(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3609428号
(P3609428)
(45)発行日　平成17年1月12日(2005.1.12)　(24)登録日　平成16年10月22日(2004.10.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C09B 29/08	C09B 29/08	A
A61K 7/13	A61K 7/13	
C09B 67/22	C09B 67/22	
D06P 3/24	D06P 3/24	

請求項の数 26　(全 31 頁)

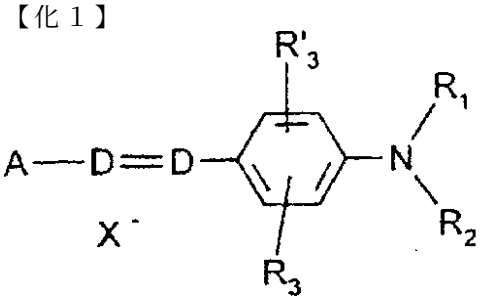
(21)出願番号	特願平11-523337
(86)(22)出願日	平成10年10月7日(1998.10.7)
(65)公表番号	特表2000-505841(P2000-505841A)
(43)公表日	平成12年5月16日(2000.5.16)
(86)国際出願番号	PCT/FR1998/002145
(87)国際公開番号	WO1999/020235
(87)国際公開日	平成11年4月29日(1999.4.29)
審査請求日	平成11年6月17日(1999.6.17)
(31)優先権主張番号	97/13240
(32)優先日	平成9年10月22日(1997.10.22)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(73)特許権者　391023932
ロレアル
ＬＯＲＥＡＬ
フランス国パリ，リュ　ロワイヤル　１４
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(72)発明者　ロンドー，クリスティーヌ
フランス国　７８５００　サルトルヴィル
リュ　ドゥ　ヴェルダン　１０　ビス
審査官　星野　紹英

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ケラチン繊維を染色するための組成物、および該組成物を用いた染色方法

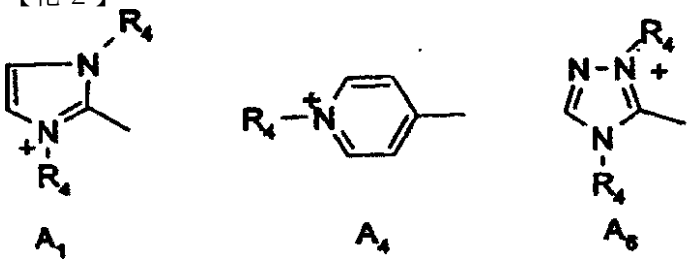
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
－　ａ）以下の式（Ｉ）の化合物：
【化１】



（Ｉ）

［式中、
－　Ｄは、窒素原子を示し、
－　R_1およびR_2は、同一または異なってもよく、水素原子または－ＯＨ基で置換されてもよいC_1－C_4アルキル基を示し；
－　R_3およびR'_3は、水素原子を示し、
－　X^-は、クロリド、メチルスルファートおよびアセタートから選択されたアニオンを示し、
－　Ａは、以下の構造から選択された基を示す

【化２】



（式中、R_4は、C_1－C_4アルキル基を示す）；か、或いは、

－　Ｄは、－CH基を示し、

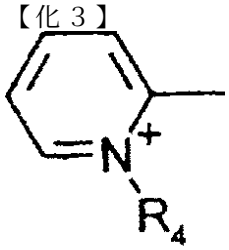
－　R_1およびR_2は、同一または異なってもよく、C_1－C_4アルキル基を示し；

－　R_3およびR'_3は、水素原子を示し、

－　X^-は、クロリド、メチルスルファートおよびアセタートから選択されたアニオンを示し、

－　Ａは、以下の構造から選択された基を示す

【化３】



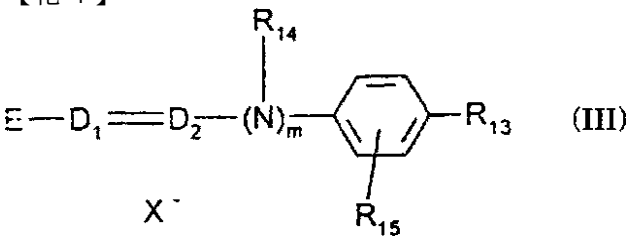
A_{13}

（式中、R_4は、C_1－C_4アルキル基を示す）］

および、

ｃ）以下の式（III）の化合物：

【化４】



［式中、

－　R_{13}は、水素原子またはアミノ基を示し、

－　R_{14}は、C_1－C_4アルキル基を示し、

－　R_{15}は、水素原子を示し、

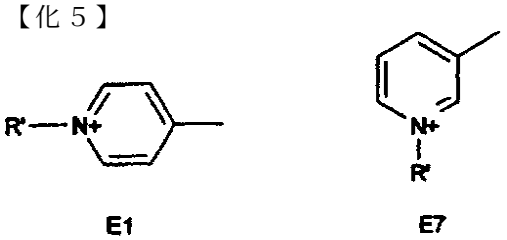
－　D_1及びD_2は、同一または異なってもよく、窒素原子または－CH基を示し、

－　ｍは０または１、

－　X^-は、クロリド、メチルスルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、

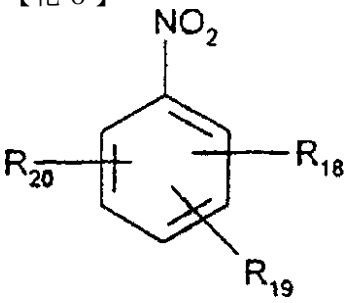
－　Ｅは、以下の構造から選択された基を示し、

【化５】



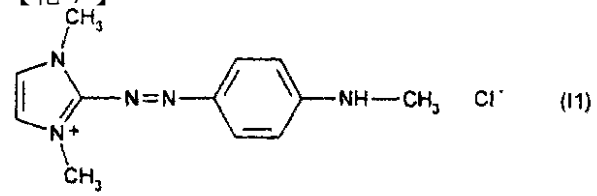
E1 E7

（式中、R'は、C_1－C_4アルキル基を示す）］
から選択された少なくとも１つのカチオン直接染料、
および、
－　以下の式（IV）の化合物：
【化６】

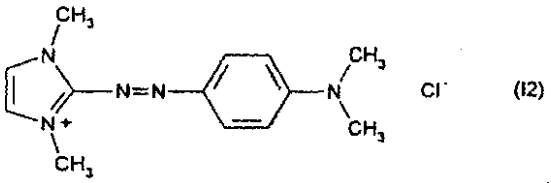


（ＩＶ）

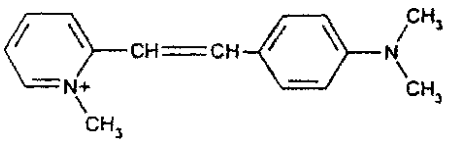
［式中、
－　R_{18}はアミノ基又はC_1－C_4モノヒドロキシアルキル基でモノ置換されたアミノ基を示し；
－　R_{19}はヒドロキシル基、または、C_1－C_4モノヒドロキシアルキルでモノ又はジ置換されたアミノ基を示し；
－　R_{20}は水素原子を示す］
から選択された少なくとも１つのニトロベンゼン直接染料
を、染色に適当な媒体中に含有することを特徴とする、ケラチン繊維を染色するための、使用時調製の組成物。
【請求項２】
式（Ｉ）のカチオン直接染料が、以下の構造：
【化７】

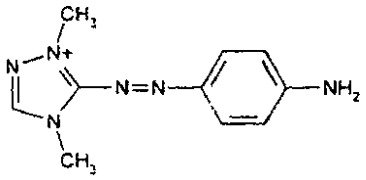


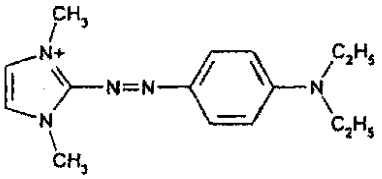
(I1)

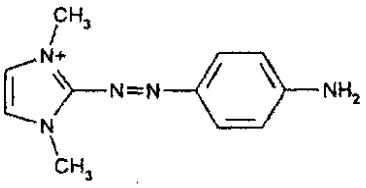


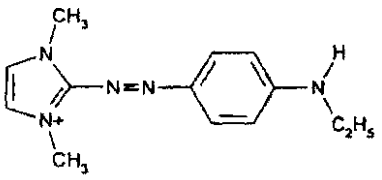
(I2)

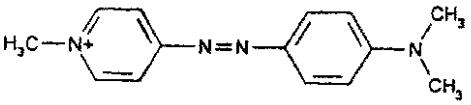

(I4)


(I10)


(I12)


(I14)


(I19)

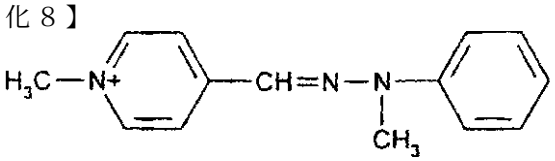

(I30)

から選択されることを特徴とする請求項１に記載の組成物。

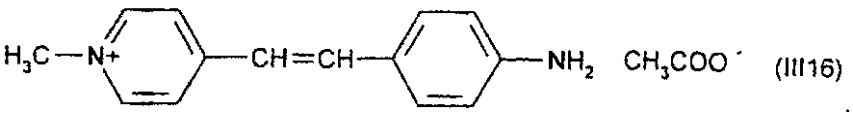
【請求項３】

式（III）のカチオン直接染料が、以下の構造：

【化８】

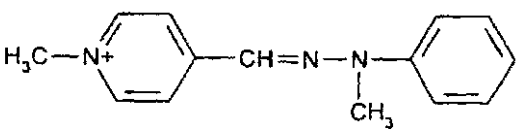

(III4)

;


(III16)

;

及び


(III17)

