

(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2017-206522

(P2017-206522A)

(43) 公開日 平成29年11月24日 (2017. 11. 24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/49 (2006.01)	A 6 1 K 8/49	4 C 0 8 3
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)	A 6 1 Q 5/10	

審査請求 有 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2017-112528 (P2017-112528)	(71) 出願人	590005058
(22) 出願日	平成29年6月7日 (2017. 6. 7)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ
(62) 分割の表示	特願2015-235273 (P2015-235273)		ンパニー
	の分割		アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
原出願日	平成24年2月16日 (2012. 2. 16)		ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
(31) 優先権主張番号	61/445, 275		ル プラザ (番地なし)
(32) 優先日	平成23年2月22日 (2011. 2. 22)	(74) 代理人	100110423
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏

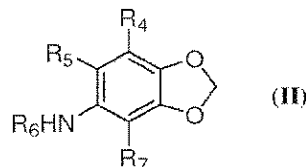
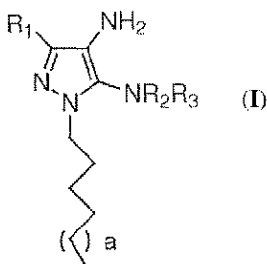
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1-ヘキシル/ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール及びベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン及びこれらの誘導体を含む、酸化染色組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ケラチン繊維、特に毛髪のヒトケラチン繊維の酸化的染色の為の組成物の提供。

【解決手段】 (A) 式 (I) で表される 1-ヘキシル/ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、該化合物の生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び (B) 式 (I I) で表されるベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物、該化合物の生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、並びに (C) 酸化剤、を含む、組成物。更に、補助カップラー等の追加成分と脂肪族アルコール又はオキシエチレン脂肪族アルコールとアニオン性界面活性剤と燐酸系キレート剤とを含有する組成物。



(R₁, R₄ ~ R₇ は各々独立に置換/非置換の直鎖/分岐/環状の飽和/不飽和の脂肪族基、H、置換/非置換の 1 価/多価の不飽和芳香族又はヘテロ芳香族基等; R₂ 及び R₃ は各々独立に H、アルキル、C F₃ 等; a は 1 又は 2)

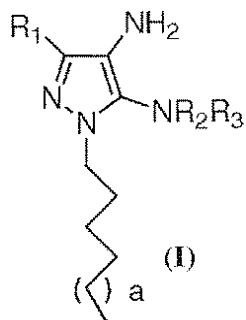
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケラチン繊維、特にヒトケラチン繊維の酸化的染色のための組成物であって、
 ー (A) 一般式 (I) の 1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、
 、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物；

【化 1】



10

(式中、a は 1 又は 2 に等しく、

R₁ は、

(a) (i) 置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族置換基、特に、アルキル又はヒドロキシ置換アルキル；

(ii) 置換又は非置換、一価又は多価不飽和芳香族又はヘテロ芳香族置換基、特に、アリール又はヘテロアリール；からなる群から選択される C 結合型置換基であり、

前記 C 結合型置換基が、炭素原子を 1～6 個と、O、F、N、P 及び S i からなる群から選択されるヘテロ原子を 0～5 個含むもの、

(b) S A¹、S O₂ A¹、S O₃ A¹、S S A¹、S O A¹、S O₂ N A¹ A²、S N A¹ A²、及び S O N A¹ A² からなる群から選択される S 結合型置換基、

(c) O A¹、O N A¹ A² からなる群から選択される O 結合型置換基、

(d) N A¹ A²；(N A¹ A² A³)⁺、N A¹ S A²、N O₂；N A¹ A² からなる群から選択される N 結合型置換基、

(e) F、C l、B r、及び I からなる群から選択されるハロゲン、並びに

(f) 水素、

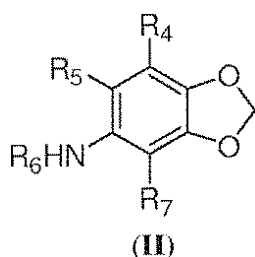
からなる群から選択され、

A¹、A²、及び A³ は、互いに独立して水素であるか、置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族又は芳香族又はヘテロ芳香族置換基、好ましくは置換又は非置換のアルキルからなる群から選択され、あるいは A¹ 及び A² は、これらが結合している窒素原子とともに環を形成し、前記置換基又は環は、炭素原子を 1～6 個含む、かつ O、S、N、P、及び S i からなる群から選択されるヘテロ原子を 0～5 個含む、

R₂ 及び R₃ は、互いに独立して水素原子、C 1～C 6 アルキル置換基、トリフルオロメチル置換基、C 1～C 6 アミノアルキル置換基、C 1～C 6 ヒドロキシアルキル置換基、C 1～C 6 アルコキシアルキル置換基からなる群から選択される)、

ー (B) 一般式 (II) のベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物；

【化 2】



50

(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は、互いに独立して、：

(a) (i) 置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族置換基、特に、アルキル又はヒドロキシ置換アルキル、

(ii) 置換又は非置換、一価又は多価不飽和芳香族又はヘテロ芳香族置換基、特に、アリール又はヘテロアリール、からなる群から選択されるC結合型置換基であり、

前記C結合型置換基が、炭素原子を1～10個と、O、F、N、P及びSiからなる群から選択されるヘテロ原子を0～5個含むもの、

(b) SA^1 、 SO_2A^1 、 SO_3A^1 、 SSA^1 、 SOA^1 、 $SO_2NA^1A^2$ 、 SNA^1A^2 、及び $SONA^1A^2$ からなる群から選択されるS結合型置換基、

(c) OA^1 、 ONA^1A^2 からなる群から選択されるO結合型置換基、

(d) NA^1A^2 ； $(NA^1A^2A^3)^+$ 、 NA^1SA^2 、 NO_2 ； NA^1A^2 からなる群から選択されるN結合型置換基、

(e) F、Cl、Br、及びIからなる群から選択されるハロゲン、並びに

(f) 水素、

からなる群から選択され、

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、互いに独立して水素であるか、置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族又は芳香族又はヘテロ芳香族置換基、好ましくは置換又は非置換のアルキルからなる群から選択され、あるいは A^1 及び A^2 は、これらが結合している窒素原子とともに環を形成し、前記置換基又は環は、炭素原子を1～10個含む、かつO、S、N、P、及びSiからなる群から選択されるヘテロ原子を0～5個含む）、

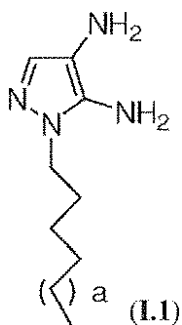
並びに

－(C)酸化剤、
を含む、組成物。

【請求項2】

前記1-ヘキシル／ヘプチル-4，5-ジアミノピラゾール化合物(I)が式(I.1)を有する化合物である、請求項1に記載の組成物。

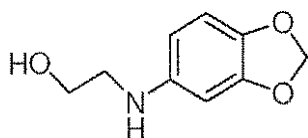
【化3】



【請求項3】

式(I.1)の前記ベンゾ[1,3]ジオキサソール-5-イルアミン誘導体が、ベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-アミン、2-(ベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-イルアミノ)エタノール、3-(ベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-イルアミノ)プロパン1-オール、4-(ベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-イルアミノ)ブタン-1-オール、5-(ベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-イルアミノ)ペンタン-1-オール、6-(ベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-イルアミノ)ヘキサン-1-オール、N-ペンチルベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-アミン、N-エチルベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-アミン、N-プロピルベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-アミン、N-ブチルベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-アミン、N-ペンチルベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-アミン、N-ヘキシルベンゾ[d][1,3]ジオキサソール-5-アミン、式(I.1.1)のアミノール、これらの塩、及びこれらの混合物から選択され、好ましくはアミノール：

【化 4】



(II.1)

である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

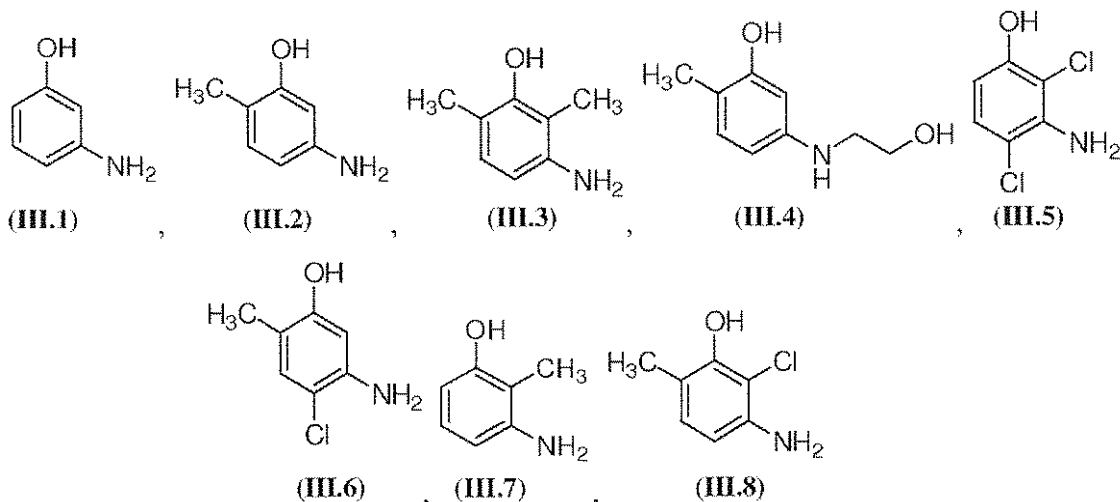
【請求項 4】

トルエン-2, 5-ジアミン、p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、2-メトキシメチル-p-フェニレンジアミン、2-(2, 5-ジアミノ-4-メトキシフェニル)プロパン-1, 3-ジオール、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2-メトキシ-p-フェニレンジアミン、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、これらの塩及びこれらの組み合わせ、から選択される一次中間体を更に含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

次の式 (III. 1) ～ (III. 8) を有する化合物：

【化 5】



及びこれらの組み合わせから選択される補助カップラーを更に含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

アルカリ化剤、補助一次中間体、補助カップラー、直接染料、増粘剤、キレート剤、pH調整剤及び／又は緩衝剤、ラジカルスカベンジャー系、及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の追加成分を更に含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

炭素原子を 14～30 個含む脂肪アルコール、又は炭素原子を 16～30 個及び 2 単位以下のエチレンオキシドを含むオキシエチレン化脂肪アルコールを更に含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

-C8～C30 アルキルサルフェート、好ましくは C12～C18 アルキルサルフェートから選択されるアニオン性界面活性剤；

一式 $R_n X_m Y M$ (式中、R は独立して、炭素原子を 8～30 個有するアルキル、アルケニル、又はアルキルアリール基から選択され、X は独立して、少なくとも 1 つの炭素原子及び少なくとも 1 つの酸素又は窒素原子を含む極性基から選択され、Y はカルボキシレート、サルフェート、スルホネート又はホスフェートから選択されるアニオン性基であり、

n 及び m は独立して 1 又は 2 であり、かつ M は水素又はカチオンを形成する塩及びこれらの混合物であり、最も好ましくはエチレンオキシド単位を 1 ～ 20、好ましくは 2 ～ 10 有する C₈ ～ C₃₀ アルキルエーテルホスフェートから選択される) に従ったアニオン性界面活性剤；

－ 1 つ以上のポリエチレンオキシド鎖を含み、好ましくは各ポリエチレンオキシド鎖がエチレンオキシド単位を平均して少なくとも 50 個有し、最も好ましくはエチレンオキシド単位を 100 ～ 200 有する非イオン性界面活性剤；

－ 脂肪鎖を少なくとも 1 つ有し、好ましくは炭素原子を少なくとも 16 個、最も好ましくは炭素原子を少なくとも 20 個含む、第四級アンモニウム塩又はアミドアミンから選択されるカチオン性界面活性剤；及び

－ これらの混合物；

から選択される少なくとも 1 種のイオン性又は非イオン性界面活性剤を更に含む、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

セテアリルアルコールと、ジセチルホスフェート及びセテスー 10 (ceteth-10) ホスフェートの混合物を含む、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

ジエチレントリアミン-N, N', N''-ポリ酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) (DTMPMP)、ジアミン-N, N'-ジポリ酸、モノアミンモノアミド-N, N'-ジポリ酸、及び N, N'-ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N'-二酢酸キレート剤 (好ましくは EDDS (エチレンジアミンニコハク酸))、カルボン酸 (好ましくはアミノカルボン酸)、ホスホン酸 (好ましくはアミノホスホン酸) 及びポリリン酸 (特に直鎖ポリリン酸)、これらの塩、及び誘導体からなる群から選択されるキレート剤を更に含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記酸化剤が、過酸化水素、過ヨウ素酸ナトリウム、過酸化尿素、過酸化メラミン、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過珪酸塩、過硫酸塩、ウリカーゼ、オキシダーゼ、及びペルオキシダーゼなどの酸化酵素、ペルオキシモノカーボネートイオンの供給源、及びこれらの混合物、からなる群から選択される、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記組成物が発泡体として分注される、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

毛髪の色法であって、

(i) (a) 請求項 1 に記載の一般式 (I) の 1-ヘキシル/ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び (b) 請求項 1 に記載の一般式 (II) のベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物を含む色調成分、を提供する工程、

(ii) (c) 酸化剤を含む顕色剤成分を提供する工程、

(iii) 前記色調成分及び前記顕色剤成分を混合して、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の前記ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物を得る工程、並びに

(iv) 前記ケラチン繊維の酸化的染色のための前記組成物を毛髪に塗布する工程、を含む、色法。

【請求項 14】

毛髪の色法であって、(i) (a) 請求項 1 に記載の一般式 (I) の 1-ヘキシル/ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、これらの生理学的に適合可能な塩又はこれらの混合物、及び (b) 請求項 1 に記載の一般式 (II) のベンゾ [1, 3

10

20

30

40

50

」ジオキソールー５－イルアミン化合物、これらの生理学的に適合可能な塩又はこれらの混合物、を含む色調成分と、i i) 酸化剤を含む顕色剤成分とを含む、キット。

【請求項１５】

(a) 請求項１に記載の一般式(I)の１－ヘキシル／ヘプチルー４，５－ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び(b) 請求項１に記載の一般式(II)のベンゾ[１，３]ジオキソールー５－イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、を含む、色調成分。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

10

本発明は、ケラチン繊維、特にヒトケラチン繊維の酸化的染色のための組成物であって、(A)以降一般式(I)に記載の１－ヘキシル／ヘプチルー４，５－ジアミノピラゾール化合物、この化合物の生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び(B)以降一般式(II)に記載のベンゾ[１，３]ジオキソールー５－イルアミン化合物、この化合物の生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、並びに(C)酸化剤、を含む、組生物に関する。

【背景技術】

【０００２】

毛髪の色に最も広範に使用されている手法の１つとして、毛髪の色が挙げられる。この手法では、毛髪用の酸化的着色前駆体が、酸化剤、一般的には過酸化水素系酸化剤と組み合わせて使用される。この前駆体は、概して毛髪中に拡散させることのできる小分子であり、一般的に、一次中間体(primary intermediates)及びカップラーを含む。かかる毛髪酸化着色組成物には、広範な一次中間体及びカップラーが採用されてきた。個別にカップラー及び一次中間体の組み合わせを選択することで、毛髪色に所望される微妙な色合いが得られる。

20

【０００３】

毛髪の色に使用される染料前駆体は、所望の色合いを得る以外の目的にも合致しなければならない。実際に、使用するカップラー及び一次中間体の組み合わせは、良好な洗浄性及び色泣き耐性とともにより所望の強度を送達する必要がある、かつこれらの組み合わせは、毒性的及び皮膚科学的観点から許容可能なものである必要がある。

30

【０００４】

これまでに、酸化的染料前駆体としてはピラゾール化合物が開示されている。使用前に酸化剤と混合するものではなく、かつマンガンを含まず、大気酸素の存在下における好適な化粧用溶媒中でのケラチン繊維の着色に好適な組み合わせからなる、ケラチン繊維用の着色剤が知られている。この組み合わせは、(a) ４，５－ジアミノピラゾール化合物と、(b) ５－アミノ－２－メチルフェノール及び／又はm－フェニレンジアミン化合物又はこれらの生理学的に適合可能な塩から選択される化合物と、を含む。例えば、欧州特許第１，１６６，７４８(A2)号を参照されたい。

【０００５】

少なくとも１つのジアミノピラゾール誘導体と、インドール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾモルホリン誘導体、ピリジン誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体、セサモール誘導体、及びこれらの酸付加塩から選択される少なくとも１つのヘテロ環式カップラー(A)と、を含有する酸化着色組成物が既知である。

40

【０００６】

更に、これらの開示は４，５－ジアミノピラゾールのN－１位上のC6／C7直鎖アルキル置換基の選別例については開示しない。例えば、欧州特許第０７２８４６４号を参照されたい。

【０００７】

ピラゾール化合物を含む、当該技術分野で既知の組成物は、一般的に満足のものではなく、特に堅牢度、洗浄堅牢度、及び色泣きの点で満足のものではない。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】欧州特許第1, 166, 748 (A2)号

