

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6542366号  
(P6542366)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.

F I

<b>C07C 245/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 245/08	C S P
<b>A61K 8/40</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 1 K 8/40	
<b>A61K 8/38</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 1 K 8/38	
<b>A61Q 5/10</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 1 Q 5/10	
<b>C07C 245/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 245/24	

請求項の数 12 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-524402 (P2017-524402)
(86) (22) 出願日	平成27年10月29日 (2015.10.29)
(65) 公表番号	特表2018-501196 (P2018-501196A)
(43) 公表日	平成30年1月18日 (2018.1.18)
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/058045
(87) 国際公開番号	W02016/073275
(87) 国際公開日	平成28年5月12日 (2016.5.12)
審査請求日	平成29年6月30日 (2017.6.30)
(31) 優先権主張番号	62/074, 946
(32) 優先日	平成26年11月4日 (2014.11.4)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	502355808 ノクセル・コーポレーション アメリカ合衆国メリーランド州ハント・バ レー, ヨーク・ロード11050番
(74) 代理人	100114775 弁理士 高岡 亮一
(74) 代理人	100121511 弁理士 小田 直
(74) 代理人	100202751 弁理士 岩堀 明代
(74) 代理人	100191086 弁理士 高橋 香元

最終頁に続く

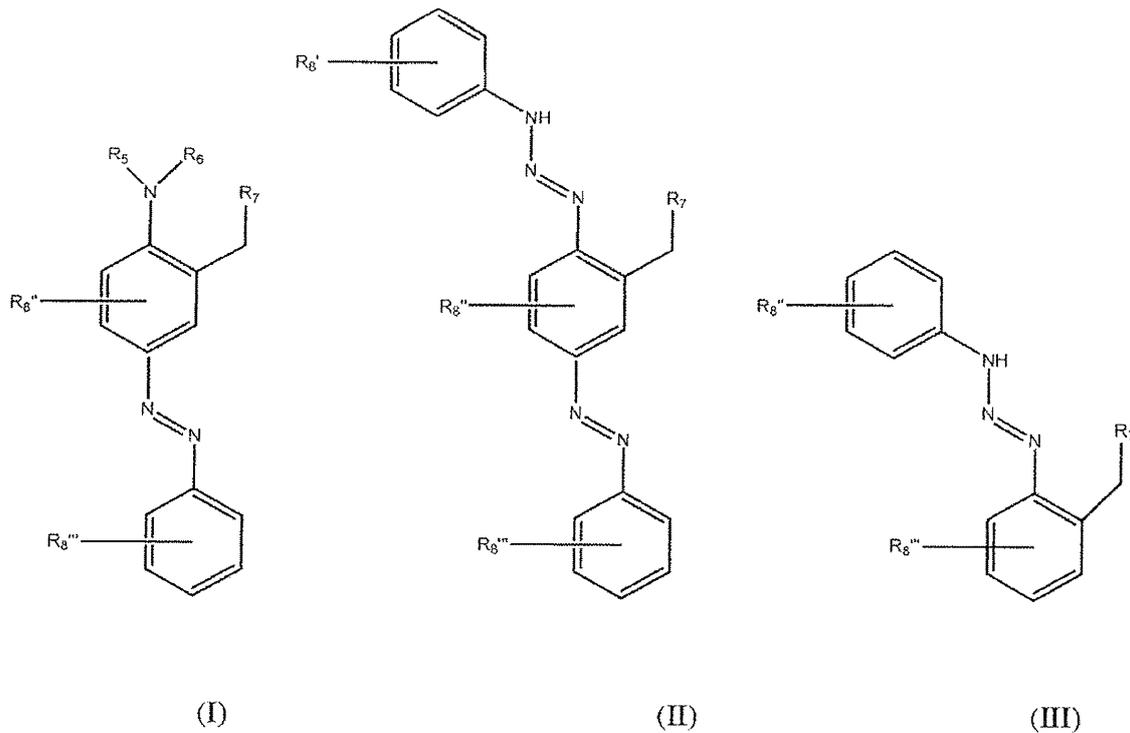
(54) 【発明の名称】 アゾ直接染料及びアゾ直接染料を用いて毛髪を染色する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)若しくは式(II)若しくは式(III):

## 【化 1】



10

20

(式 (I) 中、 $R_5$  及び  $R_6$  は互いに独立して  $C_1 \sim C_6$  アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_6$  アルキルシアノ基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルコキシ基、ベンジル基、水素原子、 $C_1 \sim C_6$  ヒドロキシルアルキル基及び  $C_4 \sim C_6$  ポリヒドロキシルアルキル基からなる群から選択され、該アルキル基 (複数) は直鎖又は分岐であり、

式 (I) 又は式 (II) 又は式 (III) 中、 $R_7$  は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アミノアシル基及びメトキシ基からなる群から選択され、

30

式 (I) 又は式 (II) 又は式 (III) 中、 $R_8'$ 、 $R_8''$  及び  $R_8'''$  は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアミン基、ニトロソ基、ニトロ基、メトキシメチル基、アシル基、アミノアシル基、メトキシ基及びヒドロキシルアルキル基からなる群から選択され、

式 (I) 又は式 (II) 又は式 (III) 中、少なくとも 1 つのメトキシメチル基がフェニル基の少なくとも 1 つに結合している) の化合物、化粧品として許容可能なその塩又はそれらの混合物。

## 【請求項 2】

$R_7$  がヒドロキシル基又はメトキシ基からなる群から選択される、請求項 1 に記載の式 (I) 又は式 (II) 又は式 (III) の化合物。

40

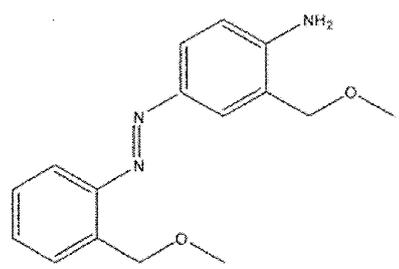
## 【請求項 3】

$R_5$  及び  $R_6$  が互いに独立して、水素原子及びヒドロキシルアルキル基からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の式 (I) の化合物。

## 【請求項 4】

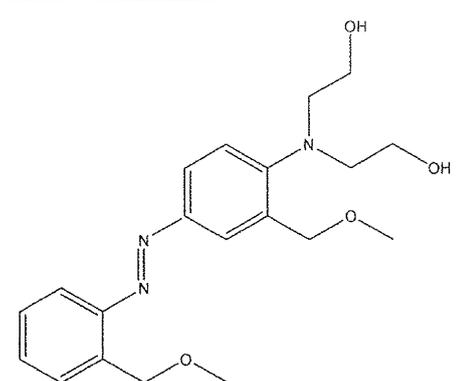
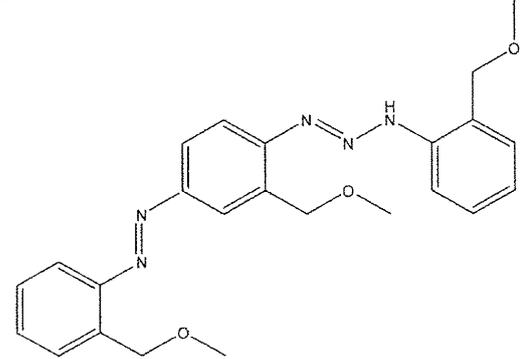
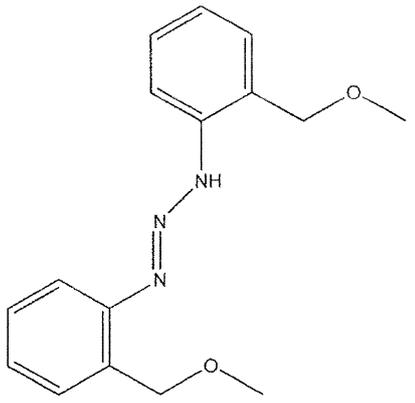
前記化合物が以下のものからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の式 (I) 又は式 (II) 又は式 (III) の化合物：

【表 1】

 <p>(1a)</p>	<p>2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}アニリン</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------

10

【表 2】

 <p>(1d)</p>	<p>2, 2' - { [2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}フェニル]イミノ}ジエタノール</p>
 <p>(2a)</p>	<p>2-{(2E)-3-[2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}フェニル]トリアザ-2-エン-1-イル}フェニル)メタノール</p>
 <p>(3a)</p>	<p>2-(メトキシメチル)-4-{3-[2-(メトキシメチル)フェニル]トリアザ-1-エン-1-イル}アニリン</p>

20

30

40

50

## 【請求項 5】

化粧品として許容可能な担体中に、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの式 ( I ) 又は式 ( I I ) 又は式 ( I I I ) の化合物を含む繊維の染色用の組成物。

## 【請求項 6】

ケラチン繊維又は合成繊維の染色用の組成物である、請求項 5 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

組成物の総重量に対して 0 . 0 0 0 1 % ~ 1 0 % の範囲の総量の式 ( I ) 又は式 ( I I ) 又は式 ( I I I ) の化合物 ( 複数の場合もある ) を含む、請求項 5 又は 6 に記載の組成物。

10

## 【請求項 8】

1 . 5 ~ 1 1 の範囲の pH を有する、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記組成物が少なくとも 1 つのアルカリ化剤を含み、該アルカリ化剤がアンモニア、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、アルカノールアミン、グアニジウム塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 10】

前記組成物が少なくとも 1 つの酸化剤を含み、該酸化剤が過酸化水素、無機アルカリ金属過酸化物、有機過酸化物、無機過酸化水素化合物塩漂白化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

20

## 【請求項 11】

請求項 5 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物を繊維に塗布することを含む、繊維を染色する方法。

## 【請求項 12】

ケラチン繊維又は合成繊維を染色する方法である、請求項 11 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はアゾ直接染料を用いた、例えばヒト毛髪等のケラチン繊維の染色に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