から選択されることを特徴とする請求項１に記載の組成物。

【請求項４】
カチオン直接染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.001重量％ないし10重量％存在することを特徴とする、請求項１ないし３のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項５】
カチオン直接染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.05重量％ないし５重量％存在することを特徴とする、請求項４に記載の組成物。
【請求項６】
式（IV）のニトロベンゼン染料が、
－　３－アミノ－４－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　４－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　５－アミノ－２－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　４－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　５－アミノ－２－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－N,N－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－アミノニトロベンゼン、
および、
－　３－アミノ－４－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
から選択されることを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項７】
式（IV）のニトロベンゼン染料が、
－　２－アミノ－５－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－N,N－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
および
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－アミノニトロベンゼン、
から選択されることを特徴とする請求項６に記載の組成物。
【請求項８】
ニトロベンゼン染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.0005重量％ないし15重量％存在することを特徴とする、請求項１ないし７のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項９】
ニトロベンゼン染料が、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.005重量％ないし10重量％存在することを特徴とする、請求項８に記載の組成物。
【請求項１０】
パラ－フェニレンジアミン、パラ－アミノフェノール、オルト－フェニレンジアミン、およびヘテロ環ベースから選択される、１以上の酸化ベース、および／または、メタ－フェニレンジアミン、メタ－アミノフェノール、メタ－ジフェノール、ヘテロ環カプラー、たとえば、インドール誘導体、インドリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズモルホリン誘導体、セサモール誘導体、ピリジン、ピリミジン、およびピラゾール誘導体、およびこれらの酸との付加塩から選択される１以上のカップラーを含有することを特徴とする、請求項１ないし９のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項１１】
酸化ベースが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.0005重量％ないし12重量％存在し、カプラーが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.0001重量％ないし10重量％存在することを特徴とする、請求項10に記載の組成物。
【請求項１２】
酸化ベースが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.005重量％ないし８重量％

存在し、カプラーが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.005重量％ないし５重量％存在することを特徴とする、請求項11に記載の組成物。
【請求項１３】
酸との付加塩が塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、酒石酸塩、乳酸塩および酢酸塩から選択されることを特徴とする請求項10ないし12のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項１４】
少なくとも１つの酸化剤を含有することを特徴とする請求項10ないし13のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項１５】
酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、臭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸塩および過硫酸塩のごとき過酸塩、および酵素から選択されることを特徴とする請求項14に記載の組成物。
【請求項１６】
酵素がペルオキシダーゼおよび２電子オキシドレダクターゼから選択されることを特徴とする請求項15に記載の組成物。
【請求項１７】
２電子オキシドレダクターゼが、ピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、ラクタートオキシダーゼ、ピルバートオキシダーゼ、およびウリカーゼから選択されることを特徴とする請求項16に記載の組成物。
【請求項１８】
２電子オキシドレダクターゼが、動物、微生物学的、またはバイオロジカル起源のウリカーゼから選択されることを特徴とする請求項16または17に記載の組成物。
【請求項１９】
２電子オキシドレダクターゼが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.01重量％ないし20重量％存在することを特徴とする、請求項16ないし18のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項２０】
２電子オキシドレダクターゼが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、0.1重量％ないし５重量％存在することを特徴とする、請求項19に記載の組成物。
【請求項２１】
尿酸およびその塩から選択された、前記２電子オキシドレダクターゼ用ドナー（または基質）を含有することを特徴とする、請求項18ないし20のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項２２】
染色に適した媒体は、水、または、水と少なくとも１つの有機溶媒との混合物からなることを特徴とする、請求項１ないし21のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項２３】
pHが５から11までの間であることを特徴とする、請求項１ないし22のいずれか１項に記載の組成物。
【請求項２４】
少なくとも１つの、請求項１ないし23のいずれか１項に定義した使用時調製の染色組成物を、所望の着色を生じるのに十分な時間、ケラチン繊維に適用することを特徴とするケラチン繊維を染色する方法。
【請求項２５】
一方で、少なくとも１つの、請求項１ないし５のいずれか１項に定義したカチオン直接染料と、請求項１または６ないし９のいずれか１項に定義した少なくとも１つのニトロベンゼン直接染料と、少なくとも１つの酸化ベース、および／または少なくとも１つのカプラーを、染色に適した媒体中に含有する組成物（Ａ）と、他方で、少なくとも１つの酸化剤を、染色に適した媒体中に含有する組成物（Ｂ）とを、別々に保存し、次いで、これらを共に、使用時に、ケラチン繊維に混合物を適用する前に、混合することからなる、前段階工程を含むことを特徴とする、請求項24に記載の方法。
【請求項２６】

第１の区画が請求項25で定義した組成物（Ａ）を含有し、および第２区画が請求項25で定義した組成物（Ｂ）を含有する多区画染色デバイスまたは「キット」。

【発明の詳細な説明】

本発明は、染色に適した媒体中に、少なくとも１つの適当に選択されたカチオン直接染料と、少なくとも１つのニトロベンゼン直接染料とを含有する、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、たとえば髪の染色用組成物、並びに、該組成物を用いる染色方法に関する。

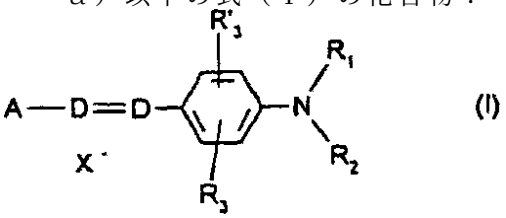
直接染料、特にニトロベンゼン直接染料を含有する染色組成物を用いて、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することは良く知られている。しかしながら、直接染料は、染色組成物に組み入れられた場合、特にシャンプーに対して不十分な耐久力を有する着色性を導く欠点を有している。

本出願人は、少なくとも１つの適当に選択されたカチオン直接染料と、少なくとも１つのニトロベンゼン直接染料とを組み合わせることによって、髪が受ける可能性のある種々の攻撃要因に良好な耐性を示す、強力で非選択的な着色性に導くことの可能な新規な染料を得ることが可能であることを見い出した。

本発見が本発明の基礎となるものである。

本発明の第１の主題は、したがって、

－　ａ）以下の式（Ｉ）の化合物：



(I)

［式中、

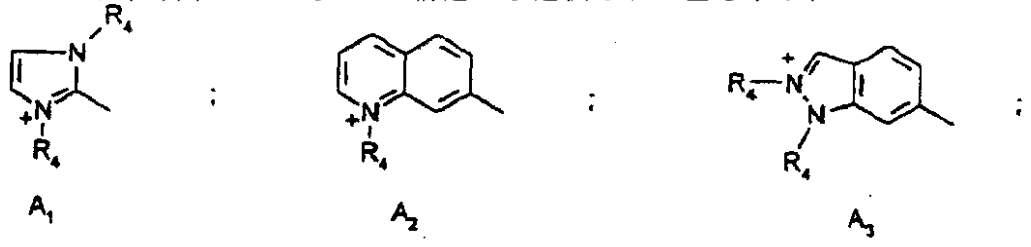
－　Ｄは、窒素原子または－CH基を示し、

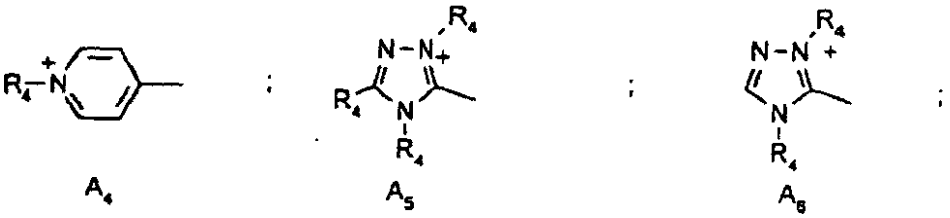
－　R_1およびR_2は、同一または異なってもよく、水素原子；－CN、－OH、または－NH_2基で置換されてもよいC_1－C_4アルキル基を示し；または、ベンゼン環の炭素原子とともに、１以上のC_1－C_4アルキル基で置換されてもよい、任意に酸素または窒素含有のヘテロ環を形成し;4'－アミノフェニル基を示し、

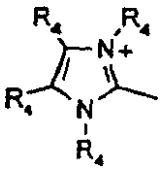
－　R_3およびR'_3は、同一または異なってもよく、水素原子、または、塩素、臭素、ヨウ素、およびフッ素から選択されたハロゲン原子、または、シアノ、C_1－C_4アルコキシ、またはアセチルオキシ基を示し、

－　X^-は、好ましくはクロリド、メチル＝スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、

－　Ａは、以下のA1からA19の構造から選択された基を示し、

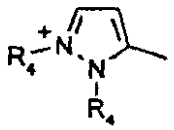






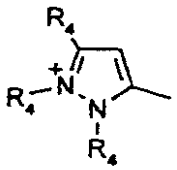
A_7

;



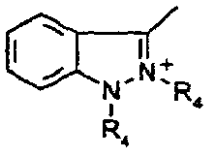
A_8

;



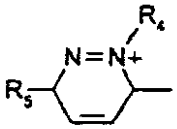
A_9

;



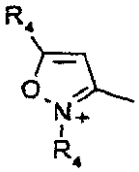
A_{10}

;



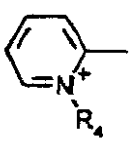
A_{11}

;



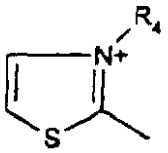
A_{12}

;



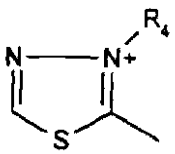
A_{13}

;



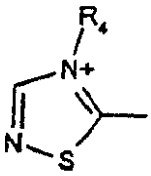
A_{14}

;



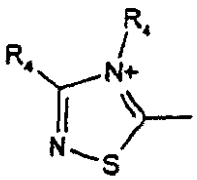
A_{15}

;



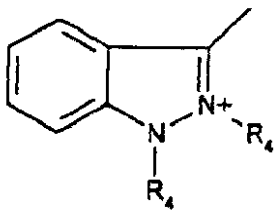
A_{16}

;

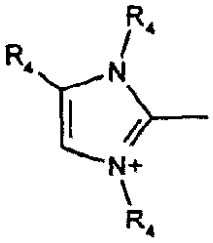


A_{17}

;



A_{18}



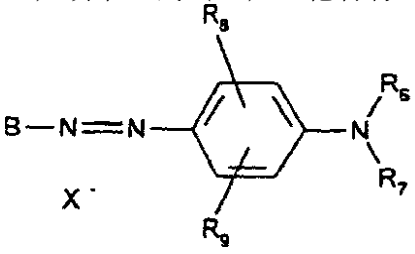
A_{19}

;

