	1-[4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル]-3-(4-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオン	70356-09-1
10	3,3,5-トリメチルシクロヘキシル-2-ヒドロキシベンゾアート	118-56-9
11	イソペンチル p-メトキシシナマート	71617-10-2
12	メンチル-o-アミノベンゾアート	134-09-8
13	メンチルサリチラート	89-46-3
14	2-エチルヘキシル 2-シアノ,3,3-ジフェニルアクリラート	6197-30-4
15	2-エチルヘキシル 4-(ジメチルアミノ)ベンゾアート	21245-02-3
16	2-エチルヘキシル 4-メトキシシナマート	5466-77-3
17	2-エチルヘキシルサリチラート	118-60-5
18	安息香酸、4,4',4''-(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリイルトリエミノ)トリス-, トリス(2-エチルヘキシル)エステル; 2,4,6-トリアニリノ-(p-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン	88122-99-0
19	オキシランとの安息香酸、4-アミノ-, エチルエステル、高分子	113010-52-9
20	2-プロペンアミド、N-[[4-[(4,7,7-トリメチル-3-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イリデン)メチル]フェニル]メチル]-、ホモポリマー	147897-12-9
21	トリエタノールアミンサリチラート	2174-16-5
22	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]	103597-45-1
23	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-メトキシフェニル)-(1,3,5)-トリアジン (Tinosorb S)	187393-00-6
24	安息香酸、4,4'-[[6-[[4-[(1,1-ジメチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]アミノ]1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル]ジイミノ]ビス-, ビス(2-エチルヘキシル)エステル	154702-15-5
25	フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-[2-メチル-3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロピル]-	155633-54-8

表 1: 本発明の染色組成物中に用いられ得る UV 吸収剤		
番号	化学名	CAS 番号
26	ジメチルジエチルベザールマロナート	207574-74-1
27	安息香酸、2-[4-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル]-、 ヘキシルエステル	302776-68-7
28	1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(4-メトキシフェニル)-	7753-12-0
29	1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス[4-[(2-エチルヘキシル)オキシ]フェニル]-	208114-14-1
30	2-プロペン酸、3-(1H-イミダゾール-4-イル)-	104-98-3
31	安息香酸、2-ヒドロキシ-、[4-(1-メチルエチル)フェニル]メチルエステル	94134-93-7
32	1,2,3-プロパントリオール、1-(4-アミノベンゾアート)	136-44-7
33	ベンゼン酢酸、3,4-ジメトキシ-a-オキシ-	4732-70-1
34	2-プロペン酸、2-シアノ-3,3-ジフェニル-、エチルエステル	5232-99-5
35	アントラリン酸、p-メント-3-イルエステル	134-09-8
36	1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン、N,N'-ビス[4-[5-(1,1- ジメチルプロピル)-2-ベンゾオキサゾリル]フェニル]-N''-(2- エチルヘキシル)-つまり Uvasorb K2A	288254-16-0
37	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸	4065-45-6
38	アルファ-(2-オキソボルン-3-イリデン)トルエン-4- スルホン酸およびその塩	56039-58-8
39	メチル N,N,N-トリメチル-4-[(4,7,7-トリメチル-3-オキソビシクロ[2,2,1] ヘプト-2-イリデン)メチル]アニリニウムスルファート;	52793-97-2
40	4-アミノ安息香酸	150-13-0
41	2-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-5-スルホン酸	27503-81-7
42	3,3'-(1,4-フェニレンジメチレン)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]	90457-82-2
43	1H-ベンゾイミダゾール-4,6-ジスルホン酸、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス-、 二ナトリウム塩	180898-37-7
44	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)-、一ナトリウム塩	92484-48-5
45	1-ドデカンアミニウム、N-[3-[[4-(ジメチルアミノ)ベンゾイル]アミノ] プロピル]N,N-ジメチル-、4-メチルベンゼンスルホン酸との塩 (1:1)	156679-41-3
46	1-プロパンアミニウム、N,N,N-トリメチル-3-[(1-オキソ-3-フェニル-2- プロペニル)アミノ]-、クロリド	177190-98-6
47	1H-ベンゾイミダゾール-4,6-ジスルホン酸、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス-	170864-82-1
48	1-プロパンアミニウム、3-[[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1- ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]アミノ]-N,N- ジエチル-N-メチル-、メチルスルファート(塩)	340964-15-0
49	2,2'-ビス(1,4-フェニレン)-1H-ベンゾイミダゾール- 4,6-ジスルホン酸一ナトリウム塩または二ナトリウムフェニルジベンゾ イミダゾールテトラスルホナートつまり Neoheliopan AP	349580-12-7,

UV吸収剤を用いることにより太陽の有害な光線から天然の及び染色された毛髪を効果的に保護することができ、染色された毛髪の洗浄堅牢度も増大させる。

【0121】

さらには、本発明による染色組成物には以下のUV吸収剤又は組み合わせが用いられ得る：

- ・例えば国際公開第01/36396号パンフレットの特にページ1、ライン20～ページ2、ライン24に、及び好ましくはページ3～5、さらにはページ26～37に記載されているカチオン系ベンゾトリアゾールUV吸収剤；

- ・国際公開第01/36396号パンフレットに、特に、ページ11、ライン14～ページ18に記載されている酸化防止剤と組み合わせたカチオン系ベンゾトリアゾールUV剤；

- ・米国特許第5922310号明細書に、特にカラム2、ライン1～3に記載されている酸化防止剤と組み合わせたUV吸収剤；

- ・米国特許第4786493号明細書に、特にカラム1、42～カラム2、ライン7に、及び好ましくはカラム3、43～カラム5、ライン20に記載されている酸化防止剤と組み合わせたUV吸収剤；

- ・米国特許第5830441号明細書に、特にカラム4、ライン53～56に記載されているUV吸収剤の組み合わせ；

- ・国際公開第01/36396号パンフレットに、特に、ページ11、ライン9～13に記載されているUV吸収剤の組み合わせ；又は

- ・国際公開第98/22447号パンフレットに、特に、ページ1、ライン23～ページ2、ライン4に、及び好ましくはページ2、ライン11～ページ3、ライン15に、最も好ましくはページ6～7、及び12～16に記載されているトリアジン誘導体。

【0122】

適している化粧品調製物は、通常、組成物の全体重量を基準にして0.05～40重量%、好ましくは0.1から20重量%までの1種以上のUV吸収剤；

- ・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のような、粘度調節剤；

- ・鯨蠟、蜜蝋、モンタンワックス、パラフィン、脂肪アルコール及び脂肪酸エステルのような、脂及びワックス；

- ・脂肪性アルカノールアミド；

- ・例えば欧州特許出願公開第801942号明細書に、特にページ3、ライン44～55に記載されているもののような、分子量が150から50000までの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、

- ・EDTA、NTA及びホスホン酸のような、錯化剤、

- ・例えば、欧州特許出願公開第962219号明細書（特にページ27、ライン18～38）に詳細に掲載されているポリオール及びポリオールエーテルのような膨潤性物質及び浸透性物質、例えばグリセリン、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチルグリコール、ベンジルアルコール、カルボナート、水素カルボナート、グアニジン、尿素ならびに第一級、第二級及び第三級ホスファート、イミダゾール、タンニン、ピロール；

- ・ラテックスのような、乳白剤；

- ・エチレングリコールモノ-及びジ-ステアラートのような、真珠光沢付与剤；

- ・プロパン-ブタン混合物、N₂O、ジメチルエーテル、CO₂及び空気のような、推進剤；

- ・酸化防止剤；

- ・欧州特許出願公開第970687号明細書（特にページ28、ライン17～ページ29、ライン23）に記載されている、糖含有ポリマー；

- ・国際公開第00/10517号パンフレット（特にページ44、ライン16～ページ46、ライン23）に記載されている四級アンモニウム塩；

・ 2, 4, 4' - トリクロロ - 2' - ヒドロキシジフェニルエーテル、クロレキシジン (1, 6 - ジ (4 - クロロフェニル - ビグアニド) ヘキサン) 又は TCC (3, 4, 4' - トリクロロカルバニリド) のように、グラム陽性菌に対して特殊な作用を有している防腐剤のような、菌阻害剤 (多数の芳香族物質及び精油も抗微生物特性を有している。典型的な例は、クローブ油、ミント油及びハッカ油中の活性成分ユーギノール、メントール及びタイモールである。対象となる天然の消臭剤は、ライムブロッサム油中に存在するテルペンアルコールファルネソール (3, 7, 11 - トリメチル - 2, 6, 10 - ドデカトリエン - 1 - オール) である。グリセリンモノラウレートも静菌剤であることが判明している。添加する菌阻害剤の存在する量は、通常、調製物の固形分含量を基準にして 0.1 から 2 重量 % である) ;

10

を含み得る。

【 0 1 2 3 】

本発明による染色組成物は、一般に、少なくとも 1 種の界面活性剤を含んでいる。適している界面活性剤は、双性又は両性イオン性、又はより好ましくはアニオン性、非イオン性及び / 又はカチオン性界面活性剤である。

【 0 1 2 4 】

本発明による染色組成物中に適しているアニオン性界面活性剤としては、ヒトの身体に対して使用するのに適しているあらゆるアニオン性界面活性物質が挙げられる。そのような物質は、水溶解性を付与するアニオン基、例えばカルボキシラート、スルファート、スルホナート又はホスファート基、及びおよそ 10 から 22 個の炭素原子を有している親油性アルキル基を特徴としている。加えて、分子中には、グリコール又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ならびにヒドロキシ基が存在していてもよい。以下は適しているアニオン性界面活性剤の例である (それぞれは、ナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム塩又はアルカノール基中に 2 又は 3 個の炭素原子を有しているモノ - 、ジ - もしくはトリ - アルカノールアンモニウム塩の形態にある) :

20

- ・ 10 ~ 22 個の炭素原子を有している線状脂肪酸 (石鹸) 、
- ・ 式 $R - O - (CH_2 - CH_2 - O)_x - CH_2 - COOH$ [式中、R は、10 ~ 22 個の炭素原子を有している線状アルキル基であり、 $x = 0$ 又は 1 から 16 までである] で表されるエーテルカルボン酸、

30

- ・ アシル基中に 10 ~ 18 個の炭素原子を有しているアシルサルコシド、
- ・ アシル基中に 10 ~ 18 個の炭素原子を有しているアシルタウリド、
- ・ アシル基中に 10 ~ 18 個の炭素原子を有しているアシルイソチオナート、
- ・ アルキル基中に 8 ~ 18 個の炭素原子を有しているスルホコハク酸モノ - 及びジ - アルキルエステルならびにアルキル基中に 8 ~ 18 個の炭素原子と 1 から 6 個までのオキシエチル基を有してい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 ~ 18 個の炭素原子を有している線状アルカンスルホナート、
- ・ 12 ~ 18 個の炭素原子を有している線状 - オレフィンスルホナート、
- ・ 12 ~ 18 個の炭素原子を有している脂肪酸の - 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、好ましくは、10 ~ 18 個の炭素原子を有している線状アルキル基であり、 $x' = 0$ 又は 1 から 12 までである] で表されるアルキルスルファート及びアルキルポリグリコールエーテルスルファート、