毛髪染料の適用による毛髪色の永久的な変化がよく知られている。所望の色調及び色の強度を消費者に提供するために、複雑な化学プロセスが利用される。永久染毛配合物は通例、酸化毛髪染料前駆体を含み、これらはキューティクルを通して毛髪及び毛皮質中に拡散し、その後互いに、また好適な酸化剤と反応して、最終染料分子を形成し得る。配合物のサイズが大きくなるため、得られる分子は、その後の水及び / 又は洗浄剤による洗浄中に毛髪から容易に拡散することがない。それ故、消費者が望む色永続性がもたらされる。この反応は通例、アルカリ化剤及び酸化剤の存在下でおよそ pH 10 の厳しい環境において行われる。通例、酸化剤を含む酸化組成物 ( 顕色剤及び / 又は酸化成分とも称される ) 及びアルカリ化剤を含む染料組成物 ( 毛髪用染料 ( tint ) 又は染料成分とも称される )、並びに存在する場合、前駆体染料分子を使用直前に混合する。消費者は、所望の毛髪色、色調及び色の強度を維持するために、及び新たに成長した毛髪 ( hair growth ) の被覆を含む毛髪の継続的で均一な被覆を確実にするために、このプロセスを定期的に繰り返す。適用条件下で、永久染毛配合物に現在使用されている毛髪染料前駆体の一部は消費者の皮膚と接触して浸透し、場合によっては皮膚アレルギーの原因となる可能性がある。

40

## 【0003】

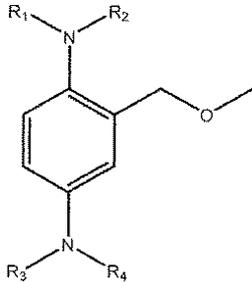
この問題を克服しようとするために、新たな酸化染料前駆体、すなわち 2 - メトキシメチル - p - フェニレンジアミンが開発されている。実際に、以前の情報 ( communications ) 及び刊行物では、この新たな酸化染料前駆体がより有利な毒性プロファイルを示し、同

50

時に従来使用されるパラフェニレンジアミンの安全な代替品としての業界標準として導入されていることが見出されている。理論に束縛されることを望むものではないが、メトキシメチル側鎖を p - フェニレンジアミンに導入することで、その感作能が軽減され、アレルギー誘発のリスクが低減され得るとも考えられる（非特許文献 1）。2 - メトキシメチル - p - フェニレンジアミン及びその誘導体は以下の式：

【 0 0 0 4 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 5 】

（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は互いに独立して  $C_1 \sim C_6$  アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_6$  アルキルシアノ基、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基、 $C_1 \sim C_6$  アルキルオキシ基、ベンジル基、水素原子、 $C_1 \sim C_6$  ヒドロキシアルキル基又は  $C_4 \sim C_6$  ポリヒドロキシアルキル基からなる群から選択され、該アルキル基は直鎖又は分岐であり得る）に従って規定される。

20

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 Toxicology and Applied Pharmacology, 274 (2014) 480-487

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

永久染毛組成物を使用する代わりに、直接染料を含む一時又は半永久染毛配合物を使用することが可能である。これらの一時又は半永久染毛配合物に現在使用されている直接染料の一部は、場合によっては皮膚アレルギーの原因となる可能性もある。したがって、感作能の低減、ひいてはアレルギー誘発のリスクの低減を特徴とする直接染料化合物及びこれらの直接染料化合物を含む組成物を提供する必要性が依然として存在している。

30

【 0 0 0 8 】

さらに、これらの一時又は半永久染毛配合物に現在使用されている直接染料の一部は、過酸化水素等の酸化剤の作用に感受性が高い可能性もあるため、概して酸化剤をアルカリ化剤と組み合わせて含むライトニング（lightening）直接染料組成物には使用不能である。したがって、酸化剤をアルカリ化剤と組み合わせて含む組成物に使用することができる直接染料化合物を提供する必要性も依然として存在している。

【 0 0 0 9 】

最後に、毛髪を黄色又は橙色に色付けることができる直接染料化合物及びこれらの直接染料化合物を含む組成物を提供する必要性も存在している。

40

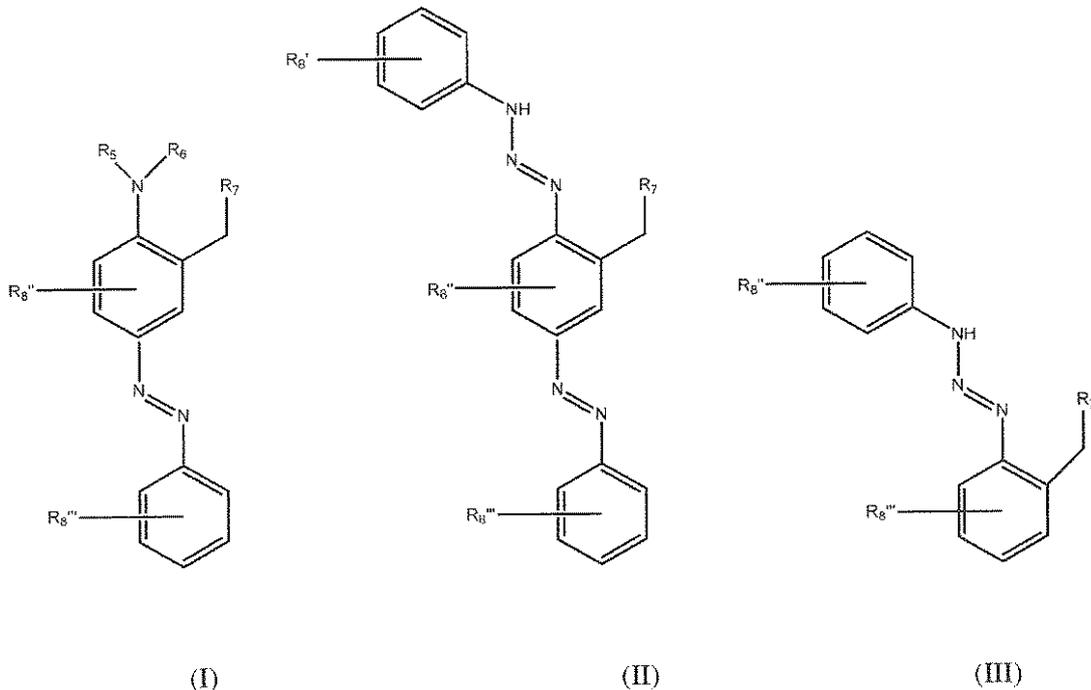
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、式（ I ）若しくは式（ I I ）若しくは式（ I I I ）：

【 0 0 1 1 】

## 【化2】



10

## 【0012】

(式(I)中、 $R_5$ 及び $R_6$ は互いに独立して $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルシアノ基、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、ベンジル基、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基及び $C_4 \sim C_6$ ポリヒドロキシアルキル基からなる群から選択され、該アルキル基(複数)は直鎖又は分岐であり、

式(I)又は式(II)又は式(III)中、 $R_7$ は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アミノアシル基及びメトキシ基からなる群から選択され、

式(I)又は式(II)又は式(III)中、 $R_8'$ 、 $R_8''$ 及び $R_8'''$ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアミン基、ニトロソ基、ニトロ基、メトキシメチル基、アシル基、アミノアシル基、メトキシ基及びヒドロキシアルキル基からなる群から選択される)の化合物、化粧品として許容可能なその塩又はそれらの混合物に関する。

20

30

## 【0013】

本発明はまた、化粧品として許容可能な担体中に、本明細書で先に規定される少なくとも1つの式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物を含む繊維の染色用の組成物に関する。

## 【0014】

最後に、本発明はまた、上に記載の組成物をケラチン繊維に塗布する、繊維を染色する方法に関する。

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【0015】

本明細書で使用される場合、「ケラチン」という用語は表皮組織中に見られ、角質、毛髪及び爪等の硬構造へと変化する硬タンパク質を指す。本明細書で使用される場合、「毛髪」という用語は生体、例えば人体上、若しくは非生体、例えばウィッグ、ヘアピース中のケラチン繊維、又は非生物のケラチン繊維の他の集合体を指す。哺乳動物、好ましくはヒトの毛髪が好ましい。特に、毛髪、羊毛、毛皮及び他のケラチン繊維も本明細書に記載の化合物及び組成物による着色に好適な基材である。

## 【0016】

本明細書において特定の構造を指すときには、合理的な追加の互変異性構造の全てを含むと理解されるものとする。当該技術分野では互変異性構造は或る単一の構造によって表

50

されることが多く、本発明はこの一般慣行に従う。

【0017】

全ての比率又はパーセンテージは、特に記載のない限り重量比又は重量パーセンテージとする。

【0018】

アゾ直接染料化合物

本発明は、以上に述べられる式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物に関する。

【0019】

式(I)、式(II)又は式(III)の化合物は、フェニル基の少なくとも1つに結合した少なくとも1つのメトキシメチル基を含み得る。

10

【0020】

本発明によるアゾ直接染料化合物の少なくとも一部は、他のアゾ直接染料化合物よりも有利な毒性プロファイルを有し得る。実際に、理論に束縛されることを望むものではないが、少なくとも1つのメトキシメチル基を化合物のフェニル基の少なくとも1つに導入することで、メトキシメチル側鎖をp-フェニレンジアミンに付加して2-メトキシメチル-p-フェニレンジアミン酸化染料前駆体を得る場合と同様に、その感作能が軽減され、アレルギー誘発のリスクが低減され得ると考えられる。さらに、他の技術的用途、例えば布地の着色、インク印刷等におけるこれらの染料の使用も、染料の低い毒性特性及び低い感作特性によって強く恩恵を受ける可能性がある。本発明によるアゾ直接染料化合物の少なくとも一部は、過酸化水素等の酸化剤の存在下で十分に安定しており、したがって酸化剤をアルカリ化剤と組み合わせて含むライトニング直接染料組成物に使用することができる。最後に、本発明によるアゾ直接染料化合物の少なくとも一部は、毛髪を黄色又は橙色に色付けることができる。

20

【0021】

式(I)又は式(II)又は式(III)において、R<sub>7</sub>はヒドロキシル基又はメトキシ基からなる群から選択され、代替的にはR<sub>7</sub>はメトキシ基であり得る。

