

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4197231号
(P4197231)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 D 231/38 (2006.01)	C O 7 D 231/38 B
A 6 1 Q 5/06 (2006.01)	A 6 1 Q 5/06
C O 7 D 401/04 (2006.01)	C O 7 D 401/04
C O 7 D 405/06 (2006.01)	C O 7 D 405/06
C O 7 D 409/06 (2006.01)	C O 7 D 409/06

請求項の数 11 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-53329 (P2002-53329)
 (22) 出願日 平成14年2月28日(2002.2.28)
 (65) 公開番号 特開2002-322155 (P2002-322155A)
 (43) 公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)
 審査請求日 平成16年9月21日(2004.9.21)
 (31) 優先権主張番号 10109807.3
 (32) 優先日 平成13年3月1日(2001.3.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591011627
 ウエラ アクチエンゲゼルシャフト
 WELLA AKTIENGESELLS
 CHAFT
 ドイツ連邦共和国、ダルムシュタット、ペ
 ルリーネル アレー 65
 (74) 代理人 110000475
 特許業務法人みのり特許事務所
 (74) 代理人 100068032
 弁理士 武石 靖彦
 (74) 代理人 100080333
 弁理士 村田 紀子
 (72) 発明者 オットー ゲッテル
 スイス国、ツューハー-1723 マーリ
 ー、ルートデュロウル 6
 最終頁に続く

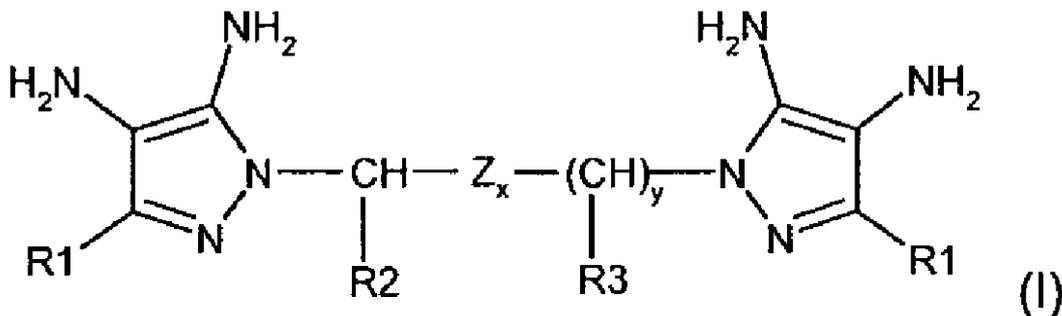
(54) 【発明の名称】 架橋したジアミノピラゾール、及びこの化合物を含有する染色剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式(I)：

【化1】



〔上式において、

(i) R1は、水素、直鎖または分枝したC₁~C₆-アルキル基、C₁~C₄-ヒドロキシアルキル基、C₁~C₄-アミノアルキル基、C₁~C₈-アルキルアミノ基、ジ(C₁~C₈)-アルキルアミノ基、C₁~C₄-アルキルアミノ-(C₁~C₄)アルキル基、またはジ(C₁~C₄)アルキルアミノ-(C₁~C₄)-アルキル基、アリール基、或いはヘテロアリール基を示し、

R2およびR3は、同一でも異なっていてもよく、水素、直鎖または分枝したC₁~C₆

-アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、炭酸基、炭酸エステル基、置換されていない又は置換された炭酸アミド基、ヒドロキシ基または $C_1 \sim C_4$ -ヒドロキシアルキル基を示し、或いは但しR2およびR3は一緒に(場合によっては置換された) $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基を形成し、

Zは、場合によって異種原子により中断される $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル-ジラジカル、場合によって1重または2重にベンゾ縮合された、及び/または、ヒドロキシ基または($C_1 \sim C_6$)-アルキル基で置換された、芳香族ジラジカルまたはヘテロ芳香族ジラジカル、或いは、式: $-Ar-(Alk)_n-Ar-$ のジラジカルであり、但しArは、(場合によって置換された)アリレン基またはヘテロアリレン基であり、Alkは、 $-CH_2-$ 基であり、nは0から6までの整数であり、xおよびyは独立して互いにそれぞれ0又は1である;または

(ii) R1, R2およびR3は水素であり、Zは2, 5, -ジメトキシ-フェニレン-1, 4-ジラジカルであり、xおよびyは1である;または

(iii) R1, R2およびR3は水素であり、Zは4, 5, -ジメトキシ-フェニレン-1, 2-ジラジカルであり、xおよびyは1である]

の4, 5-ジアミノピラゾール、又はこれらの、有機酸または無機酸との塩類。

【請求項2】

ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)メタン、1, 2-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)エタン、1, 3-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)プロパン、1, 3-ビス(4, 5-ジアミノ-3-フェニルピラゾール-1-イル)プロパン、2, 3-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)プロパン-1-オール、N-ベンジル-2, 3-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)プロピオンアミド、1, 3-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール、1, 4-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)2, 5-ジメトキシベンゾール、1, 3-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール、2, 6-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)4-メチルフェノール、1, 2-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール、1, 2-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)4, 5-ジメトキシベンゾール、2, 3-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ナフタリン、2, 3-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)アントラセン、9, 10-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)アントラセン、4, 4'-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ビフェニル、1, 2-ビス〔4-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)フェニル〕エタン、2, 5-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)フラン、2, 5-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)チオフェン、2, 8-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ジベンゾチオフェン、4, 4'-ビス(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)〔2, 2'〕ジピリジル、および1, 2-ビス〔6-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ピリジン-2-イル〕エタンから選ばれた請求項1に記載の4, 5-ジアミノピラゾールまたはこれらの、有機酸または無機酸との塩類。

【請求項3】

前記R1は水素、メチル基、フェニル基、チエニル基またはフリル基であり、前記R2およびR3は独立して互いに水素、フェニル基、炭酸アミド基またはヒドロキシメチル基を示し、Zは置換されないアルキレンジラジカル、フェエニレンジラジカルまたはヘテロアリレンジラジカルを示し、さらにxおよびyは独立して互いにそれぞれ0または1であることを特徴とする請求項1に記載の4, 5-ジアミノピラゾール。

【請求項4】

前記R1~R3は水素であることを特徴とする請求項3に記載の4, 5-ジアミノピラ

10

20

30

40

50

ゾール。

【請求項 5】

硫酸、塩酸、クエン酸または酒石酸の塩であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかが 1 項に記載の 4, 5 ジアミノピラゾール。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかが 1 項に記載の 4, 5 ジアミノピラゾールの少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、ケラチン繊維の酸化染色のための薬剤。

【請求項 7】

前記 4, 5 ジアミノピラゾールを 0.005 ~ 20 重量%の量にて含有することを特徴とする請求項 4 に記載の薬剤。

10

【請求項 8】

さらに、顕色物質および/またはカップラー物質をそれぞれ 0.01 ~ 20 重量%の総量にて追加的に含有することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の薬剤。

【請求項 9】

直接染料を 0.01 ~ 10 重量%の量でさらに含有することを特徴とする請求項 6 または 8 に記載の薬剤。

【請求項 10】

使用の直前に前記薬剤と酸化剤が 5 : 1 ~ 1 : 3 の重量比にて混合されることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれかが 1 項に記載の薬剤。

20

【請求項 11】

混合後の pH 値が 3 ~ 11 を示すことを特徴とする請求項 10 に記載の薬剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規の 4, 5 ジアミノピラゾール、ならびにこれの生理学的に温和な、有機酸または無機酸との塩類に関する。さらに、この化合物を染料前駆体として含有する染色剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来からの毛髪染色の分野では、酸化染料は香粧品的に非常に重要なものになっている。この場合、酸化剤の存在下で、特定の顕色物質が特定のカップラー物質と反応することによって発色が生じる。自然な色調領域での染色のための毛髪染色剤は、特に重要である。それに加えて、適当な酸化染料前駆体の組み合わせによっても、流行の色合いが生じる。避けられてきた自然色調領域、例えば、はっきりしたナス紺の色合い又は銅色の色合いを伴った茶色の色調、しかも特に鮮烈な赤の色調が、現在の流行トレンドである。

30

【0003】

ヒトの毛髪を処理するために意図された酸化染料には、染色効果を生じさせる他にさらなる大切な必要条件が求められている。すなわち、この染料はまず、毒物学的および皮膚化学的な観点において危険性がない一方で、感作性がない必要がある。その上、適当な顕色物質とカップラー物質の組み合わせによって、多彩な色彩の種々の染色色合いを生じさせることができることも必要である。さらに、生じた毛髪染色は、優れた耐洗浄性、耐光性、耐汗性、耐パーマメント性、耐酸性、耐塩基性および耐摩擦性を示すことが必要である。今日的な通常の毎日の条件の下で、このような毛髪染色は、どんな場合でも少なくとも 4 ~ 6 週間の期間は安定的に残留していなければならない。

40

重要性の増大する赤色領域をカバーするために、これまでは 4-アミノフェノールを顕色物質として使用することが優勢であった。この物質の生理学的な温和性を考慮すると、ピリジン誘導体およびピリミジン誘導体がさらに添加されるが、染色的観点からすると、むろん満足できるものではない。特に赤色領域における染色安定性の重要な改良は、DEOS 4234885、DEOS 4234887 及び EP-OS 0375977 に記載の 4, 5 ジアミノピラゾールを介した p-アミノフェノールの置換により達成される。

50

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、そこに記載された工程に基づく製造は、部分的にかなりの労力を要し、さらに部分的に高価かつ広く自由に処理できない原料を必要とする。さらに、EP-O S 0 7 4 0 9 3 1では、ピラゾールの3位において置換された4,5 ジアミノピラゾールが知られている。しかし、この化合物は、部分的に労力のかかる工程で製造されなければならず、特にC 3 成分は広く自由に処理できるものではない。EP-O S 0 7 4 0 9 3 1において記載されたピラゾールは、達成可能な色彩および色充実性に関していずれの点からも満足のものではない。

【 0 0 0 5 】

大抵の酸化染料は、未損傷の毛髪に対してほとんど弱点を示さないが、損傷を受けた毛髪に対して重大な差異を生じ得る。それゆえに調髪師は、日常的な業務から、染色する毛髪上に染料が均一に載らないという問題に気づいている。普通、生え際の髪は無傷であるのに対し、毛先は天候の影響、度重なる洗髪および櫛通し時間に起因して損傷を受け、この損傷は生え際から毛先にかけて次第に重症になる。このような毛髪の染色において、生え際と毛先の間不均一な毛髪性質に起因して、不均一な染色結果を生じ得ることとなる。これに関するさらなる問題は、染色された毛髪を洗髪する際に、未損傷の毛髪部分よりも、損傷の激しい毛髪部分（毛髪の損傷度合いの重症さに応じて）から多くの染料が洗い落とされてしまい、このことは数回の洗髪後に、常に明白に目に見えるほどになる。

【 0 0 0 6 】

それゆえさらに、異なる毛髪特性（特にウェーブ処理またはブロンド化処理により損傷を受けた毛髪）に対するシャンプー行為に対して大幅に改善された染色安定性に関する優れた発色性質を保有するような、酸化染色システムによる赤色領域をカバーするために適した染料が強く必要とされている。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

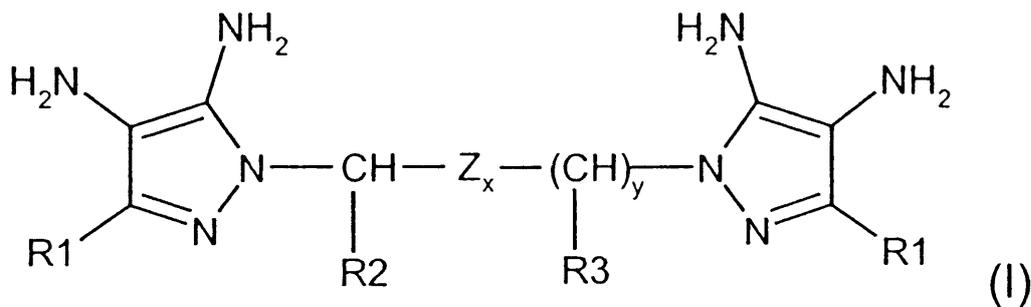
今ここに、前述の課題は、特別に架橋したピラゾールによって、非常に優秀に解決されることが見出された。

