

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4293407号
(P4293407)

(45) 発行日 平成21年7月8日 (2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月17日 (2009.4.17)

(51) Int. Cl.

F 1

D O 6 P 3/08 (2006.01)
 A 6 1 K 8/41 (2006.01)
 A 6 1 K 8/33 (2006.01)
 A 6 1 Q 5/10 (2006.01)

D O 6 P 3/08
 A 6 1 K 8/41
 A 6 1 K 8/33
 A 6 1 Q 5/10

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-311846 (P2000-311846)
 (22) 出願日 平成12年10月12日 (2000.10.12)
 (65) 公開番号 特開2001-151739 (P2001-151739A)
 (43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)
 審査請求日 平成18年8月7日 (2006.8.7)
 (31) 優先権主張番号 19957282.8
 (32) 優先日 平成11年11月29日 (1999.11.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 591011627
 ウエラ アクチエンゲゼルシャフト
 W E L L A A K T I E N G E S E L L S
 C H A F T
 ドイツ連邦共和国、ダルムシュタット、ベ
 ルリーネル アレー 65
 (74) 代理人 110000475
 特許業務法人みのり特許事務所
 (74) 代理人 100068032
 弁理士 武石 靖彦
 (74) 代理人 100080333
 弁理士 村田 紀子
 (72) 発明者 オットー ゲッテル
 スイス国、1723 マーリー、ルート
 ドュ ロウル 6

最終頁に続く

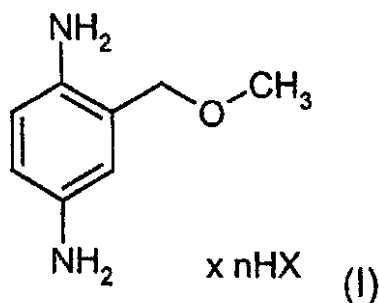
(54) 【発明の名称】 1、4-ジアミノ-2-メトキシメチルベンゼンおよびその塩の製造方法、並びにこれらの化合物のケラチン繊維用染色剤としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用直前に染色担体混合物を酸化剤と混合することによって製造される毛髪用酸化染色剤において、式 (I) で表される化合物を一個以上含有することを特徴とする染色剤。

【化 1】



(ただし、n は 0 ないし 2 を、H X は有機酸あるいは無機酸を表す)

【請求項 2】

更にその他の染料前駆体及び / 又は直接染料を含むことを特徴とする請求項 1 の染色剤

【請求項 3】

式 (I) で表される化合物並びにその他の染料前駆体を合計 0.01 ないし 10 重量%

含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の染色剤。

【請求項 4】

直接染料を合計 0 . 1 ないし 1 0 重量パーセント含有することを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の染色剤。

【請求項 5】

使用直前に染色担体混合物と酸化剤を 5 : 1 ないし 1 : 3 の重量比で混合することによって製造することを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載の染色剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願は、1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン並びにこれと有機酸あるいは無機酸との生理学上問題のない塩の製造方法を対象とする。更に、本願は、これらの化合物をケラチン繊維用染色剤における染料前駆体として使用することを対象とする。

【0002】

2 の位置の置換された 1、4 - ジアミノベンゼンの製造方法は US - PS 2 2 7 3 5 6 4 において公知である。この場合は相応のニトロアニリンが触媒の作用の下に還元される。しかしこの方法による 1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼンの製造においては、遊離の塩基が非常に酸化されやすいということと相俟って、最終製品の精製に多額の費用がかかる。

【0003】

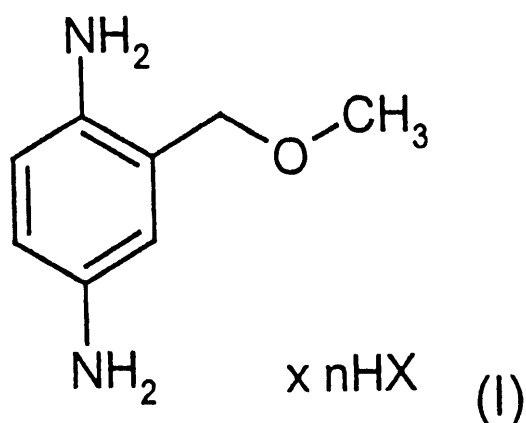
そこで 1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼンの簡単な製造方法を提供すること、さらにその場合に酸化に対して不活性な塩を簡単に製造することができるような製造方法を提供することが課題となっていた。

【0004】

ところがここに驚くべきことに、式 (I) で表される 1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン並びにその塩が

【0005】

【化 2】



【0006】

(ただし、n は 0 ないし 2 を、HX は有機酸あるいは無機酸を表す)、式 (IV) で表されるニトロフェノールから出発し、これを式 (V) で表される相応のフェノキシアセトアミドに変換し、次いで式 (VI) で表されるニトロアニリンに転換し、次いで還元することによって、簡単に、しかも高収量で得られることを見出した。

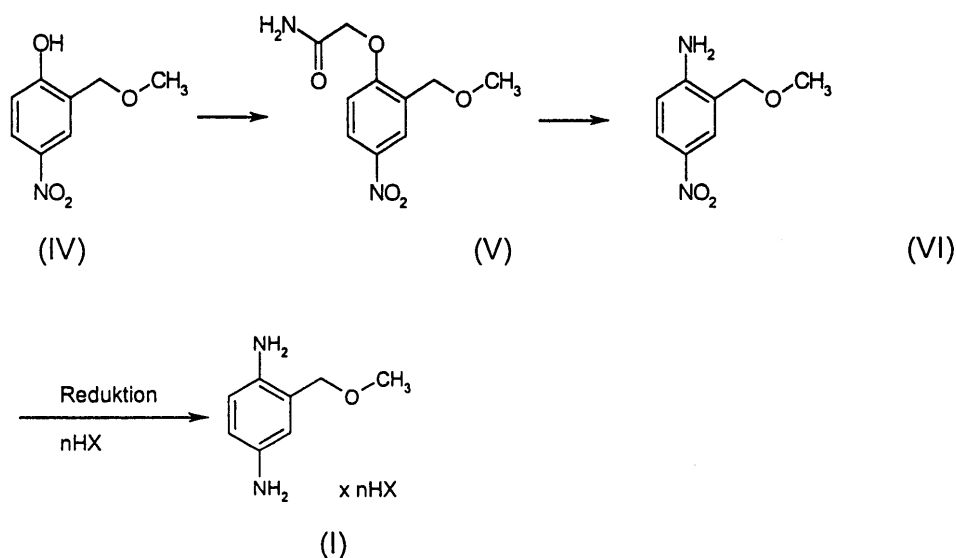
【0007】

すなわち本発明は、まず式 (IV) で表される 2 - メトキシメチルメチル - 4 - ニトロフェノールをクロルアセトアミドと反応させて式 (V) で表される 2 - (2 - メトキシメチル - 4 - ニトロ - フェノキシ) - アセトアミドに変換し、次いで式 (V) で表されるこの 2 - (

2 - メトキシメチル - 4 - ニトロ - フェノキシ) - アセトアミドを式 (VI) で表される 2 - メトキシメチル - 4 - ニトロアニリンに転換し、次いで式 (VI) で表されるこの 2 - メトキシメチル - 4 - ニトロアニリンを触媒の作用下に還元することによって式 (I) で表される 1, 4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼンに変換し、さらに必要に応じて酸を用いて相応の酸付加物 (n が 0 でない場合) に誘導することを特徴とする、式 (I) で表される 1, 4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン並びにその生理学上問題のない塩の製造方法を対象とする。

【 0 0 0 8 】

【 化 3 】



【 0 0 0 9 】

酸として無機酸あるいは有機酸を使用することができるが、この場合に好ましい酸として、塩酸、硫酸、ホウ酸、クエン酸および酒石酸が挙げられる。これらの中でも塩酸および硫酸が特に好ましい。