【0022】

式(I)において、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は互いに独立して、水素原子及びヒドロキシアルキル基からなる群から選択され得る。ヒドロキシアルキル基はヒドロキシエチル基であり得る。

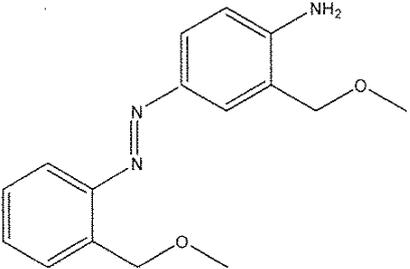
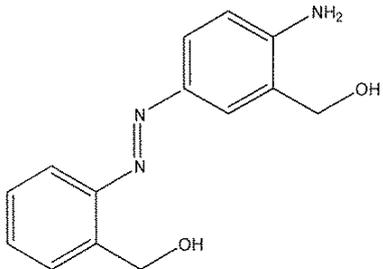
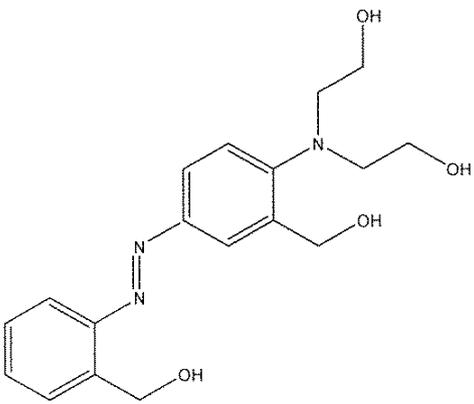
30

【0023】

式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物は、以下のものからなる群から選択することができる：

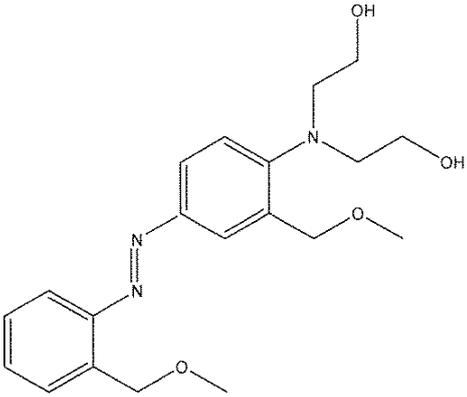
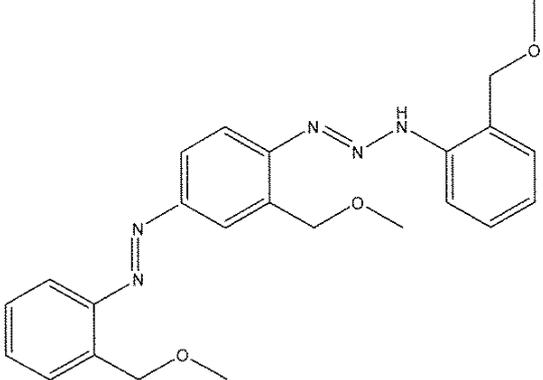
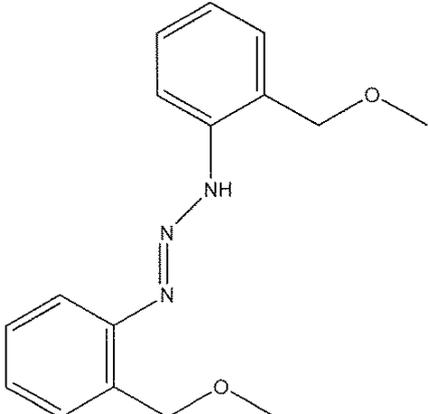
【0024】

【表 1】

 <p>(1a)</p>	<p>2 - (メトキシメチル) - 4 - { (E) - [2 - (メトキシメチル) フェニル] ジアゼニル } アニリン</p>	10
 <p>(1b)</p>	<p>(2 - { (E) - [4 - アミノ - 3 - (ヒドロキシメチル) フェニル] ジアゼニル } フェニル) メタノール</p>	20
 <p>(1c)</p>	<p>2, 2' - { [2 - (ヒドロキシメチル) - 4 - { (E) - [2 - (ヒドロキシメチル) フェニル] ジアゼニル } フェニル] イミノ } ジエタノール</p>	30

【 0 0 2 5 】

【表 2】

 <p>(1d)</p>	<p>2, 2' - { [2 - (メトキシメチル) - 4 - { (E) - [2 - (メトキシメチル) フェニル] ジアゼニル } フェニル] イミノ } ジエタノール</p>	10
 <p>(2a)</p>	<p>2 - { (2E) - 3 - [2 - (メトキシメチル) - 4 - { (E) - [2 - (メトキシメチル) フェニル] ジアゼニル } フェニル] トリアザ - 2 - エン - 1 - イル } フェニル) メタノール</p>	20
 <p>(3a)</p>	<p>2 - (メトキシメチル) - 4 - { 3 - [2 - (メトキシメチル) フェニル] トリアザ - 1 - エン - 1 - イル } アニリン</p>	30

40

## 【0026】

式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物を得る方法

以上のアゾ直接染料化合物は、オルト置換アニリン誘導体の自己ジアゾ化によって達成可能である。これらの化合物は従来の合成法に従って得ることができる。

## 【0027】

本願の以下のセクションでは、本発明による化合物を調製するプロセスを説明する。

## 【0028】

式(1a)の2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}アニリン化合物、化粧品として許容可能なその塩又はそれらの混合物の調製

50

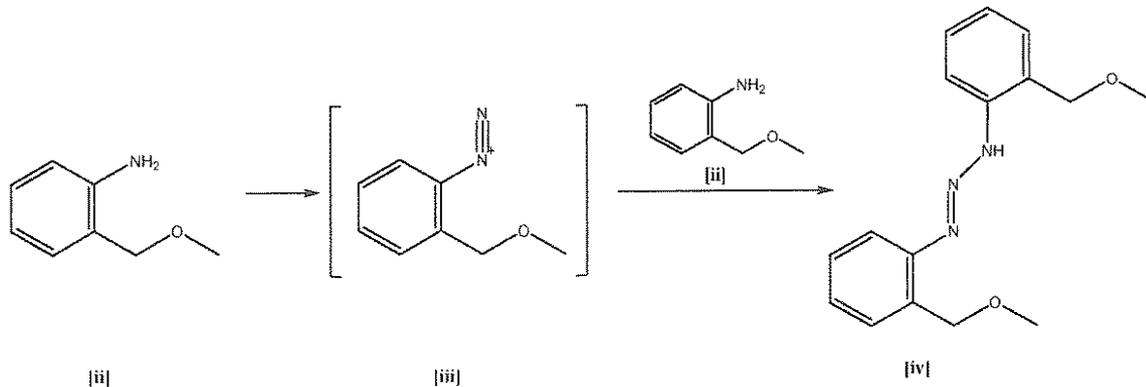
式(1a)の2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}アニリン化合物、化粧品として許容可能なその塩又はそれらの混合物を、以下に記載される工程a)、工程b)及び任意の工程c)を含むプロセスに従って調製する。

【0029】

a) 2-メトキシメチルアニリン(ii)を用いたジアゾ化によって式(iii)の中間体を得た後、該式(iii)の中間体と2-メトキシメチルアニリン(ii)との間のジアゾカップリングによって中間体2-(メトキシメチル)-4-{3-[2-(メトキシメチル)フェニル]トリアザ-1-エン-1-イル}アニリン(iv)を合成する工程：

【0030】

【化3】



【0031】

この工程は、2-メトキシメチルアニリン(ii)を式(iii)の中間体へと変換するために少なくとも1つのニトロソ化剤の存在下で行われる。ニトロソ化剤(複数の場合もある)は亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、五酸化二窒素、ニトロシル硫酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0032】

この工程は少なくとも1つの鉱酸又は有機酸の存在下で行われる。鉱酸又は有機酸は塩化水素、トリフルオロ酢酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、硝酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は塩化水素、硫酸、亜硫酸、酢酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は酢酸であり得る。

【0033】

この工程は少なくとも1つのラジカル捕捉剤の存在下で行ってもよい。ラジカル捕捉剤はアクリロニトリル、メタクリレート、尿素及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。少なくとも1つのラジカル捕捉剤の使用は、化合物(iv)の全収率に悪影響を及ぼす可能性があるアゾタール(azotars)の形成のリスクを低減するために特に有利であり得る。

【0034】

この工程において使用される溶媒(複数の場合もある)は1,2-ジメトキシエタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル-テトラヒドロフラン、n-ペンタノール、n-ブタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、硫酸、リン酸、イソペンタノール、t-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、グリコール、塩化水素、水及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-プロパノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0035】