【 0 0 0 8 】

それゆえ、本発明の対象は、式(I)の4,5 ジアミノピラゾール及びこれの、有機酸または無機酸との塩類、

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



【 0 0 1 0 】

上式において、

(i) R₁は、水素、直鎖または分枝したC₁～C₆-アルキル基、C₁～C₄-ヒドロキシアルキル基、C₁～C₄-アミノアルキル基、C₁～C₈-アルキルアミノ基、ジ(C₁～C₈)アルキルアミノ基、C₁～C₄-アルキルアミノ(C₁～C₄)アルキル基、またはジ(C₁～C₄)アルキルアミノ(C₁～C₄)アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を示し、

R₂およびR₃は、同一でも異なってもよく、水素、直鎖または分枝したC₁～C₆-アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、炭酸基、炭酸エステル基、置換されていない又は置換された炭酸アミド基、ヒドロキシ基またはC₁～C₄-ヒドロキシアルキル基を示し、或いは但しR₂およびR₃は一緒に(場合によっては置換された)C₁～C₆-アルキレン基を形成し、

【0011】

Zは、場合によって異種原子(例えば窒素、酸素または硫黄原子)で中断されるC₁～C₁₀アルキルジラジカル、場合によって1重または2重にベンゾ縮合された、及び/または、ヒドロキシ基または(C₁～C₆)アルキル基で置換された、芳香族またはヘテロ芳香族ジラジカル、ならびに式Ar(Alk)_nArのジラジカルであり、但しArは、(場合によって置換された)アリレン基またはヘテロアリレン基(特にフェニレン基またはピリジレン基)であり、Alkは、CH₂-基であり、nは0から6までの整数であり、xおよびyは独立して互いにそれぞれ0又は1である;または

(ii) R₁, R₂およびR₃は水素であり、Zは2, 5, -ジメトキシ-フェニレン-1, 4-ジラジカルであり、xおよびyは1である;または

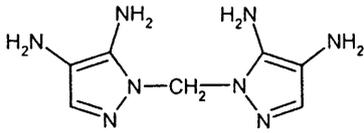
(iii) R₁, R₂およびR₃は水素であり、Zは4, 5, -ジメトキシ-フェニレン-1, 2-ジラジカルであり、xおよびyは1である。

【0012】

好適な式(I)の化合物として以下のものが挙げられる。

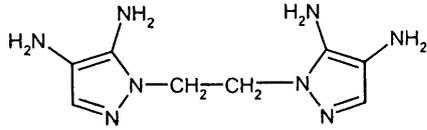
【0013】

【化3】



(I-a)

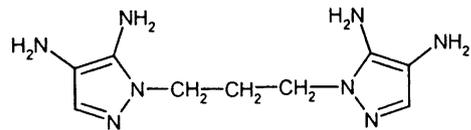
ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)-メタン



(I-b)

10

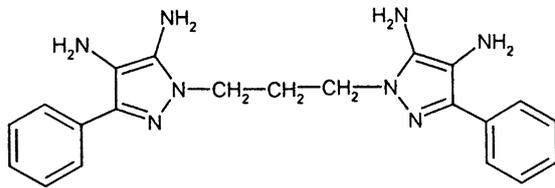
1, 2-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)-エタン



(I-c)

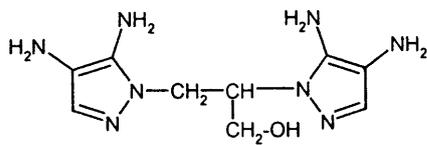
1, 3-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)-プロパン

20



(I-d)

1, 3-ビス-(4, 5-ジアミノ-3-フェニルピラゾール-1-イル)-プロパン



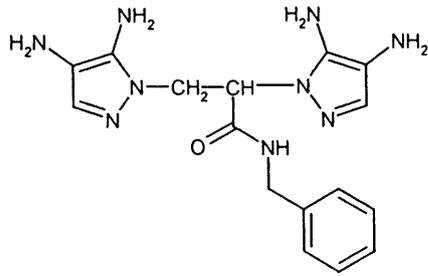
(I-e)

2, 3-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)-プロパン-1-オール

30

【 0 0 1 4 】

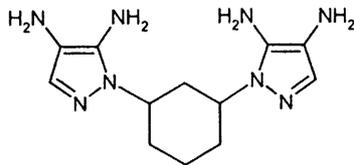
【 化 4 】



(I-f)

N-ベンジル-2, 3-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)-プロピオンアミド

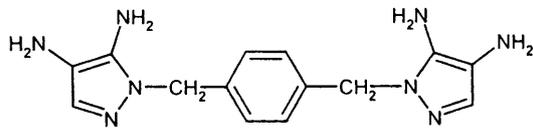
10



(I-g)

1, 3-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル)-シクロヘキサン

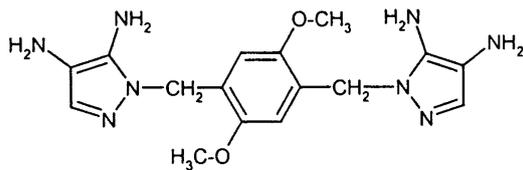
20



(I-h)

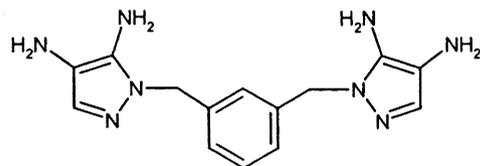
1, 4-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-ベンゼン

30



(I-i)

1, 4-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-2, 5-ジメトキシベンゼン



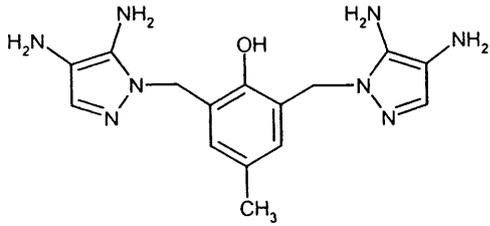
(I-j)

1, 3-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-ベンゼン

40

【 0 0 1 5 】

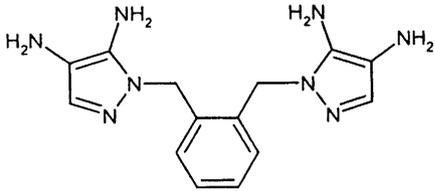
【 化 5 】



(I-k)

2, 6-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-4-メチルフェノール

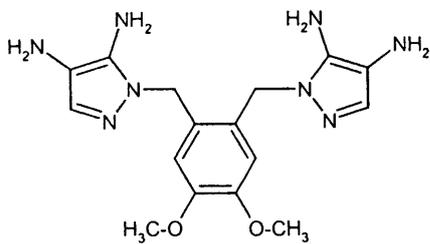
10



(I-l)

1, 2-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-ベンゾール

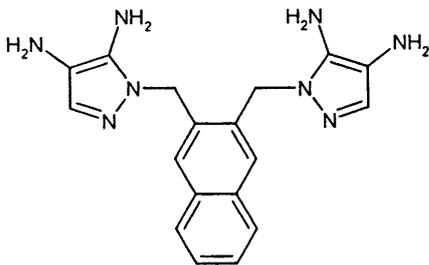
20



(I-m)

1, 2-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-4, 5-ジメトキシベンゾール

30



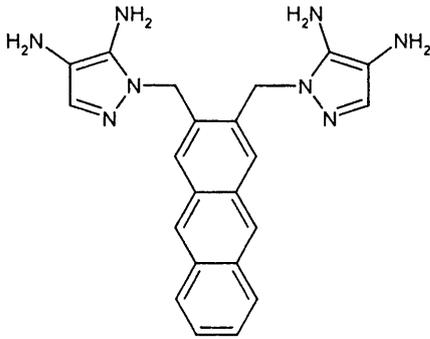
(I-n)

2, 3-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-ナフタリン

【 0 0 1 6 】

40

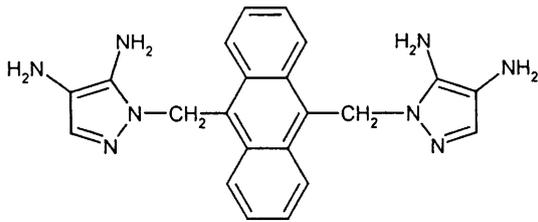
【 化 6 】



(I-o)

10

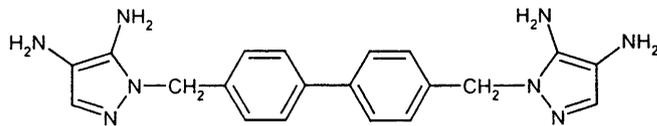
2, 3-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-アントラセン



(I-p)

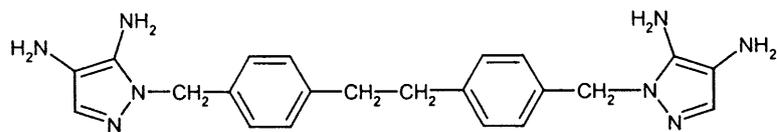
20

9, 10-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-アントラセン



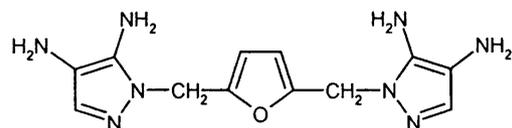
(I-q)

4, 4'-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-ビフェニル



(I-r)

1, 2-ビス-[4-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-フェニル]-エタン



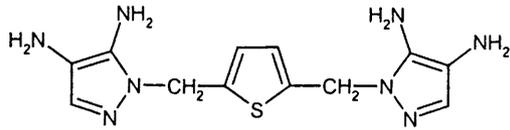
(I-s)

2, 5-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-フラン

40

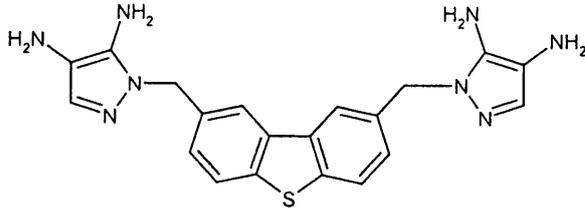
【 0 0 1 7 】

【 化 7 】



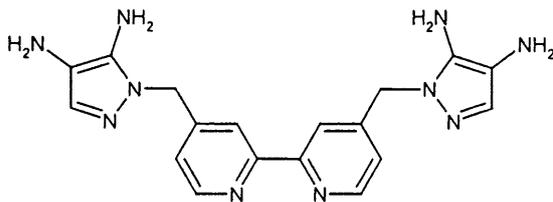
(I-t)

2, 5-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-チオフェン



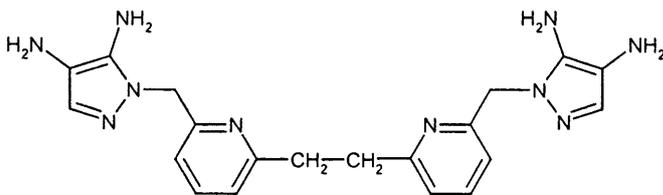
(I-u)

2, 8-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-ジベンゾチオフェン



(I-v)

4, 4'-ビス-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-[2, 2']ジピリジル



(I-w)

1, 2-ビス-[6-(4, 5-ジアミノピラゾール-1-イル-メチル)-ピリジン-2-イル]-エタン

【0018】

一般式 (I) の好適な化合物は、R₁ が水素、メチル基、フェニル基、チエニル基またはフリル基であり、R₂ および R₃ は独立して互いに水素、フェニル基、炭酸アミド基またはヒドロキシメチル基を示し、Z は置換されないアルキレン ジラジカル、フェニレン ジラジカルまたはヘテロアリレン ジラジカルを示し、さらに x および y は独立して互いにそれぞれ 0 又は 1 である。

【0019】

特に好ましいのは、R₁ ~ R₃ が水素であり、Z は置換されないアルキレン ジラジカル、フェニレン ジラジカルまたはヘテロアリレン ジラジカルを示し、さらに x および y は独立して互いにそれぞれ 0 又は 1 である化合物である。

