

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107343

(P2004-107343A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 7/13	A 6 1 K 7/13	4 C O 8 3
D O 6 P 3/04	D O 6 P 3/04	4 H O 5 7
// C O 9 B 29/12	C O 9 B 29/12	
C O 9 B 29/15	C O 9 B 29/15	
C O 9 B 29/26	C O 9 B 29/26	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-322462 (P2003-322462)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成15年9月16日 (2003.9.16)		花王株式会社
(31) 優先権主張番号	02020528.2		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(32) 優先日	平成14年9月16日 (2002.9.16)		〇号
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人	000005201
			富士写真フイルム株式会社
		(74) 代理人	110000084
			特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700
			弁理士 有賀 三幸
		(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 染毛剤組成物

(57) 【要約】

【課題】染料の分解を起こすことなく毛髪に鮮やかな色を堅固に付与することができ、光、洗浄、汗、摩擦、熱に対する優れた耐性を有し、アルカリ化剤や酸化剤に対して安定で、高い染色力を有し、時間経過に伴う褪色が少ない染毛剤組成物及びこれを用いた染毛方法の提供。

【解決手段】解離性アゾ染料（A-N=N-B）を含む染毛剤組成物、並びに当該アゾ染料の毛への適用、毛の洗浄及び毛の乾燥を含む染毛方法。

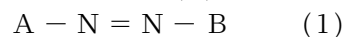
〔Aは置換基を有してもよいフェニル基又はナフチル基を示し、Bは解離性プロトンを含む原子団を示す。ただし、A及びBはスルホ基、カルボキシ基及び第四級アンモニウム基を含まない。〕

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の一般式(1)



〔式中、Aは置換基を有してもよいフェニル基又はナフチル基を示し、Bは解離性プロトンを含む原子団を示す。ただし、A及びBはスルホ基、カルボキシ基及び第四級アンモニウム基を含まない。〕

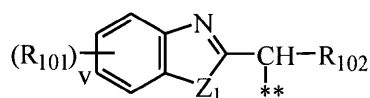
で表される解離性アゾ染料を含有する染毛剤組成物。

【請求項 2】

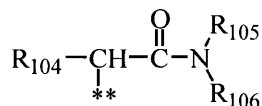
Bが、(1)式中の**によってアゾ基に結合している、下記式(B-1)～(B-12)のいずれかで表される基である請求項1記載の染毛剤組成物。 10

【化 1】

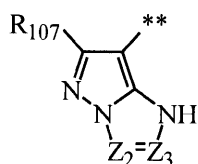
(B-1)



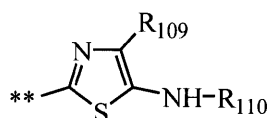
(B-2)



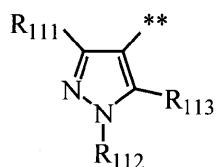
(B-3)



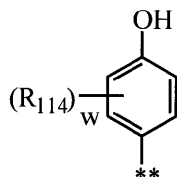
(B-4)



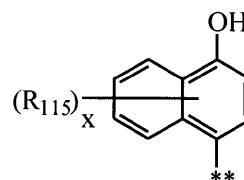
(B-5)



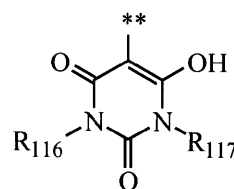
(B-6)



(B-7)

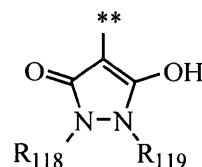


(B-8)



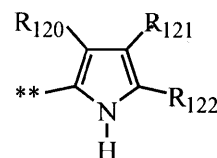
10

(B-9)

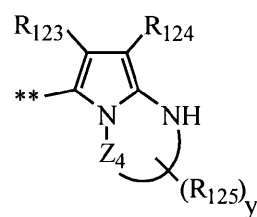


20

(B-10)

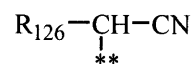


(B-11)



30

(B-12)



40

〔式中、 R_{101} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基又はカルバモイル基を示し、 R_{102} 及び R_{104} は、それぞれ独立にシアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_1 は酸素原子、硫黄原子又は $-N(R_{103})-$ を示し、 R_{103} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示し、 v は0～4の整数を示し、 v 個の R_{101} は同一であっても異なってもよい。

R_{105} 及び R_{106} は、独立して水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示す。

50

R_{107} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_2 及び Z_3 は、独立に $-C(R_{108})=$ 又は $-N=$ を示し、 R_{108} はアルキル基、アリール基、複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_2 及び Z_3 が両方とも $-C(R_{108})=$ である場合、2個の R_{108} 基は同一であっても異なってもよく、互いに結合して炭素環又は複素環を形成してもよい。

R_{109} はアルキル基、アリール基又は複素環基を示し、 R_{110} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示す。 10

R_{111} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アシルアミノ基又はカルバモイル基を示し、 R_{112} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示し、 R_{113} はヒドロキシ基又はアミノ基を示す。

R_{114} 及び R_{115} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。 w は0～4の整数を示し、 w 個の R_{114} 基は同一であっても異なってもよい。 x は0～6の整数を示し、 x 個の R_{115} 基は同一であっても異なってもよい。 20

R_{116} 、 R_{117} 、 R_{118} 及び R_{119} は、独立にアルキル基又はアリール基を示す。

R_{120} 及び R_{121} は、独立にアルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 R_{122} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はアリールスルホニルアミノ基を示す。

R_{123} 及び R_{124} は、独立にアルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_4 は、2個の窒素原子と1個の炭素原子と共に5員又は6員の環を形成する非金属原子団を示し、 R_{125} はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_4 が5員環を形成する場合、 y は0～2の整数を示し、 Z_4 が6員環を形成する場合、 y は0～3の整数を示す。 30

R_{126} はアルキル基、アリール基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を示す。

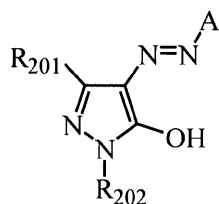
$R_{101} \sim R_{126}$ が更に置換され得る基である場合、これらは更に置換基を含むことができる。]

【請求項3】

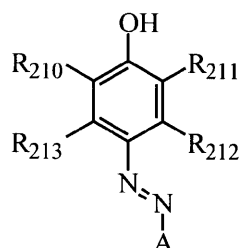
アゾ染料の構造が下記式DS-1～DS-9のいずれかで表されるものである請求項1又は2記載の染毛剤組成物。 40

【化 2】

DS-1

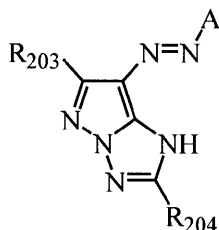


DS-5

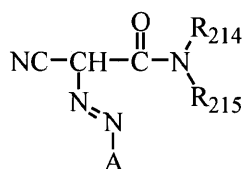


10

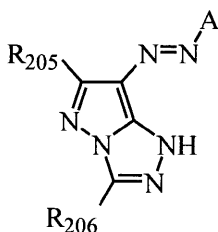
DS-2



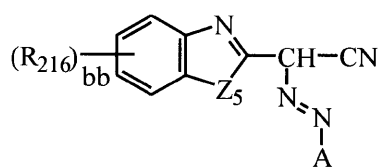
DS-6



DS-3

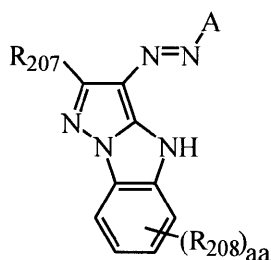


DS-7

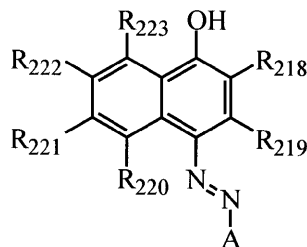


20

DS-4

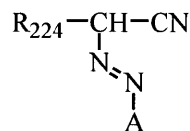


DS-8



30

DS-9



〔式中、Aは請求項1で定義されたAと同じ意味を示し、

40

R₂₀₁は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アシルアミノ基又はカルバモイル基を示し、R₂₀₂は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示す。

R₂₀₃、R₂₀₅及びR₂₀₇は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はカルバモイル基を示し、R₂₀₄はアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。

R₂₀₆はアルキル基、アリール基、複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。

50

R₂₀₈はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、aaは、0～4の整数を示し、aaが2～4の場合、aa個のR₂₀₈は同一であっても異なってもよい。

R₂₁₀及びR₂₁₁は、独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基又はカルバモイル基を示し、R₂₁₂及びR₂₁₃は、独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアシルアミノ基を示す。 10

R₂₁₄及びR₂₁₅は、独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示す。

R₂₁₆はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基又はカルバモイル基を示し、Z₅は酸素原子、硫黄原子又は-N(R₂₁₇)-を示し、R₂₁₇は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示す。bbは、0～4の整数を示し、bbが2～4の場合、bb個のR₂₁₆は同一であっても異なってもよい。

R₂₁₈は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を示し、R₂₂₀及びR₂₂₃は独立に水素原子、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はアリールスルホニルアミノ基を示し、R₂₁₉、R₂₂₁及びR₂₂₂は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基又はアシルアミノ基を示す。 20

R₂₂₄はアルキル基、アリール基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を示す。

R₂₀₁～R₂₂₄が更に置換され得る基である場合、これらは更に置換基を含むことができる。]

【請求項4】

式(1)で表されるアゾ染料の含有量が、全組成の0.0001～20重量%である請求項1～3のいずれかに記載の染毛剤組成物。 30

【請求項5】

更に、式(1)で表されるアゾ染料以外の少なくとも一種の直接染料及び／又は少なくとも一種の酸化染料を含有する請求項1～4のいずれかに記載の染毛剤組成物。

【請求項6】

染料の総含有量が、全組成中の0.001～20重量%である請求項5に記載の染毛剤組成物。

【請求項7】

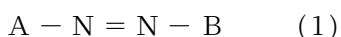
更に、アルカリ剤を、全組成中の0.01～20重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の染毛剤組成物。 40

【請求項8】

一剤型組成物、アルカリ剤を含む第1剤と酸化剤を含む第2剤からなる二剤型組成物、又は該第1剤及び第2剤と更に粉末状酸化剤を含む第3剤からなる三剤型組成物であって、式(1)で表される直接染料を、該組成物における各剤のいずれか又は各々に含むものである請求項1～7のいずれかに記載の染毛剤組成物。

【請求項9】

ヒト又は動物の毛の染色方法であって、次の一般式(1)



〔式中、Aは置換基を有してもよいフェニル基又はナフチル基を示し、Bは解離性プロトンを含む原子団を示す。ただし、A及びBはスルホ基、カルボキシ基及び第四級アンモニ 50

ウム基を含まない。]

で表される少なくとも一種のアゾ染料の毛への適用、染色終了後の毛の洗浄、及び洗浄後の毛の乾燥を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アゾ染料を含有する染毛剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

染毛剤は、使用される染料又はメラニンに対する脱色作用の有無によって分類することができる。染毛剤の代表例としては、アルカリ剤と、酸化染料と、任意的にニトロ染料等の直接染料とを含む第1剤と、酸化剤を含む第2剤とから成る2剤型の永久染毛剤や、有機酸又はアルカリ剤と、酸性染料、塩基性染料、ニトロ染料等の直接染料の少なくとも一種とを含む1剤型の半永久染毛剤が挙げられる。

【0003】

しかし、上記永久染毛剤は、酸化染料によって付与される色調がそれほど鮮やかでないという欠点があり、また通常直接染料として使用される鮮やかな色を生み出すニトロ染料は、染めた毛髪の褪色が時間経過と共に著しくなり、染毛直後は色調が非常に鮮やかでも急速にその鮮やかさがなくなるといった欠点を有する（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

永久染毛剤において直接染料と酸化染料とを併用してより鮮やかな色を得る方法は一般的であるが、現在入手し得る直接染料は通常十分に機能しない。また、酸化染料と併用し得る直接染料成分の数は、染毛プロセス時に酸化染料のアルカリ過酸化物に対する安定性が要求される点で限られている。

【0005】

色調に光沢や鮮やかさを加えるために、永久染毛剤製品においては様々なカチオン性直接染料やニトロ染料が用いられてきた。しかし、上記いずれの場合においても、洗浄や光によって直接染料が失われることにより褪色が非常に急速に進み、これは損傷した毛髪やポーラスヘア（内部に空洞を生じた毛髪）において著しい。

【0006】

【特許文献1】特開平6-271435号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、解離性アゾ染料を含む染毛剤組成物であって、染料の分解を起こさずに毛髪に鮮やかな色を堅固に付与することができ、光、洗浄、汗、摩擦、熱に対する優れた耐性を有し、アルカリ化剤や酸化剤に対して安定で、高い染色力を有し、時間経過に伴う褪色が少ない染毛剤組成物を提供することである。

【0008】

本発明の他の目的は、上記アゾ染料を毛髪に適用することによる染毛方法を提供することである。

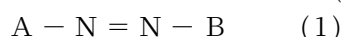
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、後述の式(1)で表される解離性フェニルアゾ染料又は解離性ナフチルアゾ染料及びこれらを用いた染毛剤組成物が、染毛時に染料の分解を起こさずに、幅広い各種の色から選択される鮮やかな色を毛髪に堅固に付与することができ、光や洗浄、汗、摩擦、熱による褪色に対して優れた耐性を示すことを見出した。

【0010】

本発明は、次の一般式(1)



〔式中、Aは置換基を有してもよいフェニル基又はナフチル基を示し、Bは解離性プロトンを含む原子団を示す。ただし、A及びBはスルホ基、カルボキシ基及び第四級アンモニウム基を含まない。〕

で表される解離性アゾ染料を含有する染毛剤組成物を提供するものである。

【0011】

更に本発明は、ヒト又は動物の毛の染色方法であって、一般式(1)で表されるアゾ染料の毛への適用、染色終了後の毛の洗浄、及び洗浄後の毛の乾燥を含む方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の染毛剤組成物は、染毛時に染料の分解を起こすことなく、幅広い各種の色から選択される鮮やかな色を毛髪に堅固に付与することができ、光や洗浄、汗、摩擦、熱による褪色に対して優れた耐性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

