

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4512089号
(P4512089)

(45) 発行日 平成22年7月28日 (2010. 7. 28)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 43/40 (2006. 01)

C O 9 B 43/40 C S P

C O 9 B 29/40 (2006. 01)

C O 9 B 29/40

C O 9 B 43/11 (2006. 01)

C O 9 B 43/11

D O 6 P 3/08 (2006. 01)

D O 6 P 3/08

D O 6 P 3/04 (2006. 01)

D O 6 P 3/04

B

請求項の数 3 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-502027 (P2006-502027)
 (86) (22) 出願日 平成16年2月16日 (2004. 2. 16)
 (65) 公表番号 特表2006-518788 (P2006-518788A)
 (43) 公表日 平成18年8月17日 (2006. 8. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/050132
 (87) 国際公開番号 W02004/076564
 (87) 国際公開日 平成16年9月10日 (2004. 9. 10)
 審査請求日 平成19年2月8日 (2007. 2. 8)
 (31) 優先権主張番号 03100445. 0
 (32) 優先日 平成15年2月25日 (2003. 2. 25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 03102284. 1
 (32) 優先日 平成15年7月24日 (2003. 7. 24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 1 4 1
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 萼 経夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

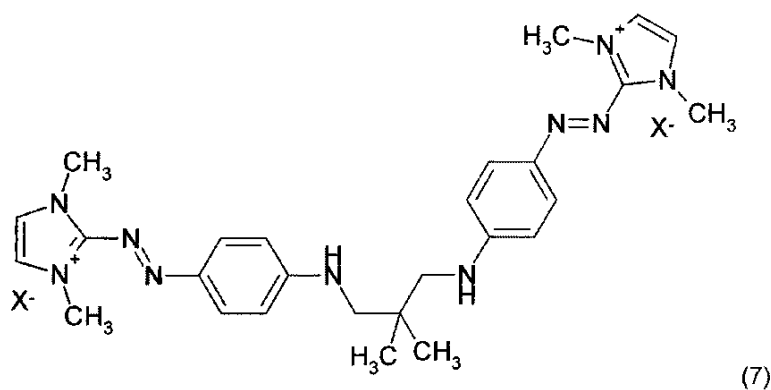
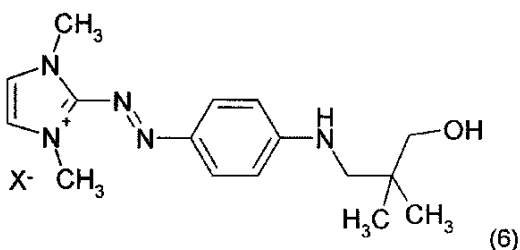
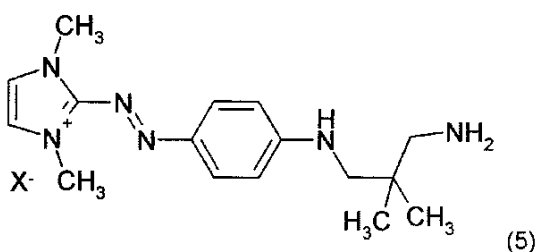
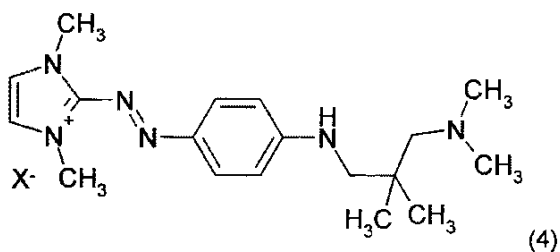
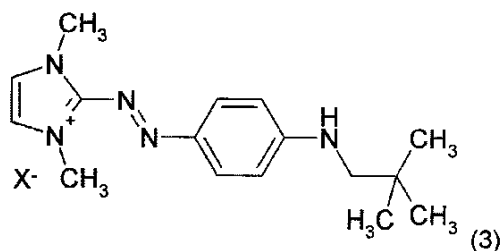
(54) 【発明の名称】 カチオン性染料、それらの製造及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (3) 、 (4) 、 (5) 、 (6) 又は (7)

【化 1】



(式中、X⁻は、アニオンを表わす。)

で表わされる化合物から選択されるカチオン性染料。

【請求項 2】

上記請求項 1 で定義された式 (3)、(4)、(5)、(6) 又は (7) で表わされる化合物から選択される少なくとも 1 つのカチオン性染料を含む組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の式 (3)、(4)、(5)、(6) 又は (7) で表わされる化合物から選択される少なくとも 1 つのカチオン性染料又は請求項 2 に記載の組成物を有機物質に接触させることからなる有機物質の染色方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、新規カチオン性染料、その組成物、それらの製造方法及びケラチン繊維、羊毛、革、絹、セルロース又はポリアミド、特にケラチン含有繊維、綿又はナイロン、好ましくは毛、より好ましくはヒトの毛髪等の有機物質の染色におけるそれらの使用に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

カチオン性染料が、有機物質、例えば、ケラチン、絹、セルロース又はセルロース誘導体、及びまた合成繊維、例えば、ポリアミドの染色に使用できることは、例えば、国際公開第 95 / 0 1 7 7 2 号パンフレット、国際公開第 95 / 1 5 1 4 4 号パンフレット、欧州特許第 7 1 4 9 5 4 号明細書及び欧州特許第 3 1 8 2 9 4 号明細書から既知である。カチオン性染料は、極めて鮮明な色を示す。欠点は、加水分解及び光に対するそれらの不十分な堅牢性、還元又は酸化条件下におけるそれらの不十分な安定性及びそれらの不十分な貯蔵安定性にある（参照：ジョン F. コルベット：『 The Chemistry of Hair - Care Products 』, J S C D 1976 年 8 月, 290 頁）。

【 特許文献 1 】 国際公開第 95 / 0 1 7 7 2 号パンフレット

【 特許文献 2 】 国際公開第 95 / 1 5 1 4 4 号パンフレット

【 特許文献 3 】 欧州特許第 7 1 4 9 5 4 号明細書

【 特許文献 4 】 欧州特許第 3 1 8 2 9 4 号明細書

【 非特許文献 1 】 ジョン F. コルベット：『 The Chemistry of Hair - Care Products 』, J S C D 1976 年 8 月, 290 頁

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 3 】

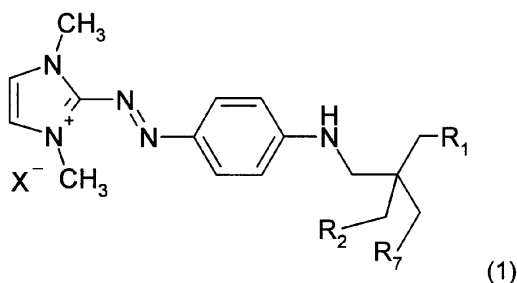
本発明の実際の技術的問題は、洗浄、光、シャンプー及び摩擦に対し良好な堅牢性を有する濃い染色を特徴とし、かつ好ましくは有機物質の染色のための、還元又は酸化染色条件下で十分な安定性を示す鮮明な染料を提供することにあった。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

それ故、式 (1)

【 化 1 】

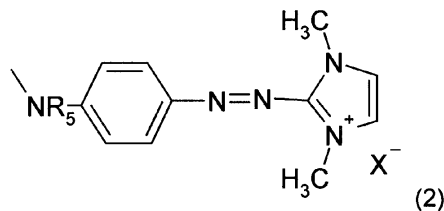


[式中、

R_1 及び R_7 は、各々互いに独立して、水素原子、ヒドロキシル基；未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、アリール基又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基；又は $-NR_3R_4$ (式中、 R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、水素原子、未置換の又は置換されたアリール基又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わす。) を表わし、

R_2 は、水素原子、ヒドロキシル基、未置換の又は置換された炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、アリール基又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基、 $-NR_3R_4$ 、又は式 (2)

【化 2】



(式中、 R_5 は、水素原子、未置換の又は置換されたアリール基又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わす。) で表わされる有機基を表わし、

X^- は、アニオンを表わす。] で表わされるカチオン性染料が発見された。

【0005】

好ましいものは、 R_1 及び R_7 が、各々互いに独立して、水素原子、未置換の炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、- (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - OH、- (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - NR_3R_4 又は - NR_3R_4 (式中、 R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、水素原子、未置換の炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わす。) を表わし、

R_2 が、水素原子、ヒドロキシル基、未置換の炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、- (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - OH、- (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - NR_3R_4 又は - NR_3R_4 、又は式 (2) で表わされる有機基を表わす、式 (1) で表わされるカチオン性染料である。

【0006】

更に、好ましいものは、 R_1 、 R_2 及び R_7 が水素原子、未置換の炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、- (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - OH又は - (炭素原子数 1 ないし 6 のアルキレン) - NR_3R_4 等の同一の置換基を表わす、式 (1) で表わされるカチオン性染料である。

【0007】

より好ましいものは、 R_1 及び R_7 が水素原子を表わす、式 (1) で表わされるカチオン性染料である。

【0008】

炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、アリール基又はベンジル基の置換基は、例えば、ヒドロキシル基、 NR_3R_4 (式中、 R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、水素原子、未置換の又は置換されたアリール基又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わす。) ; 又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 8 のアルコキシ基、シアニド及び / 又はハリドである。

【0009】

アルキル基は、例えば、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、好ましくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基であり、かつ直鎖、枝分かれ、置換又は未置換であり得、また、炭素原子数 5 以上のアルキル基の場合は、単環式又は多環式でもあり得、かつ未中断であるか又は O、S、N、NH 等のヘテロ原子で中断され得り ; 例えば、- $CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 又は - $CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 又は - $CH_2CH_2-O-CH_3$ 又は - CH_2-O-CH_3 である。