および

（式中、R_4は、ヒドロキシル基で置換されてもよいC_1－C_4アルキル基を示し、R_5は、C_1－C_4アルコキシ基を示し、ただし、Ｄが－CHの場合、ＡがA_4またはA_{13}の場合、およびR_3がアルコキシ基以外の場合、R_1とR_2は同時に水素原子を示すことが無い）］；

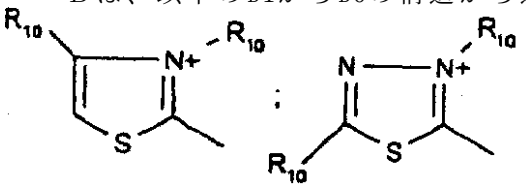
ｂ）以下の式（II）の化合物：



(II)

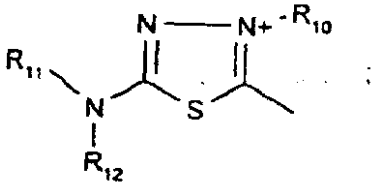
［式中、

－ R_6は、水素原子またはC_1－C_4アルキル基を示し、
－ R_7は、水素原子、－CN基でまたはアミノ基で置換されてもよいアルキル基、4'－アミノフェニル基を示し、または、R_6とともに、C_1－C_4アルキル基で置換されてもよい、任意に酸素及び／または窒素含有のヘテロ環を形成し、
－ R_8およびR_9は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素、C_1－C_4アルキルまたはC_1－C_4アルコキシ基、または－CN基を示し、
－ X^-は、好ましくはクロリド、メチル＝スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、
－ Ｂは、以下のB1からB6の構造から選択された基を示し、

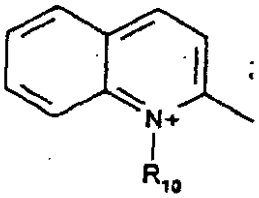


B1

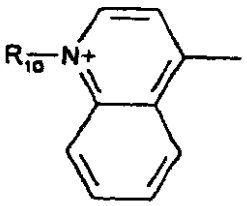
B2



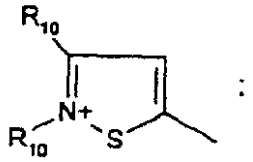
B3



B4



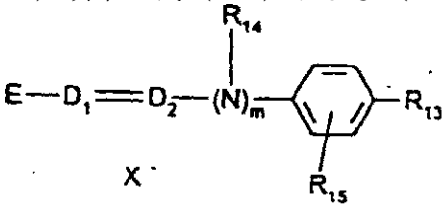
B5



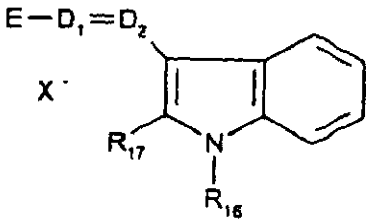
B6

及び

（式中、R_{10}は、C_1－C_4アルキル基を示し、R_{11}及びR_{12}は、同一でも異なっていてもよく、水素原子またはC_1－C_4アルキル基を示す）］；
ｃ）以下の式（III）および（III'）の化合物：



(III)



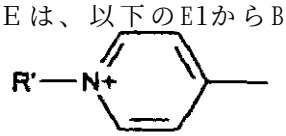
(III')

［式中、
－ R_{13}は、水素原子、C_1－C_4アルコキシ基、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、およびフッ素、またはアミノ基を示し、
－ R_{14}は、水素原子、C_1－C_4アルキル基、または、ベンゼン環の炭素原子とともに、１以上のC_1－C_4アルキル基で置換されてもよい、および／または任意に酸素含有の、ヘテロ環を形成し、
－ R_{15}は、水素原子、ハロゲン原子、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素を示し、
－ R_{16}およびR_{17}は、同一または異なってもよく、水素原子またはC_1－C_4アルキル基を示し、
－ D_1およびD_2は、同一または異なってもよく、窒素原子または－CH基を示し、
－ ｍ＝０または１、

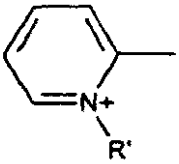
－ R_{13}が無置換アミノ基を示す場合、D_1およびD_2は、同時に－CH基を示し、ｍ＝０であると理解され、

－ X^-は、好ましくはクロリド、メチル＝スルファート、およびアセタートから選択されたアニオンを示し、

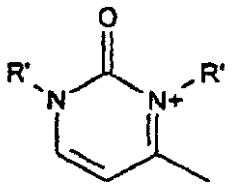
－ Ｅは、以下のE1からB8の構造から選択された基を示し、



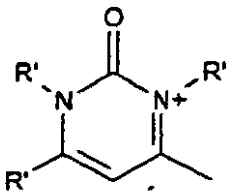
E1 ;



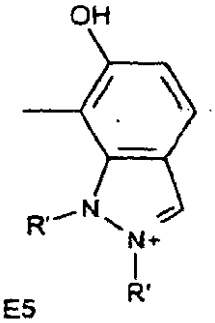
E2 ;



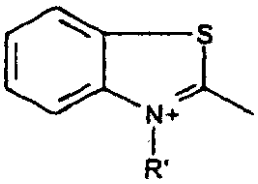
E3 ;



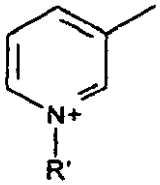
E4 ;



E5 ;

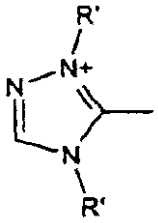


E6 ;



E7

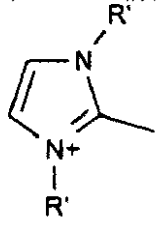
及び



E8 ;

（式中、R'は、C_1－C_4アルキル基を示し;ｍ＝０の場合およびD_1が窒素原子を示す場合、Ｅはまた以下のE9の構造の基を示し、

E9



;

式中、R'はC_1－C_4アルキル基を示す）］；

から選択された少なくとも１つのカチオン直接染料、

および、

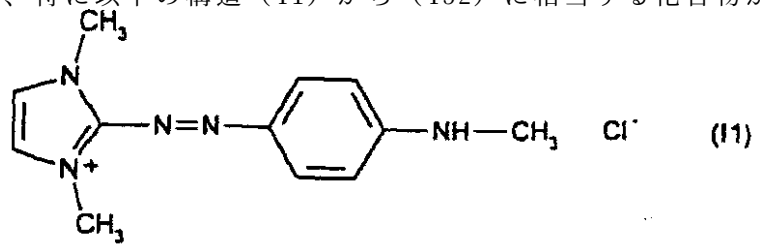
－少なくとも１つのニトロベンゼン直接染料を、染色に適当な媒体中に含有することを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、たとえば髪を染色するための、使用時調製の組成物である。

本発明による使用時調製の染色組成物は、低い選択性と、環境剤、たとえば、光および悪天候に対してと、髪が受ける可能性のある種々のトリートメント（洗浄、パーマ）および汗に対しての双方への優れた耐性とを示す、強力な染色着色性を導くものである。

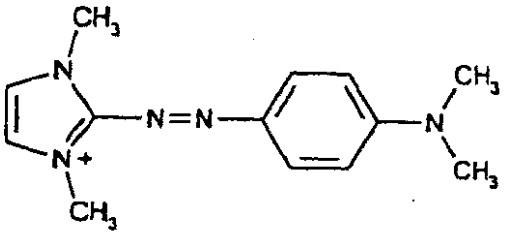
本発明の主題はまた、該使用時調製の染色組成物をもちいてケラチン繊維を染色するための方法である。

本発明による使用時調製の染色組成物に使用可能な式（Ｉ）、（II）、（III）、および（III'）のカチオン直接染料は、公知の化合物であり、たとえば特許出願:WO95/01772、WO95/15144、及びEP－Ａ－0,714,954に記載されている。

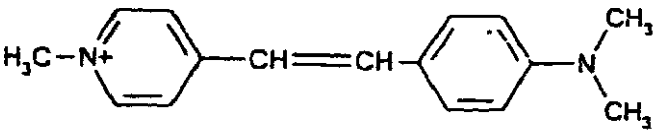
本発明による使用時調製の染色組成物に使用可能な式（Ｉ）のカチオン直接染料としては、特に以下の構造（I1）から（I52）に相当する化合物が挙げられる：



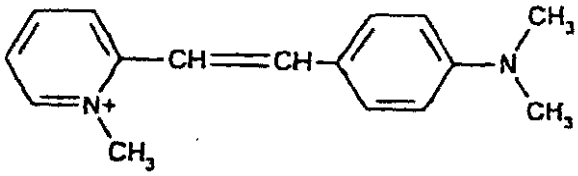
(I1)



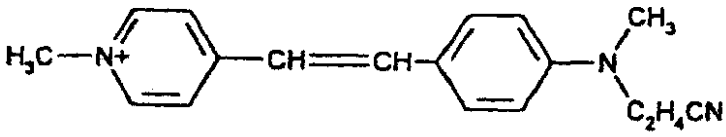
(I2)



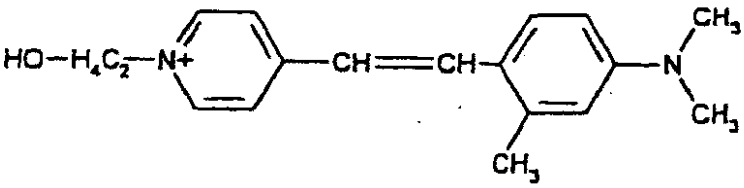
(I3)



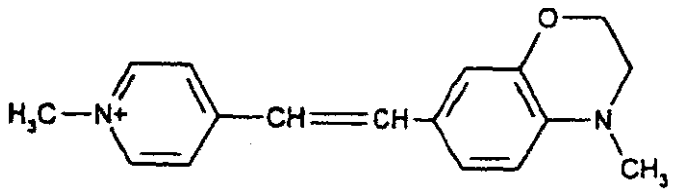
(I4)