40

- ・ 独国特許出願公開第 3 7 2 5 0 3 0 号明細書 (特にページ 3、ライン 40 ~ 55) に記載の界面活性ヒドロキシルスルホナートの混合物、
- ・ 独国特許出願公開第 3 7 2 3 3 5 4 号明細書 (特にページ 4、ライン 42 ~ 62) に記載の硫酸化ヒドロキシルアルキルポリエチレン及び / 又はヒドロキシルアルキレンプロピレングリコールエーテル、
- ・ 独国特許出願公開第 3 9 2 6 3 4 4 号明細書 (特にページ 2、ライン 36 ~ 54) に記載の 12 ~ 24 個の炭素原子及び 1 ~ 6 の二重結合を有している不飽和脂肪酸のスルホナート、

50

・およそ2から15個までの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8~22個の炭素原子を有してい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

・国際公開第00/10518号パンフレット(特にページ45、ライン11~ページ48、ライン3)に記載されている、アニオン性界面活性剤。

【0125】

好ましいアニオン性界面活性剤は、アルキル基中に10~18個の炭素原子及び分子中に12個までのグリコールエーテル基を有しているアルキルスルファート、アルキルポリグリコールエーテルスルファート及びエーテルカルボン酸であり、及び特に飽和さらには特には不飽和、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸及びパルミチン酸のような

10

【0126】

分子中に少なくとも1個の四級アンモニウム基と、少なくとも1個の $-COO^-$ もしくは $-SO_3^-$ 基とを有する界面活性化合物は末端双性イオン性界面活性剤である。N-アルキルN,N-ジメチルアンモニウムグリシナートのような、いわゆるベタインが好ましく、例えばココアルキルジメチルアンモニウムグリシナート、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ナート(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ナート)、及びアルキル基又はアシル基中に8~18個の炭素原子を有している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ールが好ましく、またココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシナート

20

も好ましい。好ましい双性イオン性界面活性剤は、CTFA名ココアミドプロピルベタインで知られる脂肪酸アミド誘導体である。

【0127】

両イオン性界面活性剤は、 $C_8 \sim C_{18}$ -アルキル又は-アシル基に加えて分子中に少なくとも1個のアミノ基及び少なくとも1個の $-COOH$ 又は $-SO_3H$ 基を含有し、内部塩を形成することができる界面活性化合物である。適している両イオン性界面活性剤の例としては、N-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸及びアルキルアミノ酢酸(アルキル基中におよそ8個から18個までの炭素原子をそれぞれ有している)が挙げられる。特に好ましいとされる両イオン性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオナート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオナート及び $C_{12} \sim C_{18}$ アシルサルコシンである。

30

【0128】

適している非イオン性界面活性剤は、国際公開第00/10519号パンフレット(特にページ45、ライン11~ページ50、ライン12)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、又はポリオール基とポリアルキレングリコールエーテル基の組み合わせを含有している。そのような化合物は、例えば、

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

40

・1~30molのエチレンオキシドとグリセリンの付加生成物である $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸モノ-及びジ-エステル、

・ $C_8 \sim C_{22}$ アルキル-モノ-及び-オリゴ-グリコシド及びそのエトキシ化類似体、

・5~60molのエチレンオキシドとひまし油及び水添ひまし油との付加生成物、

・エチレンオキシドとソルピ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、

50

である。

【0129】

エチレン及びノ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そ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、又は限局された同族体分布を有する生成物であり得る。「正規」同族体分布は、触媒としてアルカリ金属、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを用いた脂肪アルコールとアルキレンオキシドとの反応で得られる同族体の混合物である。一方、限局された同族体分布は、例えば、ハイドロタルサイト、エーテルカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属酸化物、水酸化物又はアルコラートが触媒として用いられた場合に得られる。

【0130】

限局された同族体分布を有する生成物を用いるのが好ましくあり得る。

【0131】

本発明による染色組成物に用いられ得るカチオン性界面活性剤の例は、特に、四級アンモニウム化合物である。好ましいのは、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のような、アンモニウムハロゲン化物、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である。本発明に従って用いられ得るさらなるカチオン性界面活性剤は、四級化された蛋白加水分解物である。

【0132】

また、例えば、市販製品のQ2-7224（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（ヒドロキシルアミノ変性シリコーンを含んでおり、これはアモジメチコンとも呼ばれる）、SM-2059（製造者：General Electric）、SLM-55067（製造者：Wacker）ならびにAbil（登録商標）-Quat 3270及び3272（製造者：Th. Goldschmidt；ジ四級ポリジメチルシロキサン、quaternium-80）、又は国際公開第00/12057号パンフレット（特にページ45、ライン9～ページ55、ライン2）に記載されているシリコーンのような、カチオン性シリコーンオイルも適している。

【0133】

商品名Tego Amid（登録商標）18で入手可能なステアリルアミドプロピルジメチルアミンのような、アルキルアミドアミン、特に脂肪酸アミドアミンも、本染色組成物の界面活性剤として好ましい。この界面活性剤は、良好なコンディショニング作用だけでなく特にその良好な生分解性を特徴としている。

【0134】

カチオン性界面活性剤として用いられ得る四級糖誘導体の例は、市販の製品Glucquat（登録商標）100（CTFA命名法によれば「ラウリルメチルグルセス-10ヒドロキシプロピルジモニウムクロリド」）である。

【0135】

界面活性剤として用いられるアルキル基含有化合物は単体物質であってよいが、そのような物質の調製では植物又は動物由来の天然の原料を用いるのが一般に好ましく、結果として、得られる物質混合物は、用いる特定の出発物質に応じて異なるアルキル鎖長さを有している。

【0136】

本発明のさらなる実施形態はケラチン含有繊維の染色に関する。この方法は、
 (a) ケラチン含有繊維を少なくとも1種の本発明の色素で処理すること
 及び
 (b) この繊維を放置しておき、次いでその繊維を濯ぎ洗いすること
 を含む。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 7 】

本発明の色素は毛髪のあるあらゆる染色に適している、すなわち言い換えると、毛髪を初めて染色する時、さらには後の再染色にも、あるいは毛髪の房又は一部を染色するのにも適している。

【 0 1 3 8 】

本発明の色素は、例えば、手揉み、櫛、ブラシ、又はボトル、あるいは櫛又はノズルと組み合わせさせたボトルによって適用される。

【 0 1 3 9 】

本発明の染色方法では、染色が、さらなる色素の存在下で行われるべきか否かは、得られるべき色の色調によって決まるものである。

10

【 0 1 4 0 】

さらに好ましいのは、ケラチン含有繊維の染色方法であり、この方法は、少なくとも1種の本発明の色素、基剤及び酸化剤でケラチン含有繊維を処理することを含む。

【 0 1 4 1 】

本発明の色素及び酸化剤でケラチン含有繊維（特にヒトの毛髪）を染色するための好ましい実施形態は、

a₁) 場合により少なくとも1種の本発明の色素を含有する酸化剤で、ケラチン含有繊維を処理すること、

b₁) 場合により少なくとも1種の本発明の色素を含有する酸化剤不含有組成物で、ケラチン含有繊維を処理すること；

20

又は別の形態として

a₂) 場合により少なくとも1種の本発明の色素を含有する酸化剤不含有組成物で、ケラチン含有繊維を処理すること；

b₂) 場合により少なくとも1種の本発明の色素を含有する酸化剤で、ケラチン含有繊維を処理すること、

[但し、方法ステップ a₁)、a₂)、b₁) 又は b₂) の少なくとも1つには本発明による色素が存在している]

を含む。

【 0 1 4 2 】

一般には、酸化剤含有組成物は、15 ~ 45 で0 ~ 15 分間（特には0 ~ 5 分間）繊維上にそのままにしておかれる。

30

【 0 1 4 3 】

酸化剤不含有組成物は、通常、慣用の補佐剤及び添加剤を含んでいる。独国特許出願（カラム3、ライン17 ~ ライン41に）に記載されているものが好ましい。

【 0 1 4 4 】

一般には、本発明の色素及び酸化剤不含有組成物は、15 ~ 50 で5 ~ 45 分間（特には10 ~ 25 分間）繊維上にそのままにしておかれる。

【 0 1 4 5 】

本発明の好ましい一実施形態は、染色の後に毛髪をシャンプー及び/又はクエン酸もしくは酒石酸のような弱酸で洗浄することである。

40

【 0 1 4 6 】

還元に対して安定である本発明の色素は、酸化剤不含有組成物と一緒に保存することができ、単体組成物として適用され得る。

【 0 1 4 7 】

還元に対して安定でない本発明色素を含む組成物は、有利には、染色処理直前に酸化剤不含有組成物で調製される。

【 0 1 4 8 】

さらなる実施形態では、本発明の色素及び酸化剤不含有組成物は、同時に又は連続で適用され得る。

【 0 1 4 9 】

50

慣用的には、酸化剤含有組成物は、毛髪に関して十分な量で（通常は30～200gの量で）均一に適用される。

【0150】

酸化剤は、例えば、過硫酸化物あるいは希過酸化水素溶液、過酸化水素エマルジョン又は過酸化水素ジェルであり、半永久、直接毛髪色素系のシェード用粉末が用いられる場合はアルカリ土類金属過酸化物、尿素過酸化物のような有機過酸化物、メラミン過酸化物、あるいはアルカリ金属臭素化物固定剤も適用可能である。

【0151】

さらなる好ましい酸化剤は、

・国際公開第97/20545号パンフレット（特にページ9、ライン5～9）に記載されている、薄色化した着色を達成するための酸化剤、

・独国特許出願公開第19713698号明細書（特にページ4、ライン52～55、及びライン60及び61）又は欧州特許出願公開第1062940号明細書（特にページ6、ライン41～47）（及び対応の国際公開第99/40895号パンフレットに）記載されている、パーマメントウェーブ固定用溶液の形態にある酸化剤、
である。

【0152】

最も好ましい酸化剤は、好ましくは、対応する組成物の約2～30重量%、より好ましくは約3～20重量%、最も好ましくは6～12重量%で用いられる過酸化水素である。

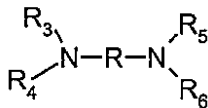
【0153】

酸化剤は、本発明による染色組成物中に、好ましくは、染色組成物全体を基準にして0.01%から6%まで、特には0.01%から1%までの量で存在していてもよい。

【0154】

一般には、酸化剤を用いての染色は、塩基、例えばアンモニア、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属（カリウム又はリチウム）炭酸塩、モノ-、ジ-もしくはトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン、アルカリ金属（ナトリウム）水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、又は式

【化9】



【0155】

[式中、Rはプロピレン残基であり、これはOH又はC₁～C₄アルキルで置換されていてもよく、

R₃、R₄、R₅及びR₆は、互いに独立して又は依存して、水素、C₁～C₄アルキル又はヒドロキシ-(C₁～C₄)アルキルである]

で表される化合物の存在下で行われる。

【0156】

酸化剤含有組成物のpH値は、通常、約2～7、そして特には約2～5である。

【0157】

本発明の色素を含んでいる製剤をケラチン含有繊維（好ましくは毛髪）に適用する1つの好ましい方法は、マルチコンパートメント染色デバイスつまり「キット」、又は例えば国際公開第97/20545号パンフレットのページ4、ライン19～ライン27に記載されている任意の他のマルチコンパートメント包装システムを用いることによるものである。

