

(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2005-239734

(P2005-239734A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 215/14

A61K 7/13

C07C 215/16

D06P 3/08

F I

C07C 215/14

A61K 7/13

C07C 215/16

D06P 3/08

テーマコード (参考)

4C083

4H006

4H057

審査請求 有 請求項の数 26 O L 外国語出願 (全 133 頁)

(21) 出願番号 特願2005-92691 (P2005-92691)
 (22) 出願日 平成17年2月28日 (2005.2.28)
 (31) 優先権主張番号 0402020
 (32) 優先日 平成16年2月27日 (2004.2.27)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 391023932
 ロレアル
 フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治
 (74) 代理人 100114007
 弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-アルキルポリヒドロキシル化第二パラ-フェニレンジアミン、これを含む染料組成物、これらのプロセスと使用

(57) 【要約】

【課題】 毛髪 of 酸化染色に適する新規な一群の N-アルキルポリヒドロキシル化第二パラ-フェニレンジアミン、その製造及びその使用を提供すること。

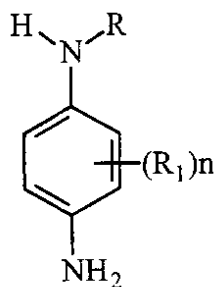
【解決手段】 本特許出願は、新規な N-アルキルポリヒドロキシル化第二パラ-フェニレンジアミン、この製造方法、この化合物の毛髪 of 酸化染色への使用、ケラチン繊維、とりわけ毛髪等のヒトのケラチン繊維を染色するための組成物であって、染色に適した媒体中に第二パラ-フェニレンジアミンを少なくとも 1 種含む組成物、ケラチン繊維の染色方法、染毛へのこの組成物の使用、並びに染色用「キット」に関するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) で表される第二パラ - フェニレンジアミン又はその付加塩である化合物。

【化 1】



(I)

10

(式中、

R は、直鎖又は分岐の $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ のアルキル基で、前記アルキル基は無置換又はアミノ、モノ ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルアミノ、ジ ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルアミノ、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルカルボニル、アミド、モノ ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルアミノカルボニル若しくはジ ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキルアミノカルボニル基の 1 個以上で置換され、前記アルキル基には酸素及び窒素から選択される 1 個以上のヘテロ原子が割り込むこともあり、前記 R 基は 2 ～ 4 個のヒドロキシル基を含み、

20

R_1 は、水素原子、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキル、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルコキシ、ヒドロキシ (($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルコキシ)、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルコキシ ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) アルキル、($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) モノヒドロキシアルキル若しくは ($\text{C}_1 - \text{C}_{15}$) ポリヒドロキシアルキル基、又はハロゲン原子を表し、

n は 1 ～ 4 の整数を表し、

N - (2,3-ジヒドロキシプロピル) - パラ - フェニレンジアミンを除く。)

【請求項 2】

前記式 (I) の R 基が、少なくとも 2 ～ 4 個のヒドロキシル基を含む、直鎖又は分岐の $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキル基であって、前記アルキル基には酸素及び窒素から選択される 1 個以上のヘテロ原子が割り込むこともある、請求項 1 に記載の化合物。

30

【請求項 3】

前記式 (I) の R_1 基が、水素原子、($\text{C}_1 - \text{C}_6$) アルキル又は ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) アルコキシ基を表す請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

前記式 (I) の化合物が、

2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、

2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール、

40

2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、

3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール、

2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、

2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、

2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール

50

ール、

3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-[[2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、
 3-[3-[4-アミノフェニルアミノ)プロポキシ]プロパン-1,2-ジオール及び
 2-[[4-(4-アミノフェニルアミノ)ブチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールの化合物から選択されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物。

10

【請求項5】

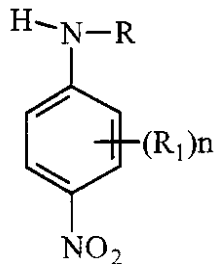
前記一般式(I)の第二パラ-フェニレンジアミンの酸との前記付加塩は、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、リン酸塩及び酢酸塩から選択される、請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】

下記一般式(II)で表される構造を有するニトロ化合物。

20

【化2】



(II)

30

(式中、

Rは、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ のアルキル基で、前記アルキル基は無置換又はアミノ、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、ジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル、アミド、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル若しくはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基の1個以上で置換され、前記アルキル基の1個以上の炭素原子が酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテロ原子で置換されることもあり、前記R基は2～4個のヒドロキシル基を含み、

R_1 は、水素原子、($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ、ヒドロキシ(($C_1 - C_{15}$)アルコキシ)、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)モノヒドロキシアリル若しくは($C_1 - C_{15}$)ポリヒドロキシアリル基、又はハロゲン原子を表し、

40

nは1～4の整数を表す。)

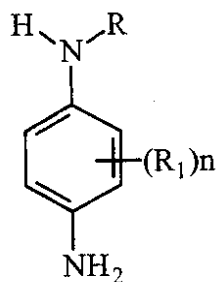
【請求項7】

請求項6記載の式(II)で表されるニトロ化合物を還元する工程が行われることを特徴とする、請求項1～5記載の前記式(I)で表される化合物の製造方法。

【請求項8】

下記式(I)の化合物又はその付加塩の、毛髪の酸化染色への使用。

【化 3】



(I)

10

(式中、

Rは、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ のアルキル基で、前記アルキル基は無置換又はアミノ、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、ジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル、アミド、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル若しくはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基の1個以上で置換され、前記アルキル基には酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテロ原子が割り込むこともあり、前記R基は2～4個のヒドロキシル基を含み、

R_1 は、水素原子、($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ、ヒドロキシ(($C_1 - C_{15}$)アルコキシ)、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)モノヒドロキシア

20

ル基若しくは($C_1 - C_{15}$)ポリヒドロキシア

ル基、又はハロゲン原子を表し、

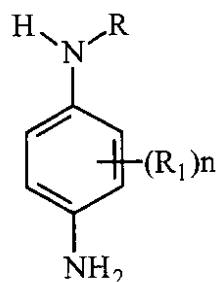
nは1～4の整数を表し、

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミンを除く。)

【請求項 9】

ケラチン繊維、好ましくは毛髪などのヒトのケラチン繊維を染めるための化粧組成物であって、染色に適した媒体中に少なくとも1種の一般式(I)で表される化合物又はその付加塩を含む化粧組成物。

【化 4】



(I)

30

(式中、

Rは、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ のアルキル基で、前記アルキル基は無置換又はアミノ、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、ジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル、アミド、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル若しくはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基の1個以上で置換され、前記アルキル基には酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテロ原子が割り込むこともあり、前記R基は2～4個のヒドロキシル基を含み、

40

R_1 は、水素原子、($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ、ヒドロキシ(($C_1 - C_{15}$)アルコキシ)、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)モノヒドロキシア

ル基若しくは($C_1 - C_{15}$)ポリヒドロキシア

ル基、又はハロゲン原子を表し、

nは1～4の整数を表し、

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミンを除く。)

50

【請求項 10】

前記式 (I) の R 基が、少なくとも 2 ～ 4 個のヒドロキシル基を含む、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ アルキル基を表し、前記アルキル基には酸素及び窒素から選択される 1 個以上のヘテロ原子が割り込むこともある、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記式 (I) の R_1 基が、水素原子、($C_1 - C_6$) アルキル又は ($C_1 - C_6$) アルコキシ基を表す請求項 9 又は 10 に記載の化合物。

【請求項 12】

前記式 (I) の化合物が、

- 2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、 10
 2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール、
 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、 20
 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、
 3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール、 30
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、
 2-[[2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、
 3-[3-[4-アミノフェニルアミノ)プロポキシ]プロパン-1,2-ジオール及び
 2-[[4-(4-アミノフェニルアミノ)ブチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールの化合物から選択されることを特徴とする請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 13】

前記一般式 (I) の第二パラ - フェニレンジアミンの酸との前記付加塩は、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、燐酸塩及び酢酸塩から選択される、請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の組成物。 40

【請求項 14】

前記一般式 (I) の化合物の濃度が、前記組成物の全質量に対して、質量比で 0.0001% ～ 20%、好ましくは 0.005% ～ 6% である、請求項 9 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

染色に好適な前記媒体が、水からなる媒体、あるいは、分岐若しくは分岐していない炭素数 1 ～ 4 の低級アルコール類、ポリオール類及びポリオールエーテル類、芳香族アルコール類、並びにこれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の有機溶媒と水とを含む混 50

合物からなる媒体であることを特徴とする、請求項 9～14 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 16】

前記化粧組成物が、酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、界面活性剤、コンディショニング剤、皮膜形成剤、ポリマー類、セラミド、防腐剤、真珠光沢剤又は乳白剤、及びビタミン類又はプロビタミン類から選択される少なくとも 1 種の化粧補助物質を含む、請求項 9～15 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 17】

前記化粧補助物質の量が、それぞれにつき前記組成物の全質量に対して質量比で 0.01%～20%である、請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記組成物が、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、ナフタレン系発色剤及び複素環式カップラー、並びにこれらの付加塩から選択される少なくとも 1 種の酸化カップラーを含む、請求項 9～17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 19】

前記一種以上の酸化カップラーの濃度が、前記組成物の全質量に対して質量比で 0.0001%～20%である、請求項 18 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記組成物が、前記式 (I) の化合物の他に、パラ-フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環式塩基類、並びにこれらの付加塩から選択される、少なくとも 1 種の付加的酸化塩基を含む、請求項 9～19 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 21】

前記一種以上の付加的酸化塩基の濃度が、前記組成物の全質量に対して質量比で 0.0001%～20%である、請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 22】

前記組成物が、1 種以上の天然直接染料又はカチオン直接染料を含む、請求項 9～21 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 23】

請求項 19～22 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 種の組成物を、酸化剤の存在下で所望の発色となるのに十分な時間ケラチン繊維に塗布することを特徴とする、ケラチン繊維、とりわけ毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法。

【請求項 24】

請求項 9～22 のいずれか 1 項記載の染料組成物中に、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過酸塩、過酸及びオキシダーゼ酵素から選択され、好ましくは過酸化水素である少なくとも 1 種の酸化剤を含む、そのまま使用できる組成物。

【請求項 25】

請求項 9～22 のいずれか 1 項記載の組成物の、ケラチン繊維、とりわけ毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色への使用。

【請求項 26】

マルチコンポーネント装置であって、第 1 のコンパートメントに請求項 9～22 のいずれか 1 項記載のケラチン繊維染色用染料組成物を収容し、第 2 のコンパートメントに酸化剤を収容する装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、新規な一群の N-アルキルポリヒドロキシ化第二パラ-フェニレンジアミン、その製造及び毛髪の酸化染色におけるその使用に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

ケラチン繊維、とりわけヒトの毛髪を染色するのに、オルト - 又はパラ - フェニレンジアミン類、オルト - 又はパラ - アミノフェノール類、及び複素環化合物など、一般に酸化塩基と呼ばれる酸化染料前駆体を含む染料組成物を用いることが公知の手法である。これらの酸化塩基類は無色又は僅かに色があるが、酸化作用のある物質と結びつく酸化縮合の過程により着色化合物を生じさせることができる。

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

10

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

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

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

20

【課題を解決するための手段】

【0004】

驚くべきことに、また、有利なことに、本願出願人は、強力かつ美しく、まんべんなく様々な色調で着色を施すことができ、繊維が影響を受けやすい様々な外からの攻撃的要因に対して十分な耐性を有する、新規な一群のN-アルキルポリヒドロキシル化第二パラ-フェニレンジアミンを得ることが可能であることを見出した。また、本特許出願は、これらのN-アルキルポリヒドロキシル化第二パラ-フェニレンジアミンの製造方法及び毛髪

30

の酸化染色へのその使用に関するものである。

本発明の別の態様は、ケラチン繊維、とりわけ毛髪等のヒトのケラチン繊維を染色するための組成物であって、前述の長所を備えた染料を得ることを可能にするポリヒドロキシル化基を有する第二パラ-フェニレンジアミンを少なくとも1種含む組成物に関する。さらに、この組成物は毒物学的特徴において良好である。

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

本発明の組成物によると、ケラチン繊維に対して非常に強力でまんべんなく、堅牢性、とりわけ耐光堅牢性のある染色を特に行うことができると同時に、このケラチン繊維の劣化を抑えることを可能にする。

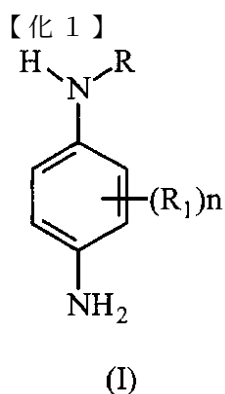
40

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

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明の新規な第二パラ-フェニレンジアミンは、一般式（I）で表される化合物又はその付加塩である。



10

式中、

Rは、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ のアルキル基で、該アルキル基は無置換又はアミノ、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、ジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル、アミド、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル若しくはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基の1種以上で置換され、アルキル基には酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテロ原子が割り込むこともあり、R基は2～4個のヒドロキシル基を含み、

R_1 は、水素原子、($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ、ヒドロキシ(($C_1 - C_{15}$)アルコキシ)、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)モノヒドロキシアルキル若しくは($C_1 - C_{15}$)ポリヒドロキシアルキル基、又はハロゲン原子を表し、

20

nは1～4の整数を表し、

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミンを除く。

好ましくは、式(I)のR基が、2～4個のヒドロキシル基を含む、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ アルキル基を表し、該アルキル基には酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテロ原子が割り込んでいてもよく、式(I)の R_1 基は炭素原子、($C_1 - C_6$)アルキル又は($C_1 - C_6$)アルコキシ基が好ましい。

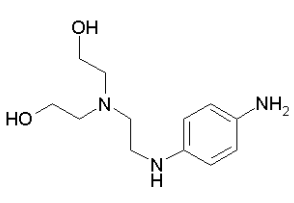
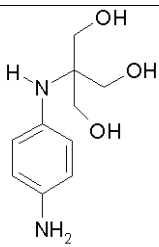
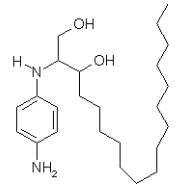
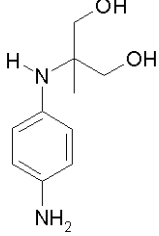
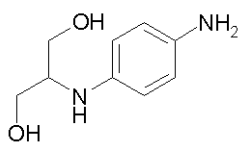
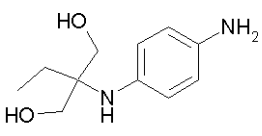
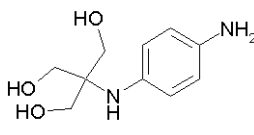
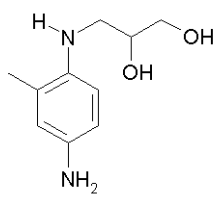
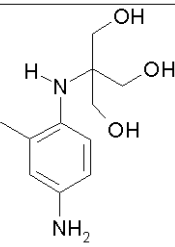
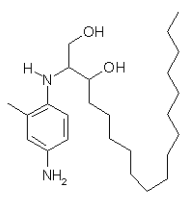
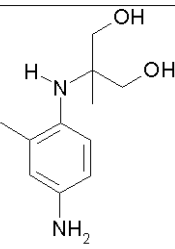
一般式(I)で表される化合物としては、以下からより優先的に選択される。

30

40

【0006】

【表 1】

	2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-エタノール		2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノフェニルアミノ)-オクタデカン-1,3-ジオール		2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノフェニルアミノ)-プロパン-1,3-ジオール		2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール		
	3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,2-ジオール		2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-オクタデカン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール

10

20

30

40

50

	2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール		2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-エチル]-(2-ヒドロキシエチル)-アミノ]エタノール
	3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,2-ジオール		2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-オクタデカン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール		2-[[2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-エチル]-(2-ヒドロキシエチル)-アミノ]エタノール
	3-[3-[4-アミノフェニルアミノ]プロポキシ]プロパン-1,2-ジオール		2-[[4-(4-アミノフェニルアミノ)ブチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-エタノール

10

20

30

40

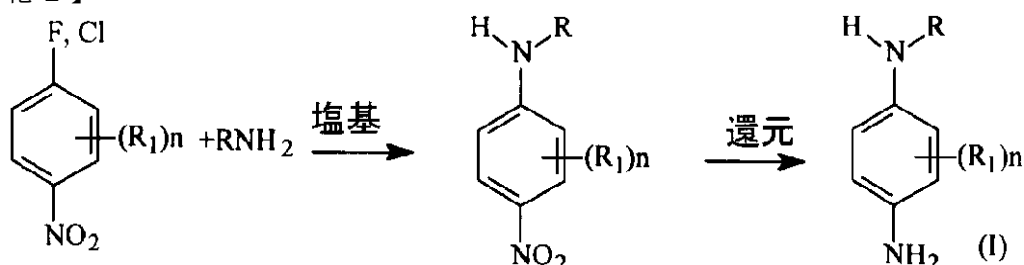
通常、酸化塩基及びカップラーに使用できる付加塩は、酸との付加塩で、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、磷酸塩及び酢酸塩等の付加塩からとりわけ選択される。

本特許出願による式 (I) の化合物は、通常、以下の工程を含む方法によって調製することができる：

—パラ-ハロニトロベンゼンのパラ位置のハロゲンを、塩基の存在下、式 RNH_2 (R は前記定義されたもの) で表される第一アミンを用いて求核置換反応を行う；

—上記の工程で得られた化合物のニトロ官能基を還元によりアミン官能基とし、式 (I) の化合物を得る。

【化 2】



10

合成の第 1 工程については、科学レビュー、Synthesis 1990 (12) 1147-1148 頁及び Synth. Commun. 1990 20(22) 3537-3545 頁に記載されている。

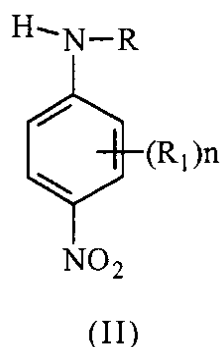
20

第 2 工程は標準的な還元工程で、例えば、Pd/C、Pd(II)/C 又はラネーニッケルの存在下、不均一系触媒作用を介して水素添加反応を行うことによって、あるいは、例えば、亜鉛、鉄、錫等の金属を用いた還元反応を行うことによる (Advanced Organic Chemistry (第 4 版) 1992, J. March, Wiley Interscience; Reduction in Organic Chemistry, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood series Chemical Science)。

【0008】

また、本特許出願は、式 (II) で表されるニトロ化合物及び、式 (II) の該ニトロ化合物の還元工程を行うことを含む、式 (I) で表される第二パラ-フェニレンジアミン化合物の製造方法に関するものである。

【化 3】



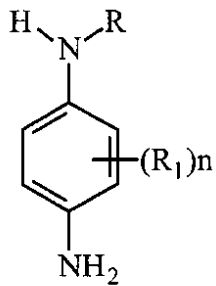
(II)