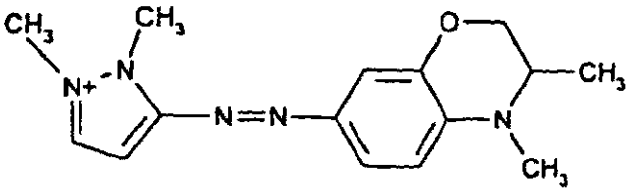
(I5)



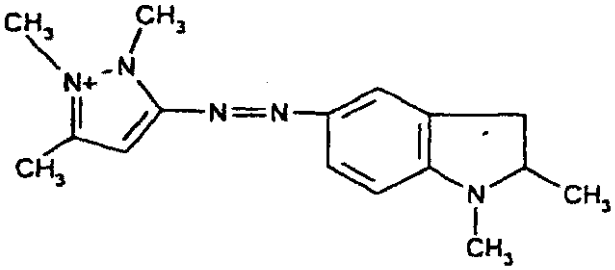
(I6)



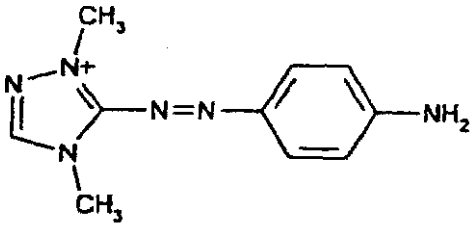
Cl⁻ (I7)



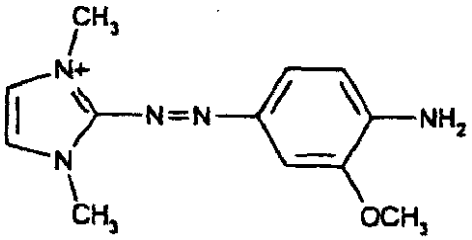
Cl⁻ (I8)



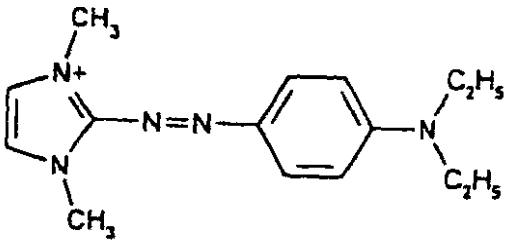
Cl⁻ (I9)



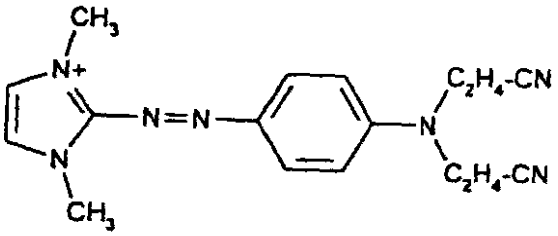
Cl⁻ (I10)



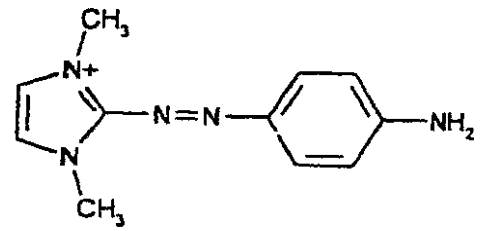
Cl⁻ (I11)



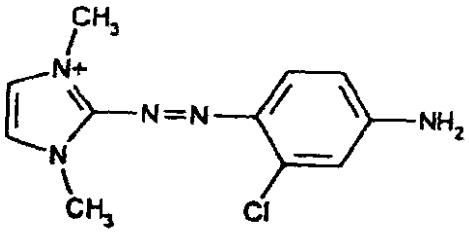
Cl⁻ (I12)



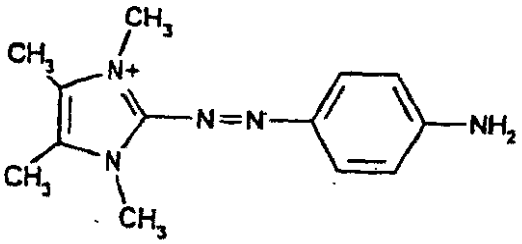
Cl⁻ (I13)



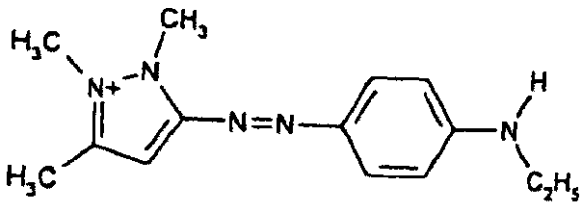
Cl^- (I14)



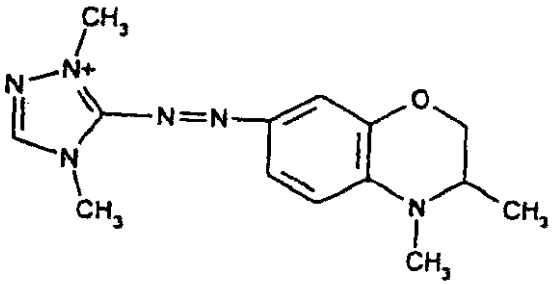
Cl^- (I15)



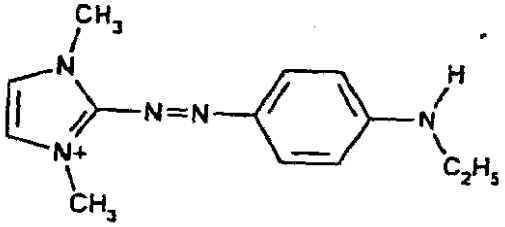
Cl^- (I16)



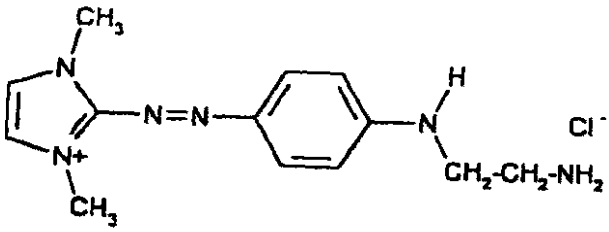
Cl^- (I17)



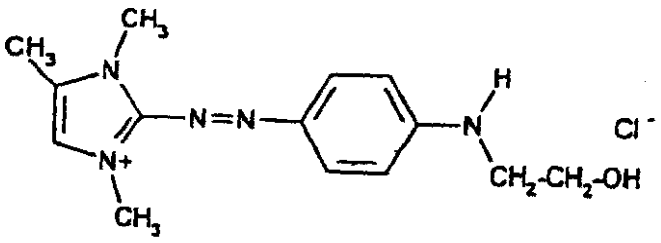
Cl^- (I18)



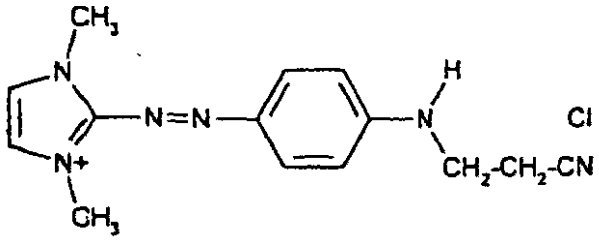
Cl^- (I19)



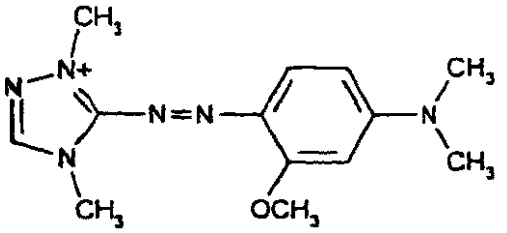
Cl^- (I20)



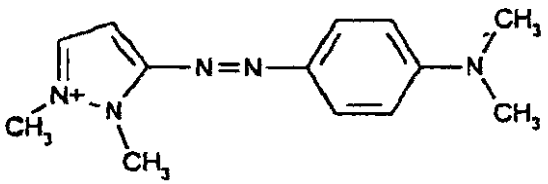
Cl⁻ (I21)



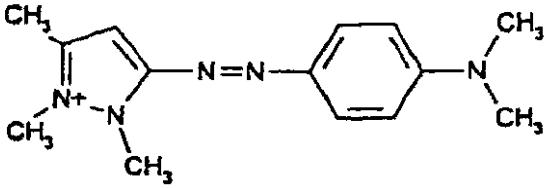
Cl⁻ (I22)



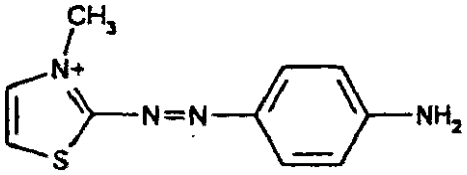
Cl⁻ (I23)



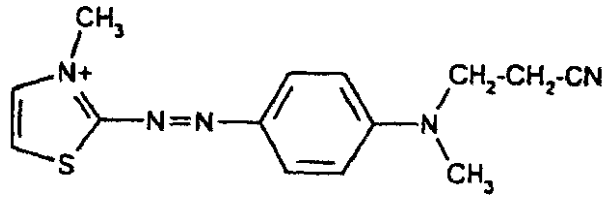
Cl⁻ (I24)



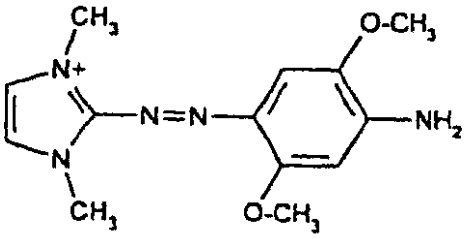
Cl⁻ (I25)



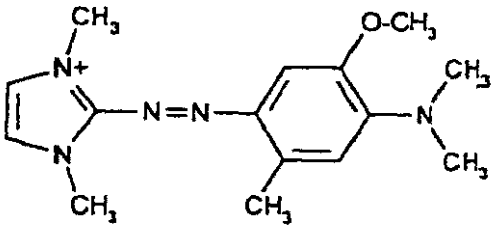
Cl⁻ (I26)



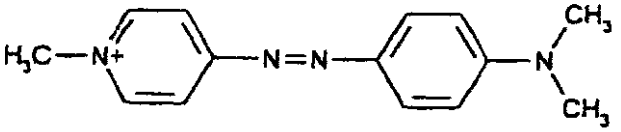
(I27)