【0158】

第1のコンパートメントには、例えば、少なくとも1種の本発明の色素及び場合によりさらなる直接色素及び塩基性化剤が入っており、そして第2のコンパートメントには酸化剤が入っている。あるいは、第1のコンパートメントには少なくとも1種の本発明の色素及び場合によりさらなる直接色素が、第2のコンパートメントには塩基性化剤が、第3の

10

20

30

40

50

コンパートメントには酸化剤が入っている。

【0159】

好ましくは、使用準備が完了した組成物は、一方のものとして、染色に適している媒体中に、特にパラ-フェニレンジアミン及びビス(フェニル)アルキレンジアミンならびにそれらの酸付加塩から選択される少なくとも1種のデベロッパ化合物と、特にメタ-フェニレンジアミン及びそれらの酸付加塩から選択される少なくとも1種のカプラーと、少なくとも1種の本発明の色素とを含んでいる組成物(A)を、他方のもので、染色に適している媒体中に、少なくとも1種の酸化剤を含有している組成物(B)を、別々に保存することが含まれる事前の段階、及び(A)と(B)との混合物をケラチン含有繊維に適用する直前にこの(A)と(B)と一緒に混合する段階、を含む方法による第1の好ましい実施形態に従って調製される。

10

【0160】

使用準備が完了した組成物を調製するための第2の好ましい実施形態によれば、この方法には、一方のものとして、染色に適している媒体中に、特にパラ-フェニレンジアミン及びビス(フェニル)アルキレンジアミンならびにそれらの酸付加塩から選択される少なくとも1種のデベロッパ化合物と、特にメタ-フェニレンジアミン及びそれらの酸付加塩から選択される少なくとも1種のカプラー化合物とを含んでいる組成物(A)；他方のもので、染色に適している媒体中に、少なくとも1種の本発明の色素を含んでいる組成物(A')；そして最後のものとして、染色に適している媒体中に、先に定義した少なくとも1種の酸化剤を含有している組成物(B)；を別々に保存することが含まれる事前の段階、及び使用の時この混合物をケラチン含有繊維に適用する直前にそれらと一緒に混合する段階、が含まれる。

20

【0161】

この第2の実施形態に従って用いられる組成物(A')は場合により粉末形態にあってもよく、本発明のカチオン色素(自体)が、このケースでは、組成物(A')のすべてを構成しているか、又は場合により有機及び/又は無機粉末状賦形剤中に分散されている。

【0162】

組成物A'中に存在する場合、この有機賦形剤は合成又は天然由来のものであってよく、特に、架橋、非架橋の合成高分子、セルロース及び変性又は非変性デンプンのようなポリサッカリド、ならびにおがくず及び植物ガム(グアガム、カルボガム、キサンタンガム、他)のような天然の産物から選択される。

30

【0163】

組成物A'中に存在する場合、この無機賦形剤は、酸化チタン、酸化アルミニウム、カオリン、タルク、シリケート、雲母及びシリカのような金属酸化物を含有していてもよい。

【0164】

本発明による染色組成物中に非常に適している賦形剤は、おがくずである。

【0165】

粉末にされた組成物(A')は、バインダー又はコーティング用生成物を、好ましくは組成物(A')の全重量に対しておおよそ3重量%を超えない量で含有していてもよい。そのようなバインダーは、好ましくは、無機、合成、動物もしくは植物由来の油及び液状脂肪性物質から選択される。

40

【0166】

組成物(A')は、粉末形態にある他の補佐剤、特にあらゆる種類の界面活性剤、ヘアコンディショナー(例えば、カチオンポリマーのような)等を場合により含有していてもよい。

【0167】

一般には、毛髪は、染色溶液及び/又はパーマメントウェーブ溶液で処理した後は濯ぎ洗いされる。

【0168】

50

本発明のさらなる好ましい実施形態は酸化性色素で毛髪を染色する方法に関し、該方法は、

a. 少なくとも1種の本発明の色素と、場合により少なくとも1種のカプラー化合物と、少なくとも1種のデベロPPER化合物と、少なくとも1種のさらなる色素を場合により含有している酸化剤とを混合する段階、及び

b. 段階 a. で調製した混合物をケラチン含有繊維に接触させる段階、を含む。

【0169】

pH値の調整には、例えば、独国特許出願公開第19959479号明細書(コラム3、ライン46~ライン53)に記載されている有機又は無機酸が適している。

10

【0170】

さらに、本発明は、自己酸化性化合物及び場合によりさらなる色素を含む本発明の色素を用いたケラチン含有繊維の染色方法に関する。

【0171】

この方法は、

a. 少なくとも1種の自己酸化性化合物と、少なくとも1種のデベロPPER化合物と、少なくとも1種の本発明の色素及び場合によりさらなる色素とを混合する段階、及び

b. 段階 a. で調製された混合物でケラチン含有繊維を処理する段階、を含む。

【0172】

さらに、本発明は、本発明の色素及びキャップされたジアゾ化合物でケラチン含有繊維を染色する方法に関し、この方法は、

20

a. 少なくとも1種のキャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物と、及び場合によりデベロPPER化合物及び場合により酸化剤とで、さらには場合によりさらなる色素の存在下に、さらには場合により少なくとも1種の本発明の色素とでケラチン含有繊維をアルカリ条件下で処理する段階、及び

b. 場合によってはさらなる色素、及び場合により少なくとも1種の本発明の色素の存在下に、酸で処理することによりpHを6~2の範囲内に調整する段階、

[但し、段階 a. 又は b. の少なくとも一方には少なくとも1種の本発明の色素が存在している]

30

を含む。

【0173】

キャップされたジアゾ化合物及びカプラー化合物さらには場合により酸化剤及びデベロPPER化合物は、任意の所望の順序で連続的に又は同時に適用され得る。

【0174】

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は、単体組成物で、同時に適用される。

【0175】

「アルカリ条件」とは、pHが8から10の範囲内、好ましくは9~10、特には9.5~10にあることを表し、これは、塩基、例えば炭酸ナトリウム、アンモニア又は水酸化ナトリウムの添加により達成される。

40

【0176】

塩基は、毛髪に、色素前駆体、キャップされたジアゾ化合物及び/又は水可溶カップリング要素に加えられ得、あるいは色素前駆体を含んでいる色素組成物にも加えられ得る。

【0177】

酸は、例えば、酒石酸あるいはクエン酸、クエン酸ジェル、場合により酸性色素を含んでいる適当な緩衝溶液である。

【0178】

第1の段階で適用されるアルカリ性染色組成物の量対第2の段階で適用される酸性染色組成物の量の比は、好ましくは、約1:3から3:1まで、特には約1:1である。

50

【0179】

段階 a . のアルカリ性染色組成物及び段階 b . の酸性染色組成物は、15 ~ 45 で5 ~ 60分間、特に20 ~ 30 で5 ~ 45分間そのままにしておく。

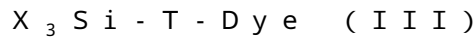
【0180】

さらに、本発明は、本発明の色素及び少なくとも1種の酸性色素でケラチン含有繊維を染色するための方法に関する。

【0181】

調製

さらに本発明は高度に架橋されたポリシロキサンの調製方法にも関し、該方法は、式(III)



[式中、Xは、脱離基例えばハロゲン又はアルコキシ(特にC₁又はC₁~C₈アルコキシ)であり; Tは、直接結合手又は有機スペーサー基例えばC₁~C₁₈アルキレン; C₂~C₁₂アルケニレン; C₅~C₁₀シクロアルキレン; C₅~C₁₀アリーレン; -C₅~C₁₀アリーレン-(C₁~C₁₀アルキレン)-であり、これらは、Dyeへの結合に向かってCO、COO、NR¹、CONR¹、NR¹CONR¹、CS、CSS、CSNR¹、NR¹CSNR¹、O、S、SO、-SO₂-、C₅~C₁₀シクロアルキレン、C₅~C₁₀アリーレンによって末端キャップされていてよく; 又はTは、中断された、及び場合によりDyeへの結合に向かって、CO、COO、NR¹、CONR¹、NR¹CONR¹、CS、CSS、CSNR¹、NR¹CSNR¹、O、S、SO、-SO₂-、C₅~C₁₀シクロアルキレン、C₅~C₁₀アリーレンによって末端キャップされたC₃~C₁₈アルキレンであり; もしくはCO; (CH₂CH₂-O)_{1~5}; COO; N(R¹); CON(R¹); O; S; SO; -SO₂-であり;

R¹は、水素; 非置換もしくは置換、直鎖もしくは分枝、一環式もしくは多環式、中断もしくは非中断C₁~C₁₄アルキル; C₂~C₁₄アルケニル; C₆~C₁₀アリール; C₆~C₁₀アリール-C₁~C₁₀アルキル; 又はC₅~C₁₀アルキル(C₅~C₁₀アリール)であり;

Dyeは、有機色素の残基である]

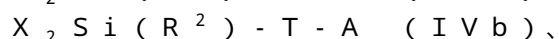
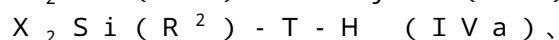
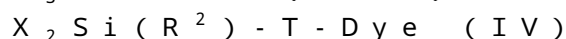
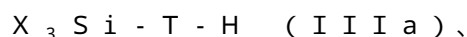
で表されるモノマーを含むシラン反応混合物を縮重合に付すことを特徴としている。したがって、本発明は、上記方法(改変スティーバー法[modified Stoeber Process]に相当)によって得ることができる高度に架橋されたポリシロキサン色素を提供するものである。

【0182】

式(III)の遊離体モノマー以外にも、ポリシロキサン粒子の構造、例えば粒子内の発色団濃度、粒子の架橋度、あるいは第2の段階で例えば重合調節剤として加えられる場合は粒子のサイズ及び/又は表面特性を改変するために、さらなるモノマーが加えられ得る。

【0183】

つまり、初期反応混合物は、式



[式中、

X、T及びDyeは、先に説明したとおりであり、

Aは、電荷が適切なアニオンによって補償されている、有機色素のカチオン部分構造以外のカチオン部分構造であり、

R²は、C₁~C₈アルキル又は-T-Dye又は-T-H又は-T-Aである]