30

また、本特許出願は、下記式 (I) の化合物又はその付加塩の使用に関する。

40

【化 4】



(I)

10

式中、

Rは、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ のアルキル基で、該アルキル基は無置換又はアミノ、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、ジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル、アミド、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル若しくはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基の1種以上で置換され、アルキル基には酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテロ原子が割り込むこともあり、R基は2～4個のヒドロキシル基を含み、

R_1 は、水素原子、($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ、ヒドロキシ(($C_1 - C_{15}$)アルコキシ)、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)モノヒドロキシアルキル若しくは($C_1 - C_{15}$)ポリヒドロキシアルキル基、又はハロゲン原子を表し、

20

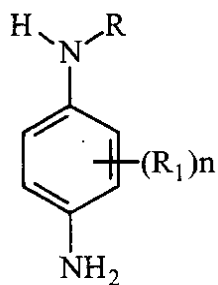
nは1～4の整数を表し、

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミンを除く。

【0009】

また、本特許出願は、繊維、好ましくは毛髪などのケラチン繊維を染色するための化粧組成物であって、染色に適した媒体中に少なくとも1種の一般式(I)で表される化合物又はその付加塩を含む、化粧組成物に関するものである。

【化 5】



(I)

30

式中、

Rは、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ のアルキル基で、該アルキル基は無置換又はアミノ、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、ジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノ、($C_1 - C_{15}$)アルキルカルボニル、アミド、モノ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル若しくはジ($C_1 - C_{15}$)アルキルアミノカルボニル基の1種以上で置換され、アルキル基には酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテロ原子が割り込むこともあり、R基は2～4個のヒドロキシル基を含み、

40

R_1 は、水素原子、($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ、ヒドロキシ(($C_1 - C_{15}$)アルコキシ)、($C_1 - C_{15}$)アルコキシ($C_1 - C_{15}$)アルキル、($C_1 - C_{15}$)モノヒドロキシアルキル若しくは($C_1 - C_{15}$)ポリヒドロキシアルキル基、又はハロゲン原子を表し、

nは1～4の整数を表し、

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミンを除く。

好ましくは、式(I)のR基が、2～4個のヒドロキシル基を含む、直鎖又は分岐の $C_2 - C_{18}$ アルキル基を表し、該アルキル基には酸素及び窒素から選択される1個以上のヘテ

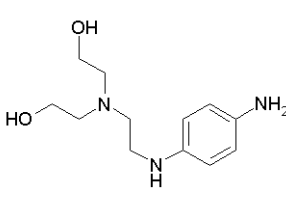
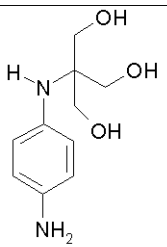
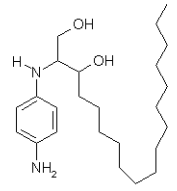
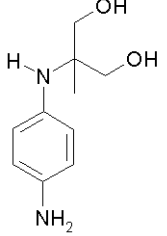
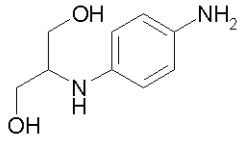
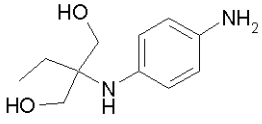
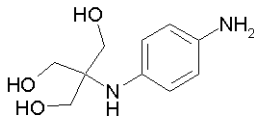
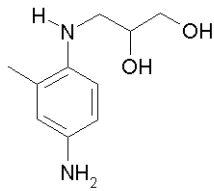
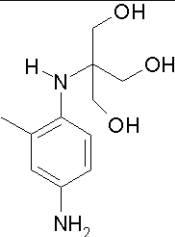
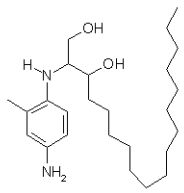
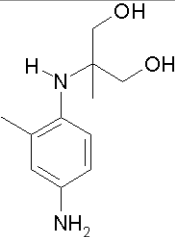
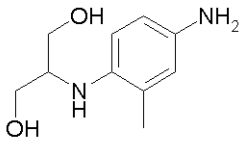
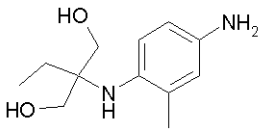
50

ロ原子が割り込んでいてもよく、式 (I) の R_1 基は水素原子、 $(C_1 - C_6)$ アルキル又は $(C_1 - C_6)$ アルコキシ基を表す。

一般式 (I) で表される化合物は以下からより優先的に選択される：

【 0 0 1 0 】

【表 2】

	2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-エタノール		2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノフェニルアミノ)-オクタデカン-1,3-ジオール		2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノフェニルアミノ)-プロパン-1,3-ジオール		2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール		
	3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,2-ジオール		2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-オクタデカン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール

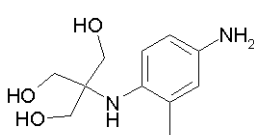
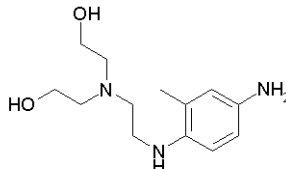
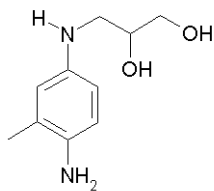
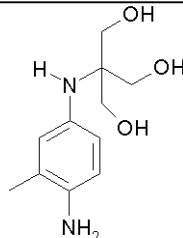
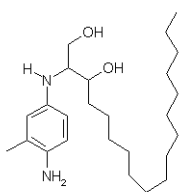
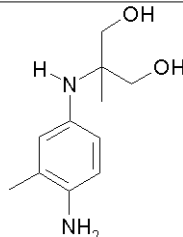
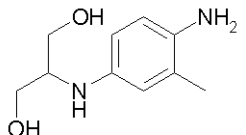
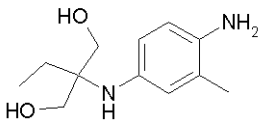
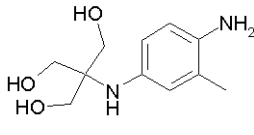
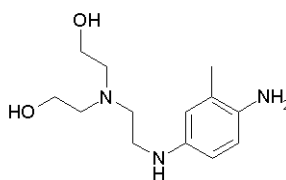
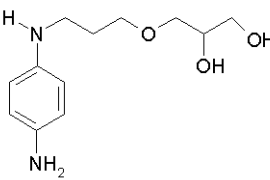
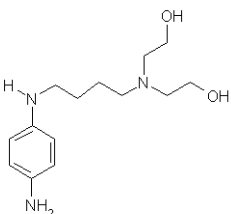
10

20

30

40

50

	2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール		2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)-エチル]-(2-ヒドロキシエチル)-アミノ]エタノール
	3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,2-ジオール		2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-オクタデカン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-プロパン-1,3-ジオール		2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-エチルプロパン-1,3-ジオール
	2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール		2-[[2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)-エチル]-(2-ヒドロキシエチル)-アミノ]エタノール
	3-[3-[4-アミノフェニルアミノ]プロポキシ]プロパン-1,2-ジオール		2-[[4-(4-アミノフェニルアミノ)ブチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール

10

20

30

40

50

【0011】

通常、酸化塩基及びカップラーに使用できる付加塩は、酸との付加塩で、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、リン酸塩及び酢酸塩等の付加塩からとりわけ選択される。

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

染色に好適な媒体は、水からなる媒体又は水と少なくとも1種の有機溶媒とを含む混合物からなる媒体であることが有利であり、前記有機溶媒は、例えばエタノール及びイソプロパノール等の分岐若しくは分岐していない炭素数1～4の低級アルコール類；例えば2

ーブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセロール等のポリオール類及びポリオールエーテル類、及びベンジルアルコール又はフェノキシエタノール等の芳香族アルコール類、並びにこれらの混合物である。

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

【0012】

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

10

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

本発明の組成物は、少なくとも1種の酸化カップラーを含むことが好ましい。

酸化カップラーのなかでも、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、ナフタレン系カップラー及び複素環化合物カップラー、並びにこれらの付加塩を特別に挙げることができる。

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

20

【0013】

通常、一又は複数の酸化カップラーの濃度は、組成物の全質量に対して質量比で0.0001%~20%、好ましくは0.005%~6%である。

30

本発明の組成物は、式(I)で表される化合物の他に付加的な酸化塩基類を含んでも良い。

従来の酸化塩基類は、パラ-フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環式塩基類、並びにこれらの付加塩から選択されることが特に好ましい。

パラ-フェニレンジアミン類のなかでも特に例として挙げることができるのは、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トリレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス(β -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ビス(β -ヒドロキシエチル)-2-メチルアニリン、4-アミノ-2-クロロ-N,N-ビス-(β -ヒドロキシエチル)アニリン、2- β -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β -ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β , γ -ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パ

40

50

ラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-β-アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノフェニルピロリジン、2-チエニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルアミノ-5-アミノトルエン、3-ヒドロキシ-1-(4'-アミノフェニル)ピロリジン及び6-(4-アミノフェニルアミノ)ヘキサ-1-オール、並びにこれらと酸との付加塩である。

【0014】

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

10

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

20

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

30

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

【0015】

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

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

40

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

50

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

ピリミジン誘導体の中では、例えば、特許DE 2359399、JP 88-169571、JP 0563124及びEP 0770375、又は特許出願W0 96/15765号明細書記載の化合物で、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2,5,6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシ-5,6-ジアミノピリミジン及び2,5,6-トリアミノピリミジン、並びにこれらの付加塩、さらにはこれらの互変体の平衡が存在する場合は互変異性型を挙げることができる。

10

【0016】

ピラゾール誘導体の中では、例えば、特許DE 3843892及びDE 4133957、並びに特許出願W0 94/08969、W0 94/08970、FR-A-2,733,749及びDE 19543988号明細書記載の化合物で、4,5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)ピラゾール、3,4-ジアミノピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1,3-ジメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1,3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-t-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-t-ブチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)-アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール及び3,5-ジアミノ-4-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール、並びにこれらの付加塩を挙げることができる。

20

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

30

通常、酸化塩基及びカップラーに使用できる付加塩は酸との付加塩で、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、燐酸塩及び酢酸塩等の付加塩からとりわけ選択される。

【0017】

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

40

本発明で用いることができるカチオン直接染料の中でも、特許出願明細書W0 95/15144、W0 95/01772及びEP 714954号明細書に記載のカチオン系アゾ直接染料を挙げることができる。

これらの化合物のなかでも以下の染料、

- 1,3-ジメチル-2-[(4-(ジメチルアミノ)フェニル)アゾ]-1H-イミダゾリウムクロリド、
- 1,3-ジメチル-2-[(4-アミノフェニル)アゾ]-1H-イミダゾリウムクロリド及び
- 1-メチル-4-[(メチルフェニルヒドラゾノ)メチル]ピリジニウムメチルサルフェートをさらに特別に挙げることができる。

本発明において使用できる天然直接染料として、ラウソン、ジュグロン、アリザリン、

50

プルプリン、カルミン酸、ケルメス酸、プルプロガリン、プロトカテクアルデヒド、インジゴ、イサチン、クルクミン、スピヌロシン (spinulosin) 及びアピゲニジンを挙げることができる。また、これらの天然染料を含む抽出物又は煎剤、特にヘンナをベースにした湿布剤又は抽出物を使用することもできる。

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

【0018】

言うまでもなく、この分野の当業者であれば、想定した添加によって本発明の酸化染料組成物に本来備わっている有利な特徴が悪影響を受けないように、若しくは実質的に悪影響を受けないように、1 種以上の補助物質、1 種以上の付加的な酸化染料前駆体、1 種以上の酸化カップラー及び 1 種以上の直接染料を注意して選択できるであろう。 10

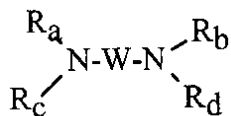
ケラチン繊維の酸化染色に従来から使用されている酸化剤、例えば、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過ホウ酸塩や過硫酸塩等の過酸塩、過酸、並びにペルオキシダーゼ、ウリカーゼ等の 2 個の電子を有するオキシドレドクターゼ (酸化還元酵素) 及びラッカーゼ等をはじめとする 4 個の電子を有するオキシゲナーゼ (酸素添加酵素) 等が挙げられるオキシダーゼ (酸化酵素) 等を含む酸化剤を 1 種以上添加することによって、そのまま使用できる染料組成物が得られる。上記の染料組成物においては、過酸化水素が特に好ましい。

本発明の染料組成物の pH 値は、通常はおよそ 3 ~ 12 であり、およそ 5 ~ 11 が好ましい。ケラチン繊維の染色に通常用いられる酸性化剤又は塩基性化剤で、あるいは、標準的な緩衝剤系を用いて所望の pH 値に調整すればよい。 20

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

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

【化 6】



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

【0019】

本発明の染料組成物は様々な形態であってよく、例えば、リキッド、クリーム若しくはジェルの形態であってよく、又は、とりわけヒトの毛髪であるケラチン繊維を染色するのに適した他の形態でもよい。 40

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

特定の実施形態においては、染色に適した媒体中に少なくとも 1 種の酸化剤を含む組成物と、本発明の組成物を好ましくは使用時に混合するもので、この場合の酸化剤は、発色を起こすのに十分な量で含まれている。その後、得られた混合物をケラチン繊維に塗布する。約 3 ~ 50 分、好ましくは約 5 ~ 30 分の処置時間の経過後、ケラチン繊維を水洗い 50

し、シャンプーで洗い再度リンスしてから乾燥させる。

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

酸化剤を含む酸化組成物のpH値は、染料組成物と混合してケラチン繊維に塗布される最終組成物のpH値が好ましくは約3～12、さらに好ましくは5～11の範囲になるようにする。ケラチン繊維の染色の際に通常用いられる、前記記載の酸性化剤又は塩基性化剤によって所望のpH値に調整すればよい。

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

10

【0020】

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

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

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

20

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

【0021】

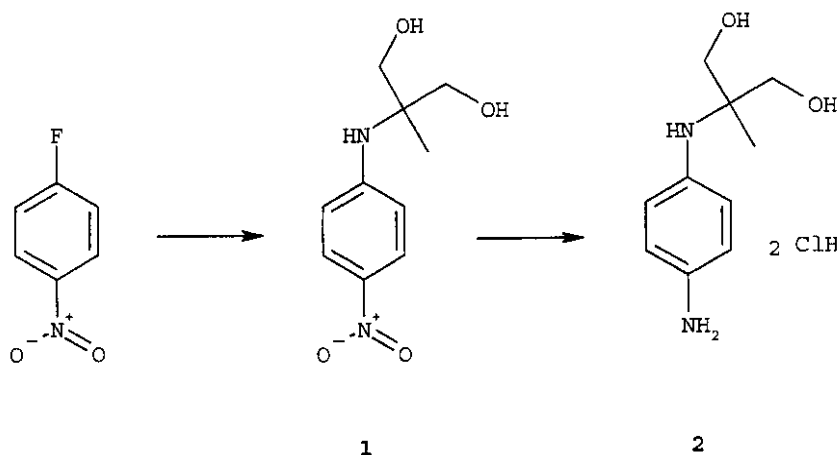
例

A. 合成例

例：2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-メチルプロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド(2)の合成

【化7】

30



40

工程1：2-メチル-2-(4-ニトロフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール(1)の調製
43gの2-アミノ-2-メチル-2,3-プロパンジオールを約120℃で熔融した後、21.15g(0.15mol)の1-フルオロ-4-ニトロベンゼンを添加する。混合物を180℃で1時間加熱する。

反応終了時点で、その媒体物を激しく攪拌しながら氷と水との混合物に投入する。生成した黄色の析出物を濾取し、水で洗って乾燥させ、27.6gの固形物を得る。

エタノールで再結晶させた後、元素分析により以下の結果を得る。

50

【表 3】

	理論値	実測値
C	53.09	53.13
H	6.24	6.28
N	12.38	12.34
O	28.29	28.37

10

【0022】

工程 2：2-(4-フェニルアミノ)メチルプロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (2) の調製

22.6g (0.1mol) の 2-メチル-2-(4-ニトロフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール (1) を、65ml/5ml/46ml の比率のアルコールと水とシクロヘキセンとを含む混合物中に投入する。10g の 10% PD/C 触媒を加えて混合物を 2 時間還流する。この媒体物を加熱しながら濾過し、触媒はアルコールで洗い流す。濾液を濃縮して乾燥させ、アルコールに投入する。冷却後、50ml の 7 N 塩酸エタノールを加える。生成した析出物を濾取し、アルコールとイソプロピルエーテルで順次洗浄し、最後に石油エーテルで洗浄する。乾燥後、所望の生成物が 23.4g 得られる。

20

再結晶後、元素分析により以下の結果を得る。

【表 4】

	理論値	実測値
C	44.62	44.14
H	6.74	6.77
N	10.41	10.26
O	11.89	12.49
Cl	26.34	26.10

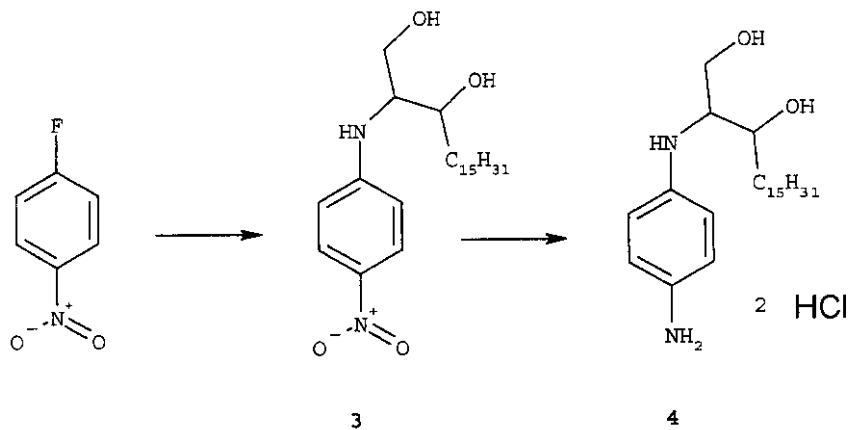
30

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

【0023】

例 2：2-(4-アミノフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (4) の合成

【化 8】



40

工程 1：2-(4-ニトロフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール (3) の調製

13g (0.092mol) の 4-フルオロニトロベンゼンと、30g (0.099mol) の 2-アミノオクタデカン-1,3-ジオールと、11g (0.104mol) の炭酸ナトリウムとを、冷却器を備えた 250ml の

50

反応器に導入する。反応混合物を120℃で3時間保つ。200mlの水を反応媒体にゆっくりと添加した後、それを500mlの水に投入する。生成した析出物をシンターの漏斗で濾取し真空中50℃において P_2O_5 の存在下で乾燥させる。エタノールで2度再結晶させた後、10gの黄色い粉末が単離される。