【特許文献2】欧州特許第0728464号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、良好な洗浄堅牢度、及び色泣き特性とともに、満足のいく染色強度を提供する、毛髪の色化染料用の新規組成物を開発する必要がある。

10

【0010】

本発明は、ピラゾール化合物に関して知られる欠点を克服した新規染料組成物を提供する。特に、本発明は、良好な毛髪色堅牢度とともに、良好な洗浄性及び色泣き耐性を提供する。実際に、驚くべきことに、ベンゾ[1, 3]ジオキサソール-5-イルアミンカップラーと組み合わせて、C6/C7直鎖アルキル鎖によりピラゾール環系のN-1位を修飾することで、ケラチン繊維が受けることになる各種処理に対し優れた耐性が提供されることが判明している。

【課題を解決するための手段】

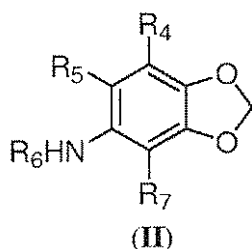
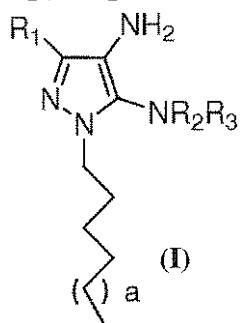
【0011】

本発明は、ケラチン繊維、特にヒトケラチン繊維の色化的染色のための組成物であって、(A)以降一般式(I)の1-ヘキシル/ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、この化合物の生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び(B)一般式(II)のベンゾ[1, 3]ジオキサソール-5-イルアミン化合物、この化合物の生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、並びに(C)酸化剤、を含む、組成物に関する。

20

【0012】

【化1】



30

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は請求項に記載の通りのものであり、かつaは1又は2である。)

【0013】

本発明は、この組成物を毛髪に塗布する工程を含む、毛髪の色化方法、並びにキットにも関し、キットは、(i)少なくとも(a)一般式(I)の1-ヘキシル/ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び(b)一般式(II)のベンゾ[1, 3]ジオキサソール-5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物を含む色調成分、並びに(i i) (c)酸化剤を含む顕色剤成分、を含む。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

定義

本明細書で使用する時、用語「ケラチン繊維の色化的染色のための組成物」は、ケラチン繊維、特にヒト毛髪の色化に好適な分散媒を用いるものであり、酸化染料前駆体(一

50

次中間体及びカップラー）及び酸化剤を含む、すぐに使える組成物を意味する。これらの組成物は、通常、2つの成分、すなわち、染料前駆体を含む色調成分（通常は、アンモニア及び／又はモノエタノールアミンなどのアルカリ剤）と、酸化剤を含む顕色剤成分と、を混合することで得られる。

【0015】

本明細書で使用する時、用語「ケラチン」は、表皮組織に見られる、ツノ、毛髪、及び爪等の硬質構造に変質した硬タンパク質を指す。本明細書で使用する時、用語「毛髪」は、生体、例えばヒトのケラチン繊維、又は非生体、例えばかつら、ヘアピース、若しくは他の非生体のケラチン繊維の集合物を指す。哺乳類、好ましくはヒトの毛髪が好ましい。特に、毛髪、羊毛、毛皮、及び他のケラチン繊維は、本明細書に記載される化合物及び組成物によって着色されるのに適した基材である。

10

【0016】

本明細書で使用する時、用語「染色前駆体」は、ケラチン繊維に対する着色を行う目的で、一次中間体、カップラー、又はこれらの両方として機能させるために組成物に使用することのできる、化合物を指す。

【0017】

本発明が特定の構造に言及するときには、妥当な互変異性構造全てが更に包含されることを理解すべきである。当該技術分野では、互変異性構造は、ただ1つの構造によって表されることが多く、本発明は、この一般的慣習に従う。

20

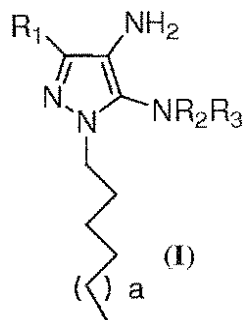
【0018】

ピラゾール化合物

本発明の1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物は、一般式（I）の化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物を指す：

【0019】

【化2】



30

（式中、aは1又は2に等しく、

R₁は：

（a）

（i）置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族置換基、特に、アルキル又はヒドロキシ置換アルキル、

（ii）置換又は非置換、一価又は多価不飽和芳香族又はヘテロ芳香族置換基、特に、アリール又はヘテロアリール、からなる群から選択されるC結合型置換基であり、

40

C結合型置換基が、炭素原子を1～6個と、O、F、N、P及びSiからなる群から選択されるヘテロ原子を0～5個含むもの、

（b）SA¹、SO₂A¹、SO₃A¹、SSA¹、SOA¹、SO₂NA¹A²、SNA¹A²、及びSONA¹A²からなる群から選択されるS結合型置換基、

（c）OA¹、ONAA¹A²からなる群から選択されるO結合型置換基、

（d）NA¹A²；(NA¹A²A³)⁺、NA¹SA²、NO₂；NA¹A²からなる群から選択されるN結合型置換基、

（e）F、Cl、Br、及びIからなる群から選択されるハロゲン、並びに

（f）水素、からなる群から選択され、

50

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、独立して水素であるか、置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族又は芳香族又はヘテロ芳香族置換基、好ましくは置換又は非置換のアルキルからなる群から選択され、あるいは A^1 及び A^2 は、これらが結合している窒素原子とともに環を形成し、この置換基又は環は、炭素原子を 1 ～ 6 個含み、かつ O、S、N、P、及び Si からなる群から選択されるヘテロ原子を 0 ～ 5 個含み、

R_2 及び R_3 は、互いに独立して水素原子、C 1 ～ C 6 アルキル置換基、トリフルオロメチル置換基、C 1 ～ C 6 アミノアルキル置換基、C 1 ～ C 6 ヒドロキシアルキル置換基、C 1 ～ C 6 アルコキシアルキル置換基からなる群から選択される。) 10

【0020】

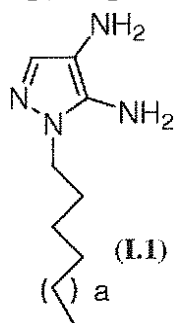
例えば、一般式 (I) の化合物の好適な塩は、塩化物、臭化物、硫酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、及び酢酸塩である。特に対象となるのはヘミスルファートであり、この塩は、塩化物又は硫酸塩などのその他の塩と比べ、貯蔵時の安定性を高くする。

【0021】

好ましい実施形態では、1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物 (I) は、一般式 (I. 1) の化合物である：

【0022】

【化 3】



式中、a は 1 又は 2 に等しい。

【0023】

優れた洗浄堅牢度、色泣き、及び色強度を備える毛髪色を得る目的で、一般式 (I) の 1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物を、一般式 (II) のベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物と組み合わせる。 30

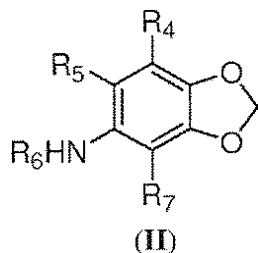
【0024】

ベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物

本発明のベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物は、一般式 (II)、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、に従うものである：

【0025】

【化 4】



式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は、互いに独立して、

(a)

(i) 置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族置換基、特に、アルキル又はヒドロキシ置換アルキル、

(ii) 置換又は非置換、一価又は多価不飽和芳香族又はヘテロ芳香族置換基、特に 40

、アリール又はヘテロアリール、からなる群から選択されるC結合型置換基であり、

C結合型置換基は、炭素原子を1～10個と、O、F、N、P及びSiからなる群から選択されるヘテロ原子を0～5個含むもの、

(b) SA^1 、 SO_2A^1 、 SO_3A^1 、 SSA^1 、 SOA^1 、 $SO_2NA^1A^2$ 、 SNA^1A^2 、及び $SONA^1A^2$ からなる群から選択されるS結合型置換基、

(c) OA^1 、 ONA^1A^2 からなる群から選択されるO結合型置換基、 (d) NA^1A^2 ； $(NA^1A^2A^3)^+$ 、 NA^1SA^2 、 NO_2 ； NA^1A^2 からなる群から選択されるN結合型置換基、

(e) F、Cl、Br、及びIからなる群から選択されるハロゲン、並びに

(f) 水素、からなる群から選択された置換基であり、

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、独立して水素であるか、置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族又は芳香族又はヘテロ芳香族置換基、好ましくは置換又は非置換のアルキルからなる群から選択され、あるいは A^1 及び A^2 は、結合している窒素原子とともに環を形成し、この置換基又は環は、炭素原子を1～10個含み、かつO、S、N、P、及びSiからなる群から選択されるヘテロ原子を0～5個含み、

例えば、一般式(I I)の化合物の好適な塩は、塩化物、臭化物、硫酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、及び酢酸塩である。

【0026】

好ましい実施形態では、 R_6 は、水素、C1～C6アルキル、C2～C6ヒドロキシアルキル、及びこれらの混合物から選択される。好ましくは、 R_4 、 R_5 及び R_7 は、水素、 CH_3 、及びこれらの混合物から選択される。

【0027】

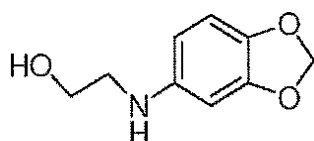
一般式(I I)の好ましいベンゾ[1, 3]ジオキソール-5-イルアミン誘導体は、ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-アミン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-イルアミノ)エタノール、3-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-イルアミノ)プロパン-1-オール、4-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-イルアミノ)ブタン-1-オール、5-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-イルアミノ)ペンタン-1-オール、6-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-イルアミノ)ヘキサン-1-オール、N-ベンチルベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-アミン、N-エチルベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-アミン、N-プロピルベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-アミン、N-ブチルベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-アミン、及びN-ヘキシルベンゾ[d][1, 3]ジオキソール-5-アミンである。

【0028】

より好ましい実施形態では、ベンゾ[1, 3]ジオキソール-5-イルアミン誘導体(I I)は、アミノールとも呼ばれる一般式(I I. 1)の化合物である：

【0029】

【化5】



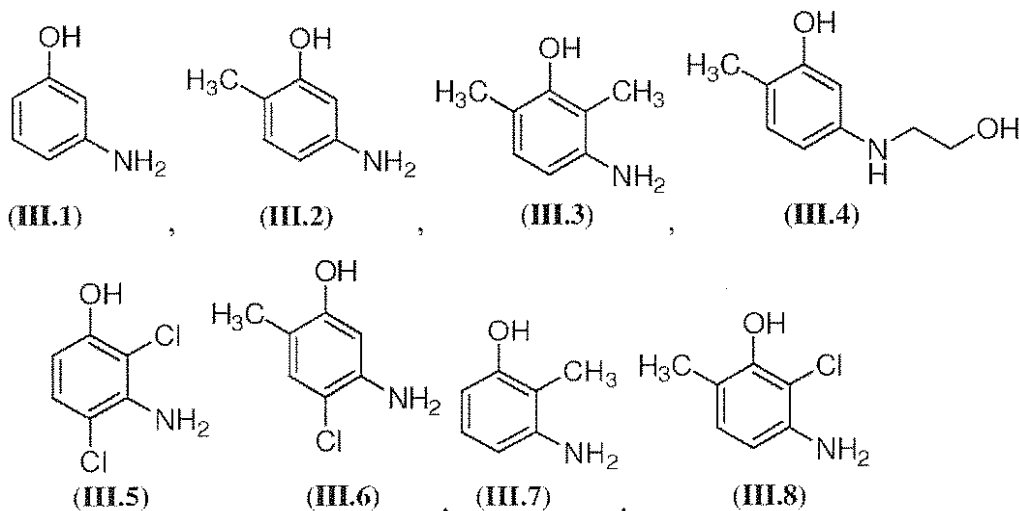
(II.1)

【0030】

本発明の毛髪染色組成物には、更に、補助カップラーを含有させてもよい。好ましい実施形態では、補助カップラーは、次一般式(I I I. 1)～(I I I. 8)を有する任意の化合物及びこれらの組み合わせである：

【0031】

【化6】



10

【0032】

驚くべきことに、C6/C7直鎖アルキル鎖によりピラゾール環系のN-1位置を修飾することで、ベンゾ[1,3]ジオキソール-5-イルアミン化合物と結合して、ケラチン繊維が受けることになる各種処理に対する優れた耐性、特に、洗浄堅牢性及び色泣き耐性が与える染料前駆体が提供されることが判明している。

20

【0033】

酸化剤

本発明の組成物は、酸化剤を含む。一般に、ケラチン繊維用酸化染料に好適な酸化剤は、過酸化水素、過ヨウ素酸ナトリウム、過酸化尿素、過酸化メラミン、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過珪酸塩、過硫酸塩、酸化酵素、ウリカーゼ、オキシダーゼ、及びペルオキシダーゼなどの酸化酵素、及びこれらの混合物から選択され得る。過酸化水素、過ホウ酸塩、又は過炭酸塩が好ましいものであり得る。

【0034】

本明細書で使用するに当たり別の可能性のある酸化剤は、ペルオキシモノ炭酸イオンの供給源である。好ましくは、このような供給源は、過酸化水素供給源及び炭酸水素イオン供給源からその場で形成される。このような酸化剤は、pH 9.5まで、好ましくは約7.5～約9.5、より好ましくはpH約9において、特に有効であることが見出されてきた。更に、この系はまた、アンモニア又はアンモニウムイオンの供給源と組み合わせると特に効果的である。

30

【0035】

したがって、ペルオキシモノ炭酸イオンの任意の供給源を利用することができる。本明細書での使用に好適な供給源としては、炭酸、カルバミン酸及び炭酸水素イオンの、ナトリウム、カリウム、グアニジン、アルギニン、リチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、又はアンモニウム塩、及びこれらの混合物が挙げられる。特に、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸グアニジン、炭酸水素グアニジン、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、及びこれらの混合物は好ましい供給源であり得る。また、炭酸イオンの供給源及び酸化剤としての双方を提供するために、過炭酸塩も使用してもよい。炭酸イオン、カルバミン酸イオン及び炭酸水素イオンの好ましい供給源は、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、及びこれらの混合物である。

40

【0036】

毛髪染色組成物は、通常、組成物の合計重量の約1%～約15%、典型的には約1.5%～約10%、及びより典型的には約2%～約8%の酸化剤を含み得る。

50

【0037】

酸化剤は、色調成分と混合させることで本発明の組成物が得られる顕色剤成分中に含有させることもできる。顕色剤成分は、任意の所望の配合ベースに基づくものであってよく、任意の市販品、例えば水中油型エマルジョンが挙げられる。顕色剤成分は、典型的には、組成物の合計重量の約6%又は約9%の H_2O_2 を含む。市販例としては、Wellaにより市販され、INCI成分として、水、過酸化水素、セテアリルアルコール、Ceteareth-25、サリチル酸、リン酸、リン酸二ナトリウム、エチドロン酸を含み、 H_2O_2 濃度がそれぞれ約6%及び約9%のWellloxon（登録商標）エマルジョンが挙げられる。

【0038】

本発明の毛髪染色組成物は、粘性の液体、クリーム、ゲル、エマルジョン、発泡体、エアロゾル、又はムースとして、あるいは水を添加することで酸化剤を生成し、並びに毛髪の着色に好適な増粘性ビヒクルを形成する固体形態として作製することもできる。毛髪染色組成物には、組成物の性能を向上させる目的で、上記の成分に加えて、限定するものではないが、溶媒；酸化染料、直接染料；酸化剤；ラジカルスカベンジャー；増粘剤及び又はレオロジー調整剤；キレート剤；pH調整剤及び緩衝剤；炭酸イオン供給源；ペルオキシ炭酸イオン；アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双極性界面活性剤、又はこれらの混合物；アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双極性ポリマー、又はこれらの混合物；芳香剤；酵素；分散剤；過酸安定化剤；抗酸化物質；中性成分、例えば、タンパク質及びタンパク質化合物、及び植物抽出物；シリコン及びカチオン性ポリマーなどのコンディショニング剤、セラミド、保存料；並びに乳白剤及び真珠光沢剤（二酸化チタン及び雲母）などのその他の成分を加えてもよい。上述で言及した適切ないくつかの補助剤は、特に後述はしないが、International Cosmetics Ingredient Dictionary and Handbook (8th ed. ; The Cosmetics, Toiletry, and Fragrance Association) に列記されている。特に、第2巻、第3項 (Chemical Classes) 及び第4項 (Functions) は、特定の目的又は複数の目的を達成するための具体的な補助剤を識別する際に有用である。これらの成分のうちのごく一部について以降に議論する。当然のことながら、本開示は全ての成分を網羅しているわけではない。

【0039】

アルカリ化剤

ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物には、更に、当該技術分野で既知のアルカリ化剤を（一般的には色調成分中に）含有させることもできる。当該技術分野で既知の、アンモニア類、アルカノールアミン類などの任意のアルカリ化剤、例えば、モノエタノールアミン、ジノエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、及び2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、グアニジウム塩、アルカリ金属、及び水酸化アンモニウム、例えば水酸化ナトリウム、アルカリ金属、及び炭酸アンモニウム、並びにこれらの混合物を使用することができる。典型的なアルカリ化剤は、アンモニア及び／又はモノエタノールアミンである。