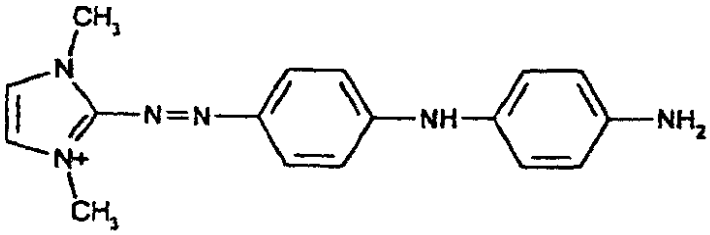
(I28)



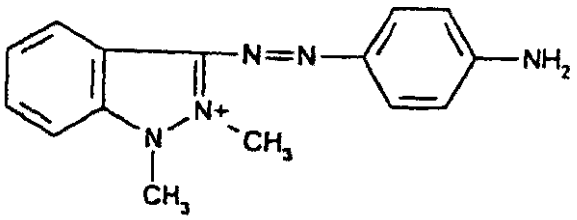
(I29)



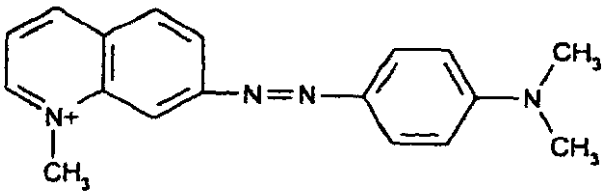
(I30)



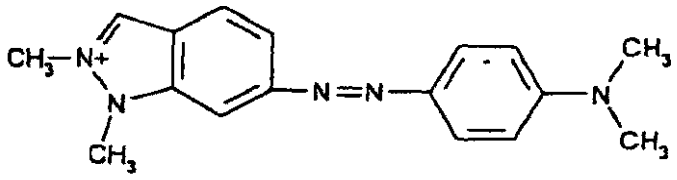
(I31)



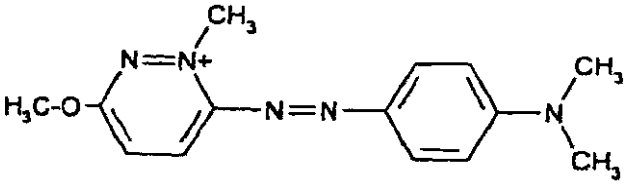
(I32)



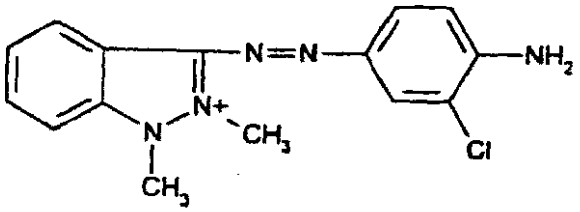
(I33)



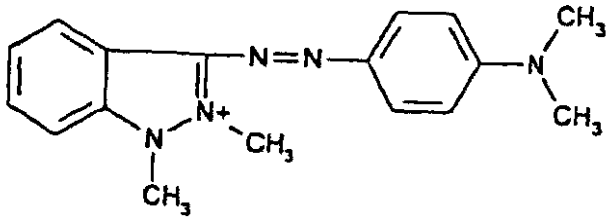
(134)



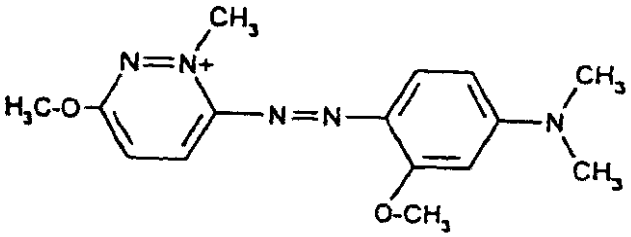
(135)



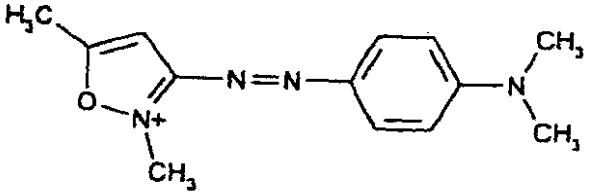
(136)



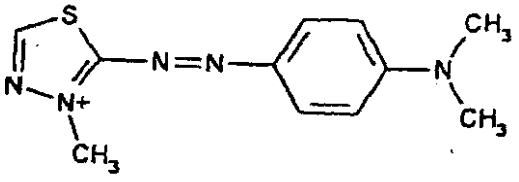
(137)



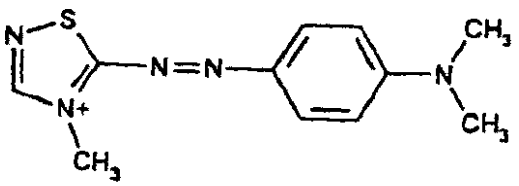
(138)



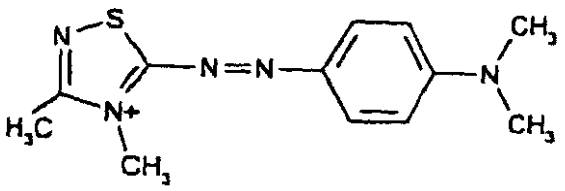
(139)



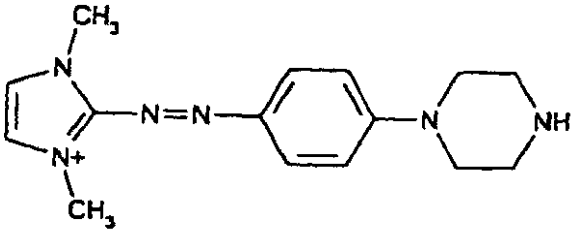
(140)



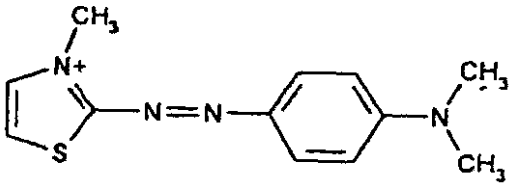
(141)



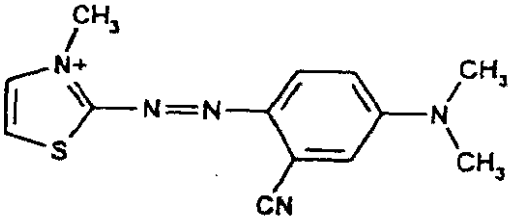
(142)



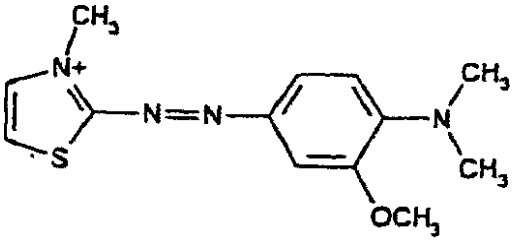
(143)



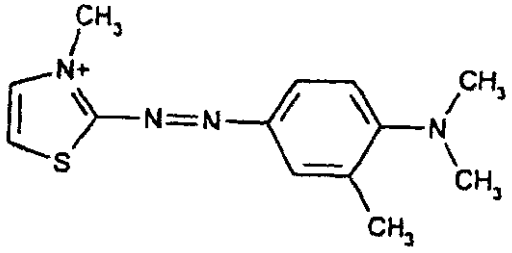
(144)



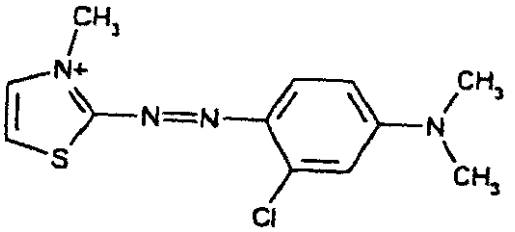
(145)



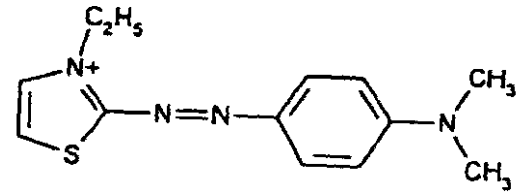
(146)



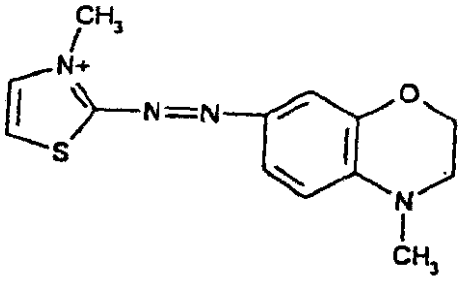
(147)



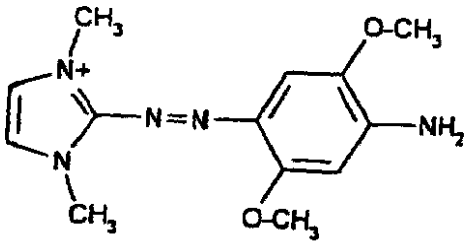
(148)



(I49)

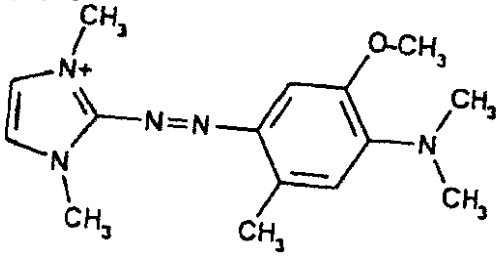


(I50)



(I51)

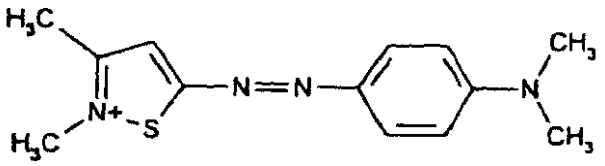
および



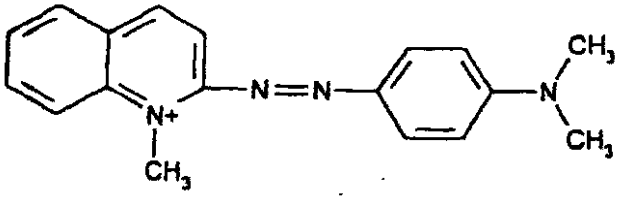
(I52)