【0010】

炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、n - ペンチル基、2 - ペンチル基、3 - ペンチル基、2, 2' - ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、1, 1', 3, 3' - テトラメチルブチル基又は 2 - エチルヘキシル基である。

炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、n - ペンチル基、2 - ペン

10

20

30

40

50

チル基、3 - ペンチル基、2 , 2 ' - ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、n - ヘキシル基である。

炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、第二ブチル基又は第三ブチル基である。

【 0 0 1 1 】

炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基は、O - 炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、好ましくは O - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基である。

【 0 0 1 2 】

アリール基は、例えば、未置換の又は置換されたフェニル基、ベンジル基、トリル基である。

10

ハリドは、例えば、フルオリド、クロリド、ブロミド又はヨージド、特にクロリド及びフルオリドである。

【 0 0 1 3 】

‘ ‘ アニオン ’ ’ は、例えば、有機又は無機アニオン、例えばハリド、好ましくはクロリド及びフルオリド、スルフェート、硫酸水素塩、ホスフェート、四フッ化ホウ素酸塩、カルボネート、重炭酸塩、オキサレート又は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキルスルフェート、特にメチルスルフェート又はエチルスルフェートを表わし；アニオンはまた、ラクテート、ホルメート、アセテート、プロピオネート、又は、錯アニオン、例えば、塩化亜鉛複塩も表わす。

【 0 0 1 4 】

20

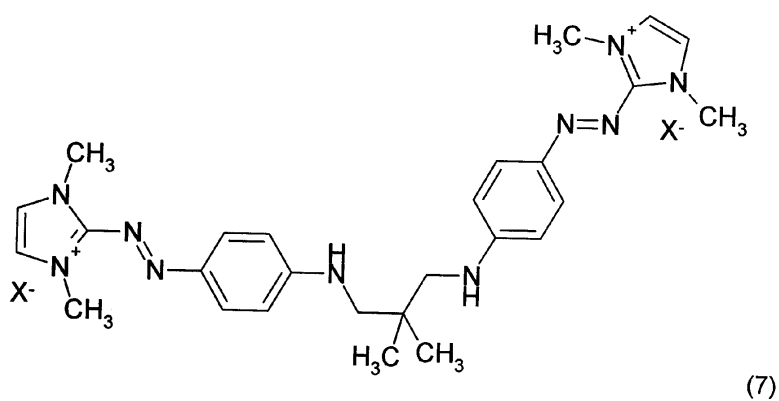
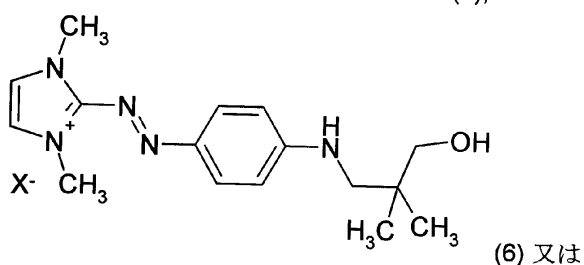
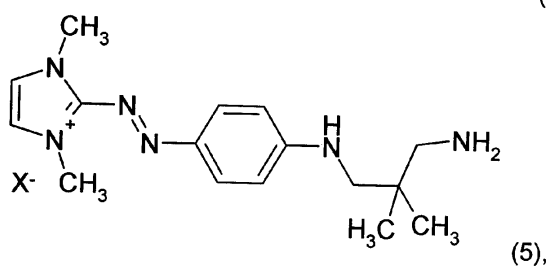
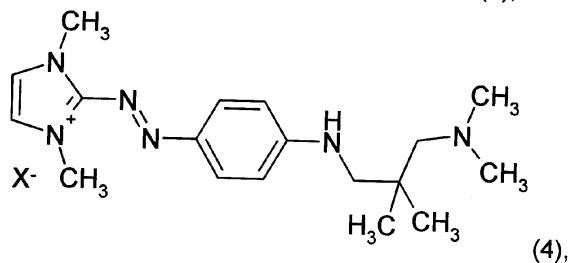
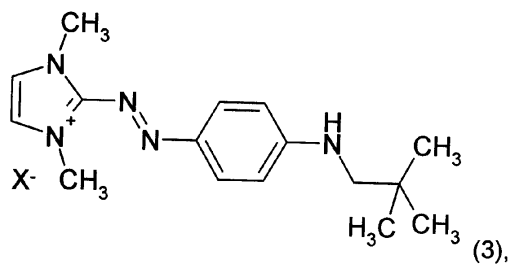
アニオンは、特にハリド、好ましくはクロリド又はフルオリド、スルフェート、硫酸水素塩、メチルスルフェート、ホスフェート、ホルメート、アセテート又はラクテートである。

アニオンは、より特にはクロリド、メチルスルフェート、ホルメート又はアセテートである。

【 0 0 1 5 】

最も好ましいものは、式 (3)、(4)、(5)、(6) 又は (7)

【化 3】



(式中、 X^- は、アニオンを表わす。)で表わされる、カチオン性染料である。

【0016】

本発明はまた、式(3)、(4)、(5)、(6)又は(7)で表わされる染料の製造方法であって、該方法は、T. デリゲオルギエ他による『Dyes and Pigments』, 第31巻(3), 219ないし224頁, 1996年に記載されるような既知の方法に従って得られる式(8)

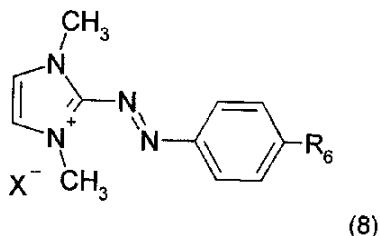
10

20

30

40

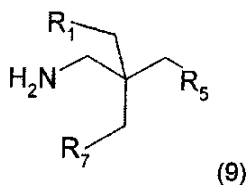
【化 4】



(式中、 R_6 は炭素原子数1ないし6のアルコキシ基又はハリドを表わし、好ましいハリドはクロリド又はフルオリドであり、 X^- はアニオンを表わす。)で表わされる化合物と式(9)

10

【化 5】



[式中、 R_1 、 R_5 及び R_7 は、各々互いに独立して、水素原子、ヒドロキシル基；未置換の又は置換された炭素原子数1ないし6のアルキル基、アリール基又は炭素原子数1ないし6のアルコキシ基；又は $-NR_3R_4$ (式中、 R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基、未置換の又は置換されたアリール基を表わし、好ましくは R_3 及び R_4 は、各々互いに独立して、水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基を表わす。)を表わし、

20

好ましくは、 R_1 は水素原子を表わす。]で表わされるアミンを反応させることからなる方法に関する。

【0017】

反応は、一般に、式(8)で表わされる化合物と式(9)で表わされるアミンを接触させることによって；例えば、出発化合物と一緒に混合することによって又は1方が出発化合物を他方のものに滴下添加することによって開始される。

30

【0018】

慣用的に、出発化合物の混合中、温度は290ないし300 Kの範囲内である。

【0019】

式(8)で表わされる化合物と式(9)で表わされるアミンのモル比は、一般に、5：1ないし1：5の範囲内、特に3：1ないし1：3の範囲内、より特には2：1ないし1：1の範囲内において選択される。

【0020】

反応の継続時間は、一般に、出発化合物の反応性、選択される反応温度及び所望の転化に依存する。選択される反応の継続時間は、通常、1時間ないし3日間の範囲内である。

【0021】

40

式(8)で表わされる化合物と式(9)で表わされるアミンの反応のための反応温度は、293ないし363 Kの範囲内、特に323ないし355 Kの範囲内、より特には333ないし355 Kの範囲内において選択することが望ましい。

【0022】

選択される反応圧力は、一般に、70 kPaないし10 MPa、特に90 kPaないし5 MPaの範囲内であり、より特には大気圧である。

【0023】

式(8)で表わされる化合物と式(9)で表わされるアミンの反応は、触媒の存在下において行うことが望まれ得る。

【0024】

50

式(8)で表わされる化合物と触媒のモル比は、一般に、10:1ないし1:5の範囲内、特に10:1ないし1:1の範囲内において選択される。

【0025】

適当な触媒は、例えば、アルカリ金属炭素原子数1ないし6のアルキルオキシド、例えばナトリウム-、カリウム又はリチウム炭素原子数1ないし6のアルキルオキシド、好ましくはナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド又はリチウムメトキシド、又はナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド又はリチウムエトキシド；又は第三アミン、例えば、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリオクチルアミン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、キヌクリジン、N-メチルピペリジン等；又はアルカリ金属アセテート、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム又は酢酸リチウム等である。

10

好ましいものは、酢酸カリウム、ナトリウムメトキシド、ピリジン及び1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタンである。

【0026】

得られた反応混合物を、その後、293ないし363Kの範囲内、特に323ないし355Kの範囲内、より特には333ないし355Kの範囲内から選択された温度において攪拌することを推奨する。その後の攪拌のために選択される継続時間は、一般に、1時間ないし24時間である。

