

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-239727

(P2005-239727A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 229/18	C O 7 C 229/18	4 C O 8 3
A61K 7/13	A 6 1 K 7/13	4 H O O 6
C07C 227/14	C O 7 C 227/14	4 H O 5 7
D06P 3/08	D O 6 P 3/08	

審査請求 未請求 請求項の数 29 O L 外国語出願 (全 79 頁)

(21) 出願番号	特願2005-92684 (P2005-92684)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成17年2月28日 (2005.2.28)		ロレアル
(31) 優先権主張番号	0402026		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(32) 優先日	平成16年2月27日 (2004.2.27)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 カルボキシル基を含有する第二 p - フェニレンジアミン類、これらを用いた染料組成物、その製造方法および使用

(57) 【要約】

【課題】 強く、芸術的な、そして、選択性が低く、変色しない、特に耐光性の着色をさまざまな度合いで与えることができ、繊維が曝される可能性がある種々の攻撃要因に対して良い抵抗力を示す、ケラチン繊維、特に毛髪など、人間のケラチン繊維の染料組成物を得ること。

【解決手段】

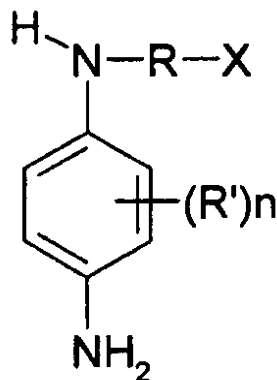
カルボキシル基を含有する新規の第二 p - フェニレンジアミン類、それらの合成方法、それらの毛髪用酸化染料への応用、ケラチン繊維、特に、毛髪のような人間のケラチン繊維を染色するための、染色に適切な媒質中に、第二 p - フェニレンジアミンを少なくとも 1 つ含む組成物、この組成物の毛髪染色への利用法、ケラチン繊維の染色方法、さらに、染色キットを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表わされる第二 p - フェニレンジアミン化合物又はその付加塩。

【化 1】



(I)

10

(式中、

n は 0 から 4 の整数を表わし、n が 1 から 4 の範囲の場合、R は直鎖のまたは分岐した $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、 $(C_1 - C_{15})$ アルキルカルボニル基、カルボキシ基、アミド基、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシカルボニル基、モノまたはジ $(C_1 - C_{15})$ アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた 1 つ以上の基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を 1 つ以上含んでいても良く、

20

n が 0 の場合、R は直鎖または分岐した $(C_2 - C_{10})$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシ基、 $(C_1 - C_{15})$ アルキルカルボニル基、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシカルボニル基、モノまたはジ $(C_1 - C_{15})$ アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれる 1 つ以上のヘテロ原子を含んでいても良く、

30

X は $-COOY$ ラジカルを表わし、Y は水素原子、 $C_1 - C_{15}$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカル、または、 $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカルから選ばれ、

R' は $C_1 - C_{15}$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシラジカル、 $C_1 - C_{15}$ ヒドロキシアルコキシラジカル、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシ $(C_1 - C_{15})$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカルまたは $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカル、または、塩素原子を表し、但し、2 - N - (3 - メトキシ - 4 - アミノフェニル) アミノエタン酸、6 - N - (4 - アミノフェニル) アミノカプロン酸、3 - N - (4 - アミノフェニル) アミノプロパン酸、および 4 - N - (4 - アミノフェニル) アミノブタン酸を除く)。

【請求項 2】

40

前記 n が 0 の場合、前記式 (I) の R 基が直鎖または分岐の $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルを表し、該アルキレンラジカルは、無置換でも、または、 $(C_2 - C_8)$ アルキルカルボニルラジカル、および $(C_2 - C_8)$ アルコキシカルボニルラジカルから選ばれる 1 つ以上の基によって置換されていても良く、該アルキレンラジカルは 1 つ以上の酸素原子を含んでいても良いことを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

前記 n が 1 から 4 の範囲の場合、前記式 (I) の R 基は直鎖または分岐の $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルを表し、該アルキレンラジカルは、無置換でも、または、 $(C_2 - C_8)$ アルキルカルボニルラジカル、カルボキシラジカル、 $(C_2 - C_8)$ アルコキシカルボニルラジカルから選ばれる 1 つ以上の基によって置換されていても良く、該アルキレンラジカル

50

は、1つ以上の酸素原子を含んでいても良いことを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

前記式(I)のX基が-COOYラジカルを表わし、該Yは水素原子、およびC₁-C₆アルキルラジカルから選ばれることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項5】

前記式(I)のR'基がC₁-C₆アルキルラジカル、(C₁-C₆)アルコキシラジカル、(C₁-C₆)ヒドロキシアルコキシラジカル、(C₁-C₆)アルコキシ(C₁-C₆)アルキルラジカル、(C₁-C₆)モノヒドロキシアルキルラジカル、または、(C₁-C₆)ポリヒドロキシアルキルラジカルを表すことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の化合物。

10

【請求項6】

前記式(I)で表わされる化合物が、3-(4-アミノフェニルアミノ)プロピオン酸t-ブチル、3-[4-アミノ-2-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニルアミノ]プロピオン酸、2-(4-アミノフェニルアミノ)ペンタン二酸ジエチルエステル、2-(4-アミノフェニルアミノ)琥珀酸ジメチルエステル、3-(4-アミノフェニルアミノ)酪酸エチルエステル、4-(4-アミノフェニルアミノ)酪酸エチルエステル、6-(4-アミノフェニルアミノ)ヘキサン酸メチルエステル、2-(4-アミノフェニルアミノ)ペンタン二酸ジメチルエステル、4-(4-アミノフェニルアミノ)酪酸メチルエステル、2-(4-アミノフェニルアミノ)ペンタン二酸ジ-t-ブチルエステル、3-(4-アミノフェニルアミノ)プロピオン酸エチルエステル、3-(4-アミノフェニルアミノ)プロピオン酸メチルエステル、6-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)ヘキサン酸、3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸、2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)ペンタン二酸ジエチルエステル、2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)琥珀酸ジメチルエステル、3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)酪酸エチルエステル、4-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)酪酸エチルエステル、6-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)ヘキサン酸メチルエステル、2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)ペンタン二酸ジメチルエステル、4-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)酪酸メチルエステル、2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)ペンタン二酸ジ-t-ブチルエステル、3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸エチルエステル、3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸メチルエステル、3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸t-ブチルエステル、2-(4-アミノフェニルアミノ)-3-メチル酪酸エチルエステル、6-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)ヘキサン酸、3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸、2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)ペンタン二酸ジエチルエステル、2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)琥珀酸ジメチルエステル、3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)酪酸エチルエステル、4-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)酪酸エチルエステル、6-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)ヘキサン酸メチルエステル、2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)ペンタン二酸ジメチルエステル、4-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)酪酸メチルエステル、2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)ペンタン二酸ジ-t-ブチルエステル、3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸エチルエステル、3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸メチルエステル、3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸t-ブチルエステル、2-(4-アミノフェニルアミノ)プロピオン酸t-ブチルエステルから選ばれることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の化合物。

20

30

40

【請求項7】

前記一般式(I)の第二パラ-フェニレンジアミンの酸との前記付加塩は、塩酸塩、臭

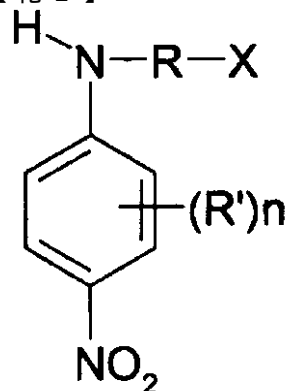
50

化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、リン酸塩及び酢酸塩から選択される、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 8】

下記構造 (II) で表わされるニトロ化合物。

【化 2】



10

(II)

(式中、 n は 0 から 4 の範囲の整数を表わし、

20

n が 1 から 4 の範囲である場合、 R は、直鎖のまたは分岐した $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシ基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルカルボニル基、カルボキシ基、アミド基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた 1 つ以上の基で置換されていても良く、酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子の 1 つ以上が挿入されても良く、

n が 0 の場合、 R は直鎖または分岐した $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシ基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルコキシ基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルカルボニル基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基で置換されていても良く、酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子の 1 つ以上が挿入されても良く、

30

X は $-\text{COOY}$ ラジカルを表し、 Y は水素原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキルラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカル、または、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカルから選ばれ、

R' は $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキルラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルコキシラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ヒドロキシアルコキシラジカル、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルコキシ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルラジカル、または $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカルまたは $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカル、または、塩素原子を表し、但し、6 - N - (4 - ニトロフェニル)アミノカプロン酸を除く)。

40

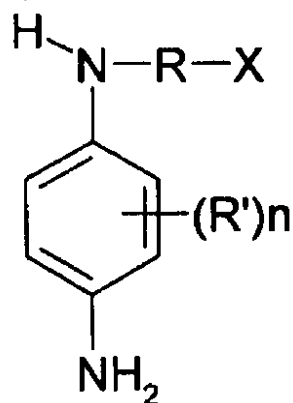
【請求項 9】

前記式 (I) の化合物に対応するニトロ化合物を還元する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 から 7 に記載の前記式 (I) で表わされる化合物の調製方法。

【請求項 10】

下記式 (I) で表わされる化合物又はその付加塩の毛髪用酸化染色への使用。

【化 3】



(I)

10

(式中、 n は0から4の範囲の整数を表わし、

n が1から4の範囲の場合、 R は、直鎖のまたは分岐した $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた1

20

つ以上の基で置換されていても良く、酸素および窒素から選ばれる1つ以上のヘテロ原子を含んでいても良く、

n が0の場合、 R は、直鎖または分岐した $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルコキシ基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルアミノカルボニル基からなる群から選

ばれる少なくとも1つの基で置換されていても良く、酸素および窒素から選ばれる1つ以上のヘテロ原子を含んでいても良く、

X は $-\text{COOY}$ ラジカルを表し、 Y は水素原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキルラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカル、または、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカルか

30

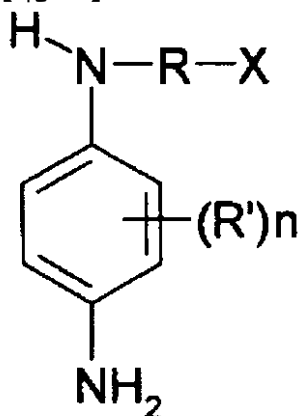
ら選ばれ、

R' は $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキルラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルコキシラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ヒドロキシアルコキシラジカル、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルコキシ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルラジカル、または $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカルまたは $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカル、または、塩素原子を表す)。

【請求項 11】

染色に適した媒質中に、下記式(I)の化合物又はその付加塩の少なくとも1つを含むことを特徴とする、ケラチン繊維、好ましくは毛髪などの人間のケラチン繊維を染色するための化粧組成物。

【化 4】



(I)

式中、 n は0から4の範囲の整数を表わし、

n が1から4の範囲の場合、 R は、直鎖のまたは分岐した $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた1つ以上の基で置換されていても良く、酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を1つ以上を含んでいても良く

n が0の場合、 R は、直鎖または分岐した $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルコキシ基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの基で置換されていても良く、酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を1つ以上含んでいても良く、

X は $-\text{COOY}$ ラジカルを表し、該 Y は水素原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキルラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカル、または、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカルから選ばれ、

R' は $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルキルラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ アルコキシラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ヒドロキシアルコキシラジカル、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルコキシ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$)アルキルラジカル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカルまたは $\text{C}_1 - \text{C}_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカル、または、塩素原子を表し、6-N-(4-アミノフェニル)アミノカプロン酸を除く。

【請求項12】

前記 n が0の場合、前記式(I)の R 基が直鎖または分岐の $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表し、該アルキレンラジカルは、無置換でも、または、($\text{C}_2 - \text{C}_8$)アルキルカルボニルラジカル、カルボキシルラジカル、及び($\text{C}_2 - \text{C}_8$)アルコキシカルボニルラジカルから選ばれる1つ以上の基によって置換されていても良く、1つ以上の酸素原子を含んでいても良いことを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】

前記 n が1から4の範囲の場合、前記式(I)の R 基が直鎖または分岐の $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表し、該アルキレンラジカルが、無置換でも、または、($\text{C}_2 - \text{C}_8$)アルキルカルボニル、カルボキシル、($\text{C}_2 - \text{C}_8$)アルコキシカルボニルから選ばれる1つ以上の基によって置換されていても良く、1つ以上の酸素原子を含んでいても良いことを特徴とする請求項11および12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】

前記式 (I) の X 基が -C(O)Y ラジカルを表し、該 Y は水素原子および C₁ - C₆ アルキルラジカルを表すことを特徴とする請求項 11 から 13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記式 (I) の R' 基が C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、C₁ - C₆ ヒドロキシアルコキシ、(C₁ - C₆) アルコキシ (C₁ - C₆) アルキル、または C₁ - C₆ モノヒドロキシアルキルまたは C₁ - C₆ ポリヒドロキシアルキルラジカルを表すことを特徴とする請求項 11 から 14 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 16】

前記式 (I) で表わされる化合物が、3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチル、3 - [4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニルアミノ] プロピオン酸、2 - (4 - アミノフェニルアミノ) ペンタン二酸ジエチル、2 - (4 - アミノフェニルアミノ) 琥珀酸ジメチル、3 - (4 - アミノフェニルアミノ) 酪酸エチル、4 - (4 - アミノフェニルアミノ) 酪酸エチル、6 - (4 - アミノフェニルアミノ) ヘキサン酸メチル、2 - (4 - アミノフェニルアミノ) ペンタン二酸ジメチル、4 - (4 - アミノフェニルアミノ) 酪酸メチル、2 - (4 - アミノフェニルアミノ) ペンタン二酸ジ - t - ブチル、3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸エチル、3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸メチル、6 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸、3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸、2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジエチル、2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 琥珀酸ジメチル、3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル、4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル、6 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸メチル、2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジメチル、4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸メチル、2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジ - t - ブチル、3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチル、3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸メチル、3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチル、2 - (4 - アミノフェニルアミノ) - 3 - メチル酪酸エチル、6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸、3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸、2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジエチル、2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 琥珀酸ジメチル、3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル、4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル、6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸メチル、2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジメチル、4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸メチル、2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジ - t - ブチル、3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチル、3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸メチル、3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチル、2 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチルから選ばれることを特徴とする請求項 11 から 15 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 17】

前記式 (I) で表わされる化合物の濃度が組成物総質量に対する質量として 0.0001 % から 20 % であり、好ましくは 0.005 % から 6 % であることを特徴とする請求項 11 から 16 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 18】

前記染色に適した媒質が水、または水と分岐または非分岐の C₁ - C₄ 低級アルコール；ポリオール及びポリオールエーテル；芳香族アルコール及びこれらの混合物から選ばれる少なくとも 1 つの有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項 11 から 17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 19】

酸化防止剤、浸透補助剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、界面活性剤、コ

10

20

30

40

50

ンディショニング剤、フィルム形成剤、ポリマ - 、セラミド、保存剤、真珠光沢剤または乳白剤、ビタミン、プロビタミンから選ばれる化粧品補助剤を含むことを特徴とする請求項 11 から 18 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 20】

前記化粧品補助剤の含有量が組成物総質量に対する質量として 0.01% から 20% であることを特徴とする請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

メタ - フェニレンジアミン類、メタ - アミノフェノール類、メタ - ジフェノール類、ナフタレンベースの発色剤および複素環発色剤、および、これらの付加塩から選ばれる少なくとも 1 つの酸化発色剤を含むことを特徴とする請求項 11 から 20 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 22】

前記発色剤の濃度が組成物総質量に対する質量として 0.0001% から 20% であることを特徴とする請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 23】

前記式 (I) で表わされる酸化塩基以外の、p - フェニレンジアミン類、ビス (フェニル) アルキレンジアミン類、p - アミノフェノール類、o - アミノフェノール類および複素環塩基、およびこれらの付加塩から選ばれる少なくとも 1 つの追加の酸化塩基を含むことを特徴とする請求項 11 から 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 24】

20

前記追加の酸化塩基の濃度が組成物総質量に対する質量として 0.0001% から 20% であることを特徴とする請求項 23 に記載の組成物。

【請求項 25】

前記組成物が、1 つ以上の天然直接染料又はカチオン直接染料を含む、請求項 11 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 26】

請求項 11 ~ 25 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 つの組成物を、酸化剤の存在下で所望の発色となるのに十分な時間ケラチン繊維に塗布することを特徴とする、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維の染色方法。

【請求項 27】

30

請求項 11 ~ 25 のいずれか 1 項記載の染料組成物中に、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過酸塩、過酸及びオキシダーゼ酵素から選択され、好ましくは過酸化水素である少なくとも 1 つの酸化剤を含む、そのまま使用できる組成物。

【請求項 28】

請求項 11 ~ 25 のいずれか 1 項記載の組成物の、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維の染色への使用。

【請求項 29】

マルチコンポ - ネット装置であって、第 1 のコンパートメントに請求項 11 ~ 25 のいずれか 1 項記載のケラチン繊維染色用染料組成物を含み、第 2 のコンパートメントに酸化剤を含む装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は新規のカルボキシル基含有第 2 p - フェニレンジアミン類、その製造方法、およびそのケラチン繊維のための酸化染料としての用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ケラチン繊維、とりわけヒトの毛髪を染色するのに、オルト - 又はパラ - フェニレンジアミン類、オルト - 又はパラ - アミノフェノール類、及び複素環化合物など、一般に酸化塩基と呼ばれる酸化染料前駆体を含む染料組成物を用いることが公知の手法である。これ

50

らの酸化塩基類は無色又は僅かに色があるが、酸化作用のある物質と結びつくと酸化縮合の過程により着色化合物を生じさせることができる。

【0003】

これらの酸化塩基類によって得られる色調が、酸化塩基類と発色剤又は着色モディファイアーとの組み合わせ次第で多様となることも知られている。この後者の着色モディファイアーとしては、特に芳香族メタ-ジアミノベンゼン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及びインド-ル化合物等の特定の複素環化合物から選択される。

【0004】

酸化塩基類及び発色剤として使用される分子が多様であることによって、広範にわたる色を得ることが可能となる。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これらの酸化染料により「永久的な」着色を施す場合は、さらに特定の条件を多数満たさなければならない。たとえば、毒物学的欠点があってはならないこと、所望の濃さの色調が得られること、光、悪天候、洗浄、パーマ、汗及び摩擦などの外的な要因に対して十分な耐性を有することである。

【0006】

また、これらの染料で白髪が被覆されなければならないが、最終的にはできる限り無差別でなければならない。言い換えると、一般に、ケラチン繊維は根元から先端までの間で増感のされかた（損傷のうけかた）が異なるものだが、同一のケラチン繊維の全長にわたって施される着色の差異が最小限でなければならないということである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本出願人は、驚くべきことに、そして、有利なことに、強く、芸術的な、そして、選択性の低い着色をさまざまな度合いで与えることができ、繊維が曝される可能性がある種々の攻撃要因に対して良い抵抗力を示す、新規な、カルボキシル基含有第二p-フェニレンジアミン類を得ることが可能であることを発見した。本特許出願はまた、該カルボキシル基含有第二p-フェニレンジアミン類の製造方法、および、その毛髪の酸化染料への利用法にも関する。

30

【0008】

さらに、本発明の他の主題は、ケラチン繊維、特に毛髪などの人間のケラチン繊維の染料組成物に関する。該組成物は、上述の利点を有するカルボキシル基を含有する第二p-フェニレンジアミン類を少なくとも1つ含む。さらに、この組成物は良好な毒物学的特徴を有する。

【0009】

また、本発明の主題の1つは、この組成物を用いた染色方法、ケラチン繊維、とりわけ毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色への本発明の組成物の使用、及び、マルチコンパートメント型装置又は染色用「キット」である。

【0010】

本発明の組成物は、特に、ケラチン繊維に対する、大変強い、まんべんない、変色しない、特に耐光性の着色をこれらの繊維を劣化させることなく行うことを可能にする。

40

【0011】

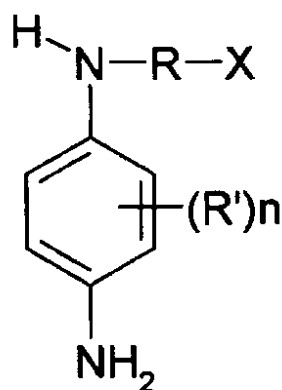
本発明によるこの他の特徴、態様、主題及び利点については、以下の説明及び実施例を読むことでより一層明確になるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の新規な第二p-フェニレンジアミン類は下記の一般式(I)で表わされる化合物又はその付加塩である。

