

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4108239号
(P4108239)

(45) 発行日 平成20年6月25日 (2008. 6. 25)

(24) 登録日 平成20年4月11日 (2008. 4. 11)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 B 1/26 (2006. 01)

A 6 1 K 8/00 (2006. 01)

A 6 1 Q 5/10 (2006. 01)

C 0 7 D 233/61 (2006. 01)

C 0 7 D 295/12 (2006. 01)

C 0 9 B 1/26

A 6 1 K 7/13

C 0 7 D 233/61 1 0 2

C 0 7 D 295/12 Z

D 0 6 P 1/42

請求項の数 16 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-340632
 (22) 出願日 平成11年11月30日 (1999. 11. 30)
 (65) 公開番号 特開2000-230131 (P2000-230131A)
 (43) 公開日 平成12年8月22日 (2000. 8. 22)
 審査請求日 平成11年11月30日 (1999. 11. 30)
 (31) 優先権主張番号 9815045
 (32) 優先日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 391023932
 ロレアル
 フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
 (74) 代理人 100109726
 弁理士 園田 吉隆
 (74) 代理人 100101199
 弁理士 小林 義教
 (72) 発明者 アラン ジェネ
 フランス国 9 3 6 0 0 オネー スー
 ボア, リュ デ コクリコ 9
 (72) 発明者 アラン ラグランジ
 フランス国 7 7 7 0 0 クープヴレイ,
 リュ ドゥ モントリ 5

審査官 山田 泰之

最終頁に続く

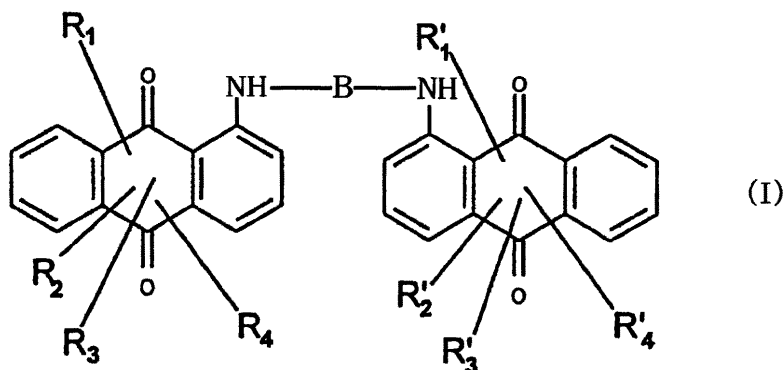
(54) 【発明の名称】 カチオン性アミノジアントラキノン類、その用途、該化合物を含有する染色用組成物及び染色方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 (I) :

【化 1】



10

{ 上式中、

・ B は、好ましくは 1 ~ 14 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル鎖からなり、一又は複数の Z 基 (以下に定義する) が挿入されており、一又は複数のヒドロキシル又は C₁ - C₆ アルコキシ基で置換されていてもよい結合手であり ;

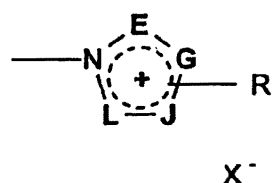
・ R₁、R₂、R₃、R₄、R'₁、R'₂、R'₃ 及び R'₄ は同一でも異なってもよ

20

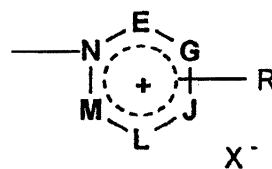
く、水素原子；ハロゲン原子；(C₁-C₆)アルキル基；モノヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)基；ポリヒドロキシ(C₂-C₆アルキル)基；シアノ基；ニトロ基；カルボキシル基；スルホ基；R₅が水素原子、C₁-C₆アルキル基、モノヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)基を示すNHR₅とで表される置換又は非置換のアミノ基；又はR₆が水素原子又はC₁-C₆アルキル基を示すOR₆基を表し；

・Zは次の式(I I)及び(I I I)の不飽和のカチオン性基：

【化2】



(II)



(III)

10

[上式中：

・環の構成要素であるE、G、J、L及びMは、同一でも異なってもよく、炭素又は窒素原子を表し；

・R基は結合手Bの2つの価の一方を表し；

・X⁻は一価又は二価のアニオンを表す]

20

から選択され；

- (i)カチオン性基Zの数は少なくとも1であると理解される }

のカチオン性アミノジアントラキノン類又はその酸付加塩類。

【請求項2】

式(I I)の不飽和のZ基の環が、ピロール、イミダゾール、ピラゾール及びトリアゾール環から選択されることを特徴とする請求項1に記載のカチオン性アミノジアントラキノン類。

【請求項3】

式(I I I)の不飽和のZ基の環が、ピリジン、ピリミジン、ピラジン及びトリアジン環から選択されることを特徴とする請求項1に記載のカチオン性アミノジアントラキノン類。

30

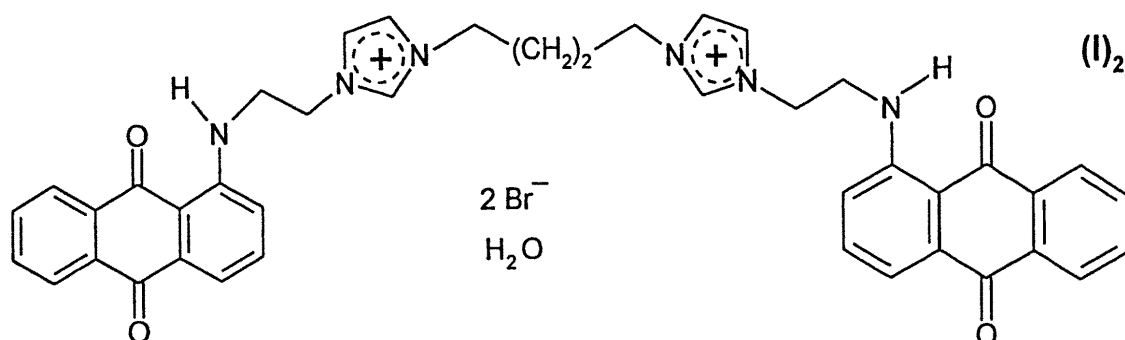
【請求項4】

X⁻¹が、ハロゲン原子、水酸化物、硫酸水素又は(C₁-C₆)硫酸アルキルから選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のカチオン性アミノジアントラキノン類。