【表5】

	理論値	実測値
C	68.21	68.26
H	10.02	10.16
N	6.63	6.46
O	15.14	14.47

10

工程2：2-(4-アミノフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオールジヒドロクロライド(4)の調製

冷却器を備えた250mlの反応器中で、10g(0.0237mol)の2-(4-ニトロフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール(3)を、70mlのエタノールに懸濁させる。水を50%含む6gの10%PD/C触媒と60mlのシクロヘキセンを加える。反応混合物を2時間還流する。得られた混合物を加熱しながらセライトで濾過し、体積が半分になるまで濃縮する。この媒体を氷浴で5℃まで冷却し、HClガスをゆっくりと泡立たせると、析出物が生成する。この生成物をシンター漏斗で濾取し、少量のイソプロピルエーテルで洗う。真空中50℃において P_2O_5 の存在下で乾燥させる。9.6gの白色粉末が得られる。

20

【表6】

	理論値	実測値
C	61.92	61.85
H	9.96	10.05
N	6.02	5.93
O	6.87	6.86
Cl	15.23	15.13

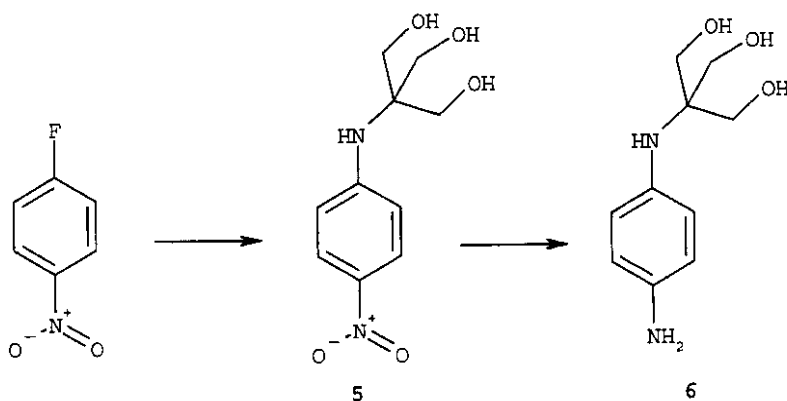
30

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

【0024】

例3：2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール(6)の合成

【化9】



40

工程1：2-ヒドロキシメチル-2-(4-ニトロフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール(5)の調製

43gのトリス(ヒドロキシメチルアミノ)メタンを約165℃で溶融した後、21.15g(0.15mo

50

1) の1-フルオロ-4-ニトロベンゼンを約170～180℃で添加する。混合物を170℃で30分間攪拌した後、190℃で1時間加熱する。反応終了時点で、この媒体物を激しく攪拌しながら氷と水の混合物に投入する。生成した黄色の析出物を濾取し、水で洗い、アルコールで3回洗う。エタノールで再結晶させた後、14gの所望の生成物が単離される。

元素分析により以下の結果を得る。

【表 7】

	理論値	実測値
C	49.59	49.78
H	5.83	5.80
N	11.56	11.20
O	33.02	32.82

10

【0025】

工程2：2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール(6)の調製

7.3g(0.03mol)の2-ヒドロキシメチル-2-(4-ニトロフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール(5)を、30ml/15ml/3mlの比率のアルコールと水とシクロヘキセンとを含む混合物中に投入する。3gの10%PD/C触媒を加えて、消色するまで混合物を2時間還流する。この媒体物を加熱しながら濾過し、触媒はアルコールで洗い流す。濾液を濃縮して乾燥させ、10mlのエタノールに投入する。生成した析出物を濾取し、アルコールとイソプロピルエーテルで順次洗浄する。乾燥後、3.7gの白色粉末が得られる。元素分析により以下の結果を得る。

20

【表 8】

	理論値	実測値
C	56.59	56.54
H	7.60	7.60
N	13.20	13.20
O	22.61	22.81

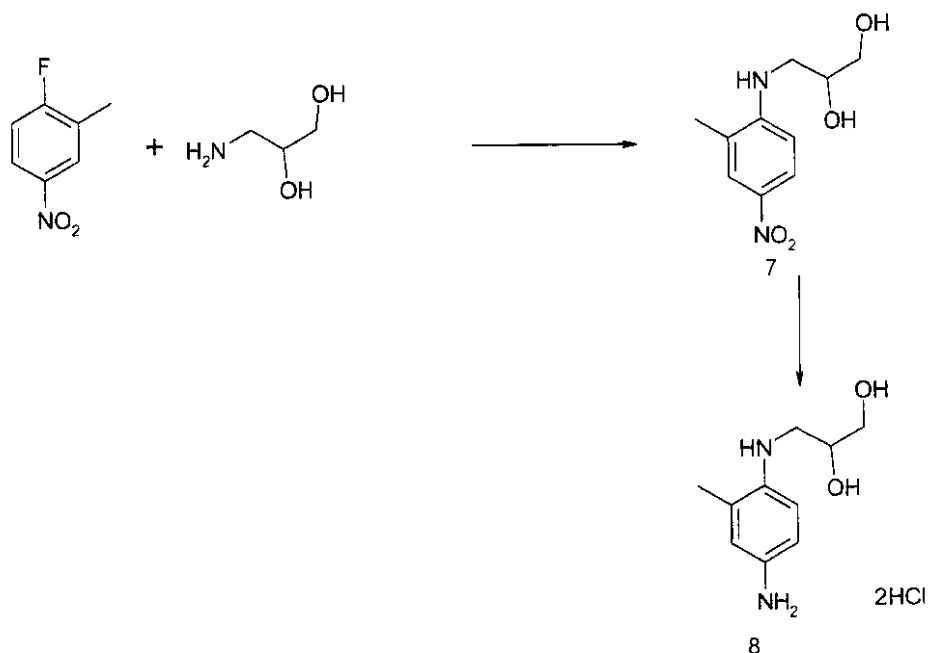
30

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

【0026】

例4：3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド(8)の合成

【化 10】



10

20

工程 1 : 3-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール (7) の合成
 20mlのN-メチルピロリジノンと1.4gの2,3-ジヒドロキシ-1-プロピルアミンと2.14gのK₂CO₃との溶液に、2gの2-フルオロ-5-ニトロトルエンを添加する。反応媒体を60℃で15時間加熱して室温に冷却した後、水と氷の混合物中に投入する。生成した黄色の析出物を濾取し、再度水でスラリーとしてからP₂O₅上で乾燥させる。2gの3-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール (7) を得る。

工程 2 : 3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド (8) の合成

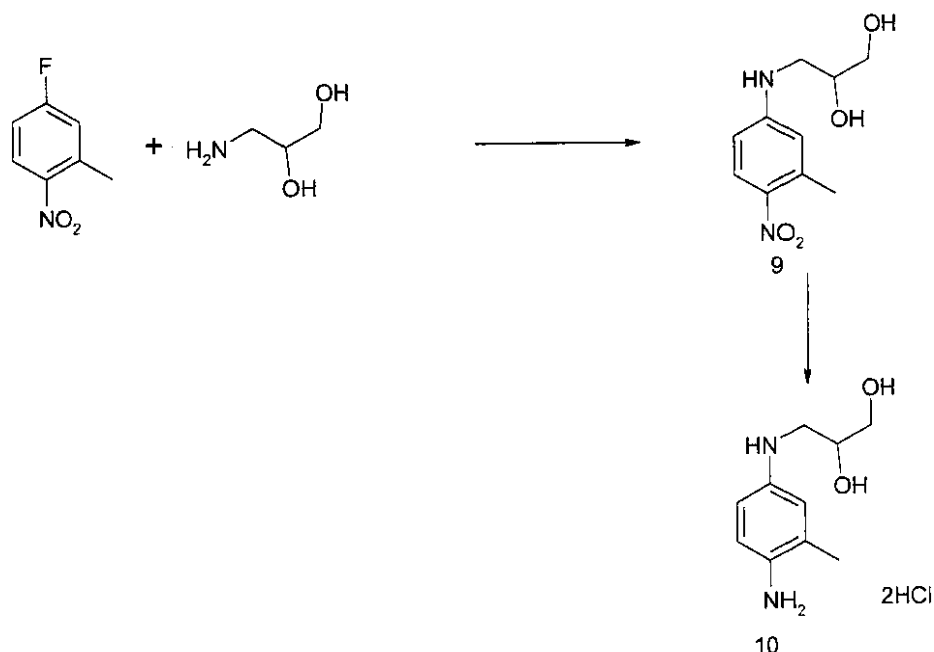
上記で得た3-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール (7) を、沸騰している亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミンがジヒドロクロライドの形で単離される。 30

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

【0027】

例 5 : 3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド (10) の合成

【化 1 1】



10

20

工程 1 : 3-(4-ニトロ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール (9) の合成
 20mlのN-メチルピロリジノンと1.41gの3-アミノ-1,2-プロパンジオールと1.57gのトリ
 エチルアミンとの溶液に、2gの5-フルオロ-2-ニトロトルエンを添加する。反応媒体を60
 °Cで10時間加熱して室温に冷却した後、水と氷の混合物中に投入する。この媒体を酢酸エ
 チルで抽出し、有機相を真空下で濃縮する。0.28gの3-(4-ニトロ-3-メチルフェニルアミ
 ノ)プロパン-1,2-ジオール (9) を得る。

工程 2 : 3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロ
 ライド (10) の合成

上記で得た3-(4-ニトロ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオール (9) を、沸
 騰している亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミン
 がジヒドロクロライドの形で単離される。

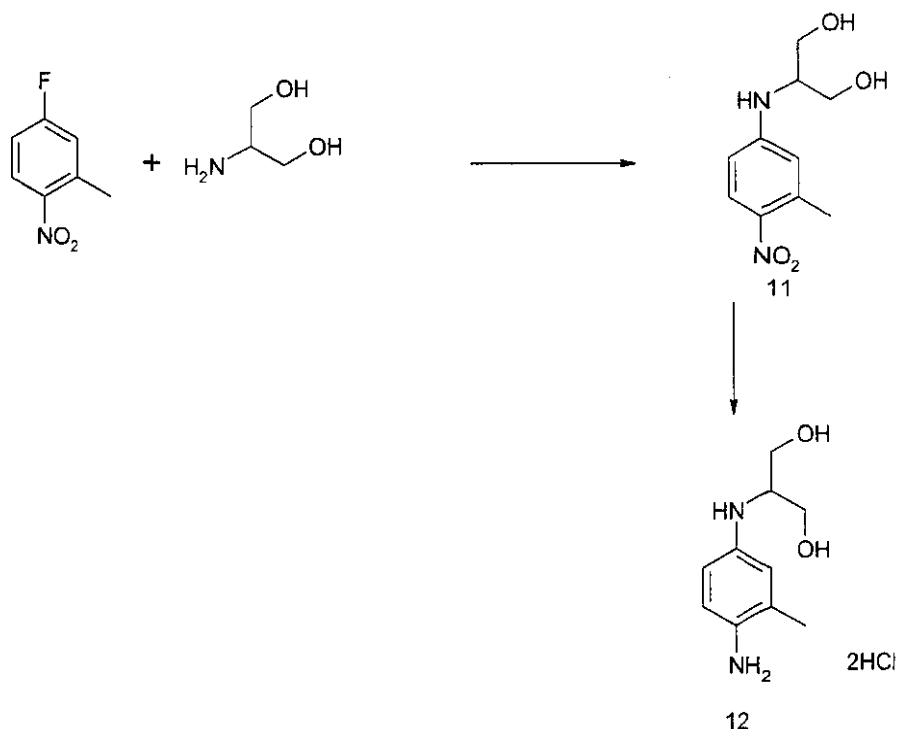
30

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

【0028】

例 6 : 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロ
 ライド (12) の合成

【化 1 2】



10

20

工程 1：2-(4-ニトロ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール (11) の合成
 20mlのN-メチルピロリジノンと1.4gの2-アミノ-1,3-プロパンジオールと1.57gのトリエチルアミンとの溶液に、2gの5-フルオロ-2-ニトロトルエンを添加する。反応媒体を60℃で10時間加熱して室温に冷却した後、水と氷の混合物中に投入する。この媒体を酢酸エチルで抽出し、有機相を真空下で濃縮する。1.45gの2-(4-ニトロ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール (11) を得る。

工程 2：2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (12) の合成

30

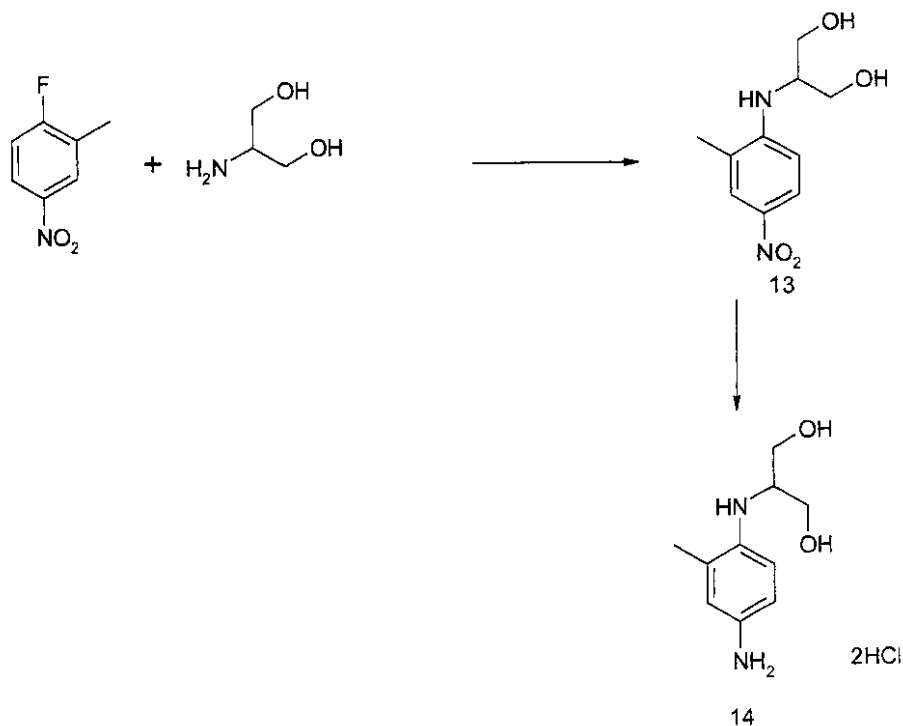
上記で得た2-(4-ニトロ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール (11) を、沸騰している亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミンがジヒドロクロライドの形で単離される。

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

【0029】

例 7：2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (14) の合成

【化 1 3】



10

20

工程 1 : 2-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール (13) の合成
 20mlのN-メチルピロリジノンと1.4gの2-アミノ-1,3-プロパンジオールと1.57gのトリエチルアミンとの溶液に、2gの2-フルオロ-5-ニトロトルエンを添加する。反応媒体を60℃で10時間加熱して室温に冷却した後、水と氷の混合物中に投入する。この媒体を酢酸エチルで抽出し、有機相を真空下で濃縮する。0.32gの2-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール (13) を得る。

工程 2 : 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (14) の合成

30

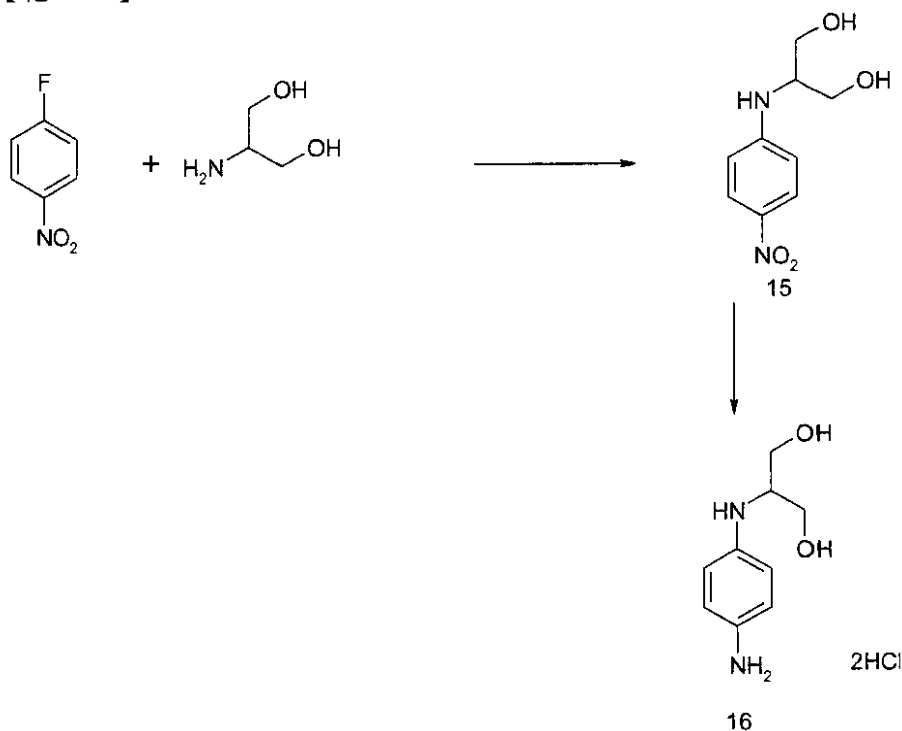
上記で得た2-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール (13) を、沸騰している亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミンがジヒドロクロライドの形で単離される。

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

【0030】

例 8 : 2-(4-アミノフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (16) の合成

【化 1 4】



10

20

工程 1：2-(4-ニトロフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール（15）の合成

20mlのN-メチルピロリジノンと1.55gの2-アミノ-1,3-プロパンジオールと2.35gのK₂CO₃との溶液に、2gのパラ-フルオロニトロベンゼンを添加する。反応媒体を60℃で15時間加熱して室温に冷却した後、水と氷の混合物中に投入する。生成した黄色の析出物を濾取し、再度水でスラリーとしてからP₂O₅上で乾燥させる。シリカのカラムで精製し、0.1gの2-(4-ニトロフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール（15）を得る。