【0040】

通常、ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物は、組成物の総重量に対し約0.1%～約10%、好ましくは約0.5%～約6%、より好ましくは約1%～約4%のアルカリ化剤を含む。

【0041】

一次中間体

本発明のピラゾール化合物に加え、本発明の毛髪染色組成物は、更に一次中間体を含み得る。本明細書に記載の組成物に使用するのに好適な一次中間体としては、限定するもの

ではないが、トルエン-2, 5-ジアミン、p-フェニレンジアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、ヒドロキシプロピル-ビス-(N-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン)、2-メトキシメチル-p-フェニレンジアミン、2-(1, 2-ジヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2, 2'-(2-(4-アミノフェニルアミノ)エチルアザンジイル)ジエタノール、2-(2, 5-ジアミノ-4-メトキシフェニル)プロパン-1, 3-ジオール、2-(7-アミノ-2H-ベンゾ[b][1, 4]オキサジン-4(3H)-イル)エタノール、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、p-アミノフェノール、p-(メチルアミノ)フェノール、4-アミノ-m-クレゾール、2-メトキシ-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス-4-アミノフェノール、2, 4, 5, 6-テトラミノピリミジン、2, 5, 6-トリアミノ-4-ピリミジノール、1-ヒドロキシエチル-4, 5-ジアミノピラゾールサルフェート、4, 5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-エチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-イソプロピルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-ブチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-ペンチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-ベンジルピラゾール、2, 3-ジアミノ-6, 7-ジヒドロピラゾロ[1, 2-a]ピラゾール-1(5H)-オンジメトスルホネート、これらの塩(例えば、塩化物、臭化物、硫酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、及び酢酸塩)、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0042】

20

特に関心の寄せられる一次中間体は、トルエン-2, 5-ジアミン、p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、2-メトキシメチル-p-フェニレンジアミン、2-(2, 5-ジアミノ-4-メトキシフェニル)プロパン-1, 3-ジオール、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2-メトキシ-p-フェニレンジアミン、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、これらの塩、及び混合物である。

【0043】

通常、ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物は、組成物の総重量に対し約0.1%~約10%、好ましくは約0.3%~約6%、より好ましくは約0.5%~約4%の一次中間体を含む。

30

【0044】

カップラー

本発明の毛髪染色組成物には、本発明のベンゾ[1, 3]ジオキサール-5-イルアミン化合物に加えて、各種陰影を得るためのカップラーを含有させることもできる。本明細書に記載の組成物に使用するのに好適なカップラーとしては、限定するものではないが、レゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、2-クロロレゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4, 6-ジクロロベンゼン-1, 3-ジオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジオール、m-アミノフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシトルエン、2-メチル-5-ヒドロキシエチルアミノフェノール、3-アミノ-2, 6-ジメチルフェノール、3-アミノ-2, 4-ジクロロフェノール、5-アミノ-6-クロロ-o-クレゾール、5-アミノ-4-クロロ-o-クレゾール、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、2-アミノ-5-エチルフェノール、2-アミノ-5-フェニルフェノール、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、2-アミノ-5-エトキシフェノール、5-メチル-2-(メチルアミノ)フェノール、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール、2-アミノ-4-ヒドロキシエチルアミノアニソール、1, 3-ビス-(2, 4-ジアミノフェノキシ)-プロパン、2, 2'-(2-メチル-1, 3-フェニレン)ビス(アザンジイル)ジエタノール、ベンゼン-1, 3-ジアミン、2, 2'-(4, 6-ジアミノ-1, 3-フェニレン)ビス(オキシ)ジエタノール、3-(ピロリジン-1-イル)アニリン、1-(3-(ジメチルアミノ)フェニル)尿素、1-(3-アミノフェニル)尿素、1-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、1, 5-ナフタ

40

50

レンジオール、2, 7-ナフタレンジオール又は1-アセトキシ-2-メチルナフタレン、4-クロロ-2-メチルナフタレン-1-オール、4-メトキシ-2-メチルナフタレン-1-オール、2, 6-ジヒドロキシ-3, 4-ジメチルピリジン、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ピリジンジアミン、3-アミノ-2-メチルアミノ-6-メトキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、ピリジン-2, 6-ジオール、5, 6-ジヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドリン、3-メチル-1-フェニル-1H-ピラゾール-5(4H)-オン、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキサール-5-イルアミノ)エタノール(ヒドロキシエチル-3, 4-メチレンジオキシアニリンとしても既知)、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0045】

色調成分及び顕色剤成分を混合することで組成物が得られる場合、その他の一次中間体及びカップラーは好ましくは色調成分中に組み込むことができる。

【0046】

通常、ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物は、組成物の総重量に対し約0.1%~約10%、好ましくは約0.3%~約6%、より好ましくは約0.5%~約4%のカップラーを含む。

【0047】

直接染料

本発明の組成物には、適した直接染料を、特に強度に関して追加的な着色性をもたらすのに十分な量で更に含有させてもよい。通常、このような量は、組成物の総重量に対し、直接染料が約0.05%~約4%の範囲となるような量である。組成物が、色調成分及び顕色剤成分を混合することで得られる場合、通常、直接染料は色調成分に組み込まれる。

20

【0048】

一般的には次の直接染料が使用される：例えば、アシッドイエロー1、アシッドオレンジ3、アシッドブラック1、アシッドブラック52、アシッドオレンジ7、アシッドレッド33、アシッドイエロー23、アシッドブルー9、アシッドバイオレット43、HCブルー16、アシッドブルー62、アシッドブルー25、アシッドレッド4などの酸性染料、ベーシックブラウン17、ベーシックレッド118、ベーシックオレンジ69、ベーシックレッド76、ベーシックブラウン16、ベーシックイエロー57、ベーシックバイオレット14、ベーシックブルー7、ベーシックブルー26、ベーシックレッド2、ベーシックブルー99、ベーシックイエロー29、ベーシックレッド51、ベーシックオレンジ31、ベーシックイエロー87、4-(3-(4-アミノ-9, 10-ジオキサ-9, 10-ジヒドロアントラセン-1-イルアミノ)プロピル)-4-メチルモルホリン-4-イウム-メチルサルフェート、(E)-1-(2-(4-(4, 5-ジメチルチアゾール-2-イル)ジアゼニル)フェニル)(エチル)アミノ)エチル)-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウムクロリド、(E)-4-(2-(4-(ジメチルアミノ)フェニル)ジアゼニル)-1-メチル-1H-イミダゾール-3-イウム-3-イル)ブタン-1-スルホネート、(E)-4-(4-(2-メチル-2-フェニルヒドラゾノ)メチル)ピリジンイウム-1-イル)ブタン-1-スルホネート、N, N-ジメチル-3-(4-(メチルアミノ)-9, 10-ジオキサ-4a, 9, 9a, 10-テトラヒドロアントラセン-1-イルアミノ)-N-プロピルプロパン1-アミニウムブロミドなどの塩基性染料、ディスパースレッド17、ディスパースバイオレット1、ディスパースレッド15、ディスパースバイオレット1、ディスパースブラック9、ディスパースブルー3、ディスパースブルー23、ディスパースブルー377などの分散染料、1-(2-(4-ニトロフェニルアミノ)エチル)尿素、2-(4-メチル-2-ニトロフェニルアミノ)エタノール、4-ニトロベンゼン-1, 2-ジアミン、2-ニトロベンゼン-1, 4-ジアミン、ピクラミン酸、HCレッドNo. 13、2, 2'-(2-ニトロ-1, 4-フェニレン)ビス(アザンジイル)ジエタノール、HCイエローNo. 5、HCレッドNo. 7、HCブルーNo. 2、HCイエローNo. 4、HCイエローNo. 2、HCオレンジN

30

40

50

ｏ．１、ＨＣレッドＮｏ．１、２－（４－アミノ－２－クロロ－５－ニトロフェニルアミノ）エタノール、ＨＣレッドＮｏ．３、４－アミノ－３－ニトロフェノール、４－（２－ヒドロキシエチルアミノ）－３－ニトロフェノール、２－アミノ－３－ニトロフェノール、２－（３－（メチルアミノ）－４－ニトロフェノキシ）エタノール、３－（３－アミノ－４－ニトロフェニル）プロパン－１，２－ジオール、ＨＣイエローＮｏ．１１、ＨＣバイオレットＮｏ．１、ＨＣオレンジＮｏ．２、ＨＣオレンジＮｏ．３、ＨＣイエローＮｏ．９、ＨＣレッドＮｏ．１０、ＨＣレッドＮｏ．１１、２－（２－ヒドロキシエチルアミノ）－４，６－ジニトロフェノール、ＨＣブルーＮｏ．１２、ＨＣイエローＮｏ．６、ＨＣイエローＮｏ．１２、ＨＣブルーＮｏ．１０、ＨＣイエローＮｏ．７、ＨＣイエローＮｏ．１０、ＨＣブルーＮｏ．９、２－クロロ－６－（エチルアミノ）－４－ニトロフェノール、６－ニトロピリジン－２，５－ジアミン、ＨＣバイオレットＮｏ．２、２－アミノ－６－クロロ－４－ニトロフェノール、４－（３－ヒドロキシプロピルアミノ）－３－ニトロフェノール、ＨＣイエローＮｏ．１３、６－ニトロ－１，２，３，４－テトラヒドロキノキサリン、ＨＣレッドＮｏ．１４、ＨＣイエローＮｏ．１５、ＨＣイエローＮｏ．１４、Ｎ２－メチル－６－ニトロピリジン－２，５－ジアミン、Ｎ１－アリール－２－ニトロベンゼン－１，４－ジアミン、ＨＣレッドＮｏ．８、ＨＣグリーンＮｏ．１、ＨＣブルーＮｏ．１４などのニトロ染料、並びにアナトー、アントシアニン、ビートルート、カロテン、カプサンシン、リコペン、クロロフィル、ヘナ、インディゴ、コチニールなどの天然染料。

10

【００４９】

20

増粘剤

本発明の毛髪染色組成物には、着色剤組成物の適用を容易にし、この組成物が毛髪から極端に滴り落ちて染色操作を煩雑にすることのないような粘度をもたらしのに十分な量の増粘剤を含有させてもよい。通常、このような量は、組成物の総重量の少なくとも０．０５％、好ましくは少なくとも０．５％、より好ましくは少なくとも１％である。いくつかの成分を混合することで組成物が得られる場合、増粘剤は、任意の成分中に存在させることができる。

【００５０】

本明細書での使用に好ましい増粘剤としては、限定するものではないが、キサンタン、グアー、ヒドロキシプロピルグアー、スクレログルカン、メチルセルロース、エチルセルロース（ＡＱＵＡＣＯＴＥ（商標）として入手可能）、ヒドロキシエチルセルロース（ＮＡＴＲＯＳＯＬ（商標））、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、微結晶セルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース（ＫＬＵＣＥＬ（商標）として入手可能）、ヒドロキシエチルエチルセルロース、セチルヒドロキシエチルセルロース（ＮＡＴＲＯＳＯＬ（商標）Plus 330として入手可能）、Ｎ－ビニルピロリドン（ＰＯＶＩＤＯＮＥ（商標）として入手可能）、アクリレート／セテス－２０イタコン酸コポリマー（ＳＴＲＵＣＴＵＲＥ（商標）3001として入手可能）、ヒドロキシプロピルデンブリン酸（ＳＴＲＵＣＴＵＲＥ（商標）ＺＥＡとして入手可能）、ポリエトキシ化ウレタン又はポリカルバミルポリグリコールエステル（例えば、ＰＥＧ－１５０／デシル／ＳＭＤＩコポリマー（ＡＣＵＬＹＮ（商標）44として入手可能）、ＰＥＧ－１５０／ステアリール／ＳＭＤＩコポリマー（ＡＣＵＬＹＮ（商標）46として入手可能）、アクリレート／Beheneth－25メタクリレートコポリマー（ＡＣＵＬＹＮ（商標）28として入手可能）、アクリレート／ビニルネオデカノエートクロスポリマー（ＡＣＵＬＹＮ（商標）38として入手可能）、アクリレート／Steareth－20メタクリレートクロスポリマー（ＡＣＵＬＹＮ（商標）88として入手可能）、ＰＥＧ－１５０ Distearate（ＡＣＵＬＹＮ（商標）60として入手可能）、トリヒドロキシステアリン（ＴＨＩＸＣＩＮ（商標）として入手可能）、アクリレートコポリマー（例えば、ＡＣＵＬＹＮ（商標）33として入手可能）、又は疎水性改質したアクリレートコポリマー（例えば、少なくとも１本の脂肪鎖を含むポリエーテルウレタンから選択される、少なくとも１本の脂肪鎖と少なくとも１つの親

30

40

50

水性単位とを含む、非イオン性両性ポリマーのアクリレート／Steareth-20メタクリレートコポリマー（ACULYN（商標）22として入手可能）。

【0051】

同様に、ラメラゲルネットワーク系増粘剤も本明細書での使用に好ましく、この場合、増粘剤は、HLBが6以下であり、かつ融点が少なくとも30℃である、好ましくは炭素原子を14～30個含む脂肪族アルコール又は炭素原子を16～30個と2個以下のエチレンオキシド単位を含むオキシエチレン化脂肪族アルコールから選択される、界面活性剤又は両性界面活性剤と、更に少なくとも1つのイオン性又は非イオン性界面活性剤、好ましくは

ーアニオン性界面活性剤であって、C8～C30アルキルサルフェート、好ましくはC12～C18アルキルサルフェート、から選択されるアニオン性界面活性剤、

ー式 R_nX_mYM のアニオン性界面活性剤（式中、Rは独立して、炭素原子を8～30個有するアルキル、アルケニル、又はアルキルアリール基から選択され、Xは独立して、少なくとも1つの炭素原子及び少なくとも1つの酸素又は窒素原子を含む極性基から選択され、Yはカルボキシラート、サルフェート、スルホネート又はホスフェートから選択されるアニオン性基であり、n及びmは独立して1又は2であり、かつMは水素又はカチオン形成塩及びこれらの混合物であり、最も好ましくはエチレンオキシド単位を1～20、好ましくは2～10有するC8～C30アルキルエーテルホスフェートから選択される（例えば、CRODAFOS（商標）CESとして入手可能））、

ー非イオン性界面活性剤であって、1つ以上のポリエチレンオキシド鎖を含み、好ましくは各ポリエチレンオキシド鎖がエチレンオキシド単位を平均して少なくとも50個有し、最も好ましくはエチレンオキシド単位を100～200有する非イオン性界面活性剤（例えば、VOLPO（商標）S200として入手可能）、

ーカチオン性界面活性剤であって、脂肪鎖を少なくとも1つ有し、好ましくは炭素原子を少なくとも16個、最も好ましくは少なくとも20個含む、第四級アンモニウム塩又はアミドアミンから選択される、カチオン性界面活性剤、

ー及びこれらの界面活性剤の混合物から選択される、少なくとも1つのイオン性又は非イオン性界面活性剤と、を含む。

【0052】

このようなラメラゲルネットワーク系の例は、欧州特許第1,832,273号及び同第2,103,299号に開示される。

【0053】

この組成物は、好ましくはセテアリアルアルコール及びリン酸ジセチル及びセテスー10ホスフェートの混合物を含む（例えば、CRODAFOS（商標）CESとして入手可能）。

【0054】

キレート剤

本発明の組成物は、配合成分と相互作用し得る金属量を、特に酸化剤、より特に過酸化物及び過炭酸塩の量を減少させるのに十分な量のキレート剤を含有させることもできる。通常、このようなキレート剤量は、組成物の総重量の少なくとも0.15%、好ましくは少なくとも0.25%である。本明細書での使用に好適なキレート剤としては、限定するものではないが、ジエチレントリアミン-N, N', N''-ポリ酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸（DTPA）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（DTPMP）、ジアミン-N, N'-ジポリ酸、モノアミンモノアミド-N, N'-ジポリ酸、及びN, N'-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N, N'-二酢酸キレート剤（好ましくはEDDS（エチレンジアミンニコハク酸））、カルボン酸（好ましくはアミノカルボン酸）、ホスホン酸（好ましくはアミノホスホン酸）及びポリリン酸（特に、直鎖ポリリン酸）、これらの塩及び誘導体が挙げられる。組成物が、色調成分及び顕色剤成分を混合することで得られるものである場合、キレート剤は色調成分又は顕色剤成分中の何れかに、又はこれらの両方に組み込むことができる。キレート剤は、通常、

安定性に関する理由から顕色剤成分中に存在する。

【0055】

pH調整剤

本発明の組成物には、上記のアルカリ化剤の他に、pH調整剤及び／又は緩衝剤を、組成物のpHを約3～約13、好ましくは約8～約12、より好ましくは約9～約11の範囲に調整するのに十分効果的な量で含有させることもできる。

【0056】

ラジカルスカベンジャー

本発明に従う組成物にはラジカルスカベンジャーを含有させることもできる。本明細書で使用する時、用語「ラジカルスカベンジャー」は、ラジカルと連続的に迅速に反応して、無反応性、又は反応性の低い種に変換し得る種を指す。ラジカルスカベンジャーは、好ましくはアルカリ化剤と同一種のものではなく、かつ着色／漂白工程中の毛髪に対する損傷を軽減させるのに十分な量で存在するようにも選択される。本発明の組成物は、ラジカルスカベンジャーを、組成物の総重量に対し約0.1%～約10%、好ましくは約1%～約7%で含む。