【請求項5】

次の式(I)₂ないし(I)_{1 1}：

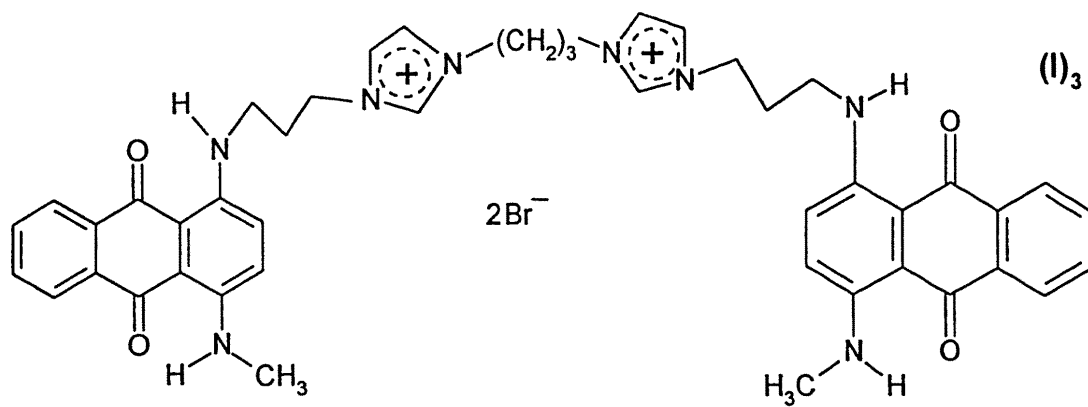
【化5】



(I)₂

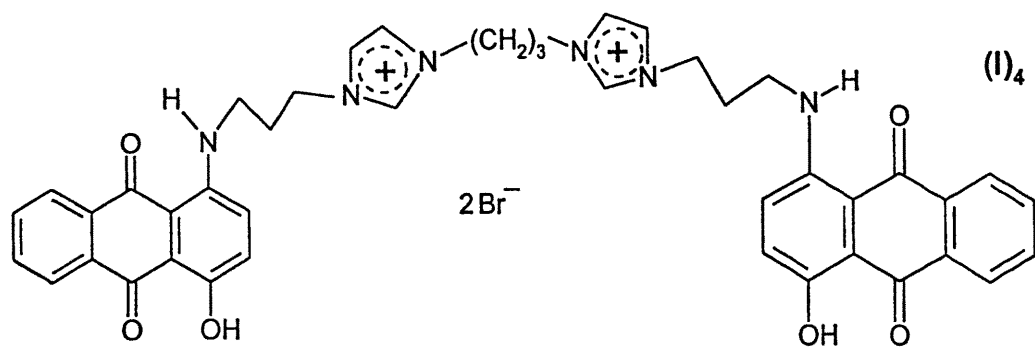
40

【化 6】



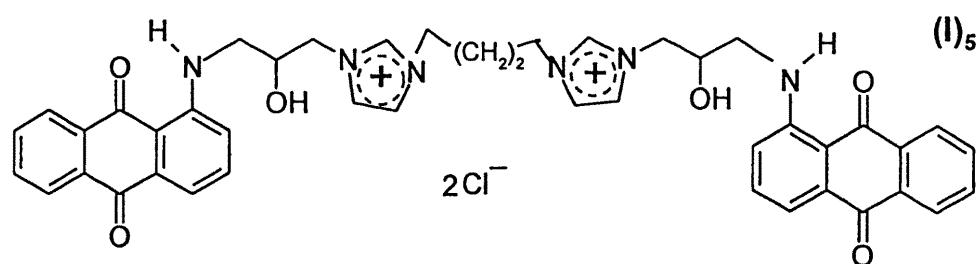
10

【化 7】



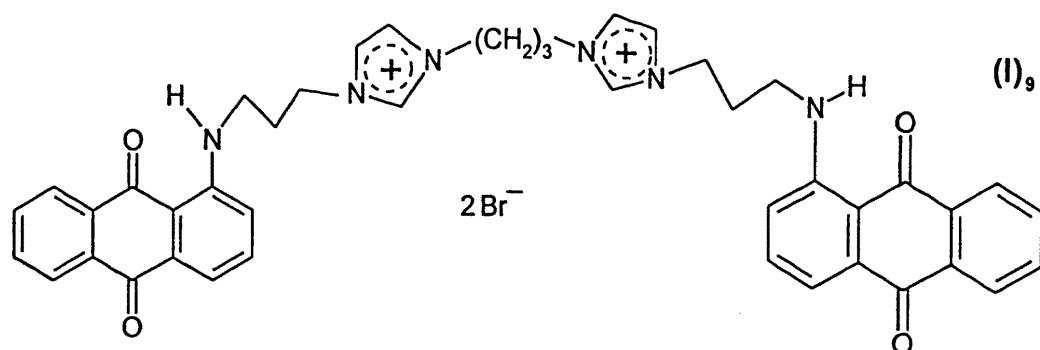
20

【化 8】



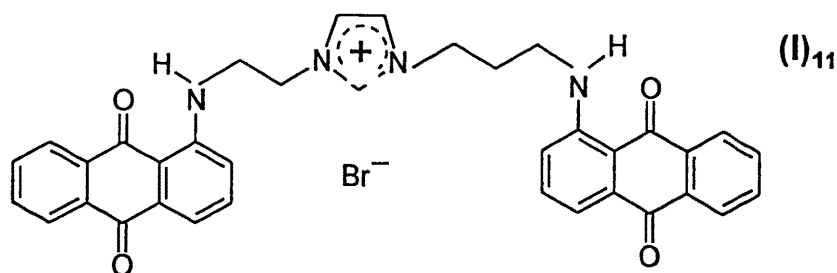
30

【化 1 2】



40

【化 13】



から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のカチオン性アミノジアントラキノン類。 10

【請求項 6】

酸付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のカチオン性アミノジアントラキノン類。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の式 (I) のカチオン性アミノジアントラキノン類からなり、ヒトのケラチン繊維の染色用組成物に使用される直接染料。

【請求項 8】

染色に適した媒体に、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の式 (I) のカチオン性アミノジアントラキノン類の少なくとも 1 つ又を有効量含有することを特徴とするケラチン繊維の染色用組成物。 20

【請求項 9】

染色に適した媒体に、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の式 (I) のカチオン性アミノジアントラキノン類の少なくとも 1 つを有効量含有することを特徴とするヒトのケラチン繊維の直接染色用組成物。

【請求項 10】

3 ~ 12 の pH を有することを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

カチオン性アミノジアントラキノン類が、組成物の全重量に対して 0.005 ~ 12 重量%の範囲の割合で存在していることを特徴とする請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。 30

【請求項 12】

カチオン性アミノジアントラキノン類が、組成物の全重量に対して 0.05 ~ 6 重量%の範囲の割合で存在していることを特徴とする請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

ニトロベンゼン染料、ニトロピリジン類、式 (I) のものとは異なるアントラキノン染料、モノ-又はジアゾ、トリアリールメタン、アジン、アクリジン及びキサンテン染料、又は金属含有染料から選択される他の直接染料をさらに含有していることを特徴とする請求項 8 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の組成物。 40

【請求項 14】

染色に適した媒体が、アルコール、グリコール及びグリコールエーテルから選択される有機溶媒及び / 又は水を含有する水性媒体であり、組成物の全重量に対して 1 ~ 40 重量%の割合であることを特徴とする請求項 8 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

請求項 8 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の染色用組成物を乾燥した又は湿ったケラチン繊維に適用し、これらの繊維を中間のすすぎなしに乾燥させることを特徴とする、直接染色による、ヒトのケラチン繊維の染色方法。

【請求項 16】

請求項 8 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の染色用組成物を乾燥した又は湿ったケラチ 50

ン繊維に適用し、該組成物を3～60分作用させ、繊維をすすぎ、場合によっては洗浄し、再度すすいで乾燥させることを特徴とする、直接染色による、ヒトのケラチン繊維の染色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Zが第4級化された脂肪族鎖、少なくとも1つの第4級化され飽和した環を有する脂肪族鎖及び少なくとも1つの第4級化された不飽和の環を有する脂肪族鎖から選択される少なくとも1つのカチオン性のZ基を含むカチオン性アミノアントラキノン類、ケラチン物質、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色に適用される直接染料としてのそれらの用途、それらを含有する染色用組成物及びそれらを使用する酸化染色方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を、直接染料を含有する染色用組成物、すなわち該繊維と親和性を有する染料分子で染色することが知られている。それらを使用する染色方法は、いわゆる直接染色法であり、直接染料を繊維に作用させ、ついでそれらをすすぐことからなる。

これから得られる着色は、ケラチン繊維に直接染料を結合させる相互作用の性質から、一時的又は半永久的な着色であり、その繊維の表面及び/又は芯部からの脱着が、染色力が弱く、洗浄及び発汗に対する耐性が乏しい原因である。