工程 2：2-(4-アミノフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド（16）の合成

上記で得た2-(4-ニトロフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオール（15）を、沸騰して

30

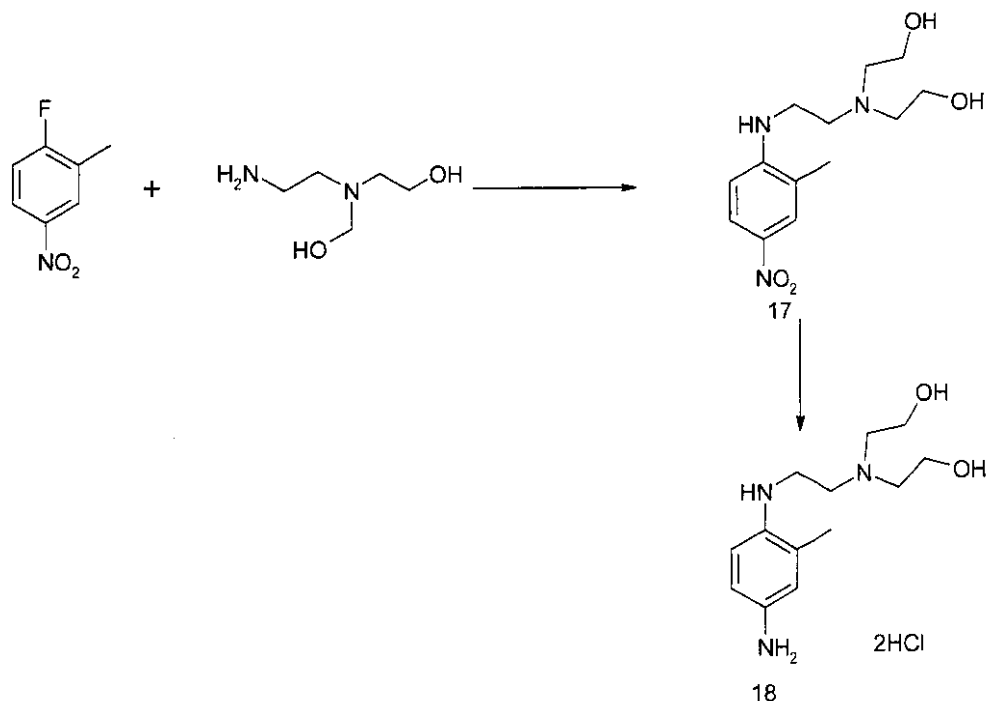
いる亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミンがジヒドロクロライドの形で単離される。

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

【0031】

例 9：2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド（18）の合成

【化 1 5】



10

20

30

工程 1 : 2-[[2-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール (17) の合成

30mlのN-メチルピロリジノンと2.29gのN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンと1.72gのトリエチルアミンとの溶液に、2gの2-フルオロ-5-ニトロトルエンを添加する。反応媒体を80℃で10時間加熱して室温に冷却した後、水と氷の混合物中に投入する。この媒体を酢酸エチルで抽出し、有機相を真空下で濃縮する。1.5gの2-[[2-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール (17) を得る。

工程 2 : 2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド (18) の合成

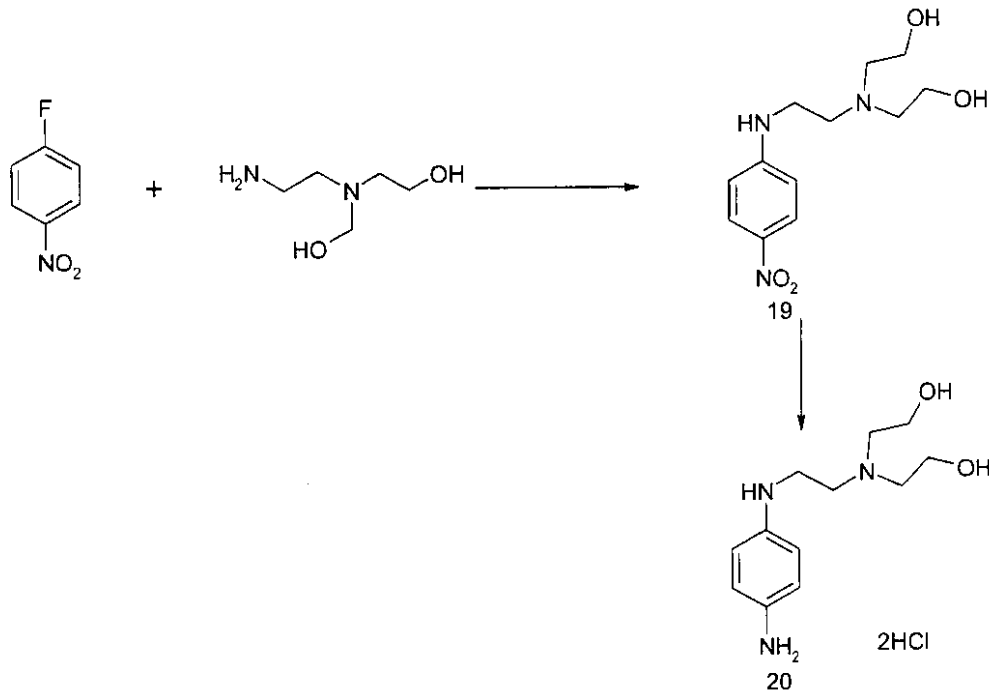
上記で得た2-[[2-(4-ニトロ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール (17) を、沸騰している亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミンがジヒドロクロライドの形で単離される。

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

【0032】

例 10 : 2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド (20) の合成

【化 1 6】



10

20

工程 1：2-[[2-(4-ニトロフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール (19) の合成

60mlのN-メチルピロリジノンと6.29gのN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンと4.3gのトリエチルアミンとの溶液に、5gのパラ-フルオロニトロベンゼンを添加する。反応媒体を60℃で15時間加熱して室温に冷却した後、水と氷の混合物中に投入する。生成した黄色の析出物を濾取し、再度水でスラリーとしてからP₂O₅上で乾燥させる。7.5gの2-[[2-(4-ニトロフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール (19) を得る。

工程 2：2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド (20) の合成

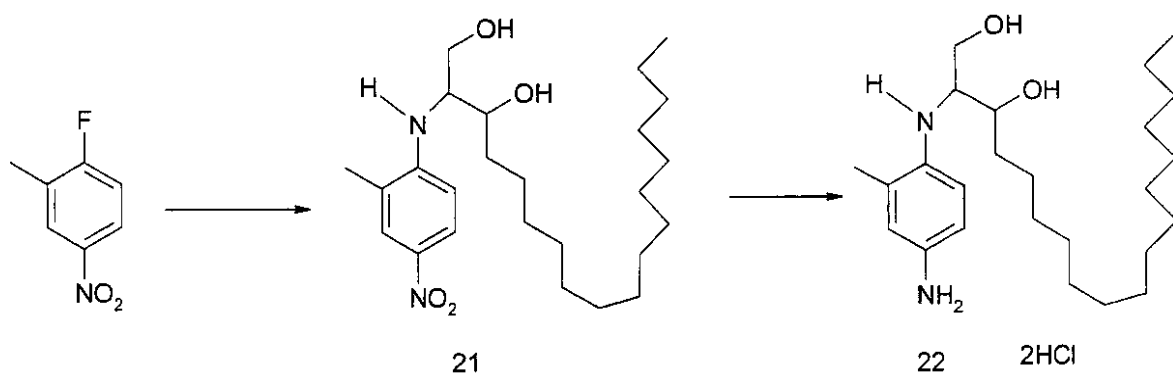
上記で得た2-[[2-(4-ニトロフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール (19) を、沸騰している亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミンがジヒドロクロライドの形で単離される。

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

【0033】

例 11：2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール (22) の合成

【化 1 7】



40

50

工程 1 : 2-[(2-メチル-4-ニトロフェニル)アミノ]オクタデカン-1,3-ジオール (21) の調製

51mg (0.00033mol) の 2-フルオロ-5-ニトロトルエンと、37mg (0.00035mol) の炭酸ナトリウムと、3 ml の NMP とを三口フラスコに導入する。100mg (0.00033mol) の DL-1,3-ジヒドロキシ-2-アミノオクタデカン (DL-ジヒドロスフィンゴシン) を含む NMP 3ml を攪拌しながら滴下する。混合物を 90℃ に加熱する。6 日間の反応後、反応混合物を冷却して、激しく攪拌しながら 5 ml の蒸留水をゆっくり添加する。暗黄色の半固体が析出する。この析出物を濾取し、水で数回洗ってからペンタンで洗い、真空下で乾燥させる。得られた粗生成物は、2:3 の酢酸エチルとヘプタンで溶離させながらシリカカラムで精製する。所望のニトロ誘導体 (21) を黄色の固体で 35mg 得る。

10

工程 2 : 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオール (22) の調製

上記で得た 2-[(2-メチル-4-ニトロフェニル)アミノ]オクタデカン-1,3-ジオール (21) を、沸騰している亜鉛／塩化アンモニウム／水／エタノール混合物で還元する。該当するアミンがジヒドロクロライドの形で単離される。

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

【0034】

B. 染色の例

例 1 ~ 10 : 2-(4-アミノフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (4) からの染料組成物

20

例 1 ~ 6 : 酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 9】

例	1	2	3	4	5	6
2-(4-アミノフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオールジヒドロクロライド(4)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
ベンゼン-1,3-ジオール	10-3mol					
5-アミノ-2-メチルフェノール		10-3mol				
1H-インドール-6-オール			10-3mol			
2-アミノピリジン-3-オール				10-3mol		
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール					10-3mol	
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド						10-3mol
染料基体(1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g	100g

10

20

30

【0035】

(※)：染料基体(1) pH値7

96°エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HP0 ₄	0.28g
KH ₂ P0 ₄	0.46g

40

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する(質量比6%)。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を、白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 1 0】

例	1	2	3	4	5	6
観察された色調	鮮やかな灰色	鮮やかな青紫がかった灰色	鮮やかな赤茶色	鮮やかな灰色	鮮やかな灰色	鮮やかな青紫色

【0 0 3 6】

例 7 ～ 1 0 : 塩基性酸媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 1 1】

例	7	8	9	1 0
2-(4-アミノフェニルアミノ)オクタデカン-1,3-ジオールジヒドロクロライド(4)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol			
1H-インドール-6-オール		10-3mol		
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール			10-3mol	
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド				10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g

【0 0 3 7】

(*) : 染料基体(2) pH値 9.5

96°エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液

0.48g A.M.

C₈₋₁₀アルキルポリグルコシドの60%水溶液

3.6g A.M.

ベンジルアルコール

2.0g

8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール

3.0g

NH₄Cl

4.32g

20%NH₃含有アンモニア水

2.94g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する(質量比6%)

10

20

30

40

50

。最終 pH 値が 9.5 となる。

得られた各混合物を白髪 90% の灰色の毛髪束に塗布する。30 分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 1 2】

例	7	8	9	1 0
観察された色調	赤色	オレンジ色	赤色 (chromatic)	鮮やかな 青色

【0 0 3 8】

例 1 1 ～ 1 7 : 2-メチルプロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (2) からの染料組成物

例 1 1 ～ 1 4 : 酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 1 3】

例	1 1	1 2	1 3	1 4
2-メチルプロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド(2)	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
1H-インドール-6-オール	10 ⁻³ mol			
2-アミノピリジン-3-オール		10 ⁻³ mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド			10 ⁻³ mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド				10 ⁻³ mol
染料基体(1)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g

【0 0 3 9】

(*) : 染料基体 (1) pH 値 7

96° エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの 35% 水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン 5 酢酸の五ナトリウム塩の 40% 水溶液

0.48g A.M.

C₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの 60% 水溶液

3.6g A.M.

ベンジルアルコール

2.0g

8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール

3.0g

Na₂HP0₄

0.28g

KH₂PO₄

0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6％）。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を白髪90％の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表14】

例	1 1	1 2	1 3	1 4
観察された色調	オレンジがかった茶色	赤茶色	青がかった灰色	紫がかった灰色

10

【0040】

例15～17：塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表15】

例	1 5	1 6	1 7
2-メチルプロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド(2)	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド		10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド			10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g

20

30

40

【0041】

(*)：染料基体(2) pH値9.5

96°エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液

0.48g A.M.

C₈₋₁₀アルキルポリグルコシドの60%水溶液

3.6g A.M.

ベンジルアルコール

2.0g

8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール

3.0g

NH₄Cl

4.32g

50

20%NH₃含有アンモニア水

2.94g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6%）。最終pH値が9.5となる。

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表16】

実施例	15	16	17
観察された色調	赤色	青色	紫色

10

【0042】

例18～23：2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール(6)からの染料組成物

例18～21：酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表17】

例	18	19	20	21
2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール(6)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
1H-インドール-6-オール	10-3mol			
2-アミノピリジン-3-オール		10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド			10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド				10-3mol
染料基体(1)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g

20

30

40

【0043】

(*)：染料基体(1) pH値7

96°エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液

0.48g A.M.

C₈₋₁₀アルキルポリグルコシドの60%水溶液

3.6g A.M.

50

ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HP0 ₄	0.28g
KH ₂ P0 ₄	0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6％）。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を白髪90％の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表18】

例	18	19	20	21
観察された色調	オレンジがかった茶色	赤茶色	青色	紫色

10

【0044】

例22～23：塩基性媒体における染色

下記の染料組成物を調製する。

【表19】

例	22	23
2-(4-アミノフェニルアミノ)-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール (6)	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド	10 ⁻³ mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド		10 ⁻³ mol
染料基体(2)	(*)	(*)
脱塩水（十分な量）	100g	100g

20

30

【0045】

(*)：染料基体(2) pH値9.5

96°エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
NH ₄ Cl	4.32g
20%NH ₃ 含有アンモニア水	2.94g

40

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6％）。最終pH値が9.5となる。

得られた各混合物を白髪90％の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

50

【表 2 0】

例	2 2	2 3
観察された色調	青色	紫色

【0 0 4 6】

例 2 4 ~ 3 2 : 2-(4-アミノフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド
(1 6) を用いた染料組成物

例 2 4 ~ 2 9 : 酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 2 1】

実施例	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8	2 9
2-(4-アミノフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジクロ水和物(16)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
ベンゼン-1,3-ジオール	10-3mol					
5-アミノ-2-メチルフェノール		10-3mol				
1H-インドール-6-オール			10-3mol			
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール				10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド					10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド						10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g	100g

【0 0 4 7】

(*) : 染料基体(1) pH 値 7

96°エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液

0.48g A.M.

C₈₋₁₀アルキルポリグルコシドの60%水溶液

3.6g A.M.

ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HP0 ₄	0.28g
KH ₂ P0 ₄	0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比 6 %）。最終 pH 値が 7 となる。

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 2 2】

例	2 4	2 5	2 6	2 7	2 8	2 9
観察された色調	黄色がかった茶色	鮮やかな赤紫色	茶色	赤茶色	鮮やかな青がかった灰色	鮮やかな青紫色

10

【0 0 4 8】

例 3 0 ~ 3 2 : 塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 2 3】

例	3 0	3 1	3 2
2-(4-アミノフェニルアミノ)プロパン-1, 3-ジオールジクロロ水和物(16)	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol		
2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド		10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド			10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)
脱塩水 (十分な量)	100g	100g	100g

20

30

【0 0 4 9】

(*) : 染料基体 (2) pH 値 9 . 5

96° エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン 5 酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
NH ₄ Cl	4.32g
20%NH ₃ 含有アンモニア水	2.94g

40

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比 6 %）。最終 pH 値が 9.5 となる。

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束を水洗いした後、標準的なシャンプーで洗い、再度水で流してから乾燥させる。

50

得られた色調を下記表に示す。

【表 2 4】

例	3 0	3 1	3 2
観察された色調	赤紫がかった灰色	青色	鮮やかな青紫色

【0 0 5 0】

例 3 3～4 2：3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド(8)を用いた染料組成物

例 3 3～4 2：酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 2 5】

例	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8
3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド(8)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol					
1H-インドール-6-オール		10-3mol				
2-アミノ-ピリジン-3-オール			10-3mol			
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール				10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド					10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド						10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g	100g

10

20

30

40

【0 0 5 1】

50

(*) : 染料基体 (1) pH 値 7

96° エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HP0 ₄	0.28g
KH ₂ P0 ₄	0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6%）
。最終pH値が7となる。 10

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 2 6】

例	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8
観察された色調	鮮やかな紫色	茶色	鮮やかな赤茶色	オレンジ色	鮮やかな青色	鮮やかな青紫色

【0 0 5 2】

例 3 9 ~ 4 2 : 塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 2 7】

例	3 9	4 0	4 1	4 2
3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド (8)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol			
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール		10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド			10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド				10-3mol
染料基体(1)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g

【0 0 5 3】

(*) : 染料基体 (2) pH 値 9.5

96° エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
NH ₄ Cl	4.32g
20%NH ₃ 含有アンモニア水	2.94g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6%）
。最終pH値が9.5となる。 10

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表28】

例	39	40	41	41
観察された色調	赤紫色	赤色 (chromatic)	鮮やかな 青色	鮮やかな 青紫色

【0054】

例43～51：3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド(10)を用いた染料組成物

例43～47：酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 2 9】

例	4 3	4 4	4 5	4 6	4 7
3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,2-ジオールジヒドロクロライド (10)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol				
1H-インドール-6-オール		10-3mol			
2-アミノピリジン-3-オール			10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド				10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド					10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g

10

20

30

【0055】

(※)：染料基体(1) pH値7

96°エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HP0 ₄	0.28g
KH ₂ P0 ₄	0.46g

40

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する(質量比6%)。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度水でリンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 3 0】

例	4 3	4 4	4 5	4 6	4 7
観察された色調	鮮やかな紫がかった灰色	オレンジがかった茶色	黄色がかった茶色	鮮やかな青緑がかった灰色	鮮やかな青色

【0 0 5 6】

例 4 8 ～ 5 1 : 塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 3 1】

例	4 8	4 9	5 0	5 1
3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1, 2-ジオールジヒドロクロライド (10)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol			
3, 6-ジメチル-1H-ピラゾロ [5, 1-c]-[1, 2, 4] トリアゾール		10-3mol		
2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド			10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド				10-3mol
染料基体 (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水 (十分な量)	100g	100g	100g	100g

【0 0 5 7】

(*) : 染料基体 (2) pH 値 9. 5

96° エチルアルコール	20.8 g	40
メタ重亜硫酸ナトリウムの 35% 水溶液	0.23 g A.M.	
ジエチレントリアミン 5 酢酸の五ナトリウム塩の 40% 水溶液	0.48g A.M.	
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの 60% 水溶液	3.6g A.M.	
ベンジルアルコール	2.0g	
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g	
NH ₄ Cl	4.32g	
20%NH ₃ 含有アンモニア水	2.94g	

使用時に、各組成物を体積 20 倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する (質量比 6%) 。最終 pH 値が 9.5 となる。

得られた各混合物を白髪 90% の灰色の毛髪束に塗布する。30 分の処置時間をおいて毛髪 50

束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 3 2】

例	4 8	4 9	5 0	5 1
観察された色調	紫色	赤色 (chromatic)	青緑色	鮮やかな青色

【0 0 5 8】

例 5 2 ～ 6 0 : 2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (1 2) を用いた染料組成物

例 5 2 ～ 5 6 : 酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 3 3】

例	5 2	5 3	5 4	5 5	5 6
2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (1 2)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol				
1H-インドール-6-オール		10-3mol			
2-アミノピリジン-3-オール			10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド				10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド					10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g

【0 0 5 9】

(*) : 染料基体 (1) p H 値 7

96 ° エチルアルコール

20.8 g

10

20

30

40

50

メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HP0 ₄	0.28g
KH ₂ P0 ₄	0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6%）。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表34】

例	52	53	54	55	56
観察された色調	鮮やかな紫がかった灰色	赤茶色	オレンジがかった茶色	鮮やかな青緑がかった灰色	鮮やかな青色

【0060】

例57～60：塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表35】

例	57	58	59	60
2-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (12)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol			
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール		10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド			10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド				10-3mol
染料基体(1)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g

【0061】

(*) : 染料基体 (2) pH 値 9.5

96° エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
NH ₄ Cl	4.32g
20%NH ₃ 含有アンモニア水	2.94g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6%）
。最終pH値が9.5となる。 10

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表36】

例	57	58	59	60
観察された色調	紫がかった灰色	赤色 (chromatic)	青緑色	鮮やかな青色

【0062】

例61～74：2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]
エタノールジヒドロクロライド(20)を用いた染料組成物

例61～67：酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

20

30

40

50

【表 3 7】

例	6 1	6 2	6 3	6 4	6 5	6 6	6 7
2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド (20)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
ベンゼン-1,3-ジオール	10-3mol						
5-アミノ-2-メチルフェノール		10-3mol					
1H-インドール-6-オール			10-3mol				
2-アミノピリジン-3-オール				10-3mol			
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール					10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールジヒドロクロライド						10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールジヒドロクロライド							10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g

10

20

30

40

【0063】

(※)：染料基体(1) pH値7

96°エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液

0.48g A.M.