【0027】

更に、該反応は、溶媒あり又はなしで行われ得るが、好ましくは溶媒中で行われる。好ましいものは、有機溶媒又は溶媒混合物である。

20

【0028】

本発明に関して、溶媒は、有機溶媒及び水、又は有機溶媒の混合物、又は有機溶媒の混合物と水である。有機溶媒は、例えば、アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール又はグリコール、特にイソプロパノール、又はニトリル、例えばアセトニトリル又はプロピオニトリル、又はアミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド又はN-メチルピリジン、又はスルホキシド、例えばジメチルスルホキシド等のプロトン性又は非プロトン性の極性有機溶媒、又はそれらの混合物である。

【0029】

30

式(8)で表わされる化合物と溶媒の質量比は、一般に、20ないし90質量%の範囲内、特に30ないし60質量%の範囲内である。

【0030】

生成された生成物は、都合良く処理及び単離され得り、そして所望により精製され得る。

【0031】

慣用的に、該処理は、反応混合物の温度を、280ないし300Kの範囲内、特に290ないし300Kの範囲内に低下させることによって行われる。

有利には、該温度は、数時間かけて、ゆっくりと低下させられ得る。

【0032】

40

一般に、反応生成物は、通常、濾過され、そしてその後、水又は塩溶液で洗浄され、そしてその後、乾燥される。

濾過は、通常、標準的な濾過装置、例えば、ブフナー漏斗、フィルタープレス、加圧吸引フィルターで、好ましくは真空中で行われる。

【0033】

乾燥のための温度は、適用される圧力に依存する。乾燥は、通常、50-200ミリバールにおいて真空中で行われる。

乾燥は、通常、313ないし363K、特に323ないし353K、より特には328ないし348Kの範囲内の温度において行われる。

【0034】

50

単離した後、再結晶化によって精製することが、生成物のために都合が良いということが証明されている。

【 0 0 3 5 】

有機溶媒及び溶媒混合物が再結晶化のために適当である。好ましいものは、アルコール、例えばメタノール、エタノール、2 - プロパノール又はブタノール、特に2 - プロパノールである。

【 0 0 3 6 】

本発明に従う染料は、有機物質、例えば、ケラチン、羊毛、革、絹、セルロース又はポリアミド、特にケラチン含有繊維、綿又はナイロン、好ましくはヒトの毛を染色するために適当である。

10

【 0 0 3 7 】

特に好ましいものは、毛の着色のための着色組成物である。このような組成物のために適当な更なる添加剤は、毛の着色において慣用的な添加剤、例えば、更なる染料、界面活性剤、溶媒、香油、ポリマー状補助剤、増粘剤及び光安定剤を含む。

【 0 0 3 8 】

本発明に従って使用される染料混合物の色の多様性及び着色堅牢性は、毛の着色組成物の分野において使用される他の染料と組合せることによって増加し得る。それらは、酸化染料及び直接染料とも非常に容易に組合せられ得り、後者のものは、アニオン性又はカチオン性又は非電荷のものでもあり得る。

【 0 0 3 9 】

20

全ての着色組成物において、多数の異なる着色剤と一緒に使用することもできる；同様に、顕色剤及びカップリング化合物の群からの多数の異なる酸化染料先駆物質、例えば、独国特許出願第19717224.5号明細書に記載されたような、例えば、第一級アミノ基又は第二級アミノ基を有する芳香族化合物、窒素原子含有複素環、芳香族ヒドロキシ化合物又はアミノ酸と一緒に使用することもできる。

【 0 0 4 0 】

本発明に従った染料混合物は、黄色から青色の範囲内の色合いを生じさせ、かつ堅牢性が顕著である。光に対する良好な堅牢性及び洗浄性に対する堅牢性及び既に暗い色に着色された毛の色を明かに変え得るそれらの性質も注目される。

【 0 0 4 1 】

30

更なる態様において、色合いの更なる変性のために、本発明に従った着色組成物はまた、本発明に従った染料混合物に加えて、例えば、ニトロアニリン、ニトロフェニレンジアミン、ニトロアミノフェノール、アントラキノン、インドフェノール、フェナジン、フェノチアジン及びメチンの群からの慣用の直接染料を含む。

【 0 0 4 2 】

カチオン化ニトロアニリン及びアントラキノン染料、例えば、以下の特許明細書；米国特許第5298029号明細書、米国特許第5360930号明細書、米国特許第5169403号明細書、米国特許第5256823号明細書、米国特許第5135543号明細書、欧州特許出願公開第818193号明細書、米国特許第5486629号明細書及び欧州特許出願公開第758547号明細書に記載されたものもまた、本発明に従った染料混合物との組合せのために非常に適当である。

40

【 0 0 4 3 】

例えば、英国特許出願公開第2319776号明細書に記載のカチオン性アゾ染料等のカチオン性直接染料、並びに、独国特許出願公開第29912327号明細書に記載されたオキサジン染料及びそこで言及された他の直接染料とのそれらの混合物もまた、同様に、組合せのために適当である。

【 0 0 4 4 】

例えば、国際公開第95/01772号パンフレット、国際公開第95/15144号パンフレット、欧州特許第714954号明細書及び欧州特許第318294号明細書に記載のカチオン性直接染料もまた、組合せのために適当である。

50

【 0 0 4 5 】

更に、本発明に従った着色組成物はまた、例えば、ヘンナレッド、ヘンナニュートラル、ヘンナブラック、カモミール花、ビャクダン、紅茶、セイヨウクロウメモドキ樹皮、セージ、カンペチェの木 (campeche wood)、アカネの根、カテキュー、セードル (sedre) 及びアルカンナの根のような自然に存在する染料を含み得る。このような着色方法は、例えば、欧州特許出願公開第 4 0 4 8 6 8 号明細書に記載されている。

【 0 0 4 6 】

更なる慣用の染料成分に関して、文献として、特に、“Dermatology”シリーズ、Ch. クルナン、H. マイバッハ編、Verlag Marcel Dekker 社、ニューヨーク、バーゼル、1986年、第7巻、Ch. ツバイクのthe Science of Hair Care、第7章、248~250頁（直接染料）及び第8章、264~267頁（酸化染料）、及びBundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheimからディスクとして入手することができる“Europaisches Inventar der Kosmetikrohstoffe”（欧州委員会が1996年に公表）を挙げる。

【 0 0 4 7 】

酸化染料先駆物質が存在するならば、酸化染料先駆物質又は染料は、各々、単一化合物である必要がなく、むしろ、本発明に従った着色組成物は、このような成分が着色結果に不都合な影響を及ぼさない又は他の理由、例えば、毒性のため除く必要がないという条件で、個々の染料の製造方法に依存して、より少量の更なる成分を更に含まみ得る。

【 0 0 4 8 】

本発明に従った染料混合物はまた、毛の着色において使用される他の染料及び/又は補助剤との、例えば以下のものとの組合せにおいて容易に使用され得る。

- ・ 欧州特許出願公開第 8 1 0 8 5 1 号明細書に記載されたような、明るい着色を達成するための酸化剤、
- ・ 独国特許出願公開第 1 9 7 1 3 6 9 8 号明細書又は国際公開第 9 9 / 4 0 8 9 5 号パンフレットに記載されたような、パーマネントウェーブ固定溶液の形態の酸化剤、
- ・ 欧州特許出願公開第 8 5 0 6 3 6 号明細書、欧州特許出願公開第 8 5 0 6 3 7 号明細書、欧州特許出願公開第 8 5 0 6 3 8 号明細書及び欧州特許出願公開第 8 5 2 1 3 5 号明細書に記載されたような、酸化染色組成物、
- ・ 国際公開第 9 9 / 1 7 7 3 0 号パンフレット及び国際公開第 9 9 / 3 6 0 3 4 号パンフレットに記載されたような、酸化還元酵素の存在下における酸化染料、
- ・ 国際公開第 9 9 / 2 0 2 3 4 号パンフレットに記載されたような、自動酸化性酸化染料、又は
- ・ 国際公開第 9 9 / 2 0 2 3 5 号パンフレットに記載されたような、ニトロベンゼン誘導体。

【 0 0 4 9 】

本発明に従った着色組成物は、45 未満の生理学的に許容可能な温度においてさえも濃い着色を生じる。従って、それらは、特にヒトの毛の着色のために適当である。ヒトの毛に使用する場合、着色組成物は通常、化粧品用水性キャリアーに組込まれ得る。適当な化粧品用水性キャリアーは、例えば、クリーム、エマルジョン、ゲル及びまた、ケラチン含有繊維における使用に適当な界面活性剤含有フォーミング溶液、例えば、シャンプー又は他の製品を含む。このような使用形態は、Research Disclosure 4 2 4 4 8 (1999年8月)に詳細に記載されている。必要ならば、例えば、米国特許第 3, 3 6 9, 9 7 0 号明細書に記載されているように、着色組成物を無水キャリアーに組込むことも可能である。本発明に従った着色組成物はまた、欧州特許出願公開第 3, 8 2 9, 8 7 0 号明細書に記載されている、着色くし又は着色ブラシを使用する着色方法に非常に適当である。

【 0 0 5 0 】

本発明に従った着色組成物は、更に、このような製造において既知のいかなる有効成分、添加剤又は補助剤も含み得る。着色組成物は、多くの場合において、少なくとも1つの界面活性剤を含み、その場合、原則的にアニオン性及びまた、双性イオン性、両性イオン性及び非イオン性界面活性剤が適当である。しかしながら、多くの場合において、アニオン性及び非イオン性界面活性剤からの界面活性剤を選択することが有利であることが証明されている。