10

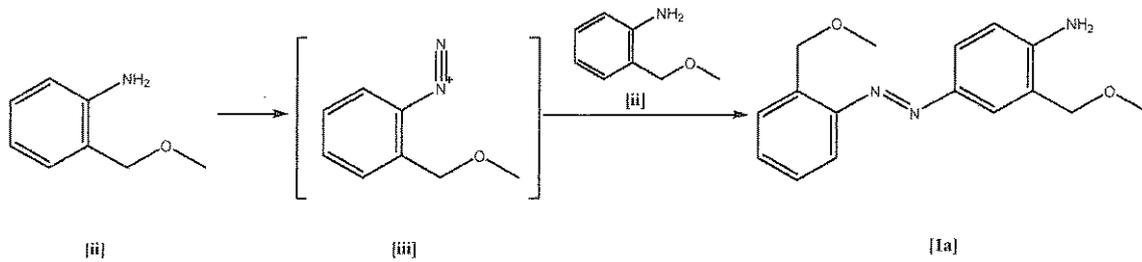
20

30

40

50

式(1a)の化合物の形成は所与の反応条件下で副反応として観察することができる：  
【化4】

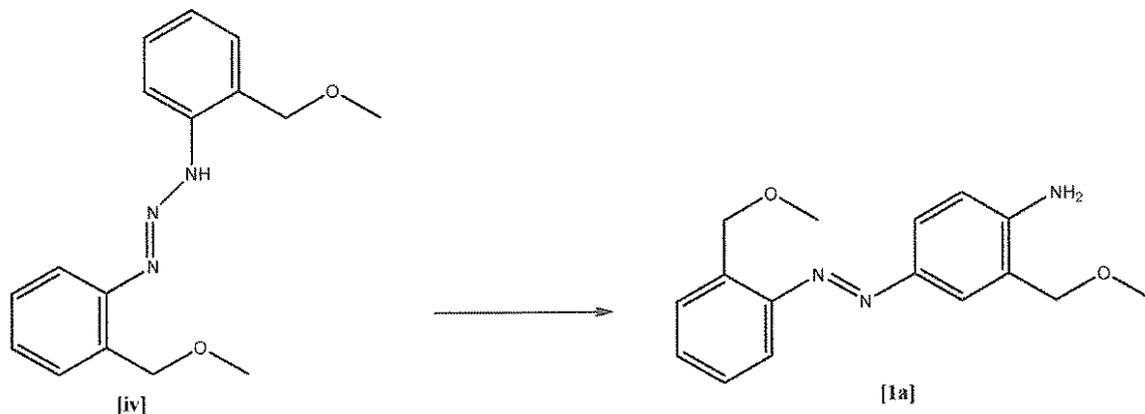


【0036】

b) 式(1a)の2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}アニリン化合物を、工程a)において得られる中間体2-(メトキシメチル)-4-{3-[2-(メトキシメチル)フェニル]トリアザ-1-エン-1-イル}アニリン(iv)の転位によって合成する工程：

【0037】

【化5】



【0038】

この工程は少なくとも1つの鉱酸又は有機酸の存在下で行われる。鉱酸又は有機酸は塩化水素、トリフルオロ酢酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、硝酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は塩化水素、硫酸、亜硫酸、酢酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は酢酸であり得る。

【0039】

混合物のpHは塩基を添加することによって増大する。塩基は酢酸ナトリウムであり得る。

【0040】

この工程において使用される溶媒(複数の場合もある)は1,2-ジメトキシエタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル-テトラヒドロフラン、n-ペンタノール、n-ブタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、硫酸、リン酸、イソペンタノール、t-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、グリコール、塩化水素、水及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-プロパノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0041】

更なる工程c)において、式(1a)の化合物を化粧品として許容可能な塩へと変換することができる。化粧品として許容可能な塩は任意の無機又は有機の化粧品として許容可

10

20

30

40

50

能な塩であり得る。化粧品として許容可能な塩は塩化物塩、硫酸塩、硫酸水素塩又はマロン酸塩から選択することができる。式(1a)の化合物は塩化水素、硫酸、リン酸、酢酸、リンゴ酸及びそれらの混合物からなる群から選択される鉱酸又は有機酸を用いて、化粧品として許容可能な塩へと変換することができる。

【0042】

式(1b)の(2-{(E)-[4-アミノ-3-(ヒドロキシメチル)-フェニル]ジアゼニル}-フェニル)メタノール化合物、化粧品として許容可能なその塩又はそれらの混合物の調製

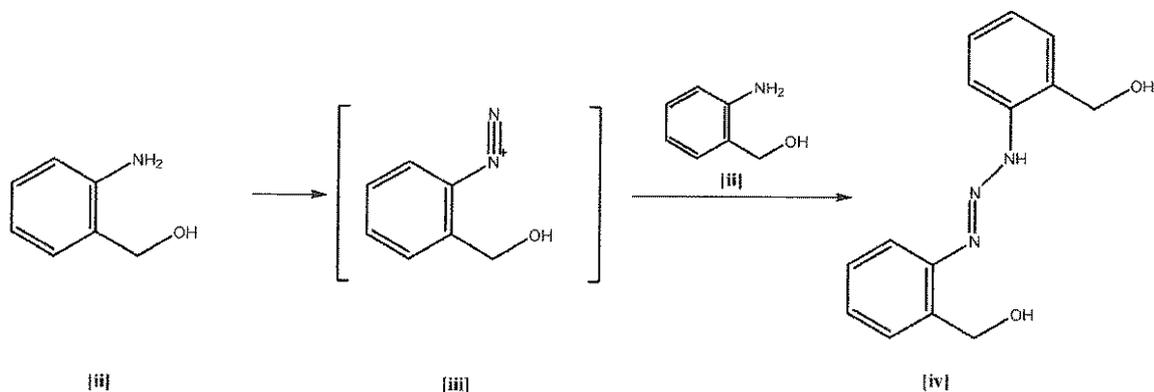
式(1b)の(2-{(E)-[4-アミノ-3-(ヒドロキシメチル)-フェニル]ジアゼニル}-フェニル)メタノール化合物、化粧品として許容可能なその塩又はそれらの混合物を、以下に記載される工程a)、工程b)及び任意の工程c)を含むプロセスに従って調製する。

【0043】

a) 2-ヒドロキシメチルアニリン(ii)を用いたジアゾ化によって式(iii)の中間体を得た後、該式(iii)の中間体と2-ヒドロキシメチルアニリン(ii)との間のジアゾカップリングによって中間体2-(ヒドロキシメチル)-4-{3-[2-(ヒドロキシメチル)フェニル]トリアザ-1-エン-1-イル}アニリン(iv)を合成する工程：

【0044】

【化6】



【0045】

この工程は、2-ヒドロキシメチルアニリン(ii)を式(iii)の中間体へと変換するために少なくとも1つのニトロソ化剤の存在下で行われる。ニトロソ化剤(複数の場合もある)は亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、五酸化二窒素、ニトロシル硫酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0046】

この工程は少なくとも1つの鉱酸又は有機酸の存在下で行われる。鉱酸又は有機酸は塩化水素、トリフルオロ酢酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、硝酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は塩化水素、硫酸、亜硫酸、酢酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は酢酸であり得る。

【0047】

この工程は少なくとも1つのラジカル捕捉剤の存在下で行ってもよい。ラジカル捕捉剤はアクリロニトリル、メタクリレート、尿素及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。少なくとも1つのラジカル捕捉剤の使用は、化合物(iv)の全収率に悪影響を及ぼす可能性があるアゾタールの形成のリスクを低減するために特に有利であり得る。

【0048】

この工程において使用される溶媒(複数の場合もある)は1,2-ジメトキシエタン、

10

20

30

40

50

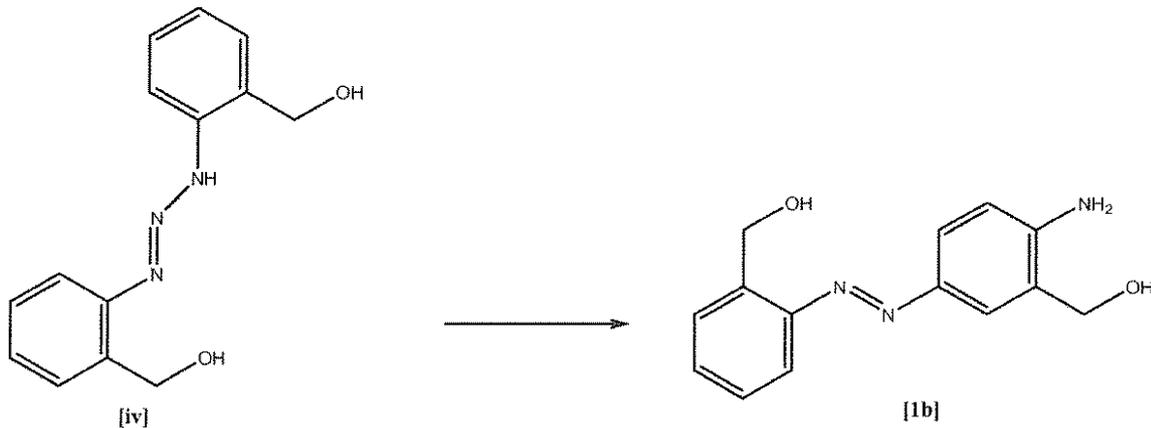
ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル-テトラヒドロフラン、n-ペンタノール、n-ブタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、硫酸、リン酸、イソペンタノール、t-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、グリコール、塩化水素、水及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-プロパノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0049】

b) 中間体2-(ヒドロキシメチル)-4-{(E)-[2-(ヒドロキシメチル)フェニル]ジアゼニル}アニリン化合物(1b)を、工程a)において得られる中間体2-(ヒドロキシメチル)-4-{3-[2-(ヒドロキシメチル)フェニル]トリアザ-1-エン-1-イル}アニリン(iv)の転位によって合成する工程：

【0050】

【化7】



【0051】

この工程は少なくとも1つの鉱酸又は有機酸の存在下で行われる。鉱酸又は有機酸は塩化水素、トリフルオロ酢酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、硝酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は塩化水素、硫酸、亜硫酸、酢酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は酢酸であり得る。

【0052】

混合物のpHは塩基を添加することによって増大する。塩基は酢酸ナトリウムであり得る。

【0053】

この工程において使用される溶媒(複数の場合もある)は1,2-ジメトキシエタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル-テトラヒドロフラン、n-ペンタノール、n-ブタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、硫酸、リン酸、イソペンタノール、t-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、グリコール、塩化水素、水及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-プロパノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0054】

