

(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2009-196995

(P2009-196995A)

(43) 公開日 平成21年9月3日(2009.9.3)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/22 (2006.01)	A 6 1 K 8/22	
A 6 1 K 8/66 (2006.01)	A 6 1 K 8/66	
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)	A 6 1 Q 5/10	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2009-38334 (P2009-38334)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成21年2月20日 (2009.2.20)		ロレアル
(31) 優先権主張番号	0851167		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(32) 優先日	平成20年2月22日 (2008.2.22)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	ジャン-マルク・アシオン
			フランス・7 5 0 0 3・パリ・リュ・デ・
			トゥルネル・8 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染料組成物における、抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジャーとしてのキレート剤を伴う、特定のカチオン性ポリマーの使用

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、従来技術の欠点を持たない新規な抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジンジャーのシステムを利用可能にすることである。特に本発明の目的は、(酸化媒体中でも)非常に有効であり、化粧品組成物中で容易に使用でき、安定で、毛髪などの被着体に対して優れた親和性を有し、美容効果がある抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジャーを提供することである。

【解決手段】本発明は、1種または複数の酸化染料と、1種または複数の金属イオン封鎖剤とを含む組成物において、フリーラジカルスカベンジャー効果および/または抗酸化効果のために、5meq/グラム以上のカチオン電荷密度を有する1種もしくは複数のカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーを使用することに関する。本発明は、酸化組成物を塗布する間の髪のダメージを減らすことを可能にする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

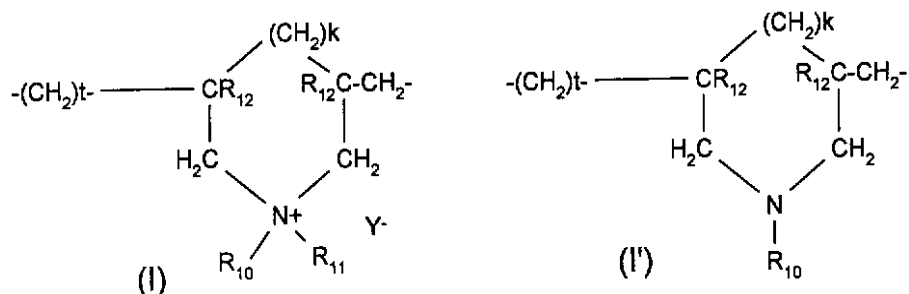
【請求項 1】

1種または複数の酸化染料と、1種または複数の金属イオン封鎖剤とを含む染料組成物における、フリーラジカルスカベンジャー効果および/または抗酸化効果のための、5meq/グラム以上のカチオン電荷密度を有する、1種もしくは複数のカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーの使用。

【請求項 2】

カチオン性ポリマーが、メチルジアリルアミンまたはジアリルジメチルアンモニウムのシクロポリマー、例えば式(I)または(I'):

【化 1】



(式中、kおよびtは0または1に等しく、kとtの和は1に等しく、 R_{12} は水素原子またはメチル基を意味し、 R_{10} および R_{11} は互いに独立して、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、その中のアルキル基が好ましくは1~5個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、低級アミドアルキル基を意味するか、 R_{10} および R_{11} は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、ピペリジニル基またはモルホリニル基などの複素環式基を意味し、 Y^- は、ブロミド、クロライド、アセテート、ボレート、シトレート、タータレート、ビスルフェート、ビスルファイト、スルフェート、またはホスフェートなどのアニオンである)に相当する単位を鎖の主成分として含むホモポリマーまたはコポリマーから選択される、請求項1に記載の使用。

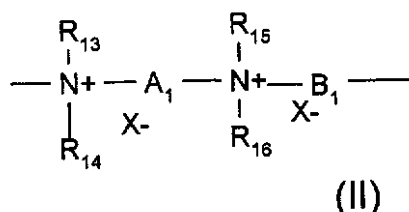
【請求項 3】

カチオン性ポリマーが、塩化ジアリルジメチルアンモニウムのホモポリマーと、アクリルアミドおよび塩化ジアリルジメチルアンモニウムのコポリマーとから選択される、請求項2に記載の使用。

【請求項 4】

カチオン性ポリマーが、式(II):

【化 2】



(式(II)中、

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は、同一または異なり、1~6個の炭素原子を含有する脂肪族基、脂環式基もしくはアリール脂肪族基、またはより低級のヒドロキシアルキル脂肪族基を表すか、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は、それらが結合する窒素原子と一緒にあってまたは別々に、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有してもよい複素環を構成するか、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は、ニトリル基、エステル基、アシル基、アミド基、または $-CO-O-R_{17}-D$ 基もしくは $-CO-NH-R_{17}-D$ 基(式中、 R_{17} はアルキレン基であり、Dは第四級アンモニウム基である)で置換されている線状または分枝の $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表し、

A₁およびB₁は、線状または分枝の飽和または不飽和であってよく、主鎖を含有しているか、主鎖に結合しているかまたは組み込まれていてもよい、2～20個の炭素原子を含有するポリメチレン基、1種もしくは複数の芳香環、または1種もしくは複数の酸素原子もしくは硫黄原子、またはスルホキシド基、スルホン基、ジスルフィド基、アミノ基、アルキルアミノ基、ヒドロキシ基、第四級アンモニウム基、ウレイド基、アミド基もしくはエステル基を表し、

X⁻は、無機または有機酸から誘導されるアニオンを意味し、

A₁、R₁₃およびR₁₅は、それらが結合する2個の窒素原子と共にピペラジン環を形成してもよく、加えて、A₁が線状または分枝の飽和または不飽和のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基を意味する場合は、B₁は(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n-基

10

(式中、Dは、

a) 式:-O-Z-O-(式中、Zは線状または分枝の炭化水素系基または以下の式

-(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂-

-[CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)-

(式中、xおよびyは、定義された独特の重合度を表す1～4の整数、または平均重合度を表す1～4のいずれかの数を意味する)の1つに相当する基を意味する)のグリコール残基、

b) ピペラジン誘導体などのビス-第二級ジアミン残基、

c) 式:-NH-Y-NH-(式中、Yは、線状または分枝の炭化水素系基、あるいは二価の基:

-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-を意味する)のビス-第一級ジアミン残基、ならびに

d) 式:-NH-CO-NH-のウレイレン基

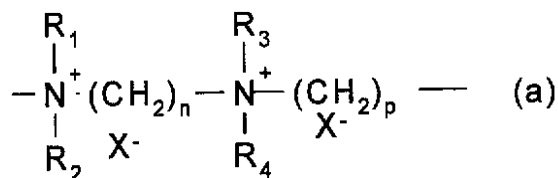
20

を意味する)も意味してよい)に相当する繰り返し単位を含有する第四級ジアンモニウムポリマーから選択される、請求項1に記載の使用。

【請求項5】

カチオン性ポリマーが、式:

【化3】



30

(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、同一または異なり、約1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはヒドロキシアルキル基を意味し、nおよびpは約2～6まで変化する整数であり、X⁻は無機または有機酸から誘導されるアニオンである)に相当する繰り返し単位で構成されるポリマーから選択される、請求項4に記載の使用。

【請求項6】

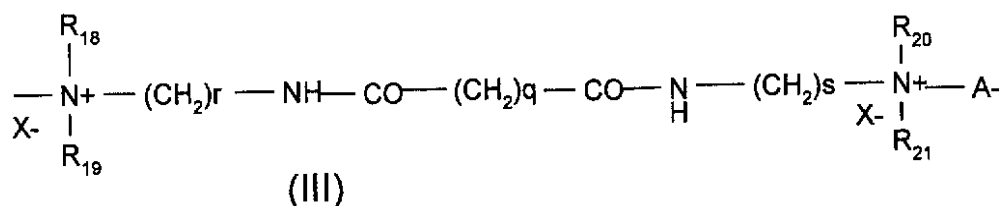
R₁、R₂、R₃およびR₄がメチル基を表し、n=3、p=6およびX=Clである、請求項5に記載の使用。

【請求項7】

カチオン性ポリマーが、式(III):

40

【化4】



(式中、

R₁₈、R₁₉、R₂₀およびR₂₁は、同一または異なり、水素原子またはメチル基、エチル基、ブ

50

ロピル基、 β -ヒドロキシエチル基、 β -ヒドロキシプロピル基もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 基(式中、 p は、0または1~6の間の整数に等しい、但し、この場合、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} は同時に水素原子を表さないものとする)を表し、
 r および s は、同一または異なり、1~6の間の整数であり、
 q は、0または1~34の間の整数に等しく、
 X はハロゲン原子を意味し、

A は、ジハロゲン化物の基を意味するか、または好ましくは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を表す)の単位で構成されるポリ(第四級アンモニウム)ポリマーから選択される、請求項1に記載の使用。

【請求項 8】

10

両性ポリマーが、ジアリルジアルキルアンモニウムおよび少なくとも1種のアニオン性モノマーから誘導されるポリマーから選択される、請求項1に記載の使用。

【請求項 9】

カチオン性もしくは両性ポリマー、または5meq/グラム以上のカチオン電荷密度を有するポリマーが、染料組成物中に、前記組成物の重量に対して0.00001%~10重量%の範囲の量で存在する、請求項1から8のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 10】

金属イオン封鎖剤が、
 -トリカルボン酸もしくはテトラカルボン酸またはその塩、
 -ホスホン酸誘導体およびその塩、
 -デンドリマー、
 -タンパク質、
 -モノカルボン酸もしくはジカルボン酸またはその塩、
 -デスフェリオキサミンメシレート、
 -ならびにこれらの金属イオン封鎖剤の混合物
 から選択される、請求項1から9のいずれか一項に記載の使用。

20

【請求項 11】

金属イオン封鎖剤(複数可)が、その構造内に少なくとも1個の窒素原子を有していてもよいトリカルボン酸またはテトラカルボン酸から選択されることを特徴とする、請求項10に記載の使用。

30

【請求項 12】

組成物が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属ブロメート、過酸基塩、過酸およびオキシダーゼ酵素から選択されることが好ましい1種または複数の酸化剤を含むことを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 13】

組成物が、7~14の間、好ましくは8~12の間のpHを有する、請求項1から12のいずれか一項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、酸化染毛剤組成物における、抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジャーとしての特定のカチオン性ポリマーの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

抗酸化剤および/またはフリーラジカルスカベンジャーを化粧品組成物に使用することにより、組成物それ自体の劣化またはこれらが塗布される被着体の劣化に対して有効なことが知られている。特に、毛髪用組成物を塗布している間のヘアダメージを少なくするために抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジャーを使用することが知られている。

【0003】

例えば、国際特許出願(WO)第2004/087086号は、拡散定数が $10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ 以下のフリーラジ

50

カルスカベンジャー化合物を含む組成物を記載している。この定義に相当する多数のフリーラジカルスカベンジャー化合物が引用されている。

【0004】

今日まで使用されてきた抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジャーの化合物は、化粧品組成物中または塗布される被着体上で、時にはあまり安定ではない製品である。さらにこれらの製品は通常、その被着体、特に毛髪のなどのケラチン物質に対してわずかな親和性しか持たない。よってこれらは容易に排除され、被着体の劣化を制限するその能力が低下する。したがって化粧品への影響は通常、よくも悪くもない程度だが、時には好ましくない場合もある。

【0005】

10

最後にその有効性は、特に酸化組成物に限られることが多い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際特許出願(WO)第2004/087086号

【特許文献2】仏国特許第2080759号

【特許文献3】仏国特許第2190406号

【特許文献4】仏国特許第2320330号

【特許文献5】仏国特許第2270846号

【特許文献6】仏国特許第2316271号

20

【特許文献7】仏国特許第2336434号

【特許文献8】仏国特許第2413907号

【特許文献9】米国特許第2273780号

【特許文献10】米国特許第2375853号

【特許文献11】米国特許第2388614号

【特許文献12】米国特許第2454547号

【特許文献13】米国特許第3206462号

【特許文献14】米国特許第2261002号

【特許文献15】米国特許第2271378号

【特許文献16】米国特許第3874870号

30

【特許文献17】米国特許第4001432号

【特許文献18】米国特許第3929990号

【特許文献19】米国特許第3966904号

【特許文献20】米国特許第4005193号

【特許文献21】米国特許第4025617号

【特許文献22】米国特許第4025627号

【特許文献23】米国特許第4025653号

【特許文献24】米国特許第4026945号

【特許文献25】米国特許第4027020号

【特許文献26】欧州特許出願第A122324号

40

【特許文献27】欧州特許出願(EP)第A269243号

【特許文献28】英国特許(GB)第1026978号

【特許文献29】英国特許(GB)第1153196号

【特許文献30】独国特許(DE)第2359399号

【特許文献31】日本国特許(JP)第88-169571

【特許文献32】日本国特許(JP)第91-10659号

【特許文献33】国際特許出願(WO)第96/15765号

【特許文献34】仏国特許出願(FR)第A2750048号

【特許文献35】独国特許(DE)第3843892号

【特許文献36】独国特許(DE)第4133957号

50

【特許文献 37】国際特許出願(WO)第94/08969号

【特許文献 38】国際特許出願(WO)第94/08970号

【特許文献 39】仏国特許出願(FR)第A2733749号

【特許文献 40】独国特許出願(DE)第19543988号

【特許文献 41】仏国特許出願(FR)第2886136号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】百科事典「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」John Wiley and Sons、Vol.5、708～739頁

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、従来技術の欠点を持たない新規な抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジンジャーのシステムを利用可能にすることである。特に本発明の目的は、(酸化媒体中でも)非常に有効であり、化粧品組成物中で容易に使用でき、安定で、毛髪などの被着体に対して優れた親和性を有し、美容効果がある抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジンジャーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

したがって本発明の一つの主題は、1種または複数の酸化染料と1種または複数の金属イオン封鎖剤とを含む染料組成物において、フリーラジカルスカベンジンジャー効果および/または抗酸化効果のために、5meq/グラム以上のカチオン電荷密度を有する、1種もしくは複数のカチオン性ポリマーおよび/または両性ポリマーを使用することである。

20

【発明を実施するための形態】

【0010】

このような組成物の使用によって、ヒドロキシラジカル $\text{OH}^\bullet$ の破壊的作用と有効に戦うことが可能となる。このようなラジカルは、ケラチン線維の劣化の原因となることが多いので、ヒドロキシラジカルに対するこの作用は、毛髪の酸化染色に使用される酸化媒体中で有利である。この染料組成物を過酸化水素などの酸化剤と混合する場合には、このような組成物を使用することによって、フリーラジカルスカベンジンジャー効果および/または抗酸化効果を特に改善することができる。

30

【0011】

以前示した通り、本発明に使用することができるポリマーは、5meq/グラム以上のカチオン電荷密度を有する。この電荷密度は、ケルダール法で実験的に測定するか、またはポリマー構造から計算により求めることができる。

【0012】

このようなポリマーは、カチオン性または両性であってよい。

【0013】

カチオン性ポリマー:

より一般的で、しかも本発明の意味の範囲内において、「カチオン性ポリマー」という表現は、カチオン性基および/またはイオン化してカチオン性基となることができる基を含有する任意のポリマーを意味する。

40

【0014】

好ましいカチオン性ポリマーは、ポリマー主鎖の一部であっても、またはそれに直接結合している側方置換基により保持されていてもよい、第一級、第二級、第三級および/または第四級アミン基を含む単位を含有するものから選択される。

【0015】

使用するカチオン性ポリマーの数平均分子量は、一般的に約500～ 5×10^6 の間、好ましくは約 $10^3 \sim 3 \times 10^6$ の間である。

【0016】

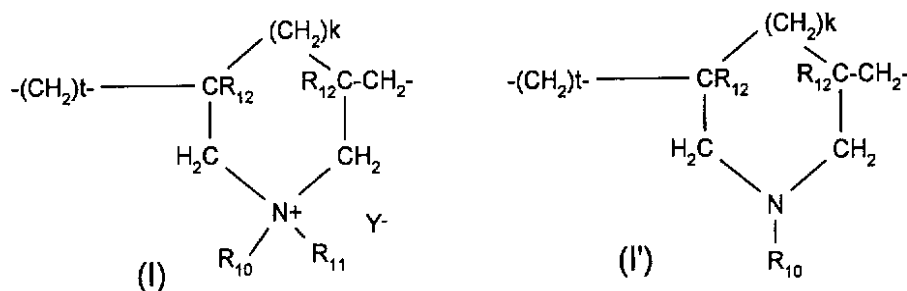
50

本発明のカチオン性ポリマーは、以下から選択するのが好ましい：

(1)メチルジアリルアミンまたはジアリルジメチルアンモニウムのシクロポリマー、例えば、鎖の主成分として式(I)または(I')

【0017】

【化1】



10

【0018】

(式中、kおよびtは、0または1に等しく、kとtの和は1に等しく、R₁₂は水素原子またはメチル基を意味し、R₁₀およびR₁₁は、互いに独立して、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、その中のアルキル基が好ましくは1~5個の炭素原子を有するヒドロシアルキル基、より低級のアミドアルキル基を意味するか、R₁₀およびR₁₁は、それらが結合する窒素原子と一緒に、ピペリジニル基またはモルホリニル基などの複素環式基を意味し、Y⁻は、ブロミド、クロライド、アセテート、ボレート、シトレート、タータレート、ビスルフェート、ビスルファイト、スルフェート、またはホスフェートなどのアニオンである)に相当する単位を含むホモポリマーまたはコポリマー。これらのポリマーは、特に仏国特許第2080759号およびその追加特許である仏国特許第2190406号に記載されている。

20

【0019】

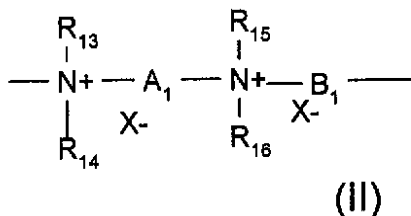
上に定義されたポリマーの中でも、Nalcoによって提案されているMERQUAT100などの塩化ジアリルジメチルアンモニウムのホモポリマー、Nalcoによって提案されているMERQUAT 550などのアクリルアミドと塩化ジアリルジメチルアンモニウムのコポリマーが特に挙げられる。

【0020】

(2)式(II)：

【0021】

【化2】



30

【0022】

(式(II)中、：

R₁₃、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は、同一または異なり、1~6個の炭素原子を含有する脂肪族基、環式脂肪族基もしくはアリール脂肪族基またはより低級のヒドロシアルキル脂肪族基を表すか、R₁₃、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は、それらが結合している窒素原子と一緒にまたは別々に、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有していてもよい複素環を構成するか、R₁₃、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は、ニトリル基、エステル基、アシル基、アミド基、または-CO-O-R₁₇-D基もしくは-CO-NH-R₁₇-D基(式中、R₁₇はアルキレン基であり、Dは第四級アンモニウム基である)で置換されている線状または分枝のC₁~C₆のアルキル基を表し、

A₁およびB₁は、線状または分枝の飽和または不飽和であってよく、主鎖を含有しているか

40

50

、主鎖に結合しているか、組み込まれていてもよい、2～20個の炭素原子を含有するポリメチレン基、1種もしくは複数の芳香環、または1種もしくは複数の酸素原子もしくは硫黄原子、またはスルホキシド基、スルホン基、ジスルフィド基、アミノ基、アルキルアミノ基、ヒドロキシル基、第四級アンモニウム基、ウレイド基、アミド基もしくはエステル基を表し、

X⁻は、無機または有機酸から誘導されるアニオンを意味し、

A₁、R₁₃およびR₁₅は、それらが結合している2個の窒素原子と共にピペラジン環を形成してもよく、加えて、A₁が線状または分枝の飽和または不飽和のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基を意味する場合は、B₁は、(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n-基

(式中、Dは、

a) 式:-O-Z-O-(式中、Zは、線状または分枝の炭化水素系基または以下の式:

-(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂-

-[CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)-

(式中、xおよびyは、定義された独自の重合度を表す1～4の整数、または平均重合度を表す1～4のいずれかの数を意味し)の1つに相当する基を意味する)のグリコール残基、

b) ピペラジン誘導体などのビス-第二級ジアミン残基、

c) 式:-NH-Y-NH-(式中、Yは、線状または分枝の炭化水素系基、あるいは二価の基:

-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-を意味する)のビス-第一級ジアミン残基、ならびに

d) 式:-NH-CO-NH-のウレイレン基

を意味する)も意味してよい)に相当する繰り返し単位を含有する第四級ジアンモニウムポリマー。

【0023】

X⁻は、クロライドまたはブロミドなどのアニオンが好ましい。

【0024】

これらのポリマーは、概して1000～100000の数平均分子量を有する。

【0025】

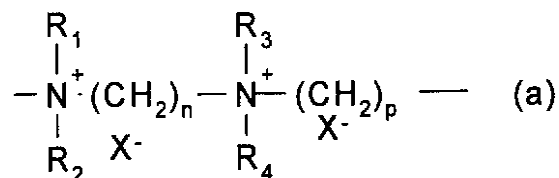
この種類のポリマーは、仏国特許第2320330号、仏国特許第2270846号、仏国特許第2316271号、仏国特許第2336434号および仏国特許第2413907号、ならびに米国特許第2273780号、米国特許第2375853号、米国特許第2388614号、米国特許第2454547号、米国特許第3206462号、米国特許第2261002号、米国特許第2271378号、米国特許第3874870号、米国特許第4001432号、米国特許第3929990号、米国特許第3966904号、米国特許第4005193号、米国特許第4025617号、米国特許第4025627号、米国特許第4025653号、米国特許第4026945号および米国特許第4027020号に特に記載されている。

【0026】

式:

【0027】

【化3】



【0028】

(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、同一または異なり、約1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはヒドロキシアルキル基を意味し、nおよびpは約2～6まで変化する整数であり、X⁻は無機または有機酸から誘導されるアニオンである)に相当する繰り返し単位で構成されるポリマーを特に使用してもよい。

【0029】

特に好ましい、式(a)の一化合物は、R₁、R₂、R₃およびR₄がメチル基を表し、n=3、p=6

10

20

30

40

50

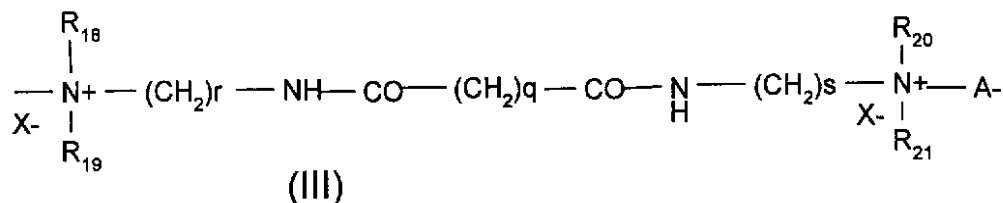
およびX=Clであるもの、すなわちヘキサジメトリンクロライドであり、これはINCI(CTFA)命名法による「ヘキサジメトリンクロライド」として知られており、ChimexからMEXOMER POという名称で提案されている。

【0030】

(3)式(III):

【0031】

【化4】



10

【0032】

(式中、

R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} は、同一または異なり、水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、 β -ヒドロキシエチル基、 β -ヒドロキシプロピル基もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 基(式中、 p は、0または1~6の間の整数に等しい、但し、この場合、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} は、同時に水素原子を表さないものとする)を表し、

20

r および s は、同一または異なり、1~6の間の整数であり、

q は、0または1~34の間の整数に等しく、

Xは、ハロゲン原子を意味し、

Aは、ジハロゲン化物の基を意味するか、または好ましくは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を表す)の単位で構成されるポリ(第四級アンモニウム)ポリマー。

【0033】

そのような化合物は、欧州特許出願第A122324号に特に記載されている。

【0034】

そのような化合物の例として挙げられるのは、Miranolから販売されているMIRAPOL A15、MIRAPOL(登録商標)AD1、MIRAPOL(登録商標)AZ1およびMIRAPOL(登録商標)175などの製品

30

である。

【0035】

(4)本発明の範囲内で使用することができる他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミンである。

【0036】

両性ポリマー

本発明に従い使用することができる両性ポリマーは、ポリマー鎖中にランダムに分布するAおよびBの単位を含むポリマーから選択してもよく、この場合Aは少なくとも1個の塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導される単位を意味し、Bは、1種または複数のカルボキシ基またはスルホン酸基を含む酸性モノマーから誘導される単位を意味するか、AおよびBは、双性イオンのカルボキシベタインモノマーまたはスルホベタインモノマーから誘導される基を意味してもよく、

40

AおよびBは、第一級、第二級、第三級または第四級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を意味することもでき、この場合少なくとも1つのアミン基が、炭化水素系基を介して結合しているカルボキシ基またはスルホン酸基を保持するか、AおよびBは、 α 、 β -ジカルボキシルエチレン単位を有するポリマーの鎖の一部であり、このポリマー鎖からのカルボキシ基の1つが、1種もしくは複数の第一級または第二級アミン基を含むポリアミンと反応させられる。

【0037】

上に示した定義に相当する、さらに特に好ましい両性ポリマーは、以下から選択される

50

:

(5)ジアリルジアルキルアンモニウムおよび少なくとも1種のアニオンモノマーから誘導されるポリマー、例えば第四級ジアリルジアルキルアンモニウムモノマーから誘導される単位をおよそ60～99重量%含むポリマーであり、このポリマー中のアルキル基が、1～18個の炭素原子を有するアルキル基から独立して選択され、アニオンが、 10^{-13} を超える電離定数を有する酸から誘導され、アニオンモノマーのこのポリマーの1～40重量%がアクリル酸またはメタクリル酸から選択され、ゲル浸透クロマトグラフィーで求められたこのポリマーの分子量がおよそ50000～10000000の間である。このようなポリマーは、欧州特許出願(EP)第A269243号に記載されている。

【0038】

10

中でも好ましいポリマーは、1～4個の炭素原子を有する基から選択されるアルキル基、より具体的にはメチル基またはエチル基を含むポリマーである。

【0039】

これらのポリマーの中でも、塩化ジメチルジアリルアンモニウムまたは塩化ジエチルジアリルアンモニウムとアクリル酸のコポリマーが特に好ましい。このようなポリマーは、例えば、MerckよりMERQUAT280およびMERQUAT295の名称で販売されている。

【0040】

MerckよりMERQUAT PLUS3330という名称で販売されている、塩化ジメチルジアリルアンモニウム/アクリル酸/アクリルアミドのターポリマーを使用することもできる。

【0041】

20

本発明によれば、両性ポリマーは、ラテックスまたは擬似ラテックスの形態、すなわち例えば、不溶性ポリマー粒子の水性分散液の形態で使用することもできる。

【0042】

本発明によれば、より具体的には、MEXOMER P0、MERQUAT100、MERQUAT280またはMIRAPOL A15を使用し得る。

【0043】

カチオン性もしくは両性ポリマー、または5meq/グラム以上のカチオン電荷密度を有するポリマーは一般的に、組成物の重量に対して0.00001%～10重量%の範囲の量で染料組成物中に存在する。

【0044】

30

酸化染料

酸化染料組成物は、1種または複数の酸化染料を含む。一般的にこのような組成物は、1種または複数の酸化塩基、および任意選択で1種または複数のカプラーを含有する。

【0045】

従来から使用されている酸化塩基として挙げられるのは、オルト-およびパラ-フェニレンジアミン、二重塩基、オルト-およびパラ-アミノフェノール、以下の複素環塩基、さらにこれらの酸付加塩である。

【0046】

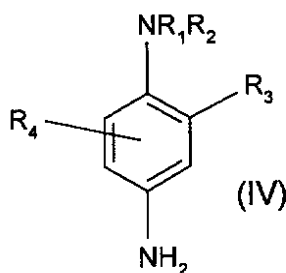
特に、以下のものが挙げられる。

(A)以下の式(IV):

40

【0047】

【化5】



50

【0048】

(式中、

R₁は、水素原子、C₁~C₄アルキル基、C₁~C₄モノヒドロキシアルキル基、C₂~C₄ポリヒドロキシアルキル基、(C₁~C₄)アルコキシ(C₁~C₄)アルキル基または窒素性のフェニル基または4'-アミノフェニル基で置換されているC₁~C₄アルキル基を表し、

R₂は、水素原子、C₁~C₄アルキル基、C₁~C₄モノヒドロキシアルキル基またはC₂~C₄ポリヒドロキシアルキル基、(C₁~C₄)アルコキシ(C₁~C₄)アルキル基、または窒素性の基で置換されているC₁~C₄アルキル基を表し、

R₁およびR₂は、それらを保持する窒素原子と共に、1種もしくは複数のアルキル基、ヒドロキシル基またはウレイド基で置換していてもよい、5または6員環の窒素性の複素環を形成してもよく、

R₃は、水素原子、塩素原子などのハロゲン原子、C₁~C₄アルキル基、スルホ基、カルボキシ基、C₁~C₄モノヒドロキシアルキル基、C₁~C₄ヒドロキシアルコキシ基、アセチルアミノ(C₁~C₄)アルコキシ基、メシルアミノ(C₁~C₄)アルコキシ基またはカルバモイルアミノ(C₁~C₄)アルコキシ基を表し、

R₄は、水素原子もしくはハロゲン原子またはC₁~C₄アルキル基を表す)のパラ-フェニレンジアミンおよびこれらの酸付加塩。

【0049】

上の式(IV)の窒素性の基の中でも、特にアミノ基、モノ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、ジ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、トリ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、モノヒドロキシ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、イミダゾリニウム基およびアンモニウム基が挙げられる。

【0050】

上の式(IV)のパラ-フェニレンジアミンの中でも、より具体的には、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トリレンジアミン、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-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-アミノ-2-クロロアニリン、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,N-(エチル-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および2-メチル-1-N-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、およびこれらの酸付加塩が挙げられる。

【0051】

上の式(IV)のパラ-フェニレンジアミンの中では、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トリレンジアミン、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および2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、およびこれらの酸付加塩が特に最も好ましい。

【0052】

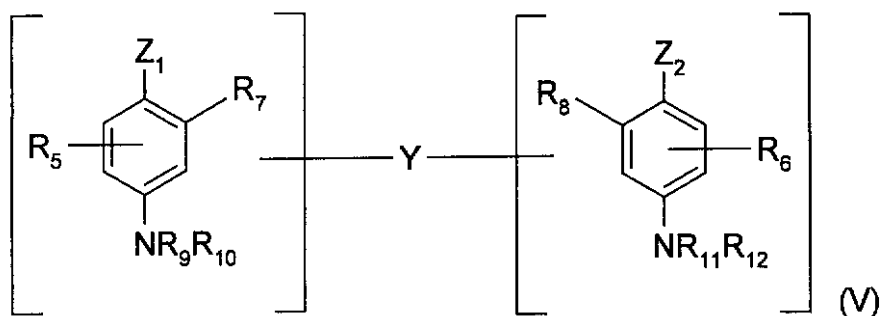
(B)本発明によれば、二重塩基という用語は、アミノ基および/またはヒドロキシル基を保持する少なくとも2つの芳香族核を含有する化合物を指すと理解されている。

【0053】

本発明によるすぐ使用できる染料組成物中の酸化塩基として使用することができる二重塩基の中でも、以下の式(V)

【0054】

【化6】



10

【0055】

(式中、

-Z₁およびZ₂は、同一または異なっていてもよくC₁~C₄アルキル基またはリンカーアームYで置換されていてもよいヒドロキシルまたは-NH₂基を表し、

-リンカーアームYは、1~14個の炭素原子を含有する線状または分枝のアルキレン鎖を表し、1種もしくは複数の窒素性の基および/または1種もしくは複数のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄または窒素原子などで中断または終結していてもよく、1種もしくは複数のヒドロキシル基またはC₁~C₆アルコキシ基で置換されていてもよく、

-R₅およびR₆は、水素原子もしくはハロゲン原子、C₁~C₄アルキル基、C₁~C₄モノヒドロキシアルキル基、C₂~C₄ポリヒドロキシアルキル基、C₁~C₄アミノアルキル基またはリンカーアームYを表し、

-R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁およびR₁₂は、同一または異なっていてもよく、水素原子、リンカーアームYまたはC₁~C₄アルキル基を表す)

に相当する化合物およびこれらの酸付加塩が特に挙げられ、式(V)の化合物は、1分子につき1個のリンカーアームYしか含有しないことが理解されている。

30

【0056】

上の式(V)の窒素性基の中でも、アミノ基、モノ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、ジ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、トリ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、モノヒドロキシ(C₁~C₄)アルキルアミノ基、イミダゾリニウム基およびアンモニウム基が特に挙げられる。

【0057】

上の式(V)の二重塩基の中でも、より具体的には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)エチレンジアミンおよび1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、およびこれらの酸付加塩が挙げられる。

40

【0058】

式(V)の二重塩基の中でも、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および1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,5-ジオキサオクタン、またはこれらの酸付加塩の1つが特に好ましい。

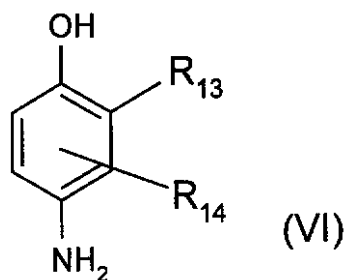
【0059】

-(C)以下の式(VI):

【0060】

50

【化 7】



【0061】

(式中、

R_{13} は、水素原子、フッ素などのハロゲン原子、または $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ モノヒドロキシアルキル基、($C_1 \sim C_4$)アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基もしくはヒドロキシ($C_1 \sim C_4$)アルキルアミノ($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表し、

R_{14} は、水素原子、フッ素などのハロゲン原子、または $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ シアノアルキル基もしくは($C_1 \sim C_4$)アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル基を表す)に相当するパラ-アミノフェノール、およびこれらの酸付加塩。

【0062】

上の式(VI)のパラ-アミノフェノールの中でも、より具体的には、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-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および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、およびこれらの酸付加塩が挙げられる。

【0063】

(D)本発明の範囲内で酸化塩基として使用することができるオルト-アミノフェノールは、2-アミノフェノール、2-アミノ-1-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン、2-アミノ-1-ヒドロキシ-6-メチルベンゼンおよび5-アセトアミド-2-アミノフェノール、ならびにこれらの酸付加塩から特に選択される。

【0064】

(E)本発明による染料組成物における酸化塩基として使用することができる複素環塩基の中でも、より具体的には、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体およびピラゾール誘導体、ならびにこれらの酸付加塩が挙げられる。

【0065】

ピリジン誘導体の中でも、より具体的には、例えば、英国特許(GB)第1026978号および英国特許(GB)第1153196号などに記載の化合物、例えば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、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(β -メトキシエチル)アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジンおよび3,4-ジアミノピリジン、ならびにこれらの酸付加塩が挙げられる。

【0066】

ピリミジン誘導体の中でも、より具体的には、例えば、独国特許(DE)第2359399号または日本国特許(JP)第88-169571および日本国特許(JP)第91-10659号または国際特許出願(WO)第96/15765号に記載の化合物、例えば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および2,5,6-トリアミノピリミジン、ならびにピラゾロピリミジン誘導体、例えば仏国特許出願(FR)第A2750048号に記載のものなど、中でもピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；2,5-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン；ピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,5-ジアミン；2,7-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,5-ジアミン；3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-オール；3-アミノピラゾ

10

20

30

40

50

ロ[1,5-a]-ピリミジン-5-オール; 2-(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イルアミノ)エタノール; 2-(7-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3-イルアミノ)エタノール; 2-[(3-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-7-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール; 2-[(7-アミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-エタノール; 5,6-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン; 2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-a]ピリミジン-3,7-ジアミン; 2,5,N7,N7-テトラメチルピラゾロ[1,5-a]-ピリミジン-3,7-ジアミンおよび3-アミノ-5-メチル-7-イミダゾリルプロピルアミノピラゾロ[1,5-a]ピリミジン、およびこれらの付加塩、さらに互変異性平衡が存在する場合はその互変異性の形態、ならびにこれらの酸付加塩などが挙げられる。

【0067】

ピラゾール誘導体の中でも、より具体的には、独国特許(DE)第3843892号、独国特許(DE)第4133957号ならびに国際特許出願(WO)第94/08969号、国際特許出願(WO)第94/08970号、仏国特許出願(FR)第A2733749号および独国特許出願(DE)第19543988号に記載の化合物、例えば4,5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、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-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-tert-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-(β-ヒドロキシエチル)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および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、など、ならびにこれらの酸付加塩が挙げられる。

【0068】

ピラゾール誘導体としてはまた、ジアミノ-N,N-ジヒドロピラゾピラズロン、および特に仏国特許出願(FR)第2886136号に記載のもの、例えば以下の化合物およびこれらの付加塩などが挙げられる。

【0069】

これらの化合物の中でも、好ましい化合物は、

- 2,3-ジアミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オン;
- 2-アミノ-3-エチルアミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オン;
- 2-アミノ-3-イソプロピルアミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オン;
- 2-アミノ-3-(ピロリジン-1-イル)-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オン;
- 4,5-ジアミノ-1,2-ジメチル-1,2-ジヒドロピラゾール-3-オン;
- 4,5-ジアミノ-1,2-ジエチル-1,2-ジヒドロピラゾール-3-オン;
- 4,5-ジアミノ-1,2-ジ(2-ヒドロキシエチル)-1,2-ジヒドロ-ピラゾール-3-オン;
- 2-アミノ-3-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オン;
- 2-アミノ-3-ジメチルアミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オン;
- 2,3-ジアミノ-5,6,7,8-テトラヒドロ-1H,6H-ピリダジノ[1,2-a]ピラゾール-1-オン;
- 4-アミノ-1,2-ジエチル-5-(ピロリジン-1-イル)-1,2-ジヒドロピラゾール-3-オン;
- 4-アミノ-5-(3-ジメチルアミノ-ピロリジン-1-イル)-1,2-ジエチル-1,2-ジヒドロ-ピラゾール-3-オン;
- 2,3-ジアミノ-6-ヒドロキシ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オンで

10

20

30

40

50

ある。

【0070】

複素環塩基としては、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)ピラゾール、2,3-ジアミノ-6,7-ジヒドロ-1H,5H-ピラゾロ[1,2-a]ピラゾール-1-オン、およびその付加塩を使用するのが好ましいであろう。

【0071】

使用し得るカプラー(複数可)は、酸化染料組成物に從來から使用されてきたもの、すなわち例えばメタ-アミノフェノール、メタ-フェニレンジアミン、メタ-ジフェノール、ナフトールおよび複素環のカプラー、例えば、インドール誘導体、インドリン誘導体、セサモールおよびその誘導体、ピリジン誘導体、ピラゾロトリアゾール誘導体、ピラズロン、

10

【0072】

このようなカプラーは、より具体的には、2,4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、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、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、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-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、セサモール、1-アミノ-2-メトキシ-4,5-メチレンジオキシベンゼン、 α -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、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、3,6-ジメチルピラゾロ[3,2-c]-1,2,4-トリアゾールおよび2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールから、およびこれらの酸付加塩から選択される。

20

【0073】

酸化塩基(複数可)およびカプラー(複数可)は、一般的に組成物の総重量に対して0.0005%~12重量%の範囲の量、好ましくは0.01%~8重量%の範囲の量でそれぞれ存在する。

【0074】

一般的に、酸化塩基とカプラーの酸付加塩は、塩化水素塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、酒石酸塩、乳酸塩および酢酸塩から特に選択される。

30

【0075】

このような組成物はまた、1種または複数の直接染料を含有してもよく、特に、中性、酸性またはカチオン性のニトロベンゼン染料、中性、酸性またはカチオン性のアゾ直接染料、中性、酸性またはカチオン性のキノン、特にアントラキノ直接染料、アジン直接染料、トリアリールメタン直接染料、インドアミン直接染料ならびに天然の直接染料から選択してもよい。

【0076】

直接染料(複数可)は、染料組成物の総重量の約0.001~20重量%、より好ましくは約0.005~10重量%を占めることがやはり好ましい。

【0077】

金属イオン封鎖剤

「金属イオン封鎖剤」という表現は本発明において、遷移金属と組み合わせることが可能な化合物を意味すると理解されている。

40

【0078】

本発明の意味の範囲内で、「遷移金属」という表現は、不完全なd副殻を有する、より具体的には酸化状態IIにある金属、例えばコバルト(Co^{2+})、鉄(Fe^{2+})、マンガン(Mn^{2+})、亜鉛(Zn^{2+})および銅(Cu^{2+})を意味すると理解されている。

【0079】

一般的に、金属イオン封鎖剤またはキレート剤は、百科事典「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」John Wiley and Sons、Vol.5、708~739頁に記載されてい

50

る。

【0080】

本発明の組成物中で使用することができる金属イオン封鎖剤は、特に

- トリカルボン酸もしくはテトラカルボン酸またはその塩、例えば、メチルグリシン二酢酸、N-ラウロイルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、イミノニコハク酸、N,N-ジカルボキシメチル-L-グルタミン酸、エチレンジアミン-N,N'-ニコハク酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、クエン酸など、
- ホスホン酸誘導体、例えばヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン)酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン)酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、アミノ-トリ(メチレンホスホン)酸、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン)酸、およびその塩、特にそのナトリウム塩、例えばエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン)酸の五ナトリウム塩など、
- キレート化活性を有するデンドリマー、
- スベルミン、スベルミジン、トランスフェリン、フェリチンなどのタンパク質、
- フィチン酸、リンゴ酸、ニトリロ酢酸、フマル酸、酒石酸、コハク酸、シュウ酸、粘液酸などの、モノカルボン酸もしくはジカルボン酸またはその塩、
- デスフェリオキサミンメシレート、

ならびにこれらの金属イオン封鎖剤の混合物が挙げられる。

10

【0081】

カルボン酸、特にトリカルボン酸またはテトラカルボン酸が好ましい。これらの酸は、その構造内に少なくとも1つの窒素原子を含むことが好ましい。

20

【0082】

金属イオン封鎖剤(複数可)は、一般的に組成物の総重量の0.00001~20重量%を占める。

【0083】

本発明の組成物は1種または複数の酸化剤を含んでもよい。

【0084】

使用し得る酸化剤としては、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属ブロメート、過酸基塩、例えば過ほう酸塩および過硫酸塩など、過酸、ならびにオキシダーゼ酵素、この中でも、ペルオキシダーゼ、ウリカーゼなどの2-電子オキシドレダクターゼ、およびラッカーゼなどの4-電子オキシゲナーゼ、ならびにその可能な共同因子、例えばウリカーゼに対する尿酸などが挙げられる。過酸化水素は特に好ましい。

30

【0085】

組成物のpHは、一般的に2~14の間の数値であり、5~13の間が好ましい。

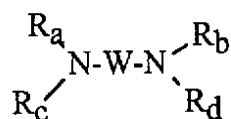
【0086】

一変法によれば、化粧品組成物は、7~14の間、好ましくは8~12の間のアルカリpHを有する。存在し得るアルカリ化剤としては、水酸化アンモニウム、アルカリ金属炭酸塩、炭酸アンモニウム、アミノ酸、特にリジンまたはアルギニンなどの塩基性アミノ酸、モノ-、ジ-、トリ-エタノールアミンなどのアルカノールアミンおよびその誘導体、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、ならびに以下の式：

40

【0087】

【化8】



【0088】

(式中、Wはヒドロキシル基またはC₁~C₄アルキル基で置換していてもよいプロピレン残基であり、Ra、Rb、RcおよびRdは、同一または異なり、水素原子、C₁~C₄アルキル基またはC₁~C₄ヒドロキシアルキル基を表す)の化合物などが挙げられる。

50

【0089】

化粧品組成物中に存在する水の量は、一般的に5～95%の間、好ましくは20～90%、さらに良いのは30～80%である。

【0090】

本発明による染料組成物は、様々な形態、例えば液状、クリーム状、ゲル状、またはケラチン線維、および特にヒトの毛髪に塗布するのに適切な他の任意の形態で存在し得る。

【0091】

本発明に使用される組成物の染料(または担体)に適切な媒体は、水で構成される水性媒体が好ましく、化粧品的見地から許容可能な有機溶媒を有利に含有してもよく、より具体的にはこれは、アルコール、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコールおよびフェニルエチルアルコールなど、またはグリコールもしくはグリコールエーテル、例えば、モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルおよびモノブチルエーテルなど、プロピレングリコールまたはそのエーテル、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにジエチレングリコールアルキルエーテル、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはモノブチルエーテルなどを含む。よって溶媒は、組成物の総重量に対して、およそ0.5～20重量%の間、好ましくはおよそ2～10重量%の間の濃度で存在してもよい。

【0092】

本発明に使用することができる化粧品組成物はまた、従来から染毛組成物に使用されている様々な補助剤、例えばアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性または双性イオンの界面活性剤またはその混合物など、本発明のカチオン性ポリマーまたは両性ポリマー以外のポリマー、無機増粘剤または有機増粘剤、他の抗酸化剤またはフリーラジカルスカベンジャー、浸透剤、芳香剤、緩衝剤、分散剤、コンディショニング剤、例えば、揮発性または非揮発性の、改質または無改質のシリコーン、膜形成剤、セラミド、保存剤および乳白剤などを含有してもよい。

【0093】

上記補助剤は一般的に、組成物の重量に対して、それぞれ0.01～20重量%の間の量で存在する。

【0094】

もちろん当業者であれば、本発明による染料組成物に内因的に関連している有利な特性が、予想される添加物(複数可)により支障を受けない、または実質的に支障を受けないように、任意選択の追加の化合物または上記化合物を選択するのは確実であろう。

【0095】

上述の酸化剤なしの染料組成物と、1種または複数の酸化剤とを含む酸化組成物を使用時に混合することによって発色する。

【0096】

使用し得る酸化剤としては、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属ブロメート、過酸基塩、例えば過ほう酸塩および過硫酸塩など、過酸ならびにオキシダーゼ酵素が挙げられ、中でもペルオキシダーゼ、ウリカーゼなどの2-電子オキシドレダクターゼ、およびラッカーゼなどの4-電子オキシゲナーゼ、ならびにその可能な共同因子、例えばウリカーゼに対する尿酸などが挙げられる。過酸化水素が特に好ましい。

【0097】

混合は即時調合であってよい。

【0098】

次いでこの混合物を毛髪に、所望の色が現れるのに十分な時間(通常5～60分間)塗布し、次いで毛髪をすすぎ、任意選択でシャンプーで洗浄し、再びすすいで乾燥する。

【0099】

染料組成物は、同時に、または時間をずらす方式で、直接毛髪へ塗布することもできるが、後者の場合には間にすすぎをいれる可能性もある。

【0100】

以下の例は、本発明の範囲を限定することなしに、本発明を例示することを意図している。

【実施例】

【0101】

染料組成物

【0102】

【表1】

	濃度(g)
40%水溶液としてのジエチレントリアミン五酢酸、五ナトリウム塩	2
58%水溶液としてのチオ乳酸アンモニウム(チオ乳酸 50%)	0.80
アンモニア水(基準濃度アンモニア 20%)	10
純粋モノエタノールアミン	1.35
疎水性の性質を有する発熱性シリカ	1.20
1-β-ヒドロキシエチルオキシ-2,4-ジアミノベンゼンジクロロハイドレート	0.15
2-メチル-1,3-ジヒドロキシベンゼン(2-メチルレゾルシノール)	0.81
ポリジメチルシロキサンでコーティングしたチタン酸化物(未処理のアナターゼ) (98/2) (CI: 77891)	0.15
N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-P-フェニレン-ジアミンサルフェート、1 H ₂ O	0.21
1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)	1.29
1-ヒドロキシ-3-アミノ-ベンゼン	0.33
1,4-ジアミノ-ベンゼン	1.84
ジステアリン酸グリコール	2
セチルステアリルアルコール(C16/C18: 50/50)	11.50
芳香剤	0.60
水溶液中のテトラメチルヘキサメチレンジアミン/1,3-ジクロロプロピレン縮合重合体	4
酢酸エチル/シクロヘキサン混合物中で合成したカルボキシビニルポリマー	0.60
プロピレングリコール	7
天然ラウリン酸	3
オキシエチレン化ラウリルアルコール(12 E0)	7
オキシエチレン化デシルアルコール(3 E0)	10
オキシエチレン化オレオセチルアルコール(30 E0)	4
脱イオン水	100g まで適量

【0103】

この組成物と、過酸化水素9%を含むpH2.3の酸化剤とを、重量比で混合した。生成した混合物は、白色の髪を90%含有する白髪に30分間塗布した。すすぎおよび乾燥した後には、毛は栗色の色合いに染められている。

【0104】

髪の毛はソフトで、あまり劣化していない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB082 AB172 AB411 AB412 AC072 AC122 AC182 AC231 AC242 AC291
AC392 AC461 AC462 AC472 AC531 AC532 AC552 AC761 AC762 AC891
AD092 AD131 AD132 AD411 AD471 CC36 EE01 EE26

【外国語明細書】

**Use of particular cationic polymers in a dye
composition and associated with a chelating agent as
antioxidants or free-radical scavengers**

The present invention relates to the use, in oxidation dyeing hair compositions, of particular cationic polymers as antioxidants or free-radical scavengers.

It is known to use antioxidants and/or free-radical scavengers in cosmetic compositions for combating the degradation of the compositions themselves or of the substrates on which they are applied. In particular, it is known to use antioxidants or free-radical scavengers for reducing hair damage during application of hair compositions.

For example, Patent Application WO 2004/087086 describes a composition comprising a free-radical scavenger compound having a diffusion constant less than or equal to 10^{-14} m²/s. Numerous free-radical scavenger compounds corresponding to this definition are cited.

Antioxidant or free-radical scavenger compounds used to date are products that are sometimes not very stable in cosmetic compositions or on the substrates to which they are applied. These products furthermore usually have little affinity for these substrates, especially for keratin substances such as the hair. They are then easily eliminated which reduces their ability to limit the degradation of the substrate. Their cosmetic impact is therefore usually mediocre or sometimes even unfavourable.

Finally, their effectiveness is often limited, in particular in oxidizing compositions.

The objective of the present invention is to make available novel antioxidant or free-radical scavenging

systems that do not have the drawbacks of the prior art. In particular, the objective of the invention is to provide antioxidants or free-radical scavengers that are very effective (even in an oxidizing medium), easy to use in cosmetic compositions, stable, have a good affinity for the substrates such as the hair, and that have a good cosmetic effect.

Thus, one subject of the present invention is the use of one or more cationic and/or amphoteric polymers having a cationic charge density greater than or equal to 5 meq/gram, for a free-radical scavenging and/or antioxidant effect in a dyeing composition comprising one or more oxidation dyes and one or more sequestering agents.

The use of such a composition makes it possible to effectively combat the destructive effect of hydroxyl radicals OH° . This action on the hydroxyl radicals is advantageous in the oxidizing media used in oxidation dyeing of the hair since these radicals are often responsible for the degradation of the keratin fibres. This use makes it possible, in particular, to improve the free-radical scavenging and/or antioxidant effect, when the dyeing composition is mixed with the oxidising agent, such as hydrogen peroxide.

As indicated previously, the polymers that can be used in the invention have a cationic charge density larger than or equal to 5 meq/gram. This charge density may be determined experimentally by the Kjeldahl method or by calculation from the polymer structure.

These polymers may be cationic or amphoteric.

Cationic polymers:

More generally still, within the meaning of the present invention, the expression "cationic polymer" denotes

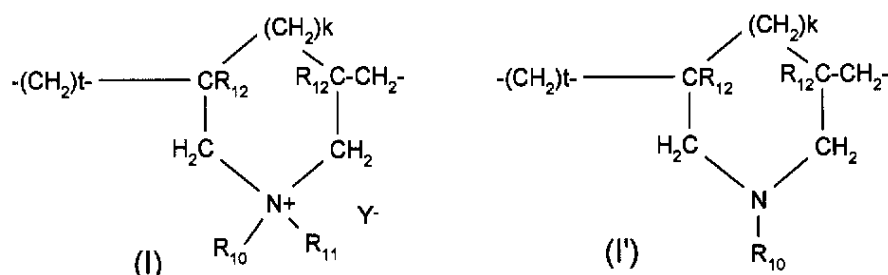
any polymer containing cationic groups and/or groups that can ionized to cationic groups.

The preferred cationic polymers are chosen from those that contain units comprising primary, secondary, tertiary and/or quaternary amine groups that may either be part of the main polymer chain, or be borne by a side substituent directly connected to the latter.

The cationic polymers used generally have a number-average molecular weight between 500 and 5×10^6 approximately, and preferably between 10^3 and 3×10^6 approximately.

The cationic polymers of the invention are preferably chosen from:

(1) the cyclopolymers of methyldiallylamine or of diallyldimethylammonium such as the homopolymers or copolymers comprising, as main constituent of the chain, units corresponding to the formulae (I) or (I'):

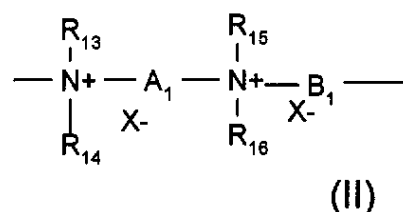


in which formulae k and t are equal to 0 or 1, the sum $k + t$ being equal to 1; R_{12} denotes a hydrogen atom or a methyl radical; R_{10} and R_{11} , independently of one another, denote an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms, a hydroxyalkyl group in which the alkyl group preferably has 1 to 5 carbon atoms, a lower amidoalkyl group or R_{10} and R_{11} may together denote, with the nitrogen atom to which they are attached, heterocyclic groups such as piperidiny1 or morpholinyl groups; Y^- is an anion such as bromide, chloride,

acetate, borate, citrate, tartrate, bisulphate, bisulphite, sulphate or phosphate. These polymers are especially described in French Patent 2,080,759 and in its patent of addition 2,190,406.

Among the polymers defined above, mention may more particularly be made of the homopolymers of diallyldimethylammonium chloride such as MERQUAT 100 proposed by Nalco and the copolymers of acrylamide and of diallyldimethylammonium chloride such as MERQUAT 550 proposed by Nalco.

(2) quaternary diammonium polymers containing repeat units corresponding to the formula (II):



in which formula (II):

R₁₃, R₁₄, R₁₅ and R₁₆, which are identical or different, represent aliphatic, alicyclic or arylaliphatic radicals containing 1 to 6 carbon atoms or lower hydroxyalkylaliphatic radicals, or else R₁₃, R₁₄, R₁₅ and R₁₆, together or separately, constitute, with the nitrogen atoms to which they are attached, heterocycles optionally containing a second heteroatom other than nitrogen or else R₁₃, R₁₄, R₁₅ and R₁₆ represent a linear or branched C₁-C₆ alkyl radical substituted with a nitrile, ester, acyl, amide or -CO-O-R₁₇-D or -CO-NH-R₁₇-D group where R₁₇ is an alkylene and D a quaternary ammonium group;

A₁ and B₁ represent polymethylene groups containing 2 to 20 carbon atoms that may be linear or branched, saturated or unsaturated, and that may contain, linked to or inserted in the main chain, one or more aromatic

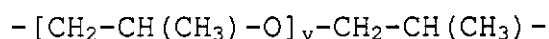
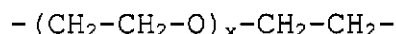
rings, or one or more oxygen or sulphur atoms or sulphoxide, sulphone, disulphide, amino, alkylamino, hydroxyl, quaternary ammonium, ureido, amide or ester groups; and

X^- denotes an anion derived from a mineral or organic acid;

A_1 , R_{13} and R_{15} may form, with the two nitrogen atoms to which they are attached, a piperazine ring; in addition, if A_1 denotes a linear or branched, saturated or unsaturated alkylene or hydroxyalkylene radical, B_1 may also denote a $(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$ group

in which D denotes:

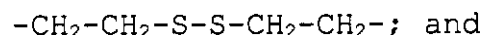
a) a glycol residue of formula: $-O-Z-O-$, where Z denotes a linear or branched hydrocarbon-based radical or a group corresponding to one of the following formulae:



where x and y denote an integer from 1 to 4, representing a defined and unique degree of polymerization or any number from 1 to 4 representing an average degree of polymerization;

b) a bis-secondary diamine residue such as a piperazine derivative;

c) a bis-primary diamine residue of formula: $-NH-Y-NH-$, where Y denotes a linear or branched hydrocarbon-based radical, or else the divalent radical:



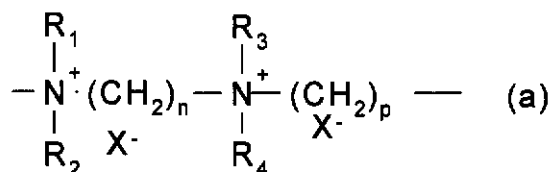
d) a ureylene group of formula: $-NH-CO-NH-$.

Preferably, X^- is an anion such as chloride or bromide.

These polymers have a number-average molecular weight generally between 1000 and 100 000.

Polymers of this type are especially described in French Patents 2,320,330, 2,270,846, 2,316,271, 2,336,434 and 2,413,907 and US Patents 2,273,780, 2,375,853, 2,388,614, 2,454,547, 3,206,462, 2,261,002, 2,271,378, 3,874,870, 4,001,432, 3,929,990, 3,966,904, 4,005,193, 4,025,617, 4,025,627, 4,025,653, 4,026,945 and 4,027,020.

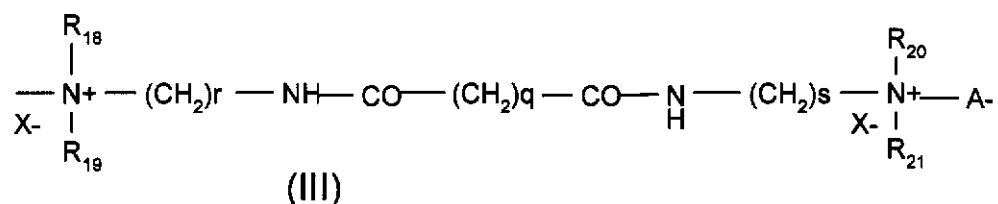
Use may more particularly be made of the polymers that are composed of repeat units corresponding to the formula:



in which R_1 , R_2 , R_3 and R_4 , which are identical or different, denote an alkyl or hydroxyalkyl group having from 1 to 4 carbon atoms approximately, n and p are integers that vary from 2 to 6 approximately and X^- is an anion derived from a mineral or organic acid.

One particularly preferred compound of formula (a) is that for which R_1 , R_2 , R_3 and R_4 represent a methyl group and $n = 3$, $p = 6$ and $\text{X} = \text{Cl}$, that is to say the hexadimethrine chloride known as "Hexadimethrine chloride" according to the INCI (CTFA) nomenclature, proposed by Chimex under the name MEXOMER PO.

(3) the poly(quaternary ammonium) polymers composed of units of formula (III):



in which formula:

R₁₈, R₁₉, R₂₀ and R₂₁, which are identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl, β-hydroxyethyl, β-hydroxypropyl or -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH radical,

where p is equal to 0 or to an integer between 1 and 6, on the condition that R₁₈, R₁₉, R₂₀ and R₂₁ do not simultaneously represent a hydrogen atom;

r and s, which are identical or different, are integers between 1 and 6;

q is equal to 0 or to an integer between 1 and 34,

X denotes a halogen atom; and

A denotes a radical of a dihalide or preferably represents -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.

Such compounds are especially described in Patent Application EP-A-122 324.

Mention may for example be made from among those compounds of the products MIRAPOL A 15, MIRAPOL® AD1, MIRAPOL® AZ1 and MIRAPOL® 175 sold by Miranol.

(4) other cationic polymers that can be used within the context of the invention are polyalkyleneimines, in particular polyethyleneimines.

Amphoteric polymers

The amphoteric polymers that can be used in accordance with the invention may be chosen from polymers comprising A and B units randomly distributed in the polymer chain where A denotes a unit that is derived

from a monomer comprising at least one basic nitrogen atom and B denotes a unit that is derived from an acid monomer comprising one or more carboxylic or sulphonic groups or else A and B may denote groups that are derived from zwitterionic carboxybetaine or sulphonybetaine monomers;

A and B may also denote a cationic polymer chain comprising primary, secondary, tertiary or quaternary amine groups, in which at least one of the amine groups bears a carboxylic or sulphonic group connected via a hydrocarbon-based radical or else A and B are part of a chain of a polymer having an α,β -dicarboxylic ethylene unit from which one of the carboxylic groups has been made to react with a polyamine comprising one or more primary or secondary amine groups.

The amphoteric polymers corresponding to the definition given above that are more particularly preferred are chosen from:

(5) the polymers derived from diallyldialkylammonium and from at least one anionic monomer such as the polymers comprising around 60 to around 99% by weight of units derived from a quaternary diallyldialkylammonium monomer in which the alkyl groups are chosen independently from alkyl groups having 1 to 18 carbon atoms and in which the anion is derived from an acid having an ionization constant greater than 10^{-13} and 1 to 40% by weight of this polymer of an anionic monomer chosen from acrylic or methacrylic acids, the molecular weight of this polymer being between around 50 000 and 10 000 000, determined by gel permeation chromatography. Such polymers are described in Application EP-A-269 243.

The preferred polymers are, *inter alia*, the polymers comprising alkyl groups chosen from groups having 1 to 4 carbon atoms and more particularly methyl or ethyl groups.

Among these polymers, the copolymers of dimethyldiallylammonium chloride or of diethyldiallylammonium chloride and of acrylic acid are particularly preferred. These polymers are, for example, sold under the names MERQUAT 280 and MERQUAT 295 by Merck.

It is also possible to use the dimethyldiallylammonium chloride/acrylic acid/acrylamide terpolymers sold under the name MERQUAT PLUS 3330 by Merck.

According to the invention, it is also possible to use the amphoteric polymers in the form of a latex or a pseudolatex, that is say in the form of an aqueous dispersion of insoluble polymer particles.

According to the invention, use may more particularly be made of MEXOMER PO, MERQUAT 100, MERQUAT 280 or MIRAPOL A15.

The cationic or amphoteric polymer or polymers having a cationic charge density greater than or equal to 5 meq/gram are generally present in the dye composition in amounts ranging from 0.00001% to 10% by weight relative to the weight of the composition.

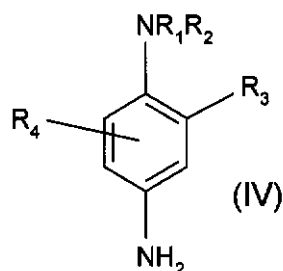
Oxidation dyes

The oxidation dye compositions comprise one or more oxidation dyes. In general, these compositions contain one or more oxidation bases, and optionally one or more couplers.

As oxidation bases that are conventionally used, mention may be made of *ortho*- and *para*-phenylenediamines, double bases, *ortho*- and *para*-aminophenols, the heterocyclic bases below and also the addition salts thereof with an acid.

Mention may be made, in particular, of:

(A) *para*-phenylenediamines of formula (IV) below and the addition salts thereof with an acid:



in which:

R_1 represents a hydrogen atom, a C_1 - C_4 alkyl radical, a C_1 - C_4 monohydroxyalkyl radical, a C_2 - C_4 polyhydroxyalkyl radical, a $(C_1$ - $C_4)$ alkoxy(C_1 - C_4)alkyl radical or a C_1 - C_4 alkyl radical substituted with a nitrogenous, phenyl or 4'-aminophenyl group;

R_2 represents a hydrogen atom, a C_1 - C_4 alkyl radical, a C_1 - C_4 monohydroxyalkyl radical or a C_2 - C_4 polyhydroxyalkyl radical, a $(C_1$ - $C_4)$ alkoxy(C_1 - C_4)alkyl radical or a C_1 - C_4 alkyl radical substituted with a nitrogenous group;

R_1 and R_2 may also form, with the nitrogen atom which bears them, a 5- or 6-membered nitrogenous heterocycle optionally substituted with one or more alkyl, hydroxyl or ureido groups;

R_3 represents a hydrogen atom, a halogen atom such as a chlorine atom, a C_1 - C_4 alkyl radical, a sulpho radical, a carboxy radical, a C_1 - C_4 monohydroxyalkyl radical, a C_1 - C_4 hydroxyalkoxy radical, an acetylamino(C_1 - C_4)alkoxy radical, a mesylamino(C_1 - C_4)alkoxy radical or a carbamoylamino(C_1 - C_4)alkoxy radical,

R_4 represents a hydrogen or halogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical.

Among the nitrogenous groups of formula (IV) above, mention may be made in particular of amino, mono(C_1 - C_4)alkylamino, di(C_1 - C_4)alkylamino, tri(C_1 - C_4)-

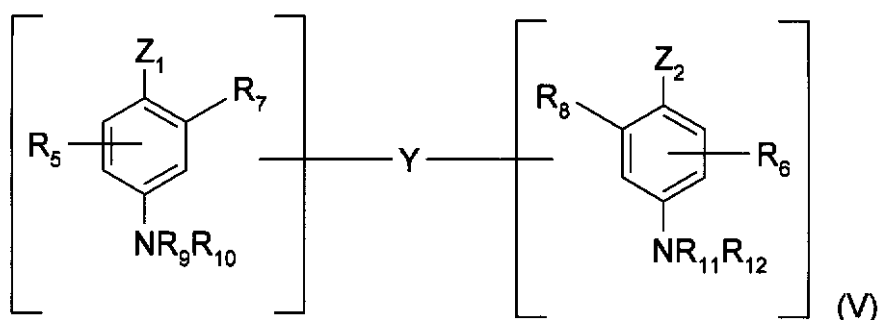
alkylamino, monohydroxy(C₁-C₄)alkylamino, imidazolinium and ammonium radicals.

Among the *para*-phenylenediamines of formula (IV) above, mention may be made more particularly of *para*-phenylenediamine, *para*-tolylenediamine, 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-N,N-bis(β-hydroxyethyl)amino-2-methylaniline, 4-N,N-bis(β-hydroxyethyl)amino-2-chloroaniline, 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,N-(ethyl-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-acetylaminoethyloxy-*para*-phenylenediamine, N-(β-methoxyethyl)-*para*-phenylenediamine and 2-methyl-1-N-β-hydroxyethyl-*para*-phenylenediamine, and the addition salts thereof with an acid.

Among the *para*-phenylenediamines of formula (IV) 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 and 2-chloro-*para*-phenylenediamine, and the addition salts thereof with an acid are most particularly preferred.

-(B) According to the invention, the term double bases is understood to refer to compounds containing at least two aromatic nuclei bearing amino and/or hydroxyl groups.

Among the double bases which can be used as oxidation bases in the ready-to-use dye compositions in accordance with the invention, mention may be made in particular of the compounds corresponding to formula (V) below, and the addition salts thereof with an acid:



in which:

- Z_1 and Z_2 , which may be identical or different, represent a hydroxyl or $-\text{NH}_2$ radical which may be substituted with a C_1 - C_4 alkyl radical or with a linker arm Y;
- the linker arm Y represents a linear or branched alkylene chain containing from 1 to 14 carbon atoms, which may be interrupted by or terminated with one or more nitrogenous groups and/or one or more heteroatoms such as oxygen, sulphur or nitrogen atoms, and optionally substituted with one or more hydroxyl or C_1 - C_6 alkoxy radicals;
- R_5 and R_6 represent a hydrogen or halogen atom, a C_1 - C_4 alkyl radical, a C_1 - C_4 monohydroxyalkyl radical, a C_2 - C_4 polyhydroxyalkyl radical, a C_1 - C_4 aminoalkyl radical or a linker arm Y;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} and R_{12} , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a linker arm Y or a C_1 - C_4 alkyl radical;

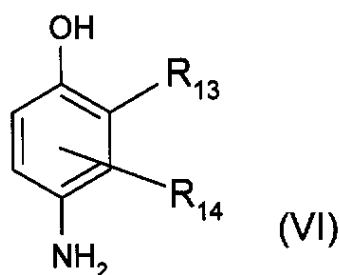
it being understood that the compounds of formula (V) contain only one linker arm Y per molecule.

Among the nitrogenous groups of formula (V) above, mention may be made in particular of amino, mono(C₁-C₄)-alkylamino, di(C₁-C₄)-alkylamino, tri(C₁-C₄)-alkylamino, monohydroxy(C₁-C₄)-alkylamino, imidazolinium and ammonium radicals.

Among the double bases of formula (V) above, mention may be made more particularly 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)-3,5-dioxaoctane, and the addition salts thereof with an acid.

Among these double bases of formula (V), N,N'-bis(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropanol and 1,8-bis(2,5-diaminophenoxy)-3,5-dioxaoctane, or one of the addition salts thereof with an acid, are particularly preferred.

-(C) The *para*-aminophenols corresponding to formula (VI) below, and the addition salts thereof with an acid:



in which:

R₁₃ represents a hydrogen atom, a halogen atom, such as fluorine, or a C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ monohydroxyalkyl, (C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl, C₁-C₄ aminoalkyl or hydroxy(C₁-C₄)alkylamino(C₁-C₄)alkyl radical,

R₁₄ represents a hydrogen atom, a halogen atom, such as fluorine, or a C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ monohydroxyalkyl, C₂-C₄ polyhydroxyalkyl, C₁-C₄ aminoalkyl, C₁-C₄ cyanoalkyl or (C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl radical.

Among the *para*-aminophenols of formula (VI) above, mention may be made more particularly of *para*-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol, 4-amino-3-fluorophenol, 4-amino-3-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methylphenol, 4-amino-2-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methoxymethylphenol, 4-amino-2-aminomethylphenol and 4-amino-2-(β -hydroxyethylaminomethyl)phenol, and the addition salts thereof with an acid.

-(D) The *ortho*-aminophenols which can be used as oxidation bases in the context of the present invention are chosen in particular from 2-aminophenol, 2-amino-1-hydroxy-5-methylbenzene, 2-amino-1-hydroxy-6-methylbenzene and 5-acetamido-2-aminophenol, and the addition salts thereof with an acid.

-(E) Among the heterocyclic bases which can be used as oxidation bases in the dye compositions in accordance with the invention, mention may be made more particularly of pyridine derivatives, pyrimidine derivatives and pyrazole derivatives, and the addition salts thereof with an acid.

Among the pyridine derivatives, mention may be made more particularly 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, 2,3-diamino-6-methoxypyridine, 2-(β -methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxypyridine and 3,4-

diaminopyridine, and the addition salts thereof with an acid.

Among the pyrimidine derivatives, mention may be made more particularly of the compounds described, for example, in German patent DE 2 359 399 or Japanese patents JP 88-169 571 and JP 91-10659 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 pyrazolopyrimidine derivatives such as those mentioned in patent application FR-A-2 750 048 and among which mention may be made of pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; 2,5-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,5-diamine; 2,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,5-diamine; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5-ol; 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)ethanol; 2-(7-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamino)ethanol; 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)(2-hydroxyethyl)amino]ethanol; 2-[(7-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)(2-hydroxyethyl)amino]ethanol; 5,6-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; 2,6-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; 2,5,N7,N7-tetramethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine and 3-amino-5-methyl-7-imidazolylpropylaminopyrazolo[1,5-a]pyrimidine, and the addition salts thereof and the tautomeric forms thereof, when a tautomeric equilibrium exists, and the addition salts thereof with an acid.

Among the pyrazole derivatives, mention may be made more particularly 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, 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-(β -hydroxyethyl)pyrazole, 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 with an acid.

As pyrazole derivatives, mention may also be made of diamino-N,N-dihydropyrazolopyrazolones and in particular those described in Application FR 2 886 136 such as the following compounds and the addition salts thereof.

Among these compounds, the preferred compounds are:

2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one;

2-amino-3-ethylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one;

2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one;

2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one;

4,5-diamino-1,2-dimethyl-1,2-dihydropyrazol-3-one;

4,5-diamino-1,2-diethyl-1,2-dihydropyrazol-3-one;

4,5-diamino-1,2-di(2-hydroxyethyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one;

2-amino-3-(2-hydroxyethyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one;

2-amino-3-dimethylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one;
 2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one;
 4-amino-1,2-diethyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one;
 4-amino-5-(3-dimethylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diethyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one;
 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

As heterocyclic bases, use will preferably be made of 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)pyrazole, 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one and addition salts thereof.

The coupler(s) which may be used are those conventionally used in oxidation dye compositions, that is to say meta-aminophenols, meta-phenylenediamines, meta-diphenols, naphthols and heterocyclic couplers such as, for example, indole derivatives, indoline derivatives, sesamol and its derivatives, pyridine derivatives, pyrazolotriazole derivatives, pyrazolones, indazoles, benzimidazoles, benzothiazoles, benzoxazoles, 1,3-benzodioxoles and quinolines, and the addition salts thereof with an acid.

These couplers are chosen more particularly from 2,4-diamino-1-(β -hydroxyethyloxy)benzene, 2-methyl-5-aminophenol, 5-N-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-aminophenol, 1,3-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 2-amino-4-(β -hydroxyethylamino)-1-methoxybenzene, 1,3-diaminobenzene, 1,3-bis(2,4-diaminophenoxy)propane, sesamol, 1-amino-2-methoxy-4,5-methylenedioxybenzene, α -naphthol, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-methylindole, 6-hydroxyindoline, 2,6-dihydroxy-4-methylpyridine, 1H-3-methylpyrazol-5-one, 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one, 2-amino-3-

hydroxypyridine, 3,6-dimethylpyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole and 2,6-dimethylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, and the addition salts thereof with an acid.

The oxidation base(s) and the coupler(s) are in general each present in an amount ranging from 0.0005% to 12% by weight, preferably in an amount ranging from 0.01% to 8% by weight, relative to the total weight of the composition.

In general, the addition salts with an acid of the oxidation bases and couplers are chosen in particular from the hydrochlorides, hydrobromides, sulphates, tartrates, lactates and acetates.

These compositions may also contain one or more direct dyes that may, in particular, be chosen 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, triarylmethane direct dyes, indoamine direct dyes and natural direct dyes.

The direct dye(s) preferably represent from 0.001 to 20% by weight approximately and more preferably still 0.005 to 10% by weight approximately of the total weight of the dye composition.

Sequestering agents

The expression "sequestering agent" is understood to mean, in the present invention, a compound capable of combining with transition metals.

Within the meaning of the present invention, the expression "transition metal" is understood to mean a metal having an incomplete d sub-shell, more particularly in the oxidation state II, such as cobalt

(Co^{2+}), iron (Fe^{2+}), manganese (Mn^{2+}), zinc (Zn^{2+}) and copper (Cu^{2+}).

Generally, the sequestering agents or chelating agents are described in the encyclopaedia "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology John Wiley and Sons, Vol. 5, pages 708 to 739.

Among the sequestering agents that can be used in the composition of the invention, mention may in particular be made of:

- tricarboxylic or tetracarboxylic acids or salts thereof, such as, for example, methyl glycine diacetic acid, N-lauroyl ethylenediamine-N,N',N'-triacetic acid, iminodisuccinic acid, N,N-dicarboxymethyl-L-glutamic acid, ethylenediamine-N,N'-dissuccinic acid, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), citric acid;
 - phosphonic derivatives such as hexamethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid, ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid, 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, amino-tri(methylenephosphonic) acid, diethylenetriamine-penta(methylenephosphonic) acid, and salts thereof and in particular the sodium salts thereof such as the pentasodium salt of ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid;
 - dendrimers having a chelating activity;
 - proteins such as spermine, spermidine, transferrin, ferritin;
 - monocarboxylic or dicarboxylic acids or salts thereof such as phytic acid, malic acid, nitriloacetic acid, fumaric acid, tartaric acid, succinic acid, oxalic acid, mucic acid;
 - desferrioxamine mesylate;
- and mixtures of these sequestrants.

Carboxylic acids are preferred, in particular tricarboxylic or tetracarboxylic acids. Preferably

these acids comprise at least one nitrogen atom in their structure.

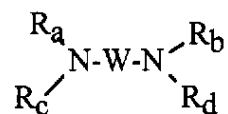
The sequestering agent(s) in general represent from 0.00001 to 20% by weight of the total weight of the composition.

The compositions of the invention may comprise one or more oxidizing agents.

As oxidizing agents that may be used, mention may be made of hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts such as perborates and persulphates, peracids and oxidase enzymes, among which mention may be made of peroxidases, 2-electron oxidoreductases such as uricases and 4-electron oxygenases such as laccases and their possible cofactors such as uric acid for uricases. Hydrogen peroxide is particularly preferred.

The pH of the composition is generally between the values 2 and 14. It is preferably between 5 and 13.

According to one variant, the cosmetic composition has an alkaline pH between 7 and 14, preferably between 8 and 12. As alkaline agents that may be present, mention may be made of ammonium hydroxide, alkali metal carbonates, ammonium carbonate, amino acids and in particular basic amino acids such as lysine or arginine, alkanolamines such as mono-, di- and triethanolamines and also their derivatives, sodium or potassium hydroxides and compounds of the following 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 are identical or

different, represent a hydrogen atom, a C₁-C₄ alkyl radical or C₁-C₄ hydroxyalkyl radical.

The amount of water present in the cosmetic composition is in general between 5 and 95%, preferably 20 and 90%, better still 30 and 80%.

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

The medium suitable for dyeing (or carrier) of the composition used in the invention is preferably an aqueous medium composed of water and may advantageously contain organic solvents that are acceptable from a cosmetic point of view, including more particularly alcohols such as ethyl alcohol, isopropyl alcohol, benzyl alcohol and phenylethyl alcohol, or glycols or glycol ethers such as, for example, monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl and monobutyl ethers, propylene glycol or its ethers such as, for example, propylene glycol monomethyl ether, butylene glycol, dipropylene glycol and also diethylene glycol alkyl ethers such as, for example, diethylene glycol monoethyl ether or monobutyl ether. The solvents may then be present in concentrations between around 0.5 and 20% by weight and preferably between around 2 and 10% by weight relative to the total weight of the composition.

The cosmetic composition that can be used in the invention may also contain various adjuvants conventionally used in hair-dyeing compositions, such as anionic, cationic, non-ionic, amphoteric or zwitterionic surfactants or mixtures thereof, polymers other than the cationic or amphoteric polymers of the invention, mineral or organic thickening agents, other

antioxidants or free-radical scavengers, penetrating agents, fragrances, buffers, dispersants, conditioning agents such as, for example, volatile or non-volatile, modified or unmodified silicones, film-forming agents, ceramides, preservatives and opacifiers.

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

Of course, a person skilled in the art will be sure to choose the optional additional compound or compounds mentioned above so that the advantageous properties intrinsically linked to the dye composition according to the invention are not, or not substantially, impaired by the envisaged addition(s).

The colour is developed at the moment of use by mixing a dye composition as described above without oxidizing agents with an oxidizing composition comprising one or more oxidizing agents.

As oxidizing agents that may be used, mention may be made of hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts such as perborates and persulphates, peracids and oxidase enzymes, among which mention may be made of peroxidases, 2-electron oxidoreductases such as uricases and 4-electron oxygenases such as laccases and their possible cofactors such as uric acid for uricases. Hydrogen peroxide is particularly preferred.

The mixing may be extemporaneous.

This mixture is then applied to the hair for a sufficient time to develop the desired colouring (usually from 5 to 60 minutes), then the hair is rinsed, washed optionally with shampoo, rinsed again and dried.

It is also possible to apply the dye compositions directly to the hair simultaneously or in a staggered manner with, in the latter case, the possibility of an intermediate rinsing.

The example that follows is intended to illustrate the invention without however limiting the scope thereof.

EXAMPLE

Dye composition.

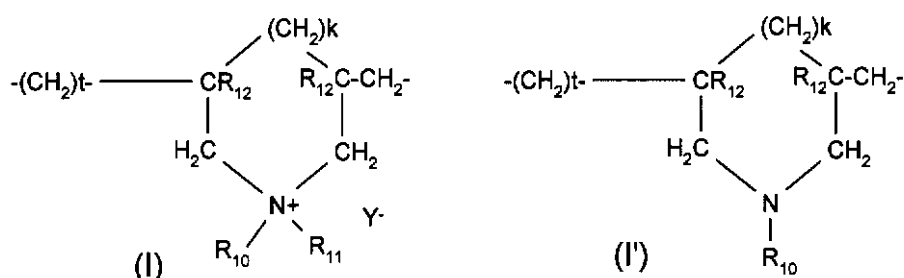
	CONCENTRATION (g)
DIETHYLENETRIAMINEPENTACETIC ACID, PENTASODIUM SALT, AS A 40% AQUEOUS SOLUTION	2
AMMONIUM THIOLACTATE AS A 58% AQUEOUS SOLUTION (50% AS THIOLACTIC ACID)	0.80
AQUEOUS AMMONIA (REFERENCE CONCENTRATION 20% OF AMMONIA)	10
PURE MONOETHANOLAMINE	1.35
PYROGENIC SILICA WITH A HYDROPHOBIC NATURE	1.20
1-BETA-HYDROXYETHYLOXY-2,4-DIAMINO- BENZENE DICHLORHYDRATE	0.15
2-METHYL-1,3-DIHYDROXYBENZENE (2-METHYLRESORCINOL)	0.81
TITANIUM OXIDE (UNTREATED ANATASE) COATED WITH POLYDIMETHYLSILOXANE (98/2) (CI: 77891)	0.15
N,N-BIS(2-HYDROXYETHYL)-P-PHENYLENE- DIAMINE SULPHATE, 1 H ₂ O	0.21
1,3-DIHYDROXYBENZENE (RESORCINOL)	1.29
1-HYDROXY-3-AMINO-BENZENE	0.33
1,4-DIAMINO-BENZENE	1.84
GLYCOL DISTEARATE	2
CETYLSTEARYL ALCOHOL (C16/C18: 50/50)	11.50
FRAGRANCE	0.60
TETRAMETHYLHEXAMETHYLENEDIAMINE/1,3- DICHLOROPROPYLENE POLYCONDENSATE IN AQUEOUS SOLUTION	4
CARBOXYVINYL POLYMER SYNTHESIZED IN THE ETHYL ACETATE/CYCLOHEXANE MIXTURE	0.60
PROPYLENE GLYCOL	7
NATURAL LAURIC ACID	3

OXYETHYLENATED LAURYL ALCOHOL (12 EO)	7
OXYETHYLENATED DECYL ALCOHOL (3 EO)	10
OXYETHYLENATED OLEOCETYL ALCOHOL (30 EO)	4
DEIONIZED WATER	QS FOR 100 g

This composition is mixed weight for weight with an oxidizing agent at pH 2.3 comprising 9% hydrogen peroxide. The resulting mixture is applied to grey hair containing 90% white hair for 30 min. After rinsing and drying the hair is dyed a chestnut shade.

The hair is soft and is not very degraded.

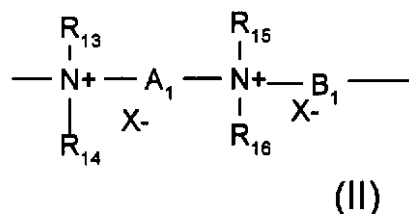
2. Use according to Claim 1, in which the cationic polymer is chosen from the cyclopolymers of methyl-diallylamine or of diallyldimethylammonium such as the homopolymers or copolymers comprising, as main constituent of the chain, units corresponding to the formulae (I) or (I'):



3. Use according to Claim 2, in which the cationic polymer is chosen from the homopolymers of diallyl-

dimethylammonium chloride and the copolymers of acrylamide and of diallyldimethylammonium chloride.

4. Use according to Claim 1, in which the cationic polymer is chosen from quaternary diammonium polymers containing repeat units corresponding to the formula (II):



in which formula (II):

R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} , which are identical or different, represent aliphatic, alicyclic or arylaliphatic radicals containing 1 to 6 carbon atoms or lower hydroxyalkylaliphatic radicals, or else R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} , together or separately, constitute, with the nitrogen atoms to which they are attached, heterocycles optionally containing a second heteroatom other than nitrogen or else R_{13} , R_{14} , R_{15} and R_{16} represent a linear or branched $\text{C}_1\text{--C}_6$ alkyl radical substituted with a nitrile, ester, acyl, amide or $\text{--CO--O--R}_{17}\text{--D}$ or $\text{--CO--NH--R}_{17}\text{--D}$ group where R_{17} is an alkylene and D a quaternary ammonium group;

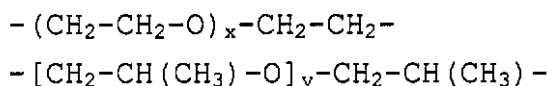
A_1 and B_1 represent polymethylene groups containing 2 to 20 carbon atoms that may be linear or branched, saturated or unsaturated, and that may contain, linked to or inserted in the main chain, one or more aromatic rings, or one or more oxygen or sulphur atoms or sulfoxide, sulphone, disulphide, amino, alkylamino, hydroxyl, quaternary ammonium, ureido, amide or ester groups; and

X^- denotes an anion derived from a mineral or organic acid;

A_1 , R_{13} and R_{15} may form, with the two nitrogen atoms to which they are attached, a piperazine ring; in addition, if A_1 denotes a linear or branched, saturated or unsaturated alkylene or hydroxyalkylene radical, B_1 may also denote a $(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$ group

in which D denotes:

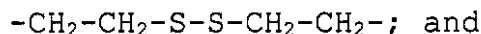
a) a glycol residue of formula: $-O-Z-O-$, where Z denotes a linear or branched hydrocarbon-based radical or a group corresponding to one of the following formulae:



where x and y denote an integer from 1 to 4, representing a defined and unique degree of polymerization or any number from 1 to 4 representing an average degree of polymerization;

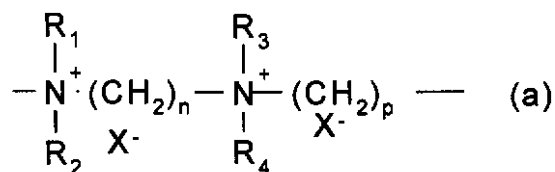
b) a bis-secondary diamine residue such as a piperazine derivative;

c) a bis-primary diamine residue of formula: $-NH-Y-NH-$, where Y denotes a linear or branched hydrocarbon-based radical, or else the divalent radical:



d) a ureylene group of formula: $-NH-CO-NH-$.

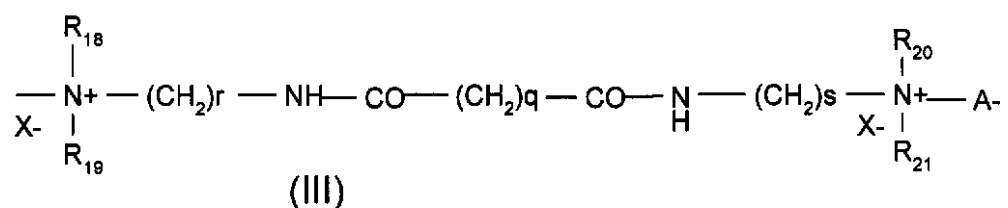
5. Use according to Claim 4, in which the cationic polymer is chosen from the polymers that are composed of repeat units corresponding to the formula:



in which R_1 , R_2 , R_3 and R_4 , which are identical or different, denote an alkyl or hydroxyalkyl group having from 1 to 4 carbon atoms approximately, n and p are integers that vary from 2 to 6 approximately and X^- is an anion derived from a mineral or organic acid.

6. Use according to Claim 5 in which R_1 , R_2 , R_3 and R_4 represent a methyl group and $n = 3$, $p = 6$ and $X = Cl$.

7. Use according to Claim 1, in which the cationic polymer is chosen from the poly(quaternary ammonium) polymers composed of units of formula (III):



in which formula:

R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} , which are identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl, β -hydroxyethyl, β -hydroxypropyl or $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$ radical,

where p is equal to 0 or to an integer between 1 and 6, on the condition that R_{18} , R_{19} , R_{20} and R_{21} do not simultaneously represent a hydrogen atom;

r and s , which are identical or different, are integers between 1 and 6;

q is equal to 0 or to an integer between 1 and 34,

X denotes a halogen atom; and

A denotes a radical of a dihalide or preferably represents $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$.

8. Use according to Claim 1, in which the amphoteric polymer is chosen from the polymers derived from diallyldialkylammonium and from at least one anionic monomer.

9. Use according to any one of the preceding claims, in which the cationic or amphoteric polymer or polymers having a cationic charge density greater than or equal to 5 meq/gram are present in the dye composition in amounts ranging from 0.00001% to 10% by weight relative to the weight of the composition.

10. Use according to any one of the preceding claims, in which the sequestering agents are chosen from:

- tricarboxylic or tetracarboxylic acids or salts thereof;
- phosphonic derivatives and salts thereof;
- dendrimers;
- proteins;
- monocarboxylic or dicarboxylic acids or salts thereof;
- desferrioxamine mesylate;
- and mixtures of these sequestrants.

11. Use according to the preceding claim, characterized in that the sequestering agent(s) is (are) chosen from tricarboxylic or tetracarboxylic acids, having optionally at least one nitrogen atom in their structure.

12. Use according to any one of the preceding claims, characterized in that the composition comprises one or more oxidizing agents, preferably selected from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts, peracids and oxidase enzymes.

13. Use according to any one of the preceding claims, in which the composition has a pH between 7 and 14, preferably between 8 and 12.

1 Abstract

The present invention relates to the use of one or more cationic and/or amphoteric polymers having a cationic charge density greater than or equal to 5 meq/gram, in a composition comprising one or more oxidation dyes and one or more sequestering agents for a free-radical scavenging and/or antioxidant effect.

The invention makes it possible to obtain reduced degradation of the hair during the application of an oxidizing composition.

2 Representative Drawing

None