【化 1】



式中、

n は 0 から 4 の範囲の整数を表わし、

n が 1 から 4 の範囲の場合、R は、直鎖のまたは分岐した $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、 $(C_1 - C_{15})$ アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシカルボニル基、モノまたはジ $(C_1 - C_{15})$ アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた 1 つ以上の基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を 1 つ以上を含んでいても良く、

n が 0 の場合、R は直鎖または分岐した $(C_2 - C_{10})$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシ基、 $(C_1 - C_{15})$ アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシカルボニル基、モノまたはジ $(C_1 - C_{15})$ アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を 1 つ以上含んでいても良く、

X は $COOY$ で表わされるラジカルであり、該 Y は水素原子、 $C_1 - C_{15}$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアシルラジカル、または、 $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアシルラジカルから選ばれ、

R' は $C_1 - C_{15}$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシラジカル、 $C_1 - C_{15}$ ヒドロキシアシルラジカル、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシ $(C_1 - C_{15})$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアシルラジカルまたは $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアシルラジカル、または塩素原子を表し、2 - N - (3 - メトキシ - 4 - アミノフェニル) アミノエタン酸、6 - N - (4 - アミノフェニル) アミノカプロン酸、3 - N - (4 - アミノフェニル) アミノプロパン酸および 4 - N - (4 - アミノフェニル) アミノブタン酸を除く。

【0013】

好ましくは、n が 0 の場合、前記式 (I) の R 基は直鎖または分岐の $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルであり、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレンなどを挙げることができる。該アルキレンラジカルは、無置換でも、または、 $(C_2 - C_8)$ アルキルカルボニルラジカル、カルボキシルラジカル、 $(C_2 - C_8)$ アルコキシカルボニルラジカルから選ばれる 1 つ以上の基によって置換されていても良く、該アルキレンラジカルは、1 つ以上の酸素原子と結合していても良い。

【0014】

好ましくは、n が 1 から 4 の範囲の場合、前記式 (I) の R 基は直鎖または分岐の $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルであり、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレンなどを挙げることができる。該アルキレンラジカルは、無置換でも、または、 $(C_2 - C_8)$ アルキルカルボニルラジカル、カルボキシルラジカル、 $(C_2 - C_8)$ アルコキシカルボニルラジカルから選ばれる 1 つ以上の基によって置換されていても良く、さら

に、該アルキレンラジカルは、1つ以上の酸素原子を含んでいても良い。

【0015】

好ましくは、前記式(I)のX基は-COOYラジカルを表わし、該Yは水素原子、および、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチルなどのC₁-C₆アルキルラジカルから選ばれる。

【0016】

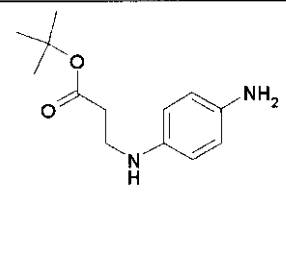
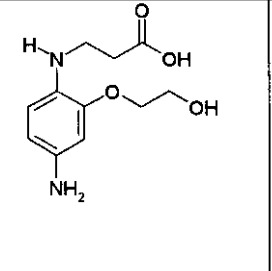
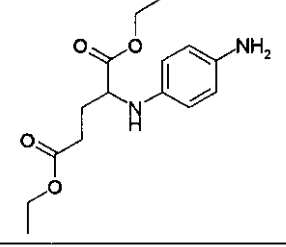
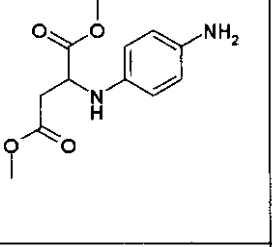
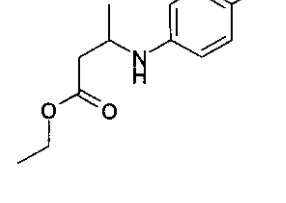
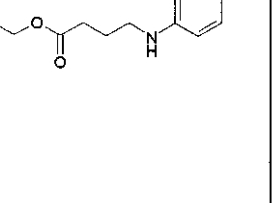
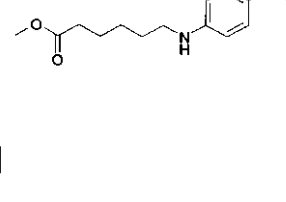
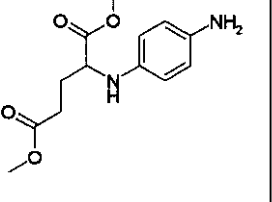
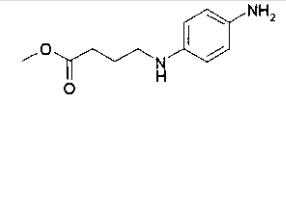
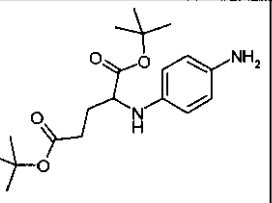
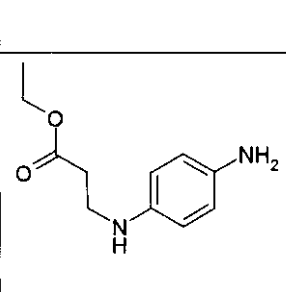
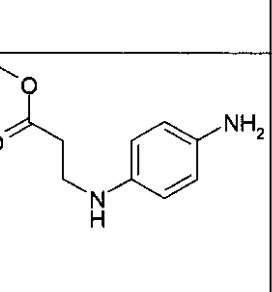
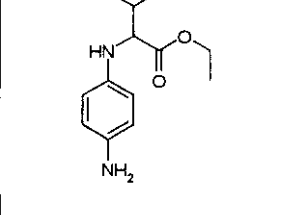
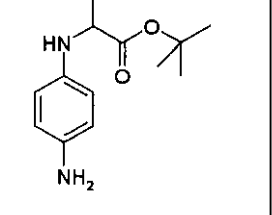
好ましくは、前記式(I)のR'基はメチル基、エチル基、n-プロピル基、またはイソプロピル基などC₁-C₆アルキルラジカル、(C₁-C₆)アルコキシラジカル、β-ヒドロキシエトキシ基などの(C₁-C₆)ヒドロキシアルコキシラジカル、(C₁-C₆)アルコキシ(C₁-C₆)アルキルラジカル、または(C₁-C₆)モノヒドロキシアルキルラジカル、または、(C₁-C₆)ポリヒドロキシアルキルラジカルを表わす。

10

【0017】

より好ましくは、前記一般式(I)で表わされる化合物は、下表で示す化合物から選ばれる。

【表 1 - 1】

	t-ブチル 3 - (4 - アミノ - フェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸 t-ブチルエステル)		3 - [4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニルアミノ] プロピオン酸 (3 - [4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニルアミノ] プロピオン酸)
	ジエチル 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノフェニルアミノ) グルタル酸ジエチルエステル)		ジメチル 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) サクシネート (2 - (4 - アミノフェニルアミノ) コハク酸ジメチルエステル)
	エチル 3 - (4 - アミノフェニルアミノ) ブチレート (3 - (4 - アミノフェニルアミノ) 酪酸エチルエステル)		エチル 4 - (4 - アミノフェニルアミノ) ブチレート (4 - (4 - アミノフェニルアミノ) 酪酸エチルエステル)
	メチル 6 - (4 - アミノフェニルアミノ) ヘキサノエート (6 - (4 - アミノフェニルアミノ) ヘキサン酸メチルエステル)		ジメチル 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノフェニルアミノ) グルタル酸ジメチルエステル)
	メチル 4 - (4 - アミノフェニルアミノ) ブチレート (4 - (4 - アミノフェニルアミノ) 酪酸メチルエステル)		ジ-t-ブチル 2 - (4 - アミノ - フェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノフェニルアミノ) グルタル酸ジ-t-ブチルエステル)
	エチル 3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸エチルエステル)		メチル 3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸メチルエステル)
	エチル 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) - 3 - メチルブチレート (2 - (4 - アミノフェニルアミノ) - 3 - メチル酪酸エチルエステル)		t-ブチル 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオネート (2 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸 t-ブチルエステル)

10

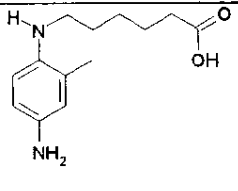
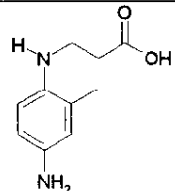
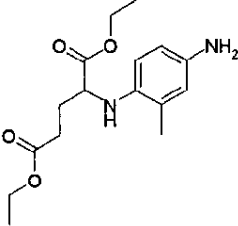
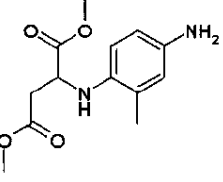
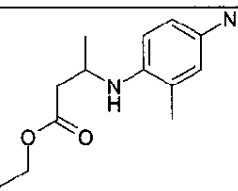
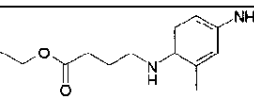
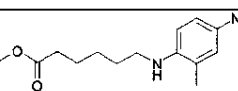
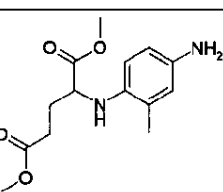
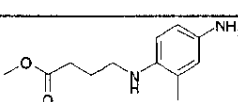
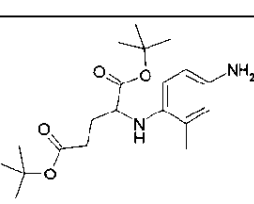
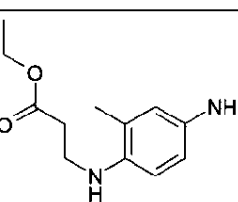
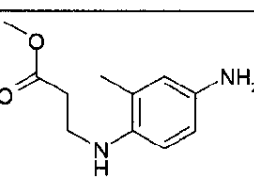
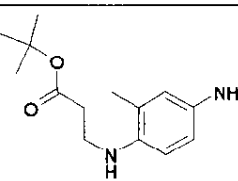
20

30

40

50

【表 1 - 2】

	6 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸 (6 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸)		3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 (3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸)
	ジエチル 2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) グルタル酸ジエチルエステル)		ジメチル 2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) サクシネート (2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) コハク酸ジメチルエステル)
	エチル 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ブチレート (3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチルエステル)		エチル 4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ブチレート (4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチルエステル)
	メチル 6 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ヘキサノエート (6 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸メチルエステル)		ジメチル 2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) グルタル酸ジメチルエステル)
	メチル 4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ブチレート (4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸メチルエステル)		ジ - t - ブチル 2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) グルタル酸ジ - t - ブチルエステル)
	エチル 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチルエステル)		メチル 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸メチルエステル)
	t - ブチル 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチルエステル)		

10

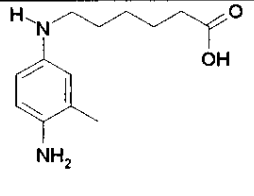
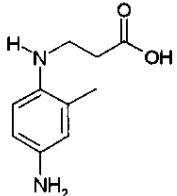
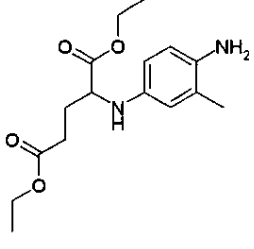
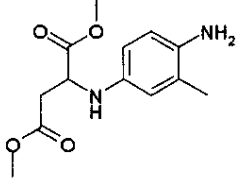
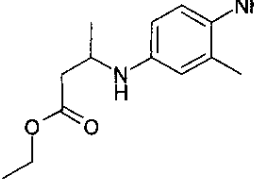
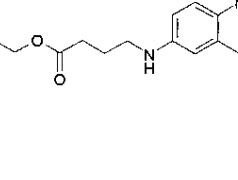
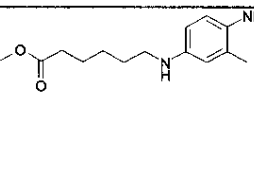
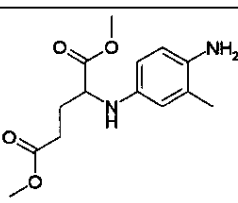
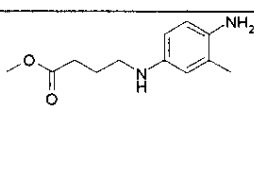
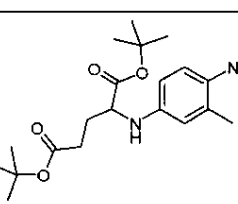
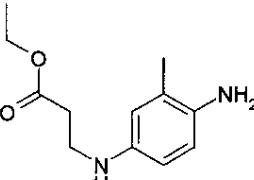
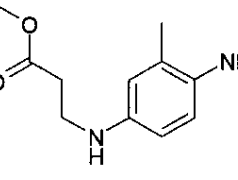
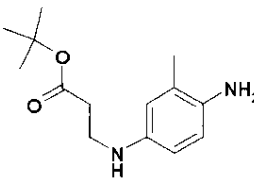
20

30

40

50

【表 1 - 3】

	6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸 (6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸)		3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 (3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸)
	ジエチル 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) グルタル酸ジエチルエステル)		ジメチル 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) サクシネート (2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) コハク酸ジメチルエステル)
	エチル 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ブチレート (3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチルエステル)		エチル 4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ブチレート (4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチルエステル)
	メチル 6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサノエート (6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸メチルエステル)		ジメチル 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) グルタル酸ジメチルエステル)
	メチル 4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ブチレート (4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸メチルエステル)		ジ - t - ブチル 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタンジオエート (2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) グルタル酸ジ - t - ブチルエステル)
	エチル 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチルエステル)		メチル 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸メチルエステル)
	t - ブチル 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオネート (3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチルエステル)		

10

20

30

40

一般に、付加塩としては、塩酸塩、シュウ化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、琥珀酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシレ - ト、ベンゼンスルホン酸塩、リン酸塩、および、酢酸塩などの酸との付加塩から選ばれる。

【 0 0 1 9 】

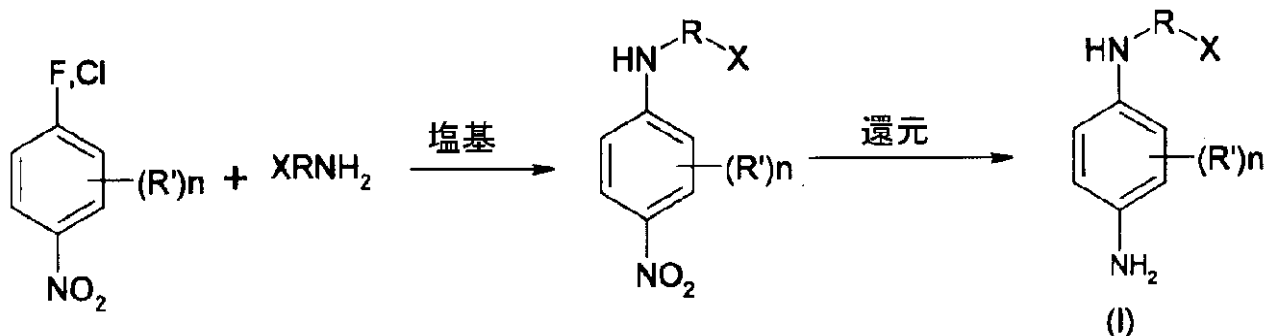
本特許出願になる式 (I) の化合物は、一般に下記の工程を含む方法で製造することができる。

・塩基の存在下で、p - ハロニトロベンゼン誘導体の式 $X - R - NH_2$ で表わされる第一アミンによる吸核置換。ここで、R および X は前出の定義どおりである。

・上記工程で得られる化合物のニトロ官能基のアミン官能基への還元。これにより、式 (I) の化合物が得られる。

10

【 化 2 】



20

【 0 0 2 0 】

最初の合成工程はscientific revues Synthesis 1990 (12), 1147 - 1148 and Synth. Commun. 1990, 20(22), 35373545に記載されている。

【 0 0 2 1 】

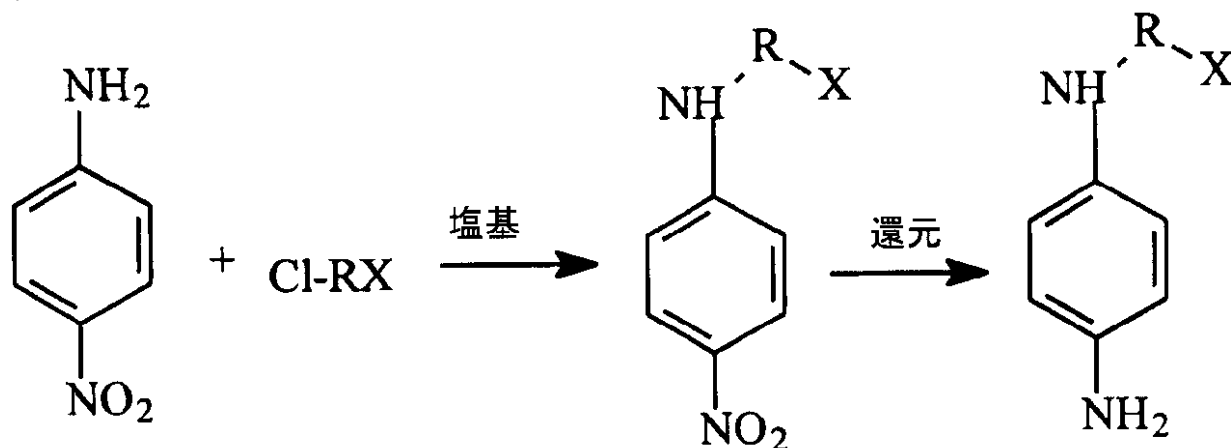
最後の工程は標準的な還元工程であり、たとえば、触媒としてのPd/C, Pd(II)/C or ラネ - ニッケルの存在下不均一系触媒を用いて水素化反応を行うこと、または、例えば亜鉛、鉄、スズなどの金属を用いて還元反応を行うこと (Advanced Organic Chemistry, 4th edition, 1992, J. MAR CH, WILEY Interscience; Reduction in Organic Chemistry, M. Hudlicky, 1983, Ellis Honwood series Chemical Science参照) などが挙げられる。

30

【 0 0 2 2 】

第二の合成ル - トは例えば、下記の式で表わすことができる。

【 化 3 】



40

【 0 0 2 3 】

第一の合成工程は総説 J. Indian. Chem. Soc. 1990, 67, 602 - 603 and Synth. Commun. 1999, 29, 1819 - 1833に記載されている。

【 0 0 2 4 】

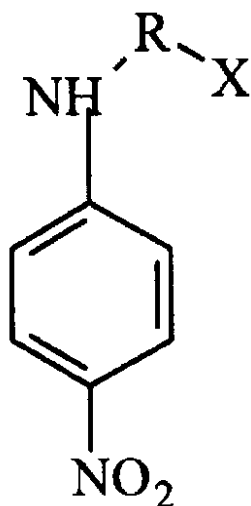
50

第二の合成工程は上述と同様の還元反応である。

【0025】

本特許出願はまた、下記式(II)

【化4】



(II)

10

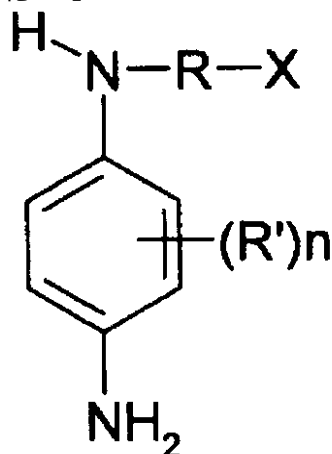
で表わされるニトロ化合物(6-N-(4-ニトロフェニル)アミノカプロン酸を除く)および、前記式(I)で表わされるカルボキシル基を含有する第二p-フェニレンジアミン化合物の種々の調整方法にも関する。該合成方法においては、対応する式(I)で表わされるニトロ化合物の還元工程が行われる。対応するニトロ化合物とは、NHR基に対してp-位にあるアミノ基がニトロ基に置き換わったものである。

20

【0026】

本特許出願はまた、下記式(I)で表わされる化合物またはその付加塩の毛髪の色への使用にも関する。

【化5】



30

(I)

40

式中、

n は 0 から 4 の範囲の整数を表わし、

n が 1 から 4 の範囲の場合、 R は、直鎖のまたは分岐した $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは無置換でも、ヒドロキシル基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた 1 つ以上の基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれる

50

1つ以上のヘテロ原子を含んでいても良く、

nが0の場合、Rは直鎖または分岐した($C_2 - C_{10}$)アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ基、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($C_1 - C_{15}$)アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を1つ以上含んでいても良く、

Xは $-COOY$ ラジカルを表わし、Yは、水素原子、 $C_1 - C_{15}$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカル、または、 $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカルから選ばれ、

10

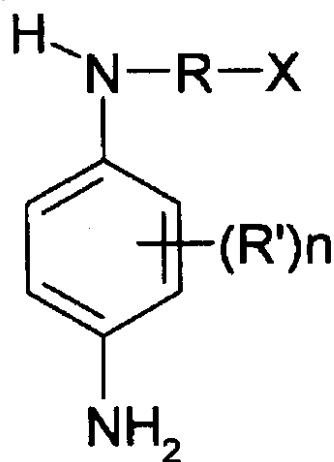
R'は $C_1 - C_{15}$ アルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシラジカル、 $C_1 - C_{15}$ ヒドロキシアルコキシラジカル、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ($C_1 - C_{15}$)アルキルラジカル、または $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアルキルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアルキルラジカル、塩素原子、から選ばれ、6-N-(4-ニトロフェニル)アミノカプロン酸を除く。

【0027】

本特許出願はまた、繊維を染色するための化粧組成物にも関する。該繊維は、好ましくは毛髪などのケラチン繊維であり、下記式(I)で表わされる、染色に適した少なくとも1つの化合物又はその付加塩を媒質中に含む。

【化6】

20



30

(I)

式中、

nは0から4の整数を表わし、

nが1から4の範囲の場合、Rは、直鎖のまたは分岐した $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($C_1 - C_{15}$)アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれた1つ以上の基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を1つ以上含んでいても良く、

40

nが0の場合、Rは直鎖または分岐した $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルを表わし、該アルキレンラジカルは、無置換でも、ヒドロキシル基、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシ基、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、($C_1 - C_{15}$)アルコキシカルボニル基、モノまたはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基で置換されていても良く、該アルキレンラジカルは酸素および窒素から選ばれるヘテロ原子を1つ以上含んでいても良く、

Xは $-COOY$ で表わされるラジカルであり、該Yは水素原子、 $C_1 - C_{15}$ アルキルラジカル

50

、 $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアシルラジカル、または、 $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアシルラジカルから選ばれ、

R' は $C_1 - C_{15}$ アシルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ アルコキシラジカル、 $C_1 - C_{15}$ ヒドロキシアシルラジカル、 $(C_1 - C_{15})$ アルコキシ $(C_1 - C_{15})$ アシルラジカル、 $C_1 - C_{15}$ モノヒドロキシアシルラジカルまたは $C_1 - C_{15}$ ポリヒドロキシアシルラジカル、または塩素原子を表し、6-N-(4-アミノフェニル)アミノカプロン酸を除く。

【0028】

好ましくは、前記 n が 0 のときは、前記式 (I) の R 基は直鎖または分岐の $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルを表し、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレンなどを挙げることができる。該アルキレンラジカルは、無置換でも、または、 $(C_2 - C_8)$ アルキルカルボニルラジカル、カルボキシルラジカル、および $(C_2 - C_8)$ アルコキシルカルボニルラジカルから選ばれる 1 つ以上の基によって置換されていても良く、該アルキレンラジカルは、1 つ以上の酸素原子を含んでいても良い。

10

【0029】

好ましくは、前記 n が 1 から 4 の範囲の場合、前記式 (I) の R 基は直鎖または分岐の $C_2 - C_{10}$ アルキレンラジカルであり、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレンなどを挙げることができる。該アルキレンラジカルは、無置換でも、または、 $(C_2 - C_8)$ アルキルカルボニルラジカル、カルボキシルラジカル、 $(C_2 - C_8)$ アルコキシルカルボニルラジカルから選ばれる 1 つあるいは二種以上の基によって置換されていても良く、さらに、該アルキレンラジカルは、1 つ以上の酸素原子を含んでいても良い。

20

【0030】

好ましくは、式 (I) の X 基は $-COOY$ ラジカルを表わし、該 Y は水素原子、および、メチル、エチル、イソプロピル、 t -ブチルなどの $C_1 - C_6$ アルキルラジカルから選ばれる。

【0031】

好ましくは、式 (I) の R' 基はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基など $C_1 - C_6$ アルキルラジカル、 $(C_1 - C_6)$ アルコキシラジカル、 β -ヒドロキシエトキシ基などの $(C_1 - C_6)$ ヒドロキシアシルラジカル、 $(C_1 - C_6)$ アルコキシ $(C_1 - C_6)$ アシルラジカル、または $(C_1 - C_6)$ モノヒドロキシアシルラジカル、または、 $(C_1 - C_6)$ ポリヒドロキシアシルラジカルを表わす。

30

【0032】

好ましくは、該組成物は下記から選ばれる、式 (I) で表わされる化合物の少なくとも 1 つを含有する。

- 3 - (4-アミノフェニルアミノ)プロピオン酸 t -ブチル
- 3 - [4-アミノ-2-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニルアミノ]プロピオン酸
- 2 - (4-アミノフェニルアミノ)ペンタン二酸ジエチル
- 2 - (4-アミノフェニルアミノ)琥珀酸ジメチル
- 3 - (4-アミノフェニルアミノ)酪酸エチル
- 4 - (4-アミノフェニルアミノ)酪酸エチル
- 6 - (4-アミノフェニルアミノ)ヘキサン酸メチル
- 2 - (4-アミノフェニルアミノ)ペンタン二酸ジメチル
- 4 - (4-アミノフェニルアミノ)酪酸メチル
- 2 - (4-アミノフェニルアミノ)ペンタン二酸ジ- t -ブチル
- 3 - (4-アミノフェニルアミノ)プロピオン酸エチル
- 3 - (4-アミノフェニルアミノ)プロピオン酸メチル
- 6 - (4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)ヘキサン酸
- 3 - (4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピオン酸
- 2 - (4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)ペンタン二酸ジエチル
- 2 - (4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)琥珀酸ジメチル

40

50

- 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル
- 4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル
- 6 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸メチル
- 2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジメチル
- 4 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) 酪酸メチル
- 2 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジ - t - ブチル
- 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチル
- 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸メチル
- 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチル
- 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) - 3 - メチル酪酸エチル
- 6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸
- 3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸
- 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジエチル
- 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 琥珀酸ジメチル
- 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル
- 4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸エチル
- 6 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ヘキサン酸メチル
- 2 (- 4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジメチル
- 4 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) 酪酸メチル
- 2 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) ペンタン二酸ジ - t - ブチル
- 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチル
- 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸メチル
- 3 - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチル
- 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸 t - ブチル

10

20

【 0 0 3 3 】

好ましくは、一般式 (I) の化合物の濃度は、組成物の全質量に対して質量比で 0.0001 % ~ 20 %、好ましくは 0.005 % ~ 6 % である。

【 0 0 3 4 】

染色に好適な媒体は、水からなる媒体又は水と少なくとも 1 種の有機溶媒とを含む混合物からなる媒体であることが有利であり、前記有機溶媒は、例えばエタノール及びイソプロパノール等の分岐若しくは分岐していない炭素数 1 ~ 4 の低級アルコール類；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、ジエチ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、グリセロール等のポリオール類及びポリオールエーテル類、及びベンジルアルコール又はフェノキシエタノール等の芳香族アルコール類、並びにこれらの混合物である。

30

【 0 0 3 5 】

溶媒は、染料組成物の全質量に対して質量比でおよそ 1 % ~ 40 % の割合で存在することが好ましく、さらに好ましくは質量比でおよそ 5 % ~ 30 % の割合で存在する。

【 0 0 3 6 】

化粧組成物は、酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、界面活性剤、コンディショニング剤、フィルム形成剤、ポリマ - 類、セラミド、防腐剤、真珠光沢剤又は乳白剤、及びビタミン類又はプロビタミン類で形成される群から選択される少なくとも 1 種の化粧用補助物質を含むことが有利である。

40

【 0 0 3 7 】

上記の補助物質はそれぞれ、組成物の質量に対して 0.01 % ~ 20 % の質量比で通常存在する。

【 0 0 3 8 】

本発明の組成物は、少なくとも 1 種の酸化発色剤を含むことが好ましい。

【 0 0 3 9 】

酸化発色剤のなかでも、メタ - フェニレンジアミン類、メタ - アミノフェノール類、メ

50

タージフェノール類、ナフタレン系発色剤及び複素環化合物発色剤、並びにこれらの付加塩を特別に挙げるができる。

【 0 0 4 0 】

例として、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、6-クロロ-2-メチル-5-アミノフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン(又はレゾルシノール)、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス-(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、3-ウレイドアニリン、3-ウレイド-1-ジメチルアミノベンゼン、セサモール、1-β-ヒドロキシエチルアミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、α-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、3,5-ジアミノ-2,6-ジメトキシピリジン、1-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン及び2,6-ビス(β-ヒドロキシエチルアミノ)トルエン、並びにこれらの付加塩を特に挙げるができる。

10

【 0 0 4 1 】

通常、一又は複数の酸化発色剤の濃度は、組成物の全質量に対して質量比で0.0001%~20%、好ましくは0.005%~6%である。

【 0 0 4 2 】

20

本発明の組成物は、前記式(I)で表わされる化合物の他に付加的な酸化塩基類を少なくとも1個含んでも良い。

【 0 0 4 3 】

酸化塩基類は、とりわけ、パラ-フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環式塩基類、並びにこれらの付加塩から選択されてもよい。

【 0 0 4 4 】

パラ-フェニレンジアミン類のなかでも特に例として挙げるができるのは、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルエンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-2-メチルアニリン、4-アミノ-2-クロロ-N,N-ビス-(β-ヒドロキシエチル)アニリン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノフェニルピロリジン、2-チエニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルアミノ-5-アミノトルエン、3-ヒドロキシ-1-(4'-アミノフェニル)ピロリジン及び6-(4-アミノフェニルアミノ)ヘキサン-1-オール、並びにこれらと酸との付加塩である。

30

40

【 0 0 4 5 】

上記のパラ-フェニレンジアミン類の中で、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トリレ

50

ンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン及び2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、並びにこれらと酸との付加塩が特に好ましい。

【0046】

ビス(フェニル)アルキレンジアミン類の中では、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス(エチル)-N,N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)-エチレンジアミン及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、並びにこれらと酸との付加塩を例として挙げる事ができる。

【0047】

パラ-アミノフェノール類の中では、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-2-クロロフェノール、4-アミノ-3-クロロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、4-アミノ-2,6-ジクロロフェノール、4-アミノ-6[(5'-アミノ-2'-ヒドロキシ-3'-メチル)フェニル]メチル-2-メチルフェノール及びビス(5'-アミノ-2'-ヒドロキシ)フェニルメタン、並びにこれらと酸との付加塩を例として挙げる事ができる。

【0048】

オルト-アミノフェノール類の中では、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール及び5-アセトアミド-2-アミノフェノール、並びにこれらと酸との付加塩を例として挙げる事ができる。

【0049】

複素環式塩基類の中では、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体を例として挙げる事ができる。

【0050】

ピリジン誘導体としては、例えば、特許GB 1026978及びGB 1153196記載の化合物で、2,5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)-アミノ-3-アミノピリジン及び3,4-ジアミノピリジン、並びにこれらと酸との付加塩などを挙げる事ができる。

【0051】

本発明において有用な他のピリジン酸化塩基としては、例えば、特許出願FR 2801308号明細書に記載の3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン酸化塩基類又はその付加塩である。例として、ピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、2-アセチルアミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、2-モルホリン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン-2-カルボン酸、2-メトキシピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-7-イル)メタノール、2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-5-イル)エタノール、2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-7-イル)エタノール、(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリド-2-イル)メタノール、3,6-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン、3,4-ジアミノピラゾロ[1,5-a]ピリジン、ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,7-ジアミン、7-モルホリン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、ピラゾロ[1,5-a]ピリジン-3,5-ジアミン、5-モルホリン-4-イルピラゾロ[1,5-a]ピリド-3-イルアミン、2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]

a)ピリド - 5 - イル) - (2 - ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、2 - [(3 - アミノピラゾロ [1,5 - a]ピリド - 7 - イル) - (2 - ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、3 - アミノピラゾロ [1,5 - a]ピリド - 5 - オール、3 - アミノピラゾロ [1,5 - a]ピリド - 4 - オール、3 - アミノピラゾロ [1,5 - a]ピリド - 6 - オール、3 - アミノピラゾロ [1,5 - a]ピリド - 7 - オール、並びにこれらと酸との付加塩などを挙げることができる。

【0052】

ピリミジン誘導体の中では、例えば、特許DE 2359399、JP 88 - 169571、JP 0563124及びEP 0770375、又は特許出願WO 96/15765号明細書記載の化合物で、2,4,5,6 - テトラアミノピリミジン、4 - ヒドロキシ - 2,5,6 - トリアミノピリミジン、2 - ヒドロキシ - 4,5,6 - トリアミノピリミジン、2,4 - ジヒドロキシ - 5,6 - ジアミノピリミジン及び2,5,6 - トリアミノピリミジン、並びにこれらの付加塩、さらにはこれらの互変体の平衡が存在する場合は互変異性型を挙げることができる。

10

【0053】

ピラゾール誘導体の中では、例えば、特許DE 3843892及びDE 4133957、並びに特許出願WO 94/08969、WO 94/08970、FR - A - 2,733,749及びDE 19543988号明細書記載の化合物で、4,5 - ジアミノ - 1 - メチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - (β - ヒドロキシエチル)ピラゾール、3,4 - ジアミノピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - (4' - クロロベンジル)ピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1,3 - ジメチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - フェニルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - メチル - 3 - フェニルピラゾール、4 - アミノ - 1,3 - ジメチル - 5 - ヒドラジノピラゾール、1 - ベンジル - 4,5 - ジアミノ - 3 - メチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 3 - t - ブチル - 1 - メチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - t - ブチル - 3 - メチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - (β - ヒドロキシエチル) - 3 - メチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - メチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - (4' - メトキシフェニル)ピラゾール、4,5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - メチルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4,5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4 - アミノ - 5 - (2' - アミノエチル) - アミノ - 1,3 - ジメチルピラゾール、3,4,5 - トリアミノピラゾール、1 - メチル - 3,4,5 - トリアミノピラゾール、3,5 - ジアミノ - 1 - メチル - 4 - メチルアミノピラゾール及び3,5 - ジアミノ - 4 - (β - ヒドロキシエチル)アミノ - 1 - メチルピラゾール、並びにこれらの付加塩を挙げることができる。

20

30

【0054】

通常、一又は複数の追加の酸化塩基の濃度は、組成物の全質量に対して質量比で0.0001% ~ 20%、好ましくは0.005% ~ 6%の範囲である。

【0055】

通常、酸化塩基及び発色剤に使用してもよい付加塩は、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、リン酸塩及び酢酸塩等の酸との付加塩や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アミン類、アルカノールアミン類などの塩基との塩からとりわけ選択される。

【0056】

また、本発明の染料組成物は1種以上の直接染料を含んでもよく、該直接染料は、中性、酸性又はカチオン系ニトロベンゼン染料、中性、酸性又はカチオン系アゾ直接染料、中性、酸性又はカチオン系キノン、特にアントラキノ直接染料、アジン直接染料、メチン直接染料、アゾメチン直接染料、トリアリールメタン直接染料、インドアミン直接染料、及び天然直接染料から選択されると特によい。本発明の組成物が、カチオン直接染料及び天然直接染料から選択された少なくとも1種の染料を含むと好ましい。

40

【0057】

本発明で用いることができるカチオン直接染料の中でも、特許出願明細書WO 95/15144、WO 95/01772及びEP 714954号明細書に記載のカチオン系アゾ直接染料を挙げることができる。

50

【 0 0 5 8 】

これらの化合物のなかでも以下の染料、

- 1,3 - ジメチル - 2 - [(4 - (ジメチルアミノ)フェニル)アゾ] - 1H - イミダゾリウムクロリド、
- 1,3 - ジメチル - 2 - [(4 - アミノフェニル)アゾ] - 1H - イミダゾリウムクロリド及び
- 1 - メチル - 4 - [(メチルフェニルヒドラゾノ)メチル]ピリジニウムメチルサルフェート

をさらに特別に挙げるができる。

【 0 0 5 9 】

本発明において使用できる天然直接染料として、ラウソン、ジュグロン、アリザリン、ブルブリン、カルミン酸、ケルメス酸、ブルプロガリン、プロトカテクアルデヒド、インジゴ、イサチン、クルクミン、スピヌロシン (spinulosin) 及びアピゲニジンを挙げるができる。また、これらの天然染料を含む抽出物又は煎剤、特にヘンナをベースにした湿布剤又は抽出物を使用することもできる。

10

【 0 0 6 0 】

1 種以上の直接染料が、そのまま使用可能な組成物の全質量に対して質量比で約 0.001 % ~ 20 % 存在することが好ましく、0.005 % ~ 10 % 存在することがさらに好ましい。

【 0 0 6 1 】

言うまでもなく、この分野の当業者であれば、想定した添加によって本発明の酸化染料組成物に本来備わっている有利な特徴が悪影響を受けないように、若しくは実質的に悪影響を受けないように、補助物質、付加的な酸化染料前駆体、酸化発色剤及びの直接染料を注意して選択できるであろう。

20

【 0 0 6 2 】

酸化剤を 1 個以上加えることにより、そのまま使える染料組成物が得られる。ケラチン繊維の酸化染色に従来から使用されている酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過ホウ酸塩や過硫酸塩等の過酸塩、過酸、並びにペルオキシダーゼ、ウリカーゼ等の 2 個の電子を有するオキシドレドクターゼ (酸化還元酵素) 及びラッカーゼ等をはじめとする 4 個の電子を有するオキシゲナーゼ (酸素添加酵素) 等が例示できるオキシダーゼ (酸化酵素) 等を挙げることができる。上記の染料組成物においては、過酸化水素が特に好ましい。

30

【 0 0 6 3 】

本発明の染料組成物の pH 値は、通常はおよそ 3 ~ 12 であり、およそ 5 ~ 11 が好ましい。ケラチン繊維の染色に通常用いられる酸性化剤又は塩基性化剤で、あるいは、標準的な緩衝剤系を用いて所望の pH 値に調整すればよい。

【 0 0 6 4 】

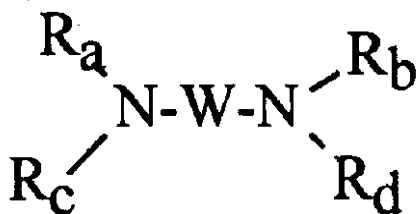
酸性化剤として挙げられるのは、二価カルボン酸の他に無機酸又は有機酸で、例えば、塩酸；オルトリン酸；硫酸；酢酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸をはじめとするカルボン酸；並びにスルホン酸が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

塩基性化剤として挙げられるのは、例えば、アンモニア水、アルカリ金属炭酸塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等のアルカノールアミン類とその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、並びに以下式で表わされる化合物を挙げるができる。

40

【 化 7 】



50

【 0 0 6 6 】

(式中、Wはヒドロキシル基又は炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり、 R_a 、 R_b 、 R_c 及び R_d は、同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 個のヒドロキシアルキル基を表わす。)

【 0 0 6 7 】

本発明の染料組成物は様々な形態であってよく、例えば、リキッド、クリーム若しくはジェルの形態であってよく、又は、とりわけヒトの毛髪であるケラチン繊維を染色するのに適した他の形態でもよい。

【 0 0 6 8 】

本特許出願の別の主題は、上記に定義した組成物を繊維に塗布し、酸化剤を用いて発色させる方法に関するものである。酸性、中性又はアルカリ性の pH 値で発色させることができる。酸化剤は、使用時に本発明の組成物に添加すればよい。酸化剤は、酸化剤を含有する酸化組成物の形で使用してもよく、染料組成物の塗布時に繊維に対して同時に又は連続的に塗布される。

【 0 0 6 9 】

特定の実施形態においては、染色に適した媒体中に少なくとも 1 種の酸化剤を含む組成物と、本発明の組成物を好ましくは使用時に混合するもので、この場合の酸化剤は、発色を起こすのに十分な量で含まれている。その後、得られた混合物をケラチン繊維に塗布する。約 3 ~ 5 0 分、好ましくは約 5 ~ 3 0 分の処置時間の経過後、ケラチン繊維を水洗いし、シャンプーで洗い再度水で流してから乾燥させる。