更なる工程c)において、式(1b)の化合物を化粧品として許容可能な塩へと変換す

10

20

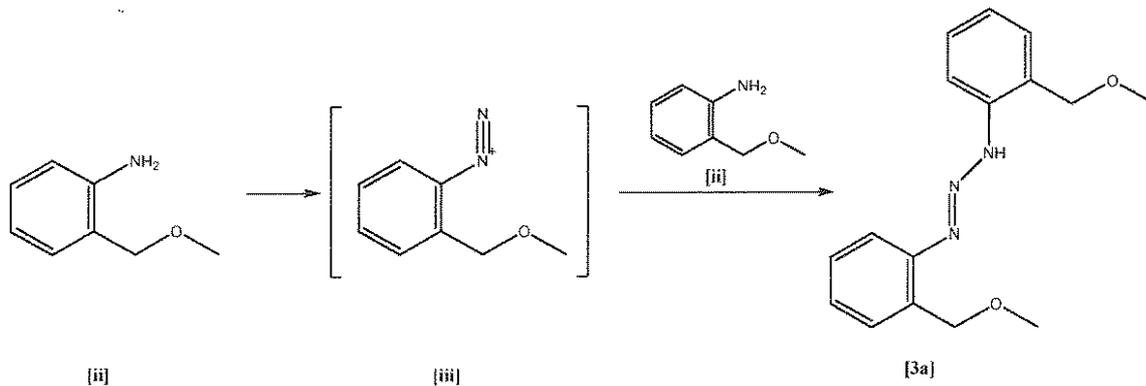
30

40

50



## 【化9】



10

## 【0062】

この工程は、2-メトキシメチルアニリン(i i)を式(i i i)の中間体へと変換するために少なくとも1つのニトロソ化剤の存在下で行われる。ニトロソ化剤(複数の場合もある)は亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、五酸化二窒素、ニトロシル硫酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

## 【0063】

この工程は少なくとも1つの鉱酸又は有機酸の存在下で行われる。鉱酸又は有機酸は塩化水素、トリフルオロ酢酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、硝酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は塩化水素、硫酸、亜硫酸、酢酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、鉱酸又は有機酸は酢酸であり得る。

20

## 【0064】

この工程は少なくとも1つのラジカル捕捉剤の存在下で行ってもよい。ラジカル捕捉剤はアクリロニトリル、メタクリレート、尿素及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。少なくとも1つのラジカル捕捉剤の使用は、化合物(i v)の全収率に悪影響を及ぼす可能性があるアゾタールの形成のリスクを低減するために特に有利であり得る。

## 【0065】

この工程において使用される溶媒(複数の場合もある)は1,2-ジメトキシエタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル-テトラヒドロフラン、n-ペンタノール、n-ブタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、硫酸、リン酸、イソペンタノール、t-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、グリコール、塩化水素、水及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-ブタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール、メタノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群、代替的にはn-プロパノール、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、塩化水素、硫酸、リン酸及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

30

## 【0066】

アゾ直接染料化合物を含む組成物

本発明は、化粧品として許容可能な担体中に本明細書で先に規定される少なくとも1つの式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物を含む繊維の染色用の組成物にも関する。該組成物はケラチン繊維又は合成繊維の染色用の組成物であってもよい。

40

## 【0067】

組成物は、組成物の総重量に対して0.0001%~10%、代替的には0.0001%~5%、代替的には0.0001%~4%の範囲の総量の式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物(複数の場合もある)を含むことができる。

## 【0068】

化粧品として許容可能な担体

50

組成物は化粧品として許容可能な担体を含む。化粧品として許容可能な担体は水、又は通例十分に水溶性でない化合物を溶解するための水と少なくとも1つの有機溶媒との混合物から選択することができる。

【0069】

好適な有機溶媒には、 $C_1 \sim C_4$  低級アルカノール（例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノール）；芳香族アルコール（例えばベンジルアルコール及びフェノキシエタノール）；ポリオール及びポリオールエーテル（例えばカルビトール、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、モノメチルエーテル、ヘキシレングリコール、グリセロール、エトキシグリコール、ブトキシグリコール、エトキシグリセロール、ジプロピレングリコール、ポリグリセロール）；炭酸プロピレン；並びにそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0070】

化粧品として許容可能な担体は、水、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、グリセロール、1, 2-プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、エトキシグリコール及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。

【0071】

組成物は、特に組成物の総重量に対して70%未満又は50%未満又は30%未満の総量の水を主成分として含むことができる。通例、存在する場合、組成物は組成物の総重量に対して1%～30%の範囲の総量の有機溶媒を含む。

20

【0072】

組成物は組成物の特性を更に高めるために、特許請求の範囲によって除外されない限りにおいて更なる成分を含むことができる。

【0073】

好適な更なる成分には、溶媒；酸化剤；アルカリ化剤；酸化染料前駆体、直接染料；キレート物質；ラジカル捕捉剤；pH調整剤、及び緩衝剤；増粘剤及びノ又はレオロジー調整剤；炭酸イオン源；ペルオキシ炭酸イオン源；アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性すなわち双性イオン界面活性剤、及びそれらの混合物；アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性すなわち双性イオンポリマー、及びそれらの混合物；香料；酵素；分散剤；過氧化物安定剤；抗酸化剤；天然成分（例えばタンパク質、タンパク質化合物、及び植物抽出物）；コンディショニング剤（例えばシリコーン及びカチオン性ポリマー）；セラミド；保存剤；乳白剤及びパール剤（例えば二酸化チタン及びマイカ）；並びにそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0074】

上記で言及したものの、以下に特に記載しない好適な更なる成分は、International Cosmetics Ingredient Dictionary and Handbook, (8th ed.; The Cosmetics, Toiletry, and Fragrance Association)に挙げられるものである。特に、vol. 2, sections 3 (Chemical Classes)及び4 (Functions)が、特定の目的又は複数の目的を実現するような具体的な補助剤を特定する上で有用である。これらの成分の幾つかについて以下で議論するが、これは当然ながら包括的なものではない。

40

【0075】

直接染料

組成物は、本明細書で先に規定される式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物に加えて少なくとも1つの付加的な直接染料を更に含んでもよい。

【0076】

組成物は、組成物の総重量に対して0.0001%～10%、代替的には0.0001%～5%、代替的には0.0001%～4%の範囲の総量の式(I)又は式(II)又は式(III)の化合物を含む直接染料を含むことができる。

【0077】

好適な直接染料には、酸染料、例えばアシッドイエロー1、アシッドオレンジ3、アシ

50

ッドブラック 1、アシッドブラック 5 2、アシッドオレンジ 7、アシッドレッド 3 3、アシッドイエロー 2 3、アシッドブルー 9、アシッドバイオレット 4 3、HCブルー 1 6、アシッドブルー 6 2、アシッドブルー 2 5、アシッドレッド 4；塩基染料、例えばベーシックブラウン 1 7、ベーシックレッド 1 1 8、ベーシックオレンジ 6 9、ベーシックレッド 7 6、ベーシックブラウン 1 6、ベーシックイエロー 5 7、ベーシックバイオレット 1 4、ベーシックブルー 7、ベーシックブルー 2 6、ベーシックレッド 2、ベーシックブルー 9 9、ベーシックイエロー 2 9、ベーシックレッド 5 1、ベーシックオレンジ 3 1、ベーシックイエロー 8 7、ベーシックブルー 1 2 4、4 - ( 3 - ( 4 - アミノ - 9 , 10 - ジオキソ - 9 , 10 - ジヒドロアントラセン - 1 - イルアミノ ) プロピル ) - 4 - メチルモルホリン - 4 - イウム - メチル硫酸塩、( E ) - 1 - ( 2 - ( 4 - ( 4 , 5 - ジメチルチアゾール - 2 - イル ) ジアゼニル ) フェニル ) ( エチル ) アミノ ) エチル ) - 3 - メチル - 1 H - イミダゾール - 3 - イウムクロリド、( E ) - 4 - ( 2 - ( 4 - ( ジメチルアミノ ) フェニル ) ジアゼニル ) - 1 - メチル - 1 H - イミダゾール - 3 - イウム - 3 - イル ) ブタン - 1 - スルホン酸塩、( E ) - 4 - ( 4 - ( 2 - メチル - 2 - フェニルヒドラゾノ ) メチル ) ピリジニウム - 1 - イル ) ブタン - 1 - スルホン酸塩、N , N - ジメチル - 3 - ( 4 - ( メチルアミノ ) - 9 , 10 - ジオキソ - 4 a , 9 , 9 a , 10 - テトラヒドロアントラセン - 1 - イルアミノ ) - N - プロピルプロパン - 1 - アミニウムブロミド；分散染料、例えばディスパースレッド 1 7、ディスパースバイオレット 1、ディスパースレッド 1 5、ディスパースブラック 9、ディスパースブルー 3、ディスパースブルー 2 3、ディスパースブルー 3 7 7；ニトロ染料、例えば 1 - ( 2 - ( 4 - ニトロフェニルアミノ ) エチル ) ウレア、2 - ( 4 - メチル - 2 - ニトロフェニルアミノ ) エタノール、4 - ニトロベンゼン - 1 , 2 - ジアミン、2 - ニトロベンゼン - 1 , 4 - ジアミン、ピクラミン酸、HCレッド No . 1 3、2 , 2 ' - ( 2 - ニトロ - 1 , 4 - フェニレン ) ビス ( アザンジイル ) ジエタノール、HCイエロー No . 5、HCレッド No . 7、HCブルー No . 2、HCイエロー No . 4、HCイエロー No . 2、HCオレンジ No . 1、HCレッド No . 1、2 - ( 4 - アミノ - 2 - クロロ - 5 - ニトロフェニルアミノ ) エタノール、HCレッド No . 3、4 - アミノ - 3 - ニトロフェノール、4 - ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ ) - 3 - ニトロフェノール、2 - アミノ - 3 - ニトロフェノール、2 - ( 3 - ( メチルアミノ ) - 4 - ニトロフェノキシ ) エタノール、3 - ( 3 - アミノ - 4 - ニトロフェニル ) プロパン - 1 , 2 - ジオール、HCイエロー No . 1 1、HCバイオレット No . 1、HCオレンジ No . 2、HCオレンジ No . 3、HCイエロー No . 9、HCレッド No . 1 0、HCレッド No . 1 1、2 - ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ ) - 4 , 6 - ジニトロフェノール、HCブルー No . 1 2、HCイエロー No . 6、HCイエロー No . 1 2、HCブルー No . 1 0、HCイエロー No . 7、HCイエロー No . 1 0、HCブルー No . 9、2 - クロロ - 6 - ( エチルアミノ ) - 4 - ニトロフェノール、6 - ニトロピリジン - 2 , 5 - ジアミン、HCバイオレット No . 2、2 - アミノ - 6 - クロロ - 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、HCイエロー No . 1 3、6 - ニトロ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロキノキサリン、HCレッド No . 1 4、HCイエロー No . 1 5、HCイエロー No . 1 4、N 2 - メチル - 6 - ニトロピリジン - 2 , 5 - ジアミン、N 1 - アリル - 2 - ニトロベンゼン - 1 , 4 - ジアミン、HCレッド No . 8、HCグリーン No . 1、HCブルー No . 1 4；天然染料、例えばアナトー、アントシアニン、ビートルート、カロチン、カプサンチン、リコピン、クロロフィル、ヘンナ、インディゴ、コチニール；及びそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 7 8 】