【0057】

本明細書に用いるのに好適なラジカルスカベンジャーは、アルカノールアミン、アミノ糖、アミノ酸、アミノ酸のエステル及びこれらの混合物の部類から選択してよい。好適な化合物としては、3-置換-ピラゾール-5-オン、3-カルボキシ-1H-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-フェニル-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-p-トリル-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(4-スルフォフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(4-スルフォアミドフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(3-スルフォフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(3-スルフォアミドフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(2-クロロ-5-スルフォフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(2,5-ジクロロ-4-スルフォフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(4-クロロフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-メチル-1-(4-カルボキシフェニル)-ピラゾール-5-オン、3-カルボキシ-1-フェニル-ピラゾール-5-オン、3-カルボキシ-1-(4-スルフォフェニル)-ピラゾール-5-オン、1,3-ジフェニル-ピラゾール-5-オン、メチルピラゾール-5-オン-3-カルボキシラート、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-2-ブタノール、1-アミノ-2-ペンタノール、1-アミノ-3-ペンタノール、1-アミノ-4-ペンタノール、3-アミノ-2-メチルプロパン1-オール、1-アミノ-2-メチルプロパン2-オール、3-アミノプロパン-1,2-ジオール、グルコサミン、N-アセチルグルコサミン、グリシン、アルギニン、リジン、プロリン、グルタミン、ヒスチジン、サルコシン、セリン、グルタミン酸、トリプトファン、又はこれらの混合物、又はこれらの、カリウム塩、ナトリウム塩、又はアンモニウム塩などの塩、又はこれらの混合物が挙げられる。一部の実施形態では、本発明の組成物は、グリシン、サルコシン、リジン、セリン、2-メトキシエチルアミン、グルコサミン、グルタミン酸、モルホリン、ピペリジン、エチルアミン、3-アミノ-1-プロパノール、又はこれらの混合物、を含み得る。

【0058】

毛髪染色方法

染色組成物に使用する目的で、通常、使用する直前に色調成分及び顕色剤成分を混合した後、毛髪の量に応じて十分な量の、一般的には約60～約250グラムの混合物を毛髪に塗布する。このような準備後すぐに、染色する毛髪に、このように調製した組成物を塗布し、毛髪を効果的に染色するのに十分な時間にわたって、毛髪と接触させたまま時間をおく。典型的には、毛髪染色組成物は、15℃～50℃の範囲の温度にて、約2～約60、好ましくは約15～約45、より好ましくは約30分にわたって毛髪に対して作用させる。その後、この毛髪は、水ですすいで組成物を洗い流した後、乾燥させる。必要に応じ

10

20

30

40

50

て、毛髪はシャンプーを用い洗浄した後、例えば、水、又はクエン酸又は酒石酸溶液などの弱酸性溶液ですすいだ後、乾燥させる。所望により、別個のコンディショニング製品を供給してもよい。

【0059】

したがって、組成物による毛髪染色法は、次の工程を含み得る：

(i) 請求項1に記載の一般式(I)の(a)1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び請求項1に記載の一般式(II)の(b)ベンゾ[1, 3]ジオキサソール-5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物を含む色調成分を提供する工程；

10

(ii) (c)酸化剤を含む顕色剤成分を提供する工程；

(iii) 色調成分及び顕色剤成分を混合して、本発明の組成物に従うケラチン繊維の酸化的染色のための組成物を得る工程；

(iv) ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物を毛髪に塗布する工程。

【0060】

方法は更に、一定時間、典型的には2分～60分間時間をおいた後、毛髪から組成物をすすぎ洗いする工程を含む。

【0061】

組成物は、アプリケーション・ボトル又はブラシにより毛髪に塗布することができる。組成物は、一般的なハイライト・アプリケーション・ホイール、キャップ、及び専用のアプリケーションを使用して、頭髮全体、又は一部の毛髪の房（ハイライト用途）に対し使用できるが、ブラシ及び／又は櫛を用いるバレイヤージュなどのフリーハンドでの手法も使用できる。組成物は、手動式スプレー、簡易容器又はエアゾール缶を用いムースとして塗布することもできる。

20

【0062】

組成物は、固体発泡体として分注し、水を添加することで酸化剤を生成し、毛髪の着色に好適な粘性のビヒクルを形成させることもできる。

【0063】

本発明の染料の組み合わせは、3成分系に使用することもできる。例えば、ロレアルに譲渡された米国特許第2010/0223739(A2)号を参照されたい。ケラチン繊維を明るくする又は染色するためのこのようなプロセス及びキットには、毛髪繊維に対し、(A)脂肪性の物質を少なくとも1種及び界面活性剤を少なくとも1種含む水性化粧用組成物；(B)アルカリ剤を少なくとも1種及び本発明の酸化染料を含み、場合により直接染料及びその他の酸化染料が存在する化粧用組成物、(C)酸化剤を少なくとも1種含む化粧用組成物を塗布する工程が含まれてよく、組成物(A)中の少なくとも1種の脂肪性の物質は、組成物(A)の総重量の20%以上を占める。

30

【0064】

キットの作成法

組成物、及びその色調成分及び顕色剤成分は、当該技術分野において、酸化染料製品の製造に関し既知の従来法により調製し、好適な容器に各組成物を入れて混合し、続いて適切な個別容器内にパッケージングすることができる。例えば、成分は、プラスチック製又はアルミニウム製ボトルにパッケージングすることもできる。

40

【0065】

特に、本発明は、消費者又は理美容師により混合され、本発明の毛髪組成物として調製される異なる成分を含むキットとして提供することもできる。このようなキットは、

(i) 上記一般式(I)の(a)1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び上記一般式(II)の(b)ベンゾ[1, 3]ジオキサソール-5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物を含む色調成分、及び

ii) 酸化剤を含む顕色剤成分、を含む。

50

【0066】

キットは、色調成分、顕色剤成分、及び所望によりコンディショナー用の別個の容器、色調回復剤又はその他の毛髪処理製品、取扱説明書、手袋が含まれる単一のパッケージとして表すこともできる。取扱説明書には、上記の方法に係る工程と、所望により、方法に係る望ましい工程についての視覚的な指示又は図柄が記載される。通常、キットは、使い切り用毛髪染色組成物の調製用の各成分を、十分量で備える小売製品として販売される。

【0067】

組成物は、例えば、ポンプ式又はしぼり出し式フォーマー、エアゾールムースなどの、手動式非エアゾール分注器を用い発泡体として分注させることもできる。例えば、欧州特許第613,728(B1)、国際公開第97/013585(A1)号、欧州特許第1,716,933(A1)号、米国特許第3,709,437号、米国特許第3,937,364号、米国特許第4,022,351号、米国特許第4,147,306号、米国特許第4,184,615号、米国特許第4,615,467号、及び仏国特許第2,604,622号を参照されたい。本明細書で有用なしぼり出し式フォーマーの1つの具体例は、米国特許第6,604,693号(Taplastに譲渡)で議論されるものなどのように、並びにより具体的にはこの特許の第2段落、65列～第4段落67行までで議論されるものなどのように、直立位置又は反転位置から分注することのできるフォーマーである。

【0068】

組成物は、固体発泡体として分注し、水を添加することで酸化剤を生成し、毛髪の色に好適な粘性のビヒクルを形成させることもできる。

【実施例】

【0069】

以下は、本発明の組成物の非限定的な実施例である。これらの実施例は単に説明のために示すものであり、本発明を限定するものと解釈すべきでなく、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、多くの改変が可能であり、当業者にはこれらのことが理解されよう。別途記載のない限り、全ての濃度は重量パーセントとして掲載される。

【0070】

試験した組成物は、以下の配合に従う色調成分と顕色剤成分を1:1比で混合して配合した。顕色剤成分は、市販のWellloxon顕色剤(過酸濃度6%(20体積))である。全ての試験において、白色の毛髪を使用した(1.5g/ヘアピース)。各ヘアピースには3g色調成分+3g顕色剤成分を塗布し、30℃で30分おいた。ヘアピースを30秒間シャンプー洗浄し、2分すすいだ。

【0071】

10

20

30

【表 1】

表 1：色調成分配合例

成分	重量%
ラノリンアルコール	2.0
グリセリルステアレート	5.5
グリコールジステアレート	2.0
セテアリルアルコール及びSLS	17.5
ココイルイシチオン酸ナトリウム	0.46
ラウレス硫酸ナトリウム	4.0
アスコルビン酸	0.3
硫酸ナトリウム	0.001
亜硫酸ナトリウム	0.4
EDTAジナトリウム	0.1
アルキルピラゾール塩	X
ベンゾ[1,3]ジオキソール-5-イルアミン	Y
28.3%アンモニア水溶液	6.43
芳香剤	0.25
逆浸透精製水	総重量の100%までの適量

10

【0072】

X及びYは、各化合物が配合0.050M濃度で含まれるよう算出した。但し、タオルに対する色泣き試験では、モル濃度は0.070Mに上昇させた。

20

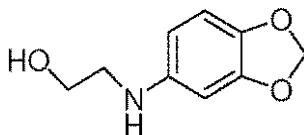
【0073】

色調強度

上記の色調成分を、アルキル鎖長の異なるアルキルジアミノピラゾール、及び一般式（II.1）のベンゾ[1,3]ジオキソール-5-イルアミンと配合した。

【0074】

【化7】



(II.1)

30

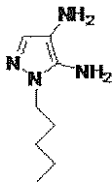
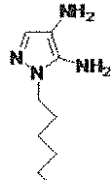
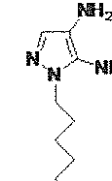
【0075】

顕色剤成分と混合後、得られた混合物を白色毛髪に塗布し、すすぎ洗いした。得られた色みを色度計により測定し、 L^* 値をもとに特性評価した。 L^* 値が100である場合は白色、 L^* 値が0である場合は黒色とみなし、したがって、 L^* 値が高くなる程色強度は低くなる。異なる一次染料について測定した L^* 値を下表2に要約する。

【0076】

【表 2】

表 2 : L*値の比較

	L*
C5 	23. 27
C6 	24. 99
C8 	33. 68

10

20

【0077】

表 2 には、C 8 アルキルジアミノピラゾールとベンゾ [1 , 3] ジオキソールー 5 - イルアミンを組み合わせる染色したヘアピースの L* 値が、色味がより弱くなるその他のアルキルジアミノピラゾールとベンゾ [1 , 3] ジオキソールー 5 - イルアミンとを組み合わせる染色と比較して優位に高かったことを示す。C 8 アルキルジアミノピラゾールと、選択されたカップラーとは明らかに所望の色強度を与えなかったことから、この組み合わせに対しては更なる解析を行わず、すなわち本発明品との比較を行わなかった。

30

【0078】

タオルに対する色泣き

洗浄堅牢度における差異を視認し、染色済みの湿ったヘアピースから、白色布、例えば白色洗い布に対し、どれだけの色強度の色泣きが生じるかを評価することができる。一般的な ΔE^* 測定を用い、C 5 アルキルジアミノピラゾール及び C 6 アルキルジアミノピラゾールと一般式 (I I . 1) の化合物とによるヘアピースの洗浄により生じるタオル色泣き度を測定した。試験法を以降に要約する：

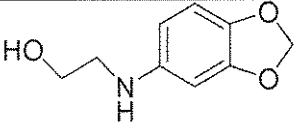
染色したヘアピースを上記方法により洗浄後、白色布 (5 0 % 綿、5 0 % ポリエステル) 上に配置する。平均色読み取り値は $L^* = 95.8$ 、 $a^* = -1.40$ 及び $b^* = 0.89$ であった。布を折り重ねてヘアピースの半分を挟む。この折りたたんだ布に、2.27 kg 重量の力を 5 分間かける。ヘアピースを取り除き、C 5 アルキルジアミノピラゾールと C 6 アルキルジアミノピラゾール化合物を、染色の程度及び強度について目視検査する。知覚可能な染色が布地に存在した場合、 ΔE 測定を用い、布地に対する C 5 及び C 6 の色泣きを算出した。(以降 ΔE^* 値を参照されたい) ΔE^* 値が高くなるほど、布地に対しより色泣きが生じていることが示される。

40

【0079】

【表 3】

表 3 : C 5 及び C 6 アルキルジアミノピラゾールにより染色を施した、湿潤ヘアピースからの色泣きに起因する、布地の色強度 (ΔE^*) の総合的な変化。

+	C5	C6
 (II.1)	$\Delta E=16.63$	$\Delta E=6.76$

10

【0080】

洗浄を1サイクル行い処理した後、C 6 アルキルジアミノピラゾールによる染色では、C 5 アルキルジアミノピラゾールによる染料と比較して染色強度が40%低かったことが判明した。

【0081】

その他の実施例

以降表 4 に示す通り、追加の一次中間体として 2, 5-トールエンジアミンサルフェート (DTS) を含む色調成分について、同一条件下で、上記に示す通りの、色強度及びタオルに対する色泣き試験を実施した。

20

【0082】

【表 4】

表 4 : 色調成分配合例

成分	重量%
ラノリンアルコール	2.0
グリセリルステアレート	5.5
グリコールジステアレート	2.0
セテアリルアルコール及びSLS(9:1)	17.5
ココイルイシチオン酸ナトリウム	0.46
ラウレス硫酸ナトリウム	4.0
アスコルビン酸	0.3
硫酸ナトリウム	0.001
亜硫酸ナトリウム	0.4
EDTAジナトリウム	0.1
C5ピラゾール塩 又は C6ピラゾール塩 又は C8ピラゾール塩	0.869 又は 0.925 又は 1.042
ベンゾ[1,3]ジオキソール-5-イルアミン	1.088
2,5-トールエンジアミンサルフェート	0.22
28.3%アンモニア水溶液	6.43
芳香剤	0.25
逆浸透精製水	総重量の100%までの適量

30

40

【0083】

同じモル濃度 (約 0.050 M) になるよう、ピラゾールの量を調整した。

【0084】

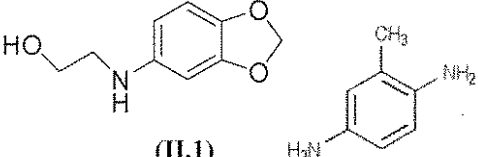
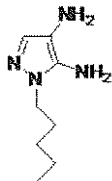
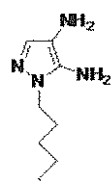
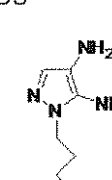
色強度試験の結果は表 5 に示す通りのものであり、タオルに対する色泣き試験の結果は表 6 に示す通りのものである。

【0085】

50

【表 5】

表 5 : DTS についての L* 値の比較

	L* 値
 (II.1)	
C5 	21. 3
C6 	22. 69
C8 	28. 17

10

20

【0086】

30

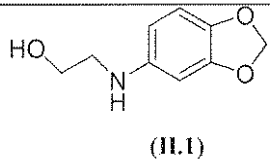
表 5 は、C 8 アルキルジアミノピラゾールと 2, 5-トルエンジアミン及びベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミンとを組み合わせる染色したヘアピースの L* 値は、色味がより弱くなるその他のアルキルジアミノピラゾールと 2, 5-トルエンジアミンとを組み合わせる染色時の L* 値と比較して、優位に高かった。C 8 アルキルジアミノピラゾールと 2, 5-トルエンジアミン及びベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミンは明らかに所望の色強度を与えなかったことから、更なる解析を行わず、すなわち、本発明との比較を行わなかった。

【0087】

【表 6】

表 6 : 布地の色強度における総合的な変化 (ΔE)

40

	C5	C6
 (II.1)	$\Delta E=15.62$	$\Delta E=5.50$

50

【 0 0 8 8 】

最後に

本明細書に開示した寸法及び値は、記載された正確な数値に厳密に限定されるものと理解されるべきではない。むしろ、特に断らない限り、そのような寸法のそれぞれは、記載された値及びその値の周辺の機能的に同等の範囲の両方を意味するものとする。例えば「40 mm」として開示される寸法は、「約40 mm」を意味するものとする。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平成29年7月4日 (2017.7.4)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

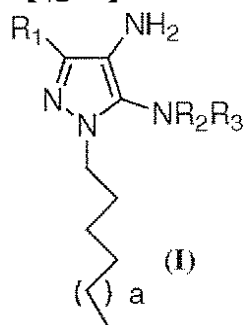
【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物であって、