20

カチオン性アミノアントラキノン類は既知の直接染料として既に開示されている。このようなアミノアントラキノン類は、特に、仏国特許第1422016号及びその追加証第87902号、同1391675号、同1401163号、同1379649号、同1430089号、同1584965号、同2050397号、同2548895号、米国特許第5169403号、同5314505号、同5486629号、同5520770号、及び欧州特許第818193号及び同852136号に記載されており、アントラキノン環を1つだけ含有する。しかしながら、毛髪の染色においては、より好ましい特性を有する直接染料が、常に探求されている。

【0003】

30

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

そこで、この問題に関し多くの研究を行ったところ、本出願人は、少なくとも1つのカチオン性基Zを含有し、該Zが第4級化された脂肪族鎖、少なくとも1つの第4級化され飽和した環を有する脂肪族鎖及び少なくとも1つの第4級化された不飽和の環を有する脂肪族鎖から選択された、新規のクラスのカチオン性アミノアントラキノン類を見出した。

【0004】

この新規の染料ファミリーは、染色用媒体に高い溶解度を示すという非常に好ましい特徴を示し、またこれら新規の染料は、(毛髪が被るであろう種々の攻撃：光、悪天候、シャンプー、発汗に対し)耐性を有する強い着色を生じせしめるもので、従来公知のカチオン性アミノアントラキノン類で得られる色調に比べて、大幅に改善されている。

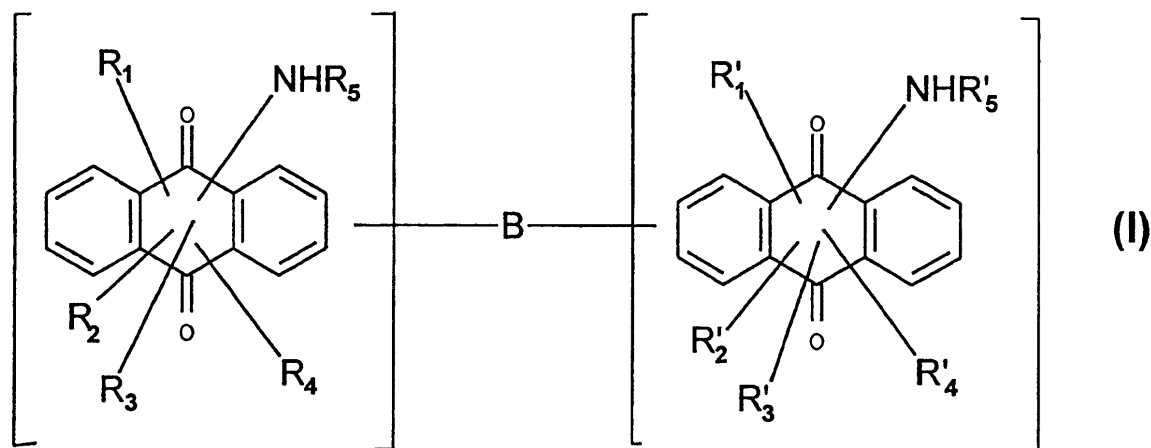
40

この発見が本発明の基礎を形成する。

【0005】

よって、本発明の主題は、以下の式(I)：

【化16】



{ 上式中、

・ B は、好ましくは 1 ~ 14 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル鎖を表す結合手であり、これは、酸素、硫黄又は窒素原子等の一又は複数のヘテロ原子及び / 又は一又は複数の Z 基(以下に定義する)が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシル又は C₁-C₆ アルコキシ基で置換されていてもよく、一又は複数のケトン官能基を担持していてもよく；

・ R₁、R₂、R₃、R₄、R'₁、R'₂、R'₃ 及び R'₄ は同一でも異なってもよく、結合手 B の 2 つの価の一方、水素原子；ハロゲン原子；Z 基(以下に定義する)；(C₁-C₆)アルキル基；モノヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)基；ポリヒドロキシ(C₂-C₆アルキル)基；シアノ基；ニトロ基；カルボキシル基；カルバミル基；スルホ基；同一でも異なってもよく、以下に定義される NHR₅ 又は NHR'₅ と同じ意味を有する置換又は非置換のアミノ基；以下に定義する OR₆ 又は SR₆ 又は OR'₆ 又は SR'₆ 基を表し；

・ R₅ 及び R'₅ は同一でも異なってもよく、結合手 B の 2 つの価の一方；水素原子；以下に定義する Z 基；C₁-C₆ アルキル基；モノヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)基；ポリヒドロキシ(C₂-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルコキシ(C₁-C₆アルキル)基；アリール基；ベンジル基；シアノ(C₁-C₆アルキル)基；カルバミル(C₁-C₆アルキル)基；N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル(C₁-C₆アルキル)基；N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルカルバミル(C₁-C₆アルキル)基；チオカルバミル(C₁-C₆アルキル)基；トリフルオロ(C₁-C₆アルキル)基；スルホ(C₁-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルキルカルボキシ(C₁-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルキルスルフィニル(C₁-C₆アルキル)基；アミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；N-Z-アミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；N-(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルキルカルボニル(C₁-C₆アルキル)基；アルキルがー又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよいアミノ(C₁-C₆アルキル)基；アルキルがー又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよく、アミンが C₁-C₆アルキル、モノヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)、ポリヒドロキシ(C₂-C₆アルキル)、(C₁-C₆)アルキルカルボニル、カルバミル、N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル又は N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルカルバミル、(C₁-C₆)アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ(C₁-C₆)アルキルカルボニル、(C₁-C₆)アルキルカルボキシル又はチオカルバミル基、又は Z 基(以下に定義する)から選択される、同一でも異なってもよい一又は複数の基で置換されたアミノ(C₁-C₆アルキル)基を示すか、又はそれらが結合している窒素原子と共に、炭素含有又は一又は複数のヘテロ原子含有の 5 又は 6 員環を形成し得るものであり；

・ R₆ 及び R'₆ は同一でも異なってもよく、結合手 B の 2 つの価の一方；水素原子；C₁-C₆ アルキル基；モノヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)基；ポリヒドロキシ(C₂-C₆アルキル)基；Z 基(以下に定義する)；(C₁-C₆)アルコキシ(C₁-C₆アルキル)