上記構造（I1）から（I52）までの化合物のうち、特に好ましいのは、（I1）、（I2）、（I14）および（I31）である。

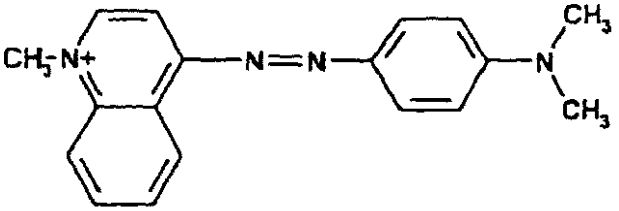
本発明の使用時調製の染色組成物に使用可能な式（II）のカチオン直接染料としては、特に、以下の構造（II1）から（II12）に相当する化合物が挙げられる。


(II1)

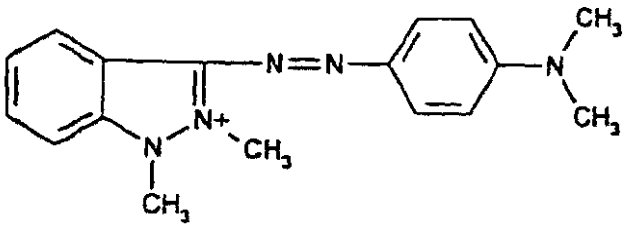
;


(II2)

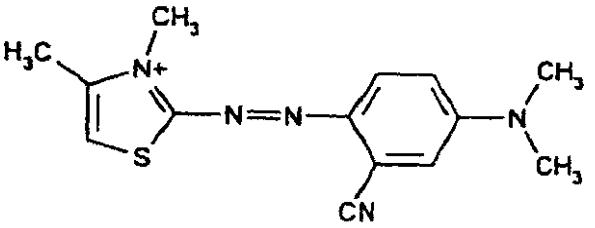
;


(II3)

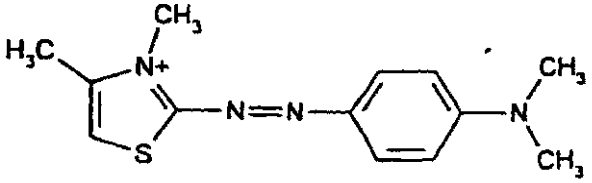
;


(II4)

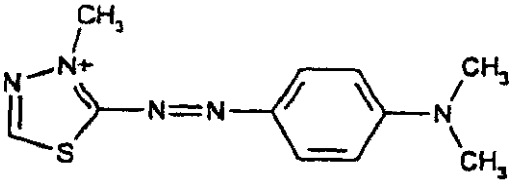
;


(II5)

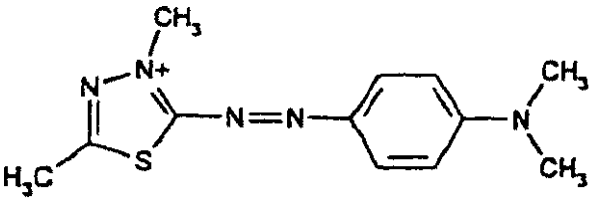
:


(II6)

;

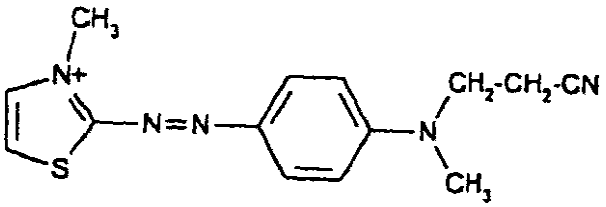

(II7)

;



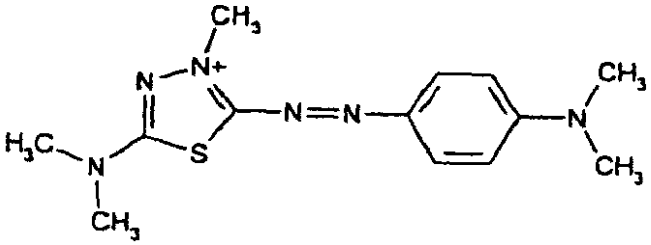
$CH_3SO_4^-$ (II8)

;



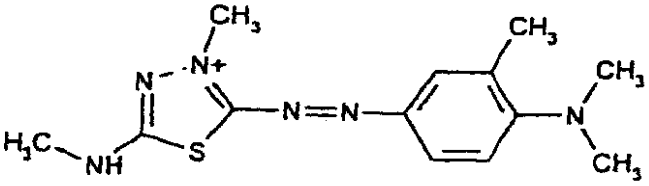
Cl^- (II9)

;



$CH_3SO_4^-$ (II10)

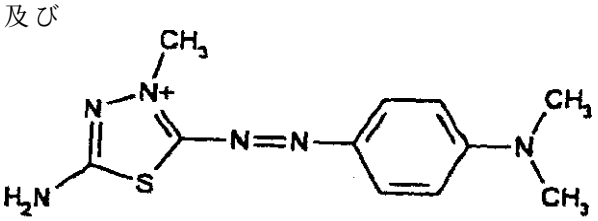
;



$CH_3SO_4^-$ (II11)

;

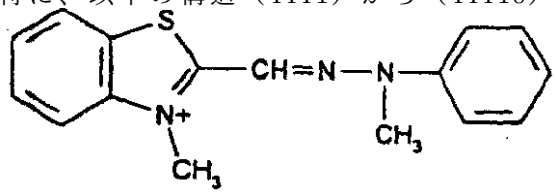
及び



$CH_3SO_4^-$ (II12)

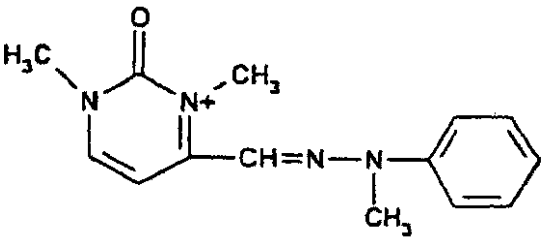
.

本発明の使用時調製の染色組成物に使用可能な式（III）のカチオン直接染料としては、特に、以下の構造（III1）から（III18）に相当する化合物が挙げられる。



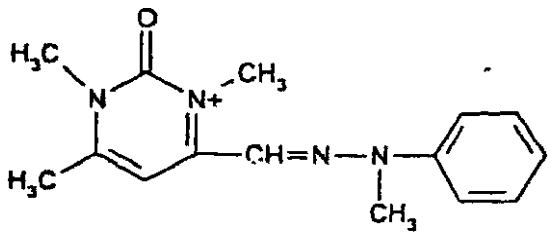
Cl^- (III1)

;



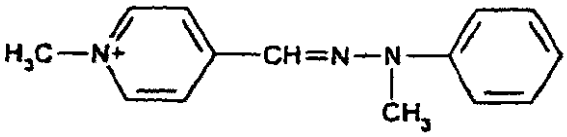
Cl^- (III2)

;



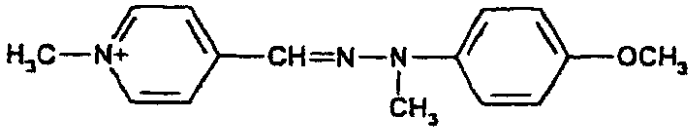
(III3)

;



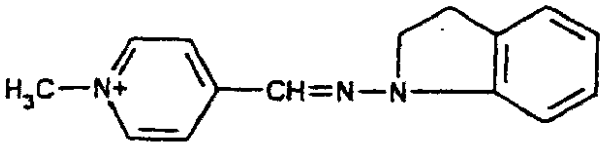
(III4)

;



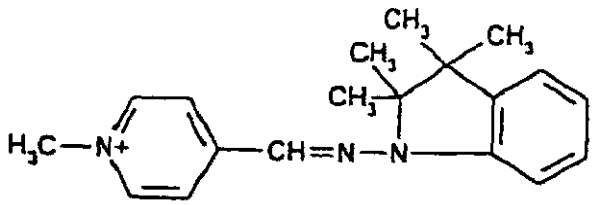
(III5)

;



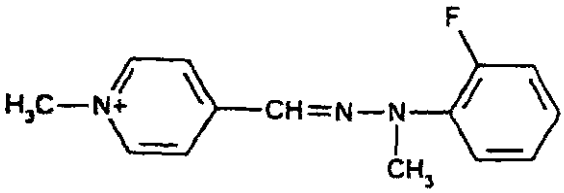
(III6)

;



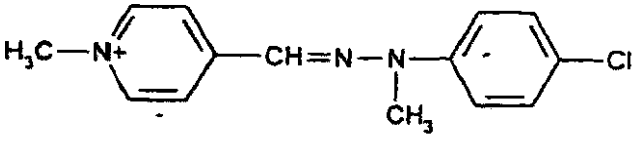
(III7)

;



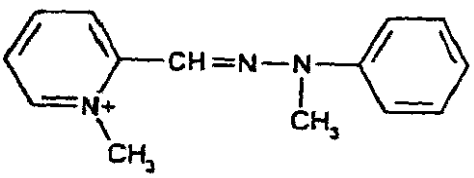
(III8)

;



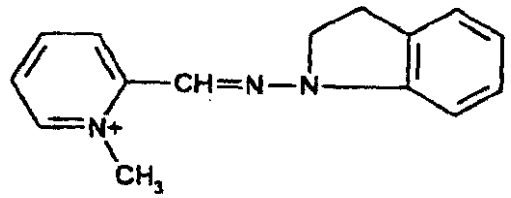
(III9)

;

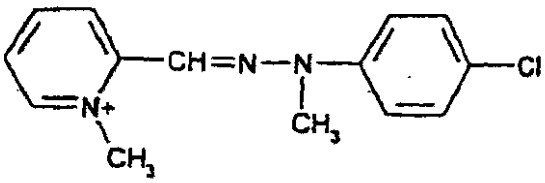


(III10)