－ (A) 一般式 (I) の 1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物；

【 化 1 】



(式中、a は 1 又は 2 に等しく、

R₁ は、

(a) (i) 置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族置換基、

(ii) 置換又は非置換、一価又は多価不飽和芳香族又はヘテロ芳香族置換基、からなる群から選択される C 結合型置換基であり、

前記 C 結合型置換基が、炭素原子を 1～6 個と、O、F、N、P 及び S i からなる群から選択されるヘテロ原子を 0～5 個含むもの、

(b) SA¹、SO₂A¹、SO₃A¹、SSA¹、SOA¹、SO₂NA¹A²、SNA¹A²、及び SONA¹A² からなる群から選択される S 結合型置換基、

(c) OA¹、ONA¹A² からなる群から選択される O 結合型置換基、

(d) NA¹A²；(NA¹A²A³)⁺、NA¹SA²、NO₂；NA¹A² からなる群から選択される N 結合型置換基、

(e) F、Cl、Br、及び I からなる群から選択されるハロゲン、並びに

(f) 水素、

からなる群から選択され、

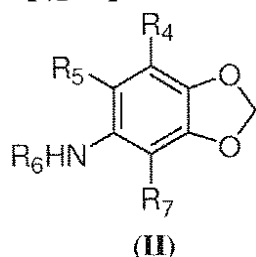
A¹、A²、及び A³ は、互いに独立して水素であるか、置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族又は芳香族又はヘテロ芳香族置換基からなる群から選択され、あるいは A¹ 及び A² は、これらが結合している窒素原子とともに環を形成し、前記置換基又は環は、炭素原子を 1～6 個含み、かつ O、S、N、P、及び S i からなる群から選択されるヘテロ原子を 0～5 個含み、

R₂ 及び R₃ は、互いに独立して水素原子、C₁～C₆ アルキル置換基、トリフルオロ

メチル置換基、C 1～C 6 アミノアルキル置換基、C 1～C 6 ヒドロキシアルキル置換基、C 1～C 6 アルコキシアルキル置換基からなる群から選択される)、

— (B) 一般式 (I I) のベンゾ [1, 3] ジオキソールー 5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物；

【化 2】



(式中、 R_4 、 R_5 、 R_7 は、互いに独立して、：

(a) (i) 置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族置換基、

(i i) 置換又は非置換、一価又は多価不飽和芳香族又はヘテロ芳香族置換基、からなる群から選択される C 結合型置換基であり、

前記 C 結合型置換基が、炭素原子を 1～10 個と、O、F、N、P 及び Si からなる群から選択されるヘテロ原子を 0～5 個含むもの、

(b) SA^1 、 SO_2A^1 、 SO_3A^1 、 SSA^1 、 SOA^1 、 $SO_2NA^1A^2$ 、 SNA^1A^2 、及び $SONA^1A^2$ からなる群から選択される S 結合型置換基、

(c) OA^1 、 ONA^1A^2 からなる群から選択される O 結合型置換基、

(d) NA^1A^2 ； $(NA^1A^2A^3)^+$ 、 NA^1SA^2 、 NO_2 ； NA^1A^2 からなる群から選択される N 結合型置換基、

(e) F、Cl、Br、及び I からなる群から選択されるハロゲン、並びに

(f) 水素、

からなる群から選択され、

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、互いに独立して水素であるか、置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族又は芳香族又はヘテロ芳香族置換基からなる群から選択され、あるいは A^1 及び A^2 は、これらが結合している窒素原子とともに環を形成し、前記置換基又は環は、炭素原子を 1～10 個含み、かつ O、S、N、P、及び Si からなる群から選択されるヘテロ原子を 0～5 個含む、

R_6 は、

(g) (v) 置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族置換基、

(v v) 置換又は非置換、一価又は多価不飽和芳香族又はヘテロ芳香族置換基、からなる群から選択される C 結合型置換基であり、

前記 C 結合型置換基が、炭素原子を 3～10 個と、O、F、N、P 及び Si からなる群から選択されるヘテロ原子を 0～5 個含むもの、

(h) SA^1 、 SO_2A^1 、 SO_3A^1 、 SSA^1 、 SOA^1 、 $SO_2NA^1A^2$ 、 SNA^1A^2 、及び $SONA^1A^2$ からなる群から選択される S 結合型置換基、

(i) OA^1 、 ONA^1A^2 からなる群から選択される O 結合型置換基、

(j) NA^1A^2 ； $(NA^1A^2A^3)^+$ 、 NA^1SA^2 、 NO_2 ； NA^1A^2 からなる群から選択される N 結合型置換基、

(k) F、Cl、Br、及び I からなる群から選択されるハロゲン、並びに

(l) 水素、

から選択され、

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、互いに独立して水素であるか、置換又は非置換、直鎖又は分岐鎖又は環式、飽和又は不飽和、脂肪族又はヘテロ脂肪族又は芳香族又はヘテロ芳香族置換基からなる群から選択され、あるいは A^1 及び A^2 は、これらが結合している窒素原子

とともに環を形成し、前記置換基又は環は、炭素原子を 1 ～ 10 個含み、かつ O、S、N、P、及び Si からなる群から選択されるヘテロ原子を 0 ～ 5 個含む）、

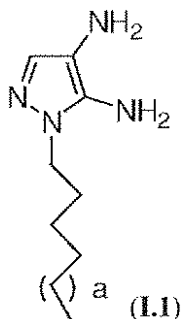
並びに

－ (C) 酸化剤、
を含む、組成物。

【請求項 2】

前記 1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物 (I) が式 (I. 1) を有する化合物である、請求項 1 に記載の組成物。

【化 3】



【請求項 3】

式 (I.1) の前記ベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン誘導体が、ベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-アミン、3-(ベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-イルアミノ) プロパン-1-オール、4-(ベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-イルアミノ) ブタン-1-オール、5-(ベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-イルアミノ) ペンタン-1-オール、6-(ベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-イルアミノ) ヘキサン-1-オール、N-ペンチルベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-アミン、N-エチルベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-アミン、N-プロピルベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-アミン、N-ブチルベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-アミン、N-ペンチルベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-アミン、N-ヘキシルベンゾ [d] [1, 3] ジオキソール-5-アミン、式 (I.1) のアミノール、これらの塩、及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

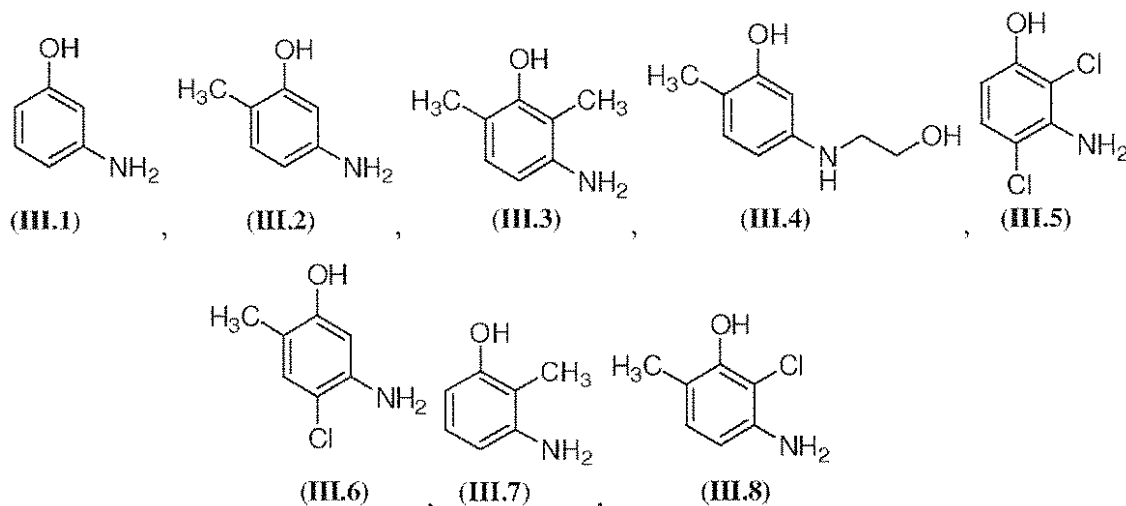
【請求項 4】

トルエン-2, 5-ジアミン、p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、2-メトキシメチル-p-フェニレンジアミン、2-(2, 5-ジアミノ-4-メトキシフェニル) プロパン-1, 3-ジオール、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2-メトキシ-p-フェニレンジアミン、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、これらの塩及びこれらの組み合わせ、から選択される一次中間体を更に含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

次の式 (I.1.1) ～ (I.1.8) を有する化合物：

【化 4】



及びこれらの組み合わせから選択される補助カップラーを更に含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

アルカリ化剤、補助一次中間体、補助カップラー、直接染料、増粘剤、キレート剤、pH調整剤及び／又は緩衝剤、ラジカルスカベンジャー系、及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の追加成分を更に含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

炭素原子を 14～30 個含む脂肪アルコール、又は炭素原子を 16～30 個及び 2 単位以下のエチレンオキシドを含むオキシエチレン化脂肪アルコールを更に含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

—C8～C30 アルキルサルフェートから選択されるアニオン性界面活性剤；

—式 $R_n X_m Y M$ (式中、R は独立して、炭素原子を 8～30 個有するアルキル、アルケニル、又はアルキルアリール基から選択され、X は独立して、少なくとも 1 つの炭素原子及び少なくとも 1 つの酸素又は窒素原子を含む極性基から選択され、Y はカルボキシレート、サルフェート、スルホネート又はホスフェートから選択されるアニオン性基であり、n 及び m は独立して 1 又は 2 であり、かつ M は水素又はカチオンを形成する塩である) 及びこれらの混合物に従ったアニオン性界面活性剤；

—1 つ以上のポリエチレンオキシド鎖を含む非イオン性界面活性剤；

—脂肪鎖を少なくとも 1 つ有する、第四級アンモニウム塩又はアミドアミンから選択されるカチオン性界面活性剤；及び

—これらの混合物；

から選択される少なくとも 1 種のイオン性又は非イオン性界面活性剤を更に含む、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

セテアリアルアルコールと、ジセチルホスフェート及びセテスー 10 (ceteth-10) ホスフェートの混合物を含む、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

ジエチレントリアミン—N, N', N''—ポリ酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) (DTPMP)、ジアミン—N, N'—ジポリ酸、モノアミンモノアミド—N, N'—ジポリ酸、及び N, N'—ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン—N, N'—二酢酸キレート剤、カルボン酸、ホスホン酸及びポリリン酸、これらの塩、及び誘導体からなる群から選択されるキレート剤を更に含む、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 1】

前記酸化剤が、過酸化水素、過ヨウ素酸ナトリウム、過酸化尿素、過酸化メラミン、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過珪酸塩、過硫酸塩、酸化酵素、ペルオキシモノカーボネートイオンの供給源、及びこれらの混合物、からなる群から選択される、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 2】

前記組成物が発泡体として分注される、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

毛髪の染色法であって、

(i) (a) 請求項 1 に記載の一般式 (I) の 1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び (b) 請求項 1 に記載の一般式 (II) のベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物を含む色調成分、を提供する工程、

(i i) (c) 酸化剤を含む顕色剤成分を提供する工程、

(i i i) 前記色調成分及び前記顕色剤成分を混合して、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の前記ケラチン繊維の酸化的染色のための組成物を得る工程、並びに

(i v) 前記ケラチン繊維の酸化的染色のための前記組成物を毛髪に塗布する工程、を含む、染色法。

【請求項 1 4】

毛髪の酸化的染色キットであって、(i) (a) 請求項 1 に記載の一般式 (I) の 1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、これらの生理学的に適合可能な塩又はこれらの混合物、及び (b) 請求項 1 に記載の一般式 (II) のベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物、これらの生理学的に適合可能な塩又はこれらの混合物、を含む色調成分と、i i) 酸化剤を含む顕色剤成分とを含む、キット。

【請求項 1 5】

(a) 請求項 1 に記載の一般式 (I) の 1-ヘキシル／ヘプチル-4, 5-ジアミノピラゾール化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、及び (b) 請求項 1 に記載の一般式 (II) のベンゾ [1, 3] ジオキソール-5-イルアミン化合物、その生理学的に適合可能な水溶性塩、又はこれらの混合物、を含む、色調成分。

フロントページの続き

- (72)発明者 リム ムイル
大韓民国 200-775 カンウォンード チュンチョンーシ ソンジョルーギル 47 ビヨ
ンーギル 1008-802
- (72)発明者 ブライアン パトリック マーフィー
アメリカ合衆国 45140 オハイオ州 ラブランド アーノルド パーマー ドライブ 97
4
- (72)発明者 マーガレット アン ポップ
アメリカ合衆国 45252 オハイオ州 シンシナティ イースト マイアミ リバー ロード
11810 ピーアンドジー エムブイアイシー内
- (72)発明者 リチャード マシュー チャールズ サットン
アメリカ合衆国 45249 オハイオ州 シンシナティ ポールメドウズ ドライブ 1214
1
- (72)発明者 グイル チャン
アメリカ合衆国 45036 オハイオ州 レバノン アヴェロン トレイル3657
- Fターム(参考) 4C083 AB082 AB352 AB411 AC071 AC072 AC181 AC392 AC422 AC531 AC532
AC551 AC552 AC642 AC782 AC811 AC841 AC842 AC851 AC852 AC901
AD512 AD642 BB43 BB44 BB45 CC36 DD08 DD23 DD27 EE06
EE26

【外国語明細書】

Oxidative Dyeing Compositions Comprising an 1-Hexyl/Heptyl-4,5-diaminopyrazole and a
Benzo[1,3]dioxol-5-ylamine and Derivatives Thereof

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a composition for the oxidative dyeing of keratin fibers, in particular human keratin fibers, comprising (A) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound as defined in formula (I) hereafter, its physiologically compatible water-soluble salt or mixtures thereof, and (B) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II) as defined hereafter, its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof, and (C) an oxidizing agent.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The oxidative dyeing of hair is one of the most extensively used methods to color hair. In this process, oxidative hair coloring precursors are used in combination with an oxidizing agent, commonly a peroxy oxidizing agent. The precursors are generally small molecules capable of diffusing into hair, generally comprising primary intermediates and couplers. A wide variety of primary intermediates and couplers have been employed in such oxidative hair coloring compositions. Selections of specific combinations of couplers and primary intermediates allow reaching the desired nuance of hair color.

Besides providing the desired color, the dye precursors used for oxidative hair dyeing have to also meet some additional requirements. Indeed, the combination of couplers and primary intermediates used should deliver the desired intensity together with good wash and bleeding fastness and be acceptable from a toxicological and dermatological point of view.

Pyrazole compounds have been disclosed as oxidative dye precursors. A colorant for keratin fibers, which is not mixed with an oxidant before use and free from manganese salts and consists of a combination suitable for coloring keratin fibers in the presence of atmospheric oxygen in a suitable cosmetic medium is known. The combination comprises: (a) 4,5-diaminopyrazole compound(s); and (b) compound(s) selected from 5-amino-2-methylphenol(s) and/or *m*-phenylenediamine compound(s) or their physiologically-compatible salts. See for example EP 1,166,748A2.

Oxidation colorant compositions containing a combination of at least one diaminopyrazole derivative; and at least one heterocyclic coupler (A) selected from indole

derivatives, benzimidazole derivatives, benzomorpholine derivatives, pyridine derivatives, indoline derivatives, quinoline derivatives, sesamol derivatives and their acid-addition salts are known.

Furthermore, these disclosures do not disclose an example with a selection of a C6/C7 straight chain alkyl substituent on the N-1 position of a 4,5-diaminopyrazole. See for example EP 0728464.

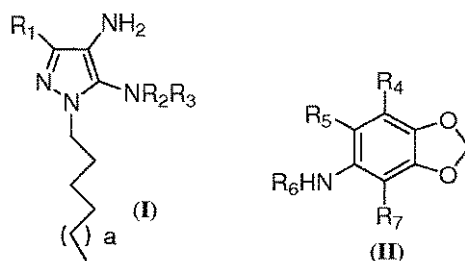
The compositions, known in the prior art, comprising pyrazole compounds are usually not satisfactory, especially in terms of intensity, wash fastness and bleeding.

Thus, there is a need to develop new compositions for the oxidative dyeing of hair providing satisfactory color intensity along with good wash fastness and bleeding properties.

The invention provides novel dye compositions that overcome known drawbacks of pyrazole compounds. In particular, the invention provides good hair color intensity together with good wash and bleeding fastness. Indeed, it has surprisingly been found that the modification of the pyrazole ring system on the N-1 position by a C6/C7 straight alkyl chain combined with benzo[1,3]dioxol-5-ylamine couplers provides excellent properties of resistance to the various treatments which keratinous fibers may undergo.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a composition for the oxidative dyeing of keratin fibers, in particular human keratin fibers, comprising (A) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I), its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof; and (B) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II), its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof; and (C) an oxidizing agent.



wherein R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 and R_7 are as defined in the claims and $a = 1$ or 2 .

The present invention also relates to a method of dyeing hair comprising the steps of applying this composition to hair, and to a kit comprising: (i) a tint component comprising at least (a) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I), its

physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof; and, (b) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II), its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof, and (ii) a developer component comprising (c) an oxidizing agent.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Definitions

As used herein, the term "composition for the oxidative dyeing of keratin fibers" means a ready-to-use composition in a suitable carrier medium for dyeing keratin fibers, in particular human hair, comprising oxidative dye precursors (primary intermediates and couplers) and an oxidizing agent. These compositions can typically be the result of a mixture of two compositions namely a tint component comprising the dye precursors and usually an alkalizing agent such as ammonia and/or monoethanolamine and a developer component comprising the oxidizing agent.