【0020】

前記式 (I) の化合物は、幾つかの異なる方法に基づいて生成される。

【0021】

一つの合成方法をスキーム 1 に表した。まず、2 当量の 3, 5-ジブロム-4-ニトロピラゾールをジハロゲン化合物と架橋させる。対応する 5-ベンジルアミノ化合物における転移の後、さらに引き続き接触水素添加を行い、前記一般式 (I) の 4, 5-ジアミノピラゾールが得られる。

10

20

30

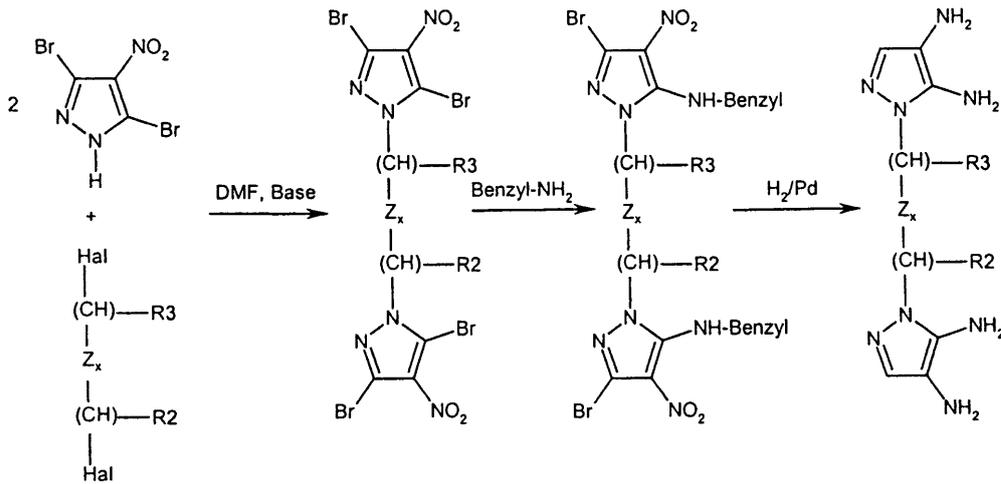
40

50

【 0 0 2 2 】

【 化 8 】

スキーム1



10

【 0 0 2 3 】

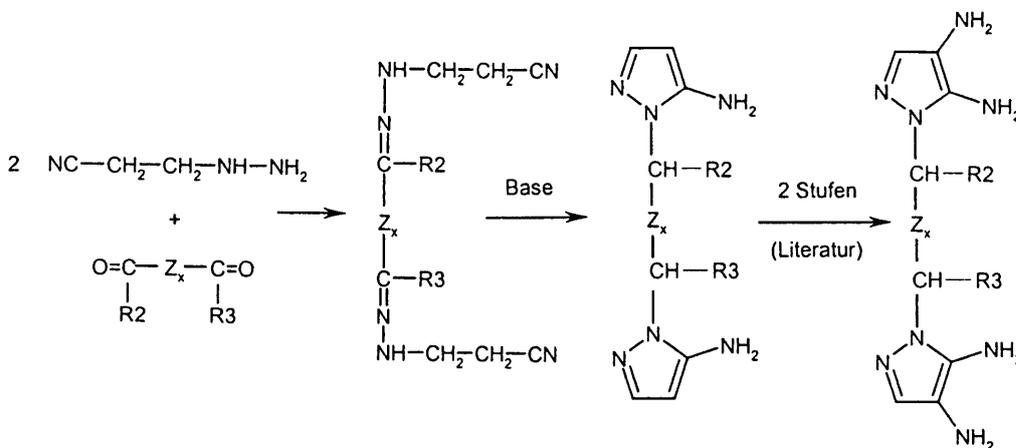
しかしながら特定な場合、下記のスキーム2で描写した方法における調製が好都合となり得る。ここでは、まず第一に、シアノエチルヒドラジンとジアルデヒド又はジケトンとを、対応するジヒドラゾンに変換し、得られたこのジヒドラゾンを引き続いて塩基触媒作用させ、架橋された5-アミノピラゾールに環化する。この際、前記の中間段階の製造は、例えばFR-A1403372内に記載された手順に準拠して行われる。引き続いて、第二のピラゾールアミノ基の4位への導入（例えばアゾカップリング又はニトロソ化を介して行われてもよい）は、一般式(I)の4,5-ジアミノピラゾールに接ぶくことを同様に可能にする。この際、この合成過程でアルデヒドを出発物質とするのが好ましい。

20

【 0 0 2 4 】

【 化 9 】

スキーム2



30

40

【 0 0 2 5 】

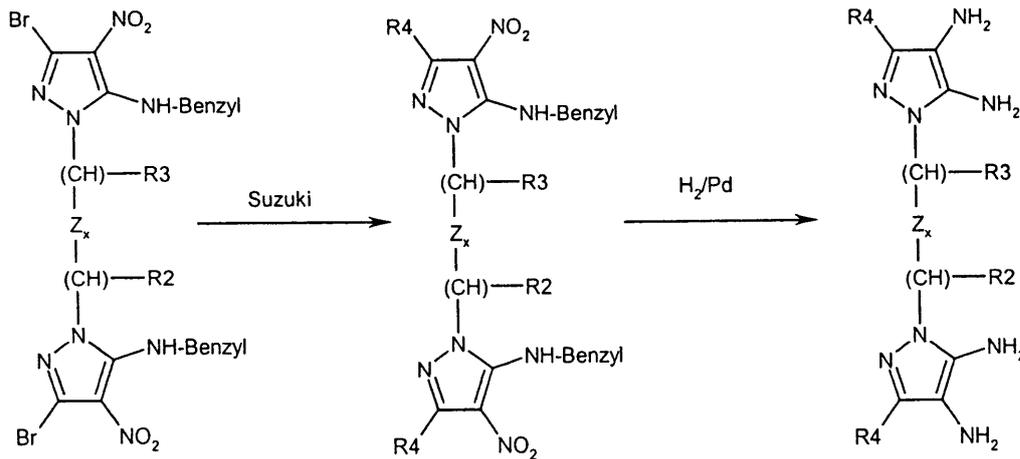
ピラゾールの3位での置換基の導入のために、スキーム1からの5-ベンジルアミノ-3-ブロム化合物を用いてもよい。模範的な方法において、スキーム3（例えばSuzukiカップリングによって）に基づいて行われてもよいし、この際さらに別のカップリング反応を行わせてもよい。

【 0 0 2 6 】

【 化 1 0 】

50

スキーム3



10

【0027】

本発明の4,5ジアミノピラゾールは、酸化の感度が高いため、前記式(I)の化合物は、より良好な処理性にに基づき、フリーの塩基としてではなく、酸付加物として隔離されることが好ましい。こうして得られた塩類は十分な酸化抵抗性を示す。ここで、酸類として無機酸または有機酸を添加してもよく、この際、クエン酸、酒石酸、並びに特に塩酸および硫酸が好ましい。

20

【0028】

前記式(I)の化合物は、ケラチン繊維を染色するための酸化系における染料前駆体として非常に優れて適している。前記式(I)の化合物は、特にケラチン繊維(例えば羊毛、絹またはヒト頭髮などの毛)の染色に使用するのに適しているが、さらに、上記の化合物を用いてその他の天然繊維または合成繊維(例えば木綿またはナイロン66)も原則的に染色することが可能である。

【0029】

それゆえ、本発明のその他の対象は、ケラチン繊維、特にヒト毛髪を酸化染色するための薬剤であって、この薬剤が前記式(I)の4,5ジアミノピラゾールまたはこれの有機酸または無機酸との塩の少なくとも1種を含有することを特徴とする薬剤に関する。

30

【0030】

前記式(I)の4,5ジアミノピラゾールは、本発明の染色剤中に、約0.005~20重量%の量にて含有され、この際に約0.01~10重量%の量、特に0.1~6重量%の量にて含有されることが好ましい。

【0031】

前記式(I)の化合物は、単独で、或いは公知の顕色物質および/又はカップラー物質の組み合わせにおいて、繊維材料の染色のための酸化染色システム中に一般的に用いられるように添加されてもよい。

【0032】

適したカップラー物質として、例えば以下のものが挙げられる。

N(3ジメチルアミノフェニル)尿素、2,6ジアミノピリジン、2アミノ4[(2ヒドロキシエチル)アミノ]アニソール、2,4ジアミノ1フルオール5メチルベンゾール、2,4ジアミノ1メトキシ5メチルベンゾール、2,4ジアミノ1エトキシ5メチルベンゾール、2,4ジアミノ1(2ヒドロキシエトキシ)5メチルベンゾール、2,4ジ[(2ヒドロキシエチル)アミノ]1,5ジメトキシベンゾール、2,3ジアミノ6メトキシピリジン、3アミノ6メトキシ2(メチルアミノ)ピリジン、2,6ジアミノ3,5ジメトキシピリジン、3,5ジアミノ2,6ジメトキシピリジン、1,3ジアミノベンゾール、2,4ジアミノ1(2ヒドロキシ

40

50

エトキシ) ベンゾール、2, 4 ジアミノ 1 (3 ヒドロキシプロポキシ) ベン
 ゴール、2, 4 ジアミノ 1 (3 メトキシプロポキシ) ベンゾール、1 (2
 アミノエトキシ) 2, 4 ジアミノ ベンゾール、2 アミノ 1 (2 ヒドロキシ
 エトキシ) 4 メチルアミノ ベンゾール、2, 4 ジアミノフェノキシ 酢酸、3
 [ジ(2 ヒドロキシエチル)アミノ] アニリン、4 アミノ 2 ジ[(2 ヒドロ
 キシエチル)アミノ] 1 エトキシ ベンゾール、5 メチル 2 (1 メチルエチ
 ル) フェノール、3 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ] アニリン、3 [(2
 アミノエチル)アミノ] アニリン、1, 3 ジ(2, 4 ジアミノフェノキシ) プ
 ロパン、ジ(2, 4 ジアミノフェノキシ) メタン、1, 3 ジアミノ 2, 4 ジメ
 トキシ ベンゾール、2, 6 ビス(2 ヒドロキシエチル)アミノ トルオール、4
 ヒドロキシインドール、3 ジメチルアミノ フェノール、3 ジエチルアミノ フェ
 ノール、5 アミノ 2 メチル フェノール、5 アミノ 4 フルオール 2 メチル
 フェノール、5 アミノ 4 メトキシ 2 メチル フェノール、5 アミノ 4 エ
 トキシ 2 メチル フェノール、3 アミノ 2, 4 ジクロール フェノール、5 ア
 ミノ 2, 4 ジクロール フェノール、3 アミノ 2 メチル フェノール、3 アミ
 ノ 2 クロール 6 メチル フェノール、3 アミノ フェノール、2 [(3 ヒド
 ロキシ フェニル)アミノ] アセトアミド、5 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ]
 2 メチル フェノール、3 [(2 ヒドロキエチル)アミノ] フェノール、3
 [(2 メトキシエチル)アミノ] フェノール、5 アミノ 2 エチル フェノール
 、2 (4 アミノ 2 ヒドロキシフェノキシ) エタノール、5 [(3 ヒドロキ
 シプロピル)アミノ] 2 メチル フェノール、3 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ]
 2 メチル フェノール、2 アミノ 3 ヒドロキシ ピリジン、5 アミノ 4 ク
 ロール 2 メチル フェノール、1 ナフトール、1, 5 ジヒドロキシ ナフタリン、
 1, 7 ジヒドロキシ ナフタリン、2, 3 ジヒドロキシ ナフタリン、2, 7 ジヒ
 ドロキシ ナフタリン、2 メチル 1 ナフトール アセテート、1, 3 ジヒドロキ
 シ ベンゾール、1 クロール 2, 4 ジヒドロキシ ベンゾール、2 クロール 1, 3
 ジヒドロキシ ベンゾール、1, 2 ジクロール 3, 5 ジヒドロキシ 4 メチル
 ベンゾール、1, 5 ジクロール 2, 4 ジヒドロキシ ベンゾール、1, 3 ジヒドロ
 キシ 2 メチル ベンゾール、1, 3 ジヒドロキシ 2, 4 ジメチル ベンゾール
 、3, 4 メチレンジオキシ フェノール、3, 4 メチレンジオキシ アニリン、5
 [(2 ヒドロキシエチル)アミノ] 1, 3 ベンゾジオール、6 プロム 1 ヒド
 ロキシ 3, 4 メチレンジオキシ ベンゾール、3, 4 ジアミノ 安息香酸、3, 4
 ジヒドロ 6 ヒドロキシ 1, 4 (2H) ベンゾキサジン、6 アミノ 3, 4
 ジヒドロ 1, 4 (2H) ベンゾキサジン、3 メチル 1 フェニル 5 ピラゾロ
 ン、5, 6 ジヒドロキシ インドール、5, 6 ジヒドロキシ インドリン、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 インドールおよび2, 3 インドリンジオン、並びにこれらの塩類。