一般式(1)中、Aで表される置換基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基、及びBで表される原子団は、カルボキシ基、スルホ基及び四級アンモニウム基のいずれも含有しない。なお、ここにいう上記カルボキシ基及びスルホ基には、これら酸型の基のほか、 $-COONa$ 、 $-SO_3Na$ 等、中和型の基も含まれる。すなわち、アゾ染料(1)は、これら酸型及び中和型のカルボキシ基及びスルホ基、並びに四級アンモニウム基のいずれの基も含有せず、アニオン性でもカチオン性でもないものである。

【0014】

Aで表されるフェニル基又はナフチル基の炭素数（有していてもよい置換基を含む）は、6～20、特に6～10が好ましい。Aとしては、公知のジアゾ成分から誘導されるものが好ましい。ここで、ジアゾ成分とは、アミノ基置換基を有する芳香族化合物をジアゾ化合物に変換して、カプラーとジアゾカップリング反応させて導入できる部分構造のことであり、アゾ色素の分野では頻繁に使用される概念である。

【0015】

言い換えれば、ジアゾ成分とは、ジアゾ化反応が可能であるアミノ置換された芳香族化合物において、アミノ基を取り去り一価の基とした置換基である。

【0016】

式(1)において、Aで表されるフェニル基又はナフチル基は、一以上の置換基を含むことができ、二以上の置換基は同一であっても異なってもよい。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子、環状、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基（シクロアルキル基を含む）、環状、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基（シクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基及びシリル基が挙げられる。より詳細には、この置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル）、アルケニル基（

2～10個、好ましくは2～6個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、シクロペンテン-1-イル）、アルキニル基（2～10個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル）、アリール基（6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリール基、例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル、3-クロロフェニル、2-アミノフェニル）、複素環基（5員環又は6員環の芳香族又は非芳香族の複素環化合物から1個の水素原子を取り除くことによって得られる、1～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有する一価の基、例えば1-ピラゾリル、1-イミダゾリル、2-フリル、2-チエニル、4-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基（1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有する直鎖、分岐又は環状アルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、シクロペンチルオキシ、2-ブテン-1-イルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ）、シリルオキシ基（3～10個、好ましくは3～6個の炭素原子を有するシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）、複素環オキシ基（1～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有する複素環オキシ基、例えば1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（1～12個、好ましくは1～8個の炭素原子を有するアシルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（2～10個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニルオキシ基、例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルオキシカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（7～12個、好ましくは7～10個の炭素原子を有するアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ）、アミノ基（アミノ基、1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアニリノ基、或いは1～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有する複素環アミノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ、イミダゾール-2-イルアミノ、ピラゾール-3-イルアミノを含む）、アシルアミノ基（1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキルカルボニルアミノ基、6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリールカルボニルアミノ基、或いは2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有する複素環カルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、ピリジン-4-カルボニルアミノ、チオフェン-2-カルボニルアミノを含む）、アミノカルボニルアミノ基（1～12個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリン-4-イルカルボニルアミノ）、アルコキシカルボニルアミノ基（2～10個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（7～12個、好ましくは7～9個の炭素原子を有するアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、4-メトキシフェノキシカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（0～10個、好ましくは0～6個の炭素原子を有するスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイルアミノ）、アルキルスルホニルアミノ基（1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキルスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ）、アリールスルホニルアミノ基（6～12

個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリールスルホニルアミノ基、例えば、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、複素環チオ基(2～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有する複素環チオ基、例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(0～10個、好ましくは0～6個の炭素原子を有するスルファモイル基、例えば、スルファモイル、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル)、アルキルスルフィニル基(1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキルスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリールスルフィニル基、例えば、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル)、アリールスルホニル基(6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリールスルホニル基、例えば、フェニルスルホニル、p-クロロフェニルスルホニル)、アシル基(ホルミル基、2～10個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するアルキルカルボニル基、或いは7～12個、好ましくは7～9個の炭素原子を有するアリールカルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルを含む)、アルコキシカルボニル基(2～10個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(7～12個、好ましくは7～9個の炭素原子を有するアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、2-クロロフェノキシカルボニル、3-ニトロフェノキシカルボニル、4-t-ブチルフェノキシカルボニル)、カルバモイル基(1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有するカルバモイル基、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-(2-ヒドロキシエチル)カルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールアゾ基(6～12個、好ましくは6～8個の炭素原子を有するアリールアゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ)、複素環アゾ基(1～10個、好ましくは1～6個の炭素原子を有する複素環アゾ基、例えば、ピラゾール-3-イルアゾ、チアゾール-2-イルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(2～10個、好ましくは4～8個の炭素原子を有するイミド基、例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジブトキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、及びシリル基(3～12個、好ましくは3～8個の炭素原子を有するシリル基、例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)が挙げられる。これらの基が更に置換され得る基である場合、これらの基は更に置換基を含むことができ、この置換基として、好ましくは、Aで表されるフェニル基又はナフチル基の好ましい置換基として記載したものと同一意味を有する基が挙げられる。これらの基が二以上の置換基で置換される場合、これらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0017】

特に好ましくは、Aで表されるフェニル基又はナフチル基の置換基は、ハロゲン原子、

10

20

30

40

50

アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基及びカルバモイル基であり、より好ましくは、この置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基及びアルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基である。

【0018】

中でも、Aの置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等のハメットの σ_p 値が0.1以上の電子吸引性基が好ましい。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL.P. Hammetにより提唱された経験則であり、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載があるが、例えば、J.A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年（McGraw-Hill）や、「化学の領域増刊」、122号、96～103頁、1979年（南江堂）、Chemical Review、91巻、165頁～195頁、1991年に詳しい。

【0019】

本明細書において、複素環化合物に関する全ての言及は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含む基を含む化合物をいう。

【0020】

式(1)で表されるアゾ染料におけるBは、式(1)で表される化合物が解離性アゾ染料を形成するために必須な原子団を示し、好ましくは、カプラー成分由来のものである。ここで、カプラー成分とは、ジアゾニウム塩と反応しアゾ染料を得ることの可能なカプラー化合物由来の部分構造を意味する。この概念はアゾ染料の分野で一般に用いられる。式(1)で表されるアゾ染料におけるB（置換基を含む場合はそれも含めて）の炭素数は、好ましくは3～30、より好ましくは3～20、最も好ましくは3～12である。

【0021】

上記カプラー成分としては、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野において、カプラーとして知られているものの残基が好ましく、リサーチディスクロージャー37038（1995年2月）の80頁から85頁、及び87頁から89頁に詳しく記載されているハロゲン化銀カラー写真用カプラーの骨格部分（p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン系現像主薬酸化体とカップリングして色素のクロモフォアになる部分）を使用することができる。

【0022】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野でイエロー色画像形成カプラーとして知られているカプラーとしては、例えば、ピバロイルアセトアミド型、ベンゾイルアセトアミド型、マロンジエステル型、マロンジアミド型、ジベンゾイルメタン型、ベンゾチアゾリルアセトアミド型、マロンエステルモノアミド型、ベンゾオキサゾリルアセトアミド型、ベンゾイミダゾリルアセトアミド型、シアノアセトアミド型、シクロアルキルカルボニルアセトアミド型、インドリン-2-イルアセトアミド型、米国特許第5,021,332号明細書に記載されたキナゾリン-4-オン-2-イルアセトアミド型、同第5,021,330号明細書に記載されたベンゾ-1,2,4-チアジジン-1,1-ジオキシド-3-イルアセトアミド型、欧州特許出願公開第0421221号明細書に記載されたカプラー、米国特許第5,455,149号明細書に記載されたカプラー、欧州特許出願公開第0622673号明細書に記載されたカプラー、欧州特許出願公開第0953871号明細書、同第0953872号明細書、同第0953873号明細書に記載された3-インドロイルアセトアミド型カプラーが、好ましいカプラー骨格として挙げられる。

【0023】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野でマゼンタ色画像形成カプラーとして知られて

10

20

30

40

50

いるカプラーとしては、例えば5-ピラゾロン型、1H-ピラゾロ[1,5-a]ベンズイミダゾール型、1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾール型、1H-ピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール型、1H-イミダゾ[1,2-b]ピラゾール型、シアノアセトフェノン型、W093/01523に記載された活性プロペン型、W093/07534に記載されたエナミン型、1H-イミダゾ[1,2-b][1,2,4]トリアゾール型カプラー、及び米国特許第4,871,652号明細書に記載されたカプラーが好ましいカプラー骨格として挙げられる。

【0024】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野でシアン色画像形成カプラーとして知られているカプラーとしては、例えばフェノール型、ナフトール型、欧州特許出願公開第0249453号明細書に記載された2,5-ジフェニルイミダゾール型、1H-ピロロ[1,2-b][1,2,4]トリアゾール型、1H-ピロロ[2,1-c][1,2,4]トリアゾール型、特開平4-188137号公報、同4-190347号公報に記載されたピロール型、特開平1-315736号公報に記載された3-ヒドロキシピリジン型、米国特許第5,164,289号明細書に記載されたピロロピラゾール型、特開平4-174429号公報に記載されたピロロイミダゾール型、米国特許第4,950,585号明細書に記載されたピラゾロピリミジン型、特開平4-204730号公報に記載されたピロロトリアジン型カプラー、米国特許第4,746,602号明細書に記載されたカプラー、米国特許第5,104,783号明細書に記載されたカプラー、同5,162,196号明細書に記載されたカプラー、及び欧州特許第0556700号明細書に記載されたカプラーが好ましいカプラー骨格として挙げられる。

10

【0025】

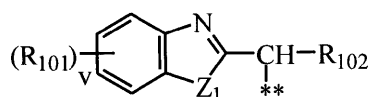
式(1)で表されるアゾ染料におけるBで表される基として、好ましくは、次に記載の構造(B-1)～(B-12)で表される基が挙げられる。

20

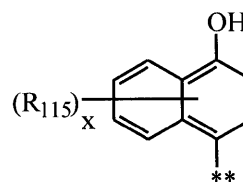
【0026】

【化 1】

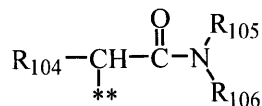
(B-1)



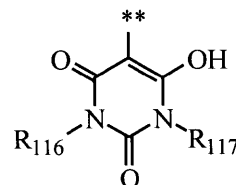
(B-7)



(B-2)

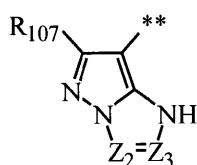


(B-8)

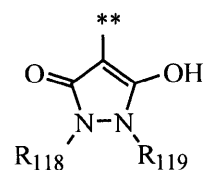


10

(B-3)

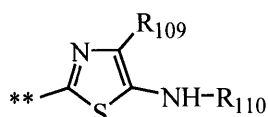


(B-9)

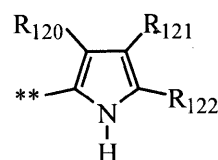


20

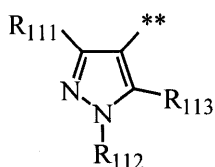
(B-4)



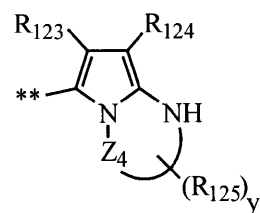
(B-10)



(B-5)

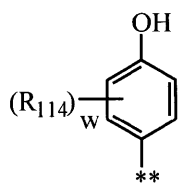


(B-11)

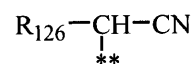


30

(B-6)



(B-12)



40

【0027】

上記式において、記号**は、これらの基が式(1)におけるアゾ基に結合する位置を示す。

【0028】

式(B-1)において、R₁₀₁はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基又はカルバモイル基を示す。R₁₀₂はシアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール

50

オキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。 Z_1 は酸素原子、硫黄原子又は $-N(R_{103})-$ を示す。 R_{103} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示す。 v は0～4の整数を示す。 v が2～4の場合、 v 個の R_{101} は同一であっても異なってもよい。 R_{101} は、好ましくは、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、スルファモイル基及びカルバモイル基である。 R_{102} は、好ましくは、シアノ基及びカルバモイル基である。 Z_1 は、好ましくは、酸素原子、硫黄原子又は R_{103} がアルキル基である $-N(R_{103})-$ である。

【0029】

式(B-2)において、 R_{104} はシアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 R_{105} 及び R_{106} は、独立して水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示す。好ましくは、 R_{104} はシアノ基、アシル基及びカルバモイル基であり、 R_{105} 及び R_{106} の一方は、好ましくは水素原子である。

10

【0030】

式(B-3)において、 R_{107} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_2 及び Z_3 は、独立して $-C(R_{108})=$ 又は $-N=$ を示し、 R_{108} はアルキル基、アリール基、複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。 Z_2 及び Z_3 が両方とも $-C(R_{108})=$ である場合、2個の R_{108} 基は同一であっても異なってもよく、互いに結合して炭素環又は複素環を形成してもよい。 R_{107} は、好ましくは、水素原子、アルキル基及びアリール基であり、より好ましくは、水素原子及びアルキル基である。 R_{108} は、好ましくは、アルキル基、アリール基及び複素環基であり、より好ましくは、アルキル基である。

20

【0031】

式(B-4)において、 R_{109} はアルキル基、アリール基又は複素環基を示し、 R_{110} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を示す。 R_{109} は、好ましくは、アルキル基及びアリール基であり、 R_{110} は、好ましくは、水素原子及びアルキル基である。

30

【0032】

式(B-5)において、 R_{111} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アシルアミノ基又はカルバモイル基を示し、 R_{112} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示し、 R_{113} は水酸基又はアミノ基を示す。 R_{111} は、好ましくは、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びカルバモイル基であり、 R_{112} は、好ましくは、アルキル基及びアリール基である。

【0033】

式(B-6)において、 R_{114} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 w は0～4の整数を示し、 w が2～4の場合、 R_{114} 基は同一であっても異なってもよい。 R_{114} は、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基及びカルバモイル基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基及びアルキルスルホニルアミノ基である。