10

20

30

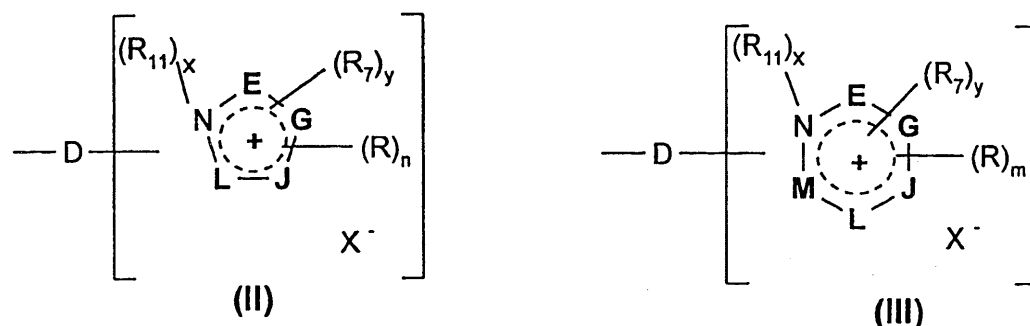
40

50

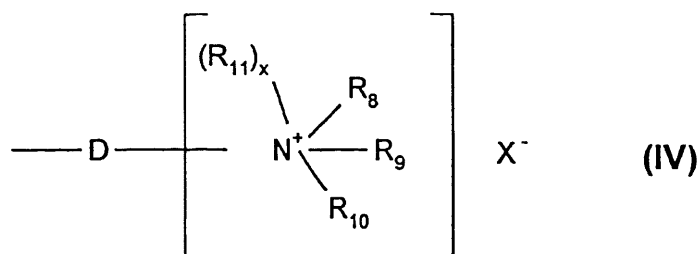
基；アリール基；ベンジル基；カルボキシ(C₁-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルキルカルボキシ(C₁-C₆アルキル)基；シアノ(C₁-C₆アルキル)基；カルバミル(C₁-C₆アルキル)基；N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル(C₁-C₆アルキル)基；N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルカルバミル(C₁-C₆アルキル)基；トリフルオロ(C₁-C₆アルキル)基；アミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；N-Z-アミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；N-(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルキルスルフィニル(C₁-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルキルスルホニル(C₁-C₆アルキル)基；(C₁-C₆)アルキルカルボニル(C₁-C₆アルキル)基；アルキルがー又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよいアミノ(C₁-C₆アルキル)基；アルキルがー又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよく、アミンがC₁-C₆アルキル、モノヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)、ポリヒドロキシ(C₂-C₆アルキル)、(C₁-C₆)アルキルカルボニル、ホルミル、トリフルオロ(C₁-C₆)アルキルカルボニル、(C₁-C₆)アルキルカルボキシル、カルバミル、N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル、N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルカルバミル、チオカルバミル又は(C₁-C₆)アルキルスルホニル基、又はZ基(以下に定義する)から選択され、同一でも異なってもよいー又は複数の基で置換されたアミノ(C₁-C₆アルキル)基を示すか、又はそれらが結合している窒素原子と共に、炭素含有又はー又は複数のヘテロ原子含有の5又は6員環を形成し得るものであり；

・Zは次の式(I I)及び(I I I)の不飽和のカチオン性基、及び次の式(I V)の飽和したカチオン性基；

【化17】



【化18】



[上式中：

・Dは、好ましくは1～14の炭素原子を有する直鎖状あるいは分枝状のアルキル鎖を表し、酸素、硫黄又は窒素原子等のー又は複数のヘテロ原子が挿入されていてもよく、ー又は複数のヒドロキシル又はC₁-C₆アルコキシ基で置換されていてもよく、ー又は複数のケトン官能基を担持していてもよい結合手であり；

・環の構成要素であるE、G、J、L及びMは、同一でも異なってもよく、炭素、酸素、硫黄又は窒素原子を表し；

・nは0～4の整数であり；

・mは0～5の整数であり；

・R基は同一でも異なってもよく、結合手Bの2つの価の一方、第1のZ基と同一又は異なる第2のZ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁-C₆アルキル基、モノヒド

10

20

30

40

50

ロキシ(C_1-C_6 アルキル)基、ポリヒドロキシ(C_2-C_6 アルキル)基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C_1-C_6 アルキル)基、 C_1-C_6 アルコキシ基、トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6 アルキル)基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、 C_1-C_6 アルキルカルボニル基、チオ基、チオ(C_1-C_6 アルキル)基、(C_1-C_6)アルキルチオ基、アミノ基、(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミル又は(C_1-C_6)アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基、 R'' 及び R''' が同一でも異なってもよく、 C_1-C_6 アルキル基、モノヒドロキシ(C_1-C_6 アルキル)基又はポリヒドロキシ(C_2-C_6 アルキル)基を表す NHR'' 又は $NR''R'''$ 基を表し；

・ R_7 は、結合手Bの2つの価の一方、 C_1-C_6 アルキル基、モノヒドロキシ(C_1-C_6 アルキル)基、ポリヒドロキシ(C_2-C_6 アルキル)基、シアノ(C_1-C_6 アルキル)基、トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6 アルキル)基、(C_1-C_6)アルコキシ(C_1-C_6 アルキル)基、カルバミル(C_1-C_6 アルキル)基、(C_1-C_6)アルキルカルボキシ(C_1-C_6 アルキル)基、ベンジル基、第1のZ基と同一又は異なる第2のZ基を表し；

・ R_8 、 R_9 及び R_{10} は同一でも異なってもよく、結合手Bの2つの価の一方、 C_1-C_6 アルキル基、モノヒドロキシ(C_1-C_6 アルキル)基、ポリヒドロキシ(C_2-C_6 アルキル)基、(C_1-C_6)アルコキシ(C_1-C_6 アルキル)基、シアノ(C_1-C_6 アルキル)基、アリール基、ベンジル基、アミド(C_1-C_6 アルキル)基、トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6 アルキル)基、又はアミンが(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミル又は(C_1-C_6)アルキルスルホニル基で保護されたアミノ(C_1-C_6 アルキル)基を表し； R_8 、 R_9 及び R_{10} 基の2つが、それらが結合している窒素原子と共に、炭素を含有するか、もしくは一又は複数のヘテロ原子を含有し得る飽和した5又は6員環、例えばピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環又はモルホリン環を形成可能であり；該環は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_1-C_6 アルキル基、モノヒドロキシ(C_1-C_6 アルキル)基、ポリヒドロキシ(C_2-C_6 アルキル)基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C_1-C_6 アルキル)基、 C_1-C_6 アルコキシ基、トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6 アルキル)基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、ケト(C_1-C_6 アルキル)基、チオ基、チオ(C_1-C_6 アルキル)基、(C_1-C_6)アルキルチオ基、アミノ基、(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミル又は(C_1-C_6)アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基で置換又は非置換され得るものであり；

また、 R_8 、 R_9 及び R_{10} 基の1つは、第1のZ基と同一又は異なる第2のZ基を表し得るものであり；

・ R_{11} は、結合手Bの2つの価の一方、 C_1-C_6 アルキル基；モノヒドロキシ(C_1-C_6 アルキル)基；ポリヒドロキシ(C_2-C_6 アルキル)基；アリール基；ベンジル基；アミノ(C_1-C_6 アルキル)基、アミンが(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミル又は(C_1-C_6)アルキルスルホニル基で保護されたアミノ(C_1-C_6 アルキル)基；カルボキシ(C_1-C_6 アルキル)基；シアノ(C_1-C_6 アルキル)基；カルバミル(C_1-C_6 アルキル)基；トリフルオロ(C_1-C_6 アルキル)基；トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6 アルキル)基；スルホンアミド(C_1-C_6 アルキル)基；(C_1-C_6)アルキルカルボキシ(C_1-C_6 アルキル)基；(C_1-C_6)アルキルスルフィニル(C_1-C_6 アルキル)基；(C_1-C_6)アルキルスルホニル(C_1-C_6 アルキル)基；(C_1-C_6)アルキルケト(C_1-C_6 アルキル)基；N-(C_1-C_6)アルキルカルバミル(C_1-C_6 アルキル)基；N-(C_1-C_6)アルキルスルホンアミド(C_1-C_6 アルキル)基を表し；

・ x 及び y は0又は1の整数で；次の条件；

- 式(II)の不飽和のカチオン性基においては；
- $x = 0$ の場合、結合手Dは窒素原子に結合しており；
- $x = 1$ の場合、結合手Dは環の構成要素であるE、G、J又はLの一つに結合しており；
- y は；

1) 環の構成要素であるE、G、J及びLが同時に炭素原子であり、 R_7 基が不飽和の環の窒素原子により担持されている場合か；又は

10

20

30

40

50

2) 環の構成要素である E、G、J 及び L の少なくとも 1 つが、 R_7 基が結合している窒素原子を表す場合：

1 のみを示し得るもので；

- 式 (I I I) の不飽和のカチオン性基においては：

- $x = 0$ の場合、結合手 D は窒素原子に結合しており；

- $x = 1$ の場合、結合手 D は環の構成要素である E、G、J、L 又は M の一つに結合しており；

- y は、環の構成要素である E、G、J、L 及び M の少なくとも 1 つが 2 価の原子を表し、 R_7 基が不飽和の環の窒素原子により担持されている場合に 1 のみを示し得るもので；