【0033】

自然な色調および流行の赤の色調を生じさせるために、前記式(I)の化合物を追加の顕
 色物質と組み合わせることが特に好ましい。顕色物質として、p フェニレンジアミン、
 p アミノフェノール、並びにさらに4, 5 ジアミノピラゾール又はこの塩類が挙げら
 れる。

特に以下の顕色物質が好ましいものとして挙げられる。

1, 4 ジアミノベンゾール(p フェニレンジアミン)、1, 4 ジアミノ 2 メチ
 ル ベンゾール(p トルイレンジアミン)、1, 4 ジアミノ 2, 6 ジメチル ベ
 ンゾール、1, 4 ジアミノ 2, 5 ジメチル ベンゾール、1, 4 ジアミノ 2,
 3 ジメチル ベンゾール、2 クロール 1, 4 ジアミノ ベンゾール、4 フェニル
 アミノ アニリン、4 ジメチルアミノ アニリン、4 ジエチルアミノ アニリン、4
 [ジ(2 ヒドロキシエチル)アミノ] アニリン、4 [(2 メトキシエチル)ア

10

20

30

40

50

ミノ〕 アニリン、4〔(3 ヒドロキシプロピル)アミノ〕 アニリン、1, 4 ジ
 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) ベンゾール、1, 4 ジアミノ 2 (1 ヒ
 ドロキシエチル) ベンゾール、1, 4 ジアミノ 2 (1 メチルエチル) ベンゾ
 ール、1, 3 ビス〔(4 アミノフェニル) (2 ヒドロキシエチル)アミノ〕 2
 プロパノール、1, 8 ビス〔(2, 5 ジアミノフェノキシ) 3, 6 ジオクサオ
 クタン、4 アミノ フェノール、4 アミノ 3 メチル フェノール、4 メチルア
 ミノ フェノール、4 アミノ 2 (アミノメチル) フェノール、4 アミノ 2
 〔(2 ヒドロキシエチル) アミノ〕メチル フェノール、4 アミノ 2 (メトキ
 シメチル) フェノール、4 アミノ 2 (2 ヒドロキシエチル) フェノール、5
 アミノ サリチル酸、2, 5 ジアミノ ピリジン、2, 4, 5, 6 テトラアミノ
 ピリミジン、2, 5, 6 トリアミノ 4 (1H) ピリミドン、4, 5 ジアミノ
 1 (2 ヒドロキシエチル) 1H ピラゾール、4, 5 ジアミノ 1 (1 メチ
 ルエチル) 1H ピラゾール、4, 5 ジアミノ 1〔(4 メチル フェニル)メ
 チル〕 1H ピラゾール、1〔(4 クロルフェニル)メチル〕 4, 5 ジアミノ
 1H ピラゾール、4, 5 ジアミノ 1 メチル 1H ピラゾール、4, 5 ジア
 ミノ 3 メチル 1 フェニル 1H ピラゾール、4, 5 ジアミノ 1 (2 ヒ
 ドロキシエチル) 3 メチル 1H ピラゾール、2 アミノ フェノール、2 アミ
 ノ 6 メチル フェノール、及び2 アミノ 5 メチル フェノール、ならびにこれ
 らの塩類。

10

【0034】

前記の公知の顕色物質とカップラー物質は、本発明の染色剤中にそれぞれ、約0.01~
 20重量%の総量にて、好ましくは約0.2~6重量%の量にて含有される。

20

【0035】

前記式(I)の化合物は、本発明の染色剤中に単独で使用されてもよいし、一般的なアニ
 オン性、カチオン性、両性、又は非イオン性の直接染料との組み合わせで使用されてもよ
 い。好ましいアニオン性染料には以下のものが挙げられる。

6 ヒドロキシ 5-[(4 スルホニル)アゾ]-2 ナフタリンスルホン酸 ジナトリウ
 ム塩(CI15985; Food Yellow No.3; FD&C Yellow No.6)、2, 4 ジニトロ 1 ナフト
 ール 7 スルホン酸 ジナトリウム塩 (CI10316; Acid Yellow No.1 ; Food Yellow No
 .1)、2 (インダン 1, 3 ジオン 2 イル)キノリン x, x スルホン酸(モ
 ノスルホン酸とジスルホン酸の混合物)(CI47005;D&C Yellow No.10; Food Yellow No.13
 , Acid Yellow No. 3)、5-ヒドロキシ 1 (4 スルホフェニル) 4〔(4 ス
 ルホフェニル)アゾ〕ピラゾール 3 カルボン酸 トリナトリウム塩 (CI19140; Foo
 d Yellow No. 4; Acid Yellow No.23)、9 (2 カルボキシフェニル) 6 ヒドロキ
 シ 3H キサンテン 3 オン(CI45350; Acid Yellow No.73; D&C Yellow No. 8)、
 5-[(2, 4 ジニトロ フェニル)アミノ] 2 フェニルアミノ ベンゾールスルホ
 ン酸 ナトリウム塩 (CI10385; Acid Orange No. 3)、4-[(2, 4 ジヒドロキシフェ
 ニル)アゾ] ベンゾールスルホン酸 モノナトリウム塩 (CI14270; Acid Orange No. 6
)、4-[(2 ヒドロキシナフト 1 イル)アゾ] ベンゾールスルホン酸 ナトリウ
 ム塩(CI15510; Acid Orange No. 7)、4-[(2, 4 ジヒドロキシ 3-[(2, 4 ジメ
 チルフェニル)アゾ]フェニル)アゾ] ベンゾールスルホン酸 ナトリウム塩 (CI2017
 0; Acid Orange No. 24)、4 ヒドロキシ 3-[(4 スルホナフト 1 イル)アゾ]
 1 ナフタリンスルホン酸 ジナトリウム塩 (CI 14720; Acid Red No. 14)、6 ヒド
 ロキシ 5-[(4 スルホナフト 1 イル)アゾ] 2, 4 ナフタリンジスルホン酸
 トリナトリウム塩 (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18)、3-ヒドロキシ 4-[(
 4 スルホナフト 1 イル)アゾ] 2, 7 ナフタリン ジスルホン酸 トリナト
 リウム塩 (CI16185; Acid Red No. 27)、8 アミノ 1 ヒドロキシ 2 (フェニル
 アゾ) 3, 6 ナフタリンジスルホン酸 ジナトリウム塩 (CI17200; Acid Red No. 33
)、5 (アセチルアミノ) 4 ヒドロキシ 3-[(2 メチルフェニル)-アゾ] 2
 , 7 ナフタリンジスルホン酸 ジナトリウム塩 (CI18065; Acid Red No. 35)、2 (

30

40

50

3 ヒドロキシ 2, 4, 5, 7 テトラヨード ジベンゾピラン 6 オン 9 イル) 安息香酸 ジナトリウム塩 (CI45430; Acid Red No. 51)、N-[6 (ジエチルアミノ) 9 (2, 4 ジスルホフェニル) 3 H キサンテン 3 イリデン]-N エチルエタンアミニウム ヒドロキシド、分子内塩、ナトリウム塩 (CI45100; Acid Red No. 52)、8-[(4 (フェニルアゾ)-フェニル)アゾ] 7 ナフトール 1, 3 ジスルホン酸 ジナトリウム塩 (CI27290; Acid Red No. 73)、2', 4', 5', 7'-テトラブロム 3', 6'-ジヒドロキシスピロ [イソベンゾフラン 1 (3 H), 9'-[9 H] キサンテン] 3 オン ジナトリウム塩 (CI45380; Acid Red No. 87)、2', 4', 5', 7 テトラブロム 4, 5, 6, 7 テトラクロル 3', 6'-ジヒドロキシスピロ [イソベンゾフラン 1 (3 H), 9'-[9 H] キサンテン] 3 オン ジナトリウム塩 (CI45410; Acid Red No. 92)、3', 6'-ジヒドロキシ 4', 5'-ジイオドスピロ-[イソベンゾフラン 1 (3 H), 9'-(9 H) キサンテン] 3 オン ジナトリウム塩 (CI45425; Acid Red No. 95)、(2 スルホフェニル)ジ [4 (エチル(4 スルホフェニル)メチル)アミノ] フェニル]-カルベニウム ジナトリウム塩、ベタイン(CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1)、1, 4 ビス[(2 スルホ 4 メチルフェニル)アミノ]-9, 10 アントラキノン ジナトリウム塩(CI61570; Acid Green No. 25)、ビス[4 (ジメチルアミノ) フェニル] 3, 7 ジスルホ 2 ヒドロキシ ナフト 1 イル)カルベニウム 分子内塩、モノナトリウム塩 (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50)、ビス[4 (ジエチルアミノ)フェニル] (2, 4 ジスルホフェニル) カルベニウム 分子内塩、ナトリウム塩 (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No.1)、ビス[4 (ジエチルアミノ)フェニル] (5 ヒドロキシ 2, 4 ジスルホフェニル) カルベニウム 分子内塩、カルシウム塩 (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3)、1 アミノ 4-(シクロヘキシルアミノ)-9, 10 アントラキノン 2 スルホン酸 ナトリウム塩 (CI62045; Acid Blue No. 62)、2-(1, 3 ジヒドロ 3 オクソ 5 スルホ 2 H インドール 2 イリデン)-2, 3 ジヒドロ 3 オクソ 1 H インドール 5 スルホン酸 ジナトリウム塩(CI73015; Acid Blue No. 74)、9 (2 カルボキシフェニル)-3-[(2-メチルフェニル)アミノ]-6-[(2-メチル 4 スルホフェニル)アミノ]キサンチリウム 分子内塩、モノナトリウム塩 (CI45190; Acid Violet No. 9)、1 ヒドロキシ 4 [(4-メチル 2 スルホフェニル)アミノ]-9, 10 アントラキノン ナトリウム塩 (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43)、ビス[3 ニトロ 4 [(4-フェニルアミノ) 3 スルホフェニルアミノ]-フェニル] スルホン (CI10410; Acid Brown No. 13)、5 アミノ 4 ヒドロキシ 6 [(4-ニトロフェニル)アゾ]-3-(フェニルアゾ) 2, 7 ナフタリンジスルホン酸 ジナトリウム塩 (CI20470; Acid Black No. 1)、3 ヒドロキシ 4 [(2 ヒドロキシナフト 1 イル)アゾ]-7 ニトロ 1 ナフタリンスルホン酸 クロム錯体(3:2) (CI15711; Acid Black No. 52)、3 [(2, 4 ジメチル 5 スルホフェニル)アゾ]-4-ヒドロキシ 1 ナフタリン スルホン酸 ジナトリウム塩 (CI14700; Food Red No.1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4)、4-(アセチルアミド)-5-ヒドロキシ-6-[(7 スルホ 4-[(4 スルホフェニル)アゾ]-ナフト 1 イル)アゾ]-1, 7 ナフタリンスルホン酸 テトラナトリウム塩 (CI28440; Food Black No. 1)、および 3 ヒドロキシ 4-(3-メチル 5 オクソ 1 フェニル 4, 5 ジヒドロ 1 H ピラゾール 4 イルアゾ) ナフタリン 1 スルホン酸ナトリウム塩 クロム錯体 (Acid Red No. 195)。

10

20

30

40

好ましいカチオン性染料には下記の化合物が挙げられる。

9-(ジメチルアミノ) ベンゾ [a] フェノキサンジン 7 イウム クロリド(CI51175; Basic Blue No. 6)、ジ [4-(ジエチルアミノ)フェニル][4-(エチルアミノ)ナフト]カルベニウム クロリド (CI42595; Basic Blue No. 7)、3, 7 ジメチルアミノ) フェノチアジン 5 イウム クロリド (CI52015; Basic Blue No. 9)、ジ[4-(ジメチルアミノ)フェニル][4-(フェニルアミノ)ナフチル]カルベニウム クロリド (CI44045; Basic Blue No. 26)、2-[(4-(エチル(2-ヒドロキシエチル)アミノ)フェニル)