40

【0034】

式(B-7)において、 R_{115} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ニトロ

50

基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 x は0～6の整数を示し、 x が2～6の場合、 R_{115} 基は同一であっても異なってもよい。 R_{115} は、好ましくは、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基及びカルバモイル基であり、より好ましくは、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基及びカルバモイル基である。

【0035】

10

式(B-8)において、 R_{116} 及び R_{117} は、独立してアルキル基又はアリール基を示し、好ましくは、 R_{116} と R_{117} は互いに同一である。

【0036】

式(B-9)において、 R_{118} 及び R_{119} は、独立してアルキル基又はアリール基を示し、好ましくは、 R_{118} と R_{119} は互いに同一である。

【0037】

式(B-10)において、 R_{120} 及び R_{121} は、独立してアルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 R_{122} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はアリールスルホニルアミノ基を示す。好ましくは、 R_{120} 及び R_{121} は、アルキル基、アリール基、複素環基及びシアノ基である。好ましくは、 R_{122} は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基及びアルキルスルホニルアミノ基である。

20

【0038】

式(B-11)において、 R_{123} 及び R_{124} は、独立してアルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_4 は、2個の窒素原子及び1個の炭素原子と共に5員又は6員の環を形成する非金属原子団を示す。 R_{125} はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。 Z_4 が5員環を形成する場合、 y は0～2の整数を示し、 Z_4 が6員環を形成する場合、 y は0～3の整数を示す。好ましくは、 R_{123} は、アルキル基、アリール基、複素環基及びシアノ基である。好ましくは、 R_{124} は、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基及びカルバモイル基である。 R_{125} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アミノ基及びアシルアミノ基である。

30

【0039】

式(B-12)において、 R_{126} はアルキル基、アリール基、シアノ基又はアルコキシ基を示す。

【0040】

式(B-1)～(B-12)において、好ましい炭素数、また、 R_{101} ～ R_{125} で表される基の記載で列挙した個々の基の具体例は、Aで表されるフェニル基又はナフチル基の置換基の記載で列挙したものと同一である。また、ヘテロ原子含有基である場合についても前述と同じである。

40

【0041】

式(B-1)～(B-12)中の R_{101} ～ R_{126} が更に置換され得る基である場合、 R_{101} ～ R_{126} は更に置換基を有することができ、この場合、この置換基は、Aで表されるフェニル基又はナフチル基の置換基として列挙したものと同一である。

【0042】

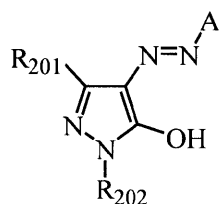
式(1)で表される化合物のうち、次式DS-1～DS-9で表される染料が特に好ましい。式DS-1～DS-9中のAは、式(1)中のAと同じ意味を有する。

50

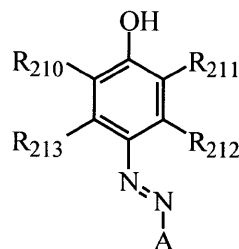
【 0 0 4 3 】

【 化 2 】

DS-1

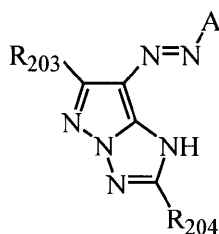


DS-5

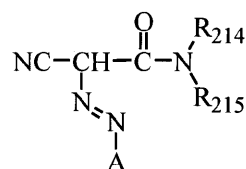


10

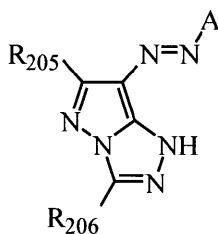
DS-2



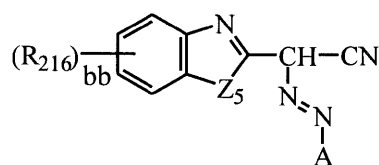
DS-6



DS-3

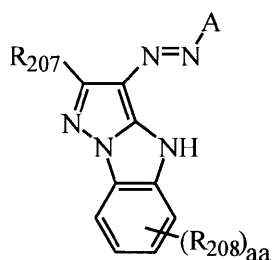


DS-7

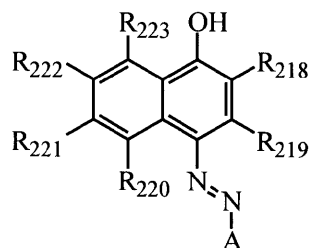


20

DS-4

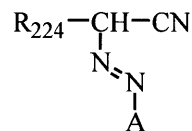


DS-8



30

DS-9



40

【 0 0 4 4 】

式DS-1において、R₂₀₁は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アシルアミノ基又はカルバモイル基を示し、R₂₀₂は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を示す。好ましくは、R₂₀₁はアルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基、R₂₀₂はアルキル基又はアリール基である。

【 0 0 4 5 】

式DS-2において、R₂₀₃は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アル

50

キルスルホニル基、アリールスルホニル基又はカルバモイル基を示し、 R_{204} はアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。 R_{203} は好ましくは水素原子又はアルキル基であり、このアルキル基は、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基又はt-ブチル基である。 R_{204} はアルキル基であるのが最も好ましい。

【0046】

式DS-3において、 R_{205} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はカルバモイル基を示し、 R_{206} はアルキル基、アリール基、複素環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示す。 R_{205} は好ましくは水素原子又はアルキル基であり、このアルキル基は、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基又はt-ブチル基である。 R_{206} はアルキル基、アリール基、又はアルキルチオ基であるのが好ましく、アルキル基であるのが最も好ましい。

【0047】

式DS-4において、 R_{207} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はカルバモイル基を示し、 R_{208} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を示し、aaは、0～4の整数を示し、aaが2～4の場合、aa個の R_{208} は同一であっても異なってもよい。 R_{207} は好ましくは水素原子及びアルキル基であり、このアルキル基は、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基又はt-ブチル基である。 R_{208} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基又はアルキルスルホニルアミノ基であるのが好ましい。

【0048】

式DS-5において、 R_{210} 及び R_{211} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基又はカルバモイル基を示し、 R_{212} 及び R_{213} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアシルアミノ基を示す。 R_{210} 及び R_{211} は、好ましくは水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基又はアシルアミノ基であり、より好ましくは R_{210} 及び R_{211} の少なくとも一方が水素原子である。

【0049】

式DS-6において、 R_{214} と R_{215} は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示し、 R_{214} と R_{215} の一方は水素原子であるのが好ましい。

【0050】

式DS-7において、 R_{216} はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基又はカルバモイル基を示し、 Z_5 は酸素原子、硫黄原子、又は-N(R_{217})-を示し、ここで R_{217} は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示す。bbは、1～4の整数を示す。“bb”が2～4である場合には、複数の R_{216} は同一であっても異なってもよい。好ましくは、 R_{216} はハロゲン原子、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、スルファモイル基又はカルバモイル基である。 Z_5 は、好ましくは酸素原子、硫黄原子、及び R_{217} がアルキル基である-N(R_{217})-である。より好ましくは、 Z_5 は酸素原子及び硫黄原子である。

【0051】

式DS-8において、 R_{218} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を示し、 R_{220} 及び R_{223} は水素原子、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はアリールスルホニルアミノ基を示し、 R_{219} 、 R_{221} 及び R_{222} は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基又はアシルアミノ基を示す。好ましくは、 R_{218} は水素原子、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、カルバモイル基又は及びスルファモイル基である。好ましくは、 R_{220} 及び R_{223} は水素原子、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基又はアルキルスルホニルアミノ基である。好ましくは、 R_{219} 、 R_{221} 及び R_{222} は水素原子である。

10

【0052】

式DS-9において、 R_{224} はアルキル基、アリール基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を示す。

【0053】

式DS-1～DS-9において、 $R_{201} \sim R_{224}$ で表される基の記述で挙げた個々の基の具体例及び好ましい炭素数は、Aで表されるフェニル基又はナフチル基に対する置換基の記述で挙げたものと同一である。

【0054】

式DS-1～DS-9における $R_{201} \sim R_{224}$ が更なる置換の可能性を有する基である場合には、これらは更なる置換基を有することができる。その場合の置換基はAで表されるフェニル基又はナフチル基に対する置換基の記述で挙げたものと同一である。

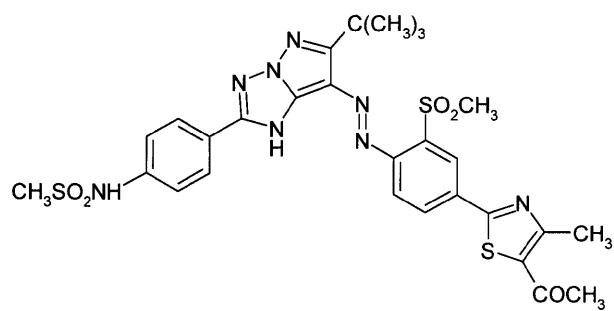
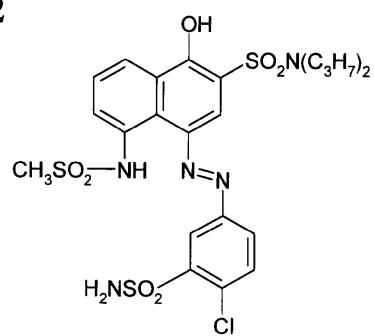
20

【0055】

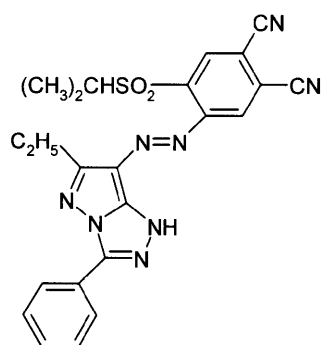
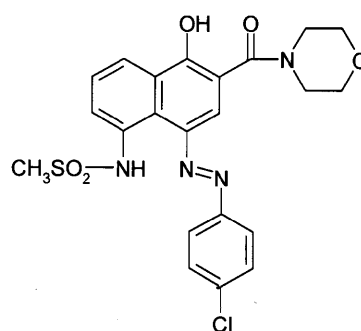
本発明に係る一般式(1)で表されるアゾ染料の具体的化合物例を次に記載するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0056】

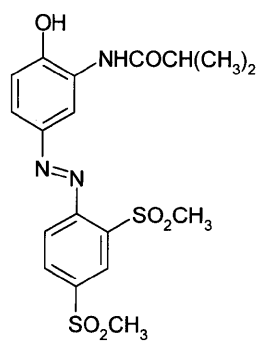
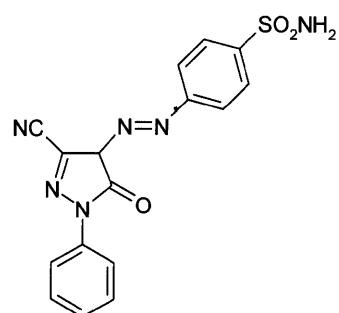
【化 3】

D-1**D-2**

10

D-3**D-4**

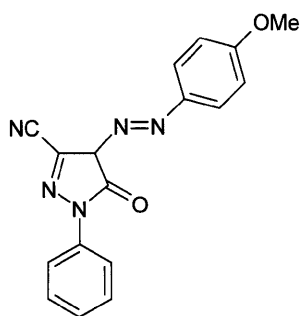
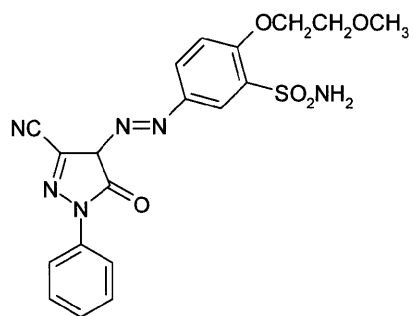
20

D-5**D-6**

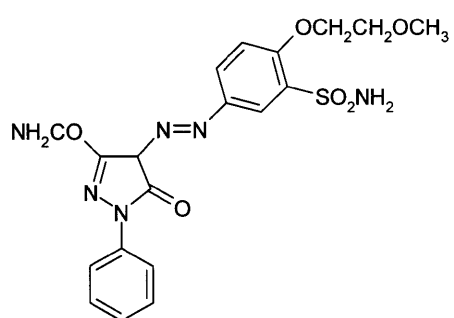
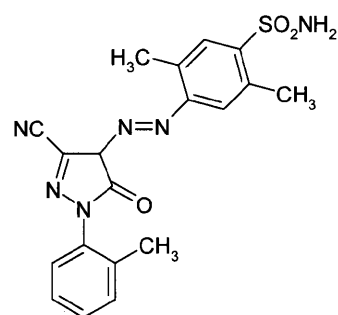
30

【 0 0 5 7 】

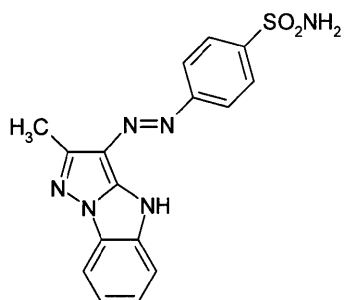
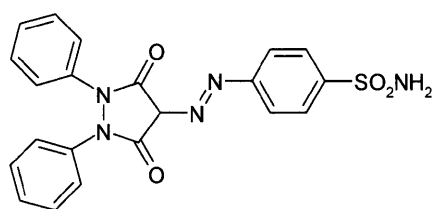
【化 4】

D-7**D-8**

10

D-9**D-10**

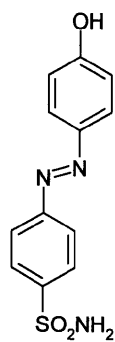
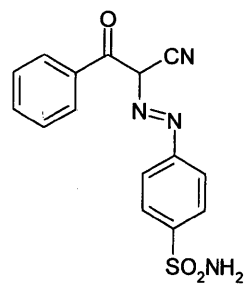
20

D-11**D-12**

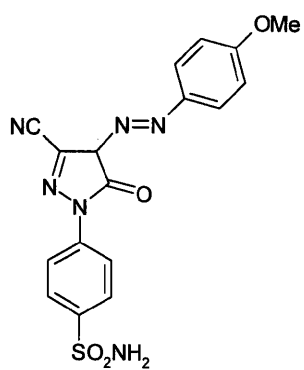
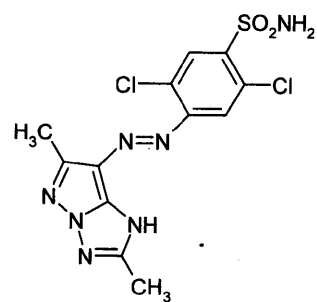
30