式 (IV) で表される 2 - メトキシメチル - 4 - ニトロフェノールは加熱下にハロゲンアセトアミドによって置換される。この場合にヨードアセトアミドが特に有用であり、さらに多少反応性が落ちるがブロムアセトアミドも有用である。費用の理由から安価なクロムアセトアミドを使用したい場合は、たとえばヨウ化ナトリウムあるいはヨウ化カリウムのようなヨウ化物を用いて触媒作用下に反応を行うことが好ましい。高い置換率を得るためには 10 % (モル) をはるかに超える量のヨウ化物を添加する必要がある。この場合ヨウ化物の量は 50 % (モル) であれば全体的に充分であることが判明している。反応は常法に従って単純双極性溶剤中において還流温度下を実施される。双極性溶剤として、たとえばアセトン、あるいはモノあるいはポリエチレングリコールのジ (C1 ないし C6) アルキルエーテル (たとえばエチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテルあるいはポリエチレングリコールジアルキルエーテル) を使用することができるが、この場合はアセトンあるいは 200 以下の沸点を有するモノあるいはポリエチレングリコールのジ (C1 ないし C6) アルキルエーテル、特にアセトンあるいはエチレングリコールジメチルエーテルを使用することが好ましい。これによって得られる式 (V) で表される 2 - (2 - メトキシメチル - 4 - ニトロ - フェノキシ) - アセトアミドの式 (VI) で表されるニトロアニリンへの転換は、W. R. Baker, J. Org. Chem., 1983, 48, 5140 に従って、式 (V) で表される化合物を、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドあるいは N - メチル - ピロリドンのような溶剤中において、塩基を添加しながら加熱することによって実施される。塩基として、上記の文献に挙げられている化合物のほかに、炭酸ナトリウムあるいは炭酸カリウムのような炭酸塩も有用である。炭酸塩は反応条件下においては懸濁状態で存在するので、できるだけ微粉末状のものを 2 ないし 5 倍過剰に使用することが

好ましい。反応は広い温度範囲において実施可能であるが、80 以下では置換反応が低下すること、および140 以上では分解生成物によって反応混合物が黒ずむことを、留意する必要がある。この理由から反応温度は80 ないし120 が好ましい。次ぎの式(1)で表される1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼンへの触媒還元反応は、通常の方法に従って、少し高めの水素圧下、室温ないしは少し高めの温度において、触媒としてパラジウム / 活性炭を使用の下に、実施される。最終反応工程において妨げとなる副生成物がまったく生じないこと、およびそれに付随して精製工程が不要であることは、本発明の方法の大きな利点である。式(1)で表される化合物は、遊離の塩基の形態では酸化に対して非常に不安定であるために、有機酸あるいは無機酸、たとえば塩酸あるいは硫酸との塩の形態で(nが0でない場合)分離することが好ましい。酸は、式(1)において両アミノ基を陽性化することが出来るように、それぞれ酸性基の数を考慮した上で、少し過剰に添加される。一塩基酸の場合は2ないし2.5当量の添加が有効であり、二塩基酸の場合は1ないし1.5当量が合目的である。塩形成に対する溶剤としては、一般的に、一方で酸を良好に溶解することができ、他方で酸付加物を容易に結晶化することができるという理由から、アルコール並びにエーテルが好ましい。

【0010】

式(1)で表される化合物はケラチン繊維の酸化系における染色に対する染料前駆体として非常に有用である。そこで本発明は、式(1)で表される化合物をケラチン繊維、たとえば羊毛、絹あるいは毛髪、特に人毛に対する染色剤において使用することも、対象とする。式(1)で表される化合物は特にケラチン繊維の染色に有用であるが、原則的にその他の天然繊維あるいは合成繊維、たとえば木綿あるいはナイロン66もこの化合物で染色することが可能である。

【0011】

式(1)で表される化合物は単独でも、あるいは繊維素材の酸化染色系において一般的に用いられている公知の特定の顕色成分および / あるいはカップリング成分と組み合わせても、使用することができる。

【0012】

有用なカップリング成分として、特にN - (3 - ジメチルアミノ - フェニル) - 尿素、2、6 - ジアミノ - ピリジン、2 - アミノ - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル)アミノ] - アニソール、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、2、4 - ジアミノ - 1 - エトキシ - 5 - メチル - 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、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、2、3 - ジアミノ - 6 - メトキシ - ピリジン、3 - アミノ - 6 - メトキシ - 2 - (メチルアミノ) - ピリジン、2、6 - ジアミノ - 3、5 - ジメトキシ - ピリジン、3、5 - ジアミノ - 2、6 - ジメトキシ - ピリジン、1、3 - ジアミノ - ベンゼン、2、4 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン、2、4 - ジアミノ - 1 - (3 - ヒドロキシプロポキシ) - 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、3 - [ジ(2 - ヒドロキシエチル)アミノ] - アニリン、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、5 - メチル - 2 - (1 - メチルエチル) - フェノール、3 - [(2 - ヒドロキシエチル)アミノ] - アニリン、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、ジ(2、4 - ジアミノフェノキシ) - メタン、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、4 - ヒドロキシ - インドール、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 - ジクロール - フェノール、5 - アミノ - 2、4 - ジクロール - フェノール、3 - アミノ - 2 - メ

10

20

30

40

50

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、2 - アミノ - 3 - ヒドロキシ - ビリジン、5 - アミノ - 4 - クロル - 2 - メチル - フェノール、1 - ナフトール、1、5 - ジヒドロキシ - ナフタリン、1、7 - ジヒドロキシ - ナフタリン、2、3 - ジヒドロキシ - ナフタリン、2、7 - ジヒドロキシ - ナフタリン、2 - メチル - 1 - ナフトール - アセテート、1、3 - ジヒドロキシ - ベンゼン、1 - クロル - 2、4 - ジヒドロキシ - ベンゼン、2 - クロル - 1、3 - ジヒドロキシ - ベンゼン、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、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、3、4 - ジアミノ - 安息香酸、3、4 - ジヒドロ - 6 - ヒドロキシ - 1、4 (2 H) - ベンゾキサジン、6 - アミノ - 3、4 - ジヒドロ - 1、4 (2 H) - ベンゾキサジン、3 - メチル - 1 - フェニル - 5 - ピラゾロン、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、5 - ヒドロキシ - インドール、6 - ヒドロキシ - インドール、7 - ヒドロキシ - インドールおよび 2、3 - インドリンジオン、あるいはこれらの塩を挙げることができる。

【 0 0 1 3 】

特に自然な色合いおよび現代的な赤色系の色合いを製出するには、式 (1) で表される化合物と共に顕色成分を組み合わせ使用することが好ましい。この場合顕色成分としてパラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール並びに 4、5 - ジアミノ - ピラゾールあるいはこれらの塩が考慮される。特に次ぎのような顕色成分を挙げることができる。すなわち 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 - トルエン - 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 - クロル - 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、4 - [ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - アニリン、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、1、4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ベンゼン、1、4 - ジアミノ - 2 - (1 - メチルエチル) - ベンゼン、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、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、4 - アミノ - 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、4 - アミノ - 2 - (アミノメチル) - 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 - (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、5 - アミノ - サリチル酸、2、5 - ジアミノ - ビリジン、2、4、5、6 - テトラアミノ - ピリミジン、2、5、6 - トリアミノ - 4 - (1 H) - ピリミドン、4、5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1 H - ピラゾール、4、5 - ジアミノ - 1 - (1 - メチルエチル) - 1 H - ピラゾール、4、5 - ジアミノ - 1 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 H - ピラゾール、1 - [(4 - クロルフェニル) メチル] - 4、5 - ジアミノ - 1 H - ピラゾール、4、5 - ジアミノ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール、4、5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - フェニル - 1 H - ピラゾール、4、5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - メチル - 1 H - ピラゾール、2 - アミノ - フェノール、2 - アミ

ノ - 6 - メチル - フェノールおよび 2 - アミノ - 5 - メチル - フェノール、あるいはこれらの塩を挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