で表される共重合できるシランモノマーのような、1種以上のさらなるそのようなモノマ

10

20

30

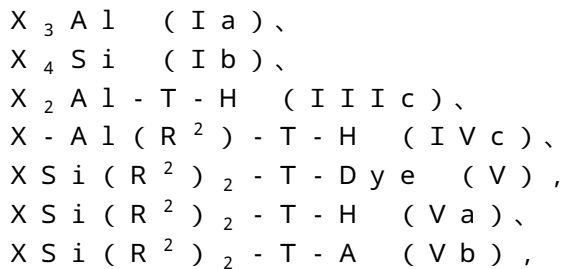
40

50

-をさらに含有し得；

ここで、発色団（有機色素部分構造）をまったく含有していないモノマーは、通常、初期反応混合物中の全シランモノマーの90mol%までの量で含有され得；

もしくは上記式（III a）、（III b）、（IV）、（IV a）、（IV b）のモノマー、又は式



10

で表されるモノマーの1種以上が反応混合物に縮重合反応の開始後に加えられる。

【0184】

式IIIのモノマー以外のモノマーが用いられる場合は、それらは、好ましくは、式IIIモノマーの縮合を開始させた後に、例えば、初期モノマーの約10～70%、又は約50%が反応した後に、あるいは、一部のケースでは、5～70%の縮合副生成物（アルコールやハロゲン化物など）が生成した後に加えられる（つまり拡張粒子を得る）。さらなる変形態では、1種以上のそのようなモノマー（すなわち、式I a、I b、III a - c、IV a - c、V、V a - bのいずれかのモノマー）が反応の大部分が完了した後に、

20

例えば反応混合物中に初期に存在していたシランモノマーの90%（特には99%）が反応した後に加えられる（つまりコア粒子の周りにシェルを形成させる）。

【0185】

縮重合反応の終期の間における、又は縮重合反応の終了後における式（V）、（V a）及び/又は（V b）のタイプのモノマーの添加は、得られる色素粒子上にある反応部位の不動態化をもたらし得る。

【0186】

そのような変性剤についての例には、効果的なシェル形成剤としての三アルコキシアルミニウム又はテトラアルコキシシランや、不動態化剤としてのトリメチルアルコキシシランがあり、これらは、その色を保持しながら、粒子の表面に1つ以上の発色団非含有層を導入する。

30

【0187】

有機色素Aのカチオン部分構造以外のカチオン部分構造は、好ましくは、例えば、式 - N⁺ (R^{1 1}) (R^{1 2}) (R^{1 3}) [式中、R^{1 1}、R^{1 2}、R^{1 3}のそれぞれは、独立して、H；C₁～C₁₈アルキル；C₁～C₁₈アルカノイル；又はCO、COO、NR¹、CONR¹、O、S、SO、-SO₂-、C₄～C₁₀シクロアルキレン、C₄～C₁₀アリーレンによって中断されたC₃～C₁₈アルキルもしくはC₂～C₁₈アルカノイル；から選択されるか、又は残基R^{1 1}、R^{1 2}、R^{1 3}の2つ又は3つは相互結合されて、ピリジニウム、ペリジニウム、イミダゾリニウムのようなヘテロ環式（例えばC₁～C₁₀ヘテロ環式）部分構造を形成している]で表されるアンモニウム基である。

40

【0188】

縮重合反応は、通常は、プロトン供与体及び適している溶媒の存在下に行われ、好ましくは、水や、HCl、H₂SO₄、酢酸、リン酸、アンモニア、アルカリ又はアルカリ土類水酸化物等の水溶液のような酸水溶液又は塩基水溶液の存在下に、触媒の添加有り又は無しで行われる。特に発色団含有遊離体の溶解度を向上させるために、さらなる溶媒、特に低級アルコールのような水混和性溶媒が加えられ得る。反応温度は臨界的ではないが、多くの場合、実用上の理由から、0～約120の範囲内、例えば室温～反応混合物の沸騰/還流温度の範囲内に保持される。

【0189】

粒子の回収は、用いた水、酸及び/又は塩基と混和性があるさらなる有機溶媒を添加す

50

ることによって促進され得、この後、当技術分野で広く知られている濾過、溶媒除去、洗浄及び/又は乾燥のような工程が後続し得る。

【0190】

上述したように、有機色素部分構造 Dye は、公知の色素から水素原子を除去することで生成される。上記式 (III)、(IV) 又は (V) の化合物を調製するのに用いられる有機色素は、好ましくは、ハライド、トシラート、メシラート、メトキシ、酸クロリド、スルホニル、クロリド、エポキシド、アンヒドリドなどの求電子基；及びアミン、ヒドロキシル及びチオールなどの求核基；から選択される官能性基を有しており、これは、対応して置換されたシラン対応体と反応させられて、式 (III)、(IV) 又は (V) の化合物が得られる。

10

【実施例】

【0191】

以下にある実施例は、特許請求の範囲をそのような実施例のみに拘束することなく本発明をより詳細に説明するものである。4個以上の炭素原子を有するアルキル基が実施例中で具体的な異性体の言及がなんらなしに言及された場合、それぞれのケースでは、n-異性体が意味される。この実施例ならびにこの明細書の他の部分では、溶液及び液体の量は、通常、体積で記載されており、他の量は、そうでないと記載されていない場合は、すべて重量で記載されている。部及び%は、この明細書の他の部分及び特許請求の範囲における同じように、そうでないと記載されていない限り、重量によるものである。室温は、20~25 の範囲にある温度を表し；一晚は、12~16時間の時間長さを表す。マイグレーション（移動）試験は、DIN 53775-3に従って行われる。略記号：

20

- DLS 動的光散乱；
- TGA 熱重量分析；
- TEM 透過型電子顕微鏡；
- exc. 過剰（試薬の量）。

【0192】

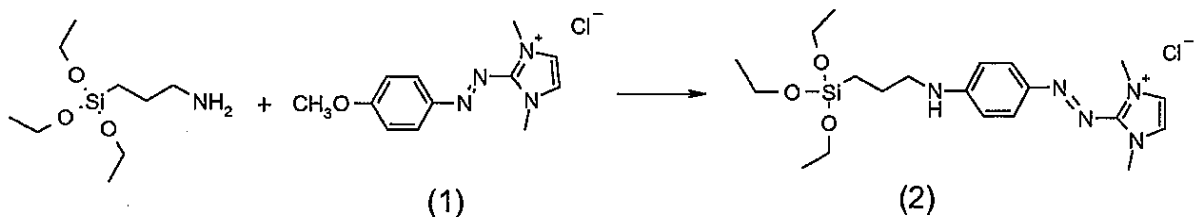
合成の実施例

【0193】

実施例 A 1：

【化10】

30



【0194】

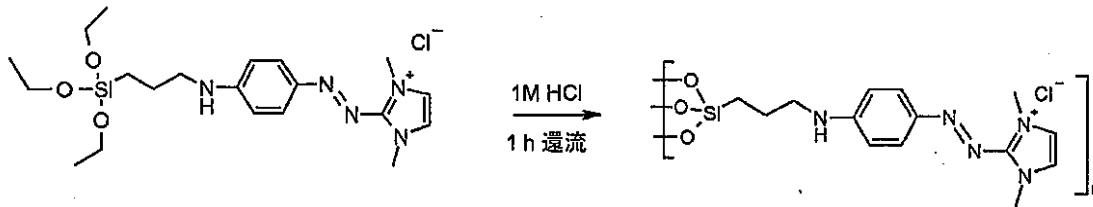
(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(10.0g)、化合物1(11.44g)及びエタノール(200ml)の混合物を一晚還流に加熱した。この混合物をこのあと室温まで冷却させ、その溶媒を真空下で除去して、生成物(化合物2)を暗赤色の固形物として得、これは、さらに精製することなく用いた。

40

【0195】

実施例 A 2：

【化11】



【0196】

9.16 gの化合物2をHCl(1M)水溶液中で1時間還流に加熱した。この反応混合物を室温まで冷却させ、その沈殿物を濾過によって回収し、真空下の40℃で乾燥させて、6.71 gの暗赤色の粉末を得た。

10

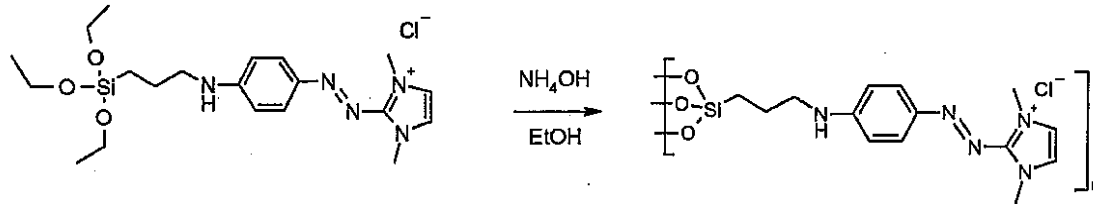
【0197】

DLSにより、200 nm直径の単分散粒子が示された。元素分析により、C、H及びNの合わせて67.13%が示された。TGAにより、75.584%の喪失が示されたが、これは有機物質に対応するものである。

【0198】

実施例A3～A6：

【化12】



20

【0199】

化合物2(1.0 g)をエタノール(10 ml)に溶解させ、次いで水酸化アンモニウム(25%水溶液、1.0 ml)を加え、これを室温にて一晩攪拌した。アセトンを加えることによりこの混合物の体積を2倍にして、生成した沈殿物を濾別し、さらなるアセトン、続いてジエチルエーテルで数回洗浄した。これにより、高分子物質を暗赤色の色をした固形物(0.63 g)を得た。

30

【0200】

分析：DLSにより、粒子は135 nm直径の単分散であることが示された。TEMにより、粒子は、150 nm直径のほぼ球状であることが示された。

TGA分析により、80.63%の喪失が示されたが、これは、その有機物質に対応するものである。元素分析により、C、H、Nからの68.46%が示された。

【0201】

この反応における試薬の量を変えることにより(実施例A4、A5及びA6)、さまざまな粒子サイズ(DLSにより測定)の粒子がもたらされた。結果を以下の表にまとめた：

【表2】

40

実施例	化合物2	エタノール	アンモニア	粒子サイズ(DLS)
A4	1.0 g	8.46 ml	0.507 g	165 nm
A5	1.0 g	4.84 ml	0.242 g	125 nm
A6	3.0 g	30 ml	3.0 ml	310 nm

【0202】

実施例A7：

(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(12.46 g)、化合物1(15 g)及びエタノール(200 ml)の混合物を一晩還流に加熱した。この混合物をこのあと室温

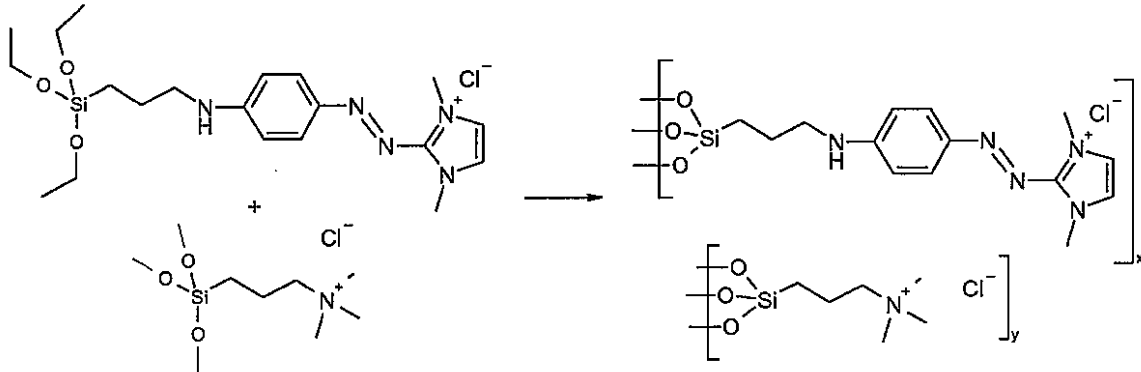
50

まで冷却させ、水酸化アンモニウム（25 ml、25%水溶液）を加えた。この混合物を室温にて一晩攪拌し、その後アセトン（200 ml）を加え、得られた沈殿物を濾別し、さらなるアセトン、続いてジエチルエーテルで洗浄した。これにより、生成物を極暗赤色の固形物（11.67 g）として得た。DLSにより、41 nm直径の直径を有する単分散粒子が示された。