#### 酸化剤

組成物は少なくとも 1 つの酸化剤を含んでいてもよい。当該技術分野で既知の任意の酸化剤を使用することができる。好ましい酸化剤は水溶性ペルオキシゲン酸化剤である。本明細書で使用される場合、「水溶性」とは、標準的な条件において少なくとも約 0 . 1 g、好ましくは約 1 g、より好ましくは約 1 0 g の酸化剤が 2 5 で 1 リットルの脱イオン

10

20

30

40

50

水に溶解し得ることを意味する。酸化剤は、初期の可溶化及びメラニンの脱色（漂白）に役立ち、毛幹において酸化染料前駆体の酸化（酸化染色）を促進させるものである。

【 0 0 7 9 】

組成物は、組成物の総重量に対して 0 . 1 % ~ 1 0 %、代替的には 1 % ~ 7 %、代替的には 2 % ~ 5 % の範囲の総量の酸化剤（複数の場合もある）を含むことができる。以下に記載される各々の特定の酸化剤又はそれらの混合物の量は、組成物中の酸化剤（複数の場合もある）の総量の最大 1 0 0 %（又は 1 0 0 %）を占めることができる。

【 0 0 8 0 】

好適な水溶性酸化剤としては、水溶液中に過酸化水素をもたらすことができる無機ペルオキシゲン材料が挙げられるが、これに限定されない。

10

【 0 0 8 1 】

好適な水溶性ペルオキシゲン酸化剤としては、過酸化水素；無機アルカリ金属過酸化物（例えば過ヨウ素酸ナトリウム及び過酸化ナトリウム）；有機過酸化物（例えば過酸化尿素及びメラミン過酸化物）；無機過酸化水素化物塩漂白化合物（例えば過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過ケイ酸塩、過硫酸塩等のアルカリ金属塩）；及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。無機過酸化水素化物塩を例えば一水和物、四水和物として組み込むことができる。アルキル/アリアル過酸化物及び/又はペルオキシダーゼも使用することができる。所望であれば、2つ以上のかかる酸化剤の混合物を使用することができる。酸化剤（複数の場合もある）は水溶液で、又は使用前に溶解させる粉末として供給してもよい。

20

【 0 0 8 2 】

組成物は過酸化水素、過炭酸塩、過硫酸塩及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの水溶性酸化剤を含んでいてもよい。

【 0 0 8 3 】

本明細書で使用される考え得る酸化剤は、過酸化水素の供給源及び炭酸水素イオンの供給源から *in situ* で形成されるペルオキシ炭酸イオンの供給源である。さらに、この系は、アンモニア又はアンモニウムイオンの供給源と組み合わせた場合にも特に効果的である。したがって、これらのペルオキシ炭酸イオンの任意の供給源を使用することができる。本明細書で使用される好適な供給源としては、炭酸イオン、カルバミン酸イオン及び炭酸水素イオンのナトリウム塩、カリウム塩、グアニジン塩、アルギニン塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、アンモニウム塩並びにそれらの混合物、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸グアニジン、炭酸水素グアニジン、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム及びそれらの混合物が挙げられる。過炭酸塩を酸化剤及び炭酸イオンの供給源を兼ねるものとして使用してもよい。好ましい炭酸イオン、カルバミン酸イオン及び炭酸水素イオンの供給源は炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、カルバミン酸アンモニウム及びそれらの混合物である。

30

【 0 0 8 4 】

アルカリ化剤

組成物は少なくとも1つのアルカリ化剤を含んでいてもよい。当該技術分野で既知の任意のアルカリ化剤（複数の場合もある）を使用することができる。組成物は通例、組成物の総重量に対して 0 . 1 % ~ 1 0 %、代替的には 0 . 5 % ~ 6 %、代替的には 1 % ~ 4 % の範囲の総量のアルカリ化剤を含むことができる。以下に記載される各々の特定のアルカリ化剤又はそれらの混合物の量は、組成物中のアルカリ化剤（複数の場合もある）の総量の最大 1 0 0 %（又は 1 0 0 %）を占めることができる。

40

【 0 0 8 5 】

アルカリ化剤（複数の場合もある）はアンモニア、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プ

50

ロパノール及び2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール等)、グアニジウム塩、アルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム等)、アルカリ金属炭酸塩及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、アルカリ化剤(複数の場合もある)はアンモニア、水酸化アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。代替的には、アルカリ化剤はモノエタノールアミンであり得る。好ましくは、存在する場合、アンモニウムイオン及び炭酸イオンは3:1~1:10、代替的には2:1~1:5の重量比で組成物中に存在する。

10

## 【0086】

組成物はアンモニアを実質的に含まない場合がある。「アンモニアを実質的に含まない」という用語は、本発明の組成物がアンモニア(アンモニウムイオンを含む)を完全に含まないか、又は微量、例えば組成物の総重量に対して1%以下、若しくは0.5%以下、若しくは0.3%以下、若しくは0.1%以下のアンモニア(アンモニウムイオンを含む)を含有することを意味する。組成物がアンモニアを実質的に含まない実施形態では、組成物はモノエタノールアミン等のアルカノールアミンを含み得る。

## 【0087】

pH調整剤及び緩衝剤

20

組成物はアルカリ化剤(複数の場合もある)の代わりに又はそれに加えて、pH調整剤及び/又は緩衝剤を、組成物のpHを1.5~11、代替的には2~10、代替的には2.2~約9の範囲に含まれるように調整するのに十分に効果的な量で更に含んでいてもよい。

## 【0088】

好適なpH調整剤及び/又は緩衝剤には、アンモニア;アルカノールアミド(例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3,3-プロパンジオール);グアニジウム塩;アルカリ金属及びアンモニウムの水酸化物及び炭酸塩;並びにそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

30

## 【0089】

更なるpH調整剤及び/又は緩衝剤には、水酸化ナトリウム;炭酸アンモニウム;酸味料(acidulants)(例えばリン酸、酢酸、アスコルビン酸、クエン酸、又は酒石酸、塩酸を含む無機及び無機酸);及びそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

## 【0090】

増粘剤及び/又はレオロジー調整剤

組成物は、少なくとも1つの増粘剤を、組成物に粘度を付与するのに十分な量で更に含んでいてもよく、そのため、この組成物は、毛髪から過度に液垂れせずに散らかることなく、毛髪に容易に塗布することができるようになる。

40

## 【0091】

組成物は、組成物の総重量に対して、少なくとも0.1%、代替的には少なくとも0.5%、代替的には少なくとも1%の範囲の総量の増粘剤(複数の場合もある)を含むことができる。

## 【0092】

好適な増粘剤としては、会合性ポリマー、多糖、非会合性ポリカルボン酸ポリマー、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0093】

炭酸イオン供給源

組成物は、炭酸イオン、カルバミン酸イオン、炭酸水素イオンの供給源、及びそれらの

50

混合物を、着色プロセス中の毛髪に対するダメージを減らすのに十分な量で更に含んでいてもよい。

【0094】

組成物は、組成物の総重量に対して、0.1%～15%、代替的には0.1%～10%、代替的には1%～7%の範囲の総量の炭酸イオン供給源を含むことができる。

【0095】

好適な炭酸イオン供給源には、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸グアニジン、炭酸水素グアニジン、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム及びそれらの混合物；代替的に、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム及びそれらの混合物；代替的に炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム及びそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0096】

コンディショニング剤

組成物は、少なくとも1つのコンディショニング剤を更に含むものであってもよく、及び/又は少なくとも1つのコンディショニング剤を含む組成物と併せて使用されるものであってもよい。

【0097】

組成物は、組成物の総重量に対して、0.05%～20%、代替的には0.1%～15%、代替的には0.2%～10%、代替的には0.2%～2%、代替的には0.5%～2%の範囲の総量のコンディショニング剤（複数の場合もある）を含むことができる。コンディショニング剤は、別個の前処理組成物及び/又は後処理組成物中に含まれるものであってもよい。

20

【0098】

好適なコンディショニング剤としては、シリコーン、アミノシリコーン、脂肪族アルコール、高分子樹脂、ポリオールカルボン酸エステル、カチオン性ポリマー、カチオン性界面活性剤、不溶性油及び油由来の材料、並びにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。付加的なコンディショニング剤は、鉱油、並びにグリセリン及びソルビトール等の他の油を含む。

【0099】

界面活性剤

組成物は、少なくとも1つの界面活性剤を更に含んでいてもよい。好適な界面活性剤は概して、炭素数約8～約30の親油性の鎖長を有し、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及びそれらの混合物から選択され得る。

30

【0100】

典型的に、組成物は、組成物の総重量に対して、1%～60%、代替的には2%～30%、代替的には8%～25%、代替的には10%～20%の範囲の総量の界面活性剤を含むことができる。

【0101】

組成物は、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤と、1つ又は複数の非イオン性界面活性剤との混合物を含むものであってもよい。組成物は、組成物の総重量に対して、0.1%～20%、代替的には0.1%～15%、代替的には5%～15%の範囲の総量のアニオン性界面活性剤を含むことができ、また、組成物の総重量に対して、互いに独立して0.1%～15%、代替的には0.5%～10%、代替的には1%～8%の範囲をとり得る総量の両性及び/又は非イオン性成分を含むことができる。