50

アゾ]-6-メトキシ 3 メチル ベンゾチアゾリウム メチルスルフェート (CI11154; Basic Blue No. 41)、8 アミノ 2 ブロム 5 ヒドロキシ 4 イミノ 6-[(3-(トリメチルアンモニオ)フェニル)アミノ]-1(4H)-ナフタリノン クロリド (CI56059; Basic Blue No. 99)、ビス[4-(ジメチルアミノ)-フェニル][4-(メチルアミノ)フェニル]カルベニウム クロリド (CI42535; Basic Violet No. 1)、トリス(4-アミノ 3 メチルフェニル)-カルベニウム クロリド (CI42520; Basic Violet No. 2)、トリス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]カルベニウム クロリド (CI42555; Basic Violet No. 3)、2-[3,6-(ジエチルアミノ)ジベンゾピラニウム 9 イル]-安息香酸 クロリド (CI45170; Basic Violet No. 10)、ジ(4-アミノフェニル)(4-アミノ 3 メチルフェニル)カルベニウム クロリド (CI42510; Basic Violet No. 14)、1, 3-ビス[(2,4-ジアミノ 5 メチルフェニル)アゾ]-3-メチルベンゾール (CI21010; Basic Brown No. 4)、1-[(4-アミノフェニル)アゾ]-7-(トリメチルアンモニオ)-2-ナフトール クロリド (CI12250; Basic Brown No. 16)、1-[(4-アミノ 2 ニトロフェニル)アゾ]-7-(トリメチルアンモニオ)-2-ナフトール クロリド (CI12251; Basic Brown No. 17)、1-[(4-アミノ 3 ニトロフェニル)アゾ]-7-(トリメチルアンモニオ)-2-ナフトール クロリド (CI12251; Basic Brown No. 17)、3,7-ジアミノ 2,8-ジメチル 5 フェニル フェナジニウム クロリド (CI50240; Basic Red No. 2)、1,4-ジメチル 5-[(4-(ジメチルアミノ)フェニル)アゾ]-1,2,4-トリアゾリウム クロリド (CI11055; Basic Red No. 22)、2-ヒドロキシ 1-[(2-メトキシフェニル)アゾ]-7-(トリメチルアンモニオ)-ナフトリン クロリド (CI12245; Basic Red No. 76)、2-[2-((2,4-ジメトキシフェニル)アミノ)エテニル]-1,3,3-トリメチル 3H-インドール 1-イウム クロリド (CI48055; Basic Yellow No. 11)、3-メチル 1-フェニル 4-[(3-(トリメチルアンモニオ)フェニル)-アゾ]-ピラゾール 5-オン クロリド (CI12719; Basic Yellow No. 57)、およびビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]フェニルカルベニウム ヒドロゲンスルフェート(1:1) (CI42040; Basic Green No. 1)。

【0036】

特に良好な染色調整および特殊な色ニュアンスの発生のために、適した非イオン性染料として、以下の化合物を例えば挙げることができる。

1 アミノ 2-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-5-ニトロベンゾール (HC Yellow No. 5)、1 (2-ヒドロキシエトキシ)-2-[(2-ヒドロキシエチル)-アミノ]-5-ニトロベンゾール (HC Yellow No. 4)、1 [(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Yellow No. 2)、2-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-1-メトキシ 5-ニトロベンゾール、2-アミノ 3-ニトロフェノール、1 (2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルアミノ 4-ニトロベンゾール、2,3-(ジヒドロキシプロポキシ)-3-メチルアミノ 4-ニトロベンゾール、2-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-5-ニトロフェノール (HC Yellow No. 11)、3-[(2-アミノエチル)アミノ]-1-メトキシ 4-ニトロベンゾール ヒドロクロリド (HC Yellow No. 9)、1-[(2-ウレイドエチル)アミノ]-4-ニトロベンゾール、4-[(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-3-ニトロ 1-トリフルオルメチルベンゾール (HC Yellow No. 6)、1 クロル 2,4-ビス-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-5-ニトロベンゾール (HC Yellow No. 10)、4-[(2-ヒドロキシエチル) 3-ニトロ 1-メチルベンゾール、1-クロル 4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-ニトロベンゾール (HC Yellow No. 12)、4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-ニトロ 1-トリフルオルメチルベンゾール、(HC Yellow No. 13)、4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-ニトロベンゾニトリル (HC Yellow No. 14)、4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-ニトロベンズアミド (HC Yellow No. 15)、1-アミノ-4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Red No. 7)、2-アミノ-4,6-ジニトロフェノール、2-エチルアミノ 4,6-ジニトロフェノール、4-アミノ-2-ニトロジフェニルアミン (HC Red No. 1)、1-アミノ-4-[ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニ

10

20

30

40

50

トロベンゾール ヒドロクロリド (HC Red No. 13)、1-アミノ 5 クロル 4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール、4-アミノ 1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Red No. 3)、4-アミノ 3-ニトロフェノール、4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-ニトロフェノール、1-[(2-アミノエチル)アミノ]-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ニトロベンゾール (HC Orange No. 2)、4-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Orange No. 3)、1-アミノ 5 クロル 4-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Red No. 10)、5-クロル 1, 4-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Red No. 11)、2-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-4, 6-ジニトロフェノール、4-エチルアミノ 3-ニトロ安息香酸、2-[(4-アミノ 2-ニトロフェニル)アミノ]-安息香酸、2-クロル 6-メチルアミノ 4-ニトロフェノール、2-クロル 6-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-4-ニトロフェノール、2-クロル 6-エチルアミノ 4-ニトロフェノール、2-アミノ-6-クロル-4-ニトロフェノール、4-[(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]-3-ニトロフェノール、2, 5-ジアミノ 6-ニトロピリジン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ 6-ニトロキノキサリン、7-アミノ-3, 4-ジヒドロ 6-ニトロ 2H 1, 4-ベンゾキサジン (HC Red No. 14)、1, 4-ビス[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール、1-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロ 4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-ベンゾール (HC Blue No. 2)、1-アミノ 3-メチル-4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-6-ニトロベンゾール (HC Violet No.1)、4-[エチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール-ヒドロキシクロリド (HC Blue No. 12)、4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-1-[(2-メトキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Blue No. 11)、1-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-4-[(メチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノ)-2-ニトロベンゾール (HC Blue No. 10)、1-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-4-[(エチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノ)-2-ニトロベンゾール-ヒドロクロリド (HC Blue No. 9)、1-(3-ヒドロキシプロピルアミノ) 4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゾール (HC Violet No.2)、1-メチルアミノ 4-[(メチル-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ)-2-ニトロベンゾール (HC Blue No. 6)、2-((4-アミノ-2-ニトロフェニル)アミノ)-5-ジメチル-アミノ-安息香酸 (HC Blue No. 13)、1, 4-ジ[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-9, 10-アントラキノン、1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-4-メチルアミノ-9, 10-アントラキノン (CI61505, Disperse Blue No.3)、2-[(2-アミノエチル)アミノ]-9, 10-アントラキノン (HC Orange No. 5)、1-ヒドロキシ-4-[(4-メチル-2-スルホフェニル)アミノ]-9, 10-アントラキノン、1-[(3-アミノプロピル)アミノ]-4-メチル-アミノ 9, 10-アントラキノン (HC Blue No. 8)、1-[(3-アミノプロピル)アミノ]-9, 10-アントラキノン (HC Red No. 8)、1, 4-ジアミノ-2-メトキシ-9, 10-アントラキノン (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26)、1, 4-ジヒドロキシ 5, 8-ビス[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-9, 10-アントラキノン (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69)、1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-メチル 4-[(4-ニトロフェニル)アゾ]-ベンゾール (CI11210, Disperse Red No. 17)、4-[(4-アミノフェニル)アゾ]-1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-メチルベンゾール (HC Yellow No.7)、2, 6-ジアミノ-3-[(ピリジン-3-イル)アゾ]-ピリジン、2-((4-(アセチルアミノ)フェニル)アゾ)-4-メチルフェノール (CI11855; Disperse Yellow No.3)。

【0037】

上記の直接染料の群より、特に言及すべきは、2-アミノ 4, 6-ジニトロフェノール、2-エチルアミノ 4, 6-ジニトロフェノール、2-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ] 4, 6-ジニトロフェノール、並びに下記一般式 (I I) の染料であり、

10

20

30

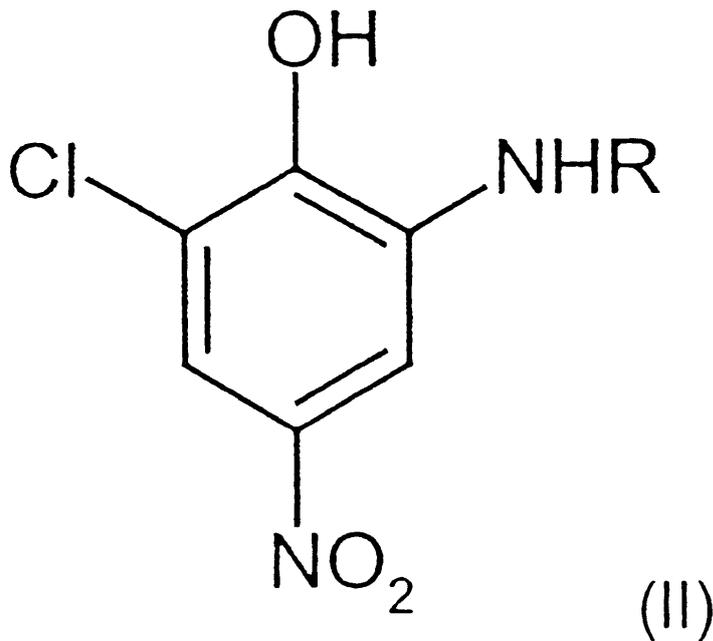
40

50

ここで、Rは水素、メチル、エチル又はヒドロキシエチル基を示す。

【0038】

【化11】



10

20

【0039】

直接染料の全体濃度は、本発明の薬剤中に約0.1～10重量%、好ましくは約0.1～5重量%である。

【0040】

もちろん、この染料は、それが塩基である場合には、有機酸又は無機酸（例えば塩酸又は硫酸）との生理学的に温和な塩の形態で添加することもでき、或いは、それが芳香族のOH基を有する場合には、例えばアルカリフェノレートのような塩基との塩の形態でも添加することもできる。

【0041】

式(I)の化合物と毛髪酸化染色前駆体および/又は直接染料との前述の本発明の組み合わせは、染色の際に、適当な染色キャリア物質中に適用される。

【0042】

さらに、本発明の染色剤中に、更にこの他の一般的な添加剤、例えばアスコルビン酸、チオグリコール酸又は亜硫酸ナトリウムなどの酸化防止剤、ならびに香料油、浸透剤、バッファー系、錯体成分、保存剤、湿潤剤、乳化剤、濃縮剤および整髪物質を含有してもよい。

【0043】

本発明の染色剤の調合形態は、例えば溶液、特に水性又は水-アルコール性溶液でもよい。しかし、特に好ましい調合形態は、クリーム、ジェル又はエマルジョンである。これらの調合物は、前記の染料成分と、このような調合において一般的な添加物との混合により調製される。

【0044】

溶液、クリーム、エマルジョン又はジェルにおける一般的な添加物には、例えば、水、低級脂肪族アルコール（例えばエタノール、プロパノール又はイソプロパノール）、グリセリン又はグリコール（例えば1,2-プロピレングリコール）等の溶剤、更には、例えば脂肪族アルコールサルフェート、オキシエチル化脂肪族アルコールサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルベンゾールスルホネート、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベタイン、オキシエチル化脂肪族アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミド及びオキシエチル化脂肪酸エステルのような、アニオン性

30

40

50

、カチオン性、両性又は非イオン性の界面活性物質の属から選ばれた湿潤剤あるいは乳化剤、更に、高級脂肪族アルコール、澱粉、セルロース誘導体、ペトロラタム、パラフィン油及び脂肪酸のような濃縮剤、ならびに、カチオン性樹脂、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸およびベタインのようなこの他の整髪物質が挙げられる。上記の成分は、このような目的において、一般的な量で用いられ、例えば前記の湿潤剤および乳化剤は、約0.1～30重量%の濃度、前記の濃縮剤は、約0.1～30重量%の量で、そして前記の整髪物質は、約0.1～5.0重量%の濃度で用いられる。