自明のことであるが、式 (1) で表される化合物は一般的に用いられているアニオン性、カチオン性あるいは中性の直接染料と組み合わせて使用することもできる。好ましいアニオン性染料として、たとえば 6 - ヒドロキシ - 5 - [(4 - スルホフェニル) アゾ] - 2 - ナフタリンスルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 1 5 9 8 5 ; 食用黄 No . 3 ; F D & C イエロー No . 6)、2、4 - ジニトロ - 1 - ナフトール - 7 - スルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 1 0 3 1 6 ; アシッド・イエロー No . 1 ; 食用黄 No . 1)、2 - (インダン - 1、3 - ジオン - 2 - イル) キノリン - x、x - スルホン酸 (モノスルホン酸とジスルホン酸の混合物) (C I 4 7 0 0 5 ; D & C イエロー No . 1 0 ; 食用黄 No . 1 3 ; アシッド・イエロー No . 3)、5 - ヒドロキシ - 1 - (4 - スルホフェニル) - 4 - [(4 - スルホフェニル) アゾ] ピラゾール - 3 - カルボン酸 - トリナトリウム塩 (C I 1 9 1 4 0 ; 食用黄 No . 4 ; アシッド・イエロー No . 2 3)、9 - (2 - カルボキシフェニル) - 6 - ヒドロキシ - 3 H - キサンテン - 3 - オン (C I 4 5 3 5 0 ; アシッド・イエロー No . 7 3 ; D & C イエロー No . 8)、5 - [(2、4 - ジニトロフェニル) アミノ] - 2 - フェニルアミノ - ベンゼンスルホン酸 - ナトリウム塩 (C I 1 0 3 8 5 ; アシッド・オレンジ No . 3)、4 - [(2、4 - ジヒドロキシフェニル) アゾ] - ベンゼンスルホン酸 - モノナトリウム塩 (C I 1 4 2 7 0 ; アシッド・オレンジ No . 6)、4 [(2 - ヒドロキシナフト - 1 - イル) アゾ] - ベンゼンスルホン酸 - ナトリウム塩 (C I 1 5 5 1 0 ; アシッド・オレンジ No . 7)、4 - [(2、4 - ジヒドロキシ - 3 - ((2、4 - ジメチルフェニル) アゾ) フェニル) アゾ] - ベンゼンスルホン酸 - ナトリウム塩 (C I 2 0 1 7 0 ; アシッド・オレンジ No . 2 4)、4 - ヒドロキシ - 3 - [(4 - スルホナフト - 1 - イル) アゾ] - 1 - ナフタリン - スルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 1 4 7 2 0 ; アシッド・レッド No . 1 4)、6 - ヒドロキシ - 5 - [(4 - スルホナフト - 1 - イル) アゾ] - 2、4 - ナフタリン - ジスルホン酸 - トリナトリウム塩 (C I 1 6 2 5 5 ; ポンソウ 4 R ; アシッド・レッド No . 1 8)、3 - ヒドロキシ - 4 - [(4 - スルホナフト - 1 - イル) アゾ] - 2、7 - ナフタリン - ジスルホン酸 - トリナトリウム塩 (C I 1 6 1 8 5 ; アシッド・レッド No . 2 7)、8 - アミノ - 1 - ヒドロキシ - 2 - (フェニルアゾ) - 3、6 - ナフタリン - ジスルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 1 7 2 0 0 ; アシッド・レッド No . 3 3)、5 - (アセチルアミノ) - 4 - ヒドロキシ - 3 - [(2 - メチルフェニル) アゾ] - 2、7 - ナフタリン - ジスルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 1 8 0 6 5 ; アシッド・レッド No . 3 5)、2 - (3 - ヒドロキ - 2、4、5、7 - テトライオド - ジベンゾピラン - 6 - オン - 9 - イル) - 安息香酸 - ジナトリウム塩 (C I 4 5 4 3 0 ; アシッド・レッド No . 5 1)、N - [6 - (ジエチルアミノ) - 9 - (2、4 - ジスルホフェニル) - 3 H - キサンテン - 3 - イリデン] - N - エチルエタナミニウム - ヒドロオキサイド - 分子内塩 - ナトリウム塩 (C I 4 5 1 0 0 ; アシッド・レッド No . 5 2)、8 - [(4 - (フェニルアゾ) フェニル) アゾ] - 7 - ナフトール - 1、3 - ジスルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 2 7 2 9 0 ; アシッド・レッド No . 7 3)、2'、4'、5'、7' - テトラブロム - 3'、6' - ジヒドロキシスピロ [イソベンゾフラン - 1 (3 H)、9' (9 H) - キサンテン] - 3 - オン - ジナトリウム塩 (C I 4 5 3 8 0 ; アシッド・レッド No . 8 7)、2'、4'、5'、7' - テトラブロム - 4、5、6、7 - テトラクロル - 3'、6' - ジヒドロキシスピロ [イソベンゾフラン - 1 (3 H)、9' (9 H) - キサンテン] - 3 - オン - ジナトリウム塩 (C I 4 5 4 1 0 ; アシッド・レッド No . 9 2)、3'、6' - ジヒドロキシ - 4'、5' - ジイオドスピロ [イソベンゾフラン - 1 (3 H)、9' (9 H) - キサンテン] - 3 - オン - ジナトリウム塩 (C I 4 5 4 2 5 ; アシッド・レッド No . 9 5)、(2 - スルホフェニル) ジ [4 - (エチル ((4 - スルホフェニル) メチル) アミノ) - フェニル] - カルベニウム - ジナトリウム塩、ベタイン (C I 4 2 0 9 0 ; アシッド・ブルー No . 9 ; F D & C ブルー No . 1)、1、4 - ビス [(2 - スルホ - 4 - メチルフェニル) アミノ] -

10

20

30

40

50

9、10 - アンスラキノン - ジナトリウム塩 (C I 6 1 5 7 0 ; アシッド・グリーン No . 2 5)、ビス [4 - (ジメチルアミノ)フェニル] - (3、7 - ジスルホ - 2 - ヒドロキシナフト - 1 - イル)カルベニウム - 分子内塩 - モノナトリウム塩 (C I 4 4 0 9 0 ; 食用緑 No . 4 ; アシッド・グリーン No . 5 0)、ビス [4 - (ジエチルアミノ)フェニル] (2、4 - ジスルホフェニル)カルベニウム - 分子内塩 - ナトリウム塩 (2 : 1) (C I 4 2 0 4 5 ; 食用青 No . 3 ; アシッド・ブルー No . 1)、ビス [4 - (ジエチルアミノ)フェニル] (5 - ヒドロキシ - 2、4 - ジスルホフェニル)カルベニウム - 分子内塩 - カルシウム塩 (2 : 1) (C I 4 2 0 5 1 ; アシッド・ブルー No . 3)、1 - アミノ - 4 - (シクロヘキシルアミノ) - 9、10 - アンスラキノン - 2 - スルホン酸 - ナトリウム塩 (C I 6 2 0 4 5 ; アシッド・ブルー No . 6 2)、2 - (1、3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 5 - スルホ - 2 H - インドール - 2 - イリデン) - 2、3 - ジヒドロ - 3 - オキソ - 1 H - インドール - 5 - スルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 7 3 0 1 5 ; アシッド・ブルー No . 7 4)、9 - (2 - カルボキシフェニル) - 3 - [(2 - メチルフェニル)アミノ] - 6 - [(2 - メチル - 4 - スルホフェニル)アミノ]キサンチリウム - 分子内塩 - モノナトリウム塩 (C I 4 5 1 9 0 ; アシッド・バイオレット No . 9)、1 - ヒドロキシ - 4 - [(4 - メチル - 2 - スルホフェニル)アミノ] - 9、10 - アンスラキノン - ナトリウム塩 (C I 6 0 7 3 0 ; D & C バイオレット No . 2 ; アシッド・バイオレット No . 4 3)、ビス [3 - ニトロ - 4 - ((4 - フェニルアミノ) - 3 - スルホ - フェイルアミノ) - フェニル] - スルホン (C I 1 0 4 1 0 ; アシッド・ブラウン No . 1 3)、5 - アミノ - 4 - ヒドロキシ - 6 - [(4 - ニトロフェニル)アゾ] - 3 - (フェニルアゾ) - 2、7 - ナフタリン - ジスルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 2 0 4 7 0 ; アシッド・ブラック No . 1)、3 - ヒドロキシ - 4 - [(2 - ヒドロキシナフト - 1 - イル)アゾ] - 7 - ニトロ - 1 - ナフタリン - スルホン酸 - クロム錯化合物 (3 : 2) (C I 1 5 7 1 1 ; アシッド・ブラック No . 5 2)、3 - [(2、4 - ジメチル - 5 - スルホフェニル)アゾ] - 4 - ヒドロキシ - 1 - ナフタリン - スルホン酸 - ジナトリウム塩 (C I 1 4 7 0 0 ; 食用赤 No . 1 ; ポンソウ S X ; F D & C レッド No . 4)、4 - (アセチルアミノ) - 5 - ヒドロキシ - 6 - [(7 - スルホ - 4 - ((4 - スルホフェニル)アゾ)ナフト - 1 - イル)アゾ] - 1、7 - ナフタリン - ジスルホン酸 - テトラナトリウム塩 (C I 2 8 4 4 0 ; 食用黒 No . 1)、3 - ヒドロキシ - 4 - (3 - メチル - 5 - オキソ - 1 - フェニル - 4、5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 4 - イル - アゾ) - ナフタリン - 1 - スルホン酸 - ナトリウム塩 - クローム錯化合物 (アシッド・レッド No . 1 9 5) が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