【 0 0 5 8 】

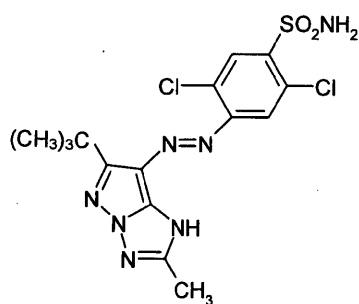
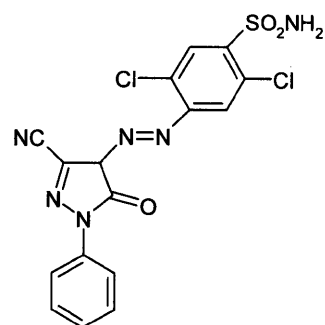
【化 5】

D-13**D-14**

10

D-15**D-16**

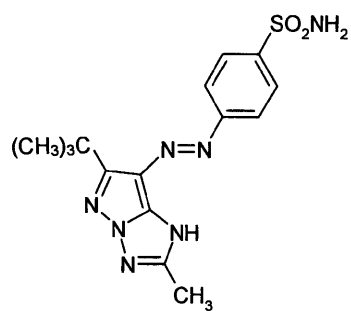
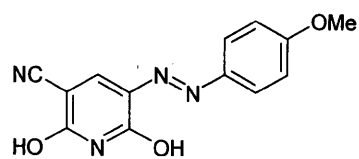
20

D-17**D-18**

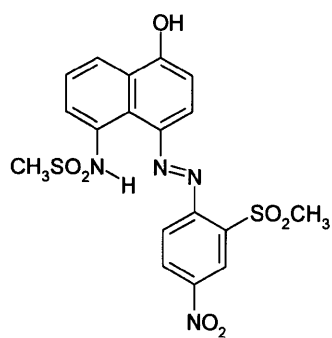
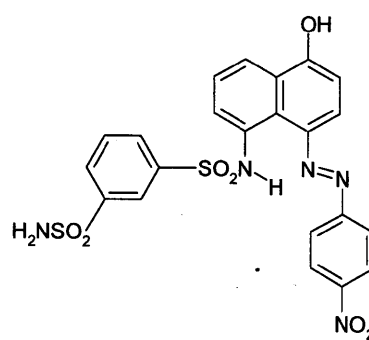
30

【0059】

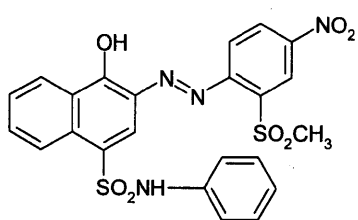
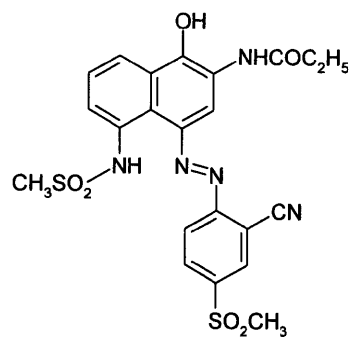
【化 6】

D-19**D-20**

10

D-21**D-22**

20

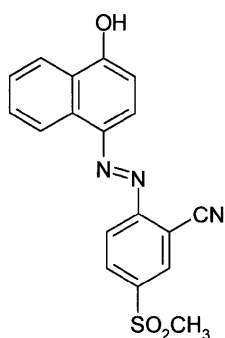
D-23**D-24**

30

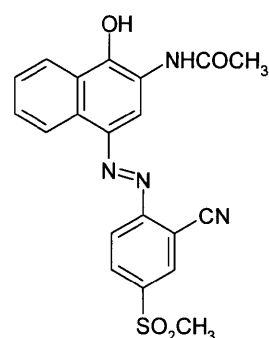
【 0 0 6 0 】

【化 7】

D-25

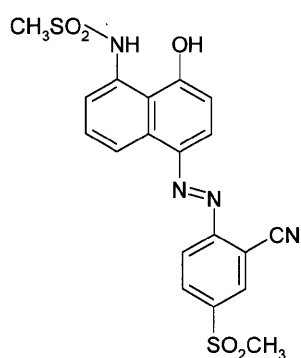


D-26

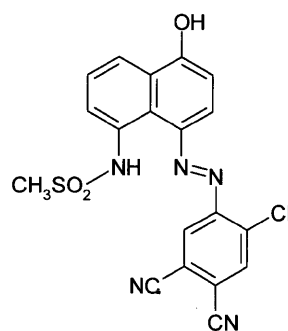


10

D-27

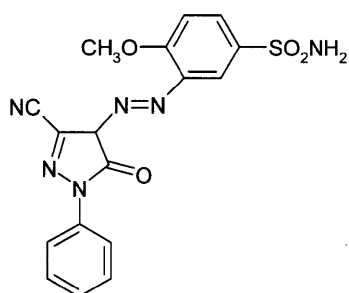


D-28



20

D-29



30

【0061】

本発明において、解離性アゾ染料(1)は、pKa値が好ましくは1.5～9、更に好ましくは2～8、特に好ましくは2～7.5の範囲に入る基を少なくとも1つ有するものであることが好ましい。最も好ましいのは、解離性染料が、pKa値が1.5未満である基を含まないことである。アゾ染料のpKaは、染料の染色力を決定する一因子として用いることができる。pKa値が1.5～9である基としては、フェノール性水酸基、CH-酸性基（活性メチレン、酸性メチン）、共役複素環中の-NH-基、共役複素環に結合した水酸基等が挙げられる。

40

【0062】

なお、pKa値は、DMF／水（体積比1：1）の溶液中で、以下のようにして求めることができる。まず染料をDMF／水（体積比1：1）の溶液に溶解し、最終濃度を 2×10^{-5} mol/Lとする。得られた溶液のpHを1.0 mol/L塩酸を用いて2に調整した後、この溶液を1.0 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定する。可視紫外吸収スペクトルの変化を記録し、回

50

帰分析により変曲点を求める。

【0063】

一般式(1)で表される解離性アゾ染料は、染料のクロモフォア中に解離性プロトンを有する。水性媒体中の染料の色合いは、プロトンの解離とアニオン性染料の形成に起因して、高pHにおいて変化し得る。

【0064】

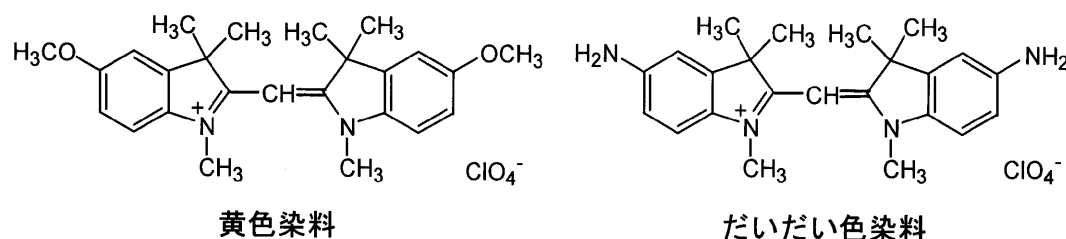
上述の特に好適なアゾ直接染料D-1～D-29は、その一種以上を組み合わせる使用することができる。或いは、他の直接染料や酸化染料と組み合わせる使用してもよい。

【0065】

他の直接染料としては、例えばベーシックブルー7 (C.I. 42595)、ベーシックブルー26 (C.I.44045)、ベーシックブルー99 (C.I.56059)、ベーシックバイオレット10 (C.I.45170)、ベーシックバイオレット14 (C.I.42515)、ベーシックブラウン16 (C.I.12250)、ベーシックブラウン17 (C.I.12251)、ベーシックレッド2 (C.I.50240)、ベーシックレッド12 (C.I.48070)、ベーシックレッド22 (C.I.11055)、ベーシックレッド46 (C.I.110825)、ベーシックレッド76 (C.I.12245)、ベーシックレッド118 (C.I.12251:1)、ベーシックイエロー28 (C.I.48054)、ベーシックイエロー57 (C.I.12719)；特開昭58-2204号公報、特開平9-118832号公報、特表平8-501322号公報及び特表平8-507545号公報に記載されているカチオン染料；下記式で表されるシアニン構造を有するメチン型カチオン染料などが挙げられる。

【0066】

【化8】



【0067】

直接染料(1)の含有量は、全組成中（二剤式又は三剤式の場合は各剤の混合後。以下同じ。）の0.0001～20重量％が好ましく、より好ましくは0.001～20重量％、更に好ましくは0.05～10重量％、特に好ましくは0.1～5重量％である。また他の染料を併用する場合には、染料としての合計量が、全組成中の0.001～20重量％が好ましく、より好ましくは0.01～20重量％、更に好ましくは0.05～10重量％、特に好ましくは0.1～5重量％である。

【0068】

直接染料(1)は、通常の染毛剤で用いられるpH2～11の広い範囲で保存安定性に優れるため、本発明の染毛剤組成物は、上記範囲内の任意のpHで使用することができる。しかし、pH5以上の範囲で使用するのが、染色性の点から好ましい。更には、アルカリ剤に対する解離性直接染料(1)の高い安定性から、本発明の染毛剤組成物は、高い染色性が得られるpH8以上、特にpH8～11で使用することができ、長期間の保存後においても直接染料が分解することなく、高い染色性が維持される。

【0069】

本発明の染毛剤組成物に用いられるアルカリ剤としては、例えばアンモニア；モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン又はこれらの塩等のアルカノールアミン；グアニジン炭酸塩等のグアニジウム塩；水酸化ナトリウム等の水酸化物などが挙げられる。アルカリ剤の含有量は、全組成中の0.01～20重量％が好ましく、更には0.1～10重量％、特に0.5～5重量％が好ましい。

【0070】

直接染料(1)は、酸化剤に対して極めて安定なので、酸化剤と混合した後に毛髪に適用

することができる。換言すれば、染料(1)を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤から構成される二剤式とすることができる。この場合、染色と脱色が同時に行われ、より鮮やかな染色が得られる。

【0071】

酸化剤としては、例えば過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸塩；過炭酸ナトリウム等の過炭酸塩；臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩などが挙げられる。なかでも、毛髪に対する脱色性、染料の安定性及び有効性の点から、過酸化水素が特に好ましい。また、過酸化水素を他の酸化剤と組み合わせて用いることもできる。酸化剤の含有量は、全組成中の0.5～10重量%、特に1～8重量%が好ましい。

10

【0072】

直後染料(1)を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤の混合割合は、容積比で2：1～1：3の範囲であるのが好ましい。

【0073】

本発明の染毛剤組成物においては、直後染料(1)とともに、酸化染料を併用することもできる。このような併用により、酸化染料単独では得られない、極めて鮮明で強い染色が可能となる。酸化染料としては、酸化型染毛剤に通常用いられる公知の顕色物質及びカップリング物質が用いられる。

【0074】

顕色物質としては、例えばパラフェニレンジアミン、トルエン-2,5-ジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、N-メトキシエチル-パラフェニレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミン、2-(2-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、1,3-ビス(N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(4-アミノフェニル)アミノ)-2-プロパノール、PEG-3,2,2'-パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、パラメチルアミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-アミノメチル-4-アミノフェノール、2-(2-ヒドロキシエチルアミノメチル)-4-アミノフェノール、オルトアミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、2-アミノ-5-アセタミドフェノール、3,4-ジアミノ安息香酸、5-アミノサリチル酸、2,4,5,6-テトラアミノピリジン、2,5,6-トリアミノ-4-ヒドロキシピリジン、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール等、及びその塩が挙げられる。

20

30

【0075】

また、カップリング物質としては、例えばメタフェニレンジアミン、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、2-アミノ-4-(2-ヒドロキシエチルアミノ)アニソール、2,4-ジアミノ-5-メチルフェネトール、2,4-ジアミノ-5-(2-ヒドロキシエトキシ)トルエン、2,4-ジメトキシ-1,3-ジアミノベンゼン、2,6-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)トルエン、2,4-ジアミノ-5-フルオロトルエン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、メタアミノフェノール、2-メチル-5-アミノフェノール、2-メチル-5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2,4-ジクロロ-3-アミノフェノール、2-クロロ-3-アミノ-6-メチルフェノール、2-メチル-4-クロロ-5-アミノフェノール、N-シクロペンチル-メタアミノフェノール、2-メチル-4-メトキシ-5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェノール、2-メチル-4-フルオロ-5-アミノフェノール、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、1-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2-イソプロピル-5-メチルフェノール、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、3,4-メチレンジオキシフェノール、2-ブromo-4,5-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、1-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、2,6-ジヒドロキシ-3,4-ジメチルピリジン、2,6-ジメトキシ-3,5-ジアミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-メチルアミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2,6-ジアミノピリジン等、及びその塩が挙げら

40

50

れる。

【0076】

これらの顔色物質及びカップリング物質は、それぞれ2種以上を併用することもでき、またそれらの含有量は、全組成中のそれぞれ0.01～20重量%、特に0.5～10重量%が好ましい。

【0077】

本発明の染毛剤組成物には、更にインドール類、インドリン類等に代表される自動酸化型染料や、ニトロ染料、分散染料等の公知の直接染料を加えることもできる。

【0078】

本発明の染毛剤組成物は、毛髪への適用に好適なコンディショニング成分を含むことができ、その量は、全組成中の0.01～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%である。コンディショニング成分は、通常、染毛剤組成物に溶解又は分散可能なポリマー又はオイル類であり、リンス時又は水やシャンプーで希釈された時に毛髪へ付着する。

【0079】

本発明の染毛剤組成物に使用される好適なコンディショニング成分は、一般にシリコーン（例えばシリコーンオイル、カチオン性シリコーン、シリコーンガム、シリコーン樹脂）、有機コンディショニングオイル（例えば、炭化水素オイル、ポリオレフィン、脂肪酸エステル）として特徴付けられるコンディショニング剤、あるいはこれらの組み合わせである。更には、これら以外に水性界面活性剤中に分散液体粒子を形成するコンディショニング剤である。