【0203】

実施例 A 8 :

【化13】



【0204】

化合物 2（1.0 g ; 2.2 mmol）、N-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチル-アンモニウムクロリド（2.0 g の 50% m エタノール溶液 [3.9 mmol]）、水酸化アンモニウム（2.0 ml、25%水溶液）及びエタノール（20 ml）の混合物を室温にて一晩攪拌した。このあと大過剰のアセトンを加え、生成した沈殿物を濾別し、さらなるアセトン、続いてジエチルエーテルで洗浄した。これにより、カチオンコポリマー粒子を暗赤色の固形物として得た。

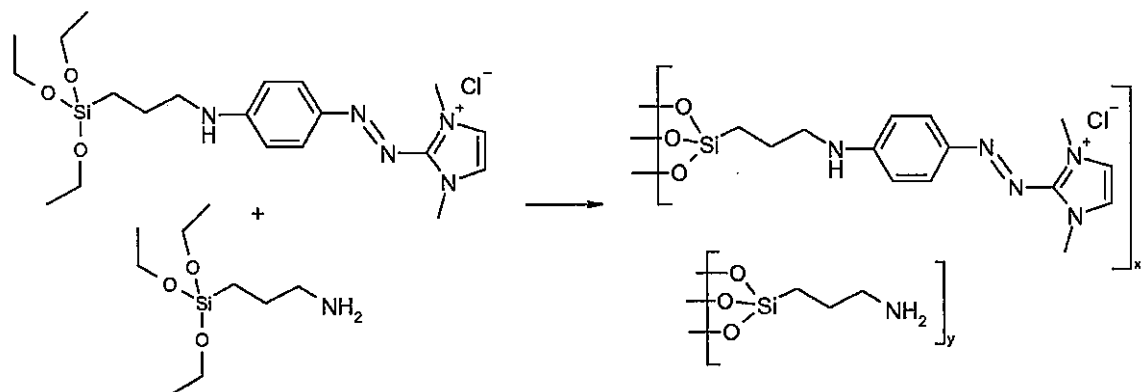
【0205】

分析：DLSにより、約280 nm直径の単分散粒子が示された。TGAにより、73.29%の喪失が示されたが、これは、その有機物質に対応するものである。元素分析により、C、H、Nからの54.68%が示された。

【0206】

実施例 A 9 :

【化14】



【0207】

化合物 2（0.394 g ; 0.86 mmol）、（3-アミノプロピル）トリエトキシシラン（1.72 g ; 7.77 mmol）、水酸化アンモニウム（0.89 g、25%水溶液）及びエタノール（26.5 ml）を一晩室温にて攪拌した。溶媒をこのあと真空下で除去して、その残留物をジエチルエーテルで破碎した。この赤色の固形物を濾過し、続いてさらなるジエチルエーテルで洗浄して、生成物を暗赤色の固形物として得た。

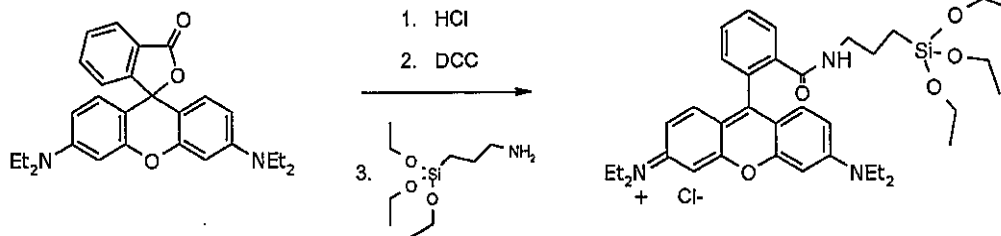
【0208】

分析：DLSにより、約350nm直径の単分散粒子が示された。TGAにより、79.82%の喪失が示されたが、これは、その有機物質に対応するものである。元素分析により、C、H、Nからの50.16%が示された。

【0209】

実施例A10：

【化15】



10

【0210】

150 μ lの濃HCl(37%、メルク)を100mgのRhodamine B Base/3mlの脱イオン水に加えた。この混合物を乾固まで蒸発させた。この残留物に5mlのジメチルホルムアミド(アルドリク、99.9%)を加えた。100mgのジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)及び2gの(3-アミノプロピル)トリエトキシシランを加え、この反応混合物を、反応が終了するまで室温にて攪拌し、そのあと遠心分離した。この赤色の溶液を7 $^{\circ}$ C以下の温度にある暗所に保持した。

20

【0211】

実施例A11：アルミナコア-シェル粒子

先に記載した実施例A10の蛍光色素化合物の10mgに、200mlのエタノール及び30gの25%アンモニア水溶液を激しく攪拌しながら加えた。光遮蔽下の室温にて改変「スティーバー法」を24時間行った。シード粒子(富ローダミン核)を生成させた後、150mlの2-プロパノール(アルドリッチ、99.9%)に溶解させた10gのアルミニウムトリ-イソプロポキシド(アルドリッチ、99.99%)を加えて、アルミナシェルを形成させた。この混合物をさらに24時間攪拌し、その核/シェル粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

30

【0212】

60 $^{\circ}$ Cにある減圧下(70hPa)のオープン中でサンプルを24時間乾燥させ、PVCフィルムへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった(方法：DIN 53775-3)。

【0213】

実施例A12：拡張アルミナ-コア粒子

拡張アルミナ-コア粒子の合成を先(実施例11)に記載したようにして行ったが、Rhodamine B誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始4時間後に、150mlの2-プロパノール(アルドリッチ、99.9%)に溶解された10gのアルミニウムトリ-イソプロポキシド(アルドリッチ、99.99%)を激しく攪拌しながら加えた。この混合物をさらに24時間攪拌し、その拡張アルミナ-コア粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

40

【0214】

60 $^{\circ}$ Cの温度にある減圧下(70hPa)のオープン中でサンプルを24時間乾燥させ、PVCフィルムへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

50

【 0 2 1 5 】

実施例 A 1 3 : 拡張アルミナ - コア - シェル粒子

拡張アルミナ - コア - シェル粒子の合成を先 (実施例 A 1 1 / A 1 2) に記載したようにして行ったが、蛍光 Rhodamine B 誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始 4 時間後に、100 ml の 2 - プロパノール (アルドリッチ、99.9%) に溶解された 5 g のアルミニウムトリ - イソプロポキシド (アルドリッチ、99.99%) を加えた。この混合物をさらに 24 時間室温にて攪拌し、そのあと 100 ml の 2 - プロパノール (アルドリッチ、99.9%) に溶解された 5 g のアルミニウムトリ - イソプロポキシド (アルドリッチ、99.99%) をこの激しく攪拌されている溶液に加えた。この混合物をさらに 24 時間室温にて攪拌し、その拡張アルミナ - コア - シェル粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで 3 回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

10

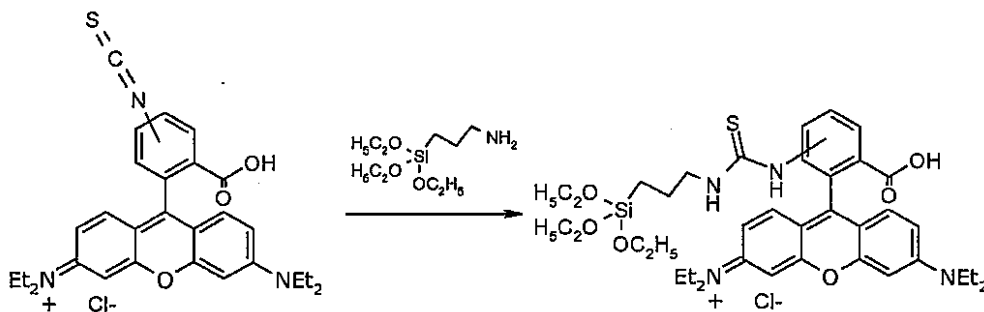
【 0 2 1 6 】

60 の温度にある減圧下 (70 hPa) のオープン中でサンプルを 24 時間乾燥させ、1% PVC フォイルへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【 0 2 1 7 】

実施例 A 1 4 : アルミナコア - シェル粒子

【 化 1 6 】



20

【 0 2 1 8 】

光遮蔽下の室温にて 100 mg のテトラエチルローダミンイソチオシアナートを 2 g の 3 - アミノプロピルトリエトキシシランと一緒に 40 ml のエタノール (99.9% アルドリッチ) 中で 48 時間攪拌した。

30

【 0 2 1 9 】

10 mg の先に記載した蛍光色素に、200 ml のエタノール及び 30 g の 25% アンモニア水溶液を激しく攪拌しながら加えた。光遮蔽下の室温にて改変「スティーバー法」を 24 時間行った。シード粒子 (富ローダミン核) を形成させた後、200 ml の 2 - プロパノール (アルドリッチ、99.9%) に溶解させた 15 g のアルミニウムトリ - イソプロポキシド (アルドリッチ、99.99%) を加えて、アルミナシェルを形成させた。この混合物をさらに 24 時間攪拌し、アルミナシェル粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで 3 回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

40

【 0 2 2 0 】

60 の温度にある減圧下 (70 hPa) のオープン中でサンプルを 24 時間乾燥させ、1% PVC フォイルへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【 0 2 2 1 】

実施例 A 1 5 : 拡張アルミナ - コア粒子

拡張アルミナ - コア粒子の合成を先 (実施例 A 1 4) に記載したようにして行ったが、TRITC Rhodamine 誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始 4 時間後に、150 ml の 2 - プロパノール (アルドリッチ、99.9%) に溶解された 10 g

50

のアルミニウムトリ - イソプロポキシド (アルドリッチ、99.99%) を激しく攪拌しながら加えた。この混合物をさらに24時間攪拌し、その拡張アルミナ - コア粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

【0222】

60の温度にある減圧下(70hPa)のオープン中でサンプルを24時間乾燥させ、PVCフィルムへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0223】

実施例A16: 拡張アルミナ - コア - シェル粒子

拡張アルミナ - コア - シェル粒子の合成を先(実施例A14/A15)に記載したようにして行ったが、TRITC Rhodamine 誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始4時間後に、100mlの2-プロパノール(アルドリッチ、99.9%)に溶解された5gのアルミニウムトリ - イソプロポキシド(アルドリッチ、99.99%)を激しく攪拌しながら加えた。この混合物をさらに24時間室温にて攪拌し、そのあと100mlの2-プロパノール(アルドリッチ、99.9%)に溶解された5gのアルミニウムトリ - イソプロポキシド(アルドリッチ、99.99%)を激しく攪拌しながら加えた。この混合物をさらに24時間室温にて攪拌し、その拡張アルミナ - コア - シェル粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