好ましいカチオン性染料としては、たとえば 9 - (ジメチルアミノ) - ベンゾ [a] フェノキサジ - 7 - イウム - クロライド (C I 5 1 1 7 5 ; ベーシック・ブルー No . 6)、ジ [4 - (ジエチルアミノ)フェニル] [4 - (エチルアミノ)ナフチル]カルベニウム - クロライド (C I 4 2 5 9 5 ; ベーシック・ブルー No . 7)、3、7 - ジ (ジメチルアミノ)フェノチアジン - 5 - イウム - クロライド (C I 5 2 0 1 5 ; ベーシック・ブルー No . 9)、ジ [4 - (ジメチルアミノ)フェニル] [4 - (フェニルアミノ)ナフチル]カルベニウム - クロライド (C I 4 4 0 4 5 ; ベーシック・ブルー No . 2 6)、2 - [(4 - (エチル (2 - ヒドロキシエチル)アミノ)フェニル)アゾ] - 6 - メトキシ - 3 - メチル - ベンゾチアゾリウム - 硫酸メチル (C I 1 1 1 5 4 ; ベーシック・ブルー No . 4 1)、8 - アミノ - 2 - ブロム - 5 - ヒドロキシ - 4 - イミノ - 6 - [(3 - (トリメチルアンモニオ)フェニル)アミノ] - 1 (4 H) - ナフタリノン - クロライド (C I 5 6 0 5 9 ; ベーシック・ブルー No . 9 9)、ビス [4 - (ジメチルアミノ) - フェニル] [4 - (メチルアミノ)フェニル]カルベニウム - クロライド (C I 4 2 5 3 5 ; ベーシック・バイオレット No . 1)、トリス (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) - カルベニウム - クロライド (C I 4 2 5 2 0 ; ベーシック・バイオレット No . 2)、トリス [4 - (ジメチルアミノ)フェニル]カルベニウム - クロライド (C I 4 2 5 5 5 ; ベーシック・バイオレット No . 3)、2 - [3、6 - (ジエチルアミノ)ジベンゾピラ

10

20

30

40

50

ニウム - 9 - イル] - 安息香酸 - クロライド (C I 4 5 1 7 0 ; ベーシック・バイオレット No . 1 0)、ジ (4 - アミノフェニル) (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) カルベニウム - クロライド (C I 4 2 5 1 0 ; ベーシック・バイオレット No . 1 4)、1、3 - ビス [(2、4 - ジアミノ - 5 - メチルフェニル) アゾ] - 3 - メチルベンゼン (C I 2 1 0 1 0 ; ベーシック・ブラウン No . 4)、1 - [(4 - アミノフェニル) アゾ] - 7 - (トリメチルアンモニオ) - 2 - ナフトール - クロライド (C I 1 2 2 5 0 ; ベーシック・ブラウン No . 1 6)、1 - [(4 - アミノ - 3 - ニトロフェニル) アゾ] - 7 - (トリメチルアンモニオ) - 2 - ナフトール - クロライド (C I 1 2 2 5 1 ; ベーシック・ブラウン No . 1 7)、3、7 - ジアミノ - 2、8 - ジメチル - 5 - フェニル - フェナジニウム - クロライド (C I 5 0 2 4 0 ; ベーシック・レッド No . 2)、1、4 - ジメチル - 5 - [(4 - (ジメチルアミノ) フェニル) アゾ] - 1、2、4 - トリアゾリウム - クロライド (C I 1 1 0 5 5 ; ベーシック・レッド No . 2 2)、2 - ヒドロキシ - 1 - [(2 - メトキシフェニル) アゾ] - 7 - (トリメチルアンモニオ) - ナフタリン - クロライド (C I 1 2 2 4 5 ; ベーシック・レッド No . 7 6)、2 - [2 ((2、4 - ジメトキシフェニル) アミノ) エテニル] - 1、3、3 - トリメチル - 3 H - インドール - 1 - イウム - クロライド (C I 4 8 0 5 5 ; ベーシック・イエロー No . 1 1)、3 - メチル - 1 - フェニル - 4 - [(3 - (トリメチルアンモニオ) フェニル) アゾ] - ピラゾール - 5 - オン - クロライド (C I 1 2 7 1 9 ; ベーシック・イエロー No . 5 7)、ビス [4 - (ジエチルアミノ) フェニル] フェニルカルベニウム - 硫酸水素塩 (1 : 1) (C I 4 2 0 4 0 ; ベーシック・グリーン No . 1) が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

色調整を良好に行うためには、また特殊な色合いを得るためには、次ぎの群に属する非イオン性染料が特に有効である。すなわち 1 - アミノ - 2 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 5 - ニトロベンゼン (H C イエロー No . 5)、1 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 2 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 5 - ニトロベンゼン (H C イエロー No . 4)、1 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (H C イエロー No . 2)、2 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 1 - メトキシ - 5 - ニトロベンゼン、2 - アミノ - 3 - ニトロフェノール、1 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3 - メチルアミノ - 4 - ニトロベンゼン、2、3 - (ジヒドロキシプロポキシ) - 3 - メチルアミノ - 4 - ニトロベンゼン、2 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 5 - ニトロフェノール (H C イエロー No . 1 1)、3 - [(2 - アミノエチル) アミノ] - 1 - メトキシ - 4 - ニトロベンゼン - 塩酸塩 (H C イエロー No . 9)、1 - [(2 - ウレイドエチル) アミノ] - 4 - ニトロベンゼン、4 - [(2、3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ] - 3 - ニトロ - 1 - トリフルオルメチル - ベンゼン (H C イエロー No . 6)、1 - クロル - 2、4 - ビス [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 5 - ニトロベンゼン (H C イエロー No . 1 0)、4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - ニトロ - 1 - メチルベンゼン、1 - クロル - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - ニトロベンゼン (H C イエロー No . 1 2)、4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - ニトロ - 1 - トリフルオルメチル - ベンゼン (H C イエロー No . 1 3)、4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - ニトロ - ベンゾニトリル (H C イエロー No . 1 4)、4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - ニトロ - ベンズアミド (H C イエロー No . 1 5)、1 - アミノ - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (H C レッド No . 7)、2 - アミノ - 4、6 - ジニトロ - フェノール、2 - エチルアミノ - 4、6 - ジニトロ - フェノール、4 - アミノ - 2 - ニトロ - ジフェニルアミン (H C レッド No . 1)、1 - アミノ - 4 - [ジ (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン - 塩酸塩 (H C レッド No . 1 3)、1 - アミノ - 5 - クロル - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン、4 - アミノ - 1 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (H C レッド No . 3)、4 - アミノ - 3 - ニトロフェノール、4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - ニトロフェノール、1 - [(2 - アミノエチル) アミノ] - 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 2 - ニトロベンゼン (