10

- 式 (I V) のカチオン性基においては：

- $x = 0$ の場合、結合手 D は、 R_8 ないし R_{10} 基を担持する窒素原子に結合しており；

- $x = 1$ の場合、 R_8 ないし R_{10} 基の 2 つは、それらが結合している窒素原子と共同して、上述した 5 又は 6 員の飽和した環を形成し；結合手 D は該飽和した環の炭素原子により担持されている；

を有するものであり、

・ X^- は一価又は二価のアニオンを表し、好ましくは塩素、臭素、フッ素又はヨウ素等のハロゲン原子、水酸化物、硫酸水素、又は硫酸メチルもしくは硫酸エチル等の ($C_1 - C_6$) 硫酸アルキルから選択される]

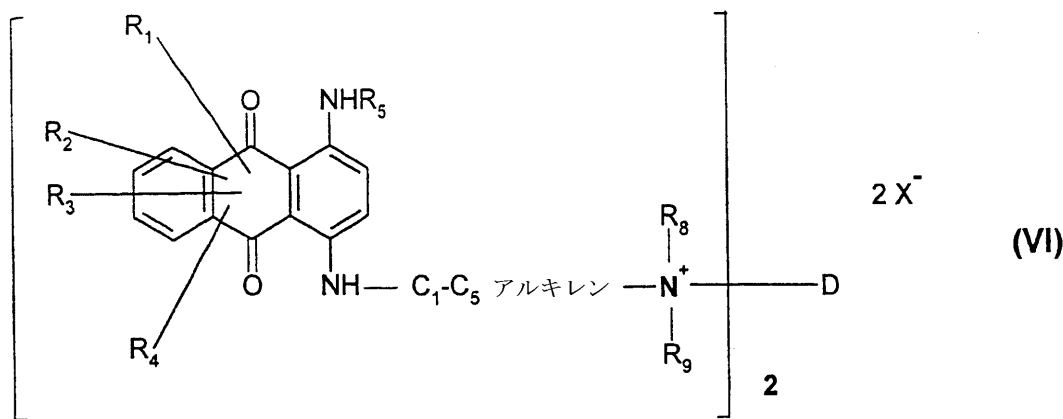
20

から選択され；

- (i) カチオン性基 Z の数は少なくとも 1 であり；

- (ii) 式 (I) が、次の式 (V I)：

【化 19】



30

[上式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はヒドロキシル基を示し、

R_5 は水素原子又はアルキル基を示し、

40

R_8 及び R_9 は同一でも異なってもよく、アルキル、モノ-又はポリヒドロキシアルキル基、又はアリール基を示し、

D は式 (I) と同一の意味を有し、

X^- はアニオンを示す]

の化合物を示さない；

と理解される}

のアミノジアントラキノン類にある。

【0006】

上述した式 (I)、(I I)、(I I I) 及び (I V) において、アルキル及びアルコキシ基は、直鎖状又は分枝状であり得る。

50

式(I)の化合物は、強無機酸、例えばHCl、HBr、 H_2SO_4 、又は有機酸、例えば酢酸、酒石酸、乳酸、クエン酸又はコハク酸で塩化してもよい。

【0007】

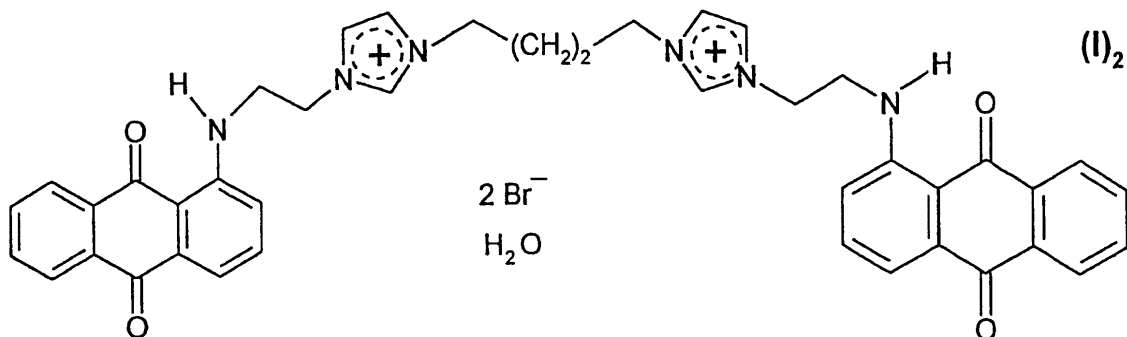
上述した式(II)の不飽和基Zの環として、例えば特に、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール及びトリアゾール環を挙げることができる。

上述した式(III)の不飽和基Zの環として、例えば特に、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、オキサジン及びトリアジン環を挙げることができる。