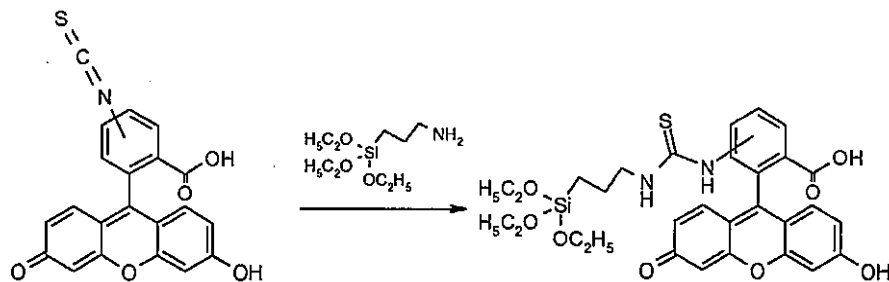
【0224】

60の温度にある減圧下(70hPa)のオープン中でサンプルを24時間乾燥させ、1%PVCフィルムへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0225】

実施例A17: シリル化色素モノマーの調製

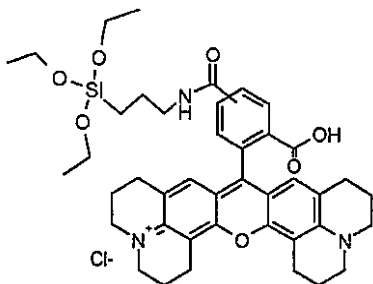
【化17】



【0226】

光遮蔽下の室温にて5mgのフルオレセインイソチオシアナート(FITC)を100mgの3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)と一緒に4mlのエタノール(アルドリッチ、99.9%)中で48時間攪拌した。

【化18】



【0227】

ROX - シラン誘導体

10

20

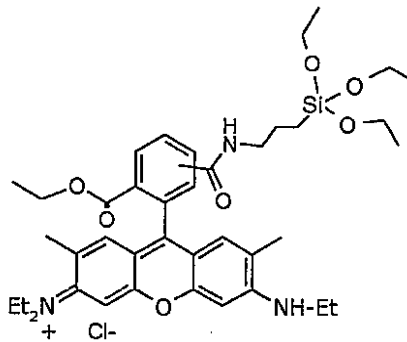
30

40

50

5 - (及び - 6) - カルボキシ - X - ローダミンスクシンイミジルエステルから得られる。

【化 19】



10

【0228】

Rhodamine 6G - シラン誘導體

5 - (及び - 6) - カルボキシローダミン6Gスクシンイミジルエステルから得られる。

【0229】

先にフルオレセインイソチオシアナート (フィトク) に対して述べたと同じようにして 5 mg の 5 - (及び - 6) - カルボキシローダミン6Gスクシンイミジルエステル及び 5 mg の 5 - (及び - 6) - カルボキシ - X - ローダミンスクシンイミジルエステル (R6G - スクシンイミジルエステル及びロキス - スクシンイミジルエステル、それぞれ異性体混合物として、例えば: invitrogen.comから入手可能) を別個に反応させ;

20

光遮蔽下の室温にてそれぞれの化合物を 100 mg の 3 - アミノプロピルトリエトキシシランと一緒に 5 ml の無水DMF (アルドリッチ、99.9%) 中で48時間攪拌した。

【0230】

実施例 A 18 : 三色素ドーブアルミナコア - シェル粒子

先 (実施例 A 17) に記載した蛍光色素化合物の「FITC」 - シラン、「Rh6G」 - シラン及び「ROX」 - シランのそれぞれ 5 mg の混合物を 150 ml のエタノール (96%、メルク) に溶解させ、この溶液を 150 ml のエタノール、30 g の 25% のアンモニア及び 100 ml の水の混合物に激しく攪拌しながら加えた。光遮蔽下の室温にて改変「スティーパー法」を 24 時間行った。シード粒子 (R6G / FITC / ROX の誘導體) を形成させた後、100 ml の 2 - プロパノール (アルドリッチ、99.9%) に溶解された 15 g のアルミニウムトリ - イソプロポキシド (アルドリッチ、99.9%) を加えて、アルミナシェルを形成させた。

30

【0231】

さらに 24 時間室温にて攪拌し、アルミナコア - シェル粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで 3 回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の

40

【0232】

60 の温度にある減圧下 (70 hPa) のオープン中でサンプルを 24 時間乾燥させ、1% PVC フォイルへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0233】

実施例 A 19 : 拡張アルミナ - コア - 粒子

拡張コア粒子の合成を先 (実施例 A 18) に記載したようにして行ったが、R6G / FITC / ROX 誘導體を用いての改変「スティーパー法」の開始 4 時間後に、200 ml の 2 - プロパノール (アルドリッチ、99.9%) に溶解された 15 g のアルミニウムトリ - イソプロポキシド (アルドリッチ、99.9%) を激しく攪拌しながら加えた。この混合物をさらに 24 時間室温にて攪拌し、その拡張アルミナ - コア粒子を遠心分離した

50

。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

【0234】

60 の温度にある減圧下(70 hPa)のオープン中でサンプルを24時間乾燥させ、1%PVCフィルムへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0235】

実施例A20：拡張アルミナ-コア-シェル粒子

拡張コア-シェル粒子の合成を先(実施例A18/A19)に記載したようにして行ったが、R6G/FITC/ROX誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始4時間後に、100mlの2-プロパノール(アルドリッチ、99.9%)に溶解された7.5gのアルミニウムトリ-イソプロポキシド(アルドリッチ、99.99%)をその激しく攪拌されている溶液に加えた。この混合物をさらに24時間室温にて攪拌し、そのあと100mlの2-プロパノール(アルドリッチ、99.9%)に溶解された7.5gのアルミニウムトリ-イソプロポキシド(アルドリッチ、99.99%)を激しく攪拌しながら加えた。この混合物をさらに24時間室温にて攪拌し、アルミナ拡張コア-シェル粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

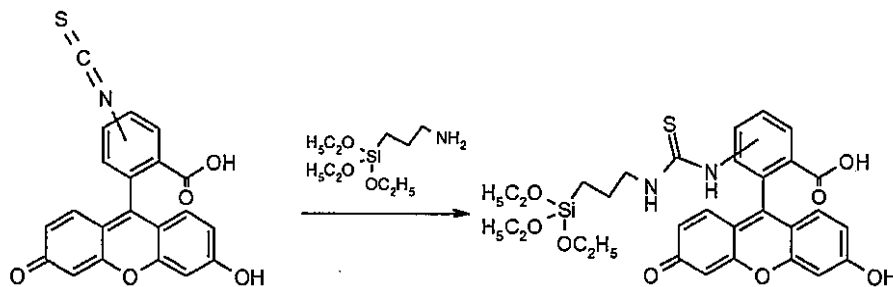
【0236】

60 の温度にある減圧下(70 hPa)のオープン中でサンプルを24時間乾燥させ、1%PVCフィルムへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0237】

実施例A21：シリル化色素モノマーの調製

【化20】



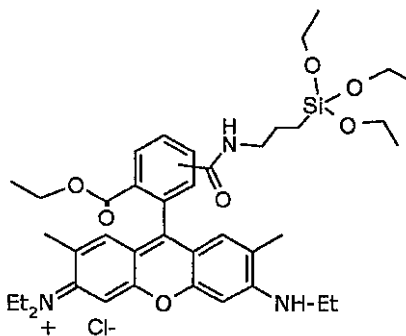
【0238】

実施例A17におけると同じようにして、5mgのフルオレセインイソチオシアナート(FITC)を100mgの3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)及び50mgのプロピルトリメトキシシラン(PS)と一緒に4mlのエタノール(99.9%アルドリッチ)中で48時間光遮蔽下の室温にて攪拌した。

【0239】

同様にして、

【化21】



10

20

30

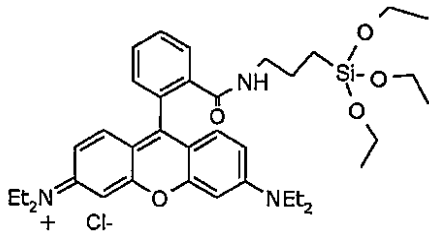
40

50

【0240】

R 6 G スクシンイミジルエステルから得られる R 6 G シラン誘導体

【化22】



10

【0241】

Rhodamine B (DCC-法) から得られる Rhodamine シラン誘導体

【0242】

フルオレセインイソチシアナート (FITC) に対して述べたと同じようにして 10 mg の R 6 G - スクシンイミジルエステル及び 10 mg の Rhodamine B (DCC-法、実施例 A 17 を参照されたい) を別個に反応させた：それぞれの化合物を 250 mg の 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) 及び 50 mg のプロピルトリメトキシシラン (PS) と一緒に無水 DMF (アルドリッチ、99.9%) 中で 48 時間光遮蔽下の室温にて攪拌した。

【0243】

20

実施例 A 2 2 : シリカコア - シェル粒子

先に記載した蛍光色素化合物の「FITC」-シラン、「Rhodamine 6G」-シラン及び「Rhodamine B」-シランのそれぞれの 10 mg の混合物を 150 ml のエタノール (96% メルク) に溶解させ、この溶液を 200 ml のエタノール (96%、メルク)、30 g の 25% のアンモニア及び 100 ml の水の混合物に激しく攪拌しながら加えた。光遮蔽下の室温にて改変「スティーバー法」を 24 時間行った。シード粒子 (R 6 G / FITC / Rhod B の誘導体) を形成させた後、100 ml のエタノールに溶解された 25 g のテトラエトキシシラン (TEOS) を加えて、シリカシェルを形成させた。この混合物をさらに 24 時間攪拌し、コア - シェル粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中

30

【0244】

60 の温度にある減圧下 (70 hPa) のオープン中でサンプルを 24 時間乾燥させ、1% PVC フォイルへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0245】

実施例 A 2 3 : 拡張シリカ - コア - 粒子

拡張コア粒子の合成を先 (実施例 A 2 2) に記載したようにして行ったが、R 6 G / FITC / Rhod B の誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始 4 時間後に、150 ml のエタノールに溶解された 125 g のテトラエトキシシランをその激しく攪拌されている溶液に加えた。この混合物をさらに 24 時間室温にて攪拌し、及びそのシリカ拡張コア粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで 3 回洗浄・遠心分離した。この残留物を、次の使用までエタノールに再分散させた。