【 0 0 7 0 】

酸化組成物は、染毛剤組成物に從來から使用され、上記に記載したような様々な補助物質を含んでもよい。

【 0 0 7 1 】

酸化剤を含む酸化組成物の pH 値は、染料組成物と混合してケラチン繊維に塗布される最終組成物の pH 値が好ましくは約 3 ~ 1 2、さらに好ましくは 5 ~ 1 1 の範囲になるようにする。ケラチン繊維の染色の際に通常用いられる、前記記載の酸性化剤又は塩基性化剤によって所望の pH 値に調整すればよい。

【 0 0 7 2 】

最終的にケラチン繊維に塗布するそのまま使用可能な組成物は様々な形態であってよく、例えば、リキッド、クリーム状若しくはジェルの形態、又は、とりわけヒトの毛髪であるケラチン繊維を染色するのに適した他の形態でもよい。

【 0 0 7 3 】

また、本特許出願は、染色に適した媒体中に式 (I) で表わされる少なくとも 1 種の化合物を含む本発明の化粧組成物を、繊維の染色、好ましくは毛髪等のケラチン繊維の染色に使用することに関する。

【 0 0 7 4 】

さらにまた、本発明の主題の 1 つであるマルチコンパートメントタイプの装置又は染色用「キット」は、第 1 のコンパートメントに前記記載の染料組成物、第 2 のコンパートメントには酸化組成物が収容されている。この装置には、所望の混合物を毛髪に塗布する手段として、例えば本願出願人による特許 FR - 2586913 号に記載の機構のようなものを備えていてもよい。

【 0 0 7 5 】

この装置を用いることで、本発明の染料組成物と前記記載の酸化剤とを混合することと、得られた混合物を所望の発色を得るのに十分な時間ケラチン繊維に塗布することとを含む方法を介して、ケラチン繊維を染色することができる。

【 0 0 7 6 】

以下に示す実施例は、本質的に、本発明を限定することなく本発明を説明するためのものである。

10

20

30

40

50

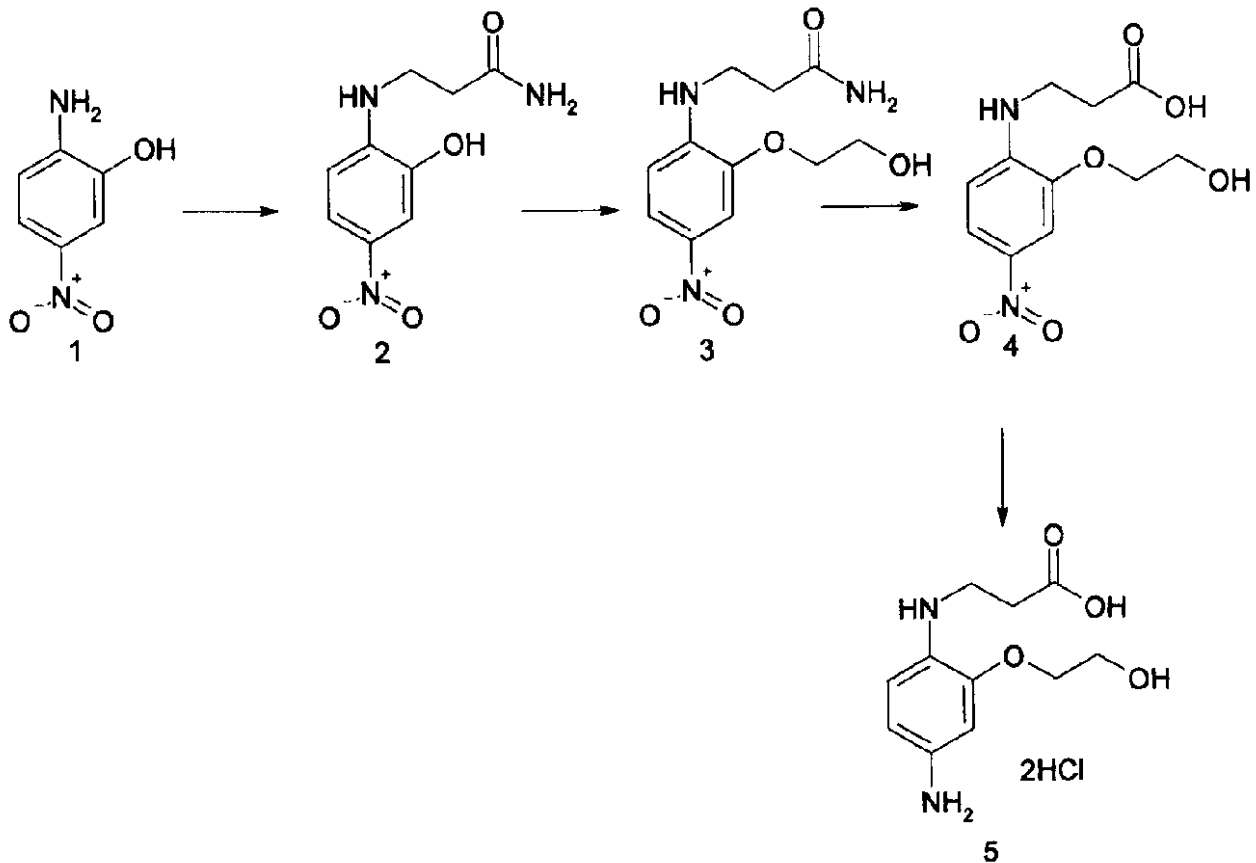
【実施例】

【0077】

(実施例1)

3 - [4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニルアミノ] プロピオン酸ジ
ヒドロクロライド (5) の合成

【化 8】



工程 1 : 3 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ニトロフェニルアミノ) プロピオンアミド (2) の
調製 30

2 - アミノ - 5 - ニトロフェノール 15 g (0 . 1 モル) 、アクリルアミド 7 . 8 g
(0 . 11 モル) 96 % 硫酸 3 滴、ヒドロキノン 20 mg を 100 で 45 分保温する。
混合物は溶解し、生成した不溶物を濾取する。この析出物を 100 ml の還流トルエンに
入れ、加熱しながらろ過し、熱酢酸エチル中で再度スラリーとして、18 g の粉体を得る
(融点 = 194) 。

【表 2】

	理論値	実測値
C	48.00	47.73
H	4.92	5.03
N	18.66	18.57

工程 2 : 3 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 4 - ニトロフェニルアミノ] プロピオ
ンアミド (3) の調製

10 ml のジメチルホルムアミドに溶かした、上記で得られた 3 - (2 - ヒドロキシ
- 4 - ニトロフェニルアミノ) プロピオンアミド 2 g (8 . 8 ミリモル) と水酸化カリウ 50

ム (0 . 0 1 5 モル) の 1 5 % アルコール溶液 7 m l を合わせて 9 5 にし、さらに該混合物に 2 - プロモエタノール 1 4 m l (0 . 2 モル) を加えて 2 . 5 時間加熱した後、反応混合物を氷と水の混合物に投入する。得られた黄色の析出物を吸引ろ過し、1 N の水酸化ナトリウムで、次に水洗し、乾燥する。エタノールで再結晶した後、2 . 1 g の黄色の粉体を得られる (融点 = 1 8 4) 。

【表 3】

	理論値	実測値
C	49.07	48.98
H	5.62	5.91
N	15.61	14.76

10

工程 3 : 3 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 4 - ニトロフェニルアミノ] プロピオン酸 (4) の調製

3 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 4 - ニトロフェニルアミノ] プロピオンアミド (6) 1 g を塩酸 (d = 1 . 1 8) 4 m l の存在下、沸騰水浴上で 1 時間加熱し、5 g の氷に投入する。吸引ろ過後、乾燥して黄色の粉体を得る。元素分析により以下の結果を得る。

20

【表 4】

	理論値	実測値
C	48.89	48.04
H	5.22	5.85
N	10.37	11.03

工程 4 : 3 - [4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニルアミノ] プロピオン酸ジヒドロクロライド (5) の調製

30

前工程で得られた 3 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 4 - ニトロフェニルアミノ] プロピオン酸 (7) を亜鉛 / NH_4Cl の存在下還元し、目的の 3 - [4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニルアミノ] プロピオン酸ジヒドロクロライドを得る。

プロトン NMR 及び質量スペクトルは予想した生成物の化学構造によるものである。

上記で得られた化合物を含む標準染料基体と過酸化水素を含有する酸化剤組成物とを混合してなる組成物を用いることにより、着色した毛髪束が得られる。

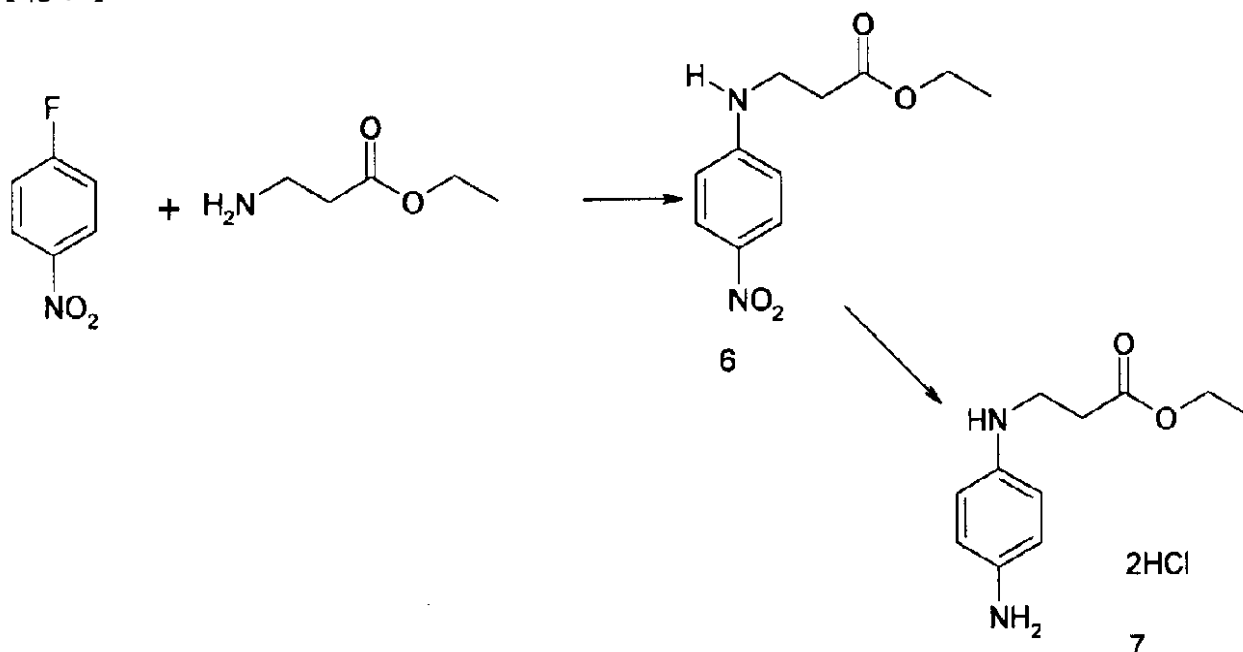
【0078】

(実施例 2)

40

3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸エチルジヒドロクロライド (7) の合成

【化 9】



10

工程 1 : 3 - (4 - ニトロフェニルアミノ) プロピオン酸エチル (6) の合成

20

4 - フルオロニトロベンゼン 459 mg、β - アラニンエチルエステル 500 mg、および Et₃N ジエチルアミン 1.15 ml を 10 ml の N - メチルピロリジノン (NMP) 溶液に加える。反応媒体物を 70 で 8 時間加熱し、室温まで冷却後、水と氷の混合物に投入する。得られた黄色の析出物を濾取し、水中で再度スラリーとした後 P₂O₅ で乾燥した後、520 mg の 3 - (4 - ニトロフェニルアミノ) プロピオン酸エチル (6) を得る。

工程 2 : 3 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸エチルジヒドロクロライド (7) の合成

前段階で得られた生成物を沸騰している亜鉛 / 塩化アンモニウム / 水 / エタノール混合物で還元する。対応するアミンがジヒドロクロライドの形で得られる。

30

プロトン NMR 及び質量スペクトルは予想した生成物の化学構造によるものである。

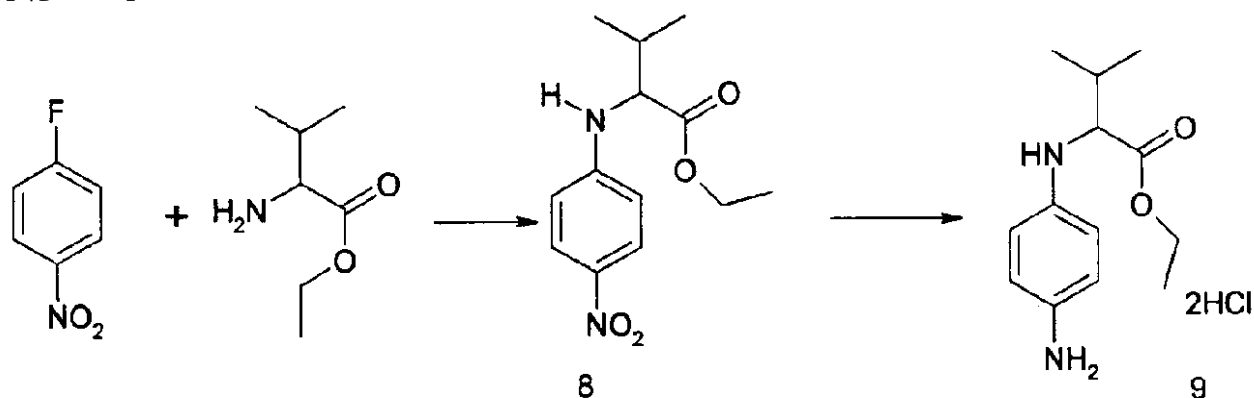
上記で得られた化合物を含有する標準染料基体と過酸化水素を含む酸化剤組成物とを混合して得られた組成物を用いることにより、着色した毛髪束が得られる。

【 0 0 7 9 】

(実施例 3)

2 - (4 - アミノフェニルアミノ) - 3 - メチル酪酸エチルジヒドロクロライド (9) の合成

【 化 1 0 】



40

工程 1 : 2 - (4 - ニトロフェニルアミノ) - 3 - メチル酪酸エチル (8) の合成

50

4 - フルオロニトロベンゼン 162 mg、L - バリンエチルエステル 200 ml、およびトリエチルアミン 0.4 ml を 10 ml の N - メチルピロリジノン (NMP) 溶液に加える。反応媒体物を 70 で 8 時間加熱し、室温まで冷却後、水と氷の混合物に投入する。得られた黄色の析出物を濾取し、水で再度スラリーとした後 P_2O_5 で乾燥し、100 mg の 2 - (4 - ニトロフェニルアミノ) - 3 - メチル酪酸エチル (8) を得る。

工程 2 : 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) - 3 - メチル酪酸エチルジヒドロクロライド (9) の合成

前工程で得られた化合物を沸騰している亜鉛 / 塩化アンモニウム / 水 / エタノール混合物で還元する。対応するアミンがジヒドロクロライドの形で得られる。

プロトン NMR 及び質量スペクトルは予想した生成物の化学構造によるものである。

10

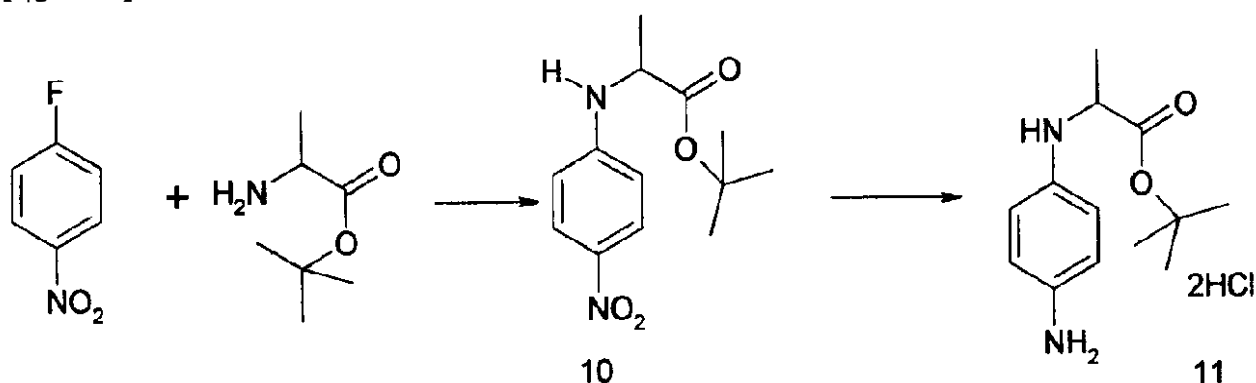
上記で得られた化合物を含む標準染料基体と過酸化水素を含む酸化剤組成物とを混合して得られる組成物を用いることにより着色した毛髪束が得られる。

【0080】

(実施例 4)

2 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸タ - シャリ - ブチルジヒドロクロライド (11) の合成

【化 11】



20

工程 1 : 2 - (4 - ニトロフェニルアミノ) プロピオン酸タ - シャリ - ブチル (10) の合成

30

4 - フルオロニトロベンゼン 388 ml、L - アラニン - タ - シャリ - ブチルエステル 500 mg、および、 Et_3NO トリエチルアミン (Et_3NO) 0.9 ml を 10 ml の N - メチルピロリジノン溶液に加える。反応媒体物を 70 で 20 時間加熱し、室温まで冷却視した後水と氷の混合物に投入する。得られた黄色の析出物を濾取し、水で再度スラリーとした後 P_2O_5 で乾燥し、246 mg の 2 - (4 - ニトロフェニルアミノ) プロピオン酸タ - シャリ - ブチル (10) を得る。

工程 2 : 2 - (4 - アミノフェニルアミノ) プロピオン酸タ - シャリ - ブチルジヒドロクロライド (11) の合成

前工程で得られた化合物を沸騰している亜鉛 / 塩化アンモニウム / 水 / エタノール混合物で還元する。対応するアミンがジヒドロクロライドの形で得られる。

40

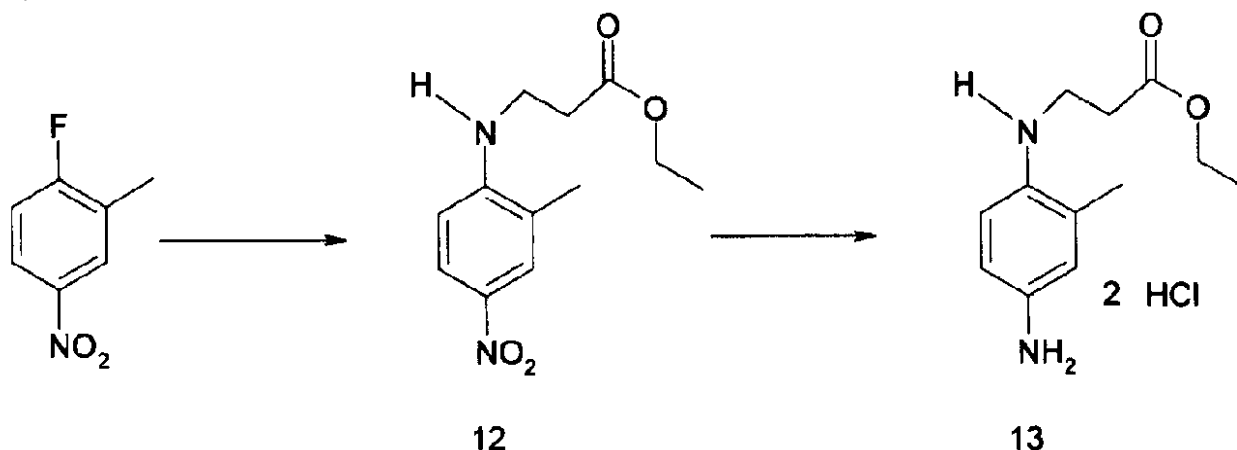
上記で得られた化合物を含む標準染料基体と過酸化水素を含む酸化剤組成物とを混合して得られる組成物を用いることにより、着色した毛髪束が得られる。

【0081】

(実施例 5)