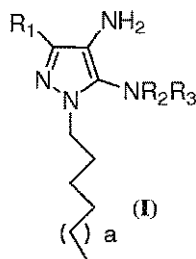
As used herein, the term "keratin" refers to a scleroprotein found in epidermal tissues and modified into hard structures such as horns, hair, and nails. As used herein, the term "hair" refers to keratinous fibers on a living, e.g. a person, or non-living body, e.g. in a wig, hairpiece, or other aggregation of non-living keratinous fibers. Mammalian, preferably human, hair is preferred. Notably, hair, wool, fur, and other keratinous fibers are suitable substrates for coloring by the compounds and compositions described herein.

As used herein, the term "dye precursors" refers to compounds that may be used in the composition to act as primary intermediates, couplers, or both, in order to provide color to keratinous fibers.

It is to be understood that when this development refers to a particular structure, all of the reasonable additional tautomeric structures are included. In the art, tautomeric structures are frequently represented by one single structure and the invention follows this general practice.

Pyrazole compound

The 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the invention is of the general formula (I), its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof:



wherein a is equal to one or two;

wherein R_1 is selected from the group consisting of:

(a) C-linked substituents selected from the group consisting of:

(i) substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated, aliphatic or heteroaliphatic substituents, in particular alkyl or hydroxy substituted alkyl,

(ii) substituted or unsubstituted, mono- or poly- unsaturated aromatic or heteroaromatic substituents, in particular aryl or heteroaryl,

wherein said C-linked substituents comprise from 1 to 6 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, F, N, P and Si;

(b) S-linked substituents selected from the group consisting of SA^1 , SO_2A^1 , SO_3A^1 , SSA^1 , SOA^1 , $SO_2NA^1A^2$, SNA^1A^2 , and $SONA^1A^2$;

(c) O-linked substituents selected from the group consisting of OA^1 , ONA^1A^2 ;

(d) N-linked substituents selected from the group consisting of NA^1A^2 ; $(NA^1A^2A^3)^+$, NA^1SA^2 , NO_2 ; NA^1A^2 ;

(e) halogens selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I; and

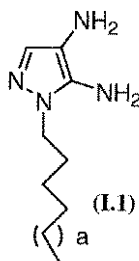
(f) hydrogen;

wherein A^1 , A^2 , and A^3 are independently selected from the group consisting of hydrogen; substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated, aliphatic or heteroaliphatic or aromatic or heteroaromatic substituents, preferably substituted or unsubstituted alkyl, or A^1 and A^2 together with nitrogen atoms to which they are bound form a ring; wherein said substituents or ring comprise from 1 to 6 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N, P, and Si;

R_2 and R_3 are selected independently of each other from the group consisting of a hydrogen atom; a C1-C6 alkyl substituent; a trifluoromethyl substituent; a C1-C6 aminoalkyl substituent; a C1-C6 hydroxyalkyl substituent; C1-C6 an alkoxyalkyl substituent.

Suitable salts of formula (I) are for example chlorides, bromides, sulfates, malates, tartrates, lactates and acetates. Of particular interest is the hemisulfate salt, which can provide a better stability during storage than other salts such as chloride or sulfate.

In a preferred embodiment the 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound (I) is a compound with formula (I.1):

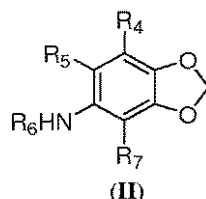


wherein a is equal to one or two.

The 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compounds of formula (I) are combined with a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of formula (II) in order to provide a resulting hair color with excellent washfastness, bleeding fastness, and intensity.

Benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound

The benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the invention is according to the general formula (II), its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof;



wherein R₄, R₅, R₆, R₇ are substituents selected independently of each other from the group consisting of:

(a) C-linked substituents selected from the group consisting of:

(i) substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated, aliphatic or heteroaliphatic substituents, in particular alkyl or hydroxy substituted alkyl

(ii) substituted or unsubstituted, mono- or poly- unsaturated aromatic or heteroaromatic substituents, in particular aryl or heteroaryl,

wherein said C-linked substituents comprise from 1 to 10 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, F, N, P and Si;

(b) S-linked substituents selected from the group consisting of SA¹, SO₂A¹, SO₃A¹, SSA¹, SOA¹, SO₂NA¹A², SNA¹A², and SONA¹A²;

(c) O-linked substituents selected from the group consisting of OA¹, ONA¹A²;

(d) N-linked substituents selected from the group consisting of NA^1A^2 ; $(\text{NA}^1\text{A}^2\text{A}^3)^+$, NA^1SA^2 , NO_2 ; NA^1A^2 ;

(e) halogens selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I; and

(f) hydrogen;

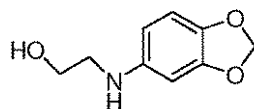
wherein A^1 , A^2 , and A^3 are independently selected from the group consisting of: hydrogen; substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated, aliphatic or heteroaliphatic or aromatic or heteroaromatic substituents, preferably substituted or unsubstituted alkyl, or A^1 and A^2 together with nitrogen atoms to which they are bound form a ring; wherein said substituents or ring comprise from 1 to 10 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N, P, and Si;

Suitable salts of formula (II) are for example chlorides, bromides, sulfates, malates, tartrates, lactates and acetates.

In preferred embodiments, R_6 are selected from hydrogen, C1-C6 alkyl, C2-C6 hydroxyalkyl and mixtures thereof. Preferably R_4 , R_5 and R_7 are selected from hydrogen, CH_3 and mixtures thereof.

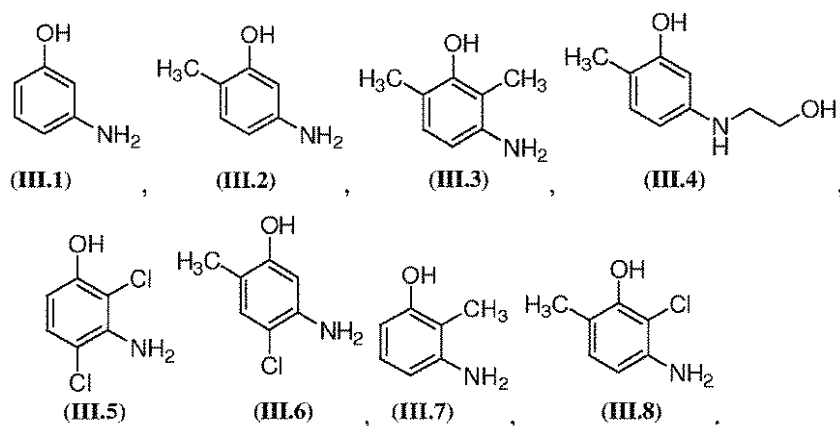
Preferred benzo[1,3]dioxol-5-ylamine derivatives of formula (II) are benzo[d][1,3]dioxol-5-amine, 2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)ethanol, 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)propan-1-ol, 4-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)butan-1-ol, 5-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)pentan-1-ol, 6-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)hexan-1-ol, N-pentylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-ethylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-propylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-butylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-pentylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine and N-hexylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine.

In a more preferred embodiment the benzo[1,3]dioxol-5-ylamine derivative (II) is a compound with formula (II.1), also referred to as aminol:



(II.1)

The hair dyeing composition of the present invention may further comprise an auxiliary coupler. In a preferred embodiment the auxiliary coupler is any of the compounds with formula (III.1) to (III.8) below and combinations thereof:



It has surprisingly been found that the modification of the pyrazole ring system in N-1-position by a C-6/C-7 straight alkyl chain provides a dye precursor which couples with a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound to give excellent properties of resistance to the various treatments which keratinous fibers may undergo, in particular washfastness and resistance to bleeding.

Oxidizing Agent

The compositions of the invention comprise an oxidizing agent. Typical suitable oxidizing agents for the oxidative dyeing of keratin fibers may be selected from hydrogen peroxide, sodium periodate, urea peroxide, melamine peroxide, perborates, percarbonates, perphosphates, persulfates, persulfates, oxidizing enzymes such as uricases, oxidases, and peroxidases, and mixtures thereof. Hydrogen peroxide, perborates, or percarbonates may be preferred.

Another potential oxidizing agent for use herein is a source of peroxymonocarbonate ions. Preferably, such a source is formed in situ from a source of hydrogen peroxide and a hydrogen carbonate ion source. Such an oxidizing agent has been found to be particularly effective at a pH of up to and including 9.5, preferably from about 7.5 to about 9.5 more preferably about pH 9. Moreover, this system is also particularly effective in combination with a source of ammonia or ammonium ions.

Accordingly, any source of these peroxymonocarbonate ions may be utilized. Suitable sources for use herein include sodium, potassium, guanidine, arginine, lithium, calcium, magnesium, barium or ammonium salts of carbonate, carbamate and hydrocarbonate ions and mixtures thereof. In particular, sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium carbonate, potassium hydrogen carbonate, guanidine carbonate, guanidine hydrogen carbonate,

lithium carbonate, calcium carbonate, magnesium carbonate, barium carbonate, ammonium carbonate, ammonium hydrogen carbonate and mixtures thereof may be preferred. Percarbonate salts may also be utilized to provide both the source of carbonate ions and as an oxidizing agent. Preferred sources of carbonate ions, carbamate and hydrocarbonate ions are sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, ammonium carbonate, ammonium carbamate, and mixtures thereof.

The hair dyeing composition may usually comprise from about 1% to about 15% by total weight of the composition, typically from about 1.5% to about 10% by weight, and more typically from about 2% to about 8% by weight of the oxidizing agent relative to the total weight of the composition.

The oxidizing agent may be provided in a developer component which is mixed to a tint component to obtain the composition of the invention. The developer component may be based on any desired formulation chassis, including any commercial product, for example an oil-in-water emulsion. Typical developer components comprise about 6% or about 9% of H₂O₂ by total weight of the composition. A commercial example is the Welloxon® Emulsion with respectively about 6% and about 9% H₂O₂, marketed by Wella and comprising as INCI ingredients: Water, Hydrogen Peroxide, Cetearyl Alcohol, Cetareth-25, Salicylic Acid, Phosphoric Acid, Disodium Phosphate, Etidronic Acid.

The hair dyeing composition of the invention may be formed as thick liquid, cream, gel, emulsion, foam, aerosol mousse or as a solid form to which water is added to generate the oxidant and form a thickened vehicle suitable for hair coloring. They may comprise in addition to the ingredients indicated above further ingredients in order to further enhance the properties of the composition, including but not limited to: solvents; oxidative dyes, direct dyes; oxidizing agents; radical scavengers; thickeners and or rheology modifiers; chelants; pH modifiers and buffering agents; carbonate ion sources; peroxy monocarbonate ion sources; anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic surfactants, or mixtures thereof; anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic polymers, or mixtures thereof; fragrances; enzymes; dispersing agents; peroxide stabilizing agents; antioxidants; natural ingredients, e.g. proteins and protein compounds, and plant extracts; conditioning agents including silicones and cationic polymers, ceramides, preserving agents; and opacifiers and pearling agents (such as titanium dioxide and mica). Some adjuvants referred to above, but not specifically described below, which are suitable are listed in the International Cosmetics Ingredient Dictionary and Handbook, (8th ed.; The

Cosmetics, Toiletry, and Fragrance Association). Particularly, vol. 2, sections 3 (Chemical Classes) and 4 (Functions) are useful in identifying specific adjuvants to achieve a particular purpose or multipurpose. A few of these ingredients are discussed hereinbelow, whose disclosure is of course non-exhaustive.

Alkalizing agent

The composition for the oxidative dyeing of keratin fibers may further comprise, generally in the tint component, an alkalizing agent as known in the art. Any alkalizing agent known in the art may be used such as ammonia, alkanolamines for example monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monopropanolamine, dipropanolamine, tripropanolamine, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, 2-amino-2-methyl-1-propanol, and 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, guanidium salts, alkali metal and ammonium hydroxides such as sodium hydroxide, alkali metal and ammonium carbonates, and mixtures thereof. Typical alkalizing agents are ammonia and/or monoethanolamine.

Typically, the compositions for the oxidative dyeing of keratin fibers comprise from about 0.1% to about 10%, preferably from about 0.5% to about 6%, more preferably from about 1% to about 4% by weight of the alkalizing agent relative to the total weight of the composition.

Primary intermediates

In addition to the pyrazole compounds of the invention, the hair dyeing compositions of the invention may comprise further primary intermediates. Suitable primary intermediates for use in the compositions described herein include, but are not limited to: toluene-2,5-diamine, p-phenylenediamine, N-phenyl-p-phenylenediamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 2-hydroxyethyl-p-phenylenediamine, hydroxypropyl-bis-(N-hydroxyethyl-p-phenylenediamine), 2-methoxymethyl-p-phenylenediamine, 2-(1,2-dihydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 2,2'-(2-(4-aminophenylamino)ethylazanediyl)diethanol, 2-(2,5-diamino-4-methoxyphenyl)propane-1,3-diol, 2-(7-amino-2H-benzo[b][1,4]oxazin-4(3H)-yl)ethanol, 2-chloro-p-phenylenediamine, p-aminophenol, p-(methylamino)phenol, 4-amino-m-cresol, 2-methoxy-p-phenylenediamine, 2,2'-methylenebis-4-aminophenol, 2,4,5,6-tetraminopyrimidine, 2,5,6-triamino-4-pyrimidinol, 1-hydroxyethyl-4,5-diaminopyrazole sulfate, 4,5-diamino-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-ethylpyrazole, 4,5-diamino-1-isopropylpyrazole, 4,5-diamino-1-butylpyrazole, 4,5-diamino-1-pentylpyrazole, 4,5-diamino-1-benzylpyrazole, 2,3-diamino-6,7-dihydropyrazolo[1,2-a]pyrazol-1(5H)-one dimethosulfonate, salts thereof (for example chlorides, bromides, sulfates, malates, tartrates, lactates and acetates) and mixtures thereof.

Of particular interest are toluene-2,5-diamine, p-phenylenediamine, 2-hydroxyethyl-p-phenylenediamine, 2-methoxymethyl-p-phenylenediamine, 2-(2,5-diamino-4-methoxyphenyl)propane-1,3-diol, 2-chloro-p-phenylenediamine, 2-methoxy-p-phenylenediamine, 2-((2-(4-amino-phenylamino)-ethyl)-(2-hydroxyethyl)-amino)-ethanol, their salts and combinations.

Typically, the compositions for the oxidative dyeing of keratin fibers comprise from about 0.1% to about 10%, preferably from about 0.3% to about 6%, more preferably from about 0.5% to about 4% by weight of the primary intermediates relative to the total weight of the composition.

Couplers

In addition to the benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compounds of the invention, the hair dyeing compositions of the invention may comprise couplers to obtain various shades. Suitable couplers for use in the compositions described herein include, but are not limited to: resorcinol, 4-chlororesorcinol, 2-chlororesorcinol, 2-methylresorcinol, 4,6-dichlorobenzene-1,3-diol, 2,4-dimethylbenzene-1,3-diol, *m*-aminophenol, 4-amino-2-hydroxytoluene, 2-methyl-5-hydroxyethylaminophenol, 3-amino-2,6-dimethylphenol, 3-amino-2,4-dichlorophenol, 5-amino-6-chloro-*o*-cresol, 5-amino-4-chloro-*o*-cresol, 6-hydroxybenzomorpholine, 2-amino-5-ethylphenol, 2-amino-5-phenylphenol, 2-amino-5-methylphenol, 2-amino-6-methylphenol, 2-amino-5-ethoxyphenol, 5-methyl-2-(methylamino)phenol, 2,4-diaminophenoxyethanol, 2-amino-4-hydroxyethylaminoanisole, 1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)-propane, 2,2'-(2-methyl-1,3-phenylene)bis(azanediy)diethanol, benzene-1,3-diamine, 2,2'-(4,6-diamino-1,3-phenylene)bis(oxy)diethanol, 3-(pyrrolidin-1-yl)aniline, 1-(3-(dimethylamino)phenyl)urea, 1-(3-aminophenyl)urea, 1-naphthol, 2-methyl-1-naphthol, 1,5-naphthalenediol, 2,7-naphthalenediol or 1-acetoxy-2-methylnaphthalene, 4-chloro-2-methylnaphthalen-1-ol, 4-methoxy-2-methylnaphthalen-1-ol, 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylpyridine, 2,6-dimethoxy-3,5-pyridinediamine, 3-amino-2-methylamino-6-methoxypyridine, 2-amino-3-hydroxypyridine, 2,6-diaminopyridine, pyridine-2,6-diol, 5,6-dihydroxyindole, 6-hydroxyindole, 5,6-dihydroxyindoline, 3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-5(4*H*)-one, 1,2,4-trihydroxybenzene, 2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)ethanol (also known as hydroxyethyl-3,4-methylenedioxyaniline), and mixtures thereof.

When the composition is obtained by mixing a tint component and a developer component, additional primary intermediates and couplers may be preferably incorporated in the tint component.

Typically, the compositions for the oxidative dyeing of keratin fibers comprise from about 0.1% to about 10%, preferably from about 0.3% to about 6%, more preferably from about 0.5% to about 4% by weight of the couplers relative to the total weight of the composition.

Direct Dyes

The compositions of the present invention may also comprise compatible direct dyes, in an amount sufficient to provide additional coloring, particularly with regard to intensity. Typically, such an amount will range from about 0.05% to about 4%, by weight of the direct dyes relative to the total weight of the composition. When the composition is obtained by mixing a tint component and a developer component, the direct dyes are usually incorporated in the tint component.