10

20

30

40

50

HC オレンジ No. 2)、4 - (2、3 - ジヒドロキシプロポキシ) - 1 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (HC オレンジ No. 3)、1 - アミノ - 5 - クロル - 4 - [(2、3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (HC レッド No. 10)、5 - クロル - 1、4 - [ジ(2、3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (HC レッド No. 11)、2 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4、6 - ジニトロ - フェノール、4 - エチルアミノ - 3 - ニトロ - 安息香酸、2 - [(4 - アミノ - 2 - ニトロフェニル) アミノ] - 安息香酸、2 - クロル - 6 - メチルアミノ - 4 - ニトロフェノール、2 - クロル - 6 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4 - ニトロフェノール、2 - クロル - 6 - エチルアミノ - 4 - ニトロフェノール、2 - アミノ - 6 - クロル - 4 - ニトロフェノール、4 - [(3 - ヒドロキシプロピル) アミノ] - 3 - ニトロフェノール、2、5 - ジアミノ - 6 - ニトロピリジン、1、2、3、4 - テトラヒドロ - 6 - ニトロキノキサリン、7 - アミノ - 3、4 - ジヒドロ - 6 - ニトロ - 2H - 1、4 - ベンゾキサジン (HC レッド No. 14)、1、4 - ビス[(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - 2 - ニトロ - 4 - [ジ(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - ベンゼン (HC ブルー No. 2)、1 - アミノ - 3 - メチル - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 6 - ニトロベンゼン (HC バイオレット No. 1)、4 - [エチル - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 1 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン - 塩酸塩 (HC ブルー No. 12)、4 - [ジ(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 1 - [(2 - メトキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (HC ブルー No. 11)、1 - [(2、3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ] - 4 - [メチル - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (HC ブルー No. 10)、1 - [(2、3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ] - 4 - [エチル - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン - 塩酸塩 (HC ブルー No. 9)、1 - (3 - ヒドロキシプロピルアミノ) - 4 - [ジ(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (HC バイオレット No. 2)、1 - メチルアミノ - 4 - [メチル - (2、3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ] - 2 - ニトロベンゼン (HC ブルー No. 6)、2 - [(4 - アミノ - 2 - ニトロフェニル) アミノ] - 5 - ジメチルアミノ - 安息香酸 (HC ブルー No. 13)、1、4 - ジ[(2、3 - ジヒドロキシプロピル) アミノ] - 9、10 - アンスラキノン、1 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4 - メチルアミノ - 9、10 - アンスラキノン (CI 61505 ; ディスパーズ・ブルー No. 3)、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] - 9、10 - アンスラキノン (HC オレンジ No. 5)、1 - ヒドロキシ - 4 - [(4 - メチル - 2 - スルホ - フェニル) アミノ] - 9、10 - アンスラキノン、1 - [(3 - アミノプロピル) アミノ] - 4 - メチルアミノ - 9、10 - アンスラキノン (HC ブルー No. 8)、1 - [(3 - アミノプロピル) アミノ] - 9、10 - アンスラキノン (HC レッド No. 8)、1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシ - 9、10 - アンスラキノン (CI 62015 ; ディスパーズ・レッド No. 11 ; ソルベント・バイオレット No. 26)、1、4 - ジヒドロキシ - 5、8 - ビス[(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 9、10 - アンスラキノン (CI 62500 ; ディスパーズ・ブルー No. 7 ; ソルベント・ブルー No. 69)、1 - [ジ(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - メチル - 4 - [(4 - ニトロフェニル) アゾ] - ベンゼン (CI 11210 ; ディスパーズ・レッド No. 17)、4 - [(4 - アミノフェニル) アゾ] - 1 - [ジ(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 3 - メチルベンゼン (CH イエロー No. 7)、2、6 - ジアミノ - 3 - [(ピリジン - 3 - イル) アゾ] - ピリジン、2 - [(4 - (アセチルアミノ) フェニル) アゾ] - 4 - メチルフェノール (CI 11855 ; ディスパーズ・イエロー No. 3) の群に属する非イオン性染料が有効である。

【0017】

直接染料群の中でも特に2 - アミノ - 4、6 - ジニトロフェノール、2 - エチルアミノ - 4、6 - ジニトロフェノール、2 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4、6 - ジニトロフェノールおよび下記式 (VII) で表される染料が有効である。

10

20

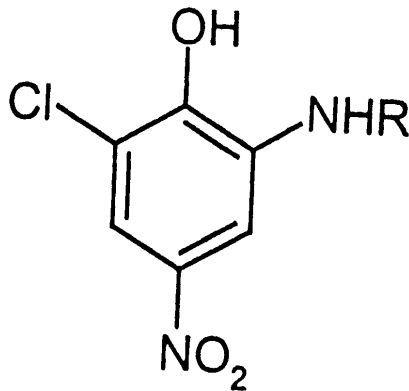
30

40

50

【 0 0 1 8 】

【 化 4 】



(VII)

10

【 0 0 1 9 】

(ただし R は水素原子、メチル、エチルあるいはヒドロキシエチルを表す。)

上に述べた本発明による式 (I) で表される化合物と毛髪用酸化染料前駆体および / あるいは直接性染料の組み合わせ物は、有用な染色担体混合物として染色に供される。

【 0 0 2 0 】

20

従って本発明は、使用直前に染色担体混合物を酸化剤と混合することによって製造される毛髪の酸化染色用薬剤において、式 (I) で表される化合物を一個以上並びに必要に応じて他の染料前駆体および / あるいは直接染料を含有することを特徴とする毛髪の酸化染色用薬剤も対象とする。

【 0 0 2 1 】

式 (I) で表される化合物並びに染料前駆体は本発明による薬剤中に、合計約 0 . 0 1 ないし 1 0 重量パーセント、好ましくは 0 . 2 ないし 6 重量パーセント含有される。直接染料の合計含有量は約 0 . 1 ないし 1 0 重量パーセント、好ましくは 0 . 1 ないし 5 重量パーセントである。

【 0 0 2 2 】

30

染色担体混合物中には、他に、酸化防止剤、香油、錯化合物形成剤、湿潤剤、乳化剤、浸透剤、緩衝系、保存剤、増粘剤、保護剤、およびその他の化粧品添加剤が含有され得る。

【 0 0 2 3 】

染色担体混合物並びに使用に供する毛髪用酸化染色剤の調合形態として、たとえば溶液、特に水溶液あるいは水 - アルコール溶液の形態を採ることができる。しかし特に好ましい調合形態は、クリーム、ゲル、あるいはエマルジョンである。この組成物は染料成分とこのような調合物に対して一般的に使用されている添加剤との混合物である。

【 0 0 2 4 】

溶液、クリーム、ゲルあるいはエマルジョンに対して一般的に使用されている添加剤として、たとえば水あるいは低級脂肪族アルコール (たとえばエタノール、n - プロパノールあるいは i - プロパノール) のような溶剤、グリセリンあるいは 1、2 - プロピレングリコールのようなグリコール類、たとえば脂肪族アルコールスルヘート、オキシエチル化脂肪族アルコールスルヘート、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベタイン、オキシエチル化脂肪族アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミドあるいはオキシエチル化脂肪酸エステルのようなアニオン性、カチオン性、両性あるいは非イオン性界面活性剤の群に属する湿潤剤ないしは乳化剤、たとえば高級脂肪族アルコール、澱粉あるいはセルロース誘導体のような増粘剤、さらにはワセリン、パラフィンオイルおよび脂肪酸、その他、たとえばカチオン性樹脂、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸あるいはベタインのような保護剤が挙げられる。上に挙げた成分は、このような目的に対して通常用い