【 0 0 5 1 】

本発明に従った配合物に使用される適当なアニオン性界面活性剤は、人体における使用に適当ないかなるアニオン性界面活性物質も含む。このような物質は、水溶性を付与するアニオン基、例えば、カルボキシレート基、スルフェート基、スルホネート基又はホスフェート基及び約10ないし22個の炭素原子を有する親油性アルキル基を特徴とする。加えて、グリコール基又はポリグリコールエーテル基、エステル基、エーテル基及びアミド基及びまたヒドロキシ基が分子中に存在し得る。それぞれナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、又はアルカノール基中に2又は3個の炭素原子を有するモノ、ジ又はトリアルカノールアンモニウム塩の形態の適当なアニオン性界面活性剤の例は以下のものである：

- 10ないし22個の炭素原子を有する直鎖状脂肪酸（石鹸）、
- 式 $R - O - (CH_2 - CH_2 - O)_x - CH_2 - COOH$ （式中、Rは、10ないし22個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基を表わし、 $x = 0$ 又は1ないし16である。）で表わされるエーテルカルボン酸、
- アシル基中に10ないし18個の炭素原子を有するアシルサルコシド、
- アシル基中に10ないし18個の炭素原子を有するアシルタウリド、
- アシル基中に10ないし18個の炭素原子を有するアシルイソチオネート、
- アルキル基中に8ないし18個の炭素原子を有するスルホコハク酸モノ-及びジ-アルキルエステル、及びアルキル基中に8ないし18個の炭素原子を有し、1ないし6個のオキシエチル基を有するスルホコハク酸モノアルキルポリオキシエチルエステル、
- 12ないし18個の炭素原子を有する直鎖状アルカンスルホネート、
- 12ないし18個の炭素原子を有する直鎖状 - オレフィンスルホネート、
- 12ないし18個の炭素原子を有する脂肪酸の - スルホ脂肪酸メチルエステル、
- 式 $R' - O (CH_2 - CH_2 - O)_x - SO_3H$ （式中、 R' は、好ましくは、10ないし18個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基を表わし、 $x' = 0$ 又は1ないし12である。）で表わされるアルキルスルフェート及びアルキルポリグリコールエーテルスルフェート、
- 独国特許出願公開第3,725,030号明細書に記載の界面活性ヒドロキシスルホネートの混合物、
- 独国特許出願公開第3,723,354号明細書に記載の硫酸化ヒドロキシアルキルポリエチレン及び/又はヒドロキシアルキレンプロピレングリコールエーテル
- 独国特許出願公開第3,926,344号明細書に記載の、12ないし24個の炭素原子及び1ないし6個の二重結合を有する不飽和脂肪酸のスルホネート、
- 酒石酸及びクエン酸とエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド約2ないし15分子と8ないし22個の炭素原子を有する脂肪アルコールとの付加生成物であるアルコールのエステル。

【 0 0 5 2 】

好ましいアニオン性界面活性剤は、アルキル基中に10ないし18個の炭素原子を有し、かつ分子中に12個までのグリコールエーテル基を有するアルキルスルフェート、アルキルポリグリコールエーテルスルフェート及びエーテルカルボン酸、及びまた、特に、飽和及び特に不飽和の炭素原子数8ないし22のカルボン酸、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸及びパルミチン酸の塩である。

【 0 0 5 3 】

用語‘‘双性イオン性界面活性剤’’は、分子中に少なくとも1つの四級アンモニウム基及び少なくとも1つの $-COO^{(-)}$ 又は $-SO_3^{(-)}$ 基を有する界面活性化合物を表わす。特に適当な双性イオン性界面活性剤は、いわゆるベタイン、例えば、いずれもアルキル基又はアシル基中に各々8ないし18個の炭素原子を有するN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えば、ココアルキルジメチルアンモニウムグリシネート、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えば、ココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシネート及び2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリン、及びまたココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシネートである。好ましい双性イオン性界面活性剤は、CTFA名ココアミドプロピルベタインとして知られる脂肪酸アミド誘導体である。

10

【0054】

両性界面活性剤は、炭素原子数8ないし18のアルキル基又はアシル基に加えて、少なくとも1種の遊離アミノ基及び少なくとも1種の $-COOH$ 又は $-SO_3H$ 基を分子中に有し、内部塩を形成することができる界面活性化合物を意味するとして理解される。適当な両性界面活性剤の例は、いずれもアルキル基中に約8ないし18個の炭素原子を有するN-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピン酸及びアルキルアミノ酢酸を含む。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオネート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオネート及び炭素原子数12ないし18のアシルサルコシンである。

20

【0055】

非イオン性界面活性剤は、親水性基として、例えばポリオール基、ポリアルキレングリコールエーテル基又はポリオール基とポリグリコールエーテル基との組み合わせを含む。

【0056】

このような化合物は、例えば、以下のものである：

- エチレンオキシド2ないし30モル及び/又はプロピレンオキシド0ないし5モルと、8ないし22個の炭素原子を有する直鎖状脂肪アルコール、12ないし22個の炭素原子を有する脂肪酸及びアルキル基中に8ないし15個の炭素原子を有するアルキルフェノールとの付加生成物、
- エチレンオキシド1ないし30モルとグリセロールとの付加生成物の炭素原子数12ないし22の脂肪酸モノ及びジエステル、
- 炭素原子数8ないし22のアルキルモノ及びオリゴグリコシド及びそれらのエトキシ化類似体、
- エチレンオキシド5ないし60モルとヒマシ油及び水素化ヒマシ油との付加生成物、
- エチレンオキシドとソルビタン脂肪酸エステルとの付加生成物、
- エチレンオキシドと脂肪酸アルカノールアミドとの付加生成物。

30

【0057】

界面活性剤として使用されるアルキル基含有化合物は単一の物質であり得るが、このような物質の製造には、出発物質として、植物又は動物起源の天然原料の使用が一般的に好ましく、その結果、得られる物質混合物は、使用される特定の出発物質に従った異なるアルキル鎖長を有する。

40

【0058】

エチレン及び/又はプロピレンオキシドと脂肪アルコールとの付加生成物又はこのような付加生成物の誘導体である界面活性剤は、‘‘正規の’’同族体分布又は制限された同族体分布を有する生成物であり得る。‘‘正規の’’同族体分布とは、アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを触媒として使用する脂肪アルコールとアルキレンオキシドとの反応で得られる同族体の混合物を意味するとして理解される。他方、制限された同族体分布は、例えば、ヒドロタルサイト、エーテルカルボン酸のアル

50

カリ金属塩、アルカリ金属の酸化物、水酸化物又はアルコラートを触媒として使用した場合に得られる。制限された同族体分布を有する生成物の使用が好まれ得る。

【 0 0 5 9 】

更なる有効成分、補助剤及び添加剤の例は以下ものである：

- 非イオン性ポリマー、例えば、ビニルピロリドン／ビニルアクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドン及びビニルピロリドン／ビニルアセテートコポリマー及びポリシロキサン

- 双性イオン性及び両親媒性ポリマー、例えば、アクリルアミドプロピル - トリメチルアンモニウムクロリド／アクリレートコポリマー及びオクチルアクリルアミド／メチルメタクリレート／第3ブチルアミノエチルメタクリレート／2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマー、

10

- アニオン性ポリマー、例えば、ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸、ビニルアセテート／クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン／ビニルアクリレートコポリマー、ビニルアセテート／ブチルマレエート／イソボルニルアクリレートコポリマー、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸コポリマー及びアクリル酸／エチルアクリレート／N - 第3ブチルアクリルアミドターポリマー、

- 増粘剤、例えば、寒天、グアーガム、アルギネート、キサンタンガム、アラビアゴム、カラヤゴム、ローカストビーン粉、アマニゴム、デキストラン、セルロース誘導体、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロース、デンプン断片及び誘導体、例えば、アミロース、アミロペクチン及びデキストリン、クレー、例えば、ベントナイト又は完全合成ヒドロコロイド、例えば、ポリビニルアルコール、

20

- 構造化剤、例えば、グルコース及びマレイン酸、

- 毛髪コンディショニング化合物、例えば、リン脂質、例えば、大豆レシチン、卵レシチン及びセファリン、シリコーンオイル、及びまたコンディショニング化合物、例えば、独国特許出願公開第19729080号明細書、欧州特許出願公開第834,303号明細書又は欧州特許出願公開第312,343号明細書に記載されているもの、

- タンパク質水解物、特にエラスチン、コラーゲン、ケラチン、乳タンパク質、大豆タンパク質及び小麦タンパク質水解物、脂肪酸とのそれらの縮合生成物並びに四級化タンパク質水解物、

30

- 香油、ジメチルイソソルビトール及びシクロデキストリン、

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

- ふけ止め有効成分、例えば、ピロクトン、オラミン及びジンクオマジン (z i n c O m a d i n e) 、

- pHを調節するためのさらなる物質、

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

- コレステロール、

- 例えば、欧州特許出願公開第819,422号明細書に記載されたような光安定剤及びUV吸収剤、

40

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

- 脂肪及びワックス、例えば、鯨ワックス、蜜ワックス、モンタンワックス、パラフィン、脂肪アルコール及び脂肪酸エステル、

- 脂肪酸アルカノールアミド、

- 150ないし50,000の分子量を有するポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、例えば、欧州特許出願公開第801,942号明細書に記載されているもの、