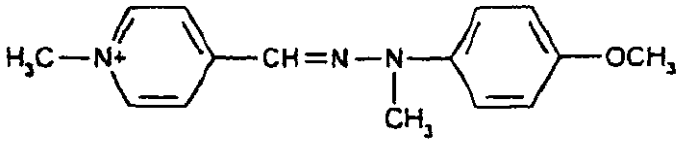
;

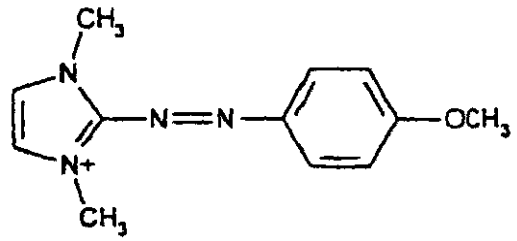

$CH_3SO_4^-$ (III11)

;

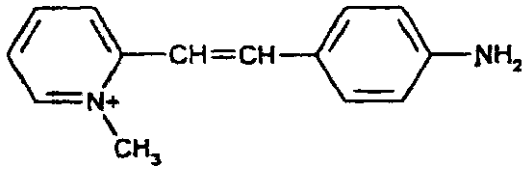

$CH_3SO_4^-$ (III12)

;

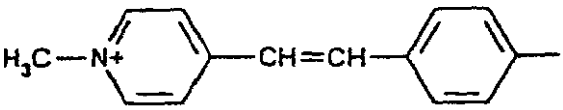

$CH_3SO_4^-$ (III13)


Cl^- (III14)

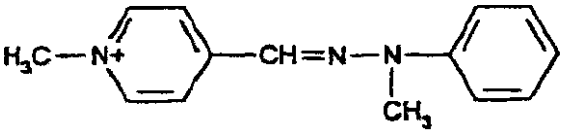
;


CH_3COO^- (III15)

;

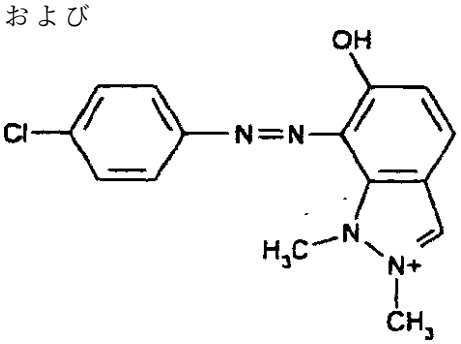

CH_3COO^- (III16)

;


Cl^- (III17)

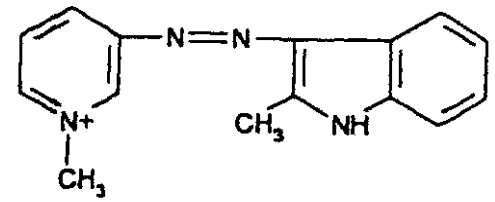
;

および


Cl^- (III18)

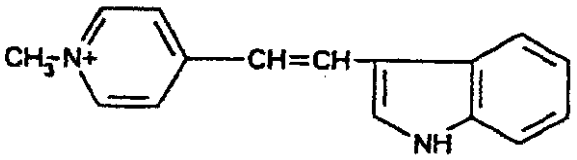
上記構造（III1）から（III18）までの特別な化合物のうち、特に好ましいのは、（III4）、（III5）、及び（III13）である。

本発明の使用時調製の染色組成物に使用可能な式（III'）のカチオン直接染料としては、特に、以下の構造（III'1）から（III'3）に相当する化合物が挙げられる。



(III'1)

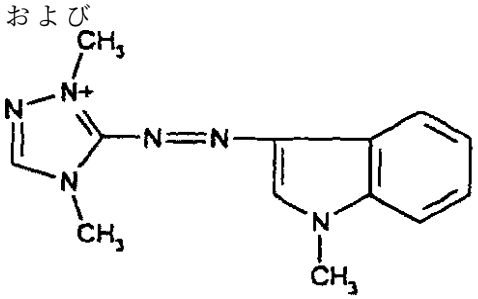
;



(III'2)

;

および

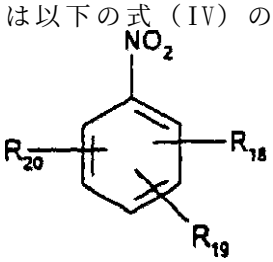


(III'3)

.

本発明により使用されるカチオン直接染料は好ましくは、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.001重量％ないし10重量％、さらに好ましくは約0.05重量％ないし５重量％存在する。

本発明による使用時調製の染色組成物に使用可能なニトロベンゼン直接染料は、好ましくは以下の式（IV）の化合物から選択される：



(IV)

（式中、

－　R_{18}は、アミノ基;C_1－C_4アルキル、C_1－C_4モノヒドロキシアルキル、C_2－C_4ポリヒドロキシアルキル、C_1－C_4アミノアルキル、もの（C_1－C_4）アルキルアミノ（C_1－C_4）アルキル、ジ（C_1－C_4）アルキルアミノ（C_1－C_4）アルキル、またはウレイド（C_1－C_4）アルキルまたはアリール基、１以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミノまたはジ（C_1－C_4）アルキルアミノ基でアリール環が置換されたアリール基で、モノまたはジ置換されたアミノ基を示し、

－　R_{19}は、水素原子；アミノ基；ヒドロキシル基;C_1－C_4アルキル基;C_1－C_4アルコキシ基;C_1－C_4モノヒドロキシアルキル基;C_2－C_4ポリヒドロキシアルキル基;C_1－C_4モノヒドロキシアルコキシ基;C_2－C_4ポリヒドロキシアルコキシ基;C_1－C_4アミノアルコキシ基;C_1－C_4アルキル、C_1－C_4モノヒドロキシアルキル、C_2－C_4ポリヒドロキシアルキル、C_1－C_4アミノアルキル、モノ（C_1－C_4）アルキルアミノ（C_1－C_4）アルキル、ジ（C_1－C_4）アルキルアミノ（C_1－C_4）アルキル、またはウレイド（C_1－C_4）アルキルまたはアリール基、１以上のヒドロキシル、カルボキシル、アミノまたはジ（C_1－C_4）アルキルアミノ基でアリール環が置換されてアリール基で、モノまたはジ置換されたアミノ基を示し、

－　R_{20}は、水素またはハロゲン原子、C_1－C_4アルキル基またはニトロ基を示す。）

上記式（IV）のニトロベンゼン染料としては、特に、以下のものが挙げられる。

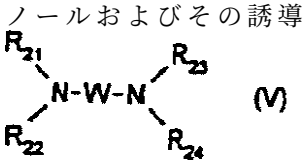
－　２－アミノ－４－メチル－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン

、
－　４－Ｎ－（β－ウレイドエチル）アミノニトロベンゼン、
－　４－（Ｎ－エチル－Ｎ－β－ヒドロキシエチル）アミノ－１－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－メチルニトロベンゼン、
－　５－クロロ－３－Ｎ－（エチル）アミノ－４－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　５－アミノ－３－クロロ－４－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（γ－ヒドロキシプロピル）アミノ－５－Ｎ,Ｎ－ビス（β－ヒドロキシエチル）－アミノニトロベンゼン、
－　５－ヒドロキシ－２－Ｎ－（γ－ヒドロキシプロピル）アミノニトロベンゼン、
－　1,3－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノ－４－クロロ－６－ニトロベンゼン、
－　2,4－ジアミノニトロベンゼン、
－　3,4－ジアミノニトロベンゼン、
－　2,5－ジアミノニトロベンゼン、
－　３－アミノ－４－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　４－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　５－アミノ－２－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　４－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　５－アミノ－２－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－Ｎ,Ｎ－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　2,5－Ｎ,Ｎ'－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－Ｎ,Ｎ－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－Ｎ－（メチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－５－Ｎ,Ｎ－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－５－（Ｎ－メチル－Ｎ－β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　2,5－Ｎ,Ｎ'－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　３－メトキシ－４－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－４－β－ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－３－メチルニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－クロロ－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－メチル－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－メチル－５－Ｎ－（メチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－メトキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－β－ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　３－アミノ－４－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　３－β－ヒドロキシエチルオキシ－４－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－４－β，γ－ジヒドロキシプロピルオキシニトロベンゼン、

－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－β－ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－β，γ－ジヒドロキシプロピルオキシニトロベンゼン、
－　２－ヒドロキシ－４－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－４－メチル－５－アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－イソプロピル－５－Ｎ－（メチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－５－（Ｎ－メチル－Ｎ－β，γ－ジヒドロキシプロピル）－アミノニトロベンゼン、
－　３－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－４－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－メチル－５－Ｎ－（β，γ－ジヒドロキシプロピル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－メチル－５－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－４－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－５－メトキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－５－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－４－N,N－（ジメチル）アミノニトロベンゼン、
－　３－アミノ－４－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－メチル－５－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－５－N,N－ビス（β－ヒドロキシエチル）－アミノニトロベンゼン、
－　３－β－アミノエチルオキシ－４－アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（メチル）アミノ－５－（Ｎ－δ－アミノ－ｎ－ブチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（γ－アミノ－ｎ－プロピル）アミノ－５－N,N－（ジメチル）アミノニトロベンゼン、
－　３－メトキシ－４－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－５－アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－４－クロロ－５－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－４－メトキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－５－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－４－β－ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
－　３－β－ヒドロキシエチルオキシ－４－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－アミノエチルオキシニトロベンゼン、
－　３－ヒドロキシ－４－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－５－β－ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－４－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－｛［２－ヒドロキシ－３－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－６－ニトロ］ベンジルオキシ｝エチルアミン、および
－　２－｛［２－ヒドロキシ－３－Ｎ－（β－ヒドロキシプロピル）アミノ－６－ニトロ］ベンジルオキシ｝エチルアミン。