40

50

られている量において、用いられる。染色担体混合物に関して、たとえば湿潤剤ないしは乳化剤は約 0.5 ないし 30 重量パーセントの濃度、増粘剤は約 0.1 ないし 25 重量パーセントの量、保護剤は約 0.1 ないし 5.0 重量パーセントの濃度で用いられる。

【0025】

本発明による使用に供する毛髪用染色剤は、使用直前に染色担体混合物と液状酸化剤をと混合することによって調合される。

【0026】

酸化剤として主に過酸化水素あるいはその、尿素、メラミンあるいは臭素酸ナトリウムに対する付加化合物が、1 ないし 12 パーセント水溶液、好ましくは 6 パーセント水溶液の形態で、用いられる。この場合に特に好ましいのは過酸化水素である。

10

【0027】

染色担体混合物および酸化剤は 5 : 1 ないし 1 : 3 の重量比で混合される。特に好ましい重量比は 1 : 1 ないし 1 : 2 である。

本発明による使用に供する毛髪用染色剤の pH - 値は、好ましくはアルカリ性に調整された染色担体混合物と通常酸性に調整された酸化剤を混合する場合に、染色担体混合物中のアルカリ量および酸化剤中の酸量さらにはこれらの混合割合に基づいて、調整される。使用に供する毛髪用染色剤の pH - 値は約 3 ないし 11、好ましくは 6 ないし 10.5 である。

【0028】

染色担体混合物および酸化剤の pH - 値の調整には、それぞれ、所望の pH - 値に応じて、たとえば燐酸、アスコルビン酸あるいは乳酸のような希薄有機酸あるいは無機酸、あるいは、たとえばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、アンモニア、苛性ソーダ、苛性カリあるいはトリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンのようなアルカリが用いられる。

20

【0029】

上に挙げた染色担体混合物と酸化剤の混合後、これによって得られる毛髪用酸化染色剤は、毛髪の染色処理に対して十分な量、毛髪の実質量に応じて一般に約 60 ないし 200 グラム、毛髪上に塗布される。

【0030】

本発明による染色剤は、15 ないし 50 において約 10 ないし 45 分間、好ましくは 40 において 30 分間毛髪に作用させた後、水を用いて毛髪から洗い流す。必要に応じてこの洗浄に続いて毛髪をシャンプーで洗い、さらに場合によっては、たとえばクエン酸あるいは酒石酸のような希薄弱有機酸ですすぐ。最後に毛髪を乾燥させる。

30

【0031】

【発明の実施の態様】

次ぎに実施例に基づいて本発明の対象をさらに詳しく説明する。しかし本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0032】

実施例 1 : 1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 二塩酸塩の製造第一段階 : 2 - (2 - メトキシメチル - 4 - ニトロ - フェノキシ) - アセトアミド

40

2 - メトキシメチル - 4 - ニトロ - フェノール 2.5 g、クロルアセトアミド 1.4 g、炭酸カリウム 18.9 g およびヨウ化カリウム 12.5 g をアセトン 150 ml 中において還流下に 4 時間加熱する。次いで反応混合物を室温に冷却し、水 450 ml 上に流し入れる。析出沈殿物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させる。これによって 157 ないし 158 の融点を有する淡黄色の生成物が 2.0 g 得られる。

^1H - NMR (DMSO - d_6) : δ = 3.40 ppm (s, 3H) ; 4.60 ppm (s, 2H) ; 4.65 ppm (s, 2H) ; 7.09 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.1 Hz, 1H) ; 7.47 ppm (s 広幅, 2H) ; 8.15 ppm (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.55 Hz, 1H) ; 8.18 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.1 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.55 Hz, 1H)
CHN 分析 : (C₁₀H₁₂N₂O₅ ; 分子量 = 240.21)

50

	C%	H%	N%
計算値:	50.00	5.04	11.66
実験値:	50.10	5.05	11.43

【0033】

第二段階：2 - メトキシメチル - 4 - ニトロアニリン

第一段階で得られた2 - (2 - メトキシメチル - 4 - ニトロ - フェノキシ) - アセトアミド20gをN - メチル - ピロリドン55mlに溶解し、炭酸カリウム29gを加え、3時間100 に加熱する。次いで室温に冷却した後、減圧下に60ないし80 において溶剤を除去する。得られた残留物に水を100ml添加して結晶化させる。これによって90ないし92 の融点を有する黄色の製品が8.8g得られる。

^1H - NMR (DMSO - d_6) : δ = 3.30 ppm (s, 3H) ; 4.35 ppm (s, 2H) ; 6.51 ppm (s 広幅, 2H) ; 6.68 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.85 Hz, 1H) ; 7.92 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.85 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.6 Hz, 1H) ; 7.98 ppm (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.6 Hz, 1H)

CHN分析 : (C₈ H₁₀ N₂ O₃ ; 分子量 = 182.18)

	C%	H%	N%
計算値:	52.74	5.53	15.38
実験値:	52.77	5.63	15.17

【0034】

第三段階：1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 二塩酸塩

第二段階で得られた2 - メトキシメチル - 4 - ニトロアニリン8gをエタノール100mlに溶解し、パラジウム（活性炭上10%）0.8gを加え、少し高めの水素圧下において水素添加する。約6時間後、水素添加を終了し、濾過によって触媒を取り除き、無色の溶液を得る。これに塩化水素ガスを導入することによって塩酸塩を析出させる。沈殿物を吸引濾過し、少量のエタノールで洗浄し、減圧下に乾燥させる。これによって280 以上の融点を有する薄ベージュ色の結晶が7.2g得られる。

^1H - NMR (DMSO - d_6) : δ = 3.35 ppm (s, 3H) ; 4.55 ppm (s, 2H) ; 7.27 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.30 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.30 Hz, 1H) ; 7.33 ppm (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 2.6 Hz, 1H) ; 7.36 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.30 Hz, 1H) ; 9.37 ppm (s 非常に広幅, 6H + 水)

CHN分析 : (C₈ H₁₂ N₂ O × 2 HCl ; 分子量 = 225.12)

	C%	H%	N%
計算値:	42.68	6.27	12.44
実験値:	42.80	6.39	12.03

【0035】

実施例2：1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 硫酸塩の製造

実施例1の第二段階において得られた2 - メトキシメチル - 4 - ニトロ - アニリン3.65gをテトラヒドロフラン35mlに溶解し、パラジウム（活性炭上10%）0.3gを加え、少し高めの水素圧下において水素添加を行う。約5時間後、水素添加を終了し、濾過によって触媒を取り除き、無色の溶液を得る。テトラヒドロフラン50ml中において硫酸を1.2g添加することによって酸付加物を析出させる。塩を吸引濾過し、少量のテトラヒドロフランで洗浄し、減圧下に乾燥させる。これによって206ないし212 (崩壊) の融点を有する薄ベージュ色の結晶が3.3g得られる。

^1H - NMR (DMSO - d_6) : δ = 3.30 ppm (s, 3H) ; 4.32 ppm (

s、2H) ; 6.79 ppm (d、 $^3J_{HH} = 8.55 \text{ Hz}$ 、1H) ; 6.89 ppm (d
 広幅、 $^3J_{HH} = 8.55 \text{ Hz}$) ; 6.95 ppm (s、広幅、1H)
 CHNS分析 : (C₈H₁₂N₂O × H₂SO₄ ; 分子量 = 250.27)
 結晶水 1.21% を考慮の下