The following direct dyes are commonly used: Acid dyes such as Acid Yellow 1, Acid Orange 3, Acid Black 1, Acid Black 52, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Yellow 23, Acid Blue 9, Acid Violet 43, HC Blue 16, Acid Blue 62, Acid Blue 25, Acid Red 4, Basic Dyes such as Basic Brown 17, Basic Red 118, Basic Orange 69, Basic Red 76, Basic Brown 16, Basic Yellow 57, Basic Violet 14, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Red 2, Basic Blue 99, Basic Yellow 29, Basic Red 51, Basic Orange 31, Basic Yellow 87, 4-(3-(4-amino-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-1-ylamino)propyl)-4-methylmorpholin-4-ium-methylsulfate, (*E*)-1-(2-(4-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)diazenyl)phenyl)(ethylamino)ethyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride, (*E*)-4-(2-(4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-3-yl)butane-1-sulfonate, (*E*)-4-(4-(2-methyl-2-phenylhydrazono)methyl)pyridinium-1-yl)butane-1-sulfonate, N,N-dimethyl-3-(4-(methylamino)-9,10-dioxo-4a,9,9a,10-tetrahydroanthracen-1-ylamino)-N-propylpropan-1-aminium bromide, Disperse Dyes such as Disperse Red 17, Disperse Violet 1, Disperse Red 15, Disperse Violet 1, Disperse Black 9, Disperse Blue 3, Disperse Blue 23, Disperse Blue 377, Nitro Dyes such as 1-(2-(4-nitrophenylamino)ethyl)urea, 2-(4-methyl-2-nitrophenylamino)ethanol, 4-nitrobenzene-1,2-diamine, 2-nitrobenzene-1,4-diamine, Picramic acid, HC Red No. 13, 2,2'-(2-nitro-1,4-phenylene)bis(azanediyl)diethanol, HC Yellow No. 5, HC Red No. 7, HC Blue No.2, HC Yellow No. 4, HC Yellow No. 2, HC Orange No. 1, HC Red No. 1, 2-(4-amino-2-chloro-5-nitrophenylamino)ethanol, HC Red No. 3, 4-amino-3-nitrophenol, 4-(2-hydroxyethylamino)-3-nitrophenol, 2-amino-3-nitrophenol, 2-(3-(methylamino)-4-

nitrophenoxy)ethanol, 3-(3-amino-4-nitrophenyl)propane-1,2-diol, HC Yellow No. 11, HC Violet No. 1, HC Orange No. 2, HC Orange No. 3, HC Yellow No. 9, HC Red No. 10, HC Red No. 11, 2-(2-hydroxyethylamino)-4,6-dinitrophenol, HC Blue No. 12, HC Yellow No. 6, HC Yellow No. 12, HC Blue No. 10, HC Yellow No. 7, HC Yellow No. 10, HC Blue No. 9, 2-chloro-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 6-nitropyridine-2,5-diamine, HC Violet No. 2, 2-amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-(3-hydroxypropylamino)-3-nitrophenol, HC Yellow No. 13, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline, HC Red No. 14, HC Yellow No. 15, HC Yellow No. 14, N2-methyl-6-nitropyridine-2,5-diamine, N1-allyl-2-nitrobenzene-1,4-diamine, HC Red No. 8, HC Green No.1, HC Blue No. 14, and Natural dyes such as Annato, Anthocyanin, Beetroot, Carotene, Capsanthin, Lycopene, Chlorophyll, Henna, Indigo, Cochineal.

Thickeners

The hair dyeing compositions of the present invention may comprise a thickener in an amount sufficient to provide the composition with a viscosity so that it can be readily applied to the hair without unduly dripping off the hair and causing mess. Typically, such an amount will be at least 0.05%, preferably at least 0.5%, more preferably at least 1%, by weight of thickener relative to the total weight of the composition. When the composition is obtained by mixing several components, the thickener may be present in any of the components.

Preferred for use herein are salt tolerant thickeners, including but not limited to: xanthan, guar, hydroxypropyl guar, scleroglucan, methyl cellulose, ethyl cellulose (available as AQUACOTE(TM)), hydroxyethyl cellulose (NATROSOL(TM)), carboxymethyl cellulose, hydroxypropylmethyl cellulose, microcrystalline cellulose, hydroxybutylmethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose (available as KLUCEL(TM)), hydroxyethyl ethyl cellulose, cetyl hydroxyethyl cellulose (available as NATROSOL(TM)) Plus 330), N-vinylpyrrolidone (available as POVIDONE(TM)), Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer (available as STRUCTURE(TM) 3001), hydroxypropyl starch phosphate (available as STRUCTURE(TM) ZEA), polyethoxylated urethanes or polycarbamyl polyglycol ester (e.g. PEG-150/Decyl/SMDI copolymer (available as ACULYN(TM) 44), PEG-150/Stearyl/SMDI copolymer available as ACULYN(TM) 46), Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer (available as ACULYN(TM) 28), Acrylates/Vinyl Neodecanoate Crosspolymer (available as ACULYN(TM) 38), Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Crosspolymer (available as ACULYN(TM) 88), PEG-150 Distearate (available as ACULYN(TM) 60), trihydroxystearin (available as THIXCIN(TM)), acrylates copolymer (e.g. available as ACULYN(TM) 33) or hydrophobically

modified acrylate copolymers (e.g. Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Copolymer (available as ACULYN(TM) 22), non-ionic amphophilic polymers comprising at least one fatty chain and at least one hydrophilic unit selected from polyether urethanes comprising at least one fatty chain.

Also preferred for use herein are thickeners based on lamellar gel network systems, comprising at least one surfactant or amphophile having an HLB of 6 or less and a melting point of at least 30 °C, preferably selected from fatty alcohols comprising from 14 to 30 carbon atoms, or oxyethylenated fatty alcohols comprising from 16 to 30 carbon atoms and 2 units or less of ethylene oxide, and further comprising at least one ionic or nonionic surfactant, preferably selected from:

- anionic surfactants selected from C8-C30 alkyl sulfates, preferably C12-C18 alkyl sulfates,
- anionic surfactants according to the formula R_nX_mYM , wherein R is independently selected from alkyl, alkenyl or alkylaryl groups having from 8 to 30 carbon atoms, X is independently selected from polar groups comprising at least one carbon atom and at least one oxygen or nitrogen atom, Y is an anionic group selected from carboxylates, sulfates, sulfonates or phosphates, n and m are independently 1 or 2, and M is hydrogen or a salt forming cation and mixture thereof, most preferably selected from C8-C30 alkyl ether phosphates having from 1 to 20, preferable 2 to 10 ethylene oxide units (e.g. available as CRODAFOS(TM) CES);
- non-ionic surfactant comprising one or more polyethyleneoxide chains, preferably each polyethyleneoxide chain has on average at least 50 ethylene oxide units and most preferably 100 to 200 ethylene oxide units (e.g. available as VOLPO(TM) S200),
- cationic surfactants selected from quaternary ammonium salts or amido-amines having at least one fatty chain, preferably comprising at least 16 carbon atoms and most preferably at least 20 carbon atoms,
- and mixture thereof.

Examples of such lamellar gel network systems are disclosed in EP1,832,273 and EP2,103,299.

The composition preferably comprises a mixture of cetearyl alcohol and dicetyl phosphate and ceteth-10 phosphate (e.g. available as CRODAFOS(TM) CES).

Chelants

The compositions of the present invention may comprise chelants in an amount sufficient to reduce the amount of metals available to interact with formulation components, particularly oxidizing agents, more particularly peroxides and percarbonates. Typically, such an amount range from at least 0.15%, preferably at least 0.25%, by weight of the chelants relative to the total weight of the composition. Suitable chelants for use herein include but are not limited to: diethylenetriamine-N,N',N''-polyacids, diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), diethylenetriaminepenta(methylene phosphonic acid) (DTPMP), diamine-N,N'-dipolyacid, monoamine monoamide-N,N'-dipolyacid, and N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)ethylenediamine-N,N'-diacetic acid chelants (preferably EDDS (ethylenediaminedisuccinic acid)), carboxylic acids (preferably aminocarboxylic acids), phosphonic acids (preferably aminophosphonic acids) and polyphosphoric acids (in particular straight polyphosphoric acids), their salts and derivatives. When the composition is obtained by mixing a tint component and a developer component, the chelants may be incorporated in the tint component or in the developer component or in both. A chelant is usually present in developer components for stability reason.

pH Modifiers

The compositions of the present invention may comprise in addition to the alkalizing agent discussed above a pH modifier and/or buffering agent in an amount that is sufficiently effective to adjust the pH of the composition to fall within a range from about 3 to about 13, preferably from about 8 to about 12, more preferably from about 9 to about 11.

Radical Scavengers

According to the present invention, the compositions may comprise a radical scavenger. As used herein the term radical scavenger refers to a species that can react with a radical, to convert the radical species by a series of fast reactions to an unreactive or less reactive species. The radical scavenger is also preferably selected such that it is not an identical species as the alkalising agent and is present in an amount sufficient to reduce the damage to the hair during the coloring /bleaching process. The compositions of the present invention comprise a radical scavenger from about 0.1% to about 10%, preferably from about 1% to about 7% by weight of the radical scavenger relative to the total weight of the composition.

Suitable radical scavengers for use herein may be selected from the classes of alkanolamines, amino sugars, amino acids, esters of amino acids and mixtures thereof. Suitable compounds include 3-substituted-pyrazol-5-ones, 3-carboxy-1H-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-phenyl-pyrazol-

5-one, 3-methyl-1-p-tolyl-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(4-sulfophenyl)-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(4-sulfoamidophenyl)-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(3-sulfophenyl)-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(3-sulfoamidophenyl)-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(2-chloro-5-sulfophenyl)-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(2,5-dichloro-4-sulfophenyl)-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(4-chlorophenyl)-pyrazol-5-one, 3-methyl-1-(4-carboxyphenyl)-pyrazol-5-one, 3-carboxy-1-phenyl-pyrazol-5-one, 3-carboxy-1-(4-sulfophenyl)-pyrazol-5-one, 1,3-diphenyl-pyrazol-5-one, methyl pyrazol-5-one-3-carboxylate, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 5-amino-1-pentanol, 1-amino-2-propanol, 1-amino-2-butanol, 1-amino-2-pentanol, 1-amino-3-pentanol, 1-amino-4-pentanol, 3-amino-2-methylpropan-1-ol, 1-amino-2-methylpropan-2-ol, 3-aminopropane-1,2-diol, glucosamine, N-acetylglucosamine, glycine, arginine, lysine, proline, glutamine, histidine, sarcosine, serine, glutamic acid, tryptophan, or mixtures thereof, or the salts, such as the potassium, sodium, or ammonium salts thereof, or mixtures thereof. In some embodiments, the inventive compositions may comprise glycine, sarcosine, lysine, serine, 2-methoxyethylamine, glucosamine, glutamic acid, morpholine, piperidine, ethylamine, 3-amino-1-propanol, or mixtures thereof.

Method of hair dyeing

In order to use the dyeing composition, the tint component and developer components are usually mixed immediately prior to use and a sufficient amount of the mixture is applied to the hair, according to the hair abundance, generally from about 60 to about 250 grams. Upon such preparation the composition is applied to the hair to be dyed and remains in contact with the hair for an amount of time effective to dye the hair. Typically, the hair dye composition is allowed to act on the hair from about 2 to about 60, preferably about 15 to about 45, more preferably about 30 minutes, at a temperature ranging from 15 °C to about 50 °C. Thereafter, the hair is rinsed with water to remove the composition and dried. If necessary, the hair is washed with a shampoo and rinsed, e.g., with water or a weakly acidic solution, such as a citric acid or tartaric acid solution, and dried. Optionally, a separate conditioning product may also be provided.

The method of dyeing hair with the composition may therefore comprise the steps of:

(i) providing a tint component comprising (a) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I) as defined in claim 1, its physiologically compatible, water-soluble salt, or mixtures thereof and, (b) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II) as defined in claim 1, its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof;

(ii) providing a developer component comprising (c) an oxidizing agent;

(iii) mixing the tint component and the developer component to obtain a composition for the oxidative dyeing of keratin fibers according to the composition of the invention;

(iv) applying said composition for the oxidative dyeing of keratin fibers onto the hair.

The method may further comprise waiting a period of time, typically between 2 minutes and 60 minutes, and then rinsing the composition from the hair.

The compositions can be applied on hair via applicator bottle or brush. It can be used on full head or partly on single strands (highlight application) as common highlight applicator foils, caps and special applicators can be used, but also freehand techniques such as balayage, with brush and/or combs can be possible. The composition can also be applied as a mousse via a manual spray, a pressurized container or an aerosol mousse.

The composition may be dispensed as a solid form to which water is added to generate the oxidant and form a thickened vehicle suitable for hair coloring.

The dye combination of the invention may also be used in three components system. See for example disclosed US2010/0223739A2 assigned to L'Oreal. Such a process and kit for lightening or dyeing keratin fibers may comprise the following composition applied to the hair fibers: an aqueous cosmetic composition (A) comprising at least one fatty substance and at least one surfactant; a cosmetic composition (B) comprising at least one alkaline agent and the oxidative dyes of the invention and if present direct dyes and other oxidative dyes, a cosmetic composition (C) comprising at least one oxidizing agent, wherein the amount of the at least one fatty substance in composition (A) is greater than 20% by weight relative to the total weight of composition (A).

Methods of making - Kit

The composition, and its tint component and developer component, may be manufactured by conventional processes known in the art for manufacturing oxidative dyeing products, and admixing the ingredients of each component composition in suitable vessels, followed by packaging in appropriate individual containers. The components may be for example packaged in plastic or aluminium bottles.

In particular, the present invention may be provided as a kit comprising different components to be mixed by the consumer or salon stylist to obtain a hair dyeing composition according to the invention. Such a kit may comprise:

(i) a tint component comprising (a) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I) as defined above, its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof, and (b) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II) as defined above, its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof, and

ii) a developer component comprising an oxidizing agent.

The kit may be presented in a single package comprising separate containers for the tint component, the developer component, and optionally a conditioner, a color refresher or other hair treatment product, instructions for use, gloves. The instructions for use include the steps of the method described above and optionally provide visual cues or pictures for the desired steps of the method. Kits are usually sold in retail products with enough material in each component for preparing a hair dyeing composition for one use.

The composition may be dispensed as a foam using for example manually-actuable, non-aerosol dispenser such as a pump or squeeze foamer, aerosol mousse. See for example EP 613,728 B1, WO 97/013585 A1, EP 1,716,933A1, US 3,709,437, US 3,937,364, US 4,022,351, US 4,147,306, US 4,184,615, US 4,615,467 and FR 2,604,622. One particular example of a squeeze foamer useful herein is able to dispense from an upright or inverted position such as the one discussed in US 6,604,693 assigned to Taplast, and more specifically, at column 2, line 65, through column 4, line 67 of that patent.

The composition may be dispensed as a solid form to which water is added to generate the oxidant and form a thickened vehicle suitable for hair coloring.

EXAMPLES

The following are non-limiting examples of the compositions of the present invention. The examples are given solely for the purpose of illustration and are not to be construed as limitations of the present invention, as many variations thereof are possible without departing from the spirit and scope of the invention, which would be recognized by one of ordinary skill in the art. All concentrations are listed as weight percent, unless otherwise specified.

The compositions tested were formulated by mixing a tint component according to the formulation below with a developer component in a 1:1 ratio. The developer component is a commercially available Welloxon developer at 6% (20 vol) peroxide concentration. In all the tests, white hair was used (1.5 g/ tress). 3 g tint component + 3 g developer component were

applied for each tress for 30 minutes at 30 °C. The tresses were rinsed for 2 minutes including 30 second shampooing.

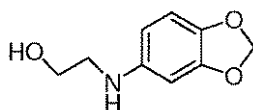
Table 1: Tint Component Formulation

Ingredients	Weight%
Lanolin alcohol	2.0
Glyceryl Stearate	5.5
Glycol Distearate	2.0
Cetearyl alcohol and SLS	17.5
Sodium cocoyl isethionate	0.46
Sodium laureth sulfate	4.0
Ascorbic acid	0.3
Sodium sulfate	0.001
Sodium sulfite	0.4
Disodium EDTA	0.1
Alkyl Pyrazole Salt	X
Benzo[1,3]dioxol-5-ylamine	Y
Ammonia, 28.3% in water	6.43
Fragrance	0.25
Reverse osmosis water	QS to 100% Total Wt

X and Y were calculated to arrive at concentration for each compound of 0.050 M in the tint component formulation, except for the Towel Bleeding test where the molar concentration was raised to 0.070M.

Color intensity

The tint component indicated above was formulated with alkyldiaminopyrazoles having varying alkyl chain length and benzo[1,3]dioxol-5-ylamine of formula (II.1):



(II.1)

After mixing with the developer component, the resulting mixture was applied to white hair and rinsed. The resulting color was measured using a colorimeter and characterized by the L* value. An L* of 100 is considered white and L* of 0 is considered black, therefore the higher the L* value the lower the color intensity. The measured L* values for the different primary dye combinations are summarized in Table 2 below.