上記式（IV）のニトロベンゼン染料のうち、最も好ましいものは、以下のものである。
－　２－アミノ－４－メチル－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　４－Ｎ－（β－ウレイドエチル）アミノニトロベンゼン、
－　４－（Ｎ－エチル－Ｎ－β－ヒドロキシエチル）アミノ－１－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－メチルニトロベンゼン、
－　５－クロロ－３－Ｎ－（エチル）アミノ－４－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　５－アミノ－３－クロロ－４－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（γ－ヒドロキシプロピル）アミノ－５－N,N－ビス（β－ヒドロキシエチル）－アミノニトロベンゼン、
－　５－ヒドロキシ－２－Ｎ－（γ－ヒドロキシプロピル）アミノニトロベンゼン、
－　1,3－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノ－４－クロロ－６－ニトロベンゼン、
－　3,4－ジアミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－３－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－アミノ－５－N,N－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－N,N－ビス（β－ヒドロキシエチル）アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－ヒドロキシニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－５－アミノニトロベンゼン、
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－４－メトキシニトロベンゼン、および
－　２－Ｎ－（β－アミノエチル）アミノ－５－β－ヒドロキシエチルオキシニトロベンゼン。
ニトロベンゼン染料は好ましくは、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.0005重量％ないし15重量％、さらに好ましくは約0.005重量％ないし10重量％存在する。
本発明による使用時調製の染色組成物は、１以上の酸化ベースおよび／または１以上のカプラーをまた含有可能である。これらの酸化ベースは、特に、パラ－フェニレンジアミン、パラ－アミノフェノール、オルト－フェニレンジアミン、およびヘテロ環ベース、たとえば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラゾール誘導体、およびピラゾロピリミジン誘導体から選択可能である。カプラーは特に、メタ－フェニレンジアミン、メタ－アミノフェノール、メタ－ジフェノール、ヘテロ環カプラー、たとえば、インドール誘導体、インドリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズモルホリン誘導体、セサモール誘導体、ピリジン、ピリミジン、およびピラゾール誘導体、およびこれらの酸との付加塩から選択可能である。
これらが存在する場合には、酸化ベースが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.0005重量％ないし12重量％、好ましくは約0.005重量％ないし８重量％存在する。
これらが存在する場合には、カプラーが、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.0001重量％ないし10重量％、好ましくは約0.005重量％ないし５重量％存在する。
一般的には、本発明の染色組成物（酸化ベースおよびカプラー）中に用いられる酸との付加塩は、特に、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、酒石酸塩、乳酸塩および酢酸塩から選択される。
１以上の酸化ベースおよび／または１以上のカプラーが使用される場合には、使用時調製の染色組成物はまた、少なくとも１つの酸化剤、たとえば過酸化水素、過酸化尿素、臭酸アルカリ金属塩、過ホウ酸塩および過硫酸塩のごとき過酸塩、およびペルオキシダーゼおよび２電子オキシドレダクターゼのごとき酵素から選択される酸化剤を含有可能である。
本発明による使用時調製の染色組成物における酸化剤として使用可能な２電子オキシドレダクターゼとしては、特に、ピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、ラクタートオキシダーゼ、ピルバートオキシダーゼ、およびウリカ

ーゼが挙げられる。
本発明によれば、動物、微生物学的、またはバイオロジカル起源のウリカーゼが特に好ましい。
たとえば、特に、いのししの肝臓から抽出したウリカーゼ、Anthrobacter globiformisから抽出したウリカーゼ、Aspergillus flavusから抽出したウリカーゼが挙げられる。
２電子オキシドレダクターゼは、純粋な結晶形態で、または、前記２電子オキシドレダクターゼに対して不活性な希釈剤に希釈した形態で、使用可能である。
２電子オキシドレダクターゼが使用される場合には、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.01重量％ないし20重量％、好ましくは約0.1重量％ないし５重量％存在する。
本発明によれば、２電子オキシドレダクターゼタイプの酵素が使用される場合には、使用時調製の染色組成物はまた、１以上の、前記酵素のドナーを含有可能である。
本発明によれば、”ドナー”とは、前記２電子オキシドレダクターゼのファンクションに含有される種々の基質のことを称する。
使用されるドナー（または基質）の性質は、使用された２電子オキシドレダクターゼの性質のファンクションによって種々である。たとえば、Ｄ－グルコース、Ｌ－ソルボース、およびＤ－キシロースがピラノースオキシザーゼのドナーとして挙げられる。Ｄ－グルコースはグルコースオキシダーゼのドナーとして挙げられる。グリセロールおよびジヒドロキシアセトンは、グリセロールオキシダーゼのドナーとして挙げられる。乳酸およびその塩は、ラクタートオキシダーゼのドナーとして挙げられる。ピルビン酸およびその塩は、ピルバートオキシダーゼのドナーとして挙げられる。最後に、尿酸およびその塩は、ウリカーゼのドナーとして挙げられる。
これらが使用される場合、ドナー（または基質）は好ましくは、使用時調製の染色組成物の全重量に対して、約0.01重量％ないし20重量％、好ましくは約0.1重量％ないし５重量％存在する。
本発明による使用時調製の染色組成物用の染色に適した媒体（またはサポート）は、一般的には、水、または、水溶性が十分ではない化合物を溶解するための少なくとも１つの有機溶媒と水との混合物からなる。有機溶媒としては、たとえば、エタノールおよびイソプロパノールなどの炭素数が１から４のアルカノール；ならびにベンジルアルコールまたはフェノキシエタノールのごとき芳香族アルコール、同様の物質およびこれらの混合物を挙げることができる。
本発明の使用時調製の染色組成物のpHは、一般に、約５および11の間、好ましくは約6.5および10の間である。pHは、ケラチン繊維を染色するのに通常使用される酸性化剤または塩基性化剤を用いて、所望の値に調製することが可能である。
酸性化剤としては、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、酢酸、酒石酸、クエン酸または乳酸のごときカルボン酸、スルホン酸のような無機または有機酸が挙げられる。
塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性炭酸塩、モノ－、ジ－およびトリエタノールアミンのごときアルカノールアミン、２－メチル－２－アミノ－１－プロパノールおよびその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび以下の式（Ｖ）：



(V)

［式中、Wが任意にヒドロキシル基またはC_1－C_4アルキル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；同一または異なってもよいR_{21}、R_{22}、R_{23}およびR_{24}は水素原子またはC_1－C_4アルキルまたはC_1－C_4ヒドロキシアルキル基を表す］
の化合物が挙げられる。
本発明による使用時調製の染色組成物はまた、たとえば抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、フラグランス、緩衝剤、分散剤、フィルム形成剤、防腐剤および乳白剤等の、毛髪を染色するために組成物中に慣用的に使用される種々のアジュバントを含有させることが

可能である。
言うまでもないが、当業者ならば、本発明の使用時調製の染色組成物に固有の有利な特性が、予想される添加剤によって悪影響を受けないように、あるいは実質的に受けないように、これら任意の追加化合物を選択するのに注意を払うであろう。
本発明の使用時調製の染色組成物は、加圧されてもよい、液体、クリームまたはゲルの形態、あるいはケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適したいずれの他の形態のごとき種々の形態であってもよい。
本発明の使用時調製の染色組成物が少なくとも１つの酸化ベースおよび／または少なくとも１つのカプラーおよび少なくとも１つの酸化剤を含有する場合、酸化染料の早まった酸化を避けるために、気体酸素に触れないようにしなければならない。
また、本発明の主題はまた、前記定義の使用時調製の染色組成物を用いる、ケラチン繊維、特に毛髪のごときヒトのケラチン繊維の染色方法である。
本発明の方法によると、前記定義の少なくとも１種の使用時調製の染色組成物を、所望の着色を生じるのに十分な時間、繊維に適用し、その後、該繊維を洗い流し、任意にシャンプーで洗浄して、再度、洗い流して、乾燥する。
ケラチン繊維への着色を生じさせるのに必要な時間は、一般的には、３から60分間、より正確には、５から40分間である。
本発明の１つの特別な実施態様によると、少なくとも１つの酸化ベースおよび／または少なくとも１つのカプラーを含有する本発明による染色組成物の場合、該方法は、一方で、少なくとも１つの、上記定義したカチオン直接染料と、少なくとも１つのニトロベンゼン直接染料と、少なくとも１つの酸化ベース、および／または少なくとも１つのカプラーを、染色に適した媒体中に含有する組成物（Ａ）と、他方で、少なくとも１つの酸化剤を、染色に適した媒体中に含有する組成物（Ｂ）とを、別々に保存し、次いで、これらを共に、使用時に、ケラチン繊維に混合物を適用する前に、混合することからなる、前段階工程を含む。
本発明の他の主題は、第１の区画が上記で定義した組成物（Ａ）を含有し、および第２区画が上記で定義した組成物（Ｂ）を含有する多区画染色デバイスまたは「キット」である。これらの装置は、所望の混合物を髪に適用するための手段、たとえば、本出願人による仏国特許2586913に記載された装置が装備されていてもよい。
以下の実施例は本発明を説明するが、本発明の範囲を限定するものではない。
実施例
染色実施例１および２
以下の使用時調製の染色組成物を調製した（グラム単位）：

組成物	1	2
2－アミノ－5－ヒドロキシニトロベンゼン（ニトロベンゼン直接染料）	0．35	－
2－N－（β－ヒドロキシエチル）アミノ－5－アミノ－ニトロベンゼン（ニトロベンゼン直接染料）	－	0．25
構造（I4）のオレンジ色のカチオン直接染料	0．065	－
構造（I1）の赤色カチオン直接染料	－	0．04
共通染色サポート（＊）	（＊）	（＊）
脱イオン水　合計	100g	100g

（＊）共通染色サポート：

－　エタノール　20．0g

－　Rhodia Chemie社から、”Igepal NR 9 OR”の商品名で販売されている、9モルのエチレンオキシドでオキシエチレン化したノニルフェノール　8．0g

－　2－アミノ－2－メチル－1－プロパノール　全体としてpH＝7．5となる量

上記使用時調製の染色組成物の各々を、90%の白髪を含有する天然の灰色毛髪の束に30分間適用した。次いで、毛髪の束をすすぎ、標準的なシャンプーで洗浄し、次いで乾燥した。

髪は以下の表に示す色合いに染まった。

実施例	得られた色合い
1	銅色
2	赤マホガニー色

フロントページの続き

(56)参考文献 特表平０８－５０１３２２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／０２０５４５（WO，Ａ１）
特開平０７－３２４０１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０８７６１７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２８６３１３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
D06P 3/24
A61K 7/13
C09B 67/22