- 錯化剤、例えば、EDTA、NTA及びホスホン酸、

50

- 膨潤及び浸透物質、例えば、欧州特許出願公開第 9 6 2 , 2 1 9 号明細書で広く挙げられているポリオール及びポリオールエーテル、例えば、グリセロール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチルグリコール、ベンジルアルコール、炭酸塩、炭酸水素塩、グアニジン、ウレア、及びまた、第一級、第二級及び第三級ホスフェート、イミダゾール、タンニン、ピロール、
- 不透明化剤、例えば、ラテックス、
- 真珠光沢剤、例えば、エチレングリコールモノ及びジステアレート、
- 推進剤、例えば、プロパン - ブタン混合物、 N_2O 、ジメチルエーテル、 CO_2 及び空気、及びまた、
- 抗酸化剤、例えば、イソアスコルビン酸、アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸及びチオ乳酸。

10

【 0 0 6 0 】

水性キャリアーの成分は、この目的において慣用の量で、本発明に従った着色組成物の製造において使用される；例えば、乳化剤は、総着色組成物の 0 . 5 ないし 3 0 質量%の濃度で使用され、増粘剤は総着色組成物の 0 . 1 ないし 2 5 質量%の濃度で使用される。

【 0 0 6 1 】

ケラチン含有繊維を着色するために、特にヒトの毛を着色するために、着色組成物は、通常、化粧品用水性キャリアーの形態において 5 0 ないし 1 0 0 g の量で毛に適用し、約 3 0 分間、毛を放置し、そしてその後、市販で入手可能なヘアシャンプーですすぎ洗いされるか又は洗い流される。

20

【 0 0 6 2 】

本発明に従って使用される着色組成物及び所望により使用される酸化染料先駆物質は、それらが適用される順序は重要ではないため、同時に又は連続してケラチン含有繊維に適用され得る。

【 0 0 6 3 】

本発明に従って使用される着色組成物及び所望により使用される酸化染料先駆物質は、液状ないしペースト状の配合物（水性又は非水性）又は乾燥粉末の形態で、別々に又は一緒に貯蔵され得る。成分が液状配合物中に一緒に貯蔵される場合、成分同士の反応を減らすため、配合物は実質的に無水であるべきである。それらが別々に貯蔵される場合、反応成分は、使用直前に互いに密に混合させる。乾燥貯蔵の場合、通常、使用前に一定量の熱水（5 0 ないし 8 0 ）を添加し、均一な混合物を製造する。

30

【 0 0 6 4 】

以下の実施例は、本発明をそれに限定することなく本発明を説明する。特に指示がない限り、部及び%は質量に関する。指示された染料の量は、着色される物質に関する。

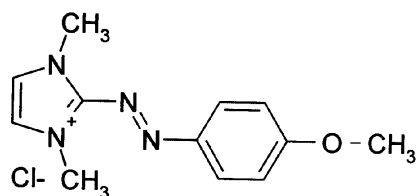
【 実施例 】

【 0 0 6 5 】

実施例 1 :

8 6 質量%の以下の式（ 1 0 ）

【 化 6 】



(10)

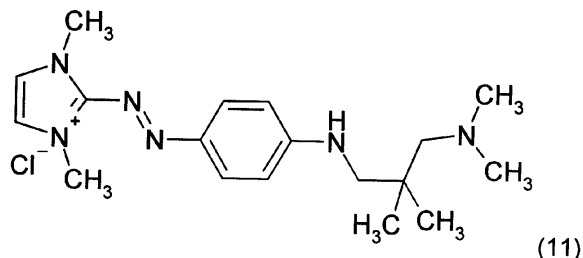
40

で表わされる化合物 2 6 g を、2 9 3 K において窒素下で攪拌しながら、ジメチルホルムアミド 4 5 g 中 N , N - 2 , 2 - テトラメチル - 1 , 3 - プロパンジアミン 2 6 g の溶液へ添加し、それによって、粘性混合物を得た。その後、温度を 3 5 5 K まで上げ、この温度において 3 時間攪拌した。その後、式（ 1 0 ）で表わされる化合物 2 5 g を反応混合物

50

に添加し、そして、反応混合物を、窒素雰囲気下において、この温度で25時間攪拌した。その後、ジメチルホルムアミド170gを定速度で1.5時間で添加し、その間、温度を333Kに調節した。4時間の更なる攪拌の間、温度を295Kまで下げた。その後、反応塊を濾過した。濾過残渣をジメチルホルムアミド45mLで洗浄し、その後、水300mLと混合した。混合物を343Kにおいて3時間攪拌した。その後、温度を295Kまで下げ、混合物を濾過した。その後、濾過残渣を3%ナトリウム塩溶液100mLで洗浄し、濾過し、真空中で乾燥させ、以下の式(11)

【化7】



10

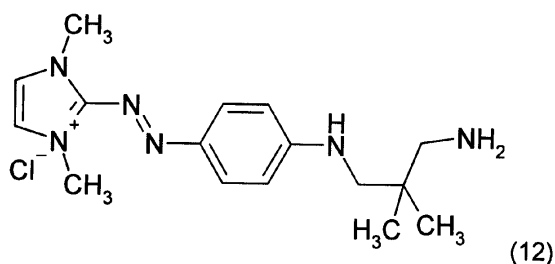
で表わされる生成物68gを得た。

【0066】

実施例2：

2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン24gを、窒素雰囲気下で293Kにおいて、攪拌しながら、イソプロパノール100g及び85質量%の実施例1で示した式(10)で表わされる化合物62gに添加した。その後、温度を333Kまで上げ、反応混合物の粘度を減少させた。反応混合物をこの温度において28時間攪拌した。その後、反応塊を4時間攪拌し、その間に、温度を295Kまで下げた。反応塊を濾過し、濾過残渣をイソプロパノール45mLで洗浄し、再度濾過した。その後、水300mLを湿潤濾過残渣に添加し、混合物を353Kにおいて3時間攪拌した。その後、温度を295Kまで下げ、混合物を濾過した。その後、濾過残渣を水100mLで洗浄し、濾過し、真空中で乾燥させ、以下の式(12)

【化8】



30

で表わされる生成物57.6gを得た。

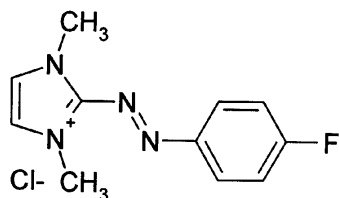
【0067】

実施例3：

2,2-ジメチル-1,3-プロパノールアミン21.4gを、窒素雰囲気下で293Kにおいて、攪拌しながら、イソプロパノール100g、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン4g及び85質量%の以下の式(18)

40

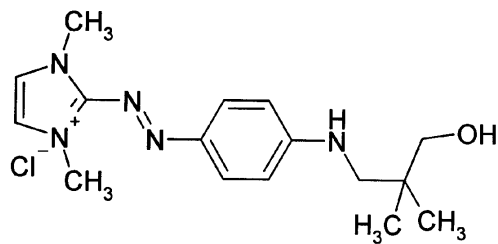
【化 9】



(18)

で表わされる化合物 5.2 g に添加した。その後、温度を 333 K まで上げ、反応混合物の粘度を減少させた。反応混合物をこの温度において 5 時間攪拌した。その後、反応塊を 4 時間攪拌し、その間に、温度を 295 K まで下げた。反応塊を濾過し、濾過残渣をイソプロパノール 45 mL で洗浄し、再度濾過した。その後、水 300 mL を湿潤濾過残渣に添加し、混合物を 353 K において 3 時間攪拌した。その後、温度を 295 K まで下げ、混合物を濾過した。その後、濾過残渣を水 100 mL で洗浄し、濾過し、真空中で乾燥させ、以下の式 (13)

【化 10】



(13)

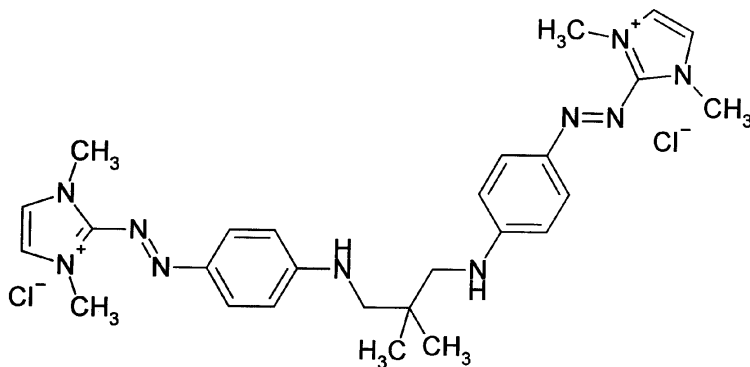
で表わされる生成物 4.6 g を得た。

【0068】

実施例 4：

ナトリウムメトキシド 1 g を、窒素雰囲気下で 293 K において、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン 10.2 g、イソプロパノール 100 g 及び 85 質量%の実施例 1 で示した式 (10) で表わされる化合物 6.2 g の攪拌混合物に添加した。その後、温度を 333 K まで上げた。反応混合物を、窒素雰囲気下で、この温度において 28 時間攪拌した。その後、反応塊を 4 時間攪拌し、その間に、温度を 295 K まで下げた。反応塊を濾過し、濾過残渣をイソプロパノール 45 mL で洗浄し、再度濾過した。その後、水 300 mL を湿潤濾過残渣に添加し、混合物を 353 K において 3 時間攪拌した。その後、温度を 295 K まで下げ、混合物を濾過した。その後、濾過残渣を水 100 mL で洗浄し、濾過し、真空中で乾燥させ、以下の式 (14)

【化 11】



(14)