【0045】

使用の準備のできた本発明の毛髪染色剤は、使用の直前に上記の染色キャリア物質を酸化剤と混合することで調製される。

10

【0046】

酸化剤としては、主に過酸化水素または、これの、尿素、メラミン、ホウ酸ナトリウム又は炭酸ナトリウムへの付加化合物で、1～12%、好ましくは3～6%の水性溶液の形態のものが挙げられる。この場合、毛髪染色剤と酸化剤との重量比は、約5：1～1：3、特に1：1～1：2が好ましい。特に、毛髪染色剤中の染料濃度が高い場合や、同時に毛髪の強い漂白を意図する場合に、多量の酸化剤が用いられる。染料の酸化のために、前述の酸化剤に代わって、空気中の酸素を用いることも原則的に可能である。

【0047】

使用の準備のできた本発明の毛髪染色剤のpH値は、染色キャリア物質（pH値は約6～11.5）と、最も酸性に調整された酸化剤（pH値は約2～6.5）を混合することで調整され、これは染色キャリア物質中のアルカリ量と酸化剤中の酸性量ならびに混合比率に依存する。組成物に応じて、上記の本発明の染色剤は、弱酸性、中性またはアルカリ性で反応することができ、準備のできた状態において、pH値は約3～11を示し、約5～10を示すのが好ましい。この塩基性への調整はアンモニアで行われるのが好ましく、しかし更に、例えば2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、モノエタノールアミン及びトリエタノールアミンなどの有機アミン、或いはさらに、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような無機の塩基を用いて行われてもよい。酸性領域へのpHの調整のためには、無機又は有機の酸、例えばリン酸、酢酸、乳酸、アスコルビン酸、クエン酸又は酒石酸などが挙げられる。

20

【0048】

引き続き、毛髪量に応じて毛髪染色処理を行うための十分量（一般的に約60～200グラム）の上記混合物を毛髪上に塗布し、混合物を約15～50秒、好ましくは30～40秒で、約10～45分間、好ましくは30分間、毛髪上で作用させて、次いで毛髪を水で濯ぎ、乾燥させる。場合によっては、上記の濯ぎに続いてシャンプーで洗髪し、最終的に弱酸性の有機酸（例えばクエン酸または酒石酸）で後すすぎを行う。引き続き毛髪を乾燥させる。

30

【0049】

前記式（I）の4,5-ジアミノピラゾールを含有する本発明の染色剤は、良好な色安定性、特に、光、洗浄、及び摩擦に対して優れた色安定性を有する毛髪染色を可能とする。この染色特性に関して、本発明の染色剤は、染色成分の性質および調合に応じて、様々な濃淡の幅広い色彩、特に流行の赤色色調の領域において豊かな色彩を示す。ここにおいてこの染色色調は、その色強度と照度の点で特に優れている。本願明細書に記載の染色剤のこのように非常に良好な染色特性は、この薬剤が、種々な強い損傷を以前に受けた毛髪にも均一かつ堅牢に着色を可能とすることを示している。

40

【0050】

以下の実施例は、本発明の対象をさらに詳細に説明するためのものであって、これに制限されるものではない。

【0051】

【実施例】

実施例1： 1,2-ビス（4,5-ジアミノピラゾール-1-イル）エタンテ

50

ドラヒドロクロリドの生成

ステップ 1.1: グリオキサールビス(2-(2シアノエチル))ヒドラゾン
170.2gの2シアノエチルヒドラジンに、軽微な緩冷下で40℃の温度を超えないように、145.1gのグリオキサール40%を滴下する。引き続いて、この反応混合物を約1時間室温にてさらに攪拌し、ここでヒドラゾンを晶出させる。この生成物を吸引濾過し、よく圧力をかけて、乾燥させる。

【0052】

収量: ベージュ色の結晶、170.5g

融点: 96~97

^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.66 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.75$ Hz, 2H); 3.29 ppm (dt, $^3J_{\text{HH}} = 10.75$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H); 7.32 ppm (s, 2H); 7.33 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H) 10

【0053】

ステップ 1.2: 1,2-ビス(5-アミノピラゾール-1-イル)エタン
ステップ 1.1からの17.3gのヒドラゾンを、10.1gのカリウム tert-ブチレートと共に、150mlのブトキシエタノール中で110℃まで加熱する。1時間冷却した後、沈降した結晶を吸引濾過する。少量のブトキシエタノールで洗浄した後に乾燥させて、表面光沢を有する銅色の小片18.2gを生じる。

融点: 208~209

^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 4.17 ppm (s, 4H); 5.06 ppm (s, 4H); 7.27 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 2H); 7.10 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 2H) 20

【0054】

ステップ 1.3: 1,2-ビス(5-アミノ-4-ニトロソピラゾール-1-イル)エタン*2HCl

ステップ 1.2からの10gの1,2-ビス(5-アミノピラゾール-1-イル)エタンを、冷却下、0~5℃で、150mlのテトラヒドロフラン中で29.6gの濃塩酸と混合する。この混合物に、12.2gの亜硝酸イソペンチルを30分以内に滴下し、3時間さらに攪拌する。黄色のサスペンションを吸引濾過し、追加の精留を行わないで最終精製物に変換する。 30

【0055】

ステップ 1.4: 1,2-ビス(4,5-ジアミノピラゾール-1-イル)エタン*4HCl

ステップ 1.3からの粗生成物を150mlの水中で、僅かに高めた水素圧力下で、1.5gのパラジウム(活性炭素の10%)のもとで水素添加させる。6時間後にこの触媒を濾別し、濾液を減圧下で約50mlに濃縮する。100mlの濃塩酸を添加した後、さらに30分間アイスバス中で攪拌し、その後この残留物を吸引濾過し、真空の下で乾燥させる。

【0056】

収量: ベージュ色の生成物、11.1g 40

融点: >250

^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 4.27 ppm (s, 4H); 6.80 ppm (s, ワイド, 8H); 7.32 ppm (s, 2H); 9.95 ppm (s, ワイド, 4H)

FAB-MS: 223 [M+H]⁺

【0057】

実施例 2: 1,2-ビス(4,5-ジアミノピラゾール-1-イル)エタン スルフェートの生成

実施例 1のステップ 1.3からの1,2-ビス(5-アミノ-4-ニトロソピラゾール-1-イル)エタンジヒドロクロリドの3.23gを、50mlの水中で、アンモニ 50

ア溶液を用いて中和する。沈降した沈殿物を吸引濾過し、さらに30mlの2-メトキシエタノール中で、僅かに高めた水素圧力下で、0.2gのパラジウム（活性炭素の10%）のもとで水素添加させる。6時間後にこの触媒を濾別し、濾液をアイスバス中で攪拌し、さらに攪拌の下で1gの濃硫酸を滴下しながら混合する。沈殿する生成物を吸引濾過し、さらに30mlエタノール/水の1:1より再結晶化させる。吸引濾過し、真空下で乾燥させ、1.7gのベージュ色の生成物を生じる。

融点： > 250

元素分析： (C₈H₁₄N₈ x H₂SO₄ ; M=320.33)

1. 44%の結晶水を考慮に入れ、以下の値が得られる。

	%C	%H	%N	%S
計算値：	29.56	5.12	34.48	9.87
実測値：	29.40	4.90	33.60	9.90

【0058】

実施例3： 1,4-ビス(4,5-ジアミノピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール*4HCl

ステップ3.1： 3-(N'-(4-((2-シアノエチル)ヒドラゾノメチル)ベンジリデン)ヒドラジノ)プロピオニトリル

102gのテレフタルデヒドを700mlのメタノール中に懸濁させたサスペンションに、129.4gの2-シアノエチルヒドラジンを20分以内に滴下する。温度を約50まで上昇させると、オレンジ赤色の溶液が徐々に生じる。さらに約10分間後に結晶化が始まる。アイスバス中でさらに30分間攪拌し、沈降する沈殿物を吸引濾過する。少量の冷メタノールで洗浄した後に真空下で乾燥させ、187gのベージュ色の生成物が生じる。

融点： 111~113

元素分析： (C₁₄H₁₆N₆ ; M=268.32)

	%C	%H	%N
計算値：	62.67	6.01	31.32
実測値：	62.40	6.08	31.48

【0059】

ステップ3.2： 1,4-ビス(5-アミノピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール

前記ステップ3.1で得られた3-(N'-(4-((2-シアノエチル)ヒドラゾノメチル)ベンジリデン)ヒドラジノ)プロピオニトリルを、750mlのブタノール/45gのカリウム tert-ブチレート中で、75℃まで加熱する。2時間後に室温まで冷却し、沈降する沈殿物を濾別する。少量の冷ブタノールで洗浄した後に真空下で乾燥させ、91.1gの明るい茶色の生成物が生じる。

融点： 204~206

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 5.07 ppm (s, 4H) ; 5.21 ppm (s, 4H) ; 5.29 ppm (d, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 2H) ; 7.06 ppm (d, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 2H) ; 7.07 ppm (s, 4H)

元素分析： (C₁₄H₁₆N₆ ; M=268.32)

	%C	%H	%N
計算値：	62.67	6.01	31.32
実測値：	62.61	6.13	31.49

【0060】

ステップ3.3： 1,4-ビス(5-アミノ-4-ニトロソ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール*2HCl

前記ステップ3.2からの1,4-ビス(5-アミノ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾールの2.2gを、40mlのエタノール中に懸濁させ、1.9gの濃塩酸と混合し、続いてアイスバス中で2.2gの亜硫酸イソアミルと15分間以内に滴下しながら混合する。アイスバス中でさらに3時間攪拌した後、吸引濾過して乾燥させる。2.7gの赤みを帯びた固形物が得られ、これは後に粗生成物としてさらに処理される。

【0061】

ステップ3.4： 1,4-ビス(4,5-ジアミノ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール*4HCl

前記ステップ3.3からの1,4-ビス(5-アミノ-4-ニトロソ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾールジヒドロクロリドの2.7gを、40mlのエタノール中で、僅かに高めた水素圧力下で、0.3gのパラジウム(活性炭素の10%)のもとで水素添加を行う。5時間後にこの触媒を濾別する。濾液に20mlのエタノール性塩酸を添加し、30分間アイスバス中で攪拌し、吸引濾過し、真空下で乾燥させる。

収量： ベージュ色の生成物、2.5g

0.1nの苛性ソーダ溶液を用いた滴定により、上記物質の存在はテトラヒドロクロリドと確認された。

¹H NMR (DMSO-d₆) : = 5.15 ppm (s, 4H); 5.7 ppm (sワイド, NHおよび水); 7.14 ppm (s, 4H); 7.29 ppm (s, 2H); 9.90 ppm (sワイド, 4H)

FAB-MS : 299 [M+H]⁺

【0062】

実施例4： 1,3-ビス(4,5-ジアミノ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール*4HCl

ステップ4.1： 1,3-ビス(3,5-ジブロム-4-ニトロ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール

40mlのジメチルホルムアルデヒド中で、13.54gの3,5-ジブロム-4-ニトロピラゾール、11.1gの炭酸カリウム、0.8gの沃化カリウム及び6.6gのジブロム m キシロールを100まで加熱する。50分後にこの反応混合物を冷却し、400mlの水の上に注ぐ。沈降する沈殿物を濾別し、水で洗浄した後、真空下で乾燥させる。

収量： 黄みがかった生成物、13.9g

¹H NMR (DMSO-d₆) : = 5.53 ppm (s, 4H); 7.03 ppm (s, 1H); 7.24 ppm (d, ³J_{HH} = 12.85 Hz, 2H); 7.43 ppm (t, ³J_{HH} = 12.85 Hz, 1H)

【0063】

ステップ4.2： 1,3-ビス(5-ベンジルアミノ-3-ブロム-4-ニトロ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾール

前記ステップ4.1からの1,3-ビス(3,5-ジブロム-4-ニトロ-ピラゾール-1-イルメチル)ベンゾールの13.9gを、6.5gのベンジルアミンと一緒に、130mlのn-プロパノール中で2時間、95まで加熱する。引き続き冷却し、400mlの水の上に注ぐ。沈降する沈殿物を吸引濾過し、150mlのアセトニトリルか

ら再結晶化させる。

収量： 6.6 g

^1H NMR (DMSO d_6) : δ = 4.51 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 11 \text{ Hz}$, 4 H) ; 5.22 ppm (s, 4 H) ; 6.75 (s, 1 H) ; 7.04 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 11 \text{ Hz}$, 2 H) ; 7.16 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 11 \text{ Hz}$, 2 H) ; 7.2 ~ 7.4 ppm (m, 6 H) ; 8.01 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 11 \text{ Hz}$, 2 H)

【0064】

ステップ4.3 : 1,3-ビス(4,5-ジアミノピラゾール-1-イル)メチル)ベンゾール*4HCl

前記ステップ4.2からの1,3-ビス(5-ベンジルアミノ-3-ブロム-4-ニトロピラゾール-1-イル)メチル)ベンゾールの1.7gを、30mlの2-メトキシエタノール中で、0.2gのパラジウム(活性炭素の10%)で3時間、50の温度にて、かつ5バール水素圧力下で水素添加を行う。次いで冷却、濾過し、蒸留濃縮して乾燥させる。残留物を20mlのエタノール性塩酸に溶かし、この時結晶化が起こる。吸引濾過、真空下で乾燥させ、1.5gのベージュ色の生成物が得られる。

0.1nの苛性ソーダ溶液を用いた滴定により、上記物質の存在はテトラヒドロクロリドと確認された。

FAB-MS : 299 [M+H]⁺

【0065】

実施例5 : 1,3-ビス(4,5-ジアミノピラゾール-1-イル)プロパン*4HCl

ステップ5.1 : 1,3-ビス(3,5-ジブロム-4-ニトロピラゾール-1-イル)プロパン

60mlのジメチルホルムアルデヒド中で、27.01gの3,5-ジブロム-4-ニトロピラゾール、16.4gの酢酸ナトリウム及び11gの1,3-ジブロムプロパンを100まで加熱する。2時間後にこの反応混合物を冷却し、反応沈殿物を攪拌しながら500mlの氷水上に注ぐ。沈殿する生成物を吸引濾過し、水で十分洗浄した後、60で真空乾燥させる。

収量： ベージュ色の生成物、25.6g

融点： 194 ~ 198

元素分析： (C₉H₆Br₄N₆O₄; M=581.82)

	%C	%H	%N
計算値：	18.58	1.04	14.44
実測値：	18.43	1.05	14.20

【0066】

ステップ5.2 : 1,3-ビス(5-ベンジルアミノ-3-ブロム-4-ニトロピラゾール-1-イル)プロパン

11.6gの前記ステップ5.1からの1,3-ビス(3,5-ジブロム-4-ニトロピラゾール-1-イル)プロパンと6.6gのベンジルアミンを、180mlのn-プロパノール中で1時間100まで加熱する。次いで冷却し、1リットルの水に注ぐ。沈殿する黄みを帯びた沈殿物を吸引濾過し、水で洗浄した後、さらに60で真空乾燥させる。

収量： 黄みを帯びた生成物、10.9g

融点： 148 ~ 151

元素分析： (C₂₃H₂₂Br₂N₈O₄ ; M=634.30)

	%C	%H	%N
計算値：	43.55	3.50	17.67
実測値：	43.85	3.54	17.38

【0067】

ステップ5.3： 1,3-ビス(4,5-ジアミノピラゾール-1-イル)プロパン*4HCl

前記ステップ5.2からの1,3-ビス(5-ベンジルアミノ-3-ブロム-4-ニトロピラゾール-1-イル)プロパンの3.1gを、80mlの2-メトキシエタノール中で、0.4gのパラジウム(活性炭素の10%)で6時間、室温で5バール水素圧力下で水素添加を行う。次いで濾過し、ほぼ乾燥させるために蒸留濃縮する。残留物を、20mlのエタノールと20mlの2N塩酸の混合物中で攪拌し、沈殿する沈殿物を濾過し、さらに真空乾燥させて、0.2gのベージュ色の生成物が得られる。

0.1Nの苛性ソーダ溶液を用いた滴定により、上記物質の存在はテトラヒドロクロリドと確認された。

¹H NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.05 ppm (拡張された t, ³J_{HH} = 11 Hz, 2H); 3.96 ppm (t, ³J_{HH} = 11 Hz, 4H); 4.01 ppm (NHと水); 7.28 ppm (s, 2H); 9.82 ppm (sワイド, 4H)。

FAB-MS : 237 [M+H]⁺

【0068】

実施例6： 1,3-ビス(4,5-ジアミノ-3-フェニルピラゾール-1-イル)プロパン*4HCl

ステップ6.1： 1,3-ビス(5-ベンジルアミノ-4-ニトロ-3-フェニルピラゾール-1-イル)プロパン

窒素下で、前記ステップ5.2からの1,3-ビス(5-ベンジルアミノ-3-ブロム-4-ニトロピラゾール-1-イル)プロパンの3.7gを、40mlの1,2-ジメトキシエタン中に入れ、3.8gのフェニル硼酸、1.2gのテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)及び8.3gの炭酸カリウムを30mlの水に溶解させた水溶液と混合し、さらにこの反応混合物を還流下で加熱する。5時間後に、加熱珪藻土(Celite社のハイフラスーパゲル)上で濾過し、濾液をアイスバス中で冷却する。沈降する沈殿物を濾別し、水で洗浄し、50mlのエタノールから再結晶化させる。60℃で真空乾燥させた後に、1.5gの黄味を帯びた生成物が生じる。

融点： 142~144

¹H NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.35 ppm (拡張された t, ³J_{HH} = 11 Hz, 2H); 4.22 ppm (t, ³J_{HH} = 11 Hz, 4H); 4.74 (d, ³J_{HH} = 11 Hz, 4H); 7.1~7.4 ppm (m, 20H); 7.70 ppm (d, ³J_{HH} = 11 Hz, 2H)

【0069】

ステップ6.2： 1,3-ビス(4,5-ジアミノ-3-フェニルピラゾール-1-イル)プロパン*4HCl

前記ステップ6.1からの1,3-ビス(5-ベンジルアミノ-4-ニトロ-3-フェニルピラゾール-1-イル)プロパンの1.5gを、50mlの酢酸中で、1.5gのパラジウム(活性炭素の10%)で3時間、5バール水素圧力下で15時間水素添加を行う。次いで濾過し、ほぼ乾燥させるために蒸留濃縮する。残留物を、20mlのエタノールと10mlの濃塩酸の中で還流下で3時間加熱する。アイスバス中で冷却する際に、粘性のある沈殿物を析出する。上澄みを傾けて除去し、残留物を20mlのエタノール塩酸中に溶解させ、0.5gのベージュ色の生成物が得られる。

¹H NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.18 ppm (拡張された t, ³J_{HH} = 11

10

20

30

40

50

H z , 2 H) ; 3 . 5 0 p p m (s ワ イ ド , N H 及 び 水) ; 4 . 0 2 p p m (t , $^3 J_{HH} = 11 \text{ Hz} , 4 \text{ H}) ; 7 . 2 \sim 7 . 7 \text{ ppm} (m , 10 \text{ H}) ; 10 . 10 \text{ ppm} (s \text{ ワイ } \text{ド} , 4 \text{ H})$

F A B - M S : 389 [M + H] ⁺

【 0 0 7 0 】

実施例 7 : 毛髪酸化染色剤、塩基性

アスコルビン酸	0.30g	
亜硫酸ナトリウム	0.40g	
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(28 %水溶液)	10.00g	
エタノール	7.85g	10
実施例 1 に記載の式 (I) のピラゾール	0.92g	
表 1 のカップラー物質	y g	
アンモニア (25%水溶液)	9.10g	
脱ミネラルした水	添加して 100.0g	

【 0 0 7 1 】

100 g の上記染色キャリア物質を、使用の直前に 100 g の 6 % 過酸化水素水溶液と混合し、得られた準備のできた染色溶液の必要量を、白くなった毛髪上に塗布する。40、30 分間の作用時間後に、上記毛髪をシャンプーで洗い、水で濯ぎ、乾燥させる。結果として得られる染色色合いと色強度を表 1 に要約する。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

20

表1:

実施例	g	カップラー物質	色調	強度
7.1	0.28g	レゾルシン	バラ色	0
7.2	0.31g	1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゾール	バラ色	0
7.3	0.35g	1,3-ジヒドロキシ-2,4-ジメチルベンゾール	赤ブロンド色	+
7.4	0.27g	3-アミノフェノール	銅ブロンド色	++
7.5	0.31g	5-アミノ-2-メチルフェノール	オレンジ赤色	++
7.6	0.64g	5-((2-ヒドロキシエチル)アミノ)-2-メチルニリンジヒドロロリト	黒紫色	++
7.7	0.56g	6-アミノ-3,4-ジヒドロ-2H-1,4-ベンゾキサジンジヒドロロリト	赤紫色	++
7.8	0.52g	3,4-ジヒドロ-6-ヒドロキシ-1,4(2H)-ベンゾキサジン-スルフェト(2:1)-ヒドレート(2:1)	灰ブロンド色	++
7.9	0.59g	1,3-ジアミノ-4-メチルベンゾール-スルフェト	ワインレッド色	++
7.10	0.60g	1,3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾールジヒドロロリト	暗紫色	++
7.11	1.08g	1,3-ジ(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパンテトラヒドロロリト	暗ワインレッド色	++
7.12	0.36g	1-クロール-2,4-ジヒドロロリト	ラスベリー色	++
7.13	0.57g	3-アミノ-6-メチル-2-(メチルアミノ)ピリジンジヒドロロリト	青紫色	++
7.14	0.35g	5-ヒドロキシ-1,3-ベンゾジオキソール	ユニャック色	+
7.15	0.43g	5-アミノ-1,3-ベンゾジオキソールヒドロロリト	ラスベリー色	+
7.16	0.54g	5-((2-ヒドロキシエチル)アミノ)-1,3-ベンゾジオキソールヒドロロリト	暖赤色	++
7.17	0.36g	1-ナフトール	紫色	++
7.18	0.44g	4-メチル-1-ナフトール	紫色	+
7.19	0.50g	1-アセトキシ-2-メチルナフトール	赤紫色	++
7.20	0.61g	3,5-ジアミノ-2,6-ジメチルピリジンジヒドロロリト	ワインレッド色	++
7.21	0.40g	1,7-ジヒドロキシナフタリン	紫色	+
7.22	0.45g	3-ジメチルアミノフェニル尿素	銅青色	++
7.23	0.33g	4-ヒドロキシイントール	赤紫色	++
7.24	0.39g	3-アミノ-2-クロール-6-メチルフェノール	赤銅色	++
7.25	0.56g	2-クロール-5-((2,2,2-トリフルオロエチル)アミノ)フェノール	ワインレッド色	++
7.26	0.45g	3-アミノ-2,4-ジクロールフェノール	ホルダー色	++
7.27	0.36g	5-アミノ-2-クロールフェノール	燃赤色	++

(0)=中程度/(+)=強い/(++)=かなり強い

【0073】

実施例8: 毛髪酸化染色剤、塩基性

アスコルビン酸	0.30g
亜硫酸ナトリウム	0.40g
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(28%水溶液)	10.00g
エタノール	7.85g
実施例3に記載の式(I)のピラゾール	1.11g
表2のカップラー物質	y g
アンモニア(25%水溶液)	9.10g
脱ミネラルした水	添加して 100.0g

【0074】

10

20

30

40

50

100gの上記染色キャリア物質を、使用の直前に100gの6%過酸化水素水溶液と混合し、得られた準備のできた毛髪酸化染色剤の必要量を、白くなった毛髪上に塗布する。40、30分間の作用時間後に、上記毛髪をシャンプーで洗い、水で濯ぎ、乾燥させる。結果として得られる染色色合いと色強度を表2に要約する。

【0075】

【表2】

表2:

実施例	g	カップラー物質	色調	強度
8.1	0.56g	レゾルシン	ラズベリー色	+
8.2	0.54g	3-アミノフェノール	ワインレッド色	++
8.3	0.62g	5-アミノ-2-メチルフェノール	コッパーレッド色	++
8.4	1.28g	5-((2-ヒドロキシエチル)アミノ)-2-メキシアニリンジヒドロクロリト	黒、紫光沢色	++
8.5	1.20g	1,3-ジアミノ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゾールジヒドロクロリト	赤黒色	++
8.6	2.16g	1,3-ジ(2,4-ジアミノフェノキシ)-プロパンテトラヒドロクロリト	黒、赤光沢色	++
8.7	0.90g	3-ジメチルアミノフェニル尿素	暗青色	++

(0)=中程度/(+)=強い/(++)=かなり強い

【0076】

実施例9~11: クリーム形状の毛髪酸化染色剤、塩基性

セチルステアリルアルコール(50/50)	15.00g
グリセリンモノステアレート	5.00g
ココアミドDEA	2.00g
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(28%水溶液)	10.00g
アスコルビン酸	0.30g
亜硫酸ナトリウム	0.40g
表3の染料	xg
アンモニア(25%水溶液)	4.50g
脱ミネラルした水	添加して 100.0g

【0077】

クリームのpH値は10.1と10.5の間を示す。

【0078】

100gの上記染色キャリア物質を、使用の直前に100gの6%過酸化水素水溶液と混合し、得られた準備のできた毛髪酸化染色剤の必要量を、白くなった毛髪上に塗布する。40、30分間の作用時間後に、上記毛髪をシャンプーで洗い、水で濯ぎ、乾燥させる。結果として得られる染色色合いと色強度を表3に示す。

【0079】

【表3】

表3

染料	実施例		
	9	10	11
実施例2のピラゾール	4.26g		
実施例4のピラゾール			4.26g
実施例5のピラゾール		2.22g	
3-アミノフェノール			0.22g
4-アミノ-3-メチルフェノール	0.01g		0.10g
5-アミノ-2-メチルフェノール	0.39g		
3-アミノ-2-クロル-6-メチルフェノール	1.01g		0.30g
1,3-ジヒドロキシベンゾール		0.56g	
2-アミノ-6-クロル-4-ニトロフェノール*HCl		0.51g	
2-クロル-6-(エチルアミノ)-4-ニトロフェノール		0.05g	
1,4-ジアミノ-2-メチルベンゾールスルフェート			0.31g
1,4-ジアミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゾールスルフェート			0.20g
N-(3-(ジメチルアミノ)フェニル)-尿素			0.34g
得られた色合い	鮮烈な燃赤色	鮮烈な赤金色	赤紫の反射色を伴った黒色

【0080】

実施例12： ジェル形状の毛髪酸化染色剤

オレイン酸	15.00g
グリセリン	3.00g
イソプロパノール	7.00g
アスコルビン酸	0.50g
亜硫酸ナトリウム	0.40g
水酸化ナトリウム	0.40g
アンモニア(25%水溶液)	10.00g
実施例2のピラゾール	1.00g
1,4-ジアミノ-2-メチルベンゾールスルフェート	0.31g
1,4-ジアミノ-2-(2-ジヒドロキシエチル)-ベンゾールスルフェート	0.20g
4-アミノ-3-メチルフェノール	0.10g
1,3-ジアミノ-4-(2-ジヒドロキシエトキシ)-ベンゾールジヒドロクロリド	0.46g
5-アミノ-2-メチルフェノール	0.24g
3-アミノフェノール	0.21g
脱ミネラルした水	添加して 100.0g

【0081】

ジェルのpH値は10.8を示す。

【0082】

100gの上記染色キャリア物質を、使用の直前に100gの6%過酸化水素水溶液と混

10

20

30

40

50

合し、得られた準備のできた毛髪酸化染色剤の必要量を、50%白髪のヒトの毛髪上に塗布する。40、30分間の作用時間後に、上記毛髪をシャンプーで洗い、水で濯ぎ、乾燥させる。毛髪はナス紺色の光沢を有する黒色に染色される。

【0083】

実施例13： クリーム形状の毛髪酸化染色剤、酸性

セチルステアリルアルコール(50/50)	15.00g	
グリセリンモノステアレート	5.00g	
ココアミドDEA	2.00g	
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(28%水溶液)	10.00g	
アスコルビン酸	0.30g	10
亜硫酸ナトリウム	0.40g	
実施例3のピラゾール	0.56g	
実施例6のピラゾール	0.67g	
5-((2-ジヒドロキシエチル)アミノ)-1,3-ベンゾジオキソール ジヒドロクロリド	0.25g	
3-アミノ-2-クロル-6-メチルフェノール	0.18g	
6-アミノ-3,4-ジヒドロ-2H-1,4-ベンゾキサジン ジヒドロクロリド	0.22g	
脱ミネラルした水	添加して 100.0g	

【0084】

クリームのpH値を25%アンモニア水を用いて、6.6に調製する。 20

【0085】

100gの上記染色キャリア物質を、使用の直前に100gの6%過酸化水素水溶液と混合し、得られた準備のできた毛髪酸化染色剤の必要量を、異なる毛髪(表4参照)上に塗布する。40、30分間の作用時間後に、上記毛髪を染色保護シャンプーで洗い、水で濯ぎ、乾燥させる。

【0086】

【表4】

表4:

未染色の毛髪束	染色後
ヤクの毛、白色	ナス紺色
50%白髪のヒト毛髪	ナス紺色、グレー部分は完全にカバーされた
ヒト毛髪、中程度の茶色	暗いナス紺色

【0087】

実施例14： 染色安定性の比較実験

使用した染色キャリア物質：

アスコルビン酸	0.30g	
亜硫酸ナトリウム	0.40g	
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(28%水溶液)	10.00g	
エタノール	7.85g	50

実施例 5 ~ 8 に記載の式 (I) のピラゾール	x g
5 アミノ 2 メチルフェノール	0.31g
アンモニア (25% 水溶液)	9.10g
脱ミネラルした水	添加して 100.0g

【 0 0 8 8 】

1 0 0 g の上記染色キャリア物質を、使用の直前に 1 0 0 g の 6 % 過酸化水素水溶液と混合し、得られた準備のできた毛髪酸化染色剤の必要量を、下記の毛髪束に塗布する。4 0、3 0 分間の作用時間後に、上記毛髪をシャンプーで洗い、水で濯ぎ、乾燥させる。その後、レファレンスの毛髪束の $L^* a^* b^*$ 値を測定する。次いで、各毛髪束をそれぞれ 1 分間のシャンプー洗浄を三回行い、乾燥させて $L^* a^* b^*$ 値の測定を再測定する。

10

実験結果を表 5 ~ 1 1 に要約する。

【 0 0 8 9 】

この比較実験に使用した毛髪タイプは以下のとおりである。

a) ヒト毛髪、中程度のブロード

このヒト毛髪は、しばらくの間は染色、ブロード処理またはパーマウェーブ処理を行っていない。

b) ブロード処理したヒト毛髪

中程度ブロードのヒト毛髪を 1 5 分間 4 0 で市販のブロード処理剤により処理し、水で濯ぎ、その後乾燥させた。

20

c) パーマウェーブ処理したヒト毛髪

中程度ブロードのヒト毛髪を 2 0 分間 4 0 で市販のパーマ処理剤により処理し、次いで固定させ、市販の保護洗浄剤で後処理し、乾燥させる。

【 0 0 9 0 】

下記の表 5 ~ 8 に、 $L^* a^* b^*$ 系における染色変化に関する E 値を示す。E 値は下記の式に基づいて算出される。ここにおいて、 L_0 、 a_0 および b_0 は洗浄試験前の測定値を表し、さらに L_i 、 a_i および b_i は洗浄試験後の測定値を表す。(注釈：E 値が高いほど、染色の喪失、すなわち色調変化の大きいことを示す)。

【 0 0 9 1 】

【 式 1 】

30

$$\Delta E = \sqrt{(L_i - L_0)^2 + (a_i - a_0)^2 + (b_i - b_0)^2}$$

40

【 0 0 9 2 】

平均値の計算は、マイクロソフトエクセル 9 7 の S R - 2 , 「平均値」機能を用いて行った。

本願明細書中の百分率はいずれも特にことわりのない限り重量 % を示す。

【 0 0 9 3 】

50

【表5】

表5 (本発明のもの; 実施例1のピラゾール x=0.92gを含む)

毛髪タイプ		L*	a*	b*	ΔE
a) 未処理のヒト毛髪	染色後:	31.81	20.69	20.18	
	洗髪後:	32.63	20.94	20.92	1.13
b) ブロンド処理したヒト毛髪	染色後:	36.97	34.53	30.90	
	洗髪後:	38.41	34.23	31.72	1.68
c) パーマウェーブ処理したヒト毛髪	染色後:	26.72	20.70	16.39	
	洗髪後:	27.09	21.57	15.43	1.35
平均値 ΔE: 1.39					

10

【0094】

20

【表6】

表6 (従来の技術; EP-OS 0375977に記載の4, 5-ジアミノ-1-メチル-ピラゾール
x=0.46gを含む)

毛髪タイプ		L*	a*	b*	ΔE
a) 未処理のヒト毛髪	染色後:	34.73	19.64	24.15	
	洗髪後:	37.73	19.16	25.68	3.40
b) ブロンド処理したヒト毛髪	染色後:	47.49	35.19	41.24	
	洗髪後:	51.97	32.22	40.77	5.40
c) パーマウェーブ処理したヒト毛髪	染色後:	33.10	18.20	22.61	
	洗髪後:	37.04	16.64	22.72	4.24
平均値 ΔE: 4.35					

30

【0095】

40

【表7】

表7 (従来の技術; EP-OS 0 740の実施例8に記載の4,5-ジアミノ-3-メチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-ピラゾール $x=0.57g$ を含む)

毛髪タイプ	L*	a*	b*	ΔE
a) 未処理のヒト毛髪	染色後: 26.59	21.78	9.72	
	洗髪後: 29.98	21.74	11.05	3.64
b) ブロンド処理したヒト毛髪	染色後: 31.05	34.56	10.86	
	洗髪後: 37.78	33.26	13.74	7.43
c) パーマウェーブ処理したヒト毛髪	染色後: 23.41	22.10	8.52	
	洗髪後: 30.37	20.76	12.49	8.12
平均値 ΔE : 6.40				

10

【 0 0 9 6 】

【 表 8 】

20

表8 (従来の技術; DE-OS4234885に記載の4,5-ジアミノ-1-(イソプロピル)-ピラゾール $x=0.53g$ を含む)

毛髪タイプ	L*	a*	b*	ΔE
a) 未処理のヒト毛髪	染色後: 32.57	28.71	20.52	
	洗髪後: 33.76	28.59	21.08	1.32
b) ブロンド処理したヒト毛髪	染色後: 36.63	48.27	30.21	
	洗髪後: 40.29	47.46	32.36	4.32
c) パーマウェーブ処理したヒト毛髪	染色後: 26.64	28.98	15.94	
	洗髪後: 31.97	23.72	15.79	7.49
平均値 ΔE : 4.38				

30

【 0 0 9 7 】

上記の比較実験より、本発明のピラゾールの洗浄堅牢性は従来技術と比べて顕著に優れていること、特に予め損傷を受けた毛髪に対して優れていることが裏付けられる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 P 3/08 (2006.01) D 0 6 P 3/08

(72)発明者 アリヌ ピーエロ
スイス国、ツェーハー 1 7 6 2 ジヴィジェ、リュ ジャン プルーヴェ 1 7
(72)発明者 アンドレ ハイヨ
スイス国、ツェーハー 1 7 2 4 スネド、カルティエドゥ レトワル(番地なし)
(72)発明者 エマニュエル モラン
スイス国、ツェーハー 1 7 4 0 ネイルズ、ルート ドゥ ロマン 1 5

審査官 植原 克典

(56)参考文献 欧州特許出願公開第00740931(EP, A1)
国際公開第99/011231(WO, A1)
国際公開第97/042173(WO, A1)
西独国特許出願公開第01295560(DE, A)
西独国特許出願公開第04234885(DE, A)
西独国特許出願公開第04234887(DE, A)
欧州特許出願公開第00375977(EP, A1)
特開平11-071532(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A61Q 5/06
C07D 231/00 - 409/14