50

C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HPO ₄	0.28g
KH ₂ PO ₄	0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6%）。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

10

【表38】

例	6 1	6 2	6 3	6 4	6 5	6 6	6 7
観察された色調	鮮やかなオレンジがかった茶色	鮮やかな赤色	鮮やかな茶色	鮮やかな赤色	オレンジ色	鮮やかな青がかった灰色	鮮やかな赤紫色

【0064】

例68～74：塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

20

【表 3 9】

例	6 8	6 9	7 0	7 1	7 2	7 3	7 4
2-[[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-エタノールジヒドロクロライド (20)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
ベンゼン-1, 3-ジオール	10-3mol						
5-アミノ-2-メチルフェノール		10-3mol					
1H-インドール-6-オール			10-3mol				
2-アミノピリジン-3-オール				10-3mol			
3, 6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5, 1-c]-[1, 2, 4]トリアゾール					10-3mol		
2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド						10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド							10-3mol
染料基体(1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g

10

20

30

【0 0 6 5】

40

(※)：染料基体(2) pH値 9.5

96°エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
NH ₄ Cl	4.32g
20%NH ₃ 含有アンモニア水	2.94g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する(質量比6%)

50

。最終 pH 値が 9.5 となる。

得られた各混合物を白髪 90% の灰色の毛髪束に塗布する。30 分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 4 0】

例	6 8	6 9	7 0	7 1	7 2	7 3	7 4
観察された色調	オレンジ色	赤色	オレンジ色	赤色	赤色 (chromatic)	鮮やかな 青紫色	鮮やかな 紫色

【0 0 6 6】

例 7 5 ～ 8 2 : 2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (14) を用いた染料組成物

例 7 5 ～ 7 9 : 酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 4 1】

例	7 5	7 6	7 7	7 8	7 9
2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (14)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol				
1H-インドール-6-オール		10-3mol			
2-アミノピリジン-3-オール			10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド				10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド					10-3mol
染料基体 (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水 (十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g

【0 0 6 7】

(*) : 染料基体 (1) pH 値 7

96° エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの 35% 水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン 5 酢酸の五ナトリウム塩の 40% 水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの 60% 水溶液	3.6g A.M.
ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g

Na₂HP0₄

0.28g

KH₂P0₄

0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6％）。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を白髪90％の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表42】

例	75	76	77	78	79
観察された色調	鮮やかな紫色	茶色	茶色	鮮やかな青色	鮮やかな青紫色

10

【0068】

例80～82：塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表43】

例	81	82
2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロパン-1,3-ジオールジヒドロクロライド (14)	10-3mol	10-3mol
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド	10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド		10-3mol
染料基体(1)	(*)	(*)
脱塩水（十分な量）	100g	100g

20

30

【0069】

(*)：染料基体(2) pH値9.5

96°エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの35％水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40％水溶液

0.48g A.M.

C₈₋₁₀アルキルポリグルコシドの60％水溶液

3.6g A.M.

ベンジルアルコール

2.0g

8個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール

3.0g

NH₄Cl

4.32g

20％NH₃含有アンモニア水

2.94g

40

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6％）。最終pH値が9.5となる。

得られた各混合物を白髪90％の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表44】

例	81	82
観察された色調	青色	鮮やかな青紫色

50

【 0 0 7 0 】

例 8 3 ～ 9 3 : 2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド (1 8) を用いた染料組成物

例 8 3 ～ 8 9 : 酸性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表 4 5】

例	8 3	8 4	8 5	8 6	8 7	8 8	8 9
2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド (18)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
ベンゼン-1,3-ジオール	10-3mol						
5-アミノ-2-メチルフェノール		10-3mol					
1H-インドール-6-オール			10-3mol				
2-アミノピリジン-3-オール				10-3mol			
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール					10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド						10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド							10-3mol
染料基体(2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g

10

20

30

40

【0071】

(※)：染料基体(1) pH値7

96°エチルアルコール

20.8 g

メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液

0.23 g A.M.

ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液

0.48g A.M.

C₈₋₁₀アルキルポリグルコシドの60%水溶液

3.6g A.M.

50

ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
Na ₂ HP0 ₄	0.28g
KH ₂ P0 ₄	0.46g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比6％）。最終pH値が7となる。

得られた各混合物を白髪90％の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表46】

例	8 3	8 4	8 5	8 6	8 7	8 8	8 9
観察された色調	オレンジ色	鮮やかな赤色	オレンジがかった茶色	鮮やかな赤色	オレンジ色	鮮やかな青がかった灰色	鮮やかな紫色

10

【0072】

例90～93：塩基性媒体での染色

下記の染料組成物を調製する。

【表47】

例	9 0	9 1	9 2	9 3
2-[[2-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)エチル]-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノールジヒドロクロライド (18)	10-3mol	10-3mol	10-3mol	10-3mol
5-アミノ-2-メチルフェノール	10-3mol			
3,6-ジメチル-1H-ピラゾロ[5,1-c]-[1,2,4]トリアゾール		10-3mol		
2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エタノールヒドロクロライド			10-3mol	
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノールヒドロクロライド				10-3mol
染料基体(1)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水(十分な量)	100g	100g	100g	100g

20

30

40

【0073】

(*)：染料基体(2) pH値9.5

96°エチルアルコール	20.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウムの35%水溶液	0.23 g A.M.
ジエチレントリアミン5酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液	0.48g A.M.
C ₈₋₁₀ アルキルポリグルコシドの60%水溶液	3.6g A.M.

50

ベンジルアルコール	2.0g
8 個のエチレンオキシドユニットを含むポリエチレングリコール	3.0g
NH ₄ Cl	4.32g
20%NH ₃ 含有アンモニア水	2.94g

使用時に、各組成物を体積20倍と同等な質量の過酸化水素水と混合する（質量比 6 %）。最終 pH 値が9.5となる。

得られた各混合物を白髪90%の灰色の毛髪束に塗布する。30分の処置時間をおいて毛髪束をリンスした後、標準的なシャンプーで洗い、再度リンスしてから乾燥させる。

得られた色調を下記表に示す。

【表 4 8】

例	9 0	9 1	9 2	9 3
観察された色調	赤色	赤色 (chromatic)	鮮やかな 青色	鮮やかな 紫色

フロントページの続き

(72)発明者 ステファン サベル

フランス 75005 パリ リュー ド ラ アルプ 5

Fターム(参考) 4C083 AB051 AB082 AB331 AB352 AB411 AC101 AC102 AC111 AC112 AC151
AC152 AC171 AC172 AC471 AC472 AC551 AC552 AC622 AC852 AD042
AD212 AD392 AD471 AD611 BB01 BB24 BB44 BB45 BB47 BB48
BB53 CC36 EE03 EE06 EE07 EE26
4H006 AA01 AA03 AB99 BJ50 BN10 BU26 BU32 BU46
4H057 AA01 BA09 BA22 CA07 CB03 CB45 CB46 CB61 CC02 DA01
DA21

【外国語明細書】

N-ALKYLPOLYHYDROXYLATED SECONDARY PARA-PHENYLENEDIAMINES, DYE COMPOSITION COMPRISING THEM, PROCESSES AND USES THEREOF

The present application relates to a novel family of N-alkylpolyhydroxylated secondary para-phenylenediamines, to their preparation and to their use in the oxidation dyeing of hair.

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

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

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

The "permanent" coloration obtained by means of these oxidation dyes must moreover satisfy a certain number of requirements. Thus, it must have no toxicological drawbacks and it must allow shades of the desired intensity to be obtained and have good resistance to external agents such as light, bad weather, washing, permanent waving, perspiration and rubbing.

The dyes must also allow white hairs to be covered and, lastly,

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

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

Another subject of the invention relates to compositions for dyeing keratin fibres, in particular human keratin fibres such as the hair, comprising at least one secondary para-phenylenediamine which bears a polyhydroxylated group which makes it possible to obtain dyes having the abovementioned advantages. In addition, these compositions have a good toxicological profile.

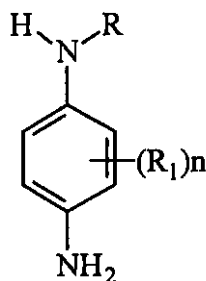
A subject of the invention is also a dyeing process using this composition, the use of the composition according to the present invention for the dyeing of keratin fibres, in particular human keratin fibres such as the hair, and a multi-compartment device or dyeing "kit".

The composition of the present invention makes it possible in particular to obtain very powerful, sparingly selective and fast, in particular light-fast, dyeing of keratin fibres, while at the same time avoiding the degradation of these fibres.

Other characteristics, aspects, subjects and advantages of the

present invention will emerge even more clearly on reading the description and the examples that follow.

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



(I)

in which:

R represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more amino, mono(C₁-C₁₅)-alkylamino, di(C₁-C₁₅)alkylamino, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, amido, mono(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen,

the radical R comprising from 2 to 4 hydroxyl groups;

R₁ represents a hydrogen atom, a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a hydroxy((C₁-C₁₅)alkoxy), a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or a C₁-C₁₅ polyhydroxyalkyl radical, or a halogen atom;

n represents an integer ranging from 1 to 4;

or the addition salts thereof;

with the exception of N-(2,3-dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine.

Preferably, the group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical comprising from 2 to 4 hydroxyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen; and the group R₁ of formula (I)

represents a hydrogen atom or a C₁-C₆ alkyl or C₁-C₆ alkoxy radical.

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

	2-[[2-(4-Aminophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol		2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Aminophenylamino)-octadecane-1,3-diol		2-(4-Aminophenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol
	2-(4-Aminophenylamino)propane-1,3-diol		2-(4-Aminophenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol		
	3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol		2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-octadecane-1,3-diol		2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-2-methylphenylamino)propane-1,3-diol		2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol

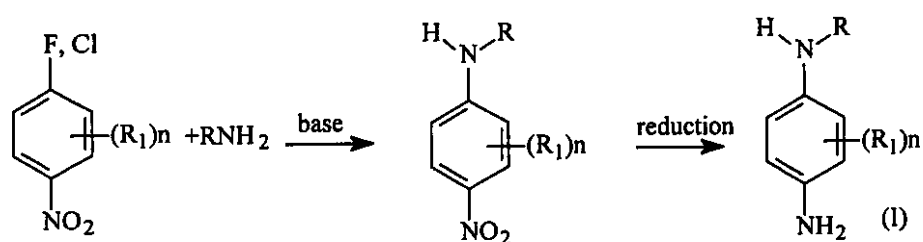
	2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol		2-[[2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol
	3-(4-Amino-3-methylphenylamino)propane-1,2-diol		2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-octadecane-1,3-diol		2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-3-methylphenylamino)propane-1,3-diol		2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol		2-[[2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol
	3-[3-[4-Aminophenylamino]propoxylpropane-1,2-diol		2-[[4-(4-Aminophenylamino)butyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol

In general, the addition salts that can be used for the oxidation bases and the couplers are chosen especially from the addition salts with an acid, such as the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates.

The compounds of formula (I) according to the present patent application may be prepared in general according to a method which

comprises the following steps:

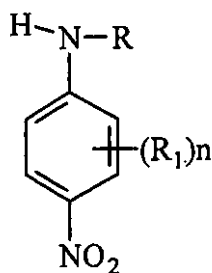
- nucleophilic substitution of the halogen in the para position of the para-halonitrobenzene with a primary amine of formula RNH_2 in the presence of a base, R being defined as above;
- reduction of the nitro function of the compound obtained in the preceding step into an amine function, to obtain the compound of formula (I).



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

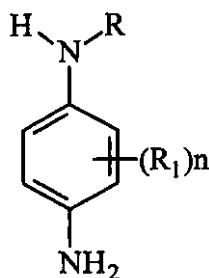
The second step is a standard reduction step, for example by performing a hydrogenation reaction via heterogeneous catalysis in the presence of Pd/C, Pd(II)/C or Raney Ni, or alternatively by performing a reduction reaction with a metal, for example with zinc, iron, tin, etc. (*Advanced Organic Chemistry*, 4th edition, 1992, J. March, Wiley Interscience; *Reduction in Organic Chemistry*, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood series Chemical Science).

The present patent application also concerns the nitro compounds of formula (II) and processes for preparing the secondary para-phenylenediamine compounds of formula (I), in which step of reduction of the corresponding nitro compound of formula II is performed.



(II)

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



(I)

in which:

R represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more amino, mono(C₁-C₁₅)-alkylamino, di(C₁-C₁₅)alkylamino, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, amido, mono(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen,

the radical R comprising from 2 to 4 hydroxyl groups;

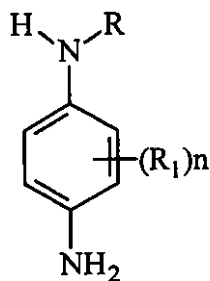
R₁ represents a hydrogen atom, a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a hydroxy((C₁-C₁₅)alkoxy), a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or a C₁-C₁₅ polyhydroxyalkyl radical, or a halogen atom;

n represents an integer ranging from 1 to 4;

or the addition salts thereof;

with the exception of N-(2,3-dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine.

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



(I)

in which:

R represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more amino, mono(C₁-C₁₅)-alkylamino, di(C₁-C₁₅)-alkylamino, (C₁-C₁₅)-alkylcarbonyl, amido, mono(C₁-C₁₅)-alkylaminocarbonyl or di(C₁-C₁₅)-alkylaminocarbonyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen,

the radical R comprising from 2 to 4 hydroxyl groups;

R₁ represents a hydrogen atom, a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a hydroxy((C₁-C₁₅)-alkoxy), a (C₁-C₁₅)-alkoxy(C₁-C₁₅)-alkyl, a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or a C₁-C₁₅ polyhydroxyalkyl radical, or a halogen atom;

n represents an integer ranging from 1 to 4;

or the addition salts thereof;

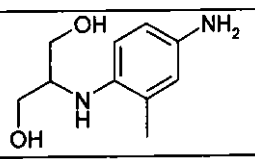
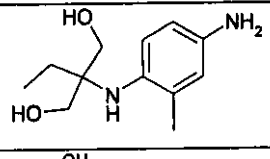
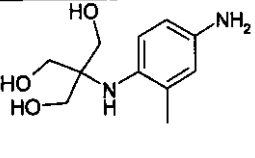
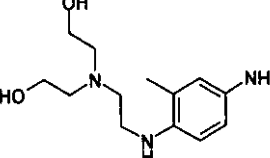
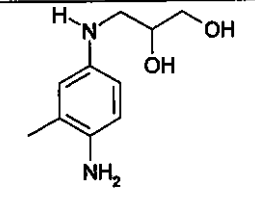
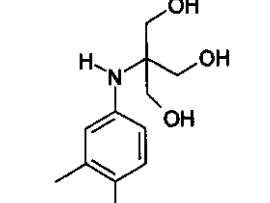
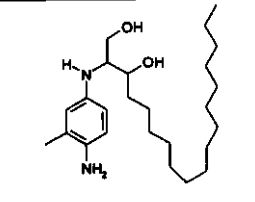
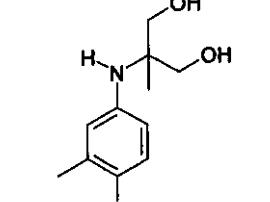
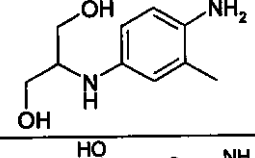
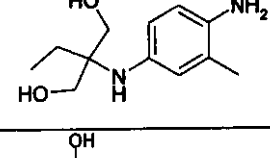
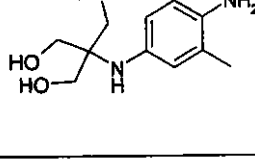
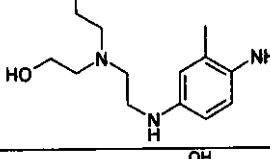
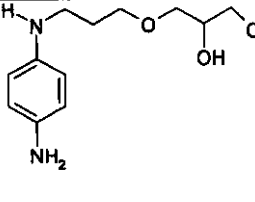
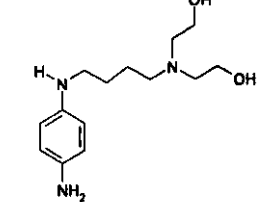
with the exception of N-(2,3-dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine.

Preferably, the group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical comprising from 2 to 4 hydroxyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero

atoms chosen from oxygen and nitrogen; and the group R_1 of formula (I) represents a hydrogen atom or a C_1 - C_6 alkyl or C_1 - C_6 alkoxy radical.

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

	2-[[2-(4-Aminophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol		2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Aminophenylamino)-octadecane-1,3-diol		2-(4-Aminophenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol
	2-(4-Aminophenylamino)-propane-1,3-diol		2-(4-Aminophenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol		
	3-(4-Amino-2-methylphenylamino)-propane-1,2-diol		2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-octadecane-1,3-diol		2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol

	2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-propane-1,3-diol		2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol		2-[[2-(4-Amino-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol
	3-(4-Amino-3-methylphenylamino)-propane-1,2-diol		2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-octadecane-1,3-diol		2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-propane-1,3-diol		2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol
	2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol		2-[[2-(4-Amino-3-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol
	3-[3-[4-Aminophenylamino]propoxy]propane-1,2-diol		2-[[4-(4-Aminophenylamino)butyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol

In general, the addition salts that can be used for the oxidation bases and the couplers are chosen especially from the addition salts with an acid, such as the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates.

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

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

The solvents are preferably present in proportions preferably of between 1% and 40% by weight approximately and even more preferably between 5% and 30% by weight approximately relative to the total weight of the dye composition.