で表わされる生成物 37.6 g を得た。

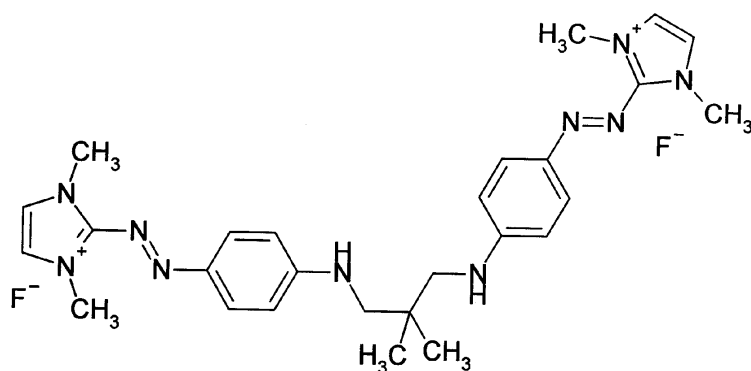
【0069】

実施例 5 :

トリエチルアミン 16 g を、窒素雰囲気下で、攪拌しながら、293 Kにおいて、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン 10.2 g、メタノール 100 g 及び実施例 3 で示した式 (13) で表わされる化合物 55 g の混合物に添加し、それによって、粘性混合物を得た。その後、温度を 335 K まで上げ、反応混合物の粘度を減少させた。反応混合物を、窒素雰囲気下で、この温度において 10 時間攪拌した。その後、反応塊を 4 時間攪拌し、その間に、温度を 295 K まで下げた。反応塊を濾過し、濾過残渣をメタノール 45 mL で洗浄し、再度濾過した。その後、水 300 mL を湿潤濾過残渣に添加し、混合物を 353 K において 3 時間攪拌した。その後、温度を 295 K まで下げ、混合物を濾過した。その後、濾過残渣を水 100 mL で洗浄し、濾過し、真空中で乾燥させ、以下の式 (15)

10

【化 12】



20

(15)

で表わされる生成物 47.6 g を得た。

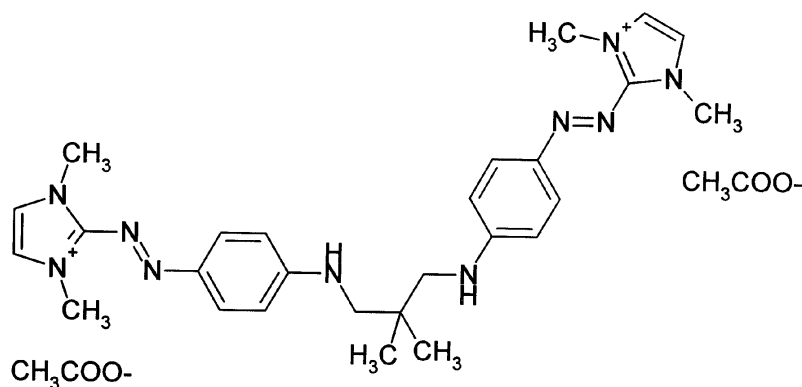
【0070】

実施例 7 :

実施例 4 の式 (14) で表わされる化合物 37.6 g を、窒素雰囲気下で、293 K において、酢酸カリウム (無水) 16 g 及びイソプロパノール 400 g の攪拌混合物に添加した。その後、温度を 333 K まで上げ、反応混合物の粘度を減少させた。反応混合物を、窒素雰囲気下で、この温度において 2 時間攪拌した。その後、反応塊を 4 時間攪拌し、その間に、温度を 293 K まで下げた。反応塊を濾過し、濾過残渣をイソプロパノール 45 mL で洗浄し、再度濾過した。その後、濾過残渣をイソプロパノール 10 mL で洗浄し、濾過し、真空中で乾燥させ、以下の式 (16)

30

【化 13】



40

(16)

で表わされる生成物 30 g を得た。

【0071】

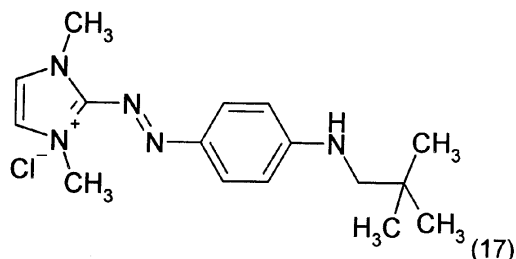
実施例 8 :

1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン 16 g を、窒素雰囲気下で、293 K

50

において、イソプロパノール 150 g、1 - アミノ - 2, 2 - ジメチル - プロパン 23 g 及び実施例 3 で示した式 (13) で表わされる化合物 55 g の攪拌混合物に添加した。その後、温度を 335 K まで上げ、反応混合物の粘度を減少させた。反応混合物を、窒素雰囲気下で、この温度において 3 時間攪拌した。その後、反応塊を 4 時間攪拌し、その間に、温度を 295 K まで下げた。反応塊を濾過し、濾過残渣をイソプロパノール 45 mL で洗浄し、再度濾過した。その後、水 300 mL を湿潤濾過残渣に添加し、混合物を 353 K において 3 時間攪拌した。その後、温度を 295 K まで下げ、混合物を濾過した。その後、濾過残渣を水 100 mL で洗浄し、濾過し、真空中で乾燥させ、以下の式 (17)

【化 14】



10

で表わされる生成物 57 g を得た。

【0072】

例 9 :

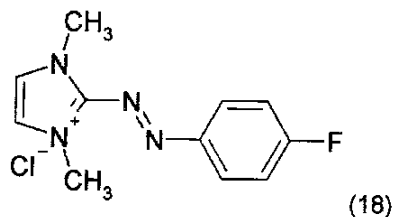
4 - フルオロアニリン 12.4 g を、295 K において、水 25 mL 及び 32 % 塩酸 25 mL の攪拌溶液に添加した。その後、反応混合物を 273 K まで冷却し、36 % 亜硝酸ナトリウム溶液 19 mL を、混合物の温度が 273 ないし 276 K の範囲内に維持される速度において滴下した。亜硝酸ナトリウム溶液の添加後、混合物を 1 時間攪拌した。過剰な亜硝酸塩が、1 時間で検出されないならば (ヨウ化カリウム紙の使用による検出)、更なる量の亜硝酸ナトリウム溶液を添加する。この 1 時間後、残存する過剰な亜硝酸塩をスルファミン酸で分解する。その後、得られたジアゾ溶液を、水 30 mL 中イミダゾール 7.4 g の 273 K 冷却溶液に滴下し、該溶液の pH を、36 % 水酸化ナトリウム溶液を添加することによって、pH 10 ないし 11 の範囲内に維持した。ジアゾ添加を完了した後、得られた懸濁液を 295 K まで温め、pH を、36 % 水酸化ナトリウム溶液を用いて、10.5 に調整した。この pH 及び温度における 1 時間の攪拌の後、懸濁液を濾過し、その後、水 50 mL で 2 回洗浄し、湿潤生成物 55 g を得た。

20

水 500 mL を反応容器に入れ、前工程からの濾過ケーキを添加し、攪拌によって懸濁させた。ジメチル硫酸及び水酸化ナトリウムの添加を同時に開始し、pH を 10 - 10.3 に、温度を 25 - 30 に維持した。0.3 モルの量のジメチル硫酸を約 5 時間で添加した。1 時間以上この状態に維持し、過剰なジメチル硫酸の加水分解を終了させ、DMS の消失を調節した。その後、塩化ナトリウム 100 g 及び塩化カリウム 50 g を添加し、0 まで冷却した。16 時間後、生成物を濾過によって分離し、冷たい塩化ナトリウム / 塩化カリウム溶液で洗浄した。以下の式 (18)

30

【化 15】



40

で表わされる生成物 0.07 モルを有するケーキ約 20 g を得た。

【0073】

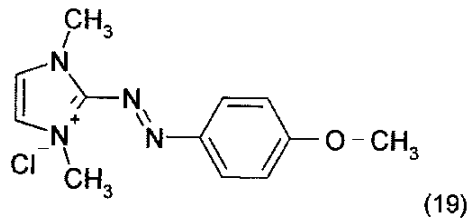
50

例 10 :

4 - メトキシアニリン 12.4 g を、295 K において、水 25 mL 及び 32 % 塩酸 25 mL の攪拌溶液に添加した。その後、反応混合物を 273 K まで冷却し、36 % 亜硝酸ナトリウム溶液 19 mL を、混合物の温度が 273 ないし 276 K の範囲内に維持される速度において滴下した。亜硝酸ナトリウム溶液の添加後、混合物を 1 時間攪拌した。過剰な亜硝酸塩が、1 時間で検出されないならば（ヨウ化カリウム紙の使用による検出）、更なる量のヨウ化ナトリウム溶液を添加する。この 1 時間後、残存する過剰な亜硝酸塩をスルファミン酸で分解する。その後、得られたジアゾ溶液を、水 30 mL 中イミダゾール 7.4 g の 273 K 冷却溶液に滴下し、該溶液の pH を、36 % 水酸化ナトリウム溶液を添加することによって、pH 10 ないし 11 の範囲内に維持した。ジアゾ添加を完了した後、得られた懸濁液を 295 K まで温め、pH を、36 % 水酸化ナトリウム溶液を用いて、10.5 に調整した。この pH 及び温度における 1 時間の攪拌の後、懸濁液を濾過し、その後、水 50 mL で 2 回洗浄し、湿潤生成物 55 g を得た。