【0080】

本発明の染毛剤組成物に使用されるコンディショニング成分は、好ましくは不溶性シリコーンコンディショニング剤である。このシリコーンコンディショニング剤の粒子は、揮発性シリコーン、不揮発性シリコーン又はこれらを組み合わせたものを含んでいてもよいが、不揮発性シリコーンコンディショニング剤が好ましい。

【0081】

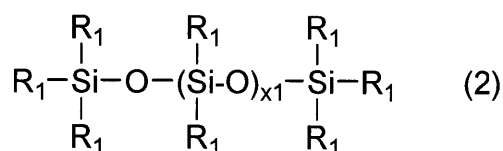
ここで用いられるシリコーンオイルの好適な例としては、ポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、ポリエーテル・シロキサンコポリマー及びこれらの混合物が挙げられる。この他、不溶性・不揮発シリコーン液で、ヘアコンディショニング性を有するものを用いてもよい。

【0082】

シリコーンオイルの例としては、式(2)で表されるポリアルキル若しくはポリアリールシロキサンが挙げられる。

【0083】

【化9】



40

【0084】

〔式中、R₁は脂肪族、好ましくはアルキル又はアルケニル、あるいはアリールであり、R₁は置換又は非置換であってよい。x₁は1～8,000の整数である。〕

【0085】

ここで用いることができる不揮発性ポリアルキルシロキサン液としては、例えば低分子量のポリジメチルシロキサンが挙げられる。これらのシロキサンは、例えばゼネラルエレクトリック社のViscasil R及びSF96シリーズや、ダウコーニング社のダウコーニング200シリーズとして入手可能である。ここで用いてもよいポリアルキルアリールシロキサン液

50

には、例えばポリメチルフェニルシロキサンが挙げられる。これらのシロキサンは、例えばゼネラルエレクトリック社のSF1075メチルフェニル液やダウコーニング社の556コスメティックグレード液が挙げられる。ここで用いてもよいポリエーテル・シロキサンコポリマーとしては、例えばポリプロピレンオキシド修飾ポリジメチルシロキサン（例えば、ダウコーニングDC-1248）が挙げられる。エチレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物も用いてもよいが、エチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドの濃度は、水や本明細書に記載する各種組成物への溶解を避けるために十分低くなければならない。

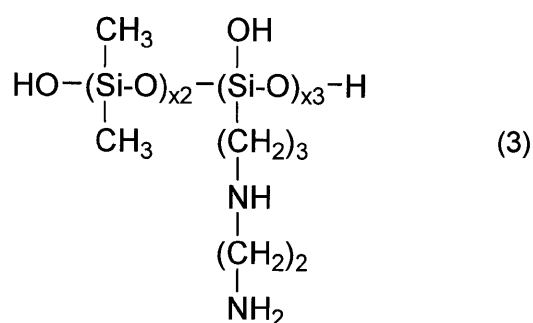
【0086】

ここで好適に用いられるアルキルアミノ置換シリコーンとしては、式(3)で表されるアルキルアミノ置換シリコーンが挙げられるが、これらに限定されない。このポリマーはアモジメチコーンとしても知られている。

10

【0087】

【化10】



20

【0088】

〔式中、x2及びx3は整数を示す。〕

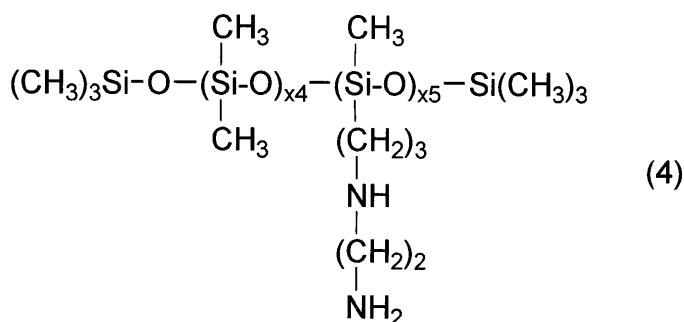
【0089】

カチオン性シリコーンの例としては、トリメチルシリルアモジメチコーンとして知られるポリマーが挙げられ、これは次式(4)で表される。

【0090】

30

【化11】



40

【0091】

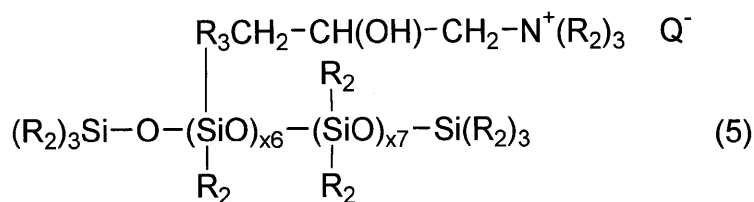
〔式中、x4及びx5は整数を示す。〕

【0092】

使用し得る他のシリコーンカチオン性ポリマーとしては、式(5)で表されるものが挙げられる。

【0093】

【化 1 2】



【0094】

〔式中、 R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ の炭化水素基（好ましくはメチル等のアルキル基又はアルケニル基）を示し、 R_3 は炭化水素基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキレン基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキレンオキシ基、より好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキレンオキシ基）を示し、 Q^- は、ハロゲン化物イオン（好ましくは塩化物イオン）を示し、 x_6 は統計的平均値であって2～20（好ましくは2～8）の数を示し、 x_7 は統計的平均値であって20～200（好ましくは20～50）の数を示す。〕 10

【0095】

ここで好適に用いられる他のシリコーン液としては不溶性シリコーンガムが挙げられる。シリコーンガムは通常200,000を超える平均分子量を有し、好ましくは200,000～1,000,000の平均分子量を有する。ここで用いるシリコーンガムの具体例としては、ポリジメチルシロキサン、（ポリジメチルシロキサン）（メチルビニルシロキサン）コポリマー、ポリ（ジメチルシロキサン）（ジフェニルシロキサン）（メチルビニルシロキサン）コポリマー及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。 20

【0096】

本発明の染毛剤組成物に使用されるコンディショニング成分は、シリコーン樹脂を含むことができる。これらの樹脂は、高度の架橋高分子シロキサン系からなる。架橋は、シリコーン樹脂の製造中に、三官能や四官能のシラン類を一官能又は二官能のシラン、あるいは両者へ添加することによって形成される。

【0097】

本発明の染毛剤組成物に使用されるコンディショニング成分は、更に少なくとも一種の有機コンディショニングオイルを含むことができ、その量は組成物中0.05～3重量%、好ましくは0.08～1.5重量%、更に好ましくは0.1～1重量%である。有機コンディショニングオイルはそれのみでも、あるいは上記シリコーン等の他のコンディショニング成分と共に含まれていてもよい。コンディショニングオイルは、毛髪に輝きとつやを与えることができ、更には、髪をとかす際や毛髪自身のさらさら感を向上させ得る。 30

【0098】

ここでコンディショニング成分として好適に用いられる有機コンディショニングオイルは、好ましくは低粘度、水不溶性の液体であって、炭化水素オイル、ポリオレフィン、脂肪族エステル及びこれらの混合物より選択される。このような有機コンディショニングオイルの粘度は、40℃における測定において、好ましくは1～200mPa・s、より好ましくは1～100mPa・s、更に好ましくは2～50mPa・sである。 40

【0099】

本発明の組成物におけるコンディショニング成分として用いられる好適な有機コンディショニングオイルとしては、少なくとも炭素数10を有する炭化水素オイル、例えば環状炭化水素や直鎖脂肪族炭化水素（飽和又は不飽和）や分枝鎖脂肪族炭化水素（飽和又は不飽和）が挙げられ、これらのポリマーや混合物も含まれる。直鎖炭化水素オイルは、好ましくは炭素数12～19である。分枝鎖炭化水素オイルは、炭化水素ポリマーを含み、通常炭素数19を超える。

【0100】

本発明の組成物に用いる有機コンディショニングオイルは、液状ポリオレフィン、より好ましくは液状ポリ- α -オレフィン、最も好ましくは、水素化液状ポリ- α -オレフィンを 50

含むことができる。ここで用いられるポリオレフィンは、 $C_4 \sim C_{14}$ 、好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ のオレフィンモノマーを重合して調製する。

【0101】

本組成物のコンディショニング剤として用いられる、他の好適な有機コンディショニングオイルとしては、例えば少なくとも炭素数10の脂肪族エステルが挙げられる。これら脂肪族エステルの例としては、脂肪酸とアルコールから誘導される炭化水素鎖を有するエステル（例えば、モノエステル、多価アルコールエステル、ジ-及びトリカルボン酸エステル）が挙げられる。これら脂肪族エステルの炭化水素基は、アミドやアルコキシ基（例えばエトキシ又は他の結合等）等の他の相溶性官能部を有していてもよく、またそれらに共有結合していてもよい。

10

【0102】

本発明の組成物においては、炭素数10~22の脂肪族鎖を有する脂肪酸のアルキル及びアルケニルエステル、炭素数10~22のアルキル及び／又はアルケニルアルコールから誘導された脂肪族鎖を有する脂肪族アルコール・カルボン酸エステル、及びこれらの混合物が好適に用いられる。好ましい脂肪族エステルの具体例としては、イソプロピルイソステアレート、ヘキシルラウレート、イソヘキシルラウレート、イソヘキシルパルミテート、イソプロピルパルミテート、デシルオレエート、イソデシルオレエート、ヘキサデシルステアレート、デシルステアレート、ジヘキサデシルアジペート、ラウリルラクテート、ミリスチルラクテート、セチルラクテート、オレイルステアレート、オレイルオレエート、オレイルミリステート、ラウリルアセテート、セチルプロピオネート及びジオレイルアジペートが挙げられる。

20

【0103】

本発明の染毛剤組成物は、毛髪への適用に適した少なくとも一種の有機カチオン性で、付着性を有するコンディショニングポリマーを含むことができ、その量は、該組成物中0.02~5重量%、好ましくは0.05~3重量%、より好ましくは0.1~2重量%、最も好ましくは0.5~1重量%である。更に、アニオン性、ノニオン性及び／又は両性ポリマーを含むこともでき、その場合、ポリマーの総量はこれらいずれのタイプでも上記の範囲内である。

【0104】

カチオン性ポリマーに関するアニオン性対イオンは、カチオン性ポリマーが組成物中で溶解状態にあり且つ該対イオンが染毛剤組成物の必須成分と物理的にも化学的にも相溶であるか、若しくは製品の性能、安定性又は美観を著しく損ねない限り、どのような対イオンを用いてもよい。このような対イオンの例としては、ハロゲン化物イオン（例えば、塩化物イオン、フッ化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、硫酸イオン、メチル硫酸イオン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。本染毛剤組成物において好適に用いることのできるカチオン性ポリマーの例としては、カチオン性多糖類（例えば、カチオン性セルロース誘導体、カチオン性グアー等）、ビニルモノマーのコポリマー、ビニルピロリドンコポリマー、カチオン性タンパク質及びある種の高分子四級塩が挙げられるが、これらに限定されない。このようなカチオン性ポリマーについて、以下詳細に説明する。

30

40

【0105】

本発明の染毛剤組成物に使用する好ましいカチオン性ポリマーは、カチオン性多糖類として知られるポリマーである。カチオン性多糖類は、 $C_5 \sim C_6$ の糖類と、多糖類骨格へカチオン性基をグラフトすることによりカチオン化した誘導体とからなるポリマーであり、四級アンモニウム若しくはカチオン性アミン置換モノマー単位のホモポリマー、コポリマー、ターポリマー等を含む。上記ポリマーは、これらのモノマー単位と、必要に応じて他の非カチオン性モノマー単位とを含むことができる。多糖類は一種又は二種以上の糖類からなっているてもよい。カチオン性アミンは、染毛剤組成物の特定種や選択したpHにより、一級、二級又は三級アミン（好ましくは二級又は三級アミン）が選択できる。これらのモノマーは直鎖配置であっても、分枝鎖配置であってもよい。これらのモノマー単位すべて

50

に、カチオン性窒素を含む基が付加されていてもよいが、モノマー単位の一部が上記のような基を含まないことが好ましい。

【0106】

カチオン性多糖類ポリマーとしては、次に記載するカチオン性セルロース、カチオン性スターチ等を含む。

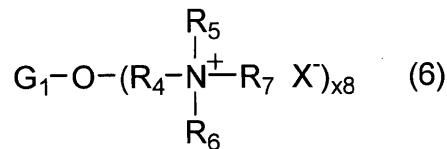
【0107】

本発明の染毛剤組成物に使用する好ましい多糖類カチオン性ポリマーは、カチオン性セルロース誘導体やカチオン性スターチ誘導体である。このようなカチオン性ポリマーとしては、式(6)で表されるポリマーが挙げられる。

【0108】

10

【化13】



【0109】

〔式中、 G_1 は、アンヒドログルコース残基（例えばスターチ若しくはセルロース アンヒドログルコース残基）を示し； R_4 は、アルキレン、オキシアルキレン、ポリオキシアルキレン、ヒドロキシアルキレン基又はそれらの組み合わせを示し； R_5 、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立に、炭素数18までのアルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシアルキル又はアルコキシアリール基を示し、カチオン性基の総炭素数（すなわち、 R_5 、 R_6 及び R_7 の炭素数の合計）が好ましくは20以下であり； x8 は整数を示し； X^- はアニオン性対イオンを示す。〕

20

【0110】

好ましいカチオン性ポリマーとしては、アマーコール社より入手可能なポリマー、すなわちポリマーJR及びLRシリーズや、当業界（CTFA）で知られている、トリメチルアンモニウム置換エポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの塩であるポリクオタニウム10（例えば、JR30M；アマーコール社）等が挙げられるが、これらに限定されない。ここで用いられる好ましいポリクオタニウム10ポリマーは、通常電荷密度0.3～3 meq/g、分子量200,000～1,500,000を有する。カチオン性セルロースの好ましいタイプの更なる例としては、当業界（CTFA）で知られている、ラウリルジメチルアンモニウム置換エポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの高分子四級アンモニウム塩であるポリクオタニウム24（例えば、ポリマーLM 200；アマーコール社）等が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0111】