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

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

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

Among the oxidation couplers that may especially be mentioned are meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-

diphenols, naphthalene-based couplers and heterocyclic couplers, and also the addition salts thereof.

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

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

The composition according to the invention may also contain additional oxidation bases other than the compound of formula (I).

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

Among the para-phenylenediamines, mention may be made more particularly, by way of example, of para-phenylenediamine, para-tolylenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-

para-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-diethyl-para-phenylenediamine, N,N-dipropyl-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-diethyl-3-methylaniline, N,N-bis(β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-bis(β -hydroxyethyl)-2-methylaniline, 4-amino-2-chloro-N,N-bis(β -hydroxyethyl)aniline, 2- β -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-fluoro-para-phenylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, N-(β -hydroxypropyl)-para-phenylenediamine, 2-hydroxymethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-3-methyl-para-phenylenediamine, N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, N-(β,γ -dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine, N-(4'-aminophenyl)-para-phenylenediamine, N-phenyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethyloxy-para-phenylenediamine, 2- β -acetylaminoethyloxy-para-phenylenediamine, N-(β -methoxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-aminophenylpyrrolidine, 2-thienyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethylamino-5-aminotoluene, 3-hydroxy-1-(4'-aminophenyl)pyrrolidine and 6-(4-aminophenylamino)hexan-1-ol, and the addition salts thereof with an acid.

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

Among the bis(phenyl)alkylenediamines, mention may be made, by way of example, of N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-

aminophenyl)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)ethylenediamine, N,N'-bis(4-aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4-aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(4-methylaminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(ethyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylenediamine and 1,8-bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctane, and the addition salts thereof with an acid.

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

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

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

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

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

and also the addition salts thereof with an acid.

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

Among the pyrazole derivatives, mention may be made of the compounds described in patents DE 3 843 892, DE 4 133 957 and

patent applications WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2,733,749 and DE 195 43 988, such as 4,5-diamino-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)pyrazole, 3,4-diaminopyrazole, 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, 4,5-diamino-1,3-dimethylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-phenylpyrazole, 4,5-diamino-1-methyl-3-phenylpyrazole, 4-amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazole, 1-benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)pyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazole, 4-amino-5-(2'-aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazole, 3,4,5-triaminopyrazole, 1-methyl-3,4,5-triaminopyrazole, 3,5-diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazole and 3,5-diamino-4-(β -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazole, and the addition salts thereof.

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

In general, the addition salts that can be used for the oxidation bases and the couplers are chosen especially from the addition salts with an acid such as the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates.

The dye composition in accordance with the invention may also contain one or more direct dyes, which may be chosen especially from neutral, acidic or cationic nitrobenzene dyes, neutral, acidic or cationic azo direct dyes, neutral, acidic or cationic quinone and in

particular anthraquinone direct dyes, azine direct dyes, methine, azomethine, triarylmethane or indoamine direct dyes, and natural direct dyes. Preferably, the composition according to the invention comprises at least one dye chosen from cationic direct dyes and natural direct dyes.

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

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

- 1,3-dimethyl-2-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]-1H-imidazolium chloride
- 1,3-dimethyl-2-[(4-aminophenyl)azo]-1H-imidazolium chloride
- 1-methyl-4-[(methylphenylhydrazono)methyl]pyridinium methyl sulfate.

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

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

Needless to say, a person skilled in the art will take care to select the adjuvant(s), additional oxidation dye precursor(s), oxidation

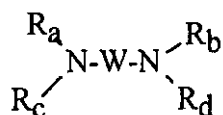
coupler(s) and direct dye(s) such that the advantageous properties intrinsically associated with the oxidation dye composition in accordance with the invention are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition(s).

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

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

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

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



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

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

Another subject of the present patent application relates to a process in which the composition as defined above is applied to the fibres and the colour is developed using an oxidizing agent. The colour may be developed at acidic, neutral or alkaline pH. The oxidizing agent may be added to the composition of the invention just at the time of use. It may be used starting with an oxidizing composition containing it, which is applied simultaneously or sequentially to the fibres at the time of application of the dye composition.

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

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

The pH of the oxidizing composition containing the oxidizing agent is such that, after mixing with the dye composition, the pH of the resulting composition applied to the keratin fibres preferably ranges

between 3 and 12 approximately and even more preferably between 5 and 11. It may be adjusted to the desired value by means of acidifying or basifying agents usually used in the dyeing of keratin fibres and as defined above.

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

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

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

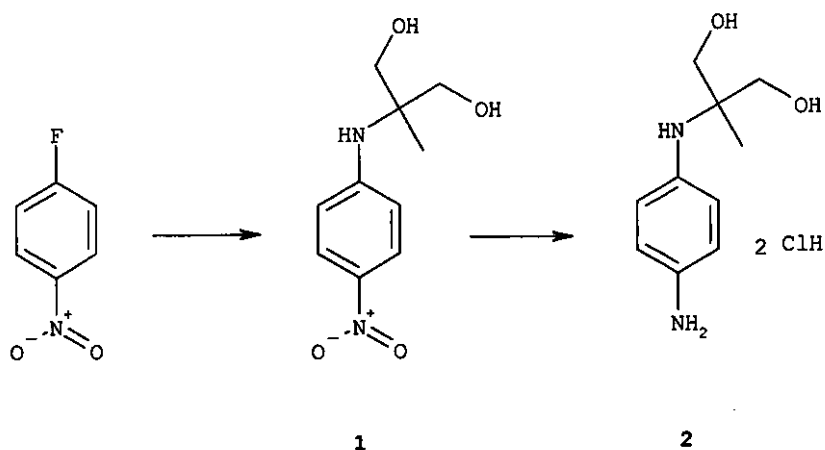
Using this device, it is possible to dye keratin fibres via a process that includes mixing a dye composition in accordance with the invention with an oxidizing agent as defined above, and applying the mixture obtained to the keratin fibres for a time that is sufficient to develop the desired coloration.

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

EXAMPLES

-A- EXAMPLES OF SYNTHESIS

Example: Synthesis of 2-(4-aminophenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol dihydrochloride (2)



Step 1: Preparation of 2-methyl-2-(4-nitrophenylamino)propane-1,3-diol (1)

43 g of 2-amino-2-methyl-2,3-propanediol are melted at about 120°C and 21.15 g (0.15 mol) of 1-fluoro-4-nitrobenzene are then added. The mixture is heated at 180°C for 1 hour.

When the reaction is complete, the medium is poured onto an ice/water mixture with vigorous stirring. The yellow precipitate formed is filtered off, washed with water and then dried to give 27.6 g of solid.

After recrystallization from ethanol, elemental analysis gives the following results:

	THEORY	FOUND
C	53.09	53.13
H	6.24	6.28
N	12.38	12.34
O	28.29	28.37

Step 2: Preparation of 2-(4-phenylamino)methylpropane-

1,3-diol dihydrochloride (2)

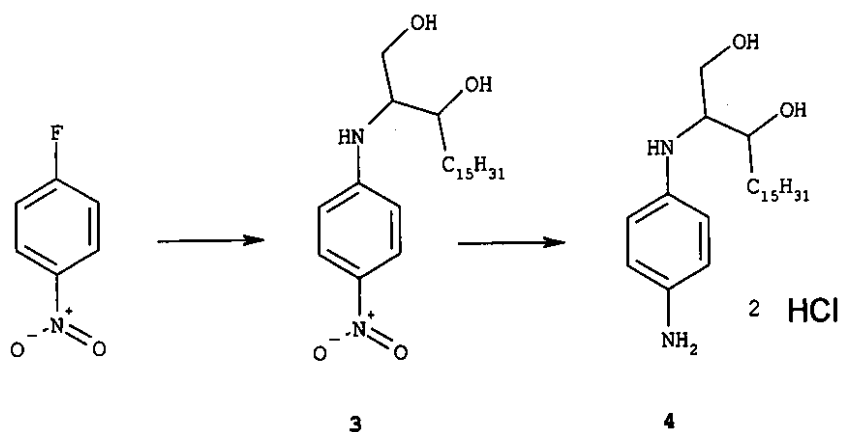
22.6 g (0.1 mol) of 2-methyl-2-(4-nitrophenylamino)propane-1,3-diol (1) are placed in a mixture of alcohol, water and cyclohexene in proportions of 67 ml/5 ml/46 ml. 10 g of 10% Pd/C catalyst are added and the mixture is refluxed for 2 hours. The medium is filtered while hot; the catalyst is washed with alcohol. The filtrate is concentrated to dryness and then taken up in alcohol. After cooling, 50 ml of 7N hydrochloric ethanol are added. The precipitate formed is filtered off, washed with alcohol and then with isopropyl ether, and finally with petroleum ether. After drying, 23.4 g of expected product are obtained.

After recrystallization, elemental analysis gives the following results:

	THEORY	FOUND
C	44.62	44.14
H	6.74	6.77
N	10.41	10.26
O	11.89	12.49
Cl	26.34	26.10

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

Example 2: Synthesis of 2-(4-aminophenylamino)octadecane-1,3-diol dihydrochloride (4)



Step 1: Preparation of 2-(4-nitrophenylamino)octadecane-1,3-diol (3)

13 g (0.092 mol) of 4-fluoronitrobenzene, 30 g (0.099 mol) of 2-aminooctadecane-1,3-diol and 11 g (0.104 mol) of sodium carbonate are introduced into a 250 ml reactor equipped with a condenser. The reaction mixture is maintained at 120°C for 3 hours. 200 ml of water are added slowly to the reaction medium, which is then poured into 500 ml of ice-cold water. The precipitate formed is filtered off on a sinter funnel and dried under vacuum at 50°C in the presence of P₂O₅. After recrystallization twice from ethanol, 10 g of yellow powder are isolated.

	THEORY	FOUND
C	68.21	68.26
H	10.02	10.16
N	6.63	6.46
O	15.14	14.47

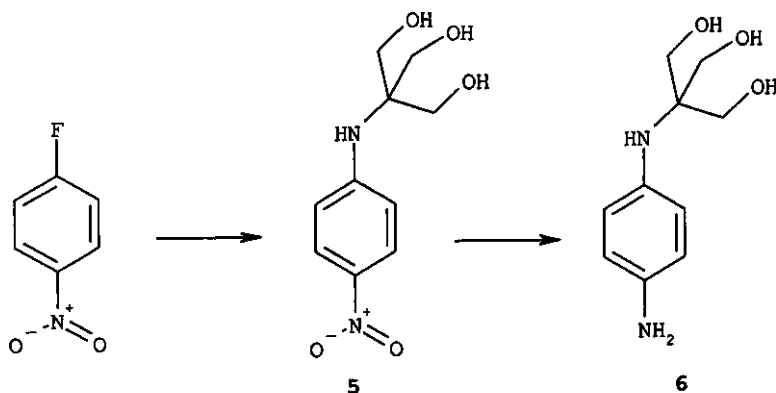
Step 2: Preparation of 2-(4-aminophenylamino)octadecane-1,3-diol dihydrochloride (4)

10 g (0.0237 mol) of 2-(4-nitrophenylamino)octadecane-1,3-diol (3) are suspended in 70 ml of ethanol in a 250 ml reactor equipped with a condenser. 6 g of 10% Pd/C containing 50% water and 60 ml of cyclohexene are added. The reaction mixture is refluxed for 2 hours. The resulting mixture is filtered while hot through Celite and then concentrated to half its volume. The medium is cooled to 5°C with an ice bath, HCl gas is then bubbled through slowly and the product precipitates out. This product is filtered off on a sinter funnel and then washed with a small amount of isopropyl ether. It is dried under vacuum in the presence of P₂O₅ at 50°C. 9.6 g of a white powder are obtained.

	THEORY	FOUND
C	61.92	61.85
H	9.96	10.05
N	6.02	5.93
O	6.87	6.86
Cl	15.23	15.13

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

Example 3: Synthesis of 2-(4-aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol (6)



Step 1: Preparation of 2-hydroxymethyl-2-(4-nitrophenylamino)propane-1,3-diol (5)

43 g of tris(hydroxymethylamino)methane are melted at about 165°C and 21.15 g (0.15 mol) of 1-fluoro-4-nitrobenzene are then added at about 170-180°C. The mixture is stirred at 170°C for 30 minutes and then heated at 190°C for 1 hour. When the reaction is complete, the medium is poured onto an ice/water mixture with vigorous stirring. The yellow precipitate formed is filtered off and washed with water and 3 times with alcohol. After recrystallization from ethanol, 14 g of expected product are isolated.

The elemental analysis gives the following results:

	THEORY	FOUND
C	49.59	49.78
H	5.83	5.80
N	11.56	11.20
O	33.02	32.82

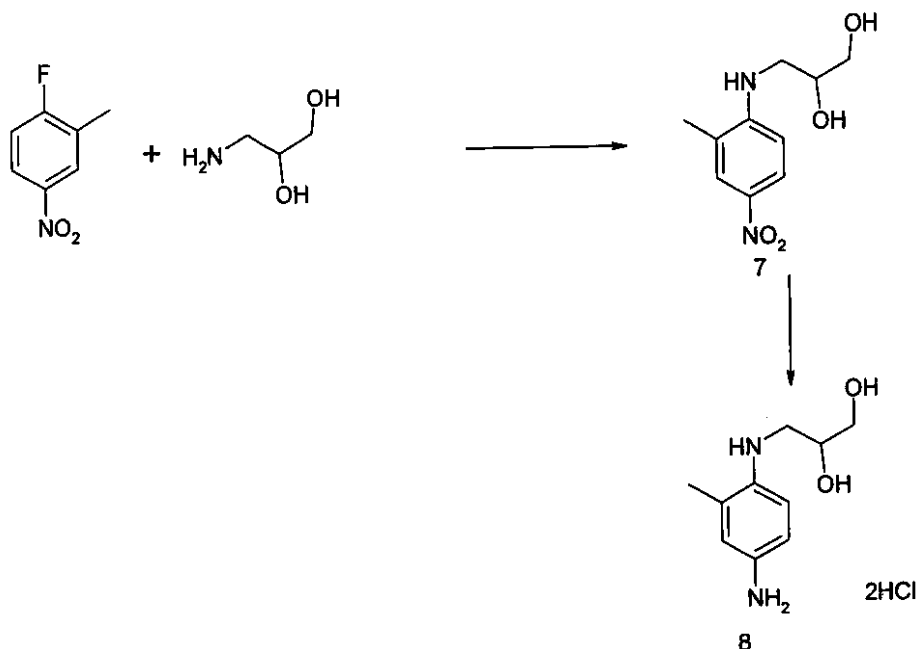
Step 2: Preparation of 2-(4-aminophenylamino)-2-hydroxy-methylpropane-1,3-diol (6)

7.3 g (0.03 mol) of 2-hydroxymethyl-2-(4-nitrophenylamino)-propane-1,3-diol (5) are placed in a mixture of alcohol, water and cyclohexene in proportions of 30 ml/15 ml/3 ml. 3 g of 10% Pd/C catalyst are added and the mixture is refluxed for 2 hours until decolorized. The medium is filtered while hot; the catalyst is washed with alcohol. The filtrate is concentrated to dryness and then taken up in 10 ml of ethanol, and the precipitate formed is filtered off and washed with alcohol and then with isopropyl ether. After drying, 3.7 g of a white powder are obtained, the elemental analysis of which gives the following results:

	THEORY	FOUND
C	56.59	56.54
H	7.60	7.60
N	13.20	13.20
O	22.61	22.81

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

Example 4: Synthesis of 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol dihydrochloride (8)



Step 1: Synthesis of 3-(4-nitro-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol (7)

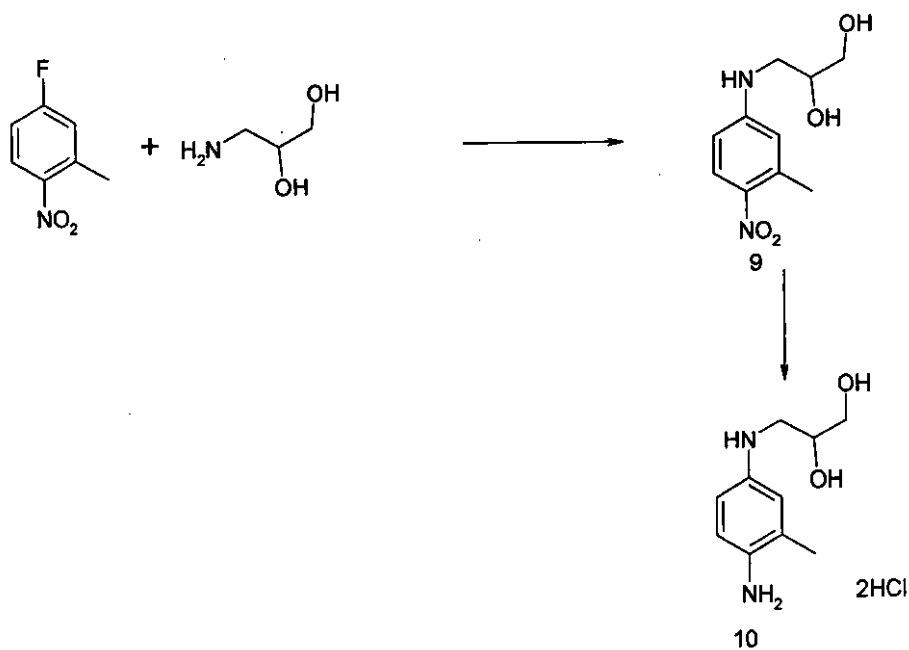
2 g of 2-fluoro-5-nitrotoluene are added to a solution of 20 ml of N-methylpyrrolidinone, 1.4 g of 2,3-dihydroxy-1-propylamine and 2.14 g of K₂CO₃. The reaction medium is heated at 60°C for 15 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The yellow precipitate formed is filtered off, reslurried in water and then dried over P₂O₅. 2 g of 3-(4-nitro-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol (7) are obtained.