3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチルエステル (13) の合成

【化 1 2】



10

20

30

工程 1：3 - (2 - メチル - 4 - ニトロフェニルアミノ) プロピオン酸エチルエステル (1 2) の調製

2 - フルオロ - 5 - ニトロトルエン 3 . 1 g (0 . 0 2 モル)、炭酸ナトリウム 4 . 7 g (0 . 0 4 5 モル) 3 - アミノプロパン酸エチルヒドロクロライド 3 . 8 g (0 . 0 2 2 モル) および 1 5 m l の N - メチルピロリジノンに窒素雰囲気下で三口フラスコに入れる。混合物を 9 0 °C まで加熱する。4 8 時間反応させた後反応混合物を冷却し、該反応混合物を激しく攪拌しながら 5 0 m l の蒸留水をゆっくりと加える。ニトロ誘導体が黄色の半固体の形で得られる。これをジクロロメタンで抽出し、シリカのカラムで 2 / 3 酢酸エチル / ヘプタン溶離液を用いて精製する。目的のニトロ誘導体 (1 2) の 3 . 2 g が黄色の粉体として得られる。

工程 2：3 - (4 - アミノ - 2 - メチルフェニルアミノ) プロピオン酸エチルエステル (1 3) の調製

上記で得られたニトロ誘導体 (1 2) 2 g と約 5 0 m l のメタノールを攪拌装置付きの 2 0 0 m l のオートクレブ (ハイドロジェネ - タ -) に入れる。得られた溶液を窒素で脱気する。これに木炭に担持させたパラジウム (湿度 5 %、水分 5 0 % 含有) 0 . 2 g を加える。一度水素をかけながらこの反応混合物を攪拌し、水素を導入して圧力を約 5 b a r にする。6 時間反応させた後、反応器に窒素を勢いよく流し、その後窒素で軽く圧力をかけながらセライトで反応物を素早くろ過する。ろ液を、予め冷却された、約 3 等量の塩化水素ガスを含むメタノール溶液に回収する。ろ過ケーキは窒素流の中でメタノールで数回洗浄する。こうして得られる溶液を濃縮し、エーテルで処理する。得られた生成物 (1 3) は淡いピンクのペースト状であり、これを攪拌し、窒素雰囲気下でアセトニトリルとエーテルで数回洗浄する。目的の生成物 2 . 3 g が薄くピンクがかった白色の粉体として得られる。

プロトン NMR と ^{13}C - NMR のスペクトルおよび微量分析の結果は予想した生成物の化学構造によるものである。

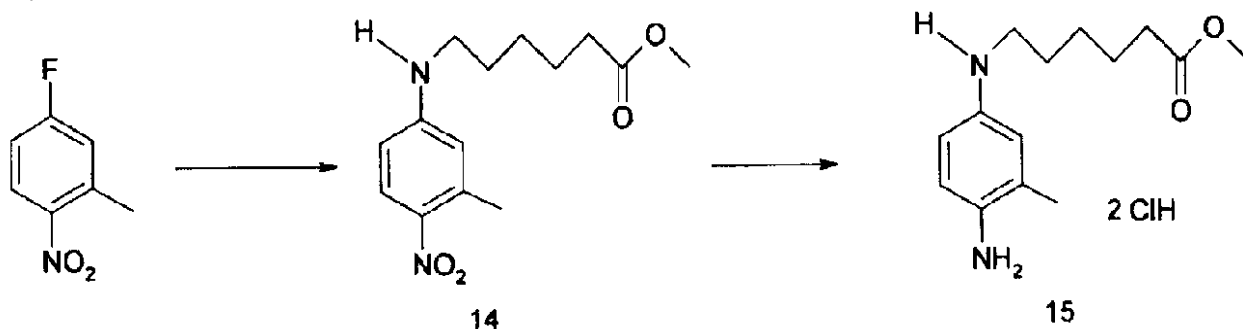
【 0 0 8 2 】

(実施例 6)

6 - [(4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) アミノ] ヘキサン酸メチルジヒドロクロライド (1 5) の合成

40

【化 1 3】



10

工程 1 : 6 - [(3 - メチル - 4 - ニトロフェニル) アミノ]ヘキサン酸エチル (1 4) の調製

5 - フルオロ - 2 - ニトロトルエン 3 . 1 g (0 . 0 2 モル)、炭酸ナトリウム 4 . 7 g (0 . 0 4 5 モル)、6 - アミノヘキサン酸メチルヒドロクロライド 4 . 5 g (0 . 0 2 5 モル) および 2 0 m l の N - メチルピロリジノンに窒素雰囲気下、三口フラスコに導入する。混合物を 9 0 °C まで過熱する。5 6 時間反応させた後反応混合物を冷却し、該反応混合物を激しく攪拌しながら 5 0 m l の蒸留水をゆっくりと添加する。黄色の析出物が現れる。この析出物を濾取し、水で次にペンタンで数回洗浄し、真空中で乾燥する。目的のニトロ誘導体 5 . 3 g が黄色の粉体の形で得られる。

20

工程 2 : 6 - [(4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) アミノ]ヘキサン酸エチルジヒドロクロライド (1 5) の調製

上記で得られたニトロ誘導体 2 . 3 g と約 1 0 0 m l のメタノールを磁気スタ - ラ - を具えた 2 0 0 m l オ - トクレ - プ (ハイドロジェネ - タ) に導入する。得られた溶液を窒素で脱気し、これに木炭で担持したパラジウム (湿度 5 %、水分含有率 5 0 %) 0 . 4 g を加える。反応混合物を一度水素を勢いよく流しながら攪拌し、水素を導入して圧力を約 5 b a r とする。4 時間反応後、反応器に窒素を勢いよく流す。反応混合物を窒素で軽く圧力をかけながらセライトで素早くろ過する。ろ液を予め冷却した 3 等量の塩化水素ガスを含むメタノール溶液中に回収する。ろ過ケーキを窒素流の中でメタノールで数回洗浄する。このようにして得られた溶液を濃縮し、エーテルで処理する。得られた生成物は淡いピンク色のペ - ストであり、攪拌後、窒素雰囲気下、アセトニトリルとエーテルで数回洗浄する。目的の生成物 (1 5) 2 . 1 g を薄いピンクがかった白色の粉体の形で分離する。

30

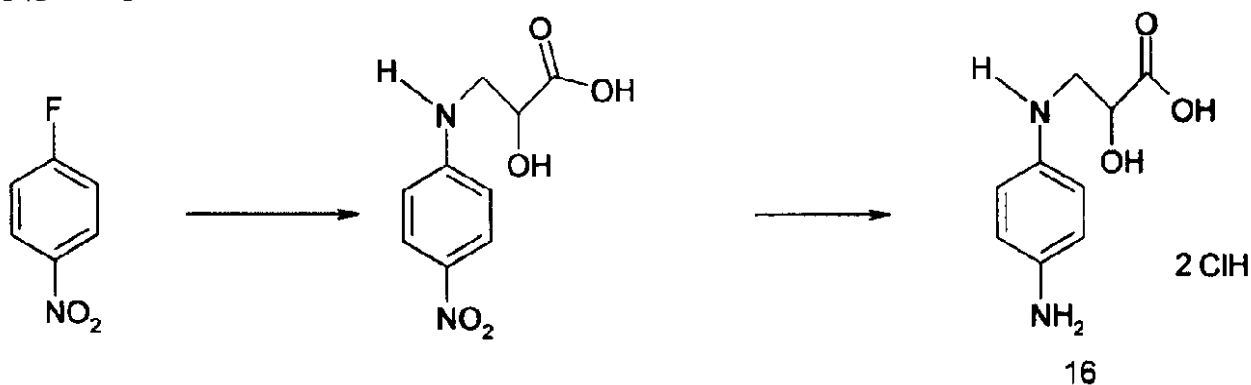
プロトン NMR と ^{13}C - NMR のスペクトルおよび微量分析の結果は予想した生成物の化学構造によるものである。

【 0 0 8 3】

(実施例 7)

3 - [4 - アミノフェニル) アミノ] - 2 - ヒドロキシプロパン酸ジヒドロクロライド (1 6) の合成

【化 1 4】



40

50

フルオロニトロベンゼン（400 μ LのN-メチルピロリジノンに0.2ミリモル）とDL-イソセリン（500 μ LのN-メチルピロリジノンに0.24ミリモル）を炭酸カリウム（500 μ Lの水に0.2ミリモル）の存在下、80 で24時間加熱する。反応媒体物を冷却し、真空中で濃縮する。残渣を2 mLのエタノールに入れ、これに、5%の木炭に担持したパラジウム50 mgを500 μ Lのエタノールに入れた懸濁液と共にシクロヘキセン（1 mL）を加える。この混合物を80 で3時間過熱する。反応媒体物をろ過し、塩酸エタノール溶液で処理する。この溶液を濃縮し、目的の誘導体をジヒドロクロライドの形で得る。

プロトンNMRと ^{13}C -NMRのスペクトルおよび微量分析の結果は予想した生成物の化学構造によるものである。

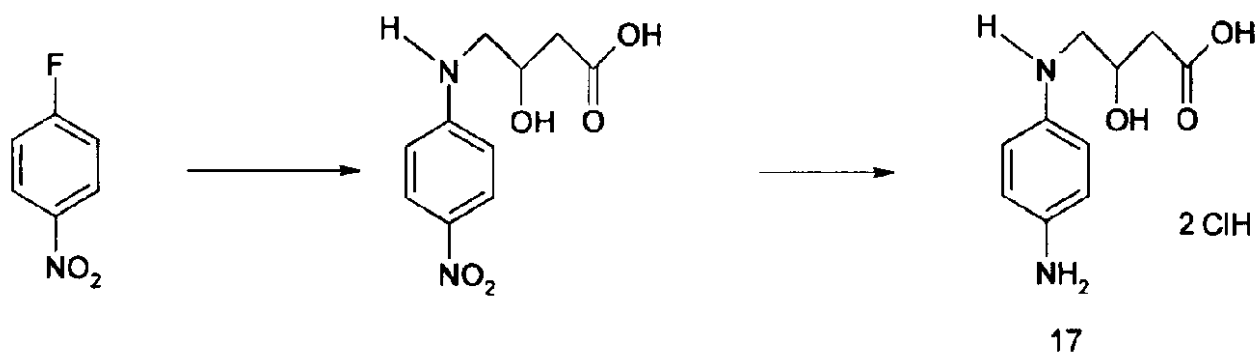
10

【0084】

（実施例8）

4-[4-アミノフェニル)アミノ]-3-ヒドロキシブタン酸ジヒドロクロライド（17）の合成

【化15】



20

フルオロニトロベンゼン（400 μ LのN-メチルピロリジノンに0.2ミリモル）とDL-4-アミノ-3-ヒドロキシ酪酸（500 μ LのN-メチルピロリジノンに0.24ミリモル）を炭酸カリウム（500 μ Lの水に0.2ミリモル）の存在下、80 で24時間加熱する。反応媒体物を冷却し、真空中で濃縮する。残渣を2 mLのエタノールに入れ、これに5%の木炭に担持したパラジウム50 mgを500 μ Lのエタノールに入れた懸濁液と共にシクロヘキセン（1 mL）を加える。この混合物を80 で3時間過熱する。反応媒体物をろ過し、塩酸エタノール溶液で処理する。この溶液を濃縮し、目的の誘導体をジヒドロクロライドの形で得る。

30

プロトンNMRと ^{13}C -NMRのスペクトルおよび微量分析の結果は予想した生成物の化学構造によるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 ステファン サベル

フランス 7 5 0 0 5 パリ リュー ド ラ アルプ 5

F ターム(参考) 4C083 AB051 AB331 AB411 AC101 AC111 AC151 AC171 AC551 AC552 AC641
AD471 AD611 BB01 BB22 BB24 BB44 BB45 BB47 BB48 BB53
CC36 EE03 EE06 EE07 EE26
4H006 AA01 AA02 AA03 AB12 AB99 AC52 BJ50 BT12 BU46
4H057 AA01 BA09 BA22 CA07 CB45 CB46 CC02 DA01 DA21

【外国語明細書】

**SECONDARY PARA-PHENYLENEDIAMINES BEARING A
CARBOXYL GROUP, DYE COMPOSITION COMPRISING THEM,
PROCESSES THEREFOR AND USES THEREOF**

The present patent application relates to a novel family of secondary para-phenylenediamines bearing a carboxyl group, to their preparation and to their use for the oxidation dyeing of keratin fibres.

It is known practice to dye keratin fibres, and in particular human hair, with dye compositions containing oxidation dye precursors, such as ortho- or para-phenylenediamines, ortho- or para-aminophenols, and heterocyclic compounds, which are generally referred to as oxidation bases. These oxidation bases, are colourless or weakly coloured compounds which, when combined with oxidizing products, may give rise to coloured compounds by a process of oxidative condensation.

It is also known that the shades obtained with these oxidation bases may be varied by combining them with couplers or coloration modifiers, the latter being chosen especially from aromatic meta-diaminobenzenes, meta-aminophenols, meta-diphenols and certain heterocyclic compounds such as indole compounds.

The variety of molecules used as oxidation bases and couplers makes it possible to obtain a wide range of colours.

The "permanent" coloration obtained by means of these oxidation dyes must moreover satisfy a certain number of requirements. Thus, it must have no toxicological drawbacks and it must allow shades of the desired intensity to be obtained and have good resistance

to external agents such as light, bad weather, washing, permanent waving, perspiration and rubbing.

The dyes must also allow white hairs to be covered and, lastly, they must be as unselective as possible, that is to say that they must allow the smallest possible differences in coloration to be produced over the entire length of the same keratin fibre, which is generally differently sensitized (i.e. damaged) between its end and its root.

The Applicant has just discovered, surprisingly and advantageously, that it is possible to obtain a novel family of secondary para-phenylenediamines bearing a carboxyl group, capable of giving strong, aesthetic and sparingly selective colorations in varied shades, which show good resistance to the various attacking factors to which the fibres may be subjected. The present patent application also relates to a process for preparing these secondary para-phenylenediamines bearing a carboxyl group, and also to their use in the oxidation dyeing of the hair.

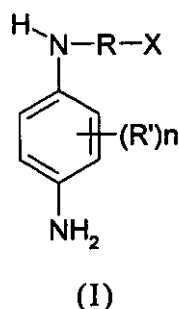
Another subject of the invention relates to compositions for dyeing keratin fibres, in particular human keratin fibres such as the hair, comprising at least one secondary para-phenylenediamine bearing a carboxyl group, allowing the production of colorations having the advantages mentioned above. In addition, these compositions have a good toxicological profile.

A subject of the invention is also a dyeing process using this composition, the use of the composition according to the present invention for dyeing keratin fibres, in particular human keratin fibres such as the hair, and a multi-compartment device or dyeing "kit".

The composition of the present invention makes it possible in particular to obtain very strong, sparingly selective and fast, in particular lightfast, coloration of the keratin fibres, while avoiding the degradation of these fibres.

Other characteristics, aspects, subjects and advantages of the present invention will emerge even more clearly on reading the description and the examples that follow.

The novel secondary para-phenylenediamines according to the present invention are compounds of general formula (I):



in which:

n represents an integer ranging from 0 to 4,

if n ranges from 1 to 4, then R represents a linear or branched C_2 - C_{10} alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, $(C_1$ - $C_{15})$ alkylcarbonyl, carboxyl, amido, $(C_1$ - $C_{15})$ alkoxycarbonyl, mono- or di $(C_1$ - $C_{15})$ alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

with the exception of 2-N-(3-methoxy-4-aminophenyl)aminoethanoic acid;

if n is equal to 0, then R represents a linear or branched C_2 - C_{10} alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, C_1 - C_{15} alkoxy, $(C_1$ - $C_{15})$ alkylcarbonyl, carboxyl, amido, $(C_1$ - $C_{15})$ alkoxycarbonyl, mono- or di $(C_1$ - $C_{15})$ alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

with the exception of 6-N-(4-aminophenyl)aminocaproic acid;

with the exception of 3-N-(4-aminophenyl)aminopropanoic acid;

with the exception of 4-N-(4-aminophenyl)aminobutanoic acid;

X represents a radical $-\text{COOY}$, in which Y is chosen from:

- a hydrogen atom,
- a $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ alkyl radical,
- a $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical;

R' represents a $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ alkyl, a $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ alkoxy, a $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ hydroxyalkoxy, a $(\text{C}_1\text{-C}_{15})\text{alkoxy}(\text{C}_1\text{-C}_{15})\text{alkyl}$, a $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical, or a chlorine atom;

or the addition salts thereof.

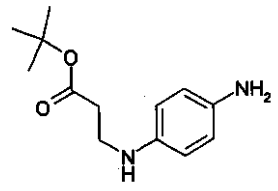
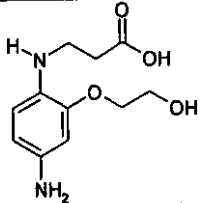
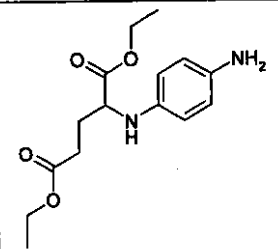
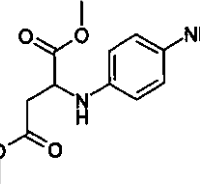
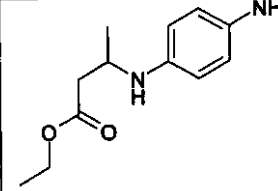
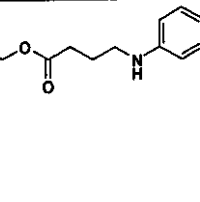
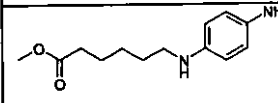
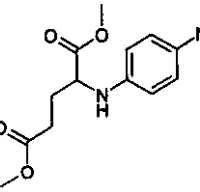
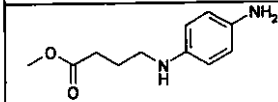
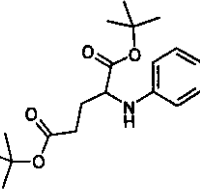
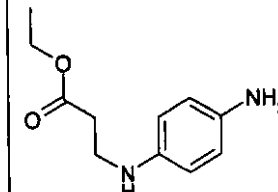
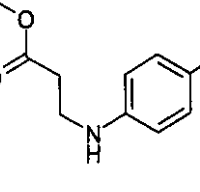
Preferably, when n is equal to 0, then the group R of formula (I) represents a linear or branched $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ alkylene radical, such as ethylene, propylene, butylene, pentylene or hexylene, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from $(\text{C}_2\text{-C}_8)\text{alkylcarbonyl}$, carboxyl and $(\text{C}_2\text{-C}_8)\text{alkoxycarbonyl}$, this alkylene radical possibly being interrupted with one or more oxygen atoms.

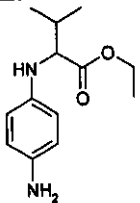
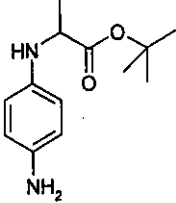
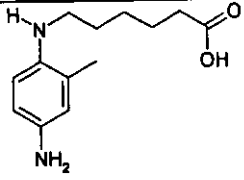
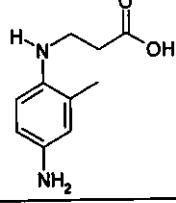
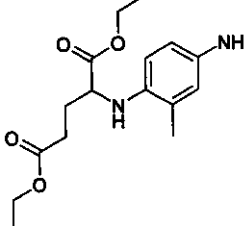
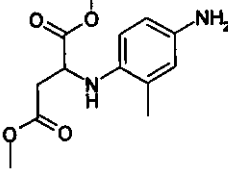
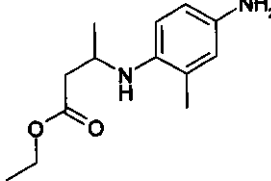
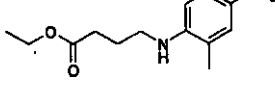
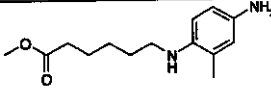
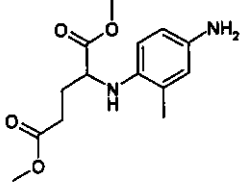
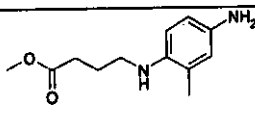
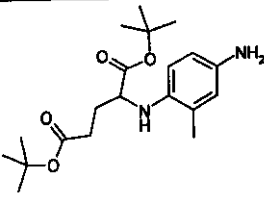
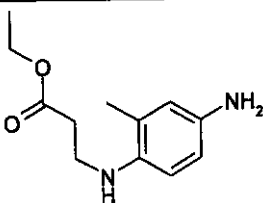
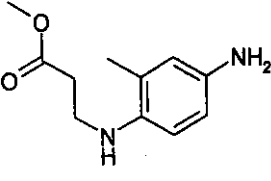
Preferably, when n ranges from 1 to 4, then the group R of formula (I) represents a linear or branched $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ alkylene radical, such as ethylene, propylene, butylene, pentylene or hexylene, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from $(\text{C}_2\text{-C}_8)\text{alkylcarbonyl}$, carboxyl and $(\text{C}_2\text{-C}_8)\text{alkoxycarbonyl}$, this alkylene radical possibly containing one or more oxygen atoms.