本発明の染毛剤組成物に使用する好適なカチオン性多糖類ポリマーの他の例としては、カチオン性グアーポリマーが挙げられる。グアーは、カチオン性となるように置換されたガラクトマンナン（グアー）ガム誘導体である。このような誘導体の分子量は、通常50,000～2,500,000、好ましくは50,000～1,000,000、より好ましくは50,000～700,000である。

40

【0112】

これらのグアーガム誘導体を調製するために使用されるグアーガムは、通常グアーの木の種子より得られる天然材料として得られる。グアーの分子それ自身は、直鎖マンナンであり、単一メンバーのガラクトース単位が一定の間隔で交互のマンノース単位に分枝している。マンノース単位はそれぞれ β (1-4)グリコシド結合によって結合している。ガラクトースの分枝は、 α (1-6)結合により生じる。グアーガムのカチオン性誘導体は、ポリガラクトマンナンのヒドロキシ基と反応性四級アンモニウム化合物との反応により得られる。グアー構造へのカチオン性基の置換の度合いは、既出のような好ましいカチオン電荷密

50

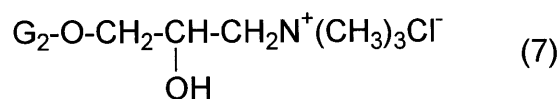
度を提供できるよう、十分なものとしなければならない。

【0113】

カチオン性グアーポリマーの例としては、グアーヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドがあり、式(7)で表される。

【0114】

【化14】



10

【0115】

〔式中、G₂はグアーガムを示す。〕

【0116】

本発明の染毛剤組成物に使用される他の好適なカチオン性ポリマーは、ビニルモノマーのコポリマーであって、このビニルモノマーはカチオンとなるようにプロトン化されたアミン又は四級アンモニウム官能部を有し、水溶性モノマーと反応する。このようなモノマーの例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アルキル及びジアルキルアクリルアミド、アルキル及びジアルキルメタクリルアミド、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルカプロラクトン、ビニルピロリドン及びこれらの混合物が挙げられる。アルキル及びジアルキル置換モノマーは、好ましくはC₁～C₇のアルキル基を、より好ましくはC₁～C₃アルキル基を有する。他、好適なモノマーとしては、ビニルエステル、ビニルアルコール（ポリ酢酸ビニルの加水分解によって製造）、無水マレイン酸、プロピレングリコール、エチレングリコール及びこれらの混合物が挙げられる。

20

【0117】

本染毛剤組成物のカチオン性ポリマーに包含させる、カチオンとなるようにプロトン化されたアミン及び四級アンモニウムモノマーの好適な例としては、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、モノアルキルアミノアルキルアクリレート、モノアルキルアミノアルキルメタクリレート、トリアルキルメタクリルオキシアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアクリルオキシアルキルアンモニウム塩、又はジアリル四級アンモニウム塩で置換されたビニル化合物；及びカチオン性環窒素を含有する環（ピリジニウム、イミダゾリウム、四級化ピロリドン等の）を有するビニル四級アンモニウムモノマー、例えばアルキルビニルイミダゾリウム、アルキルビニルピリジニウム、アルキルビニルピロリドン塩が挙げられる。これらモノマーのアルキル部は、C₁～C₃アルキル等の低級アルキルであることが好ましい。

30

【0118】

ここで用いられる好適なアミン置換ビニルモノマーとしては、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドやジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドが挙げられる。ここで、アルキル基は好ましくはC₁～C₇の炭化水素基、より好ましくはC₁～C₃のアルキル基である。

40

【0119】

本発明の染毛剤組成物に使用する、他の好適なカチオン性ポリマーとしては、当業界（CTFA）で知られている1-ビニル-2-ピロリドンと1-ビニル-3-メチルイミダゾリウム塩（例えば塩化物）とのコポリマーである、ポリクオタニウム16（例えば、Luviquat FC370；BASF Wyandotte社）；当業界（CTFA）で知られている1-ビニル-2-ピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマーである、ポリクオタニウム11（例えば、Gafquat 755N；ISP社）；当業界（CTFA）で知られている、カチオン性ジアリル四級アンモニウム含有ポリマーである、ポリクオタニウム6（例えば、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー）；当業界（CTFA）で知られている、アクリルアミドとジメチルジアリルアンモニウムクロリドとのコポリマーである、ポリクオタニウム7；及び不飽和C₃～

50

C₅カルボン酸のホモポリマー及びコポリマーのアミノアルキルエステルの鉍酸塩が挙げられる。

【0120】

本発明の染毛剤組成物に使用する、更なる他のカチオン性ポリマーは、ラウリルジモニウムヒドロキシプロピルコラーゲン（例えば、Croquat L；Croda社）やココジモニウムヒドロキシプロピル加水分解毛髪ケラチン（例えば、Croquat HH；Croda社）等のカチオン性タンパク質である。他のカチオン性ポリマーの例としては、当業界（CTFA）で知られている、ジクロロエチルエーテルと反応したジメチルアミノプロピルアミンとアジピン酸との反応で調製される高分子四級塩である、ポリクオタニウム2（例えば、Mirapol AD-1；Rhodia社）や、当業界（CTFA）で知られている、アゼライン酸とジメチルアミノプロピルエーテルとの反応で調製される高分子四級塩である、ポリクオタニウム18（例えば、Mirapol AZ-1；Rhodia社）が挙げられる。

10

【0121】

本発明の染毛剤組成物は、毛髪への適用に適するように選択されたポリアルキレングリコールを更に含むことができ、その量は、該組成物中0.005～1.5重量％、好ましくは0.025～1.2重量％、より好ましくは0.05～1重量％、より好ましくは0.1～0.5重量％である。このようなポリアルキレングリコールは、本明細書に記載した必須成分と物理的にも化学的にも相溶であり、かつ製品の安定性、美観又は性能を著しく損ねないことが必要である。

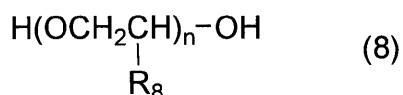
20

【0122】

本染毛剤組成物への使用に好適なポリアルキレングリコールは、式(8)で表される。

【0123】

【化15】



【0124】

〔式中、R₈は、水素原子、メチル基又はそれらの組み合わせ（好ましくは水素原子）であり、nは平均値で1,500～120,000（好ましくは1,500～50,000、より好ましくは2,500～25,000、最も好ましくは3,500～15,000）の整数を示す。〕

30

【0125】

R₈が水素原子の場合、これらの材料はエチレンオキシドのポリマーであり、ポリエチレングリコールとしても知られている。R₈がメチル基の場合、これらの材料はプロピレンオキシドのポリマーであり、ポリプロピレングリコールとしても知られている。R₈がメチル基の場合、得られるポリマーの種々の位置異性体が存在し得ることもわかっている。ここで使用するのに好適なものは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びこれらの混合物である。

【0126】

本発明の安定でアルカリ性の染毛剤組成物に使用されるポリエチレングリコールポリマーの具体例としては、PEG 2M（R₈が水素、nが平均値で2,000、例えばPolyvox WSR N-10；ユニオンカーバイド社）；PEG 5M（R₈が水素、nが平均値で5,000、例えばPolyvox WSR N-35及びPolyvox WSR N-80；ユニオンカーバイド社）；PEG 7M（R₈が水素、nが平均値で7,000、例えばPolyvox WSR N-750；ユニオンカーバイド社）；PEG 9M（R₈が水素、nが平均値で9,000、例えばPolyvox WSR N-3333；ユニオンカーバイド社）；PEG 14M（R₈が水素、nが平均値で14,000、例えばPolyvox WSR N-3000；ユニオンカーバイド社）；PEG 23M（R₈が水素、nが平均値で23,000、例えばPolyvox WSR N-12k；ユニオンカーバイド社）；PEG 90M（R₈が水素、nが平均値で90,000、例えばPolyvox WSR 301；ユニオンカーバイド社）；PEG 100M（R₈が水素、nが平均値で100,000、例えばCarbowax PEG 460

40

50

0；ユニオンカーバイド社）等が挙げられるが、これらに限定されない。好ましいポリエチレングリコールの例としてはPEG 7M、PEG 14M、PEG 25M、PEG 90M及びこれらの混合物が挙げられる。

【0127】

本発明の染毛剤組成物は、更なる任意成分としてキレート剤を含むことができる。キレート剤成分は、重金属イオンの封鎖剤（キレート化又はスカベンジによる）として作用することが分かっている。これらの成分は、カルシウムやマグネシウムに対するキレート能も有することができるが、鉄、マンガン、銅等の重金属イオンに対する結合選択性を示すことが好ましい。このようなキレート剤は、ヘアカラー製品に良好な保存安定性を提供するのみならず、制御された酸化作用を与えるという理由で、本明細書に記載する染毛剤組成物に有用なものである。

10

【0128】

キレート剤は本組成物中通常、0.005～20重量%、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.05～2重量%存在する。

【0129】

このような用途のキレート剤としては、アミノホスホネート（Dequest；モンサント社）、ニトリロアセテート、ヒドロキシエチル-エチレントリアミン等、種々知られている。

【0130】

上記のうち、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホネート）、エチレンジアミントリ（メチレンホスホネート）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホネート）及びヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホネートが好ましい。

20

【0131】

重金属イオン封鎖剤は、それらのアルカリ又はアルカリ土類金属塩の形態で用いることができる。

【0132】

本発明の染毛剤組成物は、界面活性剤も含むことができる。本発明の染毛剤組成物には、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両性又は双イオン性界面活性剤を添加することができる。また、上記の界面活性剤を併せて使用するならば、それらは相溶性を有する。

【0133】

アニオン界面活性剤の例としては、サルフェート型、スルホネート型、カルボキシレート型及びアルキルホスフェート型界面活性剤が挙げられる。これらは通常シャンプーに使用されているものである。

30

【0134】

サルフェート型アニオン界面活性剤の例としては、よく知られたC₁₀～C₁₈アルキルサルフェートや、特に適切なエーテルサルフェート、例えばC₁₂～C₁₄アルキルエーテルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、特に1～4個のエチレンオキシド基を分子中に含むものが挙げられる。更に、モノグリセリド（エーテル）サルフェート；エトキシ化と、対応する脂肪酸アルカノールアミドへのサルフェート導入により製造される脂肪酸アミドサルフェート；及び温和な洗浄剤であり毛髪に適用可能な、これらのアルカリ塩と長鎖モノ及びジアルキルホスフェートも使用することができる。

40

【0135】

好適なアニオン界面活性剤の例としては、 α -オレフィンスルホネート又はその塩が挙げられる。特に、スルホコハク酸ハーフエステルのアルカリ塩、例えばモノオクチルスルホコハク酸二ナトリウム塩や長鎖モノアルキルエトキシスルホコハク酸アルカリ塩が挙げられる。

【0136】

好適なカルボキシレート型界面活性剤の例としては、アルキルポリエーテルカルボン酸又はそれらの塩やアルカミドポリエーテルカルボン酸又はそれらの塩が挙げられる。

【0137】

50

このような製品はよく知られており、例えば商標AKYPO及びAKYPO-SOFTとして、長い間市場に流通している。

【0138】

更に、 $C_8 \sim C_{20}$ イセチオン酸アシルや類似のスルホ脂肪酸及びそのエステルも、他の界面活性剤との混合物であれば使用できる。

【0139】

数種のアニオン界面活性剤の混合物も使用できる。例えば、 α -オレフィンサルフェートとスルホサクシネートとの混合物（好ましくは1:3～3:1）や、エーテルサルフェートとポリエーテルカルボン酸若しくはアルキルアミドエーテルカルボン酸との混合物が使用できる。

10

【0140】

アニオン界面活性剤の濃度は、0.5～10重量%が好ましく、特に1～5重量%が好ましい。

【0141】

好適な非イオン界面活性剤の他の例としては、アルキルポリグリコシド；ポリエチレングリコールソルビタンステアレート等のソルビタンエステル；及び脂肪酸ポリグリコールエステル又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合重合ポリグリコールと脂肪酸とのエステルが挙げられる。これらは、例えば商標Plurronicsとして市場に流通している。

【0142】

更に任意に適用可能な界面活性剤は、アミノオキシドである。このようなアミノオキシドは、長い間技術水準に属してきたものであり、例えば、ラウリルジメチルアミノオキシド等の $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルジメチルアミノオキシド； $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルアミドプロピルアミドオキシド又はアルキルアミドエチルアミノオキシド； $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルジ（ヒドロキシエチル）アミノオキシド又はアルキルジ（ヒドロキシプロピル）アミノオキシド；更に、アルキル鎖にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド基を有するアミノオキシドが挙げられる。好適なアミノオキシドは、例えば商標Ammonyx、Aromox又はGenamin oxとして市場に流通している製品である。

20

【0143】

更なる任意の界面活性剤成分としては、ココ脂肪酸ーモノエタノールアミドやミリスチン酸ーモノイソプロパノールアミド等の脂肪酸モノ及びジアルカノールアミドが挙げられる。

30

【0144】

好適な両性又は双イオン性界面活性剤の例としては、特によく知られた脂肪酸ーアミドアルキルベタインやスルホベタイン等（例えばラウリルヒドロキシスルホベタイン）のベタイン類や、ココアミノアセテート、ココアミノプロピオネート、ナトリウムココアンホプロピオネート、ナトリウムココアンホアセテート等の長鎖アルキルアミノ酸が挙げられる。

【0145】

好適なカチオン性界面活性剤の例としては、長鎖四級アンモニウム化合物が挙げられ、これらは単独でも組み合わせても用いることができる。例としては、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルステアリルアンモニウムクロリド、トリメチルアセチルアンモニウムプロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルステアリルベンジルアンモニウムクロリド、ベンジルテトラデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルジー水素化一牛脂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、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、トリス（オリゴオキシエチル）アルキルアンモニウムホスフェート、セチルピリジニウムクロリド等が挙げられる。