40

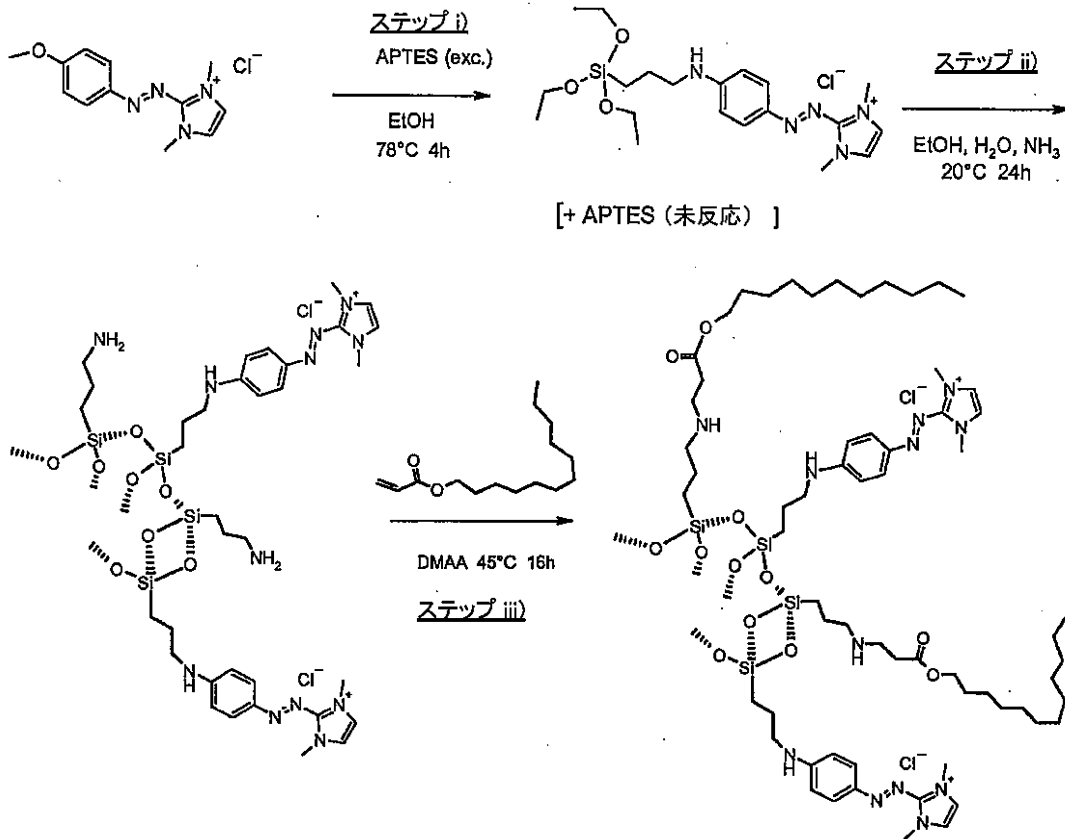
【0246】

60 の温度にある減圧下 (70 hPa) のオープン中でサンプルを 24 時間乾燥させ、1% PVC フォイルへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0247】

実施例 A 2 4 : Hair Dye Red Seed - 粒子

【化23】



10

20

【0248】

i) 0.75 gのHair-Dye Redを70 mlの無水エタノールに溶解させ、2.9 gの3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) / 20 mlのエタノール中混合物をこのオレンジ色溶液に加え、78 で加熱した。

【0249】

ii) 4時間後、この暗赤色溶液を室温まで冷却させて、改変「スティーバー法」に導入した。150 mlのエタノール、50 mlの水及び30 gの25%アンモニア水溶液からなる反応媒体を室温にて24時間激しく攪拌した。シード粒子を形成させた後、溶媒の50%を減圧下のロータリーエバポレーターで蒸発させた。この残留物を200 mlの酢酸エチルと混合し、遠心分離し、得られた残留物を洗浄し、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回酢酸エチルで遠心分離した。

30

【0250】

iii) この暗赤色の色をした残留物を50 mlのジメチルアセトアミドに分散させ、15 gのドデシルアクリラート (アルドリッチ、techn. 90%) と合わせ、45の温度で16時間攪拌した。この混合物を100 mlの酢酸エチルで希釈し、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回酢酸エチルで遠心分離した。溶媒が蒸発した後、電気泳動カラーフィルターのためにその残留物をドデカン中に分散させた (1% 粒子含量重量/重量)。MALVERN Zeta-Sizer (登録商標) での測定から得られた分析結果を以下の表に示す：

40

【表3】

実施例 A24	データ (ドデカン中 20°C)
ゼータ電位:	-42.1 mV
移動度:	0.0362 m ² /Vs×10 ⁻⁸
粒子サイズ (DLS) :	7nm

50

【0251】

実施例 A 2 5 : 拡張シリカ - シード - 粒子

拡張シリカ - シード粒子の合成を先 (実施例 A 2 4) に記載したようにして行ったが、Hair - Dye Red - シラン誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始4時間後に、20mlの2 - プロパノールに溶解された0.3gのテトラエトキシシラン (アルドリッチ、99.99%) をその激しく攪拌されている溶液に加えた。この混合物をさらに24時間室温にて攪拌し、その拡張シリカ - シード粒子を遠心分離した。この残留物を酢酸エチルに分散させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回酢酸エチルで遠心分離した。この残留物を、次の処理まで酢酸エチル中に入れて置いた。

10

【0252】

60 の温度にある減圧下 (70 h P a) のオープン中でサンプルを24時間乾燥させ、PVCフィルムへの適用で試験した。マイグレーションは認められなかった。

【0253】

実施例 A 2 6 : V i c t o r i a B l u e シード - 粒子

i) V i c t o r i a B l u e の脱プロトン化

51.52gのC. I. Basic Blue 7を750mlの蒸留水に溶解させ、次いで、攪拌下で、この色素の脱プロトン化した形体が完全に沈殿し、溶液中に青色の色がまったく残らず、数時間は元に戻らなくなるまで2N水酸化ナトリウム水溶液を加えた。この沈殿物を濾別し、蒸留・脱炭酸水で濾液から塩素イオンがなくなるまで洗浄して、減圧 (200 m b a r) 下の60 で乾燥させた。45.23g (94.7%) の脱プロトン化されたC. I. Basic Blue 7をほぼ黒色の粉末として単離した。

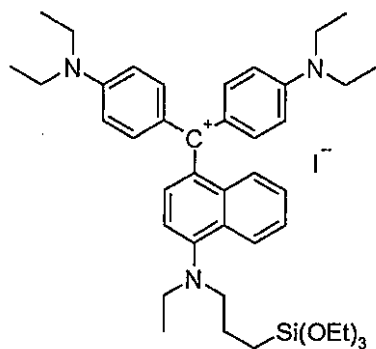
20

【0254】

i i) ヨードプロピル (トリメトキシ) シランの - トリエトキシシラン誘導体への変性

3 - ヨードプロピル - トリメトキシシランの50mlの無水エタノール中溶液2.0ml (2.95g ; 10.2mmol) をアルゴン下の周囲温度にて60時間攪拌し、続いて減圧下でその溶媒を留去し、エトキシ基によるメトキシ基の完全交換を得た。

【化24】



30

【0255】

i i i) 化合物のカップリング

この残留物を50mlの無水アセトニトリルに溶解させ、2.389g (5mmol) の脱プロトン化されたC. I. Basic Blue 7を加え、及びこの溶液をアルゴン下の還流下で24時間加熱した。溶媒を留去して、この半固体残留物を、濾液がほぼ無色になるまで、処理の間の大気湿気の侵入を避けながら、メチル - t - ブチルエテルで数回洗浄して、過剰のアルキル化剤及び未反応の脱プロトン化色素を除去した。乾燥させることなく、この固体残留物を50mlの無水エタノールに溶解させた。

40

【0256】

i v) スティーバー法

25mlのエタノールに溶解された1gのシラン化V i c t o r i a B l u e を、150mlのエタノール (96%) 、50mlの水及び30gの25%アンモニア水溶液が

50

らなる反応媒体に室温にて24時間激しく攪拌しながら導入した。シード粒子(富色素核)を形成させた後、この混合物を遠心分離した。この残留物をエタノール(80%)に分散させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。

【0257】

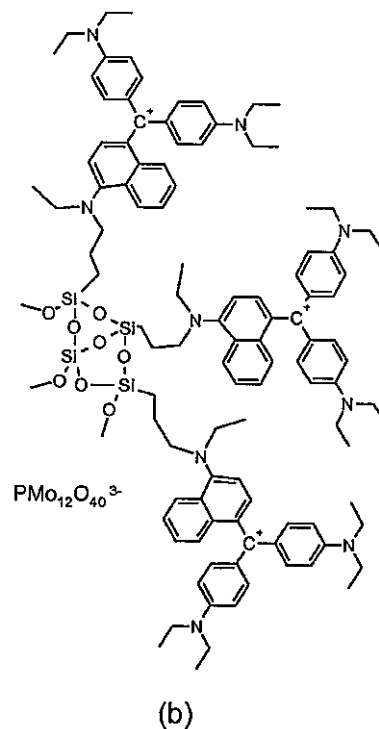
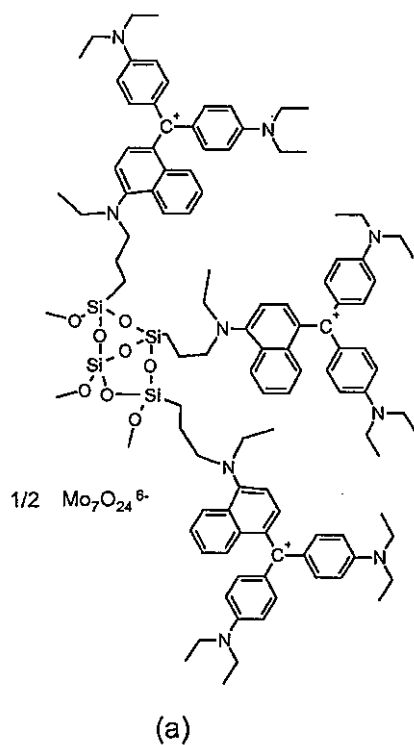
この残留物を20mlのDMSO中に分散させ、400mlの脱イオン水中で攪拌し、
 a) 4gのアンモニウムモリブダート四水和物 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, puriss) / 30mlの水、又は
 b) 6gのアンモニウムホスホモリブダート水和物 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$ (アルドリッチ) / 30mlの水、
 を加えることによって沈殿させた。

10

【0258】

沈殿物は、以下の種：

【化25】



20

30

【0259】

を含有している。沈殿物を濾別し、アセトンで洗浄し、乾燥させた。

【0260】

実施例A27：拡張シリカ-コア-粒子

拡張コア粒子の合成を先(実施例A26)に記載したようにして行ったが、Victoria Blue シラン誘導体を用いての改変「スティーバー法」の開始4時間後に、20mlのエタノールに溶解された0.4gのテトラエトキシシラン(アルドリッチ、99.99%)をその激しく攪拌されている溶液に加えた。この混合物をさらに24時間室温にて攪拌して、そのシリカ拡張コア粒子を遠心分離した。残留物をエタノールに分散させ、酢酸エチルを加えることによって沈殿させ、上澄み液中に出発物質又は未反応化合物が見られなくなるまで3回洗浄・遠心分離した。この残留物を20mlのDMSO中に分散させ、400mlの脱イオン水中で攪拌し、