Step 2: Synthesis of 3-(4-amino-2-methylphenylamino)-propane-1,2-diol dihydrochloride (8)

The 3-(4-nitro-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol (7) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

Example 5: Synthesis of 3-(4-amino-3-methylphenylamino)-propane-1,2-diol dihydrochloride (10)



Step 1: Synthesis of 3-(4-nitro-3-methylphenylamino)propane-1,2-diol (9)

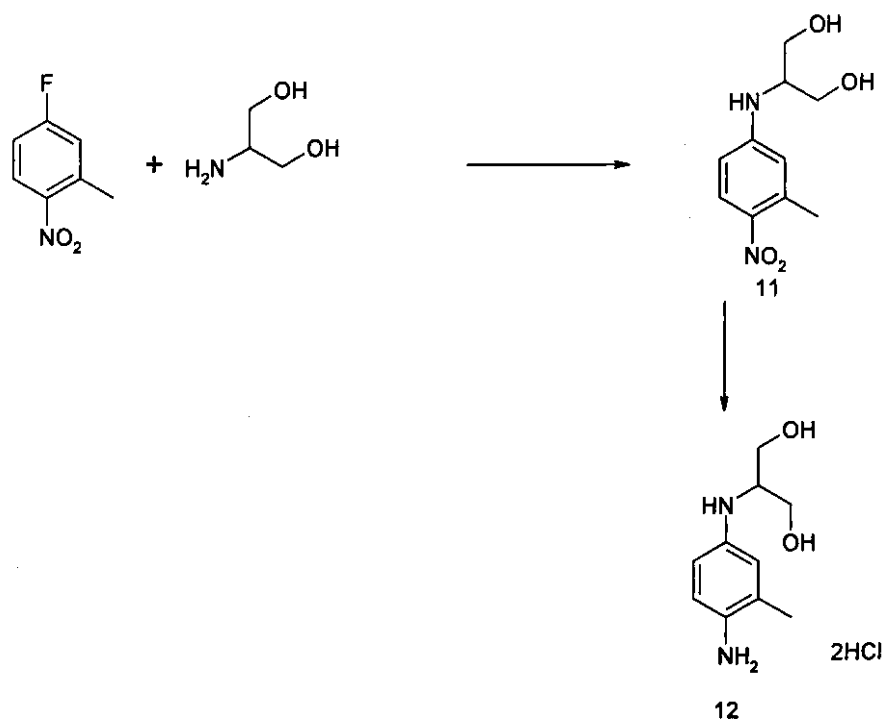
2 g of 5-fluoro-2-nitrotoluene are added to a solution of 20 ml of N-methylpyrrolidinone, 1.41 g of 3-amino-1,2-propanediol and 1.57 g of triethylamine. The reaction medium is heated at 60°C for 10 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The resulting medium is extracted with ethyl acetate and the organic phase is then concentrated under vacuum. 0.28 g of 3-(4-nitro-3-methylphenylamino)propane-1,2-diol (9) is obtained.

Step 2: Synthesis of 3-(4-Amino-3-methylphenylamino)-propane-1,2-diol dihydrochloride (10)

The 3-(4-nitro-3-methylphenylamino)propane-1,2-diol (9) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

Example 6: Synthesis of 2-(4-amino-3-methylphenylamino)-propane-1,3-diol dihydrochloride (12)



Step 1: Synthesis of 2-(4-nitro-3-methylphenylamino)propane-1,3-diol (11)

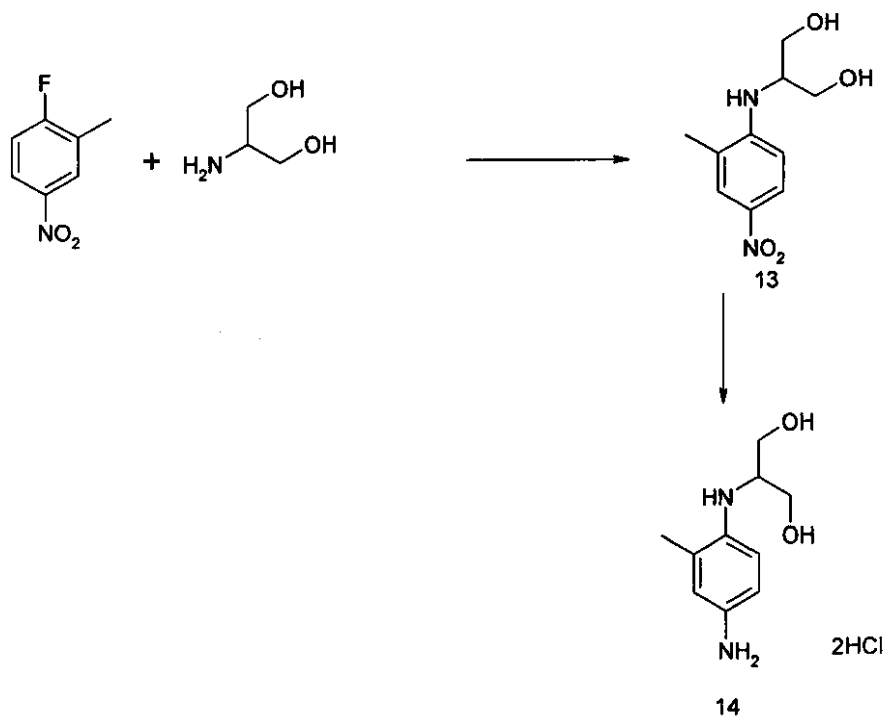
2 g of 5-fluoro-2-nitrotoluene are added to a solution of 20 ml of N-methylpyrrolidinone, 1.4 g of 2-amino-1,3-propanediol and 1.57 g of triethylamine. The reaction medium is heated at 60°C for 10 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The resulting medium is extracted with ethyl acetate and the organic phase is then concentrated under vacuum. 1.45 g of 2-(4-nitro-3-methylphenylamino)propane-1,3-diol (11) are obtained.

Step 2: Synthesis of 2-(4-amino-3-methylphenylamino)-propane-1,3-diol dihydrochloride (12)

The 2-(4-nitro-3-methylphenylamino)propane-1,3-diol (11) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

Example 7: Synthesis of 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-propane-1,3-diol dihydrochloride (14)



Step 1: Synthesis of 2-(4-nitro-2-methylphenylamino)propane-1,3-diol (13)

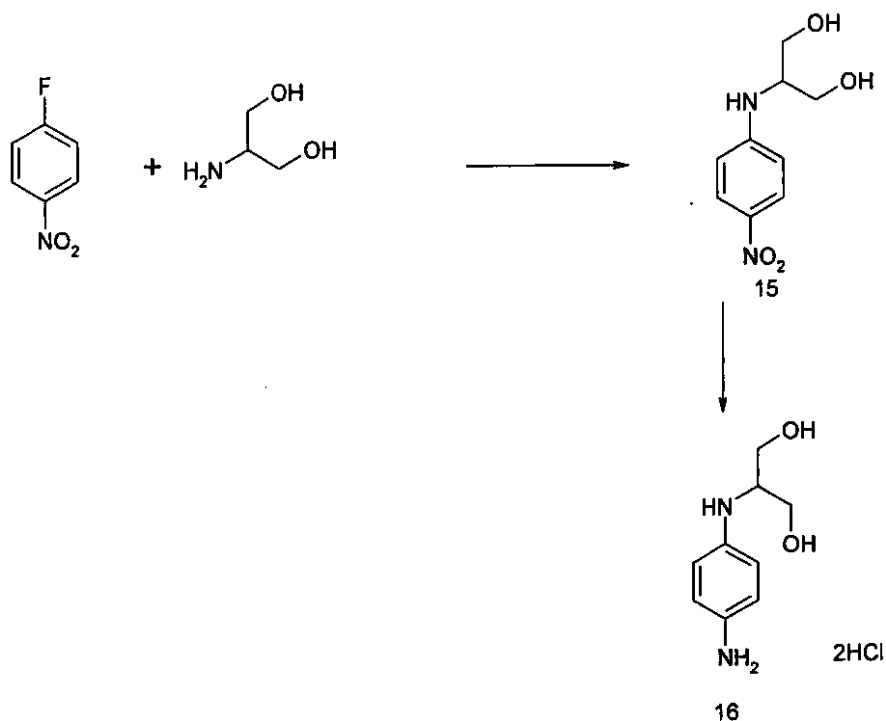
2 g of 2-fluoro-5-nitrotoluene are added to a solution of 20 ml of N-methylpyrrolidinone, 1.4 g of 2-amino-1,3-propanediol and 1.57 g of triethylamine. The reaction medium is heated at 60°C for 10 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The resulting medium is extracted with ethyl acetate and the organic phase is then concentrated under vacuum. 0.32 g of 2-(4-nitro-2-methylphenylamino)propane-1,3-diol (13) is obtained.

Step 2: Synthesis of 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-propane-1,3-diol dihydrochloride (14)

The 2-(4-nitro-2-methylphenylamino)propane-1,3-diol (13) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

Example 8: Synthesis of 2-(4-aminophenylamino)propane-1,3-diol dihydrochloride (16)



Step 1: Synthesis of 2-(4-nitrophenylamino)propane-1,3-diol (15)

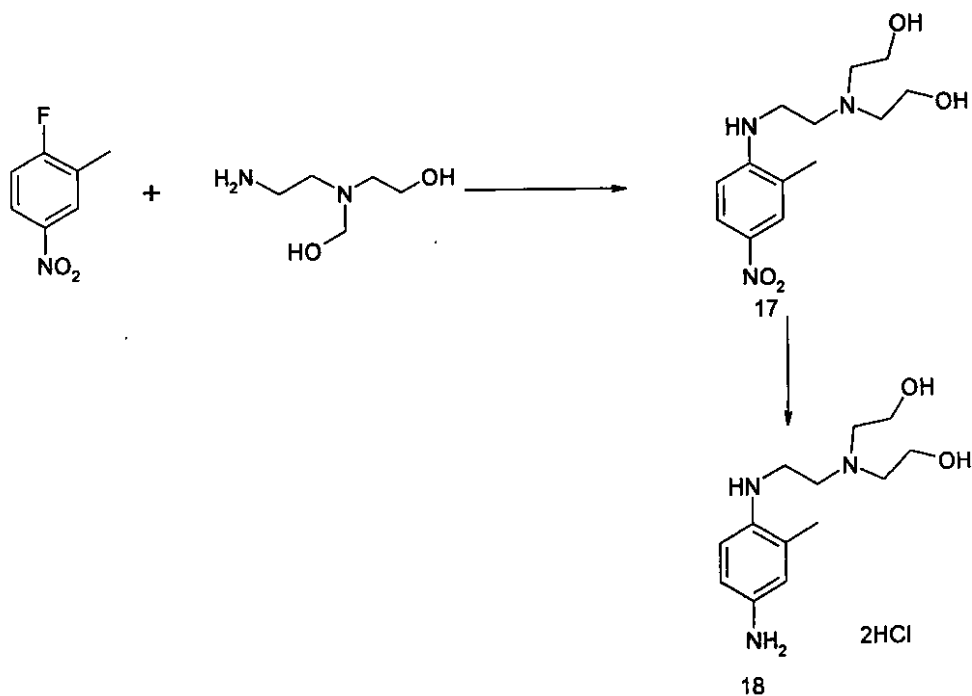
2 g of para-fluoronitrobenzene are added to a solution of 20 ml of N-methylpyrrolidinone, 1.55 g of 2-amino-1,3-propanediol and 2.35 g of K₂CO₃. The reaction medium is heated at 60°C for 15 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The yellow precipitate formed is filtered off, reslurried in water and then dried over P₂O₅. 0.1 g of 2-(4-nitrophenylamino)-propane-1,3-diol (15) is obtained after purification on a column of silica.

Step 2: Synthesis of 2-(4-aminophenylamino)propane-1,3-diol dihydrochloride (16)

The 2-(4-nitrophenylamino)propane-1,3-diol (15) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

Example 9: Synthesis of 2-[[2-(4-amino-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (18)



Step 1: Synthesis of 2-[[2-(4-nitro-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol (17)

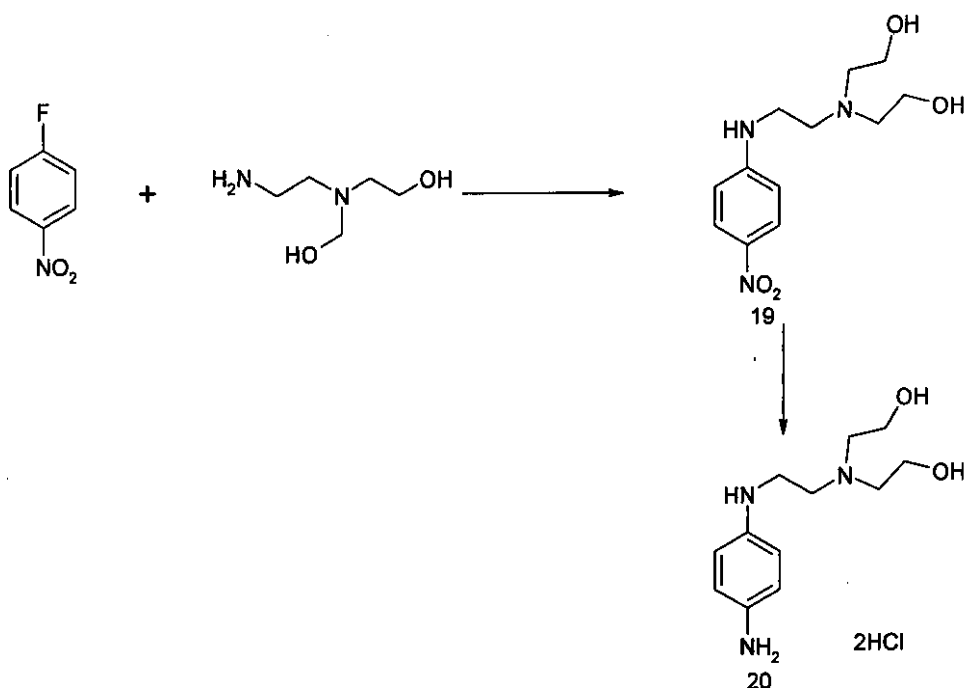
2 g of 2-fluoro-5-nitrotoluene are added to a solution of 30 ml of N-methylpyrrolidinone, 2.29 g of N,N-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and 1.72 g of triethylamine. The reaction medium is heated at 80°C for 10 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The resulting medium is extracted with ethyl acetate and the organic phase is then concentrated under vacuum. 1.5 g of 2-[[2-(4-nitro-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol (17) are obtained.

Step 2: Synthesis of 2-[[2-(4-amino-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (18)

The 2-[[2-(4-nitro-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol (17) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

Example 10: Synthesis of 2-[[2-(4-aminophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (20)



Step 1: Synthesis of 2-[[2-(4-nitrophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol (19)

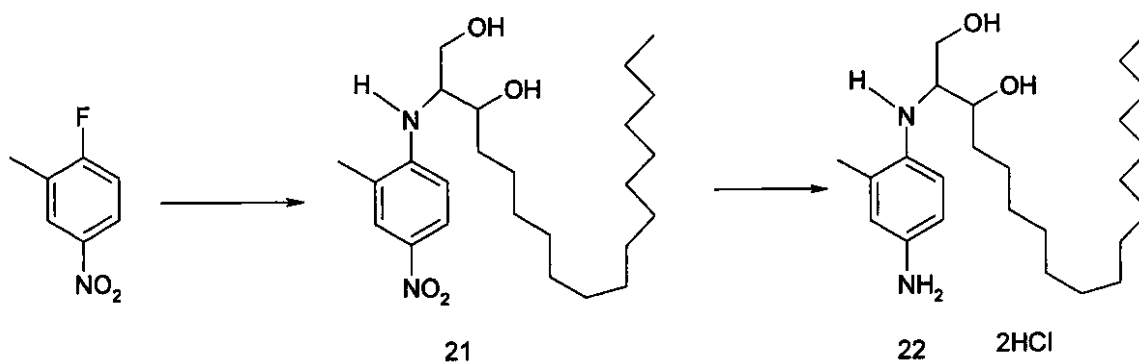
5 g of para-fluoronitrobenzene are added to a solution of 60 ml of N-methylpyrrolidinone, 6.29 g of N,N-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and 4.3 g of triethylamine. The reaction medium is heated at 60°C for 15 hours and, after cooling to room temperature, is then poured into a water + ice mixture. The yellow precipitate formed is filtered off, reslurried in water and then dried over P₂O₅. 7.5 g of 2-[[2-(4-nitrophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol (19) are obtained.

Step 2: Synthesis of 2-[[2-(4-aminophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (20)

The 2-[[2-(4-nitrophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol (19) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

Example 11: Synthesis of 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-octadecane-1,3-diol (22)



Step 1: Preparation of 2-[(2-methyl-4-nitrophenyl)amino]-octadecane-1,3-diol (21)

51 mg (0.00033 mol) of 2-fluoro-5-nitrotoluene, 37 mg (0.00035 mol) of sodium carbonate and 3 ml of NMP are introduced into a three-necked flask. 100 mg (0.00033 mol) of DL-1,3-dihydroxy-2-aminooctadecane (DL-dihydrosphingosine) in 3 ml of NMP are added dropwise with stirring. The mixture is heated to 90°C. After reaction for 6 days, the reaction mixture is cooled and 5 ml of distilled

water are then added slowly with vigorous stirring. A dark yellow semi-solid precipitate appears. This precipitate is filtered off, washed several times with water and then with pentane, and dried under vacuum. The crude product obtained is purified on a column of silica, eluting with 2/3 ethyl acetate/heptane. 35 mg of expected nitro derivative (21) are obtained in the form of a yellow solid.

Step 2: Preparation of 2-(4-amino-2-methylphenylamino)-octadecane-1,3-diol (22)

The 2-[(2-methyl-4-nitrophenyl)amino]octadecane-1,3-diol (21) obtained above is reduced with a boiling zinc/ammonium chloride/water/ethanol mixture. The corresponding amine is isolated in dihydrochloride form.

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

-B- DYEING EXAMPLES

Examples 1 to 10: Dye composition from 2-(4-aminophenyl-amino)octadecane-1,3-diol dihydrochloride (4)

- Examples 1 to 6: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	1	2	3	4	5	6
2-(4-Aminophenyl-amino)octadecane-1,3-diol dihydrochloride (4)	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
Benzene-1,3-diol	10 ⁻³ mol					
5-Amino-2-methylphenol		10 ⁻³ mol				
1H-Indol-6-ol			10 ⁻³ mol			
2-Aminopyridin-3-ol				10 ⁻³ mol		
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c]-[1,2,4]triazole					10 ⁻³ mol	
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride						10 ⁻³ mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g	100g	100g

(*): dye support (1) pH 7

96° ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C ₈ -C ₁₀ Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	1	2	3	4	5	6
Shade observed	strong grey	strong blue-violet grey	strong red brown	strong grey	strong grey	strong blue-violet

- Examples 7 to 10: Dyeing in basic acid medium

The following dye compositions are prepared:

Example	7	8	9	10
2-(4-Aminophenylamino)-octadecane-1,3-diol dihydrochloride (4)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol			
1H-Indol-6-ol		10-3 mol		
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazole			10-3 mol	
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride				10-3 mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g

(*) : dye support (2) pH 9.5

96° ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C ₈ -C ₁₀ Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal

weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	7	8	9	10
Shade observed	red	orange	chromatic red	strong blue

Examples 11 to 17: Dye composition from 2-methylpropane-1,3-diol dihydrochloride (2)

-Examples 11 to 14: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	11	12	13	14
2-Methylpropane-1,3-diol dihydrochloride (2)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
1H-Indol-6-ol	10-3 mol			
2-Aminopyridin-3-ol		10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride			10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride				10-3 mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g

(*): dye support (1) pH 7

96° ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C ₈ -C ₁₀ Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	11	12	13	14
Shade observed	orange-brown	red brown	blue grey	violet grey

- Examples 15 to 17: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	15	16	17
2-Methylpropane-1,3-diol dihydrochloride (2)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride		10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride			10-3 mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g

(*): dye support (2) pH 9.5

96° ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C ₈ -C ₁₀ Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the

locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	15	16	17
Shade observed	red	blue	violet

Examples 18 to 23: Dye composition from 2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol (6)

- Examples 18 to 21: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	18	19	20	21
2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol (6)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
1H-Indol-6-ol	10-3 mol			
2-Aminopyridin-3-ol		10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride			10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride				10-3 mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (1) pH 7

96° ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.