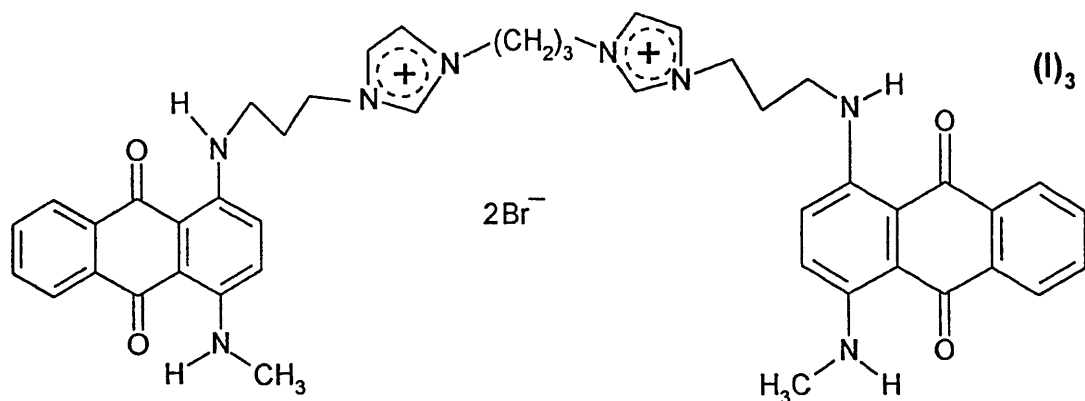
【0008】

式(I)のカチオン性アミノジアントラキノンとして、特に次の式(I)₂ないし(I)₁₂：

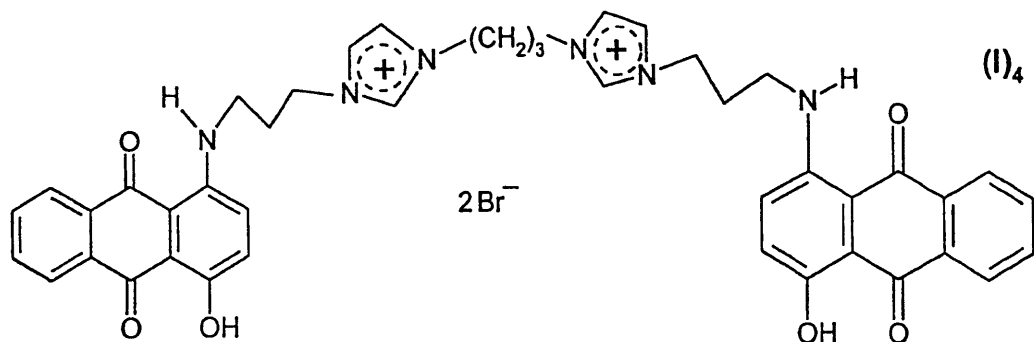
【化20】



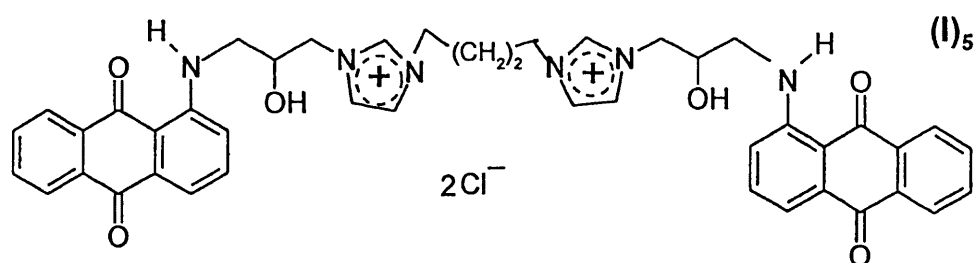
【化21】



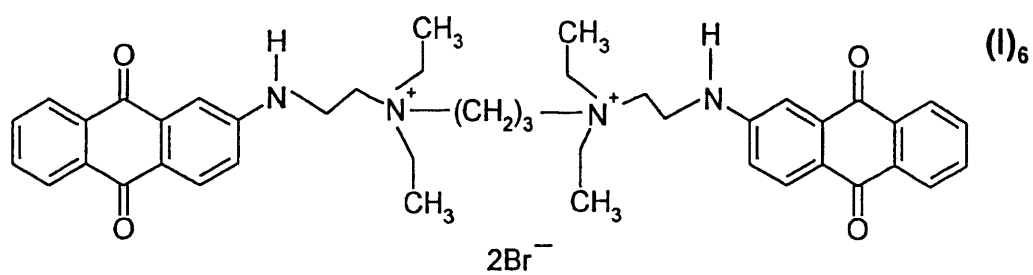
【化22】



【化23】

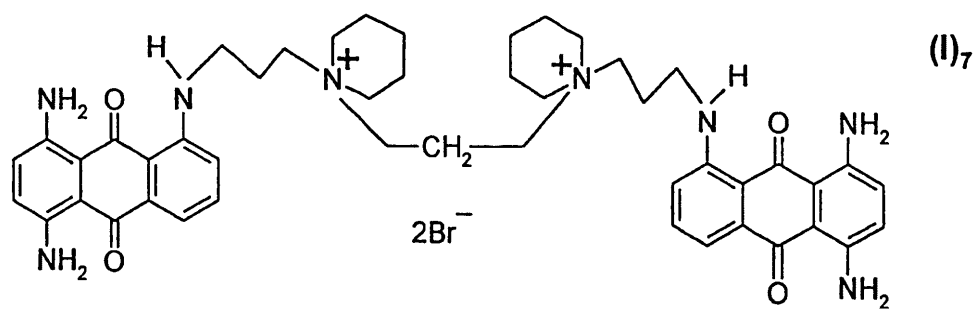


【化 2 4】



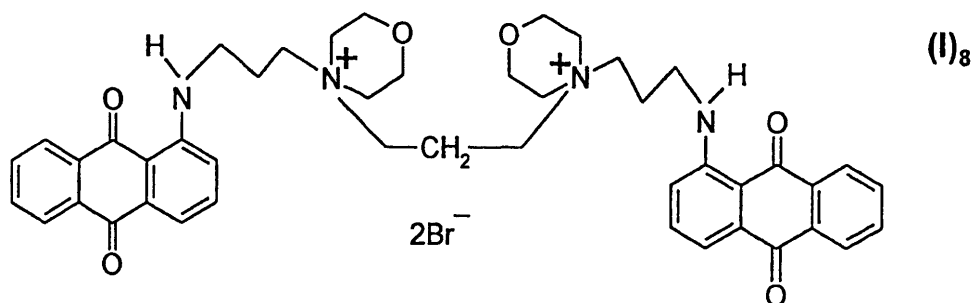
10

【化 2 5】



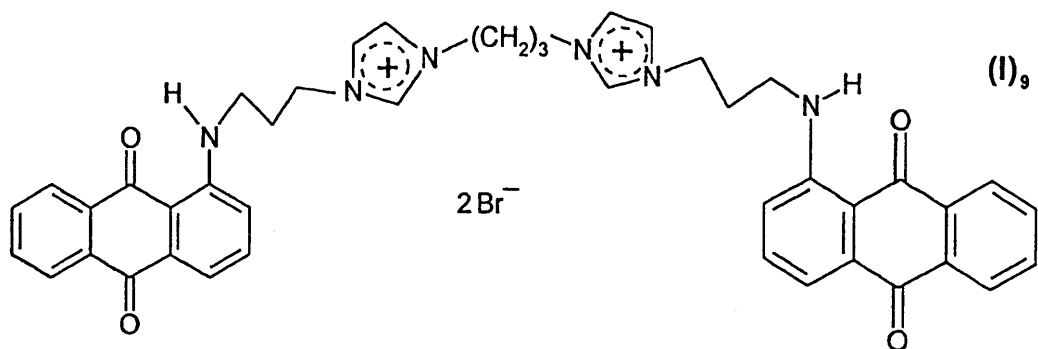
20

【化 2 6】



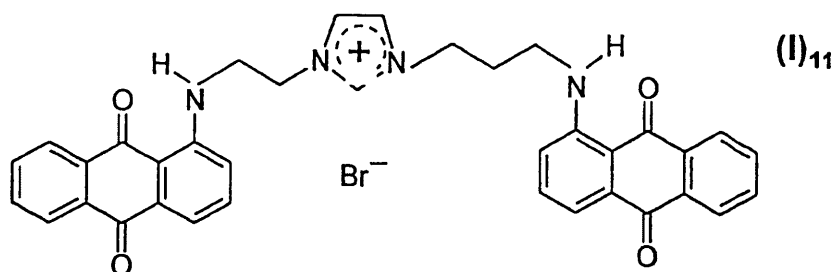
30

【化 2 7】

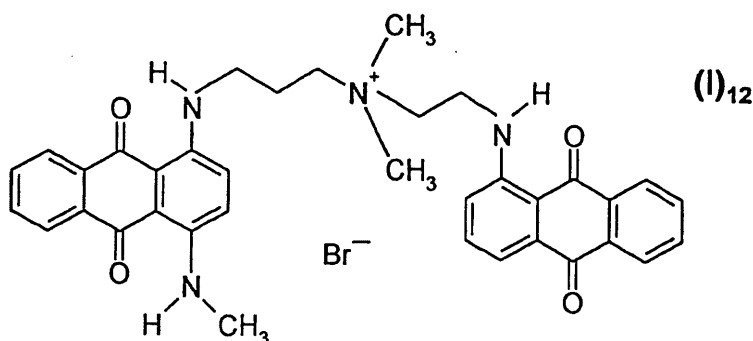


40

【化 2 8】



【化 2 9】



の化合物を挙げることができる。

【 0 0 0 9 】

本発明における式(I)のカチオン性アミノジアントラキノン類は、一般に従来からよく知られている方法により、容易に得ることができる。例えば以下の方法がある。

・上述した式(I)において記載した結合手Bにより離間した2つの第3級アミンを担持する化合物1分子と、ハロアルキル基を含有するアントラキノン分子2つを縮合させる。

・上述した式(I)において記載した結合手Bにより離間した2つのハロゲン基を担持する化合物1分子と、第3級アミン基を含有するアントラキノン分子2つを縮合させる。

・(a)上述した式(I)において記載した結合手Bにより離間した2つのハロゲン基を担持する化合物1分子と、第3級アミン基を含有するアントラキノン分子1つを縮合させ、(b)前記第1のアントラキノン分子とは異なり、第3級アミン基をさらに含有する第2のアントラキノン分子1つを縮合させる。