	C%	H%	N%	S%
計算値 :	37.93	5.71	11.06	12.66
実験値 :	37.70	5.60	10.90	13.00

【0036】

10

実施例 3 : クリーム状の塩基性毛髪用酸化染色剤

セチルステアリルアルコール (50 / 50)	15.00 g
グリセリンモノステアレート	5.00 g
ココミド DEA	2.00 g
ナトリウムラウリルエーテルスルヘート (28% 水溶液)	10.00 g
アスコルビン酸	0.30 g
亜硫酸ナトリウム	0.40 g
アンモニア (25% 水溶液)	4.50 g
1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 二塩酸塩	0.56 g
表 1 に記載のカップリング成分	X g
水 (脱鉱物)	合計を 100 g とする量

20

このクリームの pH - 値は 10 ないし 10.5 である。

使用直前に上記の染色担体混合物 100 g を 6% の過酸化水素水溶液 100 g と混合し、これによって得られる毛髪用酸化染色剤を、必要量、漂白毛髪に塗布する。40 において 30 分間作用させた後、毛髪をシャンプーで洗浄し、水ですすぎ、乾燥させる。得られる色合いおよび色濃度を表 1 にまとめて示す。

【0037】

【表 1】

実施例	カップリング物質	色調	強度
3a	レゾルシン 0.28g	普通のブロード	(++)
3b	3-アミノフェノール 0.27g	グレーブラウン	(o)
3c	5-アミノ-2-メチルフェノール 0.31g	赤紫色	(++)
3d	5-((2-ヒドロキエチル)アミノ)-2-メトキシアニリン 二塩酸塩 0.64g	青味がかった黒	(++)
3e	6-アミノ-3,4-ジヒドロ-2H-1,4-ベンゾキサジン 塩酸塩 0.47g	青味がかった黒	(++)
3f	1,3-ジアミノ-4-メトキシベンゼン-硫酸塩 0.59g	青色	(++)
3g	1-クロル-2,4-ジヒドロキシベンゼン 0.36g	金色	(++)
3h	3-アミノ-6-メトキシ-2-(メチルアミノ)-ピリジン塩酸塩 0.57g	濃い茄子色	(++)
3i	5-ヒドロキシ-1,3-ベンゾジオキソール 0.35g	栗色	(++)
3j	5-アミノ-1,3-ベンゾジオキソール 塩酸塩 0.43g	黒褐色	(++)
3k	4-メトキシ-1-ナフトール 0.44g	茄子色	(o)
3l	3,5-ジアミノ-2,6-ジメトキシピリジン二塩酸塩 0.61g	青味がかった黒	(++)
3m	1,7-ジヒドロキシナフタリン 0.40g	青紫色	(o)
3n	1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン 0.31g	淡黄茶色	(+)
3o	3-ジメチルアミノフェニル 尿素 0.45g	炭色	(++)
3p	4-ヒドロキシインドール 0.33g	黒紫色	(++)
3q	3-アミノ-2-クロル-6-メチルフェノール 0.39g	赤紫色	(++)
3r	2-クロル-5-((2,2,2-トリフルオロエチル)-アミノ)-フェノール 0.56g	青紫色	(+)
3s	3-アミノ-2,4-ジクロルフェノール 0.45g	青味がかった黒	(++)
3t	5-アミノ-2-クロルフェノール 0.36g	青紫色	(++)

(o)= 普通、 (+)= 強い、 (++)= 非常に強い

【 0 0 3 8 】

実施例 4 : クリーム状の酸性毛髪用酸化染色剤

セチルステアリルアルコール (5 0 / 5 0)

グリセリンモノステアレート

コカミド D E A

ナトリウムラウリルエーテルスルヘート (2 8 % 水溶液)

アスコルビン酸

亜硫酸ナトリウム

1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 硫酸塩

表 2 に記載のカップリング成分

水 (脱鉱物)

1 5 . 0 0 g

5 . 0 0 g

2 . 0 0 g

1 0 . 0 0 g

0 . 3 0 g

0 . 4 0 g

0 . 5 6 g

X g

合計を 1 0 0 g とする量

10

20

30

40

50

使用直前に上記の染色担体混合物 100 g を 6 % の過酸化水素水溶液 100 g と混合し、これによって得られる毛髪用酸化染色剤を、必要量、漂白毛髪に塗布する。40 において 30 分間作用させた後、毛髪を染色保護シャンプーで洗浄し、水ですすぎ、乾燥させる。得られる色合いおよび色濃度並びに染色剤の pH - 値を表 2 にまとめて示す。

【0039】

【表 2】

実施例	カップリング物質	pH-値	色調	強度
4a	イソルソ 0.28g	6.6	褐色	(+)
4b	3-アミノフェノール 0.27g	5.8	普通のブロンド	(o)
4c	5-アミノ-2-メチルフェノール 0.31g	6.6	赤紫色	(+)
4d	5-((2-ヒドロキシエチル)アミノ)-2-メトキシアニリン硫酸塩水和物 0.64g	6.7	青色	(+)

(o)= 普通、(+)= 強い、(++)= 非常に強い

【0040】

実施例 5：ゲル状毛髪用酸化染色剤

オレイン酸	15.00 g
グリセリン	3.00 g
イソプロパノール	7.00 g
アスコルビン酸	0.50 g
亜硫酸ナトリウム	0.40 g
水酸化ナトリウム	0.40 g
アンモニア (25 % 水溶液)	10.00 g
1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 二塩酸塩	0.56 g
表3 に記載のカップリング成分	X g
水 (脱鉱物)	合計を 100 g とする量

使用直前に上記の染色担体混合物 100 g を 6 % の過酸化水素水溶液 100 g と混合し、これによって得られる毛髪用酸化染色剤を、必要量、漂白毛髪に塗布する。40 において 30 分間作用させた後、毛髪をシャンプーで洗浄し、水ですすぎ、乾燥させる。得られる色合いおよび色濃度並びに染色剤の pH - 値を表 3 にまとめて示す。

【0041】

【表 3】

10

20

30

40

実施例	カップリング物質	pH-値	色調	強度
5a	レゾルシン 0.28g	10.0	普通のブロード	(++)
5b	3-アミノフェノール 0.27g	9.9	紫檀色	(+)
5c	5-アミノ-2-メチルフェノール 0.31g	10.2	赤紫色	(+)
5d	5-((2-ヒドロキシethyl)アミノ)-2-メトキシニリン硫酸塩水和物 0.64g	10.6	青色	(++)

10

(o)= 普通、 (+)= 強い、 (++)= 非常に強い

【 0 0 4 2 】

実施例 6：塩基性の pH - 値を有する毛髪用染色液

エタノール	1 0 . 0 0 g
ナトリウムラウリルエーテルスルヘート (2 8 % 水溶液)	1 0 . 0 0 g
アンモニア (2 5 % 水溶液)	1 0 . 0 0 g
アスコルビン酸	0 . 3 0 g
1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 硫酸塩	0 . 6 2 g
表 4 に記載のカップリング成分	X g
水 (脱鉱物)	合計を 1 0 0 g とする量

20

使用するに当たって上記の染色液 1 0 g を 6 % の過酸化水素水溶液 1 0 g と混合する。これによって得られる毛髪用酸化染色剤を漂白毛髪に塗布する。4 0 において 3 0 分間作用させた後、毛髪を染色保護シャンプーで洗浄し、水ですすぎ、乾燥させる。得られる色合いおよび色濃度並びに染色剤の pH - 値を表 4 にまとめて示す。

【 0 0 4 3 】

【表 4】

30

実施例	カップリング物質	pH-値	色調	強度
6a	1,3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシ- エトキシ)-ベンゼン硫酸塩 0.66g	10.7	青色	(+)
6b	3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール 0.39g	10.5	紫色	(+)
6c	3-アミノ-2,4-ジクロロフェノール 0.45g	10.6	茄子色	(+)
6d	2-クロロ-5-((2,2,2-トリフルオロ エチル)-アミノ)-フェノール 0.56g	10.7	青色	(+)
6e	3-アミノ-6-メトキシ-2-(メチル- アミノ)ピリジン二塩酸塩 0.61g	10.6	青緑色	(+)
6f	1-ナフトール 0.36g	10.9	青紫色	(+)