40

【0146】

本発明の組成物は、更に油脂等の保存料も含むことができる。これらの例としては、ヒ

50

マワリ油、アーモンド油、ピーチカーネル油、小麦胚芽油、マカデミアナッツ油、月見草油、ホホバ油、ヒマシ油、更にはオリーブ油や大豆油、ラノリン及びその誘導体、同様にパラフィン油、ワセリン等の鉱物系油や、これらの混合物が挙げられる。

【0147】

本発明の組成物がエマルジョンの形状である場合には、該組成物は通常用いられる乳化剤を含むことができる。本発明の組成物は、長鎖脂肪酸を含むことができる。脂肪酸としては、 $C_{10} \sim C_{24}$ 、特に $C_{12} \sim C_{22}$ の脂肪酸が好ましく、組成物全量に対して計算して、0.5～15重量%、特に1～10重量%含めることができる。ベヘン酸とステアリン酸は特に好適であるが、他の脂肪酸、例えばミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、更にココ脂肪酸等の天然及び合成脂肪酸の混合物も添加することができる。

10

【0148】

本発明の染毛剤組成物は、増粘剤を全組成中の0.05～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%のレベルで含むことができる。本組成物への使用に好適な増粘剤は、オレイン酸、セチルアルコール、オレイルアルコール、塩化ナトリウム、セテアリルアルコール及びステアリルアルコールから選択される。

【0149】

水は本発明の組成物のための好ましい希釈剤である。しかしながら、本発明に係る組成物はまた、付加的材料として一種以上の溶媒を含有してもよい。一般に、本発明染料組成物中での使用に適している溶媒は、水との相溶性を有するものが選択され、毛髪及び／又は頭皮に有害ではない。ここに付加的希釈剤として使用するのに適している溶媒としては、 $C_1 \sim C_{20}$ の一価又は多価アルコール及びそれらのエーテル、グリセリン等が挙げられ、一価及び多価アルコール及びそれらのエーテルが好ましい。これらの化合物において、炭素原子を2～10含むアルコール性残基が好ましい。従って、好ましい基としては、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、*n*-ペンタノール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール、ブトキシエタノール、フェノキシエタノール、ベンジルアルコール、プロピレンカーボネート、及びそれらの混合物が挙げられる。本発明の組成物のための更に好ましい溶媒は、1,2-及び1,3-プロパンジオール1-メトキシ-2-プロパノール-1-エトキシ-2-プロパノール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコールとそのモノメチル及びモノエチルエーテル、及びジプロピレングリコールとそのモノメチル及びモノエチルエーテルである。これらのジオールの割合は、全組成の好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは1～15重量%、特に5～10重量%である。これらの $C_3 \sim C_6$ アルカンジオールやそれらのエーテルの他に、エタノール-1-プロパノールや2-プロパノール等の一価アルコール；グリセリンやヘキサントリオール等の多価アルコール；エチルカルビトール；ベンジルアルコール；ベンジルオキシエタノール；プロピレンカーボネート（4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン）；*n*-アルキルピロリドン；及び尿素もまた適しており使用できる。

20

30

【0150】

水は、本発明の組成物における、好ましい主希釈剤である。ここで定義されている主希釈剤とは、存在するその希釈剤のレベルが他の希釈剤の総計レベルよりも高いことを意味する。

40

【0151】

溶媒の含有量は、全組成中の0.01～99重量%が好ましく、より好ましくは0.05～50重量%、更に好ましくは0.1～15重量%、最も好ましくは0.2～5重量%である。

【0152】

本発明の染毛剤組成物は、常法に従って、一剤型組成物、アルカリ剤を含有する第1剤と酸化剤を含有する第2剤とを有する二剤型組成物、又はこれら二剤に加え、過硫酸塩等の粉末状酸化剤を有する三剤型組成物とすることができる。直接染料(1)は、二剤型又は三剤型組成物における上記剤の一方又は両方に組み入れられてもよい。本発明の染毛剤組成物が一剤型である場合には、染毛剤組成物は毛髪に直接適用されるが、二剤型又は三剤型は、染毛に際してこれら成分を混合した後に毛髪に適用される。

50

【0153】

典型的には、第1剤は、一般式(1)で表されるアゾ染料とアルカリ剤を水性媒体中に含有し、pHは8～12である。第2剤は、過酸化水素を弱酸性水性媒体中に含有する。第3剤は、過硫酸塩と不活性な粉体を含有し、凝集体を形成する。少量の第3剤を、第1剤と第2剤の混合物に添加する。

【0154】

本発明の染毛剤組成物の形態は限定されず、粉末状、透明液状、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、エアゾール、エアゾールフォーム状等とすることができる。毛髪に適用する段階（二剤型又は三剤型の場合は混合後）における粘度は、2,000～100,000mPa・sが好ましい。ここで、粘度は、ブルックフィールド回転粘度計（No.5スピンドル、5 rpm）を用いて20℃で測定した値である。

【0155】

本発明のアゾ染料(1)は、ヒト又は動物の染色に使用することができ、このような染色方法は、アゾ染料(1)の毛への適用、染色終了後の毛の洗浄、及び洗浄後の毛の乾燥からなる。

【実施例】

【0156】

本発明に係る式(1)で表される化合物の具体的な合成例を以下に示す。

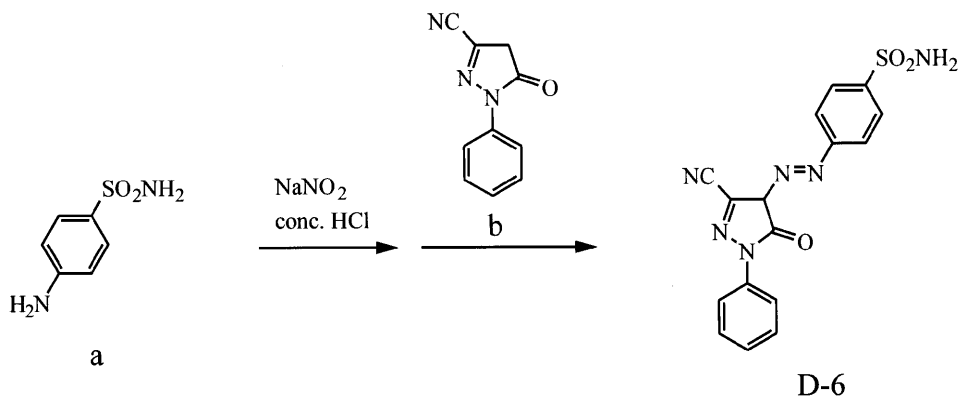
【0157】

合成例1：化合物D-6の合成

次の反応式に従い化合物D-6を合成した。

【0158】

【化16】



【0159】

スルファニルアミド（中間体 a、25.8 g；0.150mol）と濃塩酸（45.0ml；0.525mol）を150mlの水に加え、得られた混合物を氷水浴中で冷却しつつ30分攪拌した。亜硝酸ナトリウム（10.4 g；0.150mol／20ml水）を20分かけて滴下した。得られた混合物を氷水浴中で冷却しつつ1時間攪拌した。

3-シアノ-1-フェニル-5-ピラズロン（中間体 b、27.8 g；0.150mol）を200mlのメタノールに添加した。数分間攪拌した後、酢酸ナトリウム（43.1 g；0.525mol）と50mlの水をこれに加え、得られた混合物を氷水浴中で冷却しつつ20分攪拌した。この混合物に、上で調製したジアゾニウム塩溶液を1時間かけて徐々に添加した。1.5時間の冷却攪拌後、沈殿物を濾別し、水洗し、乾燥してD-6の粗生成物を55.2 g得た。

この粗生成物及びトリエチルアミン（20.9ml；0.150mol）を260mlのメタノールに添加し、得られた混合物を攪拌下で20分間還流した。短時間冷却して還流を止めた後、この熱い混合物をセライト層を通すことによって濾過し、50mlのメタノールで洗浄した。濾液を水浴中で冷却しつつ攪拌した。この攪拌混合物に希塩酸（12.8mlの濃塩酸を25mlの水で希釈したもの）を約20分かけて滴下した。1時間攪拌した後、沈殿物を濾別し、140mlのメ

タノールで洗浄した。D-6の湿ったケーキ状物を200mlのアセトニトリルに加え、得られた混合物を攪拌下で30分間還流した。攪拌下で室温まで冷却した後、沈殿物を濾別し、80mlのアセトニトリルで洗浄し、乾燥して50.6gのD-6を橙色結晶として得た(91.6%)。

【0160】

^1H NMR (DMSO- d_6 , ppm)

7.95-7.85(m, 6H), 7.53(t, 2H), 7.42(brs, 2H), 7.35(t, 1H)

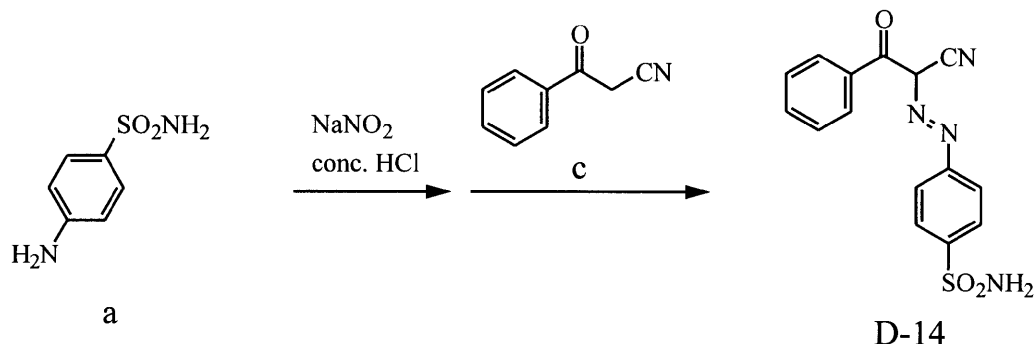
【0161】

合成例2：化合物D-14の合成

次の反応式に従い化合物D-14を合成した。

【0162】

【化17】



10

20

【0163】

スルファニルアミド(中間体a、25.8g; 0.150mol)と濃塩酸(45.0ml; 0.525mol)を150mlの水に加え、得られた混合物を氷水浴中で冷却しつつ30分攪拌した。亜硝酸ナトリウム溶液(10.4g; 0.150mol/20ml水)を20分かけて滴下した。得られた混合物を氷水浴中で冷却しつつ1時間攪拌した。

ベンゾイルアセトニトリル(中間体c、21.8g; 0.150mol)を200mlのメタノールに添加した。数分間攪拌した後、酢酸ナトリウム(43.1g; 0.525mol)と50mlの水をこれに加え、得られた混合物を氷水浴中で冷却しつつ20分攪拌した。この混合物に、上で調製したジアゾニウム塩溶液を1時間かけて徐々に添加した。1.5時間の冷却攪拌後、沈殿物を濾別し、水洗し、乾燥してD-14の粗生成物を47.7g得た。

30

この粗生成物及びトリエチルアミン(24.3ml; 0.174mol)を250mlのメタノールに添加し、得られた混合物を攪拌下で20分間、還流した。短時間冷却して還流を止めた後、この熱い混合物をセライト層を通すことによって濾過し、50mlのメタノールで洗浄した。濾液を水浴中で冷却しつつ攪拌し、この攪拌下の濾液に希塩酸(15.0mlの濃塩酸を30mlの水で希釈したもの)を約30分かけて滴下した。1時間攪拌した後、沈殿物を濾別し、100mlのメタノールと100mlの水で洗浄した。D-14の湿ったケーキ状物を150mlのアセトニトリルに加え、得られた混合物を攪拌下で30分間還流した。攪拌下で室温まで冷却した後、沈殿物を濾別し、100mlのアセトニトリルで洗浄し、乾燥して46.7gのD-14を黄色結晶として得た(94.8%)。

40

【0164】

^1H NMR (DMSO- d_6 , ppm)

12.53(brs, 1H), 7.90(dd, 2H), 7.81(d, 2H), 7.66(t, 1H), 7.56(t, 2H), 7.48(d, 2H), 7.30(brs, 2H)

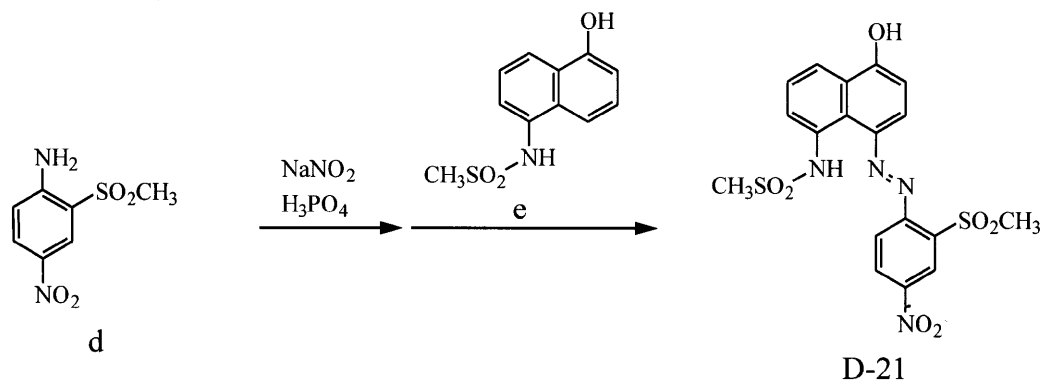
【0165】

合成例3：化合物D-21の合成

次の反応式に従い化合物D-21を合成した。

【0166】

【化 18】



10

【0167】

2-メチルスルホニル-4-ニトロアニリン（中間体 d、13.0 g；60.0mmol）を50mlのリン酸に加え、得られた混合物を氷水中で冷却しつつ激しく攪拌した。この混合物に、亜硝酸ナトリウム結晶（4.00 g；58.0mmol）を20分かけて徐々に加え、これを1時間攪拌した。

5-メチルスルホニルアミノ-1-ナフトール（中間体 e、11.9 g；50.0mmol）をメタノール（100ml）に加え、得られた混合物を氷水浴中で冷却しつつ攪拌した。次に、これに、上で調製したジアゾ溶液を何回かに分けて30分かけて徐々に添加した。反応混合物の温度を10℃に保持した。冷却しつつ1時間攪拌し、室温で更に1時間攪拌した後、この反応混合物に100mlの水を滴下した。30分攪拌後、沈殿物を濾別し、150mlの水で洗浄した。約40℃で一晩乾燥した後、D-21の粗生成物を得た（24.7 g）。

20

この粗生成物及びトリエチルアミン（16.8ml；0.120mol）を400mlのメタノールに添加し、得られた混合物を攪拌下で40分間還流した。短時間冷却して還流を止めた後、この熱い混合物をセライト層を通すことによって濾過し、100mlのメタノールで洗浄した。濾液を水浴中で冷却しつつ攪拌し、この攪拌下の濾液に希塩酸（10.4mlの濃塩酸を30mlの水で希釈したもの）を約30分かけて滴下した。30分攪拌した後、沈殿物を濾別し、100mlのメタノールで洗浄した。D-21の湿ったケーキ状物を100mlのアセトニトリルに加え、得られた混合物を攪拌下で30分間還流した。攪拌下で室温まで冷却した後、沈殿物を濾別し、50mlのアセトニトリルで洗浄し、乾燥して10.5 g のD-21を得た（45.2%）。

30

【0168】

^1H NMR (DMSO- d_6 , ppm)

12.8(brs, 1H), 8.60(d, 1H), 7.42(brs, 1H), 8.20(brd, 1H), 7.92(d, 1H), 7.83(d, 1H), 7.71(d, 1H), 7.51(t, 1H), 6.72(brd, 1H), 3.49(s, 3H), 3.20(s, 3H)

【0169】

実施例 1：染料成分の染料特性に関する実施例

表 1 及び 2 に記載の染料を、アルカリ性過酸化物を含む水ベースの組成物に溶解し、処方 A を有する組成物としてヤギ毛及びヒトの毛髪にそれぞれ適用した。

【0170】

〔処方 A〕

染料 (1)	0.2 g
ベンジルアルコール	5.0 g
ラウリル硫酸ナトリウム	0.01 g
水酸化アンモニウム（25重量%）	5.0 g
過酸化水素（50重量%）	6.0 g
水	全量を 100 g とする

pH 10.0

【0171】

損傷のない白ヤギ毛及び損傷のないヒトのブロンド毛髪に染料混合物を50℃で15分適用した。ヤギ毛又は毛髪 1 g あたり 1.5～2.0 g の処方 A の組成物を適用した。染色時間（15

40

50

～30分) が終了した後、各毛束を水洗し、シャンプー洗浄し、乾燥した。その後、毛束の色を測定した。各実施例に関して、カラーリング処理前後の毛束の L、a 及び b 値をミノルタ社製色計測器で計測し、彩度の尺度として知られる ΔE の値を、周知の次式に従って算出した(以下、全実施例において同様に適用するものとする)。

【0172】

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

結果を表1(ヤギ毛)及び表2(ヒト毛髪)に示す。

【0173】

【表1】

染料	染毛後のヤギ毛の色	L	a	b	ΔE
D-2	明るいピンク色／マゼンタ色	51	44	-10	60
D-4	濃いピンク色	48	51	-2	65
D-5	ピンク色	48	42	-2	58
D-6	明るい黄色	81	0	72	58
D-7	濃い金色	76	14	74	62
D-8	明るい黄色	84	-3	63	49
D-9	明るい黄色	83	-2	57	44
D-10	明るい金系黄色	79	3	68	54
D-14	濃い黄色	84	-11	65	52
D-15	橙色／金色	76	13	62	50
D-16	明るい黄色	82	1	66	52
D-17	明るい金色	78	7	71	57
D-18	黄色－橙色	75	18	66	56
D-19	濃い黄色	82	-4	66	52
D-21	濃いシアン色	37	-17	-18	60
D-22	シアン色	44	-4	-4	45
D-23	青色	44	9	-22	56
D-24	シアン色	56	-11	-16	44
D-25	灰青色(アッシュブルー)	38	8	-5	51
D-27	明るい青色	37	10	-26	63
D-29	明るい黄色	80	3	70	56

【0174】

10

20

30

【表 2】

染料	染毛後の毛髪の色	L	a	b	ΔE
D-2	ピンク色／赤色	39	21	8	18
D-4	ピンク色	33	31	9	28
D-5	淡いピンク色	42	21	12	17
D-6	明るい黄色	57	7	41	26
D-7	濃い金色	53	10	44	28
D-8	明るい黄色	58	6	30	18
D-9	明るい黄色	56	6	30	16
D-10	明るい金系黄色	56	6	36	22
D-14	濃い黄色	56	4	35	21
D-15	橙色／金色	54	9	36	21
D-16	明るい黄色	60	3	19	25
D-17	明るい金色	56	6	36	22
D-18	黄色－橙色	62	6	34	23
D-19	濃い黄色	64	4	26	20
D-21	濃いシアン色	35	-18	-4	33
D-22	オリーブ系褐色	36	-2	7	15
D-23	灰青色(アッシュブルー)	36	2	1	17
D-24	オリーブ系褐色	43	-6	7	16
D-25	灰青色(アッシュブルー)	34	6	9	11
D-27	青色	32	2	-4	23
D-29	明るい黄色	54	7	35	20

10

20

【0175】

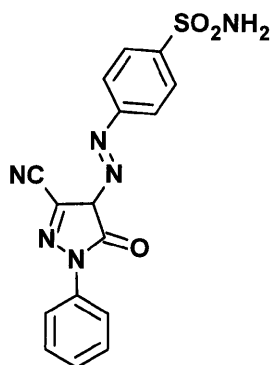
実施例 2：アニオン性染料との比較

本発明の染料の性能を、本発明の範囲外の染料の性能と比較した。すなわち、上記処方 A の組成物において以下に示す染料 D-6、A*及び B*を用い、損傷のない白ヤギ毛及び損傷のないヒトのブロンド毛髪に 50℃で 15 分適用した。結果を表 3（ヤギ毛）及び表 4（ヒト毛髪）に示す。

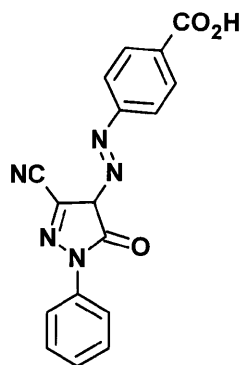
30

【0176】

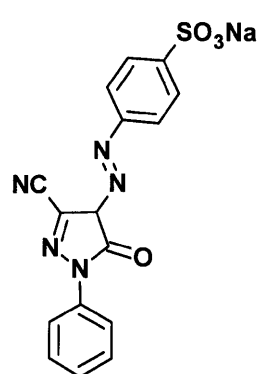
【化 19】



D-6



A*



B*

40

【0177】

【表 3】

染料	色	L	a	b	ΔE
D-6	非常に濃い黄色	81	0	72	59
A*	薄い黄色	86	-6	41	42
B*	薄い黄色	85	-5	42	43

*:比較例

【0178】

【表 4】

染料	色	L	a	b	ΔE
D-6	非常に濃い金色	57	7	41	26
A*	薄い黄色	55	7	26	13
B*	薄い黄色	55	6	26	13

*:比較例

10

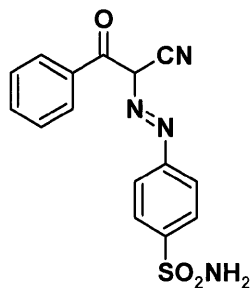
【0179】

更に、以下に示すD-14及びC*の染色性能についても、前記と同様に処方Aの組成物を用いて比較した。結果を表5（ヤギ毛）及び表6（ヒト毛髪）に示す。

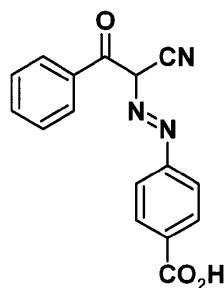
20

【0180】

【化20】



D-14



C*

30

【0181】

【表 5】

染料	色	L	a	b	ΔE
D-14	非常に濃い黄色	84	-11	65	52
C*	薄い黄色	87	-6	31	19

*:比較例

40

【0182】

【表 6】

染料	色	L	a	b	ΔE
D-14	非常に濃い金色	56	4	35	21
C*	薄い黄色	52	6	25	12

*:比較例

【0183】

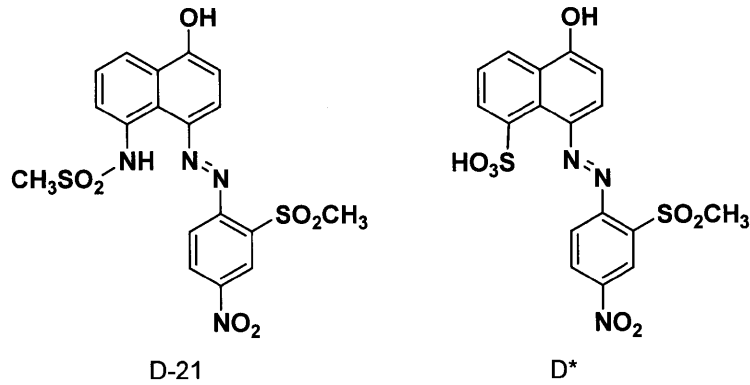
同様に、以下に示すD-21及びD*の性能についても処方Aの組成物を用いて比較した。

50

結果を表 7 (ヤギ毛) 及び表 8 (ヒト毛髪) に示す。

【0184】

【化21】



10

【0185】

【表7】

染料	色	L	a	b	ΔE
D-21	濃いシアン色	37	-17	-18	60
D*	薄いシアン色	65	-13	2	23

*:比較例

20

【0186】

【表8】

染料	色	L	a	b	ΔE
D-21	濃いシアン色	35	18	-4	33
D*	薄いブロード色	51	2	19	7

*:比較例

30

【0187】

いずれの場合においても、スルホ基又はカルボキシル基を有する染料は、これに類似の非アニオン性染料よりも毛髪に対する染色力が弱かった。 $-\text{COOH}$ 基や $-\text{SO}_3\text{H}$ 基の存在が染色性能を大幅に低下させていることは明白であり、よってこれらの基は本発明の範囲から除外される。

【0188】

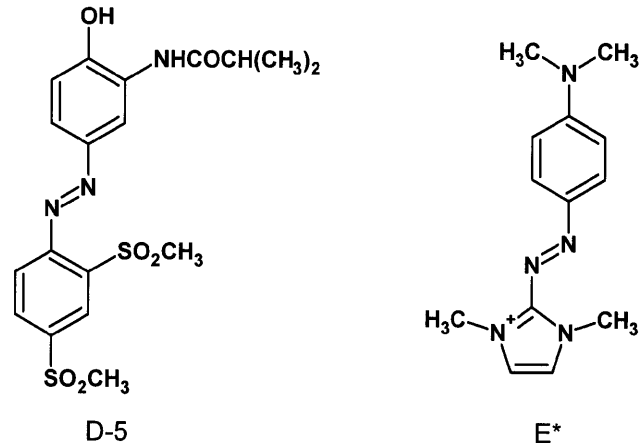
実施例 3：洗浄による褪色に関する実施例

耐洗浄退色性に関し、アゾ染料(1)の性能を評価すべく、染料D-5をカチオン性基を含むジアゾ染料D*と比較した。

40

【0189】

【化 2 2】



10

【0 1 9 0】

上述したものと同様の処方（処方 A）を用いて、損傷を受けた（パーマをかけた）白ヤギ毛に、染料を 50℃ で 15 分適用した。染色過程が終了した後、各毛束を洗浄、乾燥して、色を観察した。続いて、各毛束を洗浄による退色プロトコルに付し、シャンプー洗浄に対する耐性を測定した。

【0 1 9 1】

洗浄プロトコルは、毛 1 g あたり 0.1 g のシャンプーを適用し、30 秒かけて毛へ摺りこみ、続いてその毛束を 40℃ の水で 30 秒洗浄する各段階から成る。この工程を 20 回繰返した。その後、毛束を乾燥し、ミノルタ社製色計測器を用いて ΔE 値として色の変化を測定した。結果を表 9 に示す。

20

【0 1 9 2】

【表 9】

染料	処理	L	a	b	ΔE退色
D-5	開始前	33	55	0	
	20回洗浄後	34	57	0	3
カチオン性 直接染料E*	開始前	32	58	19	
	20回洗浄後	54	58	4	27

* : 比較例

30

【0 1 9 3】

明らかに、カチオン性基の存在により、シャンプー洗浄に対する染料成分の耐性は顕著に低下するため、これらのカチオン性置換基は本発明から除外している。

【0 1 9 4】

実施例 4 : pKa 値の測定

以下に示すアゾ染料の pKa 値を、次の方法で測定した。各染料を DMF : 水 = 1 : 1（容量比）溶液に、終濃度が 2×10^{-5} mol/l となるように溶解した。得られた溶液を塩酸（1.0 mol/l）で pH 2 に調整した後、その溶液を水酸化ナトリウム水溶液（1.0 mol/l）で滴定した。可視紫外線吸収スペクトルの変化を記録し、変曲点を回帰分析によって求めた。

40

【0 1 9 5】

染料	pKa 測定値
D-6	4.2
D-7	4.6
D-14	5.82
D-15	4.36
D-17	5.92

50

D-18	2.86
D-21	4.32
D-22	6.34
D-24	5.09
D-25	6.5
D-26	7.1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B 29/28	C 0 9 B 29/28	
C 0 9 B 29/30	C 0 9 B 29/30	
C 0 9 B 29/42	C 0 9 B 29/42	A
C 0 9 B 29/46	C 0 9 B 29/46	
C 0 9 B 29/50	C 0 9 B 29/50	

(74)代理人 100101317
弁理士 的場 ひろみ

(74)代理人 100117156
弁理士 村田 正樹

(74)代理人 100111028
弁理士 山本 博人

(72)発明者 ドミニク プラット
ドイツ国 D-64295 ダルムシュタット ホルツホッフアレー 34

(72)発明者 川岸 俊雄
神奈川県南足柄市中沼210 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AB082 AB412 AC152 AC511 AC551 AC641 AC761 AC762 AC782 AC851
AC852 AC861 BB21 BB24 BB43 BB53 CC36 DD23 DD27 EE01
EE07 EE26
4H057 AA01 AA02 BA24 DA01 DA21