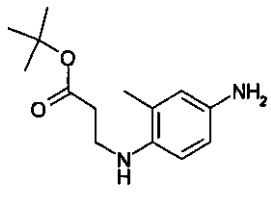
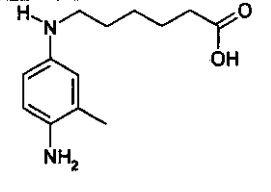
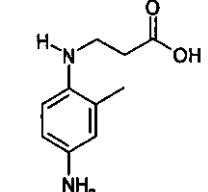
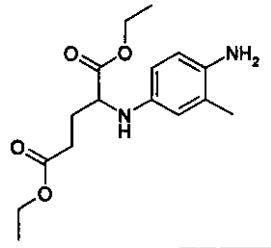
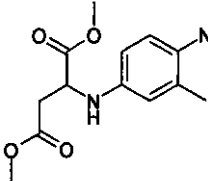
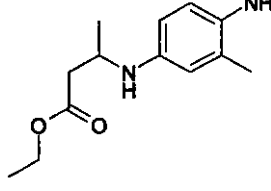
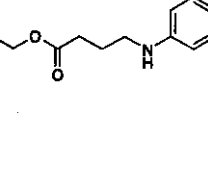
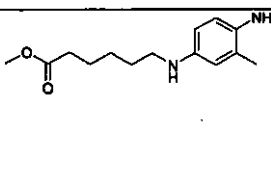
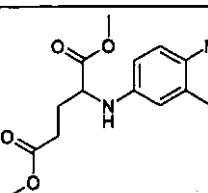
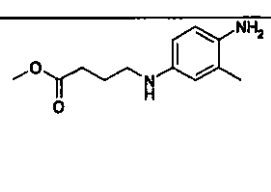
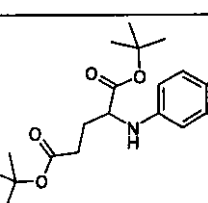
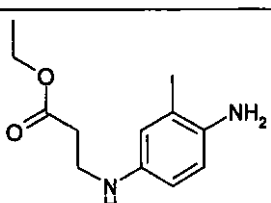
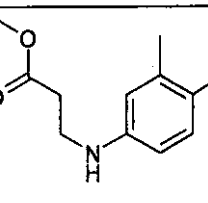
Preferably, the group X of formula (I) represents a radical $-\text{COOY}$, in which Y is chosen from a hydrogen atom and a $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl radical, such as methyl, ethyl, isopropyl or *tert*-butyl.

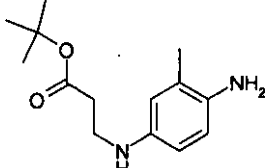
Preferably, the group R' of formula (I) represents a $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, such as methyl, ethyl, *n*-propyl, or isopropyl, a $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, a $\text{C}_1\text{-C}_6$ hydroxyalkoxy, such as β -hydroxyethoxy, a $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkoxy}(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkyl}$ or a $\text{C}_1\text{-C}_6$ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical.

The compounds of general formula (I) are more preferably chosen from:

	tert-Butyl 3-(4-amino-phenylamino)propionate (3-(4-Amino-phenylamino)propionic acid tert-butyl ester)		3-[4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenylamino]propionic acid (3-[4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenylamino]propionic acid)
	Diethyl 2-(4-amino-phenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-phenylamino)-pentanedioic acid diethyl ester)		Dimethyl 2-(4-amino-phenylamino)succinate (2-(4-Amino-phenylamino)succinic acid dimethyl ester)
	Ethyl 3-(4-amino-phenylamino)butyrate (3-(4-Amino-phenylamino)butyric acid ethyl ester)		Ethyl 4-(4-amino-phenylamino)butyrate (4-(4-Amino-phenylamino)butyric acid ethyl ester)
	Methyl 6-(4-amino-phenylamino)hexanoate (6-(4-Amino-phenylamino)hexanoic acid methyl ester)		Dimethyl 2-(4-amino-phenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-phenylamino)-pentanedioic acid dimethyl ester)
	Methyl 4-(4-amino-phenylamino)butyrate (4-(4-Amino-phenylamino)butyric acid methyl ester)		di-tert-Butyl 2-(4-amino-phenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-phenylamino)-pentanedioic acid di-tert-butyl ester)
	Ethyl 3-(4-amino-phenylamino)propionate (3-(4-Amino-phenylamino)propionic acid ethyl ester)		Methyl 3-(4-amino-phenylamino)propionate (3-(4-Amino-phenylamino)propionic acid methyl ester)

	Ethyl 2-(4-amino-phenylamino)-3-methyl-butyrate (2-(4-Amino-phenylamino)-3-methyl-butyric acid ethyl ester)		tert-Butyl 2-(4-amino-phenylamino)propionate (2-(4-Amino-phenylamino)propionic acid tert-butyl ester)
	6-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)hexanoic acid (6-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)hexanoic acid)		3-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)propionic acid (3-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)propionic acid)
	Diethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-pentanedioic acid diethyl ester)		Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-succinate (2-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)succinic acid dimethyl ester)
	Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)-butyrate (3-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)butyric acid ethyl ester)		Ethyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)-butyrate (4-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)butyric acid ethyl ester)
	Methyl 6-(4-amino-2-methylphenylamino)-hexanoate (6-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)hexanoic acid methyl ester)		Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-pentanedioic acid dimethyl ester)
	Methyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)-butyrate (4-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)butyric acid methyl ester)		di-tert-Butyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-pentanedioic acid di-tert-butyl ester)
	Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)-propionate (3-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)propionic acid ethyl ester)		Methyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)-propionate (3-(4-Amino-2-methyl-phenylamino)propionic acid methyl ester)

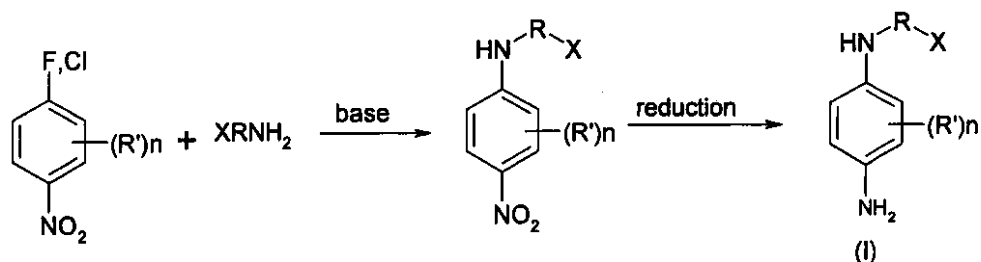
	tert-Butyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)-propionate (3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid tert-butyl ester)		
	6-(4-Amino-3-methylphenylamino)hexanoic acid (6-(4-Amino-3-methylphenylamino)hexanoic acid)		3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid (3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid)
	Diethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-pentanedioic acid diethyl ester)		Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)-succinate (2-(4-Amino-3-methylphenylamino)succinic acid dimethyl ester)
	Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)-butyrate (3-(4-Amino-3-methylphenylamino)butyric acid ethyl ester)		Ethyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)-butyrate (4-(4-Amino-3-methylphenylamino)butyric acid ethyl ester)
	Methyl 6-(4-amino-3-methylphenylamino)-hexanoate (6-(4-Amino-3-methylphenylamino)hexanoic acid methyl ester)		Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-pentanedioic acid dimethyl ester)
	Methyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)-butyrate (4-(4-Amino-3-methylphenylamino)butyric acid methyl ester)		di-tert-Butyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)-pentanedioate (2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-pentanedioic acid di-tert-butyl ester)
	Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)-propionate (3-(4-Amino-3-methylphenylamino)propionic acid ethyl ester)		Methyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)-propionate (3-(4-Amino-3-methylphenylamino)propionic acid methyl ester)

	tert-Butyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)-propionate (3-(4-Amino-3-methylphenylamino)propionic acid tert-butyl ester)		
---	---	--	--

In general, the addition salts are especially chosen from the addition salts with an acid, such as the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates.

The compounds of formula (I) according to the present patent application may be prepared in general according to a method that comprises the following steps:

- nucleophilic substitution of the halogen of the para-halonitrobenzene derivative, with a primary amine of formula $X-RNH_2$ in the presence of a base, R and X being defined as above;
- reduction of the nitro function of the compound obtained in the previous step to an amine function, to give the compound of formula (I).

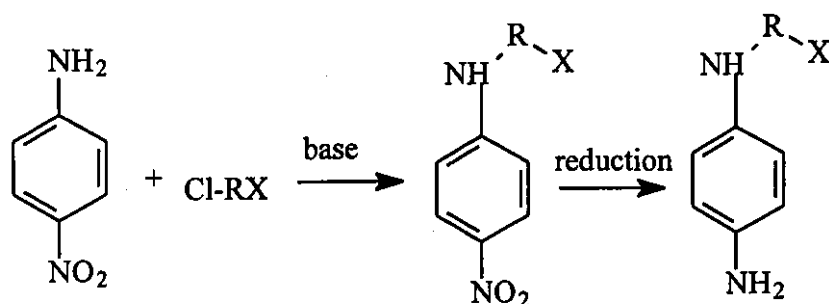


The first synthesis step is described in the scientific revues *Synthesis* 1990 (12), 1147-1148 and *Synth. Commun.* 1990, 20(22), 3537-3545.

The final step is a standard reduction step, for example by performing a hydrogenation reaction via heterogeneous catalysis in the

presence of Pd/C, Pd(II)/C or Raney Ni, or alternatively by performing a reduction reaction with a metal, for example zinc, iron, tin, etc. (Advanced Organic Chemistry, 4th edition, 1992, J. MARCH, WILEY Interscience; Reduction in Organic Chemistry, M. Hudlicky, 1983, Ellis Honwood series Chemical Science).

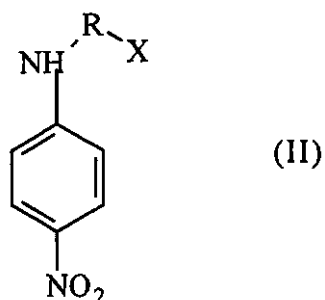
A second synthetic route may be represented schematically as follows:



The first synthetic step is described in the scientific reviews J. Indian. Chem. Soc. 1990, 67, 602-603 and Synth. Commun. 1999, 29, 1819-1833.

The second step is a reduction step identical to that described above.

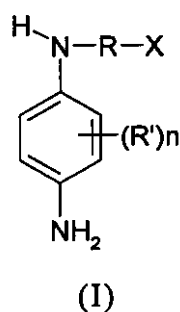
The present patent application also relates to the nitro compounds of formula (II).



with the exclusion of 6-N-(4-nitrophenyl)aminocaproic acid

and to processes for preparing the secondary para-phenylenediamine compounds bearing a carboxyl group, of formula (I), in which a reduction step of the corresponding nitro compound of formula (I) is performed, the corresponding nitro in which the amino group para to the group NHR is replaced with a nitro group.

The present patent application also relates to the use of the compound of formula (I) below for the oxidation dyeing of the hair:



in which:

n represents an integer ranging from 0 to 4,

if n ranges from 1 to 4, then R represents a linear or branched C₁-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, carboxyl, amido, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

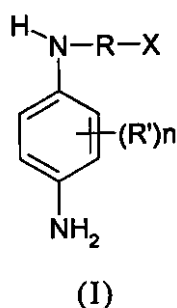
if n is equal to 0, then R represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, C₁-C₁₅ alkoxy, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, carboxyl, amido, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen; with the exception of 6-N-(4-aminophenyl)aminocaproic acid;

X represents a radical -COOY, in which Y is chosen from:

- a hydrogen atom,
- a C₁-C₁₅ alkyl radical,
- a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical;

R' represents a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a C₁-C₁₅ hydroxyalkoxy, a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, or a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical, or a chlorine atom;
or the addition salts thereof.

The present patent application also relates to a cosmetic composition for dyeing fibres, preferably keratin fibres such as the hair, comprising, in a medium that is suitable for dyeing, at least one compound of general formula (I) below:



in which:

n represents an integer ranging from 0 to 4,

if n ranges from 1 to 4, then R represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, carboxyl, amido, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)alkylamino-carbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

if n is equal to 0, then R represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, C₁-C₁₅ alkoxy,

(C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, carboxyl, amido, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen; with the exception of 6-N-(4-aminophenyl)aminocaproic acid;

X represents a radical -COOY, in which Y is chosen from:

- a hydrogen atom,
- a C₁-C₁₅ alkyl radical,
- a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical;

R' represents a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a C₁-C₁₅ hydroxyalkoxy, a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical, or a chlorine atom;
or the addition salts thereof.

Preferably, when n is equal to 0, then the group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, such as ethylene, propylene, butylene, pentylene or hexylene, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from (C₂-C₈)alkylcarbonyl, carboxyl and (C₂-C₈)alkoxycarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more oxygen atoms.

Preferably, when n ranges from 1 to 4, then the group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, such as ethylene, propylene, butylene, pentylene or hexylene, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from (C₂-C₈)alkylcarbonyl, carboxyl and (C₂-C₈)alkoxycarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more oxygen atoms.

Preferably, the group X of formula (I) represents a radical -COOY, in which Y is chosen from a hydrogen atom and a C₁-C₆ alkyl radical, such as methyl, ethyl, isopropyl or *tert*-butyl.

Preferably, the group R' of formula (I) represents a C₁-C₆ alkyl radical, such as methyl, ethyl, *n*-propyl, or isopropyl, a C₁-C₆ alkoxy,

a C₁-C₆ hydroxyalkoxy, such as β -hydroxyethoxy, a (C₁-C₆)alkoxy-(C₁-C₆)alkyl or a C₁-C₆ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl.

Preferably, the composition contains at least one compound of formula (I) chosen from the following compounds:

- tert-Butyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- 3-[4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenylamino]propionic acid;
- Diethyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-aminophenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-aminophenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-aminophenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-aminophenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-aminophenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- 6-(4-Amino-2-methylphenylamino)hexanoic acid;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid;
- Diethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-amino-2-methylphenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;

- Ethyl 2-(4-aminophenylamino)-3-methylbutyrate;
- 6-(4-Amino-3-methylphenylamino)hexanoic acid;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid;
- Diethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-amino-3-methylphenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 2-(4-aminophenylamino)propionate.

Preferably, the concentration of the compound of general formula (I) is between 0.0001% and 20% and preferably between 0.005% and 6% by weight relative to the total weight of the composition.

The medium that is suitable for dyeing advantageously consists of water or of a mixture of water and of at least one organic solvent, for instance branched or unbranched C₁-C₄ lower alcohols, such as ethanol and isopropanol; polyols and polyol ethers, for instance 2-butoxyethanol, propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether and monoethyl ether, glycerol, and also aromatic alcohols, for instance benzyl alcohol or phenoxyethanol, and mixtures thereof.

The solvents are preferably present in proportions preferably of between 1% and 40% by weight approximately and even more

preferably between 5% and 30% by weight approximately relative to the total weight of the dye composition.

Advantageously, the cosmetic composition comprises at least one cosmetic adjuvant chosen from the group formed by antioxidants, penetrating agents, sequestering agents, fragrances, buffers, dispersants, surfactants, conditioning agents, film-forming agents, polymers, ceramides, preserving agents, nacreous agents or opacifiers, and vitamins or provitamins.

The above adjuvants are generally present in an amount for each of them of between 0.01% and 20% by weight relative to the weight of the composition.

The composition of the invention preferably contains at least one oxidation coupler.

Among the oxidation couplers that may especially be mentioned are meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols, naphthalene-based couplers and heterocyclic couplers, and also the addition salts thereof.

Examples that may be mentioned include 2-methyl-5-aminophenol, 5-N-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 6-chloro-2-methyl-5-aminophenol, 3-aminophenol, 1,3-dihydroxybenzene (or resorcinol), 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 2,4-diamino-1-(β -hydroxyethyloxy)benzene, 2-amino-4-(β -hydroxyethylamino)-1-methoxybenzene, 1,3-diaminobenzene, 1,3-bis(2,4-diaminophenoxy)propane, 3-ureidoaniline, 3-ureido-1-dimethylaminobenzene, sesamol, 1- β -hydroxyethylamino-3,4-methylenedioxybenzene, α -naphthol, 2-methyl-1-naphthol, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-methylindole, 2-amino-3-hydroxypyridine, 6-hydroxybenzomorpholine, 3,5-diamino-2,6-dimethoxypyridine, 1-N-(β -hydroxyethyl)amino-3,4-methylenedioxy-

benzene and 2,6-bis(β -hydroxyethylamino)toluene, and the addition salts thereof.

Generally, the concentration of the oxidation coupler(s) is between 0.0001% and 20%, and preferably between 0.005% and 6% by weight relative to the total weight of the composition.

The composition of the invention may contain at least one additional oxidation base other than the compound of formula (I).

The oxidation bases may be chosen especially from para-phenylenediamines, bis(phenyl)alkylenediamines, para-aminophenols, ortho-aminophenols and heterocyclic bases, and the addition salts thereof.

Among the para-phenylenediamines, mention may be made more particularly, by way of example, of para-phenylenediamine, para-toluenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-diethyl-para-phenylenediamine, N,N-dipropyl-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-diethyl-3-methylaniline, N,N-bis(β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-bis(β -hydroxyethyl)-2-methylaniline, 4-amino-2-chloro-N,N-bis(β -hydroxyethyl)aniline, 2- β -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-fluoro-para-phenylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, N-(β -hydroxypropyl)-para-phenylenediamine, 2-hydroxymethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-3-methyl-para-phenylenediamine, N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, N-(β,γ -dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine, N-(4'-aminophenyl)-para-phenylenediamine, N-phenyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethyloxy-para-phenylenediamine, 2- β -acetylaminioethyloxy-para-phenylenediamine, N-(β -methoxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-aminophenylpyrrolidine,

2-thienyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethylamino-5-amino-toluene, 3-hydroxy-1-(4'-aminophenyl)pyrrolidine and 6-(4-aminophenylamino)hexan-1-ol, and the addition salts thereof with an acid.

Among the para-phenylenediamines mentioned above, para-phenylenediamine, para-tolylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethyloxy-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-bis(β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine and 2- β -acetylaminooethyloxy-para-phenylenediamine and the addition salts thereof with an acid are particularly preferred.

Among the bis(phenyl)alkylenediamines, mention may be made, by way of example, of N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)ethylenediamine, N,N'-bis(4-aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4-aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(4-methylaminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(ethyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-methylphenyl)ethylenediamine and 1,8-bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctane, and the addition salts thereof with an acid.

Among the para-aminophenols, mention may be made, by way of example, of para-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol, 4-amino-3-fluorophenol, 4-amino-2-chlorophenol, 4-amino-3-chlorophenol, 4-amino-3-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methylphenol, 4-amino-2-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methoxymethylphenol, 4-amino-2-aminomethylphenol, 4-amino-2-(β -hydroxyethylaminomethyl)phenol, 4-amino-2-fluorophenol, 4-amino-2,6-dichlorophenol, 4-amino-6[((5'-amino-2'-hydroxy-3'-methyl)phenyl)methyl]-2-methylphenol and

bis(5'-amino-2'-hydroxy)phenylmethane and the addition salts thereof with an acid.

Among the ortho-aminophenols, mention may be made, by way of example, of 2-aminophenol, 2-amino-5-methylphenol, 2-amino-6-methylphenol and 5-acetamido-2-aminophenol, and the addition salts thereof with an acid.

Among the heterocyclic bases, mention may be made, by way of example, of pyridine derivatives, pyrimidine derivatives and pyrazole derivatives.

Among the pyridine derivatives, mention may be made of the compounds described, for example, in patents GB 1 026 978 and GB 1 153 196, such as 2,5-diaminopyridine, 2-(4-methoxyphenyl)-amino-3-aminopyridine, and 3,4-diaminopyridine, and the addition salts thereof with an acid.

Other pyridine oxidation bases that are useful in the present invention are the 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine oxidation bases or the addition salts thereof described, for example, in patent application FR 2 801 308. Examples that may be mentioned include pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine; 2-acetylaminopyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine; 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylic acid; 2-methoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine; (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)methanol; 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)ethanol; 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)ethanol; (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)methanol; 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine; 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine; pyrazolo[1,5-a]pyrid-3,7-diamine; 7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine; pyrazolo[1,5-a]pyrid-3,5-diamine; 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine; 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol; 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-

7-yl)-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-ol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-4-ol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-6-ol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-ol; and also the addition salts thereof with an acid.

Among the pyrimidine derivatives, mention may be made of the compounds described, for example, in patents DE 2 359 399; JP 88-169 571; JP 05 63 124; EP 0 770 375 or patent application WO 96/15765, such as 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine and 2,5,6-triaminopyrimidine and the addition salts thereof and the tautomeric forms thereof, when a tautomeric equilibrium exists.

Among the pyrazole derivatives, mention may be made of the compounds described in patents DE 3 843 892, DE 4 133 957 and patent applications WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 and DE 195 43 988, such as 4,5-diamino-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)pyrazole, 3,4-diaminopyrazole, 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, 4,5-diamino-1,3-dimethylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-phenylpyrazole, 4,5-diamino-1-methyl-3-phenylpyrazole, 4-amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazole, 1-benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)pyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazole, 4-amino-5-(2'-aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazole, 3,4,5-triaminopyrazole, 1-methyl-3,4,5-triaminopyrazole, 3,5-diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazole and

3,5-diamino-4-(β -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazole, and the addition salts thereof.

Generally, the concentration of the additional oxidation base(s) is between 0.0001% and 20% and preferably between 0.005% to 6% by weight relative to the total weight of the composition.

In general, the addition salts that may be used for the oxidation bases and couplers are chosen especially from the addition salts with an acid such as the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates, and the salts with a base, such as the addition salts with sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonia, amines or alkanolamines.

The dye composition in accordance with the invention may also contain one or more direct dyes, which may be chosen especially from neutral, acidic or cationic nitrobenzene dyes, neutral, acidic or cationic azo direct dyes, neutral, acidic or cationic quinone and in particular anthraquinone direct dyes, azine direct dyes, methine direct dyes, azomethine direct dyes, triarylmethane direct dyes, indoamine direct dyes, and natural direct dyes. Preferably, the composition according to the invention comprises at least one dye chosen from cationic direct dyes and natural direct dyes.

Among the cationic direct dyes that may be used according to the invention, mention may be made of the cationic azo direct dyes described in patent applications WO 95/15144, WO 95/01772 and EP 714 954.

Among these compounds, mention may be made most particularly of the following dyes:

- 1,3-dimethyl-2-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]-1H-imidazolium chloride

- 1,3-dimethyl-2-[(4-aminophenyl)azo]-1H-imidazolium chloride

- 1-methyl-4-[(methylphenylhydrazono)methyl]pyridinium methyl sulfate.

Among the natural direct dyes that may be used according to the invention, mention may be made of lawsone, juglone, alizarin, purpurin, carminic acid, kermesic acid, purpurogallin, proto-catechaldehyde, indigo, isatin, curcumin, spinulosin, and apigenidin. It is also possible to use extracts or decoctions containing these natural dyes and especially henna-based poultices or extracts.

The direct dye(s) preferably represent(s) from 0.001% to 20% by weight approximately, and even more preferably from 0.005% to 10% by weight approximately, relative to the total weight of the ready-to-use composition.

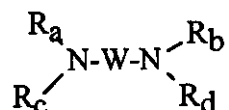
Needless to say, a person skilled in the art will take care to select the adjuvants, additional oxidation dye precursors, oxidation couplers and direct dyes such that the advantageous properties intrinsically associated with the oxidation dye composition in accordance with the invention are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition(s).

A ready-to-use dye composition is obtained by adding one or more oxidizing agents. The oxidizing agents conventionally used for the oxidation dyeing of keratin fibres are, for example, hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts such as perborates and persulfates, peracids and oxidase enzymes, among which mention may be made of peroxidases, two-electron oxidoreductases such as uricases, and four-electron oxygenases, for instance laccases, hydrogen peroxide being particularly preferred in the dye composition described above.

The pH of the dye composition in accordance with the invention is generally between 3 and 12 approximately, and preferably between 5 and 11 approximately. It may be adjusted to the desired value using acidifying or basifying agents usually used in the dyeing of keratin fibres, or alternatively using standard buffer systems.

Among the acidifying agents that may be mentioned, for example, are mineral or organic acids other than carboxylic diacids, for instance hydrochloric acid, orthophosphoric acid, sulfuric acid, carboxylic acids, for instance acetic acid, tartaric acid, citric acid and lactic acid, and sulfonic acids.

Among the basifying agents that may be mentioned, for example, are aqueous ammonia, alkali metal carbonates, alkanolamines such as monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine and also derivatives thereof, sodium hydroxide, potassium hydroxide and the compounds of formula:



in which W is a propylene residue optionally substituted with a hydroxyl group or a C₁-C₄ alkyl radical; R_a, R_b, R_c and R_d, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ hydroxyalkyl radical.

The dye composition according to the invention may be in various forms, such as in the form of liquids, creams or gels, or in any other form that is suitable for dyeing keratin fibres, and especially human hair.

Another subject of the present patent application relates to a process in which the composition as defined above is applied to the fibres and the colour is developed using an oxidizing agent. The colour may be developed at acidic, neutral or alkaline pH. The oxidizing agent

may be added to the composition of the invention just at the time of use. It may be used starting with an oxidizing composition containing it, which is applied simultaneously or sequentially to the fibres at the time of application of the dye composition.

According to one particular embodiment, the composition according to the present invention is mixed, preferably at the time of use, with a composition containing, in a medium that is suitable for dyeing, at least one oxidizing agent, this oxidizing agent being present in an amount that is sufficient to develop a coloration. The mixture obtained is then applied to the keratin fibres. After an action time of 3 to 50 minutes approximately and preferably 5 to 30 minutes approximately, the keratin fibres are rinsed, washed with shampoo, rinsed again and then dried.

The oxidizing composition may contain various adjuvants conventionally used in hair dye compositions and as defined above.

The pH of the oxidizing composition containing the oxidizing agent is such that, after mixing with the dye composition, the pH of the resulting composition applied to the keratin fibres preferably ranges between 3 and 12 approximately and even more preferably between 5 and 11. It may be adjusted to the desired value by means of acidifying or basifying agents usually used in the dyeing of keratin fibres and as defined above.

The ready-to-use composition that is finally applied to the keratin fibres may be in various forms, such as in the form of liquids, creams or gels, or in any other form that is suitable for dyeing keratin fibres, and especially human hair.

The present patent application also relates to the use of the cosmetic composition according to the invention comprising, in a medium that is suitable for dyeing, at least one compound of general formula (I) for dyeing fibres, preferably keratin fibres such as the hair.

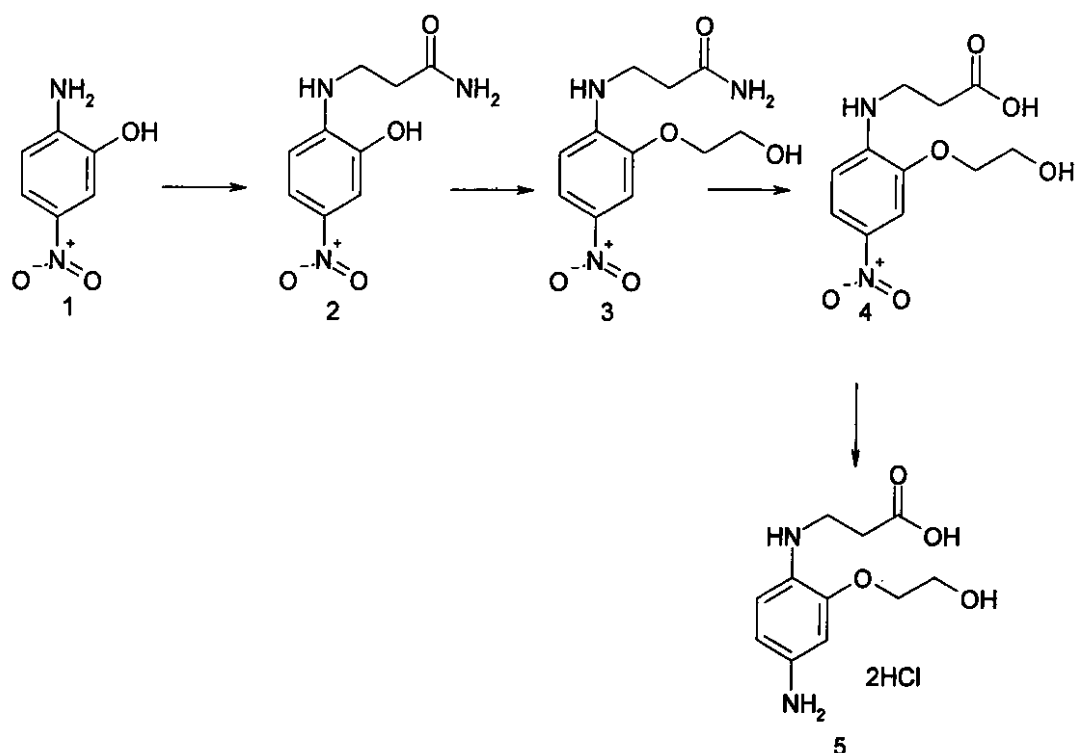
A subject of the invention is also a multi-compartment device or dyeing "kit", in which a first compartment contains the dye composition defined above and a second compartment contains an oxidizing composition. This device may be equipped with a means for applying the desired mixture to the hair, such as the devices described in patent FR-2 586 913 in the name of the Applicant.

Using this device, it is possible to dye keratin fibres via a process that includes mixing a dye composition in accordance with the invention with an oxidizing agent as defined above, and applying the mixture obtained to the keratin fibres for a time that is sufficient to develop the desired coloration.

The examples that follow serve to illustrate the invention without, however, being limiting in nature.

EXAMPLES

Example 1: Synthesis of 3-[4-amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenylaminolpropionic acid, dihydrochloride (5)



Step 1: Preparation of 3-(2-hydroxy-4-nitrophenylamino)-propionamide (2)

15 g (0.1 mol) of 2-amino-5-nitrophenol, 7.8g (0.11 mol) of acrylamide, 3 drops of 96% sulfuric acid and 20 mg of hydroquinone are maintained at 100°C for 45 minutes. The mixture dissolves and an insoluble material is then formed, which is filtered off. This precipitate is taken up in 100 ml of refluxing toluene; after filtering while hot, 18 g of powder are obtained after re-slurrying in hot ethyl acetate (m.p. = 194°C).

	theory	found
C	48.00	47.73
H	4.92	5.03

N	18.66	18.57
---	-------	-------

Step 2: Preparation of 3-[2-(2-hydroxyethoxy)-4-nitro-phenylamino]propionamide (3)

2g (8.8 mmol) of 3-(2-hydroxy-4-nitrophenylamino)propionamide obtained above dissolved in 10 ml of dimethylformamide and 7 ml of 15% alcoholic potassium hydroxide (0.015 mol) are brought to 95°C. 14 ml (0.2 mol) of 2-bromoethanol are added to this mixture and, after heating for 2.5 hours, the reaction mixture is poured onto a mixture of ice and water. The yellow precipitate is filtered off by suction, washed with 1 N sodium hydroxide and with water, and is then dried. After recrystallization from ethanol, 2.1 g of yellow powder are obtained. m.p. = 184°C.

	theory	found
C	49.07	48.98
H	5.62	5.91
N	15.61	14.76

Step 3: Preparation 3-[2-(2-hydroxyethoxy)-4-nitrophenylamino]-propionic acid (4)

1 g of 3-[2-(2-hydroxyethoxy)-4-nitrophenylamino]propionamide (6), heated for 1 hour on a boiling water bath in the presence of 4 ml of hydrochloric acid (d = 1.18) and poured into 5 g of ice, gives, after filtering by suction and drying, a yellow powder whose elemental analysis is as follows:

	theory	found
C	48.89	48.04

H	5.22	5.85
N	10.37	11.03

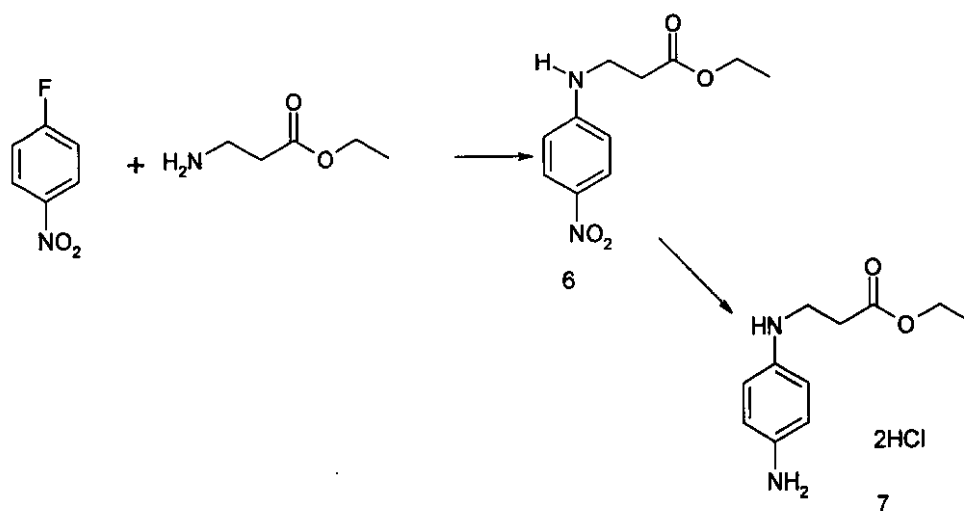
Step 4: Preparation of 3-[4-amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenylamino]propionic acid dihydrochloride (5)

The 3-[2-(2-hydroxyethoxy)-4-nitrophenylamino]propionic acid (7) obtained in the preceding step is reduced in the presence of zinc/ NH_4Cl to give the expected 3-[4-amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenylamino]propionic acid dihydrochloride.

The proton NMR and mass spectra are in accordance with the expected structure of the product.

Coloured locks of hair are obtained after applying a composition obtained by mixing a standard dye support comprising the compound obtained above with an oxidizing composition comprising hydrogen peroxide.

Example 2: Synthesis of ethyl 3-(4-aminophenylamino)propionate dihydrochloride (7)



Step 1: Synthesis of ethyl 3-(4-nitrophenylamino)propionate (6)

459 mg of 4-fluoronitrobenzene, 500 mg of β -alanine ethyl ester and 1.15 ml of Et_3N are added to a solution of 10 ml of N-methylpyrrolidinone (NMP). The reaction medium is heated at 70°C for 8 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The yellow precipitate formed is filtered off, re-slurried in water and then dried over P_2O_5 . 520 mg of ethyl 3-(4-nitrophenylamino)propionate (6) are obtained.

Step 2: Synthesis of ethyl 3-(4-aminophenylamino)propionate dihydrochloride (7)

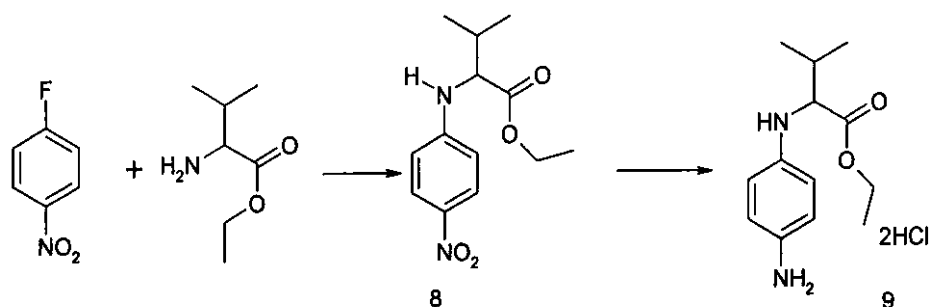
The product obtained during the preceding step is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

The proton NMR and mass spectra are in accordance with the expected structure of the product.

Coloured locks of hair are obtained after applying a composition obtained by mixing a standard dye support comprising the compound obtained above with an oxidizing composition comprising hydrogen peroxide.

Example 3: Synthesis of ethyl 2-(4-aminophenylamino)-3-methylbutyrate dihydrochloride (9)

29



Step 1: Synthesis of ethyl 2-(4-nitrophenylamino)-3-methylbutyrate (8)

162 mg of 4-fluoronitrobenzene, 200 mg of L-valine ethyl ester and 0.4 ml of Et_3N are added to a solution of 10 ml of N-methylpyrrolidinone (NMP). The reaction medium is heated at 70°C for 8 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The yellow precipitate formed is filtered off, re-slurried in water and then dried over P_2O_5 . 100 mg of ethyl 2-(4-nitrophenylamino)-3-methylbutyrate (8) are obtained.

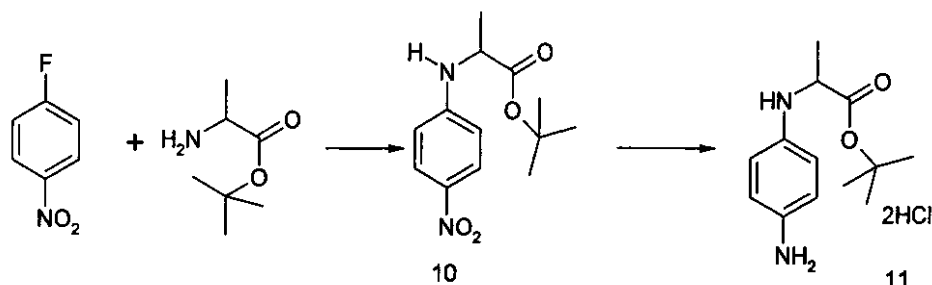
Step 2: Synthesis of ethyl 2-(4-aminophenylamino)-3-methylbutyrate dihydrochloride (9)

The compound obtained during the preceding step is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

The proton NMR and mass spectra are in accordance with the expected structure of the product.

Coloured locks of hair are obtained after applying a composition obtained by mixing a standard dye support comprising the compound obtained above with an oxidizing composition comprising hydrogen peroxide.

Example 4: Synthesis of tert-butyl 2-(4-aminophenylamino)propionate dihydrochloride (11)



Step 1: Synthesis tert-butyl 2-(4-nitrophenylamino)propionate (10)

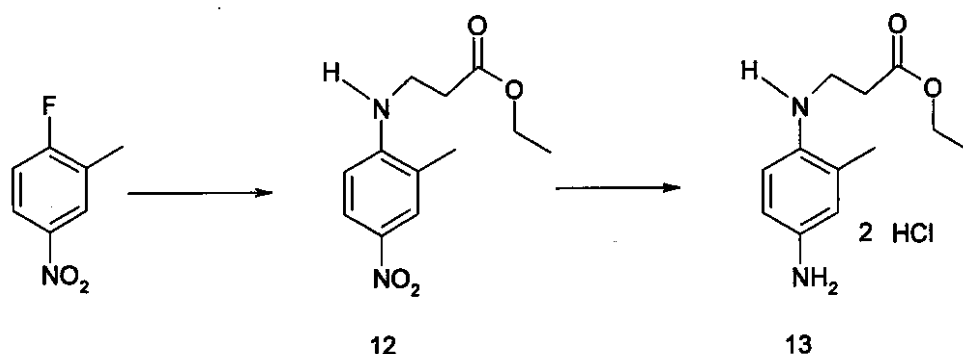
388 mg of 4-fluoronitrobenzene, 500 mg of L-alanine tert-butyl ester and 0.9 ml of Et₃N are added to a solution of 10 ml of N-methylpyrrolidinone. The reaction medium is heated at 70°C for 20 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The yellow precipitate formed is filtered off, re-slurried in water and then dried over P₂O₅. 246 mg of tert-butyl 2-(4-nitrophenylamino)propionate (10) are obtained.

Step 2: Synthesis of tert-butyl 2-(4-aminophenylamino)propionate dihydrochloride (11)

The compound obtained during the preceding step is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

Coloured locks of hair are obtained after applying a composition obtained by mixing a standard dye support comprising the compound obtained above with an oxidizing composition comprising hydrogen peroxide.