(o)= 普通、 (+)= 強い、 (++)= 非常に強い

【 0 0 4 4 】

実施例 7 : 塩基性の pH - 値を有する毛髪用染色液

エタノール	1 0 . 0 0 g
ナトリウムラウリルエーテルスルヘート (2 8 % 水溶液)	1 0 . 0 0 g
アンモニア (2 5 % 水溶液)	1 0 . 0 0 g
アスコルビン酸	0 . 3 0 g
1、4 - ジアミノ - 2 - メトキシメチル - ベンゼン - 二塩酸塩	0 . 3 8 g
表 5 に記載のカップリング成分	X g
水 (脱鉱物)	合計を 1 0 0 g とする量

使用するに当たって上記の染色液 1 0 g を 6 % の過酸化水素水溶液 1 0 g と混合する。これによって得られる毛髪用酸化染色剤を漂白毛髪に塗布する。4 0 において 3 0 分間作用させた後、毛髪を染色保護シャンプーで洗浄し、水ですすぎ、乾燥させる。得られる色合いおよび色濃度並びに染色剤の pH - 値を表 5 にまとめて示す。

【 0 0 4 5 】

【 表 5 】

10

20

30

実施例	カップリング物質	pH-値	色調	強度
7a	1,3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシ- エトキシ)-ベンゼン二塩酸塩 0.40g	10.5	青色	(+)
7b	3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール 0.26g	10.5	紫色	(o)
7c	3-アミノ-2,4-ジクロロフェノール 0.30g	10.6	茄子色	(o)
7d	2-クロロ-5-((2,2,2-トリフルオロ エチル)-アミノ)-フェノール 0.37g	10.4	青色	(+)
7e	3-アミノ-6-メトキシ-2-(メチル- アミノ)ピリジン二塩酸塩 0.40g	10.4	青緑色	(o)
7f	1-ナフトール 0.24g	10.5	青紫色	(+)

(o)= 普通、 (+)= 強い、 (++)= 非常に強い

【 0 0 4 6 】

実施例 8 : 染色剤

実施例 3 に基づいて得られるクリーム状染色剤を、表 6 に記載の織物に塗布する。40 において 30 分間作用させた後、中和し、水で丁寧にすすぐ。

【 0 0 4 7 】

【表 6】

実施例	繊維物質	実施例 3a の染色剤	実施例 3b の染色剤	実施例 3c の染色剤	実施例 3d の染色剤
8a	木綿	普通の褐色 (+)	明るい褐色 (+)	バラ色 (o)	青味がか った灰色 (+)
8b	絹	普通の褐色 (+)	褐色 (++)	バラ色 (++)	青色 (+)
8c	羊毛	キャラメル色 (++)	黒褐色 (++)	赤紫色 (++)	青味がか った黒 (++)
8d	ナイロン 6 6	普通のブ ロンド (+)	明るい褐色 (+)	赤褐色 (+)	茄子色 (+)

(o)= 普通、 (+)= 強い、 (++)= 非常に強い

【 0 0 4 8 】

実施例 9 : ゲル状毛髪剤

オレイン酸	1 5 . 2 5 g
グリセリン	3 . 1 5 g
エタノール	7 . 8 0 g
アスコルビン酸	0 . 5 0 g
表 7 に記載の染料	X g
アンモニア (2 5 % 水溶液)	1 0 . 4 0 g
水 (脱 鉱 物)	合計を 1 0 0 g とする量

使用するに当たって上記の染色担体混合物 1 0 0 g を 6 % の過酸化水素水溶液 1 0 0 g と 10
 混合する。これによって得られた毛髪用酸化染色剤を漂白毛髪に塗布する。4 0 において 3 0 分間作用させた後、毛髪を染色保護シャンプーで洗浄し、水ですすぎ、乾燥させる。
 。得られた染色結果を表 7 にまとめて示す。

【 0 0 4 9 】

【表 7】

染料	実施例			
	9a	9b	9c	9d
1、4-ジアミノ-2-メトキシメチル-ベンゼン 二塩酸塩	0.26g	1.00g	2.25g	1.30g
1、4-ジアミノ-2-メチル-ベンゼン 硫酸塩	-	1.00g	-	-
1、4-ジアミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン硫酸塩	0.20g	-	0.42g	-
4-アミノ-3-メチル-フェノール	0.05g	0.15g	0.15g	-
4、5-ジアミノ-1-(2-ヒドロキシエチル)-1H-ピラゾール硫酸塩	0.50g	-	0.10g	-
1、3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン 硫酸塩	-	0.20g	-	-
1、3-ジアミノ-4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-ベンゼン二塩酸塩	-	-	0.52g	0.10g
5-((2-ヒドロキシエチル)アミノ)-2-メトキシアニリン硫酸塩	-	0.10g	-	-
1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3、4-メチレンジオキソベンゼン	-	0.20g	0.34g	0.50g
レゾルシン	0.15g	0.21g	0.21g	-
2-メチルレゾルシン	-	0.25g	0.10g	-
5-アミノ-2-メチルフェノール	-	0.20g	0.10g	0.18g
3-アミノ-フェノール	0.34g	0.52g	0.52g	-
2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロ-フェノール	-	0.24g	0.24g	0.16g
2-クロロ-6-(エチルアミノ)-4-ニトロ-フェノール	0.10g	-	0.78g	-
得られる色調	ルビー色	黒褐色	紫檀色	普通の褐色

10

20

30

【 0 0 5 0 】

実施例 1 0 : クリーム状の塩基性毛髪用染色剤

セチルステアリルアルコール (5 0 / 5 0)

1 5 . 0 0 g

グリセリンモノステアレート

5 . 0 0 g

ナトリウムラウリルエーテルスルヘート (2 8 % 水溶液)

1 0 . 0 0 g

亜硫酸ナトリウム

0 . 3 0 g

アンモニア (2 5 % 水溶液)

5 . 0 0 g

表 8 に記載の染料

X g

水 (脱鉱物)

合計を 1 0 0 g とする量

使用直前に上記の染色担体混合物 1 0 0 g を 6 % の過酸化水素水溶液 1 0 0 g と混合する。これによって得られた毛髪用酸化染色剤を普通の天然金髪に塗布する。4 0 において 3 0 分間作用させた後、毛髪を染色保護シャンプーで洗浄し、水ですすぎ、乾燥させる。得られた染色結果を表 8 にまとめて示す。

【 0 0 5 1 】

40

50

【表 8】

染料	実施例			
	10a	10b	10c	10d
1、4-ジアミノ-2-メトキシメチル-ベンゼン 硫酸塩	3.00g	0.13g	0.13g	1.45g
5-((2-ヒドロキシエチル)アミノ)-2-メトキシアニリン硫酸塩	0.36g	-	-	-
1、4-ジアミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン硫酸塩	0.13g	-	0.64g	-
1-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-3、4-メチレンジオキソベンゼン	0.20g	0.10g	0.10g	0.43g
4-アミノ-3-メチルフェノール	0.17g	0.83g	0.83g	0.07g
2-メチルレゾルシン	0.30g	0.30g	0.30g	-
3-アミノフェノール	0.56g	-	-	0.16g
2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール	0.35g	0.27g	0.27g	0.10g
1-ナフトール	-	0.04g	0.04g	-
得られる色調	黒色	普通の 褐色	黒褐色	黒褐色

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 アリヌ ピーエロ
スイス国、１７６２ ジヴィジェ、リュ ジャン プルーヴェ １７
- (72)発明者 アンドレ ハイヨ
スイス国、１７２４ スネド、カルティエ ドゥ レトワル(番地なし)
- (72)発明者 ハンス - ユルゲン ブラウン
スイス国、３１８２ イーベルストルフ、カペラツケル １９

審査官 木村 敏康

- (56)参考文献 米国特許第０２２７３５６４(US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06P 3/08