40

【0102】

粘度

組成物は1000cPs～60000cPs、代替的には2000cPs～30000cPs、代替的には3000cPs～25000cPsの粘度を有し得る。粘度はコーン

50

及びプレートを取り付けたブルックフィールド粘度計を用いて測定する。0 c P s ~ 1 2 0 0 0 c P s の範囲の粘度については、S 4 2 プレートに有するブルックフィールド DV - 1 1 粘度計を使用する。2 m l の組成物のサンプルを 2 6 . 7 で 3 分間平衡化した後、1 r p m で読取りを行う。1 2 0 0 0 c P s ~ 6 0 0 0 0 c P s の範囲の粘度については、S 5 2 プレートに有するブルックフィールド DV - 1 粘度計を使用する。0 . 5 m l の組成物のサンプルを 2 6 . 7 で 1 分間平衡化した後、1 r p m で読取りを行う。

【 0 1 0 3 】

フォーム

本発明の組成物は、毛髪に塗布されるフォームの形態で提供されるものであってもよい。フォーム製剤は典型的に、手動操作型の発泡装置と併せて、組成物に組み込まれる発泡剤を使用することによって実現される。かかる手動操作型の発泡装置は、当該技術分野において既知のものであり、エアロゾル装置、スクイーズフォーマー及びポンプフォーマーが挙げられる。

10

【 0 1 0 4 】

好適な発泡剤には、界面活性剤、例えばアニオン性、非イオン性、及び両性の界面活性剤（非イオン性界面活性剤が好ましい）；多糖（本明細書に記載のようなもの）；ポリビニルピロリドン、及びそのコポリマー；アクリルポリマー、例えばアクリル酸コポリマー（A c u l y n 3 3）及びアクリレート/ステアレス - 2 0 メタクリレート（A c u l y n 2 2）；C 1 2 ~ C 2 4 脂肪酸、例えばステアリン酸塩、及びそれらの混合物が挙げられる。

20

【 0 1 0 5 】

繊維を染色する方法

本発明は、本発明による組成物を繊維に塗布する、繊維を染色する方法にも関する。該方法はケラチン繊維又は合成繊維を染色する方法であってもよい。

【 0 1 0 6 】

組成物は毛髪に十分な時間、例えば 2 分間 ~ 6 0 分間、代替的には 1 0 分間 ~ 4 0 分間にわたって付着させたままにすることができる。次いで、繊維を任意に濯ぎ用組成物又は水を使用し、任意にクレンジング用組成物を使用して濯いでもよい。次いで、繊維を任意にコンディショニング及び/又は処理用組成物で処理し、任意に乾燥させてもよい。

【 実施例 】

30

【 0 1 0 7 】

以下は、本発明の化合物又は組成物の非限定的な実施例である。これらの実施例は、説明のために挙げているに過ぎず、本発明を限定するように解釈されるものではないため、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、それらの多くの変形態も実行可能であり、このような変形態は当業者によって認識されるものと考えられる。他に指定のない限り、全ての濃度を重量パーセントとして記載する。

【 0 1 0 8 】

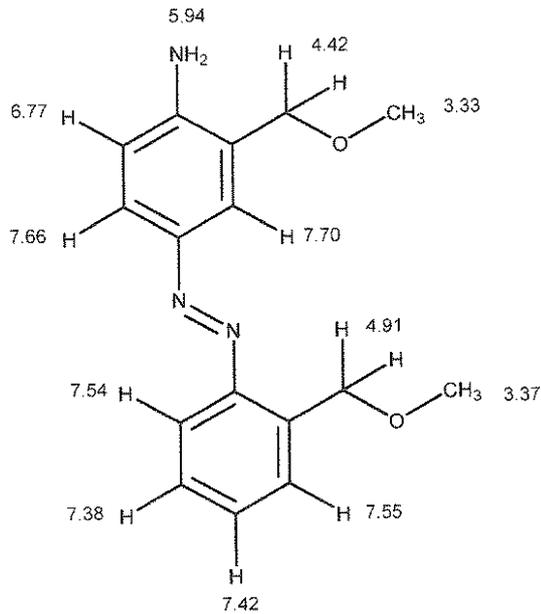
本発明による化合物の例示的な合成

実施例 1 : 2 - (メトキシメチル) - 4 - { ( E ) - [ 2 - (メトキシメチル) フェニル ] ジアゼニル } アニリン (式 ( 1 a ) )

40

【 0 1 0 9 】

## 【化10】



10

式(1a)による化合物を、以下の実験プロトコルに従って得た。

## 【0110】

以下の溶液を調製した：

20

## 【0111】

第1の溶液

## 【表3】

600 g	2-メトキシメチルアニリン
1.2 l	n-ブタノール

## 【0112】

第2の溶液

## 【表4】

151 g	亜硝酸ナトリウム
7.5 g	アクリロニトリル
300 ml	水

30

## 【0113】

第2の溶液を第1の溶液に3分間にわたって添加し、1.05 kgの酢酸を第1の溶液に60分間にわたって添加した。第1及び第2の溶液並びに酢酸の温度は約0とした。得られる混合物を約0～5の温度で更に60分間撹拌した。

## 【0114】

次いで、2.10 kgの酢酸を、得られる混合物に約0～5の温度で60分間にわたって添加した。次いで、反応混合物を更に約4時間にわたって約10の温度で撹拌した。次いで、1.5 kgの水と1.5 kgの水との混合物を添加した。次いで、650 gの酢酸ナトリウムを、得られる混合物の温度が10を超えないように得られる混合物に添加した。反応混合物を更に10分間にわたって約10の温度で撹拌した。得られる混合物を1.2 lの酢酸エチルで3回抽出した。抽出層を合わせ、1.2 lの水で2回洗浄した。次いで、溶媒を減圧下で除去し、563 gの粗物質を得た。

40

## 【0115】

<sup>1</sup>H NMRスペクトルで観察される化学シフト(上記式に示される)により、得られる化合物が式(1a)の化合物であることが確認される。

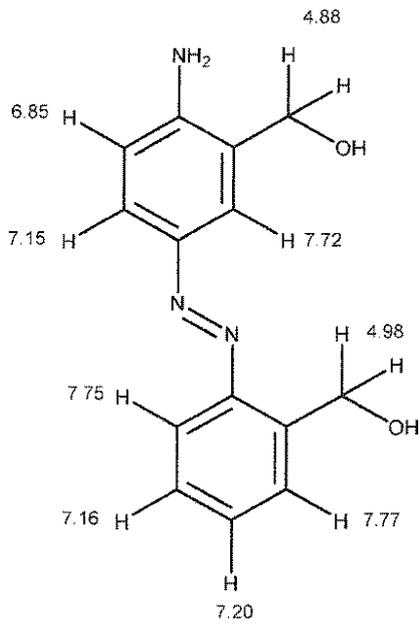
## 【0116】

実施例2：(2-{(E)-[4-アミノ-3-(ヒドロキシメチル)-フェニル]ジアゼニル}-フェニル)メタノール(式(1b))

50

【 0 1 1 7 】

【 化 1 1 】



10

式 ( 1 b ) による化合物を、以下の実験プロトコルに従って得た。

【 0 1 1 8 】

20

以下の溶液を調製した：

第 1 の溶液

【 0 1 1 9 】

【 表 5 】

5 g	2-ヒドロキシメチルアニリン
1.5 mL	塩化水素 (25%)
10 mL	水

【 0 1 2 0 】

第 2 の溶液

30

【 表 6 】

1.51 g	亜硝酸ナトリウム
0.075 g	アクリロニトリル
10 mL	水

【 0 1 2 1 】

第 2 の組成物を 30 分間にわたって第 1 の組成物に添加した。第 1 及び第 2 の組成物の温度は約 0 とした。次いで、得られる混合物に 10.0 g の酢酸ナトリウムを約 5 の温度で 30 分間にわたって滴下した。次いで、得られる混合物を約 5 の温度で更に 30 分間にわたって攪拌した。次いで、沈殿物を濾過し、20.0 mL の水で 3 回洗浄して、3.9 g の粗物質を得た。

40

【 0 1 2 2 】

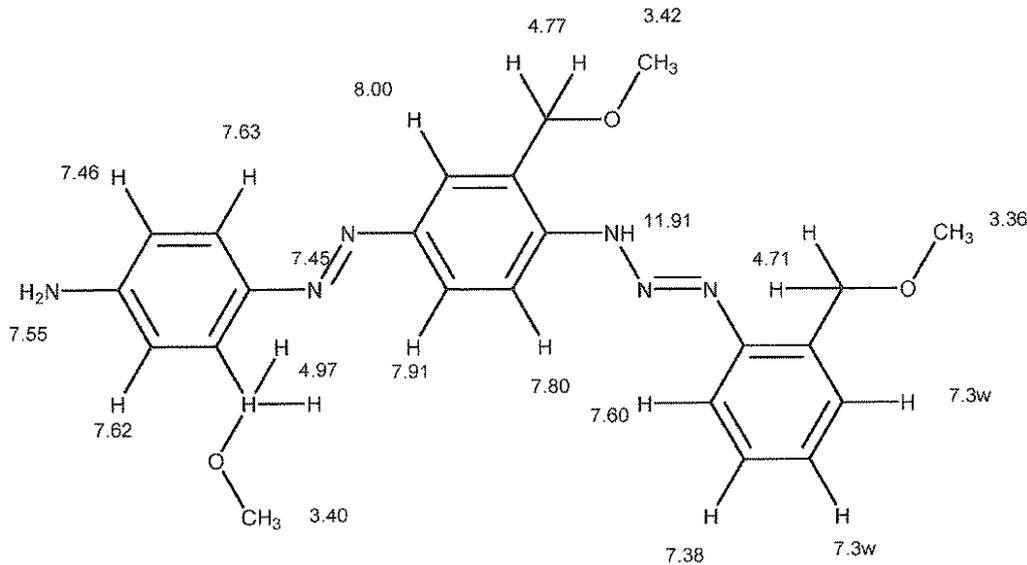
<sup>1</sup>H NMR スペクトルで観察される化学シフト ( 上記式に示される ) により、得られる化合物が式 ( 1 b ) の化合物であることが確認される。