この湿潤生成物を水 500 mL に添加し、攪拌によって懸濁させた。その後、0.3 モルのジメチル硫酸及び水酸化ナトリウムを、pH 10 - 10.3 の pH、298 K ないし 303 K の範囲内の温度に維持されるような速度で添加した。添加後、混合物を 1 時間以上攪拌し、過剰なジメチル硫酸の加水分解を終了させた。その後、塩化ナトリウム 100 g 及び塩化カリウム 50 g を、273 K で添加した。16 時間後、生成物を濾過によって分離し、冷たい塩化ナトリウム / 塩化カリウム溶液で洗浄した。以下の式 (19)

【化 16】



で表わされる生成物 0.07 モルを有する化合物約 20 g を得た。

【0074】

実施例 11 :

1 房のブロンド色の損傷していないヒトの毛髪を、以下の表

【表 1】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香油	0.1 g
式 (6) (式中、X ⁻ はクロリドを表わす。) で表わされる直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5 まで
水	100 まで

に従った組成物 5 g で着色した。

着色混合物を、約 22 において 30 分間、該毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、その後、乾燥させた。良好な洗浄堅牢性及び摩擦堅牢性を有する鮮やかで強烈で目を引く着色が得られた。

【0075】

実施例 12 :

10

20

30

40

50

以下の表

【表 2】

組成物A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム（デュポノール C）	1.0 g
珪酸分散液（エローシル 200）	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタ珪酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g

10

に従った組成物 A 2 g 及び以下の表

【表 3】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

20

に従った組成物 B 3 . 6 g を混合し、均一な混合物にした。この均一な混合物を、約 2 2 において 3 0 分間、1 房のブロンド色の損傷していないヒトの毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、シャンプーした。

その後、該毛髪を、以下の表

【表 4】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香油	0.1 g
式 (5) (式中、X ⁻ はクロリドを表わす。) で表わされる直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5まで
水	100まで

30

40

に従った組成物 5 g で着色した。

該着色混合物を、約 2 2 において 3 0 分間、該毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、その後、乾燥させた。良好な洗浄堅牢性及び摩擦堅牢性を有する鮮やかで強烈で目を引く着色が得られた。

【 0 0 7 6 】

実施例 1 3 :

以下の表

【表 5】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (デュポノール C)	1.0 g
珪酸分散液 (エローシル 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタ珪酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g
式 (3) (式中、X ⁻ はクロリドを表わす。) で表わされる直接染料	10 g

10

に従った組成物 A 2 g 及び以下の表

【表 6】

20

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

に従った組成物 B 4 g を混合し、均一な混合物にした。この均一な混合物を、約 22 において 30 分間、1 房のブロンド色の損傷していないヒトの毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、シャンプーし、乾燥させた。

【0077】

30

実施例 14 :

以下の表

【表 7】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (デュポノール C)	1.0 g
珪酸分散液 (エローシル 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタ珪酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g
染料, * D1-D5	10 g

40

** D 1 - D 5 は、以下の意味を有する 1 つの直接染料を表わす :

50

D 1 は、ベーシック イエロー 87 を表わし；

D 2 は、ベーシック オレンジ 31 を表わし；

D 3 は、ベーシック レッド 51 を表わし；

D 4 は、国際公開第 01 / 66646 号パンフレットに記載された実施例 4 のカチオン性染料を表わし；

D 5 は、国際公開第 01 / 11708 号パンフレット、国際公開第 02 / 31056 号パンフレットに記載された実施例 6 のカチオン性染料、式 106 で表わされる化合物を表わす；

に従った組成物 A 2 g 及び以下の表

【表 8】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

10

に従った組成物 B 4 g を混合し、均一な混合物にした。この均一な混合物を、約 22 において 30 分間、1 房のブロンド色の損傷していないヒトの毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、シャンプーした。

その後、該毛髪を、以下の表

【表 9】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香油	0.1 g
式 (4) (式中、X ⁻ はクロリドを表わす。) で表わされる直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5まで
水	100まで

20

30

に従った組成物 5 g で着色した。

該着色混合物を、約 22 において 30 分間、該毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、その後、乾燥させた。良好な洗浄堅牢性及び摩擦堅牢性を有する鮮やかで強烈で目を引く着色が得られた。

【0078】

実施例 15：

以下の表

40

【表 1 0】

組成物 A	
ステアリン酸ナトリウム	11.0 g
ジステアリン酸アルミニウム	2.7 g
ラウリル硫酸ナトリウム (デュポノール C)	1.0 g
珪酸分散液 (エローシル 200)	9.1 g
ヒドロキシプロピルセルロース	2.7 g
過硫酸アンモニウム	19.0 g
メタ珪酸ナトリウム	12.0 g
エチレンテトラミン酢酸の二ナトリウム塩	1.0 g
過硫酸カリウム	31.5 g

10

に従った組成物 A 2 g を、組成物 C 2 g 及び以下の表

【表 1 1】

組成物 B	
水	188 g
過酸化水素	12 g

20

に従った組成物 B 4 g と混合し、均一な混合物にした。この均一な混合物を、約 2 2 において 3 0 分間、1 房のプロンド色の損傷していないヒトの毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、シャンプーした。

その後、該毛髪を、以下の表

【表 1 2】

ベヘントリモニウムクロリド	3.8 g
セチルアルコール	4 g
フェノキシエタノール及びイソブチルパラベン	0.5 g
香油	0.1 g
式 (4) (式中、X ⁻ はヨージドを表わす。) で表わされる直接染料	0.5 g
モノエタノールアミン	pH 6.5まで
水	100まで

30

40

に従った組成物 5 g で着色した。

該着色混合物を、約 2 2 において 3 0 分間、該毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、その後、乾燥させた。良好な洗浄堅牢性及び摩擦堅牢性を有する鮮やかで強烈で目を引く着色が得られた。

【0 0 7 9】

実施例 1 6 :

組成物 (A ')

【表 13】

グリセロールを2モル有する ポリグリセロールアルコール	4.0g
78%のグリセロールを4モル有するポリグリセロ ールアルコール (M.A.)	5.69g
油酸	3.0 g
アクゾ社からエトミン O 1 2 として入手可能な エチレンオキシド2モルを有するオレイン酸アミン	7.0g
ジエチルアミノプロピレンのラウリルアミンスクシ ネート, 55%ナトリウム塩	3.0 g
油アルコール	5.0g
油酸のジエチノルアミド	12.0g
プロピレングリコール	3.5g
エチレンアルコール	7.0g
ジエチレングリコールのモノブチルエーテル	0.5g
プロピレングリコールのモノメチルエーテル	0.5g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%溶液	0.455g
酢酸アンモニウム	0.8g
パラフェニレンジアミン	0.35g
1,3-ジヒドロキシベンゼン	0.4g
3-アミノフェノール	0.03g
2,4-ジアミノ-1- (β -ヒドロキシエチルオキ シ) ベンゼン, 2HCl	0.012g
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, 4HCl	0.037g
1,3-ジヒドロキシ-2-メチル-ベンゼン	0.2g
抗酸化剤	qs
香油	qs
20%アンモニア (NH ₃)	10.0 g
水	100g

組成物 (B ')

10

20

30

40

【表 1 4】

粉末形態の、式 (3) (式中、 X^- はクロリドを表わす。) で表わされる直接染料	20g
パラフィン油	3g
カチオン性ポリマー状粉末 (メルクエート280 ドライ デ カルゴン)	10g
おがくず	100g

10

組成物 (C')

【表 1 5】

過酸化水素 20容積%	
-------------	--

ヒトの毛髪の色直前に、組成物 (A') 1 当量の組成物質量、組成物 (B') 1 当量の組成物質量及び組成物 (C') 1 当量の組成物質量の混合物を混合した。

混合物の pH を 9 . 8 に調整した。

着色混合物を、ヒトの灰色の毛髪に適用した。この混合物を、30 分間、1 房のブロンド色の損傷していないヒトの毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、

20

シャンプーし、そして乾燥させた。

【0080】

実施例 17 :組成物 (B')

【表 1 6】

粉末形態の、式 (4) (式中、 X^- はクロリドを表わす。) で表わされる直接染料	20g
パラフィン油	3g
カチオン性ポリマー状粉末 (メルクエート 280 ドライ デ カルゴン)	10g
おがくず	100g

30

組成物 (C')

【表 1 7】

過酸化水素 20容積%	100g
-------------	------

ヒトの毛髪の色直前に、組成物 (B') 1 当量の組成物質量及び組成物 (C') 1 当量の組成物質量の混合物を混合した。

40

混合物の pH を 9 . 8 に調整した。

着色混合物を、ヒトの灰色の毛髪に適用した。この混合物を、30 分間、1 房のブロンド色の損傷していないヒトの毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、

シャンプーし、そして乾燥させた。

【0081】

実施例 18 :組成物 (B')

【表 18】

直接染料、粉末形態の、式 (5) (式中、X ⁻ はクロリドを表わす。) で表わされる直接染料	20g
パラフィン油	3g
カチオン性ポリマー状粉末 (メルクエート 280 ドライ デ カルゴン)	10g
おがくず	100g

10

組成物 (C')

【表 19】

過酸化水素 20容積%	100g
-------------	------

ヒトの毛髪の色直前に、組成物 (B') 1 当量の組成物質質量及び組成物 (C') 1 当量の組成物質質量の混合物を混合した。

混合物の pH を、アンモニア 20 容積% を用いて 9.8 に調整した。

着色混合物を、ヒトの灰色の毛髪に適用した。この混合物を、30 分間、1 房のブロンド色の損傷していないヒトの毛髪に接触させた。接触後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、

20

シャンプーし、そして乾燥させた。

【0082】

実施例 19:

強アルカリ性の 10% 非イオン性界面活性剤 (プランタレン 2000, ヘンケル) 溶液をクエン酸を使用して pH 9.5 に調整した。本出願に従った、実施例 1 の式 (11) で表わされる染料 0.1% をそこに溶解し、293 K において、1 房の漂白したヒトの毛髪を該染料溶液で処理した。ごくわずかな時間の後、該 1 房の毛髪はオレンジ色に染色され、そしてその色は、10 回のジャンプ後でさえも非常に濃かった。該染料はまた、損傷していない毛髪に強い親和性を有した。この場合もまた、洗浄堅牢性は非常に良好であった。損傷した毛髪及び損傷していない毛髪に対する光堅牢性は良好であった。パーマ堅牢性は、損傷していない毛髪及び損傷した毛髪に対しても、同様に非常に良好であった。

30

【0083】

実施例 20:

10% 非イオン性界面活性剤 (プランタレン 2000, ヘンケル) 溶液をクエン酸を使用して pH 5.5 に調整した。上記で示した実施例 2 の式 (12) で表わされる染料 0.1% をそこに溶解し、室温において、1 房のミドルブロンド色の損傷していないヒトの毛髪を該染料溶液で処理した。ごくわずかな時間の後、該 1 房の毛髪は赤色に染色され、そしてそれは、良好な洗浄、パーマ及び光堅牢性を有した。

【0084】

実施例 21:

本出願の実施例 4 に記載の式 (14) で表わされる染料

0.1%

セテアリアルアルコール

3.5%

セテアレス 80

1.0%

グリセリルモノ - ジ - ステアレート

0.5%

ステアルアミド DEA

3.0%

ステアルアンホプロピルスルホネート

1.0%

ポリクォーターニウム - 6

0.5%、及び

水

100% まで

を含む染料エマルジョンを、室温において、30 分間、漂白したヒトの毛髪に適用し、す

50

すぎ洗いした。その結果、良好な堅牢性を有する非常に魅力的で力強い赤色染色が得られた。

【 0 0 8 5 】

実施例 2 2 :

以下の成分

【表 2 0 】

本願実施例1の式 (11) で表わされる染料	1.0
セチルステアリルアルコール	11.0
オレスー5	5.0
オレイン酸	2.5
ステアリン酸モノエタノールアミド	2.5
ココ脂肪酸モノエタノールアミド	2.5
ラウリル硫酸ナトリウム	1.7
1,2-プロパンジオール	1.0
塩化アンモニウム	0.5
EDTA, 四ナトリウム塩	0.2
香油	0.4
トウモロコシタンパク質加水分解物	0.2
シリカ	0.1

を含む、 $pH = 9.8$ の染料エマルジョンを、同質量の 6 % 過酸化水素溶液と混合し、該混合物を、すみやかに、1 房の褐色の毛髪に適用した。30 分後、該 1 房の毛髪をすすぎ洗いし、シャンプーし、すすぎ洗いし、そして乾燥させた。着色結果は、非常に鮮やかな赤色であった。

【 0 0 8 6 】

実施例 2 3 :

以下の成分

10

20

30

【表 2 1】

本願実施例1の式(11)で表わされる染料	0.5
セチルステアリルアルコール	11.0
オレス-5	5.0
オレイン酸	2.5
ステアリン酸モノエタノールアミド	2.5
ココ脂肪酸モノエタノールアミド	2.5
ラウリル硫酸ナトリウム	1.7
亜硫酸ナトリウム	1.0
アスコルビン酸	0.5
1,2-プロパンジオール	1.0
塩化アンモニウム	0.5
EDTA, 四ナトリウム塩	0.2
香油	0.4
トウモロコシタンパク質加水分解物	0.2
シリカ	0.1
トルエン-2,5-ジアミンスルフェート	0.07
レゾルシノール	0.02
2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール	0.01
4-アミノ-m-クレゾール	0.03
2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン	0.001

を含む、 $pH = 9.8$ の染料エマルジョンを、同質量の6%過酸化水素溶液と混合し、該混合物を、すみやかに、1房の褐色の毛髪に適用した。30分後、該1房の毛髪をすすぎ洗いし、シャンプーし、すすぎ洗いし、そして乾燥させた。着色結果は、非常に鮮やかなルビー色であった。

【0087】

実施例24：

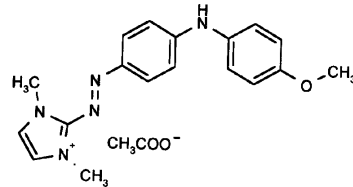
強アルカリ性の10%非イオン性界面活性剤(ブランタレン2000, ヘンケル)溶液をクエン酸を使用して $pH 9.5$ に調整した。本出願に記載の実施例1の式(11)で表わされる染料0.2%及び本出願に記載の実施例8の式(17)で表わされる染料0.1%をそこに溶解し、室温において、1房のミドルブロンド色の損傷していないヒトの毛髪を該染料溶液で処理した。たった10分間の後、該1房の毛髪は強烈なオレンジ色に染色され、そしてそれは、良好な洗浄、パーマ及び光堅牢性を有した。

【0088】

実施例25：

強アルカリ性の10%非イオン性界面活性剤(ブランタレン2000, ヘンケル)溶液をクエン酸を使用して $pH 9.5$ に調整した。本出願に記載の実施例1の式(11)で表わされる染料0.2%及び式

【化 17】



で表わされる染料 0.1% をそこに溶解し、室温において、1 房のダークブロンド色の損傷していないヒトの毛髪を該染料溶液で処理した。20 分後、該 1 房の毛髪は強烈な赤銅色に染色され、そしてそれは、良好な洗浄、パーマ及び光堅牢性を有した。

【0089】

実施例 26：

1 房の漂白したヒトの毛髪を、6% 過酸化水素溶液 5 g 及び以下に示した組成物 A 5 g を含む、pH = 9.8 の染料組成物 10 g で処理した：

組成物 A

【表 22】

オレイン酸	10.0
トルエン-2,5-ジアミンスルフェート	0.07
レゾルシノール	0.02
2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール	0.01
4-アミノ-m-クレゾール	0.03
2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン	0.001
亜硫酸ナトリウム	1.0
アスコルビン酸	0.5
水	100まで

15 分後、本出願に記載の実施例 1 の式 (11) で表わされる染料を含む 12.5% クエン酸ゲル 10 g を毛髪に適用し、くしを通し、毛髪を 7 の pH とした。15 分後、毛髪を水で洗浄し、すすぎ洗いし、そして乾燥させた。該 1 房の毛髪は、強烈な赤色に染色され、そしてそれは良好な洗浄及び光堅牢性を有した。

【0090】

実施例 27：

1 房のミドルブロンド色のヒトの毛髪を、6% 過酸化水素溶液 5 g 及び上記実施例 26 に示した組成物 A 5 g を混合することによって得た、9.8 の pH を有する組成物 10 g で染色した。15 分後、毛髪の pH を、クエン酸の添加によって pH 5 に調整した。その後、本出願に記載の実施例 3 の式 (13) で表わされる染料を含む 12.5% クエン酸ゲル 5 g を毛髪に適用し、くしを通し、毛髪を 7 の pH とした。15 分後、毛髪を水で洗浄し、すすぎ洗いし、そして乾燥させた。1 房の毛髪は強烈な赤色に染色され、そしてそれは良好な洗浄及び光堅牢性を有した。

【0091】

実施例 28：

1 房の漂白したヒトの毛髪を、6% 過酸化水素溶液 5 g 及び実施例 26 に示した組成物 A 5 g を混合することによって得た、9.8 の pH を有する組成物 10 g で染色した。15 分後、毛髪の pH を、クエン酸の添加によって pH 5 に調整した。その後、本出願に記載の実施例 1 の式 (11) で表わされる染料を含む 12.5% クエン酸ゲル 5 g を毛髪に適用し、くしを通し、毛髪を 7 の pH とした。15 分後、毛髪を水で洗浄し、すすぎ洗い

し、そして乾燥させた。1 房の毛髪は強烈な赤色に染色され、そしてそれは良好な洗浄及び光堅牢性を有した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 7 D 233/88 (2006.01)
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)
A 6 1 Q 5/02 (2006.01)
A 6 1 K 8/02 (2006.01)
A 6 1 K 8/06 (2006.01)
A 6 1 K 8/49 (2006.01)

C 0 7 D 233/88
A 6 1 Q 5/10
A 6 1 Q 5/02
A 6 1 K 8/02
A 6 1 K 8/06
A 6 1 K 8/49

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(74)代理人 100131141

弁理士 小宮 知明

(72)発明者 エリウ, ヴィクター, ボール

ドイツ国, 7 9 5 3 9 ローラッハ, イム ローゲルハーダット 2

(72)発明者 フローリング, ビーテ

ドイツ国, 7 9 5 8 5 スティネン, イム シュトゥッツ 1 0

審査官 山本 英一

(56)参考文献 国際公開第 9 5 / 0 0 1 7 7 2 (WO, A 1)

独国特許出願公開第 0 2 9 0 8 1 3 5 (DE, A 1)

国際公開第 0 2 / 0 3 0 3 7 4 (WO, A 1)

国際公開第 0 2 / 0 3 1 0 5 6 (WO, A 1)

欧州特許出願公開第 0 1 2 1 9 6 8 3 (EP, A 1)

国際公開第 0 2 / 1 0 0 3 6 7 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C09B 1/00 - 69/10

CA/REGISTRY(STN)