・(a)上述した式(I)において記載した結合手Bにより離間した2つの第3級アミンを担持する化合物1分子と、ハロアルキル基を含有するアントラキノン分子1つを縮合させ、(b)前記第1のアントラキノン分子とは異なり、ハロアルキル基をさらに含有する第2のアントラキノン分子1つを縮合させる。

・ハロアルキル基を含有するアントラキノン分子1つと、第3級アミン基を含有するアントラキノン分子1つを縮合させる。

【 0 0 1 0 】

便宜上、第4級化工程は、一般的に合成の最終工程であるが、式(I)の化合物の調製に至る一連の反応において、より初期の段階で行ってもよい。

【 0 0 1 1 】

また本発明の主題は、染色に適した媒体に、少なくとも1つの上述した式(I)のカチオン性アミノジアントラキノン類を有効量含有せしめてなることを特徴とする、ケラチン物質の染色用組成物にある。

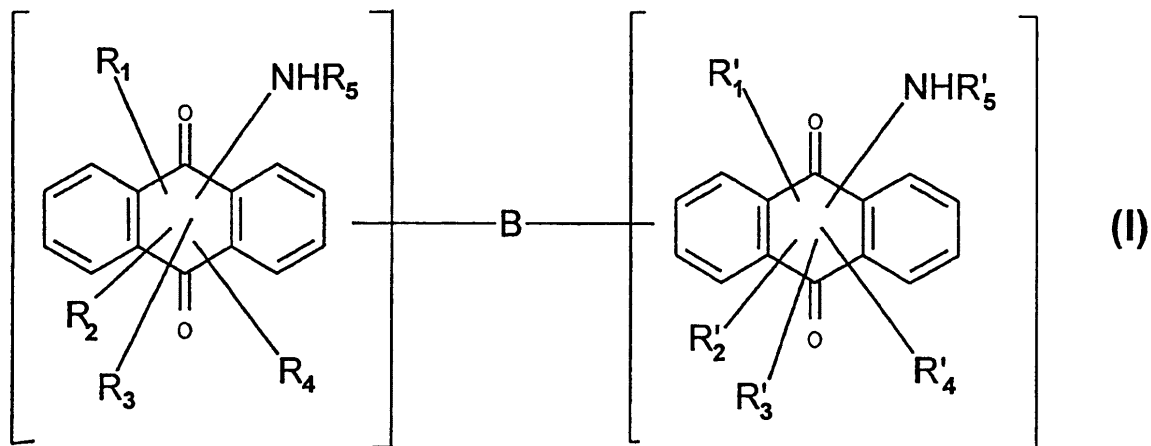
【 0 0 1 2 】

さらに本発明の主題は、染色に適した媒体に、少なくとも1つの上述した式(I)のカチオン性アミノジアントラキノン類を有効量含有せしめてなることを特徴とする、毛髪等のヒトのケラチン繊維の直接染色用組成物にある。

【 0 0 1 3 】

本発明の他の主題は、式(I)：

【化 3 0】



〔上式中、B、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 及び R'_5 は、上述したものと同一の意味を有し、カチオン性基 Z の数は少なくとも 1 である〕
 のカチオン性アミノジアントラキノン類からなり、ケラチン物質、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色用組成物に使用される直接染料にある。

【0014】

しかしながら、本発明の他の特徴、側面及び利点は、本発明の例証を意図し、限定するものではない以下の記載並びに種々の実施例を読むことにより、より明らかになるであろう。

【0015】

本発明の式 (I) のカチオン性アミノジアントラキノン(類)及び/又はそれらの酸付加塩類は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約 0.005 ~ 12 重量%、より好ましくは約 0.05 ~ 6 重量%である。

【0016】

また、本発明の式 (I) のカチオン性アミノジアントラキノン類は、酸化染料(酸化染料先駆物質及び場合によってはカップラー)を使用するよく知られている酸化染色方法において、酸化染料とは異なる色調の色を得るため、又は光沢を増加させるために使用してもよい。

【0017】

本発明の染色用組成物は、色調の範囲を広げ、種々の色を得るために、式 (I) のカチオン性アミノジアントラキノン類に加えて、従来から使用されている直接染料、特にニトロベンゼン染料、例えばニトロフェニレンジアミン類、ニトロジフェニルアミン類、ニトロアニリン類、ニトロフェノールエーテル類又はニトロフェノール類、ニトロピリジン類、本発明のものとは異なる他のアントラキノン染料、モノ-又はジアゾ、トリアリールメタン、アジン、アクリジン及びキサンテン染料、又は金属含有染料をさらに含有してもよい。これら他の直接染料の割合は、染色用組成物の全重量に対して約 0.5 ~ 10 重量%の間で変わり得る。

【0018】

染色に適した媒体(又は担体)は、一般的に、水、又は水に十分に溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも 1 種の有機溶媒と水との混合物からなる。有機溶媒としては、例えば、 C_1 - C_4 低級アルコール類、例えばエタノール及びイソプロパノール；グリセロール；グリコール類及びグリコールエーテル類、例えば 2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、それらの類似物及び混合物を挙げることができる。

溶媒類は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約 1 ~ 40 重量%、さらに好ましくは約 5 ~ 30 重量%の割合で存在し得る。また本発明の組成物に、コブラ、ラウリン酸

10

20

30

40

50

及びオレイン酸から誘導される酸のモノ-及びジエタノールアミド等の脂肪アミド類を、約 0.05 ~ 10 重量%の濃度で添加することもできる。

【0019】

さらに、本発明の組成物に、従来からよく知られている、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン型の界面活性剤、又はそれらの混合物を、組成物の全重量に対して好ましくは約 0.1 ~ 50 重量%、さらに好ましくは約 1 ~ 20 重量%の割合で添加することができる。

【0020】

またさらに、約 0.2 ~ 5 %の範囲内の割合で、増粘剤を使用することもできる。

【0021】

また、前記染色用組成物は、種々の慣習的なアジュバント類、例えば、酸化防止剤、香料、金属イオン封鎖剤、分散剤、毛髪用コンディショナー、防腐剤、不透明化剤、並びにケラチン物質の染色に通常使用される任意の他のアジュバントをさらに含有してもよい。

【0022】

もちろん、当業者であれば、本発明の染色用組成物に固有の有利な特性が考えられる添加により変化しないか、実質的にしないように留意して、上述した任意の付加的な化合物(類)を選択するであろう。

【0023】

本発明の染色用組成物の pH は、一般的には約 3 ~ 12、好ましくは約 5 ~ 11 である。これは、ケラチン繊維の染色において通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる。

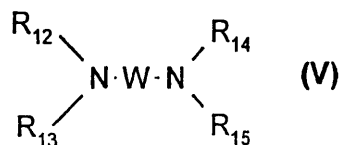
【0024】

酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸、乳酸及びスルホン酸類を挙げることができる。

【0025】

塩基性化剤としては、例えば、水酸化アンモニウム、アルカリ金属の炭酸塩類、アルコールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(V)：

【化31】



[ここで、Wは、C₁-C₆アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R₁₂、R₁₃、R₁₄及びR₁₅は同一でも異なってもよく、水素原子、C₁-C₆アルキル又はヒドロキシ(C₁-C₆アルキル)基を表す]の化合物を挙げることができる。