40

a) 4gのアンモニウムモリブダート四水和物 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (F

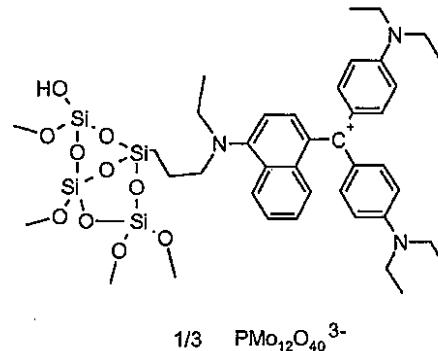
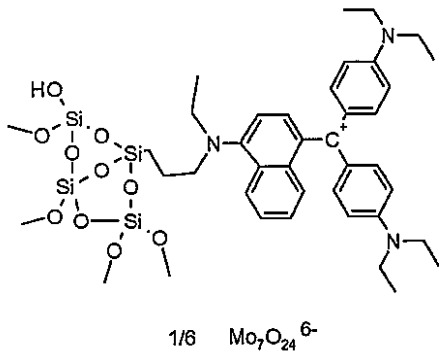
50

luka、puriss) / 30 ml の水

b) 6 g のアンモニウムホスホリブダート水和物 $(NH_4)_3Mo_7O_{24} \cdot xH_2O$ (アルドリッチ) / 30 ml の水

を加えることによって沈殿させた。

【化 26】



10

【0261】

沈殿物を濾別し、アセトンで洗浄し、乾燥させた。

【0262】

B. 用途試験

Industrial Organic Pigments, Herbst & Hunger, 2nd ed. engl. p. 61, no. 10 : DIN 54001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Änderung der Farbe", ISO 105-A02-1993に記載の Gray スケールを用いて染色された毛髪の洗浄堅牢度を分析した。

20

【0263】

実施例 B 1 :

実施例 A 2 で得られた化合物の 50 mg を 50 g の水に分散させた。この赤色染色剤を乾燥毛髪 (2 ブロンド、2 中間ブロンド及び 2 損傷ヘアストランド (髪の一房)) に適用し、室温にて 20 分間そのままにしておいた。そのあと、房を水道水下で濯ぎ洗いし、12 時間乾燥させた。

【0264】

洗浄堅牢度 : シャンプーで 10 x 洗浄。

30

【0265】

結果 :

【表 4】

ストランド	色づけ結果	洗浄堅牢度
ブロンド	赤色 / 良好	3~4
中間ブロンド	赤色 / 良好	4
損傷	赤色 / 良好	4

【0266】

実施例 B 2 :

最初に 100 g の Plantacare 200UP (ID : 185971.5) を蒸留 H_2O で 1000 g まで満たした (= 10 重量%)。50% クエン酸溶液又はモノエタノールアミン溶液で pH を 9.5 に調整した。

40

【0267】

そのあと、実施例 A 2 で得られた化合物の 50 mg を 50 g の Plantacare 溶液分散させた。この赤色染色剤を乾燥毛髪 (2 ブロンド、2 中間ブロンド及び 2 損傷ヘアストランド) に適用し、室温にて 20 分間そのままにしておいた。そのあと、房を水道水下で濯ぎ洗いし、12 時間乾燥させた。

【0268】

50

洗浄堅牢度：シャンプーで10×洗浄。

【0269】

結果：

【表5】

ストランド	色づけ結果	洗浄堅牢度
ブロード	赤色 / 良好	4
中間ブロード	赤色 / 良好	4
損傷	赤色 / 良好	3~4

10

【0270】

実施例 B 3：

実施例 A 3 で得られた化合物の 50 mg を 50 g の水に分散させた。この赤色染色剤を乾燥毛髪（2 ブロード、2 中間ブロード及び2 損傷ヘアストランド）に適用し、室温にて20分間そのままにしておいた。その後、房を水道水下で濯ぎ洗いし、12時間乾燥させた。

【0271】

洗浄堅牢度：シャンプーで10×洗浄。

【0272】

結果：

【表6】

ストランド	色づけ結果	洗浄堅牢度
ブロード	赤色 / 良好	4
中間ブロード	赤色 / 良好	4~5
損傷	赤色 / 良好	3~4

20

【0273】

実施例 B 4：

実施例 A 5 で得られた化合物の 50 mg を 50 g の水に分散させ、pH を NaOH で 9.8 に調整した。この赤色染色剤を乾燥毛髪（2 ブロード、2 中間ブロード及び2 損傷ヘアストランド）に適用し、室温にて20分間そのままにしておいた。その後、房を水道水下で濯ぎ洗いし、12時間乾燥させた。

【0274】

洗浄堅牢度：シャンプーで10×洗浄。

【0275】

結果：

【表7】

ストランド	色づけ結果	洗浄堅牢度
ブロード	赤色 / 良好	4
中間ブロード	赤色 / 良好	4~5
損傷	赤色 / 良好	3

40

【0276】

実施例 B 5：

実施例 A 6 で得られた化合物の 50 mg を 50 g の水に分散させ、pH を NaOH で 9.4 に調整した。この赤色染色剤を乾燥毛髪（2 ブロード、2 中間ブロード及び2 損傷ヘアストランド）に適用し、室温にて20分間そのままにしておいた。その後、房を水道水下で濯ぎ洗いし、12時間乾燥させた。

50

【0277】

洗浄堅牢度：シャンプーで10×洗浄。

【0278】

結果：

【表8】

ストランド	色づけ結果	洗浄堅牢度
ブロード	赤色 / 良好	4
中間ブロード	赤色 / 良好	3
損傷	赤色 / 良好	3

10

【0279】

実施例 B 6：

実施例 A 8 で得られた化合物の 50 mg を 50 g の水に分散させ、pH を NaOH で 9.8 に調整した。この赤色染色剤を乾燥毛髪（2 ブロード、2 中間ブロード及び 2 損傷ヘアストランド）に適用し、室温にて 20 分間そのままにしておいた。その後、房を水道水下で濯ぎ洗いし、12 時間乾燥させた。

【0280】

洗浄堅牢度：シャンプーで10×洗浄。

【0281】

結果：

【表9】

ストランド	色づけ結果	洗浄堅牢度
ブロード	赤色 / 良好	4~5
中間ブロード	赤色 / 良好	4
損傷	赤色 / 良好	2~3

20

【0282】

以下の用途実施例では、以下に記載されている定義内にある組成物を用いた。

30

【0283】

実施例 B 7：

ブロードヘアのトレス（束ねていない長い髪）を、
0.03% の色素 A 7 及び

【表10】

二ナトリウム PEG-5 ラウリルシトラーテ スルホスクシナート、ナトリウム ラウレス スルファート	8.25 重量%
ナトリウム ココアンホアセタート	20.9 重量%
メキシ PEG/PPG-7/3 アミノプロピルジメチコン	0.5 重量%
ヒドロキシプロピル Guar ヒドロキシプロピルトリモニウム クロリド	0.3 重量%
PEG-200 水素化 グリセリルパルマート;PEG-7 グリセリルココアート	2.5 重量%
PEG-150 ジステアラート	0.5 重量%
クエン酸 (30%)	2.2 重量%
香料、防腐剤	q.s. (1/4 匙)
水(5.4 の最終 pH)	足して 100 重量%

40

【0284】

を含有しているシャンプーでシャンプー洗浄した。室温で 5 分後、このトレスを温水で濯

50

ぎ洗いし、乾燥させた。トレスは赤色に染色されていた。この処理を5回繰り返した後、色の結果はさらに濃くなった。

【0285】

実施例 B 8 :

0.02%の色素A7、及び

【表11】

セチルアルコール	3.00 重量%
セテラレス-25	0.50 重量%
ジステアリルジモニウム クロリド	1.00 重量%
Quaternium-80	0.50 重量%
クエン酸	足して pH=5
香料、防腐剤	q.s. (1/4 匙)
水	足して 100 重量%

10

【0286】

を含有しているコンディショナーをシャンプー洗浄された中間ブロンドヘアのトレスに室温にて適用した。20分後、トレスを濯ぎ洗いし、乾燥させた。トレスは、濃い赤色に染色されていた。

20

【0287】

実施例 B 9 :

クエン酸又はモノエタノールアミンを用いて pH 9.5 に調整された非イオン性界面活性剤 (Plantacare 200UP、Henkel) の5%溶液に化合物A7を1%溶解させた。このあと、1%のNatrosolを加え、この溶液を30分間攪拌した。この増粘された染色溶液を乾燥ブロンド、中間ブロンド及び損傷ヘアストランドに適用し、室温にて20分間そのままにしておいた。このあと、ストランドを水道水下で濯ぎ洗いし、12時間乾燥させた。トレスは濃い赤色に染色されていた。

【0288】

実施例 B 10 :

用途実施例 B 9 の染色製剤を1重量部の6%過酸化水素溶液と混合し、この混合物を直ちにブラウンヘアのトレスに適用した。30分後、トレスを濯ぎ洗いし、シャンプー洗浄し、濯ぎ洗いし、乾燥させた。トレスは、赤色に濃く染色されていた。

30

【0289】

実施例 B 11 :

1%の色素A7、及び

【表12】

オレス-5	6.0 重量%
オレイン酸	6.0 重量%
ステアリン酸 モノエタノールアミド	4.0 重量%
ココ 脂肪酸 モノエタノールアミド	4.0 重量%
1,2-プロパンジオール	1.0 重量%
塩化アンモニウム	0.5 重量%
EDTA、四ナトリウム塩	0.2 重量%
シリカ	0.1 重量%
水	足して 100 重量%
アンモニア	足して pH 10

40

50

【0290】

を含有している色素エマルジョンを中間ブロンドヘアのトレスに室温にて適用した。30分後、トレスを濯ぎ洗いし、シャンプー洗浄し、濯ぎ洗いし、乾燥させた。トレスは、赤色に濃く染色されていた。

【0291】

実施例 B 1 2 :

実施例 B 1 1 の色素エマルジョンを同じ重量の 6 % 過酸化水素溶液と混合した。この混合物を直ちにブロンドヘアのトレスに室温にて適用した。30分後、トレスを濯ぎ洗いし、シャンプー洗浄し、濯ぎ洗いし、乾燥させた。トレスは、赤色に染色されていた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
A 6 1 K	8/49 (2006.01)	A 6 1 K	8/49
A 6 1 K	8/02 (2006.01)	A 6 1 K	8/02
A 6 1 K	8/06 (2006.01)	A 6 1 K	8/06
C 0 8 G	77/26 (2006.01)	C 0 8 G	77/26
D 0 6 P	3/24 (2006.01)	C 0 9 B	69/10 B
		D 0 6 P	3/24 Z

(74)代理人 100111741

弁理士 田中 夏夫

(74)代理人 100125508

弁理士 藤井 愛

(72)発明者 クレーマー, クリスティアン

ドイツ連邦共和国 7 9 5 4 0 レラハ, イム ザンド 2 9

(72)発明者 リグス, リヒャルト ルイス

ドイツ連邦共和国 6 8 1 5 9 マンハイム, ホルツシュトラーセ 7

(72)発明者 フローリング, ベアーテ

ドイツ連邦共和国 7 9 6 3 9 グレンツァッハ - ヴィレン, ラインシュトラーセ 4 2

(72)発明者 ミュラー, マルティン

ドイツ連邦共和国 7 9 5 3 9 レラハ, ベルクシュトラーセ 4 0 アー

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開昭54 - 148023 (JP, A)

特開昭54 - 148819 (JP, A)

特表2000 - 509759 (JP, A)

Dyes and Pigments, Vol.76, p.550-6, Available online :2006.12.26

Journal of the American Chemical Society, 2006年, Vol.128, No.16, p.5488-95

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 B 6 9 / 1 0

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)