【 0 1 2 3 】

実施例 3 : ( 2 - { ( 2 E ) - 3 - [ 2 - ( メトキシメチル ) - 4 - { ( E ) - [ 2 - ( メトキシメチル ) - フェニル ] ジアゼニル } フェニル ] トリアザ - 2 - エン - 1 - イル } フェニル ) メタノール ( 式 ( 2 a ) )

【 0 1 2 4 】

## 【化 1 2】



10

式(2a)による化合物を、以下の実験プロトコルに従って得た。

## 【0125】

以下の溶液を調製した：

## 第1の溶液

20

## 【表7】

1.0 g	2-メトキシメチルアニリン
1 ml	水
2 ml	塩化水素 (25%)

## 【0126】

## 第2の溶液

## 【表8】

540 mg	亜硝酸ナトリウム
10 ml	水

30

## 【0127】

## 第3の溶液

## 【表9】

500 mg	2-メトキシメチルアニリン
10 ml	エタノール

## 【0128】

第2の溶液を第1の溶液に3分間にわたって添加した。第1及び第2の溶液の温度は約0とした。得られる混合物を0～5の温度で更に60分間攪拌した。

40

## 【0129】

第3の溶液を反応混合物に0～5で30分間にわたって添加した。反応物を室温まで温め、120分間攪拌した。帯黄色の沈殿物が形成され、これを濾過し、乾燥させた。粉末を4mlのメタノールでトリチュレートし、濾過し、減圧下で乾燥させ、270mgの橙色の粉末を得た。

## 【0130】

<sup>1</sup>H NMRスペクトルで観察される化学シフト(上記式に示される)により、得られる化合物が式(2a)の化合物であることが確認される。

## 【0131】

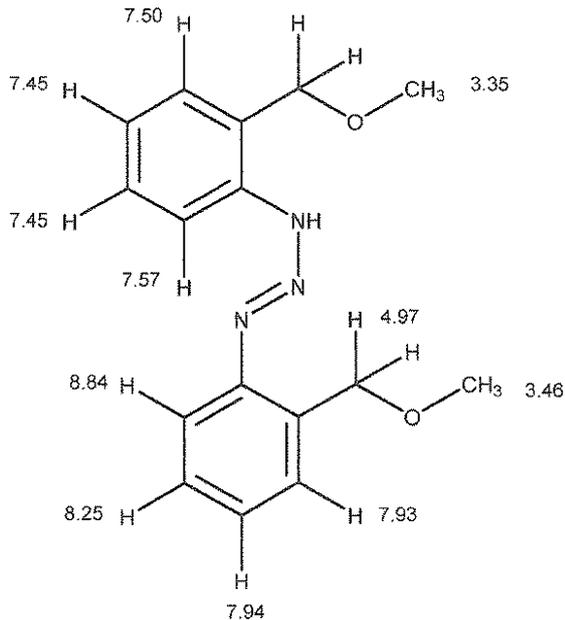
実施例4：2-(メトキシメチル)-4-{3-[2-(メトキシメチル)フェニル]ト

50

リアザ - 1 - エン - 1 - イル } アニリン ( 式 3 a )

【 0 1 3 2 】

【 化 1 3 】



10

【 0 1 3 3 】

以下の溶液を調製した：

第 1 の溶液

【 表 1 0 】

6 0 g	2 - メトキシメチルアニリン
0 . 1 2 2 l	n - ブタノール

20

【 0 1 3 4 】

第 2 の溶液

【 表 1 1 】

1 5 . 1 g	亜硝酸ナトリウム
0 . 7 5 g	アクリロニトリル
3 0 . 0 m l	水

30

【 0 1 3 5 】

第 2 の溶液を第 1 の溶液に 3 分間にわたって添加し、0 . 1 1 k g の酢酸を第 1 の溶液に 6 0 分間にわたって添加した。第 1 及び第 2 の溶液並びに酢酸の温度は約 0 とした。得られる混合物を約 0 ~ 5 の温度で更に 6 0 分間撹拌した。

【 0 1 3 6 】

次いで、6 5 . 0 g の酢酸ナトリウムを、得られる混合物の温度が 1 0 を超えないように得られる混合物に添加した。反応混合物を約 1 0 の温度で更に 1 0 分間にわたって撹拌した。得られる混合物を 0 . 2 l の酢酸エチルで 3 回抽出した。抽出層を合わせ、0 . 2 l の水で 2 回洗浄した。次いで、溶媒を減圧下で除去し、5 6 3 g の粗物質を得た。

40

【 0 1 3 7 】

<sup>1</sup> H N M R スペクトルで観察される化学シフト ( 上記式に示される ) により、得られる化合物が式 ( 3 a ) の化合物であることが確認される。

【 0 1 3 8 】

本発明による組成物の例

3 つの異なる組成物を、1 5 m g の本発明による化合物を 2 5 m l のエタノールに溶解することで本発明によって調製した。異なるタイプの繊維をこれらの組成物により 4 0 の温度で処理した。組成物を異なるタイプの繊維に塗布した。観察される色強度の結果を

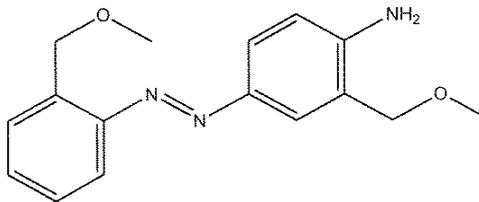
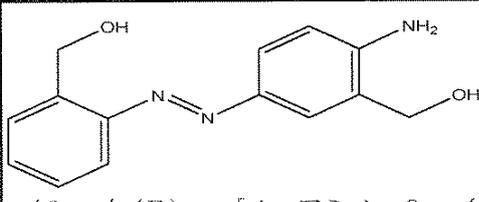
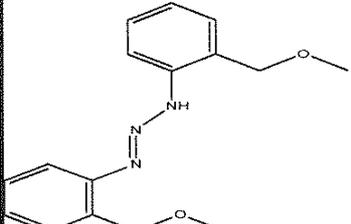
50

下記表にまとめる。

【 0 1 3 9 】

【 表 1 2 】

表 1 : 色強度の結果

化合物	繊維のタイプ	着色結果
 <p>2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}アニリン</p>	酢酸セルロース	濃い暖黄色
	綿	帯黄色
	ポリアミド	暖黄色
	天然絹糸	暖黄色
	ビスコース	淡い帯黄色
	羊毛	暖黄色
	水牛毛	非常に淡い帯黄色
 <p>(2-{(E)-[4-アミノ-3-(ヒドロキシメチル)-フェニル]ジアゼニル}-フェニル)メタノール</p>	酢酸セルロース	濃い暖黄色
	綿	帯黄色
	ポリアミド	暖黄色
	天然絹糸	暖黄色
	ビスコース	淡い帯黄色
	羊毛	暖黄色
	水牛毛	非常に淡い帯黄色
 <p>(2-{(2E)-3-[2-(メトキシメチル)-4-{(E)-[2-(メトキシメチル)フェニル]ジアゼニル}フェニル]トリアゾール-2-エニール}フェニル)メタノール</p>	酢酸セルロース	濃い暖黄色
	綿	帯黄色
	ポリアミド	暖黄色
	天然絹糸	暖黄色
	ビスコース	淡い帯黄色
	羊毛	暖黄色
	水牛毛	非常に淡い帯黄色

10

20

30

【 0 1 4 0 】

本明細書中に開示される寸法及び値は、列挙される正確な数値に厳密に限定するように理解されるものではない。むしろ、別段の定めがない限り、各かかる寸法は、列挙した値と、その値周辺の機能的に等価な範囲の両方を意味することが意図される。例えば、「1%」と開示される濃度は、「約1%」を意味するものと意図される。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 B	29/085	(2006.01)	C 0 9 B 29/085 B
C 0 9 B	37/00	(2006.01)	C 0 9 B 37/00
D 0 6 P	1/04	(2006.01)	D 0 6 P 1/04
D 0 6 P	3/14	(2006.01)	D 0 6 P 3/14 A
D 0 6 P	3/24	(2006.01)	D 0 6 P 3/24 Z
D 0 6 P	3/60	(2006.01)	D 0 6 P 3/60 A

- (72)発明者 アーベル、ハイケ・ゲルトルート  
ドイツ連邦共和国、6 5 8 2 4 シュヴァルバッハ、ズルツバッチャー・シュトラッセ 4 0
- (72)発明者 オーザン、アルミン  
ドイツ連邦共和国、6 5 8 2 4 シュヴァルバッハ、ズルツバッチャー・シュトラッセ 4 0
- (72)発明者 スペックバッチャー、マルクス  
ドイツ連邦共和国、6 5 8 2 4 シュヴァルバッハ、ズルツバッチャー・シュトラッセ 4 0
- (72)発明者 ヴェーヴァー、インゴ・ラインホルト  
ドイツ連邦共和国、6 5 8 2 4 シュヴァルバッハ、ズルツバッチャー・シュトラッセ 4 0

審査官 東 裕子

- (56)参考文献 特開2 0 0 8 - 1 5 0 3 8 1 ( J P , A )  
中国特許出願公開第1 2 7 9 2 5 9 ( C N , A )  
中国特許出願公開第1 0 4 0 0 3 9 0 2 ( C N , A )  
Koh, Joonseok et al. , Dyeing properties of 4-amino-4'-fluorosulfonylazobenzene disperse dyes on Poly(ethylene terephthalate) , Fibers and Polymers , 2 0 0 4 年 , (2004), 5(2), 134-138  
Komatsu, Kiroku et al. , Studies on Dyes for polypropylene fibers , Bulletin of University of Osaka Prefecture, Series A: Engineering and Natural Sciences , 1 9 6 3 年 , (1963) , 12(1), 77-90  
GEOFFREY HALLAS , The Effects of Terminal Groups in 4-Aminoazobenzene and Disperse Dyes Related Thereto , JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS , 1 9 7 9 年 , vol. 95, no. 8, 1979 pages 285 - 294,

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C  
A 6 1 K  
C 0 9 B  
D 0 6 P  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )