

(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2005-336191

(P2005-336191A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int.Cl.⁷

A61K 7/13

F I

A61K 7/13

テーマコード (参考)

4C083

審査請求 未請求 請求項の数 38 O L 外国語出願 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2005-156359 (P2005-156359)	(71) 出願人	391023932 ロレアル
(22) 出願日	平成17年5月27日 (2005.5.27)		
(31) 優先権主張番号	0405842		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(32) 優先日	平成16年5月28日 (2004.5.28)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(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	ブラン・ガーレ フランス・75015・パリ・リュ・ヴィ オレ・14
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 少なくとも1つのアミン官能基を有する化合物、顔料および化学的カップリング剤を含有するケラチン繊維の染色用組成物

(57) 【要約】

【課題】 ケラチン繊維、特に、人のケラチン繊維、例えば毛髪を染色する新規な組成物であって、繊維の色を薄くすること、または漂白することを必要とせずに、暗色の支持体上において目に見え、しかも良好な洗髪堅牢性を示す着色が得られることを可能にする新規な組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、少なくとも1つのアミン官能基を有する少なくとも1種の化合物、少なくとも1種の顔料、および少なくとも1種の化学的カップリング剤を含むケラチン繊維の染色用組成物；前記の少なくとも1つのアミン官能基を有する前記化合物、前記の顔料、および前記の化学的カップリング剤を使用するケラチン繊維の染色方法；および前記の少なくとも1つのアミン官能基を有する前記化合物、前記の顔料、および前記の化学的カップリング剤のケラチン繊維染色のための使用に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化粧用として許容できる媒体中に、

- 少なくとも 1 つのアミン官能基を有する少なくとも 1 種の化合物；
- 酸化鉄、酸化チタンおよびシリカ以外の少なくとも 1 種の顔料；および
- アミド結合を形成するための少なくとも 1 種の化学的カップリング剤

を含むケラチン繊維の染色用組成物。

【請求項 2】

前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物が、 $300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きい分子量を有する請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物が、 $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きい分子量を有する請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物が、ポリマーである請求項 2 または 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーが、ポリアミンである請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ポリアミンが、ポリビニルアミン、ポリエチレンアミン、ポリリシン、キトサン、ポリアリルアミン、アミノデキストラン、アミノセルロースおよびアミノポリビニルアセタールから選択される請求項 5 に記載の組成物。

20

【請求項 7】

前記顔料が、粉末または顔料ペーストの形態である請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

少なくとも 1 種の顔料が、ジルコニウム酸化物またはセリウム酸化物、クロム酸化物、マンガンバイオレット、ウルトラマリンブルー、クロム水和物およびフェリックブルーから選択される無機顔料である請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の顔料が、ニトロソ、ニトロ、アゾ、キサンテン、キノリン、アントラキノンおよびフタロシアニン化合物、金属錯体型の化合物およびイソインドリノン、イソインドリン、キナクリドン、ペリノン、ペリレン、ジケトピロロピロール、チオインジゴ、ジオキサジン、トリフェニルメタン、およびキノフタロン化合物、から選択される有機顔料である請求項 7 に記載の組成物。

30

【請求項 10】

少なくとも 1 種の顔料が、

- 無機コア、
- 前記コアに有機顔料を固着するための少なくとも 1 種のバインダー、および
- 前記コアを少なくとも部分的に被覆する、少なくとも 1 種の有機顔料

を含む粒子から構成されるコンポジット顔料である請求項 7 に記載の組成物。

40

【請求項 11】

少なくとも 1 種の顔料が、アルミナ、シリカ、カルシウムナトリウムボロシリケートまたはカルシウムアルミニウムボロシリケート、およびアルミニウムから選択される無機基体の上に染料が吸着されているものからなるレーキである請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 12】

少なくとも 1 種の顔料が、真珠光沢顔料、基体に拘束されない干渉効果を有する顔料、蛍光顔料、燐光顔料、フォトクロミック顔料、サーモクロミック顔料、および量子ドット、から選択される特殊な効果を有する顔料である請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 13】

50

前記真珠光沢顔料が、チタニウムまたはビスマスオキシクロライドで被覆された雲母；チタニウムおよび酸化鉄で被覆された雲母；チタニウムおよびフェリックブルーまたはクロム酸化物で被覆された雲母；チタニウムおよび請求項 9 で定義された有機顔料で被覆された雲母；およびビスマスオキシクロライドに基づく真珠光沢顔料から選択される請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

基体に拘束されない干渉効果を有する顔料が、液晶およびホログラフィ干渉フレイクから選択される請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記顔料が、有色顔料である請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 16】

前記顔料が、分散している請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

前記化学的カップリング剤が、カルボジイミド誘導体；1,1'-カルボニルジイミダゾール；ホスホニウム塩；ホスホネート；ホスホルアミド；ジアルコキシトリアジン誘導体から選択される請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 18】

カルボジイミド誘導体が、次の式 (1)：



(式中、 R_1 および R_2 は、互いに独立して、

20

- 水素原子；
- 非置換の、または
 - ・ ヒドロキシ基；
 - ・ アミノ基；
 - ・ モノアルキルアミノまたはジアルキルアミノ基；
 - ・ モノ-またはジ(モノ-またはポリヒドロキシアルキル)アミノ基；
 - ・ アリール基；
 - ・ 複素環基

から選択される 1 つまたは複数の置換基で置換されたアルキル基；

- アリール基；
- アリールアルキル基

30

を表す)の化合物から選択される請求項 17 に記載の組成物。

【請求項 19】

R_1 および R_2 が、水素原子を表さない請求項 18 に記載の組成物。

【請求項 20】

R_1 および R_2 が、非置換の、または置換されたアルキル基を表す請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

前記カルボジイミド誘導体が、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-(エチル)カルボジイミド；N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドから選択される請求項 17 から 20 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 22】

前記カルボジイミド誘導体が、水またはアルコール性溶媒に可溶性である請求項 17 から 21 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 23】

前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物が、それぞれ、組成物の全重量に対して、0.1 ~ 60 重量%の濃度で存在する請求項 1 から 22 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 24】

前記顔料が、それぞれ、組成物の全重量に対して 0.05 ~ 80 重量%の濃度で存在す

50

る請求項 1 から 2 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 5】

前記化学的カップリング剤は、それぞれ、組成物の全重量に対して、0.05～30重量%の濃度で存在する請求項 1 から 2 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 6】

前記化学的カップリング剤との組合せで、アミド結合の形成を促進することができる少なくとも 1 種の追加の化合物を含む請求項 1 から 2 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 7】

前記の追加の化合物が、少なくとも 1 つの N - ヒドロキシル官能基を有する化合物である請求項 2 6 に記載の組成物。

10

【請求項 2 8】

前記の少なくとも 1 つの N - ヒドロキシル官能基を有する化合物が、N - ヒドロキシスクシンイミド；N - ヒドロキシスルホスクシンイミドから選択される請求項 2 7 に記載の組成物。

【請求項 2 9】

前記の少なくとも 1 つの N - ヒドロキシル官能基を有する化合物が、さらに、少なくとも 1 つの極性基を含む請求項 2 7 または 2 8 に記載の組成物。

【請求項 3 0】

前記の追加の化合物は、それぞれ、組成物の全重量に対して、0.05～30重量%の濃度で存在する請求項 2 6 から 2 9 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 3 1】

ケラチン繊維に以下の：

- 請求項 1 から 6 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 つのアミン官能基を有する少なくとも 1 種の化合物；
 - 請求項 1 および 7 から 1 5 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の顔料；および
 - 請求項 1 および 1 7 から 2 2 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の化学的カップリング剤、
- が適用されることを特徴とするケラチン繊維の染色方法。

【請求項 3 2】

前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物、前記顔料および前記化学的カップリング剤が、前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物、前記顔料および前記化学的カップリング剤を、単独でまたは混合物として含有するいくつかの組成物を使用して、または前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物、前記顔料および前記化学的カップリング剤を含有する唯一の組成物を使用してケラチン繊維に適用される請求項 3 1 に記載の方法。

30

【請求項 3 3】

前記顔料を含む組成物が、前記の少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物および/または前記化学的カップリング剤を含む組成物の前に適用される請求項 3 2 に記載の方法。

40

【請求項 3 4】

請求項 2 6 から 2 9 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の追加の化合物が、アミド結合の形成を促進するためにケラチン繊維に適用される請求項 3 1 から 3 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 5】

少なくとも 2 つの組成物を含有し、前記組成物の組合せが、

- 請求項 1 から 6 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 つのアミン官能基を有する少なくとも 1 種の化合物；
- 請求項 1 および 7 から 1 5 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の顔料；および

50

- 請求項 1 および 17 から 22 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の化学的カップリング剤

を含むことを特徴とする多隔室 (multi-compartment) 装置。

【請求項 36】

前記の組成物の組合せが、さらに、請求項 26 から 29 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の追加の化合物を含む請求項 35 に記載の装置。

【請求項 37】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 つのアミン官能基を有する少なくとも 1 種の化合物、請求項 1 および 7 から 15 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の顔料および請求項 1 および 17 から 22 のいずれか一項に定義された少なくとも 1 種の化学的カップリング剤のケラチン繊維の染色のための使用。

10

【請求項 38】

ケラチン繊維の着色が、洗髪堅牢性である請求項 37 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 つのアミン官能基を有する少なくとも 1 種の化合物、酸化鉄、酸化チタンおよびシリカ以外の少なくとも 1 種の顔料、およびアミド結合を形成するための少なくとも 1 種の化学的カップリング剤を含むケラチン繊維、特に、人間のケラチン繊維、例えば毛髪の染色用組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ケラチン繊維を染色する分野では、2 つの染色の様式があり、それらはそれぞれ、それらの利点および欠点を有している。

【0003】

直接染色または半永久的染色は、直接染料を含む染料組成物でケラチン繊維を染色することからなる。これらの染料は、ケラチン繊維に親和性を有する有色の、または着色性の分子である。それらは、所望の色を得るのに必要なときにケラチン繊維に適用されて、その後洗い流される。

30

【0004】

使用される標準的な染料は、特に、ニトロベンゼン、アントラキノン、ニトロピリジン、アゾ系、キサンテン、アクリジン、アジン、トリアリルメタン型、または天然の染料である。

【0005】

さらに、例えば、フランス国特許出願 2741530 号明細書には顔料を使用することがすでに提案されており、それは、少なくとも 1 つの酸性官能基を含有する少なくとも 1 種のフィルム形成性ポリマーの粒子の分散体と、前記の分散体の連続相中に分散された少なくとも 1 種の顔料とを含む組成物をケラチン繊維の染色に使用することを考えている。

【0006】

40

この様式の染色を経て得られた色は、洗髪堅牢性が低い欠点を有している。

【0007】

酸化染色または永久的染色は、酸化ベース、例えばオルソ - またはパラ - フェニレンジアミン、オルソ - またはパラ - アミノフェノールおよび複素環式化合物、例えばジアミノピラゾール誘導体として一般に知られている酸化染料前駆体を含む染料組成物でケラチン繊維を染色することである。これらの酸化ベースは、無色または僅かに有色の化合物であり、酸化性製品と結合したときに、酸化縮合のプロセスを経て有色の化合物を生じさせることができる。

【0008】

これらの酸化ベースで得られた色は、それらを、特に芳香族メタ - ジアミン、メタ - ア

50

ミノフェノール、メタ-ジフェノールおよび一定の複素環式化合物、例えばインドール化合物から選択される発色剤または着色変性剤と結合することによって変えうることが知られている。

【0009】

一般的に、酸化染色を経て得られた色は、比較的良好な洗髪堅牢性を示す。

【0010】

これらの染色の2つの様式の困難性、すなわち、一方では直接染色または半永久的染色、他方では酸化染色または永久的染色の困難性は、暗色の支持体を染色することが望まれる場合、付与された色が目に見えるように、支持体を漂白するかまたは色を薄くする必要があることである。

10

【0011】

ケラチン繊維の漂白または薄色化は、酸化剤を使用して行うことができる。列挙され得る従来使用されてきた酸化剤の中には、過酸化水素、または加水分解によって過酸化水素を生成することができる化合物、例えば過酸化尿素または過酸基塩、例えば過ホウ酸塩、過硫酸塩および過炭酸塩がある。

【0012】

酸化剤の使用は、色を薄くすることであっても、および/または酸化染料を酸化することであっても、ケラチン繊維のかなりの劣化をもたらし、それらの化粧用特性を損なう欠点を有している。毛髪は、きめが粗くなり、解きほぐすのがより難しくなり、よりもろくなる傾向を有している。

20

【特許文献1】フランス国特許第2741530号明細書

【特許文献2】フランス国特許第2679771号明細書

【特許文献3】欧州特許第1184426号明細書

【特許文献4】米国特許第6225198号明細書

【特許文献5】米国特許第5990479号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、ケラチン繊維、特に、人間のケラチン繊維、例えば毛髪を染色する新規な組成物であって、繊維の色を薄くすること、または漂白することを必要とせずに、暗色の支持体上において目に見え、しかも良好な洗髪堅牢性を示す着色が得られることを可能にする新規な組成物を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

この目的は本発明で達成され、その1つの主題は、化粧用として許容できる媒体中に

- 少なくとも1つのアミン官能基を有する少なくとも1種の化合物；
- 少なくとも1種の酸化鉄、酸化チタンおよびシリカ以外の顔料；および
- アミド結合を形成するための少なくとも1種の化学的カップリング剤

を含むケラチン繊維の染色用組成物である。

【0015】

本発明による組成物は、ケラチン繊維の色を薄くするか、または漂白することを必要とせずに、そしてその結果としてケラチン繊維の物理的な劣化なしに、暗色の支持体上に目に見える着色をもたらす。さらに、この着色は、毛髪が被る様々な攻撃要素、例えば洗髪、摩擦、光、悪天候、汗およびパーマメント形状変更操作に対して耐性がある。これらの特性は、洗髪および摩擦における色の耐性に関して、特に注目に値する。着色は、様々な色合いで得られ、色彩的で、強く、美的で、しかも控えめに選択的である。

40

【0016】

本発明の主題はさらに、少なくとも1つのアミン官能基を有する少なくとも1種の化合物；酸化鉄、酸化チタンおよびシリカ以外の少なくとも1種の顔料；およびアミド結合を形成するための少なくとも1種の化学的カップリング剤、を使用するケラチン繊維の染色

50

方法である。

【0017】

本発明の別の主題は、少なくとも1つのアミン官能基を有する少なくとも1種の化合物；酸化鉄、酸化チタンおよびシリカ以外の少なくとも1種の顔料；およびアミド結合を形成するための少なくとも1種の化学的カップリング剤、のケラチン繊維の染色のための使用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の1つの具体的な実施形態によれば、少なくとも1つのアミン官能基を有する化合物は、 $300\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きい分子量を有する。好ましくは、少なくとも1つのアミン官能基を有する化合物は、 $1000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ より大きい分子量を有する。挙げられる例は、ポリマーである。

【0019】

少なくとも1つのアミン官能基を有するポリマーの中で、ポリアミンが好ましい。列挙され得るポリアミンの例は、ポリビニルアミン、ポリエチレンアミン、ポリリシン、キトサン、ポリアリルアミン、アミノデキストラン、アミノセルロースおよびアミノポリビニルアセタールを含む。

【0020】

「顔料」という用語は、その水への溶解度が20 で0.01%未満であり、350~700nmの吸収、好ましくは極大をもつ吸収を有する有機および/または無機の種類のものを意味する。

【0021】

本発明における顔料は、酸化鉄、酸化チタンおよびシリカを除いて、全ての有機および/または無機の顔料、特にKirk-Othmer's Encyclopaedia of Chemical TechnologyおよびUllmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistryに記載されているものから選択される。

【0022】

本発明における顔料は、粉末または顔料ペーストの形態であってもよい。それらは被覆されていても被覆されていなくともよい。

【0023】

本発明における顔料は、例えば、白色のまたは有色の顔料、レーキ、特殊な効果を有する顔料、例えばパール剤またはフレーク、およびそれらの混合物から選ばれ得る。

【0024】

列挙され得る白色または有色の無機顔料の例は、ジルコニウム酸化物またはセリウム酸化物、クロム酸化物、マンガンバイオレット、ウルトラマリンプール、クロム水和物およびフェリックブルーを含む。

【0025】

列挙され得る白色または有色の有機顔料の例は、ニトロソ、ニトロ、アゾ、キサンテン、キノリン、アントラキノンおよびフタロシアニン化合物、金属錯体型の化合物およびイソインドリノン、イソインドリン、キナクリドン、ペリノン、ペリレン、ジケトピロロピロール、チオインジゴ、ジオキサジン、トリフェニルメタン、およびキノフタロン化合物を含む。

【0026】

特に、上記白色または有色の有機顔料は、カルミン、カーボンブラック、アニリンブラック、アゾイエロー、キナクリドン、フタロシアニンプール、ソルガムレッド、カラーインデックスにおいて参照名CI 42090、69800、69825、73000、74100、74160でコード化される青色顔料、カラーインデックスにおいて参照名CI 11680、11710、15985、19140、20040、21100、21108、47000、47005でコード化される黄色顔料、カラーインデックスにおいて参照名CI 61565、61570、74260でコード化される緑色顔料、カラーインデ

10

20

30

40

50

ックスにおいて参照名CI 1 1 7 2 5、1 5 5 1 0、4 5 3 7 0、7 1 1 0 5でコード化されるオレンジ顔料、カラーインデックスにおいて参照名CI 1 2 0 8 5、1 2 1 2 0、1 2 3 7 0、1 2 4 2 0、1 2 4 9 0、1 4 7 0 0、1 5 5 2 5、1 5 5 8 0、1 5 6 2 0、1 5 6 3 0、1 5 8 0 0、1 5 8 5 0、1 5 8 6 5、1 5 8 8 0、1 7 2 0 0、2 6 1 0 0、4 5 3 8 0、4 5 4 1 0、5 8 0 0 0、7 3 3 6 0、7 3 9 1 5、7 5 4 7 0でコード化される赤色顔料、フランス国特許第2 6 7 9 7 7 1号明細書に記載されているインドールまたはフェノール系誘導体の酸化重合によって得られる顔料、から選ばれうる。

【0 0 2 7】

有機顔料の顔料ペーストは、例えばHoechst社によって以下の名前：

- Jaune Cosmenyl 10G：Pigment Yellow 3 (CI 1 1 7 1 0)；
- Jaune Cosmenyl G：Pigment Yellow 1 (CI 1 1 6 8 0)；
- Orange Cosmenyl GR：Pigment Orange 4 3 (CI 7 1 1 0 5)；
- Rouge Cosmenyl R：Pigment Red 4 (CI 1 2 0 8 5)；
- Carmin Cosmenyl FB：Pigment Red 5 (CI 1 2 4 9 0)；
- Violet Cosmenyl RL：Pigment Violet 2 3 (CI 5 1 3 1 9)；
- Bleu Cosmenyl A2 R：Pigment Blue 1 5 . 1 (CI 7 4 1 6 0)；
- Vert Cosmenyl GG：Pigment Green 7 (CI 7 4 2 6 0)；
- Noir Cosmenyl R：Pigment Black 7 (CI 7 7 2 6 6)

10

で販売されている製品が使用されうる。

【0 0 2 8】

本発明における顔料は、欧州特許第1 1 8 4 4 2 6号明細書に記載されたコンポジット顔料の形態でありうる。これらのコンポジット顔料は、

20

- 無機コア、
 - そのコアに有機顔料を固着するための少なくとも1種のバインダー、および
 - そのコアを少なくとも部分的に被覆する、少なくとも1種の有機顔料、
- を含む粒子から特に構成されうる。

【0 0 2 9】

「レーキ」という用語は、不溶性粒子の上に吸着された染料を意味し、このように得られたアセンブリは使用時に不溶性のままである。染料が吸着される無機の基体は、例えばアルミナ、シリカ、カルシウムナトリウムボロシリケートまたはカルシウムアルミニウムボロシリケート、およびアルミニウムである。列挙され得る有機染料の中にコチニールカーミンがある。

30

【0 0 3 0】

列挙され得るレーキの例は、次の名前で公知の製品を含む：

D & C Red 2 1 (CI 4 5 3 8 0), D & C Orange 5 (CI 4 5 3 7 0), D & C Red 2 7 (CI 4 5 4 1 0), D & C Orange 1 0 (CI 4 5 4 2 5), D & C Red 3 (CI 4 5 4 3 0), D & C Red 7 (CI 1 5 8 5 0 : 1), D & C Red 4 (CI 1 5 5 1 0), D & C Red 3 3 (CI 1 7 2 0 0), D & C Yellow 5 (CI 1 9 1 4 0), D & C Yellow 6 (CI 1 5 9 8 5), D & C Green (CI 6 1 5 7 0), D & C Yellow 1 0 (CI 7 7 0 0 2), D & C Green 3 (CI 4 2 0 5 3), D & C Blue 1 (CI 4 2 0 9 0)。

40

【0 0 3 1】

「特殊な効果を有する顔料」という用語は、一般的に不均一であって、観察する条件の関数（光、温度、観察する角度など）に応じて変化する有色の外観（特定の色合い、ある種の活発さ、およびあるレベルの輝度によって特徴づけられる）を作り出す顔料を意味する。それらは、結果として標準的な不透明、半透明または透明の均一な色合いを与える白色または有色の顔料と対照的である。

【0 0 3 2】

列挙され得る特殊な効果を有する顔料の例は、白色の真珠光沢顔料、例えばチタニウム、またはビスマスオキシクロライドで被覆された雲母；有色の真珠光沢顔料、例えばチタ

50

ニウムおよび鉄酸化物で被覆された雲母；チタニウムおよび特にフェリックスブルーまたはクロム酸化物で被覆された雲母、チタニウムおよび先に定義された有機顔料で被覆された雲母、およびビスマスオキシクロライドをベースとする真珠光沢顔料を含む。

【0033】

また、基体に拘束されない干渉効果を有する顔料、例えば、液晶（WackerからのHelicones HC）、ホログラフィ干渉フレイク（SpectratekからのGeometric PigmentsまたはSpectra f/x）もあげることができる。また、特殊効果を有する顔料は、蛍光顔料（それらは、日光で蛍光性である物質か、または紫外線蛍光を生ずる物質である）、燐光顔料、フォトクロミック顔料、サーモクロミック顔料、および量子ドット（quantum dots）、例えば Quantum Dots Corporation社によって販売されているもの、を含む。

10

【0034】

量子ドットは、光励起下で400～700nmの波長を有する放射線を放射することができる発光半導体のナノ微粒子である。これらのナノ微粒子は文献で知られている。具体的には、それらは例えばUS 6225198またはUS 5990479、本明細書中で引用される刊行物およびまた次の刊行物：Dabboussi B.O. et al " (CdSe) ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterisation of a size series of highly luminescent nanocrystallites" Journal of Physical Chemistry B, vol 101, 1997, pp 9463～9475、およびPeng, Xiaogang et al, "Epitaxial Growth of highly Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility" Journal of the American Chemical Society, vol 119, No. 30, pp 7019～7029に記載された方法に従って製造されうる。

20

【0035】

本発明における顔料は、好ましくは有色顔料である。

【0036】

使用される顔料の多様性によって、豊かな色彩を得ることができ、また、特別の光学的な効果、例えば金属的または干渉効果を得ることができる。

【0037】

溶液中のパール剤以外の顔料のサイズは、一般的に10nm～10μm、好ましくは50nm～5μm、さらに好ましくは100nm～3μmである。溶液中のパール剤のサイズは、1～200μm、好ましくは1～80μm、さらに好ましくは1～50μmである

30

【0038】

本発明の1つの特定の実施形態によれば、顔料は、本発明による組成物中に分散している。

【0039】

本発明において、「化学的カップリング剤」は、反応速度を増加することのできる化合物を意味する。特に、アミド結合を形成するための化学的カップリング剤は、1つまたは複数の化合物の間でアミド結合の形成を促進または加速することのできる化合物である。列挙されうる例は、カルボジイミド誘導体；1,1'-カルボニルジイミダゾール；ホスホニウム塩；ホスホネート；ホスホルアミド；ジアルコキシトリアジン誘導体、例えば4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルホルホルニウムクロライド（DMT-MM）および2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン（CDMT）を含む。

40

【0040】

本発明の1つの具体的実施形態によれば、上記カルボジイミド誘導体は、次の式（1）

:



（式中、 R_1 および R_2 は、互いに独立して、

- 水素原子；
- 非置換であるかまたは

50

- ・ ヒドロキシ基；
- ・ アミノ基；
- ・ モノアルキルアミノまたはジアルキルアミノ基；
- ・ モノ - またはジ (モノ - またはポリヒドロキシアルキル) アミノ基；
- ・ アリール基；
- ・ 複素環基、

から選択される 1 つまたは複数の置換基で置換されたアルキル基；

- アリール基；
- アリールアルキル基を表す) の化合物から選択される。

【0041】

10

本発明の関係において、「アルキル基」という用語は、1 ~ 30 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子を含む直鎖状または分岐状、環状または非環状の基、例えばメチル、エチル、N - プロピル、イソプロピルおよびブチル基を意味する。

【0042】

「アリール基」という用語は、6 ~ 30 個の炭素原子を含む縮環または非縮環のベンゼン系化合物から誘導される炭素ベースの基、例えばフェニル、アントラセニルおよびナフチル基を意味する。

【0043】

「複素環基」という用語は、縮環または非縮環の、芳香族または非芳香族の、5 ~ 50 員、好ましくは 5 ~ 10 員の単環または多環の基、例えばチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、ビスピリジン、ベンゾピラン、キノリン、ピラゾール、ピリジン、ピロール、フラン、イミダゾールまたはベンズイミダゾール環を意味する。

20

【0044】

好ましくは、 R_1 および R_2 は、水素原子を表さない。有利には、 R_1 および R_2 は、非置換の、または置換されたアルキル基を表す。

【0045】

本発明において、有用なカルボジイミド誘導体の例としては、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N' - (エチル) カルボジイミド；N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミドが挙げられる。

【0046】

30

上記カルボジイミド誘導体は、水またはアルコール性溶媒に可溶であることが好ましい。

【0047】

化学的カップリング剤は、ポリマー上に担持されうる。例えば、ポリマーの 1 グラム当たり、1 . 4 ミルモルの N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N' - (エチル) カルボジイミド (EDC) の官能基化度でポリマー上に担持された EDC が、Fluka (コード 09657) によって販売されている。

【0048】

少なくとも 1 つのアミン官能基を有する化合物は、それぞれ、一般的に本発明による組成物中に、その組成物の全重量に対して、0 . 1 ~ 60 重量%、好ましくは 0 . 2 ~ 40 重量%、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 35 重量% の濃度で存在する。

40

【0049】

顔料は、それぞれ、一般的に本発明による組成物中に、その組成物の全重量に対して 0 . 05 ~ 80 重量%、好ましくは 0 . 1 ~ 60 重量%、さらに好ましくは 0 . 25 ~ 40 重量% の濃度で存在する。

【0050】

化学的カップリング剤は、それぞれ、一般的に本発明による組成物中に、その組成物の全重量に対して、0 . 05 ~ 30 重量%、好ましくは 0 . 1 ~ 20 重量%、さらに好ましくは 0 . 25 ~ 10 重量% の濃度で存在する。

【0051】

50

本発明による組成物はさらに、化学的カップリング剤との組合せで、アミド結合の形成を促進することができる少なくとも１種の追加の化合物を含むことができる。

【００５２】

本発明の１つの具体的な実施形態によれば、上記の追加の化合物は、少なくとも１つのＮ－ヒドロキシル官能基を有する化合物である。

【００５３】

列挙されうる少なくとも１つのＮ－ヒドロキシル官能基を有する化合物の例は、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミド；Ｎ－ヒドロキシスルホスクシンイミドを含む。

【００５４】

少なくとも１つのＮ－ヒドロキシル官能基を有する化合物は、さらに少なくとも１つの極性基を含むことが好ましい。 10

【００５５】

化学的カップリング剤との組合せで、アミド結合の形成を促進することができる追加の化合物は、それぞれ、一般的に組成物の全重量に対して、０．０５～３０重量％、好ましくは０．１～２０重量％、さらに好ましくは０．２５～１０重量％の濃度で存在する。

【００５６】

本発明による組成物は、さらに充填剤を含むことができるが、シリカは除く。

【００５７】

「充填剤」という用語は、無色または白色の、無機または合成のラメラ状または非ラメラ状の粒子を意味するものとして理解されるべきである。充填剤は、一般的に組成物の全重量に対して、０～８０重量％、好ましくは０．０１～６０重量％、さらに好ましくは０．０２～４０重量％の割合で存在する。特に、タルク、ステアリン酸亜鉛、カオリン、ポリアミド（Nylon（登録商標））（Atochem社からのOrgasol）粉末、ポリエチレン粉末、テトラフルオロエチレンポリマー（Teflon（登録商標））の粉末、デンプン、窒化ホウ素、ポリマー微小球、例えばポリビニリデンクロライド/アクリロニトリルのポリマー微小球、例えばExpancel（Nobel Industrie）、アクリル酸コポリマー微小球（Dow Corning社からのPolytrap（登録商標））、シリコーン樹脂ミクロビーズ（Toshiba社からのTospearls（登録商標））およびエラストマー系オルガノシロキサンが列挙されうる。 20

【００５８】

また、発明による組成物は、有利には、さらに固着性ポリマー、増粘剤、アニオン性、非イオン性、カチオン性または両性界面活性剤、酸化ベースおよびカプラーなどの酸化染料、顔料以外の直接染料、香料、保存剤、コンディショニング剤、日焼け止め剤、蛋白質、ビタミン、プロビタミン、アニオン型、ノニオン性、カチオン型または両性の非固着性ポリマー、鉱物、植物性または合成油、セラミド、プソイドセラミド、揮発性または非揮発性、直鎖状または環状の、変性または非変性のシリコーン、pH調整剤、酸化剤、還元剤、インヒビター、触媒、および、化粧品用組成物に從來から使用されている他の添加剤、から選択される慣用の化粧品用添加剤を含む。 30

【００５９】

本発明による方法は、ケラチン繊維に

- 先に定義された少なくとも１つのアミン官能基を有する少なくとも１種の化合物； 40
- 先に定義された、少なくとも１種の顔料；および
- 先に定義された少なくとも１種の化学的カップリング剤

を適用することからなる。

【００６０】

少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物、顔料および化学的カップリング剤は、少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物、顔料および化学的カップリング剤を、単独でまたは混合物として含有するいくつかの組成物を使用して、または少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物、顔料および化学的カップリング剤を含有する１つの組成物のみを使用してケラチン繊維に適用しうる。

【００６１】

本発明の１つの具体的な実施形態によれば、化粧用として許容できる媒体中に、少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物、顔料および化学的カップリング剤を含む組成物（Ａ）が、ケラチン繊維に適用される。

【００６２】

本発明の別な具体的実施形態によれば、化粧用として許容できる媒体中に少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物を含む組成物（Ｂ）、ならびに化粧用として許容できる媒体中に顔料および化学的カップリング剤を含む組成物（Ｃ）、がケラチン繊維に適用される（組成物（Ｂ）および（Ｃ）の適用の順序は、無関係である）。

【００６３】

本発明の別な具体的実施形態によれば、化粧用として許容できる媒体中に少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物を含む組成物（Ｂ）、化粧用として許容できる媒体中に顔料を含む組成物（Ｄ）、および化粧用として許容できる媒体中に化学的カップリング剤を含む組成物（Ｅ）、がケラチン繊維に適用される（組成物（Ｂ）、（Ｄ）および（Ｅ）の適用の順序は無関係である）。

10

【００６４】

本発明の別の具体的実施形態によれば、化粧用として許容できる媒体中に少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物および化学的カップリング剤を含む組成物（Ｆ）、ならびに化粧用として許容できる媒体中に顔料を含む組成物（Ｄ）、がケラチン繊維に適用される（組成物（Ｆ）および（Ｄ）の適用の順序は無関係である）。

【００６５】

20

本発明の別の具体的実施形態によれば、化粧用として許容できる媒体中に化学的カップリング剤を含む組成物（Ｅ）、ならびに化粧用として許容できる媒体中に少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物および顔料を含む組成物（Ｇ）、がケラチン繊維に適用される（組成物（Ｅ）および（Ｇ）の適用の順序は無関係である）。

【００６６】

本発明の１つの好ましい実施形態によれば、顔料を含む組成物は、少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物および/または化学的カップリング剤を含む組成物の前に適用される。

【００６７】

本発明の１つの具体的実施形態によれば、先に定義されたように、化学的カップリング剤との組合せで、アミド結合の形成を促進することができる少なくとも１種の追加の化合物が、アミド結合の形成を促進するためにケラチン繊維に適用される。

30

【００６８】

例えば、上記追加の化合物は、１つもしくはその他またはいくつかの、ケラチン繊維に適用される組成物、あるいは追加の組成物中に存在し得る（その場合、様々な組成物のケラチン繊維への適用の順序は無関係である）。

【００６９】

本発明の１つの具体的実施形態によれば、顔料は、それらを含む本発明による方法で使用される様々な組成物中に分散される。

【００７０】

40

これらの組成物において、少なくとも１つのアミン官能基を有する化合物は、それぞれ、通常、それを含む組成物の全重量に対して、０．１～６０重量％、好ましくは０．２～４０重量％、さらに好ましくは０．５～３５重量％の濃度で存在する。顔料は、それぞれ、通常、それを含む組成物の全重量に対して０．０５～８０重量％、好ましくは０．１～６０重量％、さらに好ましくは０．２５～４０重量％の濃度で存在する。化学的カップリング剤は、それぞれ、通常、それを含む組成物の全重量に対して、０．０５～３０重量％、好ましくは０．１～２０重量％、さらに好ましくは０．２５～１０重量％の濃度で存在する。

【００７１】

これらの組成物は、先に定義された様々な慣用の化粧用添加剤を含むことができる。

50

【 0 0 7 2 】

本発明による方法で使用される様々な組成物は、乾燥している毛髪、または湿潤している毛髪に適用され得る。

【 0 0 7 3 】

中間的なすすぎおよび/または乾燥が、各適用の間に行われうる。毛束は、フード (hood) の下で、ヘアドライヤーで、または平滑化トング (smoothing tongs) で乾燥されうる。

【 0 0 7 4 】

同じ方法によって、所望のタイプの付着物 (化学的性質、機械的強度、厚さ、外観、感触などに関して) を実現するために一緒に架橋するポリマーの層の多重の重ね合わせを生成することができる。 10

【 0 0 7 5 】

本発明においては、一般に、化粧用として許容できる媒体は、水および/または 1 種以上の化粧用として許容できる溶媒、例えばアルコール、エステル、ケトン、または環状揮発性シリコンまたは水 - 溶媒混合物を含み、これらの溶媒は、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコールである。

【 0 0 7 6 】

また、本発明の主題は、少なくとも 2 つの組成物を含有し、その組成物の組合せが、
- 先に定義された少なくとも 1 つのアミン官能基を有する少なくとも 1 種の化合物；
- 先に定義された少なくとも 1 種の顔料；および 20
- 先に定義された少なくとも 1 種の化学的カップリング剤
を含む、多隔室 (multi-compartment) 装置である。

【 0 0 7 7 】

本発明の 1 つの具体的実施形態によれば、第 1 の隔室 (コンパートメント) が、前に定義された組成物 (B) を含み、そして、第 2 の隔室が、前に定義された組成物 (C) を含む。

【 0 0 7 8 】

本発明の別の具体的実施形態によれば、第 1 の隔室が先に定義された組成物 (B) を含み、そして第 2 の隔室が先に定義された組成物 (D) を含み、そして第 3 の隔室が先に定義された組成物 (E) を含む。 30

【 0 0 7 9 】

本発明の別の具体的実施形態によれば、第 1 の隔室が先に定義された組成物 (F) を含み、そして、第 2 の隔室が先に定義された組成物 (D) を含む。

【 0 0 8 0 】

本発明の別の具体的実施形態によれば、第 1 の隔室が先に定義された組成物 (E) を含み、そして、第 2 の隔室が先に定義された組成物 (G) を含む。

【 0 0 8 1 】

本発明の 1 つの特定の実施形態によれば、上記組成物の組合せが、また、化学的カップリング剤との組合せで、先に定義されたように、アミド結合の形成を促進することができる少なくとも 1 種の追加の化合物を含むことができる。 40

【 0 0 8 2 】

例えば、多隔室装置に含まれる組成物の 1 つまたはその他あるいはいくつかが、また、追加の化合物を含むことができる。

【 0 0 8 3 】

多隔室装置は、また、化粧用として許容できる媒体中に追加の化合物を含有する追加の組成物を含むこともできる。

【 0 0 8 4 】

本発明の主題は、また、先に定義された少なくとも 1 つアミン官能基を有する少なくとも 1 種の化合物、先に定義された少なくとも 1 種の顔料、および先に定義された少なくとも 1 種の化学的カップリング剤の、ケラチン繊維の染色のための使用である。 50

【0085】

特に、本発明の1つの主題は、先に定義された少なくとも1つアミン官能基を有する少なくとも1種の化合物、先に定義された少なくとも1種の顔料、および先に定義された少なくとも1種の化学的カップリング剤のケラチン繊維の染色のための使用であって、ケラチン繊維の着色が洗髪堅牢性である使用である。

【0086】

洗髪堅牢性は、後に定義される6回の洗髪後の劣化のパーセントが50%より少ない堅牢性であることが好ましい。

【0087】

本発明は、以下に示す非限定的な実施例を用いて、さらに詳細に説明される。

10

【0088】

〔実施例〕

次に示す実施例は、天然毛髪1gの束を使用して行った。

【0089】

使用した種々の試薬は、次に示すとおりである：

- 顔料1：欧州特許出願公開第1184426A2号公報に記載された方法により製造される、シリカのコアおよびキナクリドン (pigment Red 122) からなる有機部分を有する17nmのコンポジット顔料；
- 顔料2：リトールBレッドのカルシウム塩、Wackherr社から販売されているD & C Red 7
- EDC：Flukaによって販売されているN - (3 - ジメチルアミノプロピル) (N' - エチル) カルボジイミド塩酸塩；
- ポリマー1グラム当たり1.4ミリモルのEDCの官能基化度を有する、Fluka (コード09657) によって販売されているポリマーに担持されたEDC；
- NHS：Flukaから販売されている、ナトリウムN - ヒドロキシスルホスクシンイミド。

20

【0090】

これらの試薬から次の溶液を調製した。

- 溶液A₁：顔料1の10%水溶液；
- 溶液A₂：顔料2の10%水溶液；
- 溶液B：ポリビニルアミン/n - ビニルホルムアミド (BASFから販売されているCatiofast VFH) の10%水溶液；
- 溶液C：0.023gのEDCおよび0.026gのNHSを含有する水溶液；
- 溶液D₁：10%の顔料1および10%のポリビニルアミン/n - ビニルホルムアミド (BASFによって販売されているCatiofast VFH) を含有する水溶液；
- 溶液D₂：10%の顔料2および10%のポリビニルアミン/n - ビニルホルムアミド (BASFによって販売されているCatiofast VFH) を含有する水溶液；
- 溶液E：ポリマー上に担持された0.085gのEDCおよび0.026gのNHSを含む水溶液。

30

【0091】

(実施例1)

1) 0.5gの溶液A₁を、クリーンな乾燥毛髪の房に適用する。次に、その房をフードの下で乾燥する。

2) 次に、0.5gの溶液Bを、その乾燥した房に適用する。中間での乾燥を行わずに、0.3gの溶液Cを適用する。

3) 次にその房を、フードの下に30分間置く。

4) 房を、濯ぎ、洗髪する。

40

【0092】

同じ手順を溶液A₂について実施する。

【0093】

50

溶液 A₁ では、得られた房はピンク色に強く着色される。溶液 A₂ では、得られた房は赤色に強く着色される。次に、その房を洗髪堅牢性試験に供する。

【 0 0 9 4 】

毛髪の色を、CIE Labシステム中のMinolta CM3 6 0 0 d (登録商標) 分光測色計 (spectrocolorimeter) で測定する。このシステムにおいて、L* は輝度、a* は色相、b* は彩度を表す。

【 0 0 9 5 】

6 回洗髪後の色の劣化は、次の式によって算定される。

【 0 0 9 6 】

【 数 1 】

10

$$\% \text{ 劣化} = 100 * \frac{DE\ 6\ Shamp}{DE\ Contr}$$

ここで、

$$DE\ contr = \sqrt{(a^*\ contr - a^*\ BN)^2 + (b^*\ contr - b^*\ BN)^2 + (L^*\ contr - L^*\ BN)^2}$$

及び

$$DE\ 6\ Shamp = \sqrt{(a^*\ contr - a^*\ 6Sh)^2 + (b^*\ contr - b^*\ 6Sh)^2 + (L^*\ contr - L^*\ 6Sh)^2}$$

20

【 0 0 9 7 】

(式中：a*BN、b*BNおよびL*BNは、着色されていない毛束に関するa*、b*およびL*の値であり、a*tem、b*temおよびL*contrは、着色された毛束に対する洗髪前のa*、b*およびL*の値であり、a*6 Sh、b*6 ShおよびL*6 Shは、着色された毛束に対する6 回洗髪後のa*、b*およびL*の値である。)

【 0 0 9 8 】

溶液 A₁ については、色の劣化は、6 回の洗髪後で 7 . 9 1 % である。

【 0 0 9 9 】

30

溶液 A₂ については、色の劣化は、6 回の洗髪後で 2 6 . 9 2 % である。

【 0 1 0 0 】

これらの結果から、本発明の方法で得られた着色が、良好な洗髪堅牢性を示すことが明らかである。

【 0 1 0 1 】

(実施例 2)

1) 0 . 5 g の溶液 D₁ を、クリーンな乾燥毛髪に適用する。中間での乾燥を行わずに 0 . 3 g の溶液 C を適用する。

2) 次に、その毛束を、フードの下に 3 0 分間置く。

3) 毛束を、濯ぎ、洗髪する。

40

【 0 1 0 2 】

同じ手順を溶液 D₂ について実施する。

【 0 1 0 3 】

溶液 D₁ では、得られた毛束はピンク色に強く着色される。溶液 D₂ では、得られた毛束は赤色に強く着色される。

【 0 1 0 4 】

(実施例 3)

1) 0 . 5 g の溶液 A₁ を、クリーンな乾燥毛髪に適用する。次に、その毛束をフードの下で乾燥する。

2) 次に、0 . 5 g の溶液 B を、その乾燥毛束に適用する。中間での乾燥を行わずに

50

0.3 g の溶液 C を適用する。

3) 次にその毛束を、180 において平滑化トング (smoothing tongs) で乾燥する。

4) 毛束を、濯ぎ、洗髪する。

【0105】

同じ手順を溶液 A₂ について実施する。

【0106】

溶液 A₁ では、得られた毛束はピンク色に強く着色される。溶液 A₂ では、得られた毛束は赤色に強く着色される。

【0107】

10

(実施例 4)

1) 0.5 g の溶液 A₁ を、クリーンな乾燥毛髪に適用する。次に、その毛束をフードの下で乾燥する。

2) 次に、0.3 g の溶液 C を、その乾燥毛束に適用する。中間での乾燥を行わずに 0.5 g の溶液 B を適用する。

3) 次にその毛束を、フードの下に 30 分間置く。

4) 毛束を、濯ぎ、洗髪する。

【0108】

同じ手順を溶液 A₂ について実施する。

【0109】

20

溶液 A₁ では、得られた毛束はピンク色に強く着色される。溶液 A₂ では、得られた毛束は赤色に強く着色される。

【0110】

(実施例 5)

1) 0.5 g の溶液 A₁ を、クリーンな乾燥毛髪に適用する。次に、その毛束をフードの下で乾燥する。

2) 次に 0.5 g の溶液 B を、その乾燥毛束に適用する。中間での乾燥を行わずに 0.3 g の溶液 E を適用する。

3) 次に、その毛束を、フードの下で 30 分間置く。

4) 毛束を、濯ぎ、洗髪する。

30

【0111】

同じ手順を溶液 A₂ について実施する。

【0112】

溶液 A₁ については、得られた毛束はピンク色に強く着色される。溶液 A₂ については、得られた毛束は赤色に強く着色される。

【0113】

前に概説した結果と同等の結果が、次のポリアミンについても得られた：

- ε - ポリリシン (Chissoによって販売されている)；
- ポリエチレンイミン (BASFによって販売されている Lupasol P)；
- ポリ (アリルアミン塩酸塩) (Aldrichによって販売されている。コード 28322
- 3)。

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C083 AB151 AB171 AB211 AB221 AB241 AC521 AC641 AC731 AC771 AC851
AD071 BB21 BB23 CC36 DD23 EE03 EE26

【外国語明細書】

**COMPOSITION FOR DYEING KERATIN FIBRES, COMPRISING A
COMPOUND BEARING AT LEAST ONE AMINE FUNCTION, A PIGMENT
AND A CHEMICAL COMPLING AGENT**

The present invention relates to a composition for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as the hair, comprising at least one compound bearing at least one amine function, at least one pigment other than iron oxide, titanium oxide and silica, and at least one chemical coupling agent for forming amide bonds.

In the field of dyeing keratin fibres, there are two modes of dyeing, which each have their advantages and their drawbacks.

Direct dyeing or semi-permanent dyeing consists in dyeing keratin fibres with dye compositions containing direct dyes. These dyes are coloured and colouring molecules that have affinity for keratin fibres. They are applied to the keratin fibres for a time necessary to obtain the desired coloration, and are then rinsed out.

The standard dyes that are used are in particular dyes of the nitrobenzene, anthraquinone, nitropyridine, azo, xanthene, acridine, azine or triarylmethane type or natural dyes.

It has moreover already been proposed to use pigments, for instance in patent application

FR 2 741 530, which envisages the use for dyeing keratin fibres of a composition comprising at least one dispersion of particles of film-forming polymer comprising at least one acid function and at least one pigment dispersed in the continuous phase of the said dispersion.

The colorations obtained via this mode of dyeing have the drawback of having low shampoo-fastness.

Oxidation dyeing or permanent dyeing consists in dyeing keratin fibres with dye compositions containing oxidation dye precursors, which are generally known as oxidation bases, such as ortho- or para-phenylenediamines, ortho- or para-aminophenols and heterocyclic compounds such as diaminopyrazole derivatives. These oxidation bases are colourless or weakly coloured compounds, which, when combined with oxidizing products, can give rise to coloured compounds via a process of oxidative condensation.

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

The shades obtained via oxidation dyeing generally show relatively good shampoo-fastness.

The difficulty with these two modes of dyeing, *direct dyeing* or *semi-permanent dyeing*, on the one hand, and *oxidation dyeing* or *permanent dyeing*, on the other hand, is that if it is desired to dye a dark support, it is necessary to bleach or lighten the support in order for the supplied colour to be visible.

The bleaching or lightening of keratin fibres may be performed using an oxidizing agent. Among the conventionally used oxidizing agents that may be mentioned are hydrogen peroxide or compounds capable of producing hydrogen peroxide by hydrolysis, for instance urea peroxide or persalts such as perborates, persulfates and percarbonates.

The use of oxidizing agents, whether to lighten and/or to oxidize oxidation dyes, has the drawback of resulting in appreciable degradation of the keratin fibres and of impairing their cosmetic properties. The hair has a tendency to become coarse, more difficult to disentangle and more brittle.

The aim of the present invention is to provide novel compositions for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as the hair, which allow colorations to be obtained that are visible on a dark support without it being necessary to lighten or bleach the fibres, and that show good shampoo-fastness.

This aim is achieved with the present

invention, one subject of which is a composition for dyeing keratin fibres, comprising, in a cosmetically acceptable medium:

- at least one compound bearing at least one amine function;
- at least one pigment other than iron oxide, titanium oxide and silica; and
- at least one chemical coupling agent for forming amide bonds.

The composition in accordance with the present invention leads to a visible coloration on a dark support without it being necessary to lighten or bleach the keratin fibres, and consequently without any physical degradation of the keratin fibres. This coloration is furthermore resistant to the various attacking factors to which the hair may be subjected, such as shampoos, rubbing, light, bad weather, sweat and permanent reshaping operations. These properties are particularly noteworthy as regards the resistance of the coloration with respect to shampoos and rubbing. The coloration is obtained in varied shades and is chromatic, strong, aesthetic and sparingly selective.

A subject of the present invention is also a process for dyeing keratin fibres using at least one compound bearing at least one amine function, at least one pigment other than iron oxide, titanium oxide and silica, and at least one chemical coupling agent for

forming amide bonds.

Another subject of the present invention is the use for dyeing keratin fibres of at least one compound bearing at least one amine function, at least one pigment other than iron oxide, titanium oxide and silica, and at least one chemical coupling agent for forming amide bonds.

According to one particular embodiment of the invention, the compound(s) bearing at least one amine function have a molecular weight of greater than 300 g.mol^{-1} . Preferably, the compound(s) bearing at least one amine function have a molecular weight of greater than 1000 g.mol^{-1} . Examples that may be mentioned are polymers.

Among the polymers bearing at least one amine function, polyamines are preferred. Examples of polyamines that may be mentioned include polyvinylamine, polyethyleneamine, polylysine, chitosan, polyallylamine, aminodextran, aminocellulose and aminopolyvinyl acetal.

The term "pigment" means any organic and/or mineral species whose solubility in water is less than 0.01% at 20°C , having an absorption of between 350 and 700 nm and preferably an absorption with a maximum.

The pigments in accordance with the present invention are chosen from all organic and/or mineral pigments, with the exception of iron oxide, titanium

oxide and silica, especially those described in Kirk-Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology and in Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry.

The pigments in accordance with the invention may be in the form of powder or of pigmentary paste. They may be coated or uncoated.

The pigments in accordance with the invention may be chosen, for example, from white or coloured pigments, lakes, pigments with special effects such as nacres or flakes, and mixtures thereof.

Examples of white or coloured mineral pigments that may be mentioned include zirconium oxide or cerium oxide, chromium oxides, manganese violet, ultramarine blue, chromium hydrate and ferric blue.

Examples of white or coloured organic pigments that may be mentioned include nitroso, nitro, azo, xanthene, quinoline, anthraquinone and phthalocyanin compounds, compounds of metallic complex type, and isoindolinone, isoindoline, quinacridone, perinone, perylene, diketopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphenylmethane and quinophthalone compounds.

In particular, the white or coloured organic pigments may be chosen from carmine, carbon black, aniline black, azo yellow, quinacridone, phthalocyanin blue, sorghum red, the blue pigments codified in the Color Index under the references CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, the yellow pigments

codified in the Color Index under the references CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, the green pigments codified in the Color Index under the references CI 61565, 61570, 74260, the orange pigments codified in the Color Index under the references CI 11725, 15510, 45370, 71105, the red pigments codified in the Color Index under the references CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, the pigments obtained by oxidative polymerization of indole or phenolic derivatives as described in patent FR 2 679 771.

Pigmentary pastes of organic pigment may be used, such as the products sold by the company Hoechst under the name:

- Jaune Cosmenyl IOG: Pigment Yellow 3 (CI 11710);
- Jaune Cosmenyl G: Pigment Yellow 1 (CI 11680);
- Orange Cosmenyl GR: Pigment Orange 43 (CI 71105);
- Rouge Cosmenyl R: Pigment Red 4 (CI 12085);
- Carmin Cosmenyl FB: Pigment Red 5 (CI 12490);
- Violet Cosmenyl RL: Pigment Violet 23 (CI 51319);
- Bleu Cosmenyl A2R: Pigment Blue 15.1 (CI 74160);
- Vert Cosmenyl GG: Pigment Green 7 (CI 74260);
- Noir Cosmenyl R: Pigment Black 7 (CI 77266).

The pigments in accordance with the invention may also be in the form of composite pigments as

described in patent EP 1 184 426. These composite pigments may especially be composed of particles comprising:

- a mineral core,
- at least one binder for fixing the organic pigments to the core, and
- at least one organic pigment at least partially covering the core.

The term "lakes" means dyes adsorbed onto insoluble particles, the assembly thus obtained remaining insoluble during use. The mineral substrates onto which the dyes are adsorbed are, for example, alumina, silica, calcium sodium borosilicate or calcium aluminium borosilicate, and aluminium. Among the organic dyes that may be mentioned is cochineal carmine.

Examples of lakes that may be mentioned include the products known under the following names: D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 7 (CI 15 850:1), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

The term "pigments with special effects" means pigments that generally create a coloured

appearance (characterized by a certain shade, a certain vivacity and a certain level of luminance) that is non-uniform and that changes as a function of the conditions of observation (light, temperature, angles of observation, etc.). They are consequently in contrast with white or coloured pigments, which afford a standard opaque, semi-transparent or transparent uniform shade.

Examples of pigments with special effects that may be mentioned include white nacreous pigments such as mica coated with titanium or with bismuth oxychloride, coloured nacreous pigments such as mica coated with titanium and with iron oxides, mica coated with titanium and especially with ferric blue or with chromium oxide, mica coated with titanium and with an organic pigment as defined above, and also nacreous pigments based on bismuth oxychloride.

Mention may also be made of pigments with an interference effect not bound to a substrate, for instance liquid crystals (Helicones HC from Wacker), holographic interference flakes (Geometric Pigments or Spectra f/x from Spectratek). The pigments with special effects also comprise fluorescent pigments, whether they are substances that are fluorescent in daylight or that produce ultraviolet fluorescence, phosphorescent pigments, photochromic pigments, thermochromic pigments and quantum dots, for example sold by the company

Quantum Dots Corporation.

Quantum dots are luminescent semiconductive nanoparticles capable of emitting, under light excitation, radiation with a wavelength of between 400 nm and 700 nm. These nanoparticles are known in the literature. In particular, they may be manufactured according to the processes described, for example, in US 6 225 198 or US 5 990 479, in the publications cited therein and also in the following publications:

Dabboussi B.O. et al "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterisation of a size series of highly luminescent nanocrystallites" *Journal of Physical Chemistry B*, vol 101, 1997, pp 9463-9475 and Peng, Xiaogang et al, "Epitaxial Growth of highly Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility" *Journal of the American Chemical Society*, vol 119, No. 30, pp 7019-7029.

The pigments in accordance with the invention are preferably coloured pigments.

The variety of pigments used makes it possible to obtain a rich palette of colours, and also particular optical effects such as metallic or interference effects.

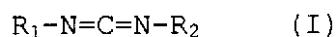
The size of a pigment other than the nacre in solution is generally between 10 nm and 10 μ m, preferably between 50 nm and 5 μ m and even more

preferably between 100 nm and 3 μm . The size of a nacre in solution is generally between 1 and 200 μm , preferably between 1 and 80 μm and even more preferably between 1 and 50 μm .

According to one particular embodiment of the invention, the pigment(s) is (are) in dispersion in the composition in accordance with the invention.

In the context of the present invention, the term "chemical coupling agent" means a chemical compound capable of increasing the rate of a reaction. In particular, a chemical coupling agent for the formation of amide bonds is a chemical compound capable of promoting or accelerating the formation of amide bonds between one or more compounds. Examples that may be mentioned include carbodiimide derivatives; 1,1'-carbonyldiimidazole; phosphonium salts; phosphonates; phosphoramides; dialkoxytriazine derivatives such as 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride (DMT-MM) and 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine (CDMT).

According to one particular embodiment of the invention, the carbodiimide derivative(s) is (are) chosen from the compounds of formula (I) below:



in which R_1 and R_2 denote, independently of each other:

- a hydrogen atom;
- an alkyl radical, which is unsubstituted or

substituted with one or more substituents chosen from:

- a hydroxyl radical;
- an amino radical;
- a monoalkylamino or dialkylamino radical;
- a mono- or di(mono- or polyhydroxyalkyl)amino radical;
- an aryl radical;
- a heterocyclic group;
- an aryl radical;
- an arylalkyl radical.

In the context of the present invention, the term "alkyl radical" means a linear or branched, cyclic or acyclic radical containing from 1 to 30 carbon atoms and preferably from 1 to 10 carbon atoms, for example methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl and butyl radicals.

The term "aryl radical" means a carbon-based radical derived from fused or non-fused benzene-based compounds, containing from 6 to 30 carbon atoms, for example phenyl, anthracenyl and naphthyl radicals.

The term "heterocyclic group" means a fused or non-fused, aromatic or non-aromatic, 5- to 50-membered and preferably 5- to 10-membered monocyclic or polycyclic group, for example a thiophene, benzofuran, benzothiophene, indole, bispypyridine, benzopyran, quinoline, pyrazole, pyridine, pyrrole, furan, imidazole or benzimidazole ring.

Preferably, R_1 and R_2 do not denote a hydrogen

atom. Advantageously, R_1 and R_2 denote an unsubstituted or substituted alkyl radical.

As examples of carbodiimide derivatives that are useful in the context of the invention, mention may be made of N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-(ethyl)carbodiimide; N,N'-dicyclohexylcarbodiimide.

Preferably, the carbodiimide derivative(s) is (are) soluble in water or in an alcoholic solvent.

The chemical coupling agent(s) may be supported on a polymer. For example, N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-(ethyl)carbodiimide (EDC) supported on a polymer with a degree of functionalization of 1.4 mmol of EDC per gram of polymer is sold by Fluka (code 09657).

The compound(s) bearing at least one amine function is (are) each generally present in the composition in accordance with the invention in concentrations of between 0.1% and 60% by weight, preferably between 0.2% and 40% by weight and even more preferably between 0.5% and 35% by weight relative to the total weight of the composition.

The pigment(s) is (are) each generally present in the composition in accordance with the invention in concentrations of between 0.05% and 80% by weight, preferably between 0.1% and 60% by weight and even more preferably between 0.25% and 40% by weight relative to the total weight of the composition.

The chemical coupling agent(s) is (are) each generally present in the composition in accordance with the invention in concentrations of between 0.05% and 30% by weight, preferably between 0.1% and 20% by weight and even more preferably between 0.25% and 10% by weight relative to the total weight of the composition.

The composition according to the present invention may also comprise at least one additional compound, which, in combination with the chemical coupling agent(s), is capable of promoting the formation of amide bonds.

According to one particular embodiment of the invention, the additional compound(s) is (are) compounds bearing at least one N-hydroxyl function.

Examples of compounds bearing at least one N-hydroxyl function that may be mentioned include N-hydroxysuccinimide; N-hydroxysulfosuccinimide.

Preferably, the compound(s) bearing at least one N-hydroxyl function also contain(s) at least one polar group.

The additional compound(s) which, in combination with the chemical coupling agent(s) is (are) capable of promoting the formation of amide bonds is (are) each generally present in concentrations of between 0.05% and 30% by weight, preferably between 0.1% and 20% by weight and even more preferably between

0.25% and 10% by weight relative to the total weight of the composition.

The composition in accordance with the invention may furthermore comprise fillers, with the exception of silica.

The term "fillers" should be understood as meaning colourless or white, mineral or synthetic, lamellar or non-lamellar particles. The fillers may be present in a proportion of from 0 to 80% by weight, preferably from 0.01% to 60% by weight and better still from 0.02% to 40% by weight relative to the total weight of the composition. Mention may be made especially of talc, zinc stearate, kaolin, polyamide (Nylon®) (Orgasol from Atochem) powders, polyethylene powders, powders of tetrafluoroethylene polymers (Teflon®), starch, boron nitride, polymer microspheres such as those of polyvinylidene chloride/acrylonitrile, for instance Expancel (Nobel Industrie), acrylic acid copolymer microspheres (Polytrap® from the company Dow Corning), silicone resin microbeads (for example Tospearls® from Toshiba) and elastomeric organopolysiloxanes.

The composition according to the invention also advantageously contains conventional cosmetic additives chosen from fixing polymers, thickeners, anionic, nonionic, cationic or amphoteric surfactants, oxidation dyes such as oxidation bases and couplers,

direct dyes other than pigments, fragrances, preserving agents, conditioning agents, sunscreens, proteins, vitamins, provitamins, anionic, nonionic, cationic or amphoteric non-fixing polymers, mineral, plant or synthetic oils, ceramides, pseudoceramides, volatile or non-volatile, linear or cyclic, modified or unmodified silicones, pH regulators, oxidizing agents, reducing agents, inhibitors, catalysts and any other additive conventionally used in cosmetic compositions.

The process according to the invention consists in applying to the keratin fibres:

- at least one compound bearing at least one amine function as defined above;
- at least one pigment as defined above; and
- at least one chemical coupling agent as defined above.

The compound(s) bearing at least one amine function, the pigment(s) and the chemical coupling agents(s) may be applied to the keratin fibres using several compositions containing the compound(s) bearing at least one amine function, the pigment(s) and the chemical coupling agent(s), alone or as a mixture, or using only one composition containing the compound(s) bearing at least one amine function, the pigment(s) and the chemical coupling agent(s).

According to one particular embodiment of the invention, a composition (A) comprising, in a

cosmetically acceptable medium, the compound(s) bearing at least one amine function, the pigment(s) and also the chemical coupling agent(s), is applied to the keratin fibres.

According to another particular embodiment of the invention, a composition (B) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the compound(s) bearing at least one amine function, and a composition (C) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the pigments(s) and the chemical coupling agent(s), is applied to the keratin fibres, the order of application of the compositions (B) and (C) being irrelevant.

According to another particular embodiment of the invention, a composition (B) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the compound(s) bearing at least one amine function, a composition (D) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the pigment(s) and a composition (E) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the chemical coupling agent(s), is applied to the keratin fibres, the order of application of the compositions (B), (D) and (E) being irrelevant.

According to another particular embodiment of the invention, a composition (F) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the compound(s) bearing at least one amine function and the chemical coupling agent(s) and a composition (D) comprising, in a

cosmetically acceptable medium, the pigment(s), is applied to the keratin fibres, the order of application of the compositions (F) and (D) being irrelevant.

According to another particular embodiment of the invention, a composition (E) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the chemical coupling agent(s) and a composition (G) comprising, in a cosmetically acceptable medium, the compound(s) bearing at least one amine function and the pigment(s), is applied to the keratin fibres, the order of application of the compositions (E) and (G) being irrelevant.

According to one preferred embodiment of the invention, the composition comprising the pigment(s) is applied before the composition(s) comprising the compound(s) bearing at least one amine function and/or the chemical coupling agent(s).

According to one particular embodiment of the invention, at least one additional compound, which, in combination with the chemical coupling agent(s), is capable of promoting the formation of amide bonds, as defined above, is applied to the keratin fibres to promote the formation of amide bonds.

For example, the additional compound(s) may be present in one or other or in several of the compositions applied to the keratin fibres or in an additional composition, in which case the order of application of the various compositions to the keratin

fibres is irrelevant.

According to one particular embodiment of the invention, the pigment(s) are dispersed in the various compositions used in the process in accordance with the invention comprising them.

In these compositions, the compound(s) bearing at least one amine function is (are) each generally present in concentrations of between 0.1% and 60% by weight, preferably between 0.2% and 40% by weight and even more preferably between 0.5% and 35% by weight relative to the total weight of the composition comprising them, the pigment(s) is (are) each generally present in concentrations of between 0.05% and 80% by weight, preferably between 0.1% and 60% by weight and even more preferably between 0.25% and 40% by weight relative to the total weight of the composition comprising them, the chemical coupling agent(s) is (are) each generally present in concentrations of between 0.05% and 30% by weight, preferably between 0.1% and 20% by weight and even more preferably between 0.25% and 10% by weight relative to the total weight of the composition comprising them.

These compositions may also contain various conventional cosmetic additives as defined above.

The various compositions used in the process in accordance with the invention may be applied to dry or wet hair.

Intermediate rinsing and/or drying may be performed between each application. The lock may be dried under a hood, with a hairdryer or with smoothing tongs.

According to the same processes, it is possible to produce multiple superpositions of layers of polymers that crosslink together to achieve the desired type of deposit (in terms of chemical nature, mechanical strength, thickness, appearance, feel, etc.).

In the context of the present invention, a cosmetically acceptable medium generally comprises water and/or one or more cosmetically acceptable solvents such as alcohols, esters, ketones or cyclic volatile silicones or water-solvent(s) mixtures, these solvents preferably being C₁-C₄ alcohols.

A subject of the present invention is also a multi-compartment device containing at least two compositions such that the combination of the said compositions comprises:

- at least one compound bearing at least one amine function as defined above;
- at least one pigment as defined above; and
- at least one chemical coupling agent as defined above.

According to one particular embodiment of the invention, a first compartment contains the composition

(B) as defined above and a second compartment contains the composition (C) as defined above.

According to another particular embodiment, a first compartment contains the composition (B) as defined above, a second compartment contains the composition (D) as defined above and a third compartment contains the composition (E) as defined above.

According to another particular embodiment of the invention, a first compartment contains the composition (F) as defined above and a second compartment contains the composition (D) as defined above.

According to another particular embodiment, a first compartment contains the composition (E) as defined above and a second compartment contains the composition (G) as defined above.

According to one particular embodiment of the invention, the combination of the said compositions also comprises at least one additional compound, which, in combination with the chemical coupling agent(s), is capable of promoting the formation of amide bonds, as defined above.

For example, one or other or several of the compositions contained in the multi-compartment device may also comprise the additional compound(s).

The multi-compartment device may also contain

an additional composition comprising, in a cosmetically acceptable medium, the additional compound(s).

A subject of the present invention is also the use for dyeing keratin fibres of at least one compound bearing at least one amine function as defined above, at least one pigment as defined above and at least one chemical coupling agent as defined above.

In particular, one subject of the present invention is the use for dyeing keratin fibres of at least one compound bearing at least one amine function as defined above, at least one pigment as defined above and at least one chemical coupling agent as defined above, in which the coloration of the keratin fibres is shampoo-fast.

Preferably, the shampoo-fastness is such that the percentage of degradation after six shampoo washes as defined below is less than 50%.

The invention will be illustrated in more detail with the aid of the non-limiting examples that follow.

EXAMPLES

The following examples were performed using locks of 1 g of natural hair.

The various reagents used are as follows:

- Pigment 1: Composite pigment of 17 nm with a silica core and an organic part consisting of quinacridone (pigment Red 122) prepared via the method described in

patent application EP 1 184 426 A2;

- Pigment 2: Calcium salt of lithol B red, D & C Red 7 sold by the company Wackherr;
- EDC: N-(3-Dimethylaminopropyl) (N'-ethyl)carbodiimide hydrochloride sold by Fluka;
- EDC supported on a polymer sold by Fluka (code 09657) with a degree of functionalization of 1.4 mmol of EDC per gram of polymer;
- NHS: Sodium N-hydroxysulfosuccinimide sold by Fluka.

The following solutions were prepared from these reagents:

- Solution A₁: Aqueous 10% solution of pigment 1;
- Solution A₂: Aqueous 10% solution of pigment 2;
- Solution B: Aqueous 10% solution of polyvinylamine/n-vinylformamide (Catiofast VFH sold by BASF);
- Solution C: Aqueous solution containing 0.023 g of EDC and 0.026 g of NHS;
- Solution D₁: Aqueous solution containing 10% of pigment 1 and 10% of polyvinylamine/n-vinylformamide (Catiofast VFH sold by BASF);
- Solution D₂: Aqueous solution containing 10% of pigment 2 and 10% of polyvinylamine/n-vinylformamide (Catiofast VFH sold by BASF);
- Solution E: Aqueous solution containing 0.085 g of EDC supported on a polymer and 0.026 g of NHS.

Example 1:

- 1) 0.5 g of solution A₁ is applied to a lock of clean, dry natural hair. The lock is then dried under a hood.
- 2) 0.5 g of solution B is then applied to the dry lock. Without intermediate drying, 0.3 g of solution C is applied.
- 3) The lock is then placed under a hood for 30 minutes.
- 4) The lock is rinsed and shampooed.

The same procedure is performed for solution A₂.

With solution A₁, the lock obtained is strongly coloured pink. With solution A₂, the lock obtained is strongly coloured red. The locks are then subjected to a shampoo-fastness test.

The colour of the hair is measured using a Minolta CM3600d[®] spectrophotometer in the CIELab system. In this system, L* represents the luminance, a* the hue and b* the saturation.

The degradation of the colour after six shampoo washes is estimated according to the following formula:

$$\%degradation = 100 * \frac{DE\ 6\ Shamp}{DE\ Contr}$$

with

$$DE\ contr = \sqrt{(a^*\ contr - a^*\ BN)^2 + (b^*\ contr - b^*\ BN)^2 + (L^*\ contr - L^*\ BN)^2}$$

and

$$DE\ 6\ Shamp = \sqrt{(a^*\ contr - a^*\ 6Sh)^2 + (b^*\ contr - b^*\ 6Sh)^2 + (L^*\ contr - L^*\ 6Sh)^2}$$

in which a^*_{BN} , b^*_{BN} and L^*_{BN} are the values of a^* , b^* and L^* for the uncoloured lock, a^*_{tem} , b^*_{tem} and L^*_{contr} the values of a^* , b^* and L^* for the coloured lock before shampooing, while a^*_{6Sh} , b^*_{6Sh} and L^*_{6Sh} are the values of a^* , b^* and L^* for the coloured lock after 6 shampoo washes.

With solution A_1 , the degradation of the colour is 7.91% after 6 shampoo washes.

With solution A_2 , the degradation of the colour is 26.92% after 6 shampoo washes.

These results show that the coloration obtained with the process in accordance with the invention shows good shampoo-fastness.

Example 2:

- 1) 0.5 g of solution D_1 is applied to clean dry hair. Without intermediate drying, 0.3 g of solution C is applied.
- 2) The lock is then placed under a hood for 30 minutes.
- 3) The lock is rinsed and shampooed.

The same procedure is performed for solution D_2 .

With solutions D_1 , the lock obtained is strongly coloured pink. With solution D_2 , the lock obtained is strongly coloured red.

Example 3:

1) 0.5 g of solution A₁ is applied to clean dry hair.

The lock is then dried under a hood.

2) 0.5 g of solution B is then applied to the dry lock.

Without intermediate drying, 0.3 g of solution C is applied.

3) The lock is then dried with smoothing tongs at 180°C.

4) The lock is rinsed and shampooed.

The same procedure is performed for solution A₂.

With solution A₁, the lock obtained is strongly coloured pink. With solution A₂, the lock obtained is strongly coloured red.

Example 4:

1) 0.5 g of solution A₁ is applied to clean dry hair.

The lock is then dried under a hood.

2) 0.3 g of solution C is then applied to the dry lock.

Without intermediate drying, 0.5 g of solution B is applied.

3) The lock is then placed under a hood for 30 minutes.

4) The lock is rinsed and shampooed.

The same procedure is performed for solution A₂.

With solution A₁, the lock obtained is strongly coloured pink. With solution A₂, the lock obtained is strongly coloured red.

Example 5:

- 1) 0.5 g of solution A₁ is applied to clean dry hair.
The lock is then dried under a hood.
- 2) 0.5 g of solution B is then applied to the dry lock.
Without intermediate drying, 0.3 g of solution E is applied.
- 3) The lock is then placed under a hood for 30 minutes.
- 4) The lock is rinsed and shampooed.

The same procedure is performed for solution A₂.

With solution A₁, the lock obtained is strongly coloured pink. With solution A₂, the lock obtained is strongly coloured red.

Results comparable to those outlined above are obtained with the following polyamines:

- ε-polylysine (sold by Chisso);
- polyethyleneimine (Lupasol P sold by BASF);
- poly(allylamine hydrochloride) (sold by Aldrich, code 28322-3).

1. Composition for dyeing keratin fibres, comprising, in a cosmetically acceptable medium:

- at least one compound bearing at least one amine function;
- at least one pigment other than iron oxide, titanium oxide and silica; and
- at least one chemical coupling agent for the formation of amide bonds.

2. Composition according to Claim 1, in which the compound(s) bearing at least one amine function has (have) a molecular weight of greater than 300 g/mol^{-1} .

3. Composition according to Claim 2, in which the compound(s) bearing at least one amine function has (have) a molecular weight of greater than 1000 g.mol^{-1} .

4. Composition according to Claim 2 or 3, in which the compound(s) bearing at least one amine function is (are) polymers.

5. Composition according to Claim 4, in which the polymer(s) is(are) polyamines.

6. Composition according to Claim 5, in which the polyamine(s) is(are) chosen from polyvinylamine, polyethyleneamine, polylysine, chitosan, polyallylamine, aminodextran, aminocellulose

and aminopolyvinyl acetal.

7. Composition according to any one of the preceding claims, in which the pigment(s) is (are) in the form of powder or of pigmentary paste.

8. Composition according to Claim 7, in which at least one pigment is a mineral pigment chosen from zirconium oxides or cerium oxides, chromium oxides, manganese violet, ultramarine blue, chromium hydrate and ferric blue.

9. Composition according to Claim 7, in which at least one pigment is an organic pigment chosen from nitroso, nitro, azo, xanthene, quinoline, anthraquinone and phthalocyanin compounds, compounds of metallic complex type, and isoindolinone, isoindoline, quinacridone, perinone, perylene, diketopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphenylmethane and quinophthalone compounds.

10. Composition according to Claim 7, in which at least one pigment is a composite pigment composed of particles comprising:

- a mineral core,
- at least one binder for fixing the organic pigments to the core, and
- at least one organic pigment at least partially covering the core.

11. Composition according to Claim 7, in which at least one pigment is a lake consisting of a

mineral substrate chosen from alumina, silica, calcium sodium borosilicate or calcium aluminium borosilicate, and aluminium on which is adsorbed a dye.

12. Composition according to Claim 7, in which at least one pigment is a pigment with special effects chosen from nacreous pigments, pigments with interference effects not bound to a substrate, fluorescent pigments, phosphorescent pigments, photochromic pigments, thermochromic pigments and quantum dots.

13. Composition according to Claim 12, in which the nacreous pigment(s) is (are) chosen from mica coated with titanium or with bismuth oxychloride, mica coated with titanium and with iron oxides, mica coated with titanium and with ferric blue or chromium oxide, mica coated with titanium and with an organic pigment as defined in Claim 9, and nacreous pigments based on bismuth oxychloride.

14. Composition according to Claim 12, in which the pigment(s) with an interference effect not bound to a substrate is (are) chosen from liquid crystals and holographic interference flakes.

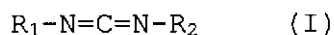
15. Composition according to any one of the preceding claims, in which the pigment(s) is (are) coloured pigments.

16. Composition according to any one of the preceding claims, in which the pigment(s) is (are) in

dispersion.

17. Composition according to any one of the preceding claims, in which the chemical coupling agent(s) is (are) chosen from carbodiimide derivatives; 1,1'-carbonyldiimidazole; phosphonium salts; phosphonates; phosphoramides; dialkoxytriazine derivatives.

18. Composition according to Claim 17, in which the carbodiimide derivative(s) is (are) chosen from the compounds of formula (I) below:



in which R_1 and R_2 denote, independently of each other:

- a hydrogen atom;
- an alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more substituents chosen from:
 - a hydroxyl radical;
 - an amino radical;
 - a monoalkylamino or dialkylamino radical;
 - a mono- or di(mono- or polyhydroxyalkyl)amino radical;
 - an aryl radical;
 - a heterocyclic group;
- an aryl radical;
- an arylalkyl radical.

19. Composition according to Claim 18, in which R_1 and R_2 do not denote a hydrogen atom.

20. Composition according to Claim 19, in

which R_1 and R_2 denote an unsubstituted or substituted alkyl radical.

21. Composition according to any one of Claims 17 to 20, in which the carbodiimide derivative(s) is (are) chosen from N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-(ethyl)carbodiimide; N,N'-dicyclohexylcarbodiimide.

22. Composition according to any one of Claims 17 to 21, in which the carbodiimide derivative(s) is (are) soluble in water or in an alcoholic solvent.

23. Composition according to any one of the preceding claims, in which the compound(s) bearing at least one amine function is (are) each present in concentrations of between 0.1% and 60% by weight relative to the total weight of the composition.

24. Composition according to any one of the preceding claims, in which the pigment(s) is (are) each present in concentrations of between 0.05% and 80% by weight relative to the total weight of the composition.

25. Composition according to any one of the preceding claims, in which the chemical coupling agent(s) is (are) each present in concentrations of between 0.05% and 30% by weight relative to the total weight of the composition.

26. Composition according to any one of the preceding claims, comprising at least one additional

compound, which, in combination with the chemical coupling agent(s), is capable of promoting the formation of amide bonds.

27. Composition according to Claim 26, in which the additional compound(s) is (are) compounds bearing at least one N-hydroxyl function.

28. Composition according to Claim 27, in which the compound(s) bearing at least one N-hydroxyl function is (are) chosen from N-hydroxysuccinimide; N-hydroxysulfosuccinimide.

29. Composition according to Claim 27 or 28, in which the compound(s) bearing at least one N-hydroxyl function also contain(s) at least one polar group.

30. Composition according to any one of Claims 26 to 29, in which the additional compound(s) is (are) each present in concentrations of between 0.05% and 30% by weight relative to the total weight of the composition.

31. Process for dyeing keratin fibres, characterized in that the following are applied to the keratin fibres:

- at least one compound bearing at least one amine function as defined in any one of Claims 1 to 6;
- at least one pigment as defined in any one of Claims 1 and 7 to 15; and
- at least one chemical coupling agent as defined in

any one of Claims 1 and 17 to 22.

32. Process according to Claim 31, in which the compound(s) bearing at least one amine function, the pigment(s) and the chemical coupling agent(s) are applied to the keratin fibres using several compositions containing the compound(s) bearing at least one amine function, the pigment(s) and the chemical coupling agent(s), alone or as a mixture, or using only one composition containing the compound(s) bearing at least one amine function, the pigment(s) and the chemical coupling agent(s).

33. Process according to Claim 32, in which the composition comprising the pigment(s) is applied before the composition(s) comprising the compound(s) bearing at least one amine function and/or the chemical coupling agent(s).

34. Process according to any one of Claims 31 to 33 in which at least one additional compound as defined in any one of Claims 26 to 29 is applied to the keratin fibres to promote the formation of amide bonds.

35. Multi-compartment device, characterized in that it contains at least two compositions such that the combination of the said compositions comprises:

- at least one compound bearing at least one amine function as defined in any one of Claims 1 to 6;
- at least one pigment as defined in any one of Claims 1 and 7 to 15; and

- at least one chemical coupling agent as defined in any one of Claims 1 and 17 to 22.

36. Device according to Claim 35, in which the combination of the said compositions also comprises at least one additional compound as defined in any one of Claims 26 to 29.

37. Use, for dyeing keratin fibres, of at least one compound bearing at least one amine function as defined in any one of Claims 1 to 6, of at least one pigment as defined in any one of Claims 1 and 7 to 15 and of at least one chemical coupling agent as defined in any one of Claims 1 and 17 to 22.

38. Use according to Claim 37, in which the coloration of the keratin fibres is shampoo-fast.

1 Abstract

The present invention relates to a composition for dyeing keratin fibres comprising at least one compound bearing at least one amine function, at least one pigment and at least one chemical coupling agent, to the processes for dyeing keratin fibres using this compound bearing at least one amine function, this pigment and this chemical coupling agent, and also to the use of this compound bearing at least one amine function, of this pigment and of this chemical coupling agent for dyeing keratin fibres.

The present invention allows the production of a coloration that is visible on a dark support without it being necessary to lighten or bleach the keratin fibres, and that shows good resistance to the various attacking factors to which the hair may be subjected, in particular to shampoos and to rubbing.

2 Representative Drawing

None