Table 2: Comparison of L* values

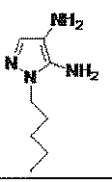
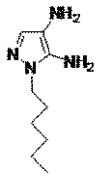
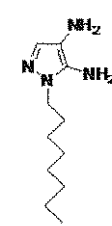
	L*
C5 	23.27
C6 	24.99
C8 	33.68

Table 2 demonstrates that the L* values of hair tresses dyed with the C8 alkyldiaminopyrazole combined with benzo[1,3]dioxol-5-ylamine are significantly higher compared to the other alkyldiaminopyrazoles with the benzo[1,3]dioxol-5-ylamine, correlating with weaker color. As the C8 alkyldiaminopyrazole with the selected couplers clearly does not give the desired color intensity, it will not be further analyzed or compared to the present invention.

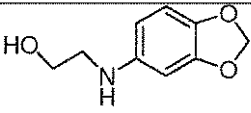
Towel Bleeding

A consumer relevant measure of the ability to see differences in washfastness is to assess how much color from wet dyed hair tresses transfers to a white cloth, such as a white wash cloth. The amounts of towel bleeding resulting from washed tresses dyed with a C5 alkyldiaminopyrazole and C6 alkyldiaminopyrazole with compound of formula (II.1) were measured using conventional ΔE^* measurements. The testing method is summarized below:

After washing a dyed hair switch by the method described above, place the switch on a white cloth (50% cotton, 50% polyester) with an average color reading of $L^*=95.8$, $a^*=-1.40$ and $b^*=0.89$. Fold the cloth in half over the hair switches. Place a 2.27 kg weight on the folded

cloth for 5 min. Upon removal of the hair, visual inspection shows a larger and more intense stain for the C5 alkyldiaminopyrazole compared to the C6 alkyldiaminopyrazole compound. The noticeability of the stain on the fabric was calculated using the ΔE measurements for C5 and C6 relative to the fabric. (see ΔE^* values below). A higher ΔE^* value shows more color transfer to the cloth (bleeding).

Table 3: Total change in cloth color (ΔE^*) due to dye transfer from wet tresses dyed with C5 and C6 alkyldiaminopyrazoles.

+	C5	C6
 (II.1)	$\Delta E = 16.63$	$\Delta E = 6.76$

It was found that the C6 alkyldiaminopyrazole dye had a stain intensity 40% less noticeable than the C5 alkyldiaminopyrazole dye after one wash cycle.

Additional example

The color intensity and the towel bleeding test as indicated above were conducted under the same conditions with a tint component comprising 2,5-toluenediamine sulfate (DTS) as a further primary intermediate as indicated in Table 4 below.

Table 4: Tint Component Formulation

Ingredients	Weight %
Lanolin alcohol	2.0
Glyceryl stearate	5.5
Glycol Distearate	2.0
Cetearyl alcohol and SLS (9:1)	17.5
Sodium cocoyl isethionate	0.46
Sodium laureth sulfate	4.0
Ascorbic acid	0.3
Sodium sulfate	0.001
Sodium sulfite	0.4
Disodium EDTA	0.1
C5 pyrazole salt	0.869
Or	Or
C6 pyrazole salt	0.925
Or	Or
C8 Pyrazole salt	1.042
Benzo[1,3]dioxol-5-ylamine	1.088

2,5-toluenediamine sulfate	0.22
Ammonia, 28.3% in water	6.43
Fragrance	0.25
Reverse osmosis water	QS to 100% Total Wt

The amount of pyrazole varies to achieve the same molar concentration of about 0.050M.

The Color intensity results are as indicated in Table 5, the Towel Bleeding results as in Table 6.

Table 5: Comparison of L* values with DTS

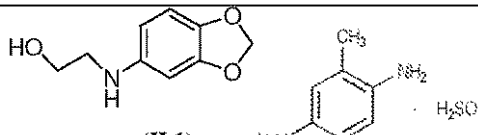
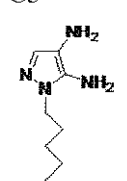
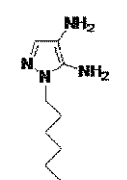
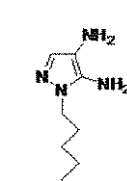
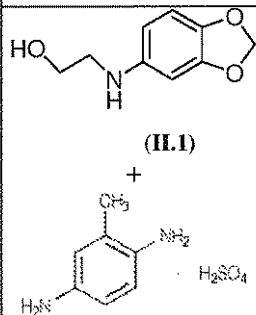
	L* values
	 (II.1)
C5 	21.3
C6 	22.69
C8 	28.17

Table 5 demonstrates that the L* values of hair tresses dyed with the C8 alkyldiaminopyrazole combined with 2,5-toluenediamine and benzo[1,3]dioxol-5-ylamine are significantly higher compared to the other alkyldiaminopyrazoles with 2,5-toluenediamine and, correlating with weaker color. As the C8 alkyldiaminopyrazole with 2,5-toluenediamine and benzo[1,3]dioxol-5-ylamine clearly does not give the desired color intensity, it will not be further analyzed or compared to the present invention.

Table 6: Total change in cloth color (ΔE).

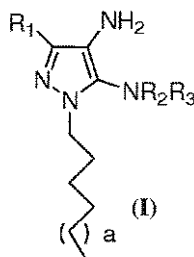
	C5	C6
 (II.1)	$\Delta E = 15.62$	$\Delta E = 5.50$

Concluding remark

The dimensions and values disclosed herein are not to be understood as being strictly limited to the exact numerical values recited. Instead, unless otherwise specified, each such dimension is intended to mean both the recited value and a functionally equivalent range surrounding that value. For example, a dimension disclosed as “40 mm” is intended to mean “about 40 mm.”

1. A composition for the oxidative dyeing of keratin fibers, in particular human keratin fibers, comprising:

- (A) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I), a physiologically compatible water-soluble salt thereof, or mixtures thereof;



wherein a is equal to one or two;

wherein R₁ is selected from the group consisting of:

(a) C-linked substituents selected from the group consisting of:

(i) substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated, aliphatic or heteroaliphatic substituents, in particular alkyl or hydroxy substituted alkyl,

(ii) substituted or unsubstituted, mono- or poly- unsaturated aromatic or heteroaromatic substituents, in particular aryl or heteroaryl,

wherein said C-linked substituents comprise from 1 to 6 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, F, N, P and Si;

(b) S-linked substituents selected from the group consisting of SA¹, SO₂A¹, SO₃A¹, SSA¹, SOA¹, SO₂NA¹A², SNA¹A², and SONA¹A²;

(c) O-linked substituents selected from the group consisting of OA¹, ONA¹A²;

(d) N-linked substituents selected from the group consisting of NA¹A²; (NA¹A²A³)⁺, NA¹SA², NO₂; NA¹A²;

(e) halogens selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I; and

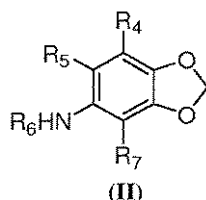
(f) hydrogen;

wherein A¹, A², and A³ are selected independently of each other from the group consisting of: hydrogen; substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated,

aliphatic or heteroaliphatic or aromatic or heteroaromatic substituents, preferably substituted or unsubstituted alkyl, or A^1 and A^2 together with nitrogen atoms to which they are bound form a ring; wherein said substituents or ring comprise from 1 to 6 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N, P, and Si;

R_2 and R_3 are selected independently of each other from the group consisting of a hydrogen atom; a C1-C6 alkyl substituent; a trifluoromethyl substituent; a C1-C6 aminoalkyl substituent; a C1-C6 hydroxyalkyl substituent; C1-C6 an alkoxyalkyl substituent;

- (B) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II), a physiologically compatible water-soluble salt thereof, or mixtures thereof;



wherein R_4 , R_5 , R_6 , R_7 are substituents selected independently of each other from the group consisting of:

(a) C-linked substituents selected from the group consisting of:

(i) substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated, aliphatic or heteroaliphatic substituents, in particular alkyl or hydroxy substituted alkyl

(ii) substituted or unsubstituted, mono- or poly- unsaturated aromatic or heteroaromatic substituents, in particular aryl or heteroaryl,

wherein said C-linked substituents comprise from 1 to 10 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, F, N, P and Si;

(b) S-linked substituents selected from the group consisting of SA^1 , SO_2A^1 , SO_3A^1 , SSA^1 , SOA^1 , $SO_2NA^1A^2$, SNA^1A^2 , and $SONA^1A^2$;

(c) O-linked substituents selected from the group consisting of OA^1 , ONA^1A^2 ;

(d) N-linked substituents selected from the group consisting of NA^1A^2 ; $(NA^1A^2A^3)^+$, NA^1SA^2 , NO_2 ; NA^1A^2 ;

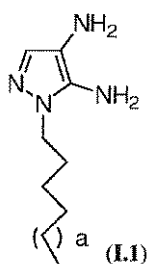
(e) halogens selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I; and

(f) hydrogen;

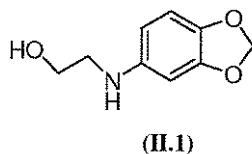
wherein A¹, A², and A³ are selected independently of each other from the group consisting of: hydrogen; substituted or unsubstituted, straight or branched or cyclic, saturated or unsaturated, aliphatic or heteroaliphatic or aromatic or heteroaromatic substituents, preferably substituted or unsubstituted alkyl, or A¹ and A² together with nitrogen atoms to which they are bound form a ring; wherein said substituents or ring comprise from 1 to 10 carbon atoms and from 0 to 5 heteroatoms selected from the group consisting of O, S, N, P, and Si;
and

- (C) an oxidizing agent.

2. A composition according to claim 1, wherein the 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound (I) is a compound with formula (I.1):



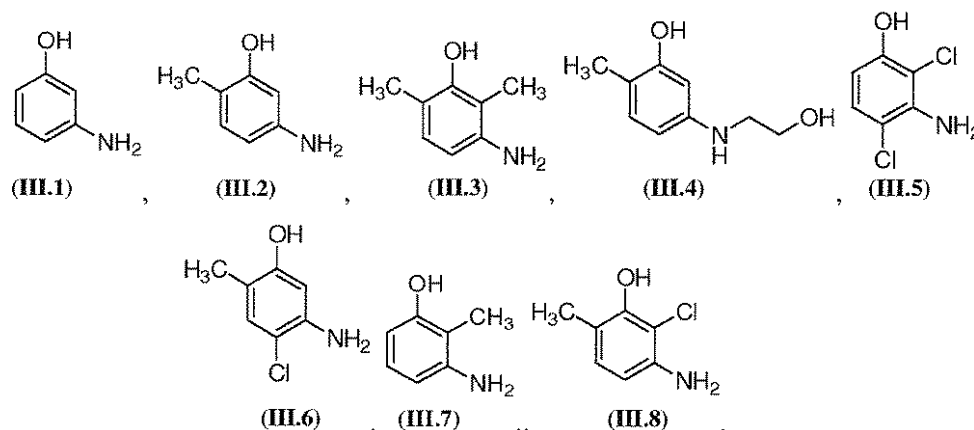
3. A composition according to claim 1 or 2 wherein the benzo[1,3]dioxol-5-ylamine derivative of formula (II) is selected from benzo[d][1,3]dioxol-5-amine, 2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)ethanol, 3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)propan-1-ol, 4-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)butan-1-ol, 5-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)pentan-1-ol, 6-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylamino)hexan-1-ol, N-pentylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-ethylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-propylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-butylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-pentylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, N-hexylbenzo[d][1,3]dioxol-5-amine, aminol as represented in formula (II.1), salts thereof and mixtures thereof, preferably aminol:



4. A composition according to any of the preceding claims, further comprising a primary intermediate selected from toluene-2,5-diamine, p-phenylenediamine, 2-hydroxyethyl-p-phenylenediamine, 2-methoxymethyl-p-phenylenediamine, 2-(2,5-diamino-4-

methoxyphenyl)propane-1,3-diol, 2-chloro-p-phenylenediamine, 2-methoxy-p-phenylenediamine, 2-((2-(4-amino-phenylamino)-ethyl)-(2-hydroxyethyl)-amino)-ethanol, salts thereof and combination thereof.

5. A composition according to any of the preceding claims, further comprising an auxiliary coupler selected from the compounds having formula (III.1) to (III.8) below and combinations thereof:



6. A composition according to any one of the preceding claims further comprising at least one additional component selected from the group consisting of alkalizing agents, auxiliary primary intermediates, auxiliary couplers, direct dyes, thickeners, chelants, pH modifiers and/or buffering agents, radical scavenger systems and mixtures thereof.
7. A composition according to any of the preceding claims, further comprising fatty alcohols comprising from 14 to 30 carbon atoms, or oxyethylenated fatty alcohols comprising from 16 to 30 carbon atoms and 2 units or less of ethylene oxide.
8. A composition according to claim 7, further comprising at least one ionic or nonionic surfactant selected from:
- anionic surfactants selected from C8-C30 alkyl sulfates, preferably C12-C18 alkyl sulfates,
 - anionic surfactants according to the formula R_nX_mYM , wherein R is independently selected from alkyl, alkenyl or alkylaryl groups having from 8 to 30 carbon atoms, X is independently selected from polar groups comprising at least one carbon atom and at least one oxygen or nitrogen atom, Y is an anionic group selected from carboxylates, sulfates,

sulfonates or phosphates, n and m are independently 1 or 2, and M is hydrogen or a salt forming cation and mixture thereof, most preferably selected from C8-C30 alkyl ether phosphates having from 1 to 20, preferably 2 to 10 ethylene oxide units;

- non-ionic surfactant comprising one or more polyethyleneoxide chains, preferably each polyethyleneoxide chain has on average at least 50 ethylene oxide units and most preferably 100 to 200 ethylene oxide units;

- cationic surfactants selected from quaternary ammonium salts or amido-amines having at least one fatty chain, preferably comprising at least 16 carbon atoms and most preferably at least 20 carbon atoms; and

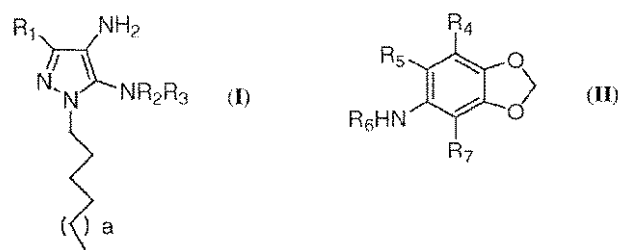
- mixtures thereof.

9. A composition according to claim 8 comprising a mixture of cetearyl alcohol and dicetyl phosphate and ceteth-10 phosphate.
10. A composition according to any of the preceding claims further comprising a chelant selected from the group consisting of: diethylenetriamine-N,N',N''-polyacids, diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), diethylenetriaminepenta(methylene phosphonic acid) (DTPMP), diamine-N,N'-dipolyacid, monoamine monoamide-N,N'-dipolyacid, and N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)ethylenediamine-N,N'-diacetic acid chelants (preferably EDDS (ethylenediaminedisuccinic acid)), carboxylic acids (preferably aminocarboxylic acids), phosphonic acids (preferably aminophosphonic acids) and polyphosphoric acids (in particular straight polyphosphoric acids), their salts and derivatives .
11. A composition according to any of the preceding claims wherein said oxidizing agent is selected from the group consisting of hydrogen peroxide, sodium periodate, urea peroxide, melamine peroxide, perborates, percarbonates, perphosphates, persilicates, persulfates, oxidizing enzymes such as uricases, oxidases, and peroxidases, a source of peroxy monocarbonate ions and mixtures thereof.
12. A composition according to any of the preceding claims, wherein said composition is dispensed as a foam.
13. A method of dyeing hair comprising the steps of:

- (i) providing a tint component comprising (a) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I) as defined in claim 1, a physiologically compatible water-soluble salt or mixtures thereof; and (b) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II) as defined in claim 1, a physiologically compatible water-soluble salt or mixtures thereof;
 - (ii) providing a developer component comprising (c) an oxidizing agent;
 - (iii) mixing the tint component and the developer component to obtain a composition for the oxidative dyeing of keratin fibers according to any of the preceding claims;
 - (iv) applying said composition for the oxidative dyeing of keratin fibers onto the hair.
14. An oxidative hair dyeing kit comprising: (i) a tint component comprising (a) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I) as defined in claim 1, a physiologically compatible water-soluble salt thereof or mixtures thereof; and, (b) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II) as defined in claim 1, a physiologically compatible water-soluble salt thereof or mixtures thereof and ii) a developer component comprising an oxidizing agent.
15. A tint component comprising (a) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I) as defined in claim 1, a physiologically compatible, a physiologically compatible water-soluble salt thereof or mixtures thereof and; (b) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II) as defined in claim 1, a physiologically compatible water-soluble salt thereof or mixtures thereof.

Abstract

A composition for the oxidative dyeing of keratin fibers, in particular human keratin fibers, comprising (A) a 1-hexyl/heptyl-4,5-diaminopyrazole compound of the general formula (I), its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof; and (B) a benzo[1,3]dioxol-5-ylamine compound of the general formula (II), its physiologically compatible water-soluble salt, or mixtures thereof; and (C) an oxidizing agent, wherein R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 and R_7 are as defined herein and $a = 1$ or 2 .



Representative Drawing

None