C ₈ -C ₁₀ Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	18	19	20	21
Shade observed	orange-brown	red brown	blue	violet

- Examples 22 to 23: Dyeing in basic medium

The dye compositions below are prepared:

Example	22	23
2-(4-Amino-phenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol (6)	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
2-(2,4-Diamino-phenoxy)ethanol hydrochloride	10 ⁻³ mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride		10 ⁻³ mol
Dye support (2)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g

(*): dye support (2) pH 9.5

96° ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C ₈ -C ₁₀ Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, the composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

The mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shade obtained is given in the table below:

Example	22	23
Shade observed	blue	violet

Examples 24 to 32: Dye composition using 2-(4-amino-phenylamino)propane-1,3-diol dihydrochloride (16)

- Examples 24 to 29: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	24	25	26	27	28	29
2-(4-Aminophenyl-amino)propane-1,3-diol dichlorhydrate (16)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
Benzene-1,3-diol	10-3 mol					
5-Amino-2-methylphenol		10-3 mol				
1H-Indol-6-ol			10-3 mol			
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazole				10-3 mol		
2-(2,4-Diamino-phenoxy)ethanol hydrochloride					10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methyl-phenol hydrochloride						10-3 mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): Dye support (1) pH 7

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by

weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	24	25	26	27	28	29
Shade observed	yellow-brown	strong red-violet	brown	red-brown	strong blue-grey	strong blue-violet

-Examples 30 to 32: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	30	31	32
2-(4-Aminophenyl-amino)propane-1,3-diol dichlorhydrate (16)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol hydrochloride		10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride			10-3 mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100 g	100 g	100 g

(*): Dye support (2) pH 9.5

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.

C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	30	31	32
Shade observed	red-violet grey	blue	strong blue-violet

Examples 33 to 42: Dye composition using 3-(4-amino-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol dihydrochloride (8)

- Examples 33 to 38: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	33	34	35	36	37	38
3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol dihydrochloride (8)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol					
1H-Indol-6-ol		10-3 mol				
2-Amino-pyridin-3-ol			10-3 mol			

3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazole				10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride					10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride						10-3 mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (1) pH 7

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	33	34	35	36	37	38
Shade observed	strong violet	brown	strong red-brown	orange	strong blue	strong blue-violet

- Examples 39 to 42: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	39	40	41	42
3-(4-Amino-2-methylphenylamino)-propane-1,2-diol dihydrochloride (8)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol			
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazole		10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol hydrochloride			10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride				10-3 mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100 g	100 g	100 g	100 g

(*): Dye support (2) pH 9.5

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal

weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	39	40	41	41
Shade observed	red-violet	chromatic red	strong blue	strong blue-violet

Examples 43 to 51: Dye composition using 3-(4-amino-3-methylphenylamino)propane-1,2-diol dihydrochloride (10)

- Examples 43 to 47: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	43	44	45	46	47
3-(4-Amino-3-methylphenyl-amino)propane-1,2-diol dihydrochloride (10)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol				
1H-Indol-6-ol		10-3 mol			
2-Aminopyridin-3-ol			10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride				10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride					10-3 mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (1) pH 7

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	43	44	45	46	47
Shade observed	strong violet-grey	orange-brown	yellow-brown	strong blue-green grey	strong blue

- Examples 48 to 51: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	48	49	50	51
3-(4-Amino-3-methyl-phenylamino)propane-1,2-diol dihydrochloride (10)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methyl-phenol	10-3 mol			
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazole		10-3 mol		
2-(2,4-Diamino-phenoxy)ethanol hydrochloride			10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride				10-3 mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (2) pH 9.5

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair

containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	48	49	50	51
Shade observed	violet	chromatic red	blue-green	strong blue

Examples 52 to 60: Dye composition using 2-(4-amino-3-methylphenylamino)propane-1,3-diol dihydrochloride (12)

- Examples 52 to 56: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	52	53	54	55	56
2-(4-Amino-3-methylphenyl-amino)propane-1,3-diol dihydrochloride (12)	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
5-Amino-2-methylphenol	10 ⁻³ mol				
1H-Indol-6-ol		10 ⁻³ mol			
2-Aminopyridin-3-ol			10 ⁻³ mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride				10 ⁻³ mol	
3-Amino-2-chloro-6-methyl-phenol hydrochloride					10 ⁻³ mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (1) pH 7

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	52	53	54	55	56
Shade observed	strong violet-grey	red-brown	orange-brown	strong blue-green grey	strong blue

- Examples 57 to 60: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	57	58	59	60
2-(4-Amino-3-methylphenyl-amino)propane-1,3-diol dihydrochloride (12)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol			
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole		10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol hydrochloride			10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride				10-3 mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (2) pH 9.5

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and

The shades obtained are given in the table below:

Example	57	58	59	60
Shade observed	violet-grey	chromatic red	blue-green	strong blue

Examples 61 to 74: Dye composition using 2-[[2-(4-amino-phenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (20)

- Examples 61 to 67: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

[illegible]

(*): Dye support (1) pH 7

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	61	62	63	64	65	66	67
Shade observed	strong orange- brown	strong red	strong brown	strong red	orange	strong blue- grey	strong red- violet

- Examples 68 to 74: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	68	69	70	71	72	73	74
2-[[2-(4-Aminophenyl-amino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]-ethanol dihydrochloride (20)	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
Benzene-1,3-diol	10 ⁻³ mol						
5-Amino-2-methylphenol		10 ⁻³ mol					
1H-Indol-6-ol			10 ⁻³ mol				
2-Aminopyridin-3-ol				10 ⁻³ mol			
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazole					10 ⁻³ mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol hydrochloride						10 ⁻³ mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride							10 ⁻³ mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (2) pH 9.5

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	68	69	70	71	72	73	74
Shade observed	orange	red	orange	red	chromatic red	strong blue-violet	strong violet

Examples 75 to 82: Dye composition using 2-(4-amino-2-methylphenylamino)propane-1,3-diol dihydrochloride (14)

- Examples 75 to 79: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	75	76	77	78	79
2-(4-Amino-2-methylphenyl-amino)propane-1,3-diol dihydrochloride (14)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol				
1H-Indol-6-ol		10-3 mol			
2-Aminopyridin-3-ol			10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride				10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride					10-3 mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (1) pH 7

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	75	76	77	78	79
Shade observed	strong violet	brown	brown	strong blue	strong blue-violet

- Examples 80 to 82: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Exemple	81	82
2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-propane-1,3-diol dihydrochloride (14)	10-3 mol	10-3 mol
2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol hydrochloride	10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride		10-3 mol
Dye support (1)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g

(*): Dye support (2) pH 9.5

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	81	82
Shade observed	blue	strong blue-violet

Examples 83 to 93: Dye composition using 2-[[2-(4-amino-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (18)

- Examples 83 to 89: Dyeing in acidic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	83	84	85	86	87	88	89
2-[[2-(4-Amino-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (18)	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol	10 ⁻³ mol
Benzene-1,3-diol	10 ⁻³ mol						
5-Amino-2-methylphenol		10 ⁻³ mol					
1H-Indol-6-ol			10 ⁻³ mol				
2-Aminopyridin-3-ol				10 ⁻³ mol			
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo-[5,1-c][1,2,4]triazole					10 ⁻³ mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol hydrochloride						10 ⁻³ mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride							10 ⁻³ mol
Dye support (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (1) pH 7

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
Na ₂ HPO ₄	0.28 g
KH ₂ PO ₄	0.46 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 7 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

The shades obtained are given in the table below:

Example	83	84	85	86	87	88	89
Shade observed	orange	strong red	orange-brown	strong red	orange	strong blue-grey	strong violet

- Examples 90 to 93: Dyeing in basic medium

The following dye compositions are prepared:

Example	90	91	92	93
2-[[2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol dihydrochloride (18)	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol	10-3 mol
5-Amino-2-methylphenol	10-3 mol			
3,6-Dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]-triazole		10-3 mol		
2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol hydrochloride			10-3 mol	
3-Amino-2-chloro-6-methylphenol hydrochloride				10-3 mol
Dye support (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Demineralized water qs	100g	100g	100g	100g

(*): Dye support (2) pH 9.5

96° Ethyl alcohol	20.8 g
Sodium metabisulfite as an aqueous 35% solution	0.23 g A.M.
Pentasodium salt of diethylenetriaminepentaacetic acid as an aqueous 40% solution	0.48 g A.M.
C8-C10 Alkyl polyglucoside as an aqueous 60% solution	3.6 g A.M.
Benzyl alcohol	2.0 g
Polyethylene glycol containing 8 ethylene oxide units	3.0 g
NH ₄ Cl	4.32 g
Aqueous ammonia containing 20% NH ₃	2.94 g

At the time of use, each composition is mixed with an equal weight of 20-volumes aqueous hydrogen peroxide solution (6% by weight). A final pH of 9.5 is obtained.

Each mixture obtained is applied to locks of grey hair containing 90% white hairs. After an action time of 30 minutes, the locks are rinsed, washed with a standard shampoo, rinsed again and then dried.

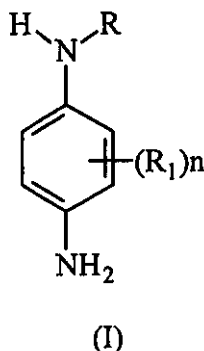
67]

The shades obtained are given in the table below:

Example	90	91	92	93
Shade observed	red	chromatic red	strong blue	strong violet

CLAIMS

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



in which:

R represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more amino, mono(C₁-C₁₅)-alkylamino, di(C₁-C₁₅)alkylamino, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, amido, mono(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen,

the radical R comprising from 2 to 4 hydroxyl groups;

R₁ represents a hydrogen atom, a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a hydroxy((C₁-C₁₅)alkoxy), a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or a C₁-C₁₅ polyhydroxyalkyl radical, or a halogen atom;

n represents an integer ranging from 1 to 4;

or the addition salts thereof;

with the exception of N-(2,3-dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine.

2. Compound according to Claim 1, characterized in that the group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical comprising at least 2 to 4 hydroxyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from

2

oxygen and nitrogen.

3. Compound according to Claim 1 or 2, characterized in that the group R_1 of formula (I) represents a hydrogen atom or a C_1 - C_6 alkyl or C_1 - C_6 alkoxy radical.

4. Compound according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the compound of formula (I) is chosen from the following compounds:

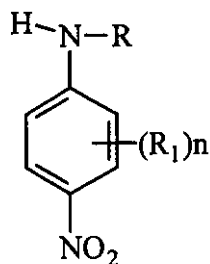
- 2-[[2-(4-Aminophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]-ethanol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)octadecane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)propane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)octadecane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)propane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-[[2-(4-Amino-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol;
- 3-(4-Amino-3-methylphenylamino)propane-1,2-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)octadecane-1,3-diol;

3

- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)propane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-[[2-(4-Amino-3-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)-amino]ethanol;
- 3-[3-[4-Aminophenylamino)propoxylpropane-1,2-diol;
- 2-[[4-(4-Aminophenylamino)butyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol.

5. Compound according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the addition salts with an acid of the secondary para-phenylenediamines of general formula (I) are chosen from the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates.

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



(II)

in which:

R represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more amino, mono(C₁-C₁₅)-alkylamino, di(C₁-C₁₅)alkylamino, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, amido, mono(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl groups, one or more carbon atoms of this alkyl radical possibly being replaced with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen,

4

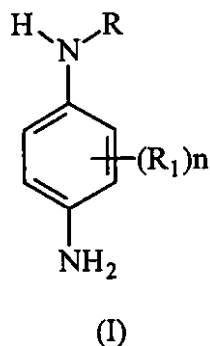
the radical R comprising from 2 to 4 hydroxyl groups;

R_1 represents a hydrogen atom, a C_1 - C_{15} alkyl, a C_1 - C_{15} alkoxy, a hydroxy((C_1 - C_{15})alkoxy), a (C_1 - C_{15})alkoxy(C_1 - C_{15})alkyl, a C_1 - C_{15} monohydroxyalkyl or a C_1 - C_{15} polyhydroxyalkyl radical, or a halogen atom;

n represents an integer ranging from 1 to 4.

7. Process for preparing the compound of formula (I) as defined in Claims 1 to 5, characterized in that a step of reducing a nitro compound of formula (II) as defined in Claim 6 is performed.

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



in which:

R represents a linear or branched C_2 - C_{18} alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more amino, mono(C_1 - C_{15})-alkylamino, di(C_1 - C_{15})alkylamino, (C_1 - C_{15})alkylcarbonyl, amido, mono(C_1 - C_{15})alkylaminocarbonyl or di(C_1 - C_{15})alkylaminocarbonyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen,

the radical R comprising from 2 to 4 hydroxyl groups;

R_1 represents a hydrogen atom, a C_1 - C_{15} alkyl, a C_1 - C_{15} alkoxy, a hydroxy((C_1 - C_{15})alkoxy), a (C_1 - C_{15})alkoxy(C_1 - C_{15})alkyl, a C_1 - C_{15} monohydroxyalkyl or a C_1 - C_{15} polyhydroxyalkyl radical, or a halogen atom;

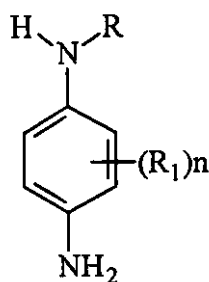
n represents an integer ranging from 1 to 4;

5

with the exception of N-(2,3-dihydroxypropyl)-para-phenylene-diamine;

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

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



(I)

in which:

R represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical, which is unsubstituted or substituted with one or more amino, mono(C₁-C₁₅)-alkylamino, di(C₁-C₁₅)alkylamino, (C₁-C₁₅)alkylcarbonyl, amido, mono(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl or di(C₁-C₁₅)alkylaminocarbonyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen,

the radical R comprising from 2 to 4 hydroxyl groups;

R₁ represents a hydrogen atom, a C₁-C₁₅ alkyl, a C₁-C₁₅ alkoxy, a hydroxy((C₁-C₁₅)alkoxy), a (C₁-C₁₅)alkoxy(C₁-C₁₅)alkyl, a C₁-C₁₅ monohydroxyalkyl or a C₁-C₁₅ polyhydroxyalkyl radical, or a halogen atom;

n represents an integer ranging from 1 to 4;

with the exception of N-(2,3-dihydroxypropyl)-para-phenylene-diamine;

or the addition salts thereof.

10. Composition according to Claim 9, characterized in that the

6

group R of formula (I) represents a linear or branched C₂-C₁₈ alkyl radical comprising at least 2 to 4 hydroxyl groups, this alkyl radical possibly being interrupted with one or more hetero atoms chosen from oxygen and nitrogen.

11. Compound according to Claim 9 or 10, characterized in that the group R₁ of formula (I) represents a hydrogen atom or a C₁-C₆ alkyl or C₁-C₆ alkoxy radical.

12. Compound according to any one of Claims 9 to 11, characterized in that the compound of formula (I) is chosen from the following compounds:

- [[2-(4-Aminophenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)octadecane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)propane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Aminophenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 3-(4-Amino-2-methylphenylamino)propane-1,2-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)octadecane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)propane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-2-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-[[2-(4-Amino-2-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)-amino]ethanol;
- 3-(4-Amino-3-methylphenylamino)propane-1,2-diol;

7

- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)octadecane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-methylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)propane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-ethylpropane-1,3-diol;
- 2-(4-Amino-3-methylphenylamino)-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol;
- 2-[[2-(4-Amino-3-methylphenylamino)ethyl]-(2-hydroxyethyl)-amino]ethanol;
- 3-[3-[4-Aminophenylamino)propoxylpropane-1,2-diol;
- 2-[[4-(4-Aminophenylamino)butyl]-(2-hydroxyethyl)amino]ethanol.

13. Composition according to any one of Claims 9 to 12, characterized in that the addition salts with an acid of the secondary para-phenylenediamines of general formula (I) are chosen from the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzenesulfonates, phosphates and acetates.

14. Composition according to any one of Claims 9 to 13, characterized in that the concentration of the compound of general formula (I) is between 0.0001% and 20% and preferably between 0.005% and 6% by weight relative to the total weight of the composition.

15. Composition according to any one of Claims 9 to 14, characterized in that the medium that is suitable for dyeing consists of water or of a mixture of water and of at least one organic solvent chosen from branched or unbranched C₁-C₄ lower alcohols; polyols and polyol ethers; aromatic alcohols, and mixtures thereof.

16. Composition according to any one of Claims 9 to 15, characterized in that it comprises at least one cosmetic adjuvant chosen from antioxidants, penetrating agents, sequestering agents, fragrances, buffers, dispersants, surfactants, conditioning agents, film-forming

8

agents, polymers, ceramides, preserving agents, nacreous agents or opacifiers, and vitamins or provitamins.

17. Composition according to Claim 16, characterized in that the amount of cosmetic adjuvant is, for each of them, between 0.01% and 20% by weight relative to the total weight of the composition.

18. Composition according to any one of Claims 9 to 17, characterized in that the composition comprises at least one oxidation coupler chosen from meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols, naphthalene-based couplers and heterocyclic couplers, and also the addition salts thereof.

19. Composition according to Claim 18, characterized in that the concentration of the coupler(s) is between 0.0001% and 20% by weight relative to the total weight of the composition.

20. Composition according to any one of Claims 9 to 19, characterized in that the composition comprises at least one additional oxidation base other than the compound of formula (I), chosen from para-phenylenediamines, bis(phenyl)alkylenediamines, para-aminophenols, ortho-aminophenols and heterocyclic bases, and the addition salts thereof.

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

22. Composition according to any one of Claims 9 to 21, characterized in that it contains one or more natural or cationic direct dyes.

23. Process for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as the hair, characterized in that at least one composition according to any one of Claims 19 to 22 is applied to the said fibres, for a time that is sufficient to develop the desired

9

coloration in the presence of an oxidizing agent.

24. Ready-to-use composition, characterized in that it comprises, in a dye composition as defined in any one of Claims 9 to 22, at least one oxidizing agent chosen from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts, peracids and oxidase enzymes, and preferably hydrogen peroxide.

25. Use, for dyeing keratin fibres and in particular human keratin fibres such as the hair, of the composition as defined in any one of Claims 9 to 22.

26. Multi-compartment device, in which the first compartment contains a dye composition for dyeing keratin fibres as defined in any one of Claims 9 to 22, and a second compartment contains an oxidizing agent.

ABSTRACT

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