【0026】

本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば、液体、クリーム、ゲルの形態、又はケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を染色するのに適した任意の他の形態で提供することができる。特に、噴霧剤が存在するエアゾール缶に、加圧下にて包装することもでき、またフォームの形態にすることもできる。

【0027】

また、本発明の他の主題は、少なくとも1つの式(I)のカチオン性アミノジアントラキノンを含む染色用組成物を、乾燥した又は湿ったケラチン繊維に作用させることからなる、直接染色によるケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法に関する。本発明の組成物は、そのまま残る組成物、すなわち繊維に組成物を適用した後、中間のすすぎをすることなく乾燥させる組成物として使用することができる。

【 0 0 2 8 】

他の実施態様において、組成物を約 3 ~ 6 0 分、好ましくは約 5 ~ 4 5 分のさらし時間、繊維に作用させ、すすぎ、場合によっては洗浄し、再度すすいで乾燥させる。

【 0 0 2 9 】

【実施例】

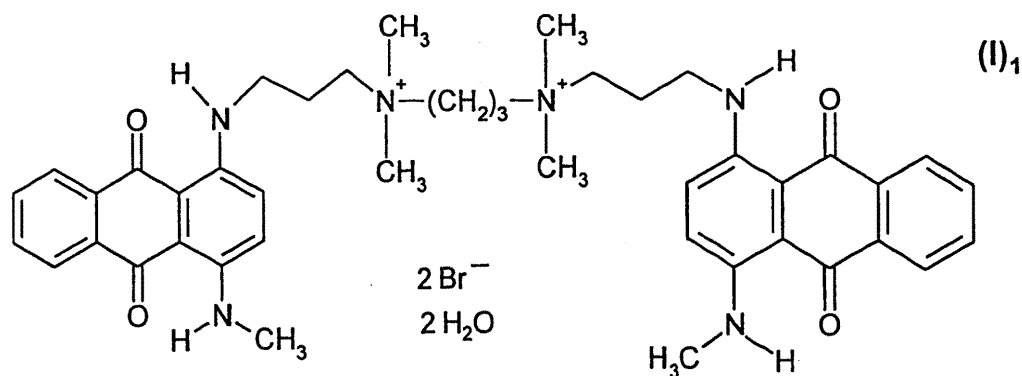
次に本発明を例証するものであって限定するものではない実施例及び具体例を示す。

調製例

参考例 1

式 (I) ₁ の化合物の合成

【化 3 2】



7.0 g (0.0207 モル) の 1-(3-ジメチルアミノプロピルアミノ)-4-メチルアミノアントラキノン(RN-25264-26-0)と 2.09 g (0.1305 モル) の 1,3-ジブロモプロパン(RN-109-64-8)を、50 ml の 2-メチル-1-プロパノールに懸濁させた。ついで、混合物を 2-メチル-1-プロパノールの還流温度で 4 時間、攪拌しつつ加熱し(薄層クロマトグラフィーにおける出発アントラキノンの消失に対応)、ついで煮沸物を脱水し、2-メチル-1-プロパノールで洗浄し、無水メタノール中で再度ペースト状にした。

【 0 0 3 0 】

無水リン酸が存在する真空下において 50 °C で乾燥させたところ、214-216 °C [コフラー(Kofler)] で溶解する深青色の結晶が 7.7 g 得られ、その元素分析を、 $C_{43}H_{52}N_6O_4Br_2 + 2H_2O$ として算出した：

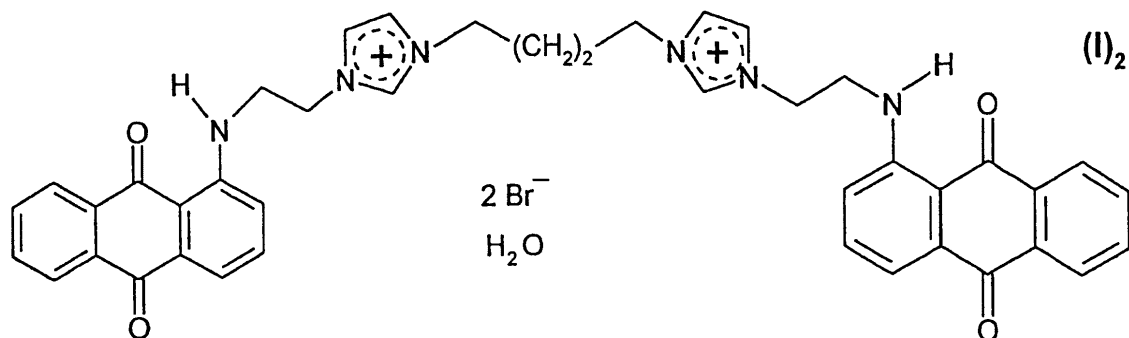
%	C	H	N	O	Br
理論値	56.58	6.18	9.21	10.52	17.51
実測値	56.89	6.33	9.01	10.59	17.52

【 0 0 3 1 】

実施例 2

式 (I) ₂ の化合物の合成

【化 3 3】



10

20

30

40

50

180 ml のイソブタノールに 33.0 g (0.1 モル) の 1-(2-ブロモエチルアミノ)-アントラキノン (RN 3591-05-7) と 10.2 g (0.05 モル) の 1,4-ジイミダゾール-1-イルブタン (RN 69506-86-1) が入ったものを、7 時間還流して加熱した (薄層クロマトグラフィにおける出発アントラキノンが消失)。

得られた懸濁物を室温まで冷却し、180 ml の無水エタノールで希釈し、脱水した。

【0032】

還流下において、90%エタノールで再結晶させて精製した後、無水リン酸が存在する真空下において 50℃ で乾燥させたところ、224-225℃ [コフラー] で溶解する赤色の結晶が 32.8 g 得られ、これの元素分析を、 $C_{42}H_{38}N_6O_4Br_2 + H_2O$ として算出した：

%	C	H	N	O	Br
理論値	58.08	4.64	9.68	9.21	18.40
実測値	58.28	4.68	9.45	9.10	18.46

【0033】

染色用組成物の実施例

参考例 3 及び実施例 4：

次の表に示す 2 つの染色用組成物を調製した：

(全ての含有量はグラムで表す - A.M. は活性物質を示す)

【表 1】

	参考例 3	実施例 4
式 (I) ₁ の染料	0.456	
式 (I) ₂ の染料		0.434
アクアロン社 (Aqualon) からナトロソール (NATROSOL) 250MR の名称で販売されているヒドロキシエチルセルロース	0.72	0.72
ベンジルアルコール	4	4
6 のエチレンオキシドを含むポリエチレングリコール	6	6
セピック社 (Seppic) からオラミックス (ORAMI X) CG110 の名称で販売されている 60% の A.M. を含有する (C8-C10) アルキルポリグルコシド水溶液	4.5A.M.	3A.M.
pH 7 のリン酸塩バッファー		全体を 100 にする量
pH 9 のリン酸塩バッファー (ホウ酸/塩化カリウム/水酸化ナトリウム)	全体を 100 にする量	

【0034】

上述した各々の組成物を、白髪を 90% 含有するパーマネントウェーブがかかった又はナチュラルなグレイの髪の束に 20 分間作用させた。流水ですすぎ、乾燥させたところ、毛髪は次の表に示す色調に染色された。

【表 2】

参考例 3 の組成物	深青色
実施例 4 の組成物	真珠光沢のある銅色

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

D 0 6 P 1/42 (2006.01)

(56)参考文献 特開昭 4 9 - 0 8 5 1 3 3 (J P , A)
仏国特許発明第 0 1 4 2 2 0 1 6 (F R , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09B 1/26

A61K 8/00

A61Q 5/10

C07D 233/61

C07D 295/12

D06P 1/42