Example 5: Synthesis of 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionic acid ethyl ester (13)



Step 1: Preparation of ethyl 3-[(2-methyl-4-nitrophenyl)amino]propanoate (12)

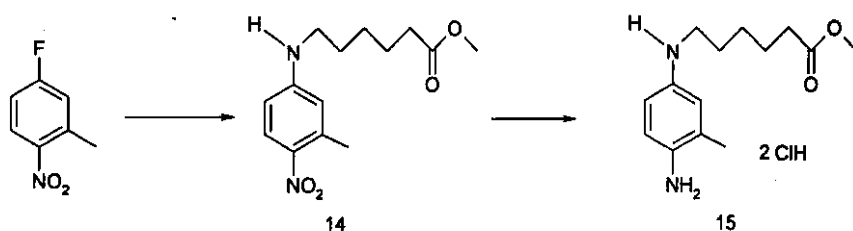
3.1 g (0.02 mol) of 2-fluoro-5-nitrotoluene, 4.7 g (0.045 mol) of sodium carbonate, 3.8 g (0.022 mol) of ethyl 3-aminopropanoate hydrochloride and 15 ml of N-methyl-pyrrolidinone are introduced into a three-necked flask under nitrogen. The mixture is heated to 90°C. After reaction for 48 hours, the reaction mixture is cooled and 50 ml of distilled water are then added slowly with vigorous stirring. The nitro derivative appears in the form of a yellow semi-solid, and is extracted with dichloromethane and then purified on a column of silica, eluting with 2/3 ethyl acetate/heptane. 3.2 g of expected nitro derivative (12) are obtained in the form of a yellow powder.

Step 2: Preparation of 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionic acid ethyl ester (13)

2 g of nitro derivative (12) prepared above and about 50 ml of methanol are introduced into a 200 ml autoclave (hydrogenator) equipped with a mechanical stirrer. The solution obtained is degassed with nitrogen. 0.2 g of palladium-on-charcoal (5% humidity, containing 50% water) is added thereto. The reaction mixture is stirred, while flushing once with hydrogen, and hydrogen is then introduced to a pressure of about 5 bar. After reaction for 6 hours, the reactor is flushed with nitrogen and the reaction mixture is filtered quickly through Celite under a gentle pressure of nitrogen. The filtrate is recovered in a precooled solution of methanol containing 3 equivalents of hydrochloride gas. The filter cake is rinsed several times with methanol under a stream of nitrogen. The solution thus obtained is concentrated and then treated with ether. The product obtained in the form of a pale pink paste is stirred and then rinsed several times with acetonitrile and ether under nitrogen. 2.3 g of expected product (13) are isolated in the form of a slightly pink white powder.

The proton and ^{13}C NMR spectra and microanalyses are in accordance with the expected structure of the product.

Example 6: Synthesis of methyl 6-[(4-amino-3-methylphenyl)amino]-hexanoate dihydrochloride (15)



Step 1: Preparation of methyl 6-[(3-methyl-4-nitrophenyl)amino]-hexanoate (14)

3.1 g (0.02 mol) of 5-fluoro-2-nitrotoluene, 4.7g (0.045 mol) of sodium carbonate, 4.5 g (0.025 mol) of methyl-6-aminohexanoate hydrochloride and 20 ml of N-methyl-pyrrolidinone are introduced into a three-necked flask under nitrogen. The mixture is heated to 90°C. After reaction for 56 hours, the reaction mixture is cooled and 50 ml of distilled water are then added slowly with vigorous stirring. A yellow precipitate appears. This precipitate is filtered off, washed several times with water and then with pentane, and dried under vacuum. 5.3 g of expected nitro derivative are obtained in the form of a yellow powder.

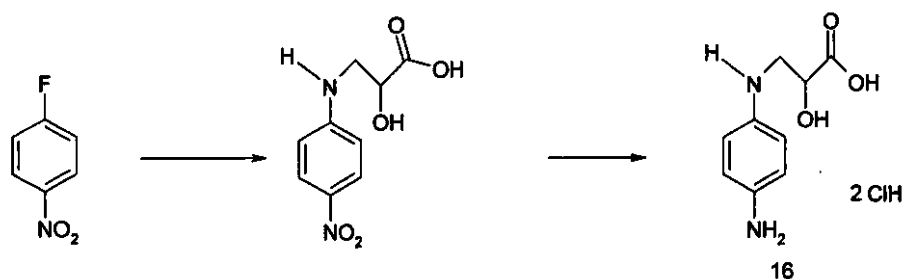
Step 2: Preparation of methyl 6-[(4-amino-3-methylphenyl)amino]-hexanoate dihydrochloride (15)

2.3 g of nitro derivative (14) prepared above and about 100 ml of methanol are introduced into a 200 ml autoclave (hydrogenator) equipped with a magnetic stirrer. The solution obtained is degassed with nitrogen. 0.4 g of palladium-on-charcoal (5% humidity, containing 50% water) is added thereto. The reaction mixture is stirred, while flushing once with hydrogen, and hydrogen is then introduced to a pressure of about 5 bar. After reaction for 4 hours, the reactor is flushed with nitrogen. The reaction mixture is filtered quickly through Celite under a gentle pressure of nitrogen. The filtrate is recovered into a precooled solution of methanol containing about 3 equivalents of hydrogen chloride gas. The filter cake is rinsed several times with methanol under a stream of nitrogen. The solution thus obtained is concentrated and then treated with ether. The product obtained, in the form of a pale pink paste, is

stirred and then rinsed several times with acetonitrile and with ether under nitrogen. 2.1 g of expected product (15) are isolated in the form of a slightly pink white powder.

The proton and ^{13}C NMR spectra and microanalyses are in accordance with the expected structure of the product.

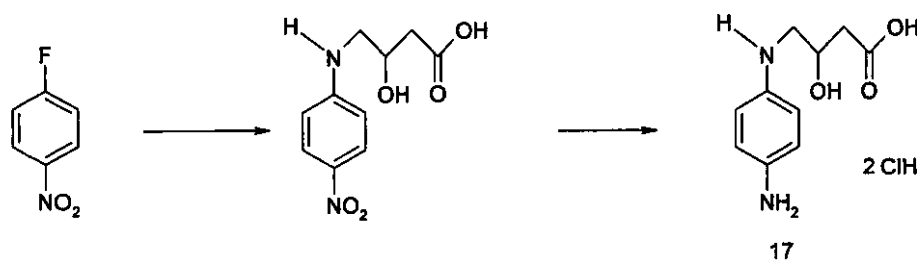
Example 7: Synthesis of 3-[(4-aminophenyl)amino]-2-hydroxypropanoic acid dihydrochloride (16)



Fluoronitrobenzene (0.2 mmol in 400 μL of N-methyl-pyrrolidinone) and DL-isoserine (0.24 mmol in 500 μL of N-methyl-pyrrolidinone) are heated at 80°C for 24 hours in the presence of potassium carbonate (0.2 mmol in 500 μL of water). The reaction medium is then cooled and concentrated under vacuum. The residue is taken up in 2 mL of ethanol and cyclohexene (1 mL) is added, along with a suspension of 50 mg of 5% palladium-on-charcoal in 500 μL of ethanol. This mixture is heated at 80°C for 3 hours. The reaction medium is then filtered and treated with a hydrochloric ethanol solution. The solution is then concentrated to give the expected derivative in dihydrochloride form.

The proton and ^{13}C NMR spectra and microanalyses are in accordance with the expected structure of the product.

Example 8: Synthesis of 4-[(4-aminophenyl)amino]-3-hydroxybutanoic acid hydrochloride (17)

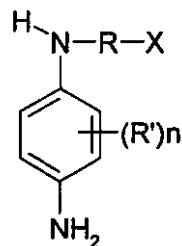


Fluoronitrobenzene (0.2 mmol in 400 μL of N-methyl-pyrrolidinone) and DL-4-amino-3-hydroxybutyric acid (0.24 mmol in 500 μL of N-methyl-pyrrolidinone) are heated at 80°C for 24 hours in the presence of potassium carbonate (0.2 mmol in 500 μL of water). The reaction medium is then cooled and concentrated under vacuum. The residue is taken up in 2 mL of ethanol, and cyclohexene (1 mL) is added, along with a suspension of 50 mg of 5% palladium-on-charcoal in 500 μL of ethanol. This mixture is heated at 80°C for 3 hours. The reaction medium is then filtered and treated with a hydrochloric ethanol solution. The solution is then concentrated to give the expected derivative in dihydrochloride form.

The proton and ^{13}C NMR spectra and microanalyses are in accordance with the expected structure of the product.

CLAIMS

1. Compound, characterized in that it is a secondary para-phenylenediamine of general formula (I):



(I)

in which:

n represents an integer ranging from 0 to 4,

if n ranges from 1 to 4, then R represents a linear or branched $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, $(\text{C}_1\text{-C}_{15})$ alkylcarbonyl, carboxyl, amido, $(\text{C}_1\text{-C}_{15})$ alkoxycarbonyl, mono- or di $(\text{C}_1\text{-C}_{15})$ alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

with the exception of 2-N-(3-methoxy-4-aminophenyl)aminoethanoic acid;

if n is equal to 0, then R represents a linear or branched $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ alkoxy, $(\text{C}_1\text{-C}_{15})$ alkylcarbonyl, $(\text{C}_1\text{-C}_{15})$ alkoxycarbonyl, mono- or di $(\text{C}_1\text{-C}_{15})$ alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

with the exception of 6-N-(4-aminophenyl)aminocaproic acid;

with the exception of 3-N-(4-aminophenyl)aminopropanoic acid;

with the exception of 4-N-(4-aminophenyl)aminobutanoic acid;

X represents a radical $-\text{COOY}$, in which Y is chosen from:

2

- a hydrogen atom,
- a C₁-C₁₅ alkyl radical,
- a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical;

R' represents a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a C₁-C₁₅ hydroxyalkoxy, a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical, or a chlorine atom;
or the addition salts thereof.

2. Compound according to Claim 1, characterized in that, when n is equal to 0, the group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from (C₂-C₈)alkylcarbonyl and (C₂-C₈)alkoxycarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more oxygen atoms.

3. Compound according to either of Claims 1 and 2, characterized in that, when n ranges from 1 to 4, the group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from (C₂-C₈)alkylcarbonyl, carboxyl and (C₂-C₈)alkoxycarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more oxygen atoms.

4. Compound according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the group X of formula (I) represents a radical -COOY in which Y is chosen from a hydrogen atom and a C₁-C₆ alkyl radical.

5. Compound according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the group R' of formula (I) represents a C₁-C₆ alkyl, a C₁-C₆ alkoxy, a C₁-C₆ hydroxyalkoxy, a (C₁-C₆)alkoxy(C₁-C₆)alkyl or a C₁-C₆ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical.

6. Compound according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the compound of formula (I) is chosen from the following compounds:

- tert-Butyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;

3

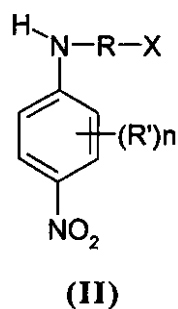
- 3-[4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenylamino]propionic acid;
- Diethyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-aminophenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-aminophenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-aminophenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-aminophenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-aminophenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- 6-(4-Amino-2-methylphenylamino)hexanoic acid;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid;
- Diethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-amino-2-methylphenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- Ethyl 2-(4-aminophenylamino)-3-methylbutyrate;
- 6-(4-Amino-3-methylphenylamino)hexanoic acid;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid;
- Diethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;

4

- Ethyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-amino-3-methylphenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 2-(4-aminophenylamino)propionate.

7. Compound according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the addition salts with an acid of the secondary par-phenylenediamines of general formula (I) are chosen from the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates.

8. Nitro compound, characterized in that it has the structure (II) below:



in which:

n represents an integer ranging from 0 to 4,

if n ranges from 1 to 4, then R represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, carboxyl, amido, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)alkylamino-

5

carbonyl, this alkylene radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

if n is equal to 0, then R represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, C₁-C₁₅ alkoxy, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)-alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

X represents a radical -COOY, in which Y is chosen from:

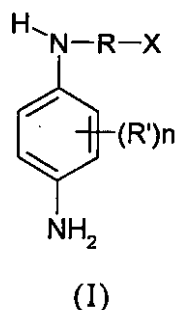
- a hydrogen atom,
- a C₁-C₁₅ alkyl radical,
- a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical;

R' represents a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a C₁-C₁₅ hydroxyalkoxy, a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, or a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical, or a chlorine atom;

with the exclusion of 6-N-(4-nitrophenyl)aminocaproic acid.

9. Process for preparing the compound of formula (I) as defined in Claims 1 to 7, characterized in that a step of reduction of a nitro compound corresponding to the compound of formula (I) is performed.

10. Use of the compound of formula (I) below:



in which:

n represents an integer ranging from 0 to 4,

if n ranges from 1 to 4, then R represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or

6

more groups chosen from hydroxyl, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, carboxyl, amido, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)alkylamino-carbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

if n is equal to 0, then R represents a linear or branched C₂-C₁₀ alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, C₁-C₁₅ alkoxy, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, carboxyl, amido, (C₁-C₁₅)alkoxycarbonyl, mono- or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen; with the exclusion of 6-N-(4-aminophenyl)amino caproic acid;

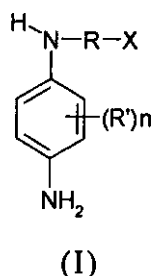
X represents a radical -COOY, in which Y is chosen from:

- a hydrogen atom,
- a C₁-C₁₅ alkyl radical,
- a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical;

R' represents a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a C₁-C₁₅ hydroxyalkoxy, a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, or a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical, or a chlorine atom;

or the addition salts thereof, for the oxidation dyeing of the hair.

11. Cosmetic composition for dyeing keratin fibres, preferably human keratin fibres such as the hair, comprising, in a medium that is suitable for dyeing, at least one compound of general formula (I):



in which:

n represents an integer ranging from 0 to 4,

7

if n ranges from 1 to 4, then R represents a linear or branched C_2 - C_{10} alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, $(C_1$ - $C_{15})$ alkylcarbonyl, carboxyl, amido, $(C_1$ - $C_{15})$ alkoxycarbonyl, mono- or di $(C_1$ - $C_{15})$ alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen;

if n is equal to 0, then R represents a linear or branched C_2 - C_{10} alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from hydroxyl, C_1 - C_{15} alkoxy, $(C_1$ - $C_{15})$ alkylcarbonyl, carboxyl, amido, $(C_1$ - $C_{15})$ alkoxycarbonyl, mono- or di $(C_1$ - $C_{15})$ alkylaminocarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen; with the exclusion of 6-N-(4-aminophenyl)aminocaproic acid;

X represents a radical $-COOY$, in which Y is chosen from:

- a hydrogen atom,
- a C_1 - C_{15} alkyl radical,
- a C_1 - C_{15} monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical;

R' represents a C_1 - C_{15} alkyl, a C_1 - C_{15} alkoxy, a C_1 - C_{15} hydroxyalkoxy, a $(C_1$ - $C_{15})$ alkoxy $(C_1$ - $C_{15})$ alkyl, or a C_1 - C_{15} monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical, or a chlorine atom;

or the addition salts thereof.

12. Composition according to Claim 11, characterized in that, when n is equal to 0, the group R of formula (I) represents a linear or branched C_2 - C_{10} alkylene radical, which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from $(C_2$ - $C_8)$ alkylcarbonyl, carboxyl and $(C_2$ - $C_8)$ alkoxycarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more oxygen atoms.

13. Composition according to either of Claims 11 and 12, characterized in that, when n ranges from 1 to 4, the group R of formula (I) represents a linear or branched C_2 - C_{10} alkylene radical,

8

which is unsubstituted or substituted with one or more groups chosen from (C₂-C₈)alkylcarbonyl, carboxyl and (C₂-C₈)alkoxycarbonyl, this alkylene radical possibly containing one or more oxygen atoms.

14. Composition according to any one of Claims 11 to 13, characterized in that the group X of formula (I) represents a radical -COOY, in which Y is chosen from a hydrogen atom and a C₁-C₆ alkyl radical.

15. Composition according to any one of Claims 11 to 14, characterized in that the group R' of formula (I) represents a C₁-C₆ alkyl, a C₁-C₆ alkoxy, a C₁-C₆ hydroxyalkoxy, a (C₁-C₆)alkoxy-(C₁-C₆)alkyl or a C₁-C₆ monohydroxyalkyl or polyhydroxyalkyl radical.

16. Composition according to any one of Claims 11 to 15, characterized in that the compound of formula (I) is chosen from the following compounds:

- tert-Butyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- 3-[4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenylamino]propionic acid;
- Diethyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-aminophenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-aminophenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-aminophenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-aminophenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-aminophenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-aminophenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-aminophenylamino)propionate;
- 6-(4-Amino-2-methylphenylamino)hexanoic acid;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid;
- Diethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)succinate;

9

- Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-amino-2-methylphenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-amino-2-methylphenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-amino-2-methylphenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propionate;
- Ethyl 2-(4-aminophenylamino)-3-methylbutyrate;
- 6-(4-Amino-3-methylphenylamino)hexanoic acid;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propionic acid;
- Diethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)succinate;
- Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- Ethyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- Methyl 6-(4-amino-3-methylphenylamino)hexanoate;
- Dimethyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Methyl 4-(4-amino-3-methylphenylamino)butyrate;
- di-tert-Butyl 2-(4-amino-3-methylphenylamino)pentanedioate;
- Ethyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- Methyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propionate;
- tert-Butyl 2-(4-aminophenylamino)propionate.

17. Composition according to any one of Claims 11 to 16, characterized in that the concentration of the compound of general formula (I) is between 0.0001% and 20% and preferably between 0.005% and 6% by weight relative to the total weight of the composition.

10

18. Composition according to any one of Claims 11 to 17, characterized in that the medium that is suitable for dyeing consists of water or of a mixture of water and of at least one organic solvent chosen from branched or unbranched C₁-C₄ lower alcohols; polyols and polyol ethers; aromatic alcohols, and mixtures thereof.

19. Composition according to any one of Claims 11 to 18, characterized in that it comprises at least one cosmetic adjuvant chosen from antioxidants, penetrating agents, sequestering agents, fragrances, buffers, dispersants, surfactants, conditioning agents, film-forming agents, polymers, ceramides, preserving agents, nacreous agents or opacifiers, and vitamins or provitamins.

20. Composition according to Claim 19, characterized in that the amount of cosmetic adjuvant is, for each of them, between 0.01% and 20% by weight relative to the total weight of the composition.

21. Composition according to any one of Claims 11 to 20, characterized in that the composition comprises at least one oxidation coupler chosen from meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols, naphthalene-based couplers and heterocyclic couplers, and also the addition salts thereof.

22. Composition according to Claim 21, characterized in that the concentration of the coupler(s) is between 0.0001% and 20% by weight relative to the total weight of the composition.

23. Composition according to any one of Claims 11 to 22, characterized in that the composition comprises at least one additional oxidation base other than that of formula (I) chosen from para-phenylenediamines, bis(phenyl)alkylenediamines, para-aminophenols, ortho-aminophenols and heterocyclic bases, and the addition salts thereof.

11

24. Composition according to Claim 23, characterized in that the concentration of the additional oxidation base(s) is between 0.0001% and 20% by weight relative to the total weight of the composition.

25. Composition according to any one of Claims 11 to 24, characterized in that it contains one or more natural or cationic direct dyes.

26. Process for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as the hair, characterized in that at least one composition according to any one of Claims 11 to 25 is applied to the said fibres, for a time that is sufficient to develop the desired coloration in the presence of an oxidizing agent.

27. Ready-to-use composition, characterized in that it comprises, in a dye composition as defined in any one of Claims 11 to 25, at least one oxidizing agent chosen from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts, peracids and oxidase enzymes, and preferably hydrogen peroxide.

28. Use, for dyeing keratin fibres and in particular human keratin fibres such as the hair, of the composition as defined in any one of Claims 11 to 25.

29. Multi-compartment device, in which the first compartment contains a dye composition for dyeing keratin fibres, as defined in any one of Claims 11 to 25, and a second compartment contains an oxidizing agent.

ABSTRACT

The present patent application relates to novel secondary para-phenylenediamines bearing a carboxyl group, to a process for preparing them, to their use in the oxidation dyeing of the hair, to a composition for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as the hair, containing, in a medium that is suitable for dyeing, at least one secondary para-phenylenediamine, to a process for dyeing keratin fibres, to the use of this composition for dyeing the hair, and also to a dyeing "kit".