

(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2010-138175

(P2010-138175A)

(43) 公開日 平成22年6月24日(2010.6.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/19 (2006.01)	A 6 1 K 8/19	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/22 (2006.01)	A 6 1 K 8/22	
A 6 1 K 8/27 (2006.01)	A 6 1 K 8/27	
A 6 1 K 8/34 (2006.01)	A 6 1 K 8/34	
A 6 1 K 8/49 (2006.01)	A 6 1 K 8/49	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-281834 (P2009-281834)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成21年12月11日 (2009.12.11)		ロレアル
(31) 優先権主張番号	0858554		フランス国パリ、リュ ロワイヤル 1 4
(32) 優先日	平成20年12月12日 (2008.12.12)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	フレデリック・ゲラン
			フランス・75010・パリ・ブルヴァ
			ール・ドウ・マジェンタ・105
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルトジフェノールから出発し、拭取り、乾燥または無濯ぎ段階を含む染色方法

(57) 【要約】

【課題】 オルトジフェノールから出発して、特に、オルトジフェノールが豊富な天然抽出物から出発して、強力な着色を得る一方、ケラチン繊維の脱色を抑えることが可能な染色方法を開発する必要性がある。特に、髪に対する侵襲性が低いと同時に、外部因子(光、悪天候、シャンプー処理)に耐え、持続的かつ均質であるが、強力性及び染色性を維持する着色を得る必要性がある。

【解決手段】 本発明の主題は、前記繊維をi)少なくとも1つのオルトジフェノール誘導体、ii)少なくとも1つの金属塩、iii)少なくとも過酸化水素または過酸化水素を生成する1つの系、及びiv)少なくとも(重)炭酸塩で処理することによってケラチン繊維を染色する方法であって、中間的な拭取り及び/または乾燥及び/または無濯ぎ段階を追加的に含む方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケラチン繊維を染色するための多段階方法であって、

a) 1つまたは複数の段階において、前記繊維を、

i) 1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体、

ii) 1つまたは複数の金属塩、

iii) 過酸化水素を生成する1つまたは複数の系、

iv) 1つまたは複数の(重)炭酸塩

で処理する工程と、

b) i) から iv) による各々の処理と処理との間の1つまたは複数の段階において、前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させる工程と

を含み、前記方法は、成分 iv) を実施する段階の直前に濯ぎ段階を実施しないことを条件とする、多段階方法。

10

【請求項2】

オルトジフェノールが、天然オルトジフェノール誘導体から選択される、請求項1に記載の染色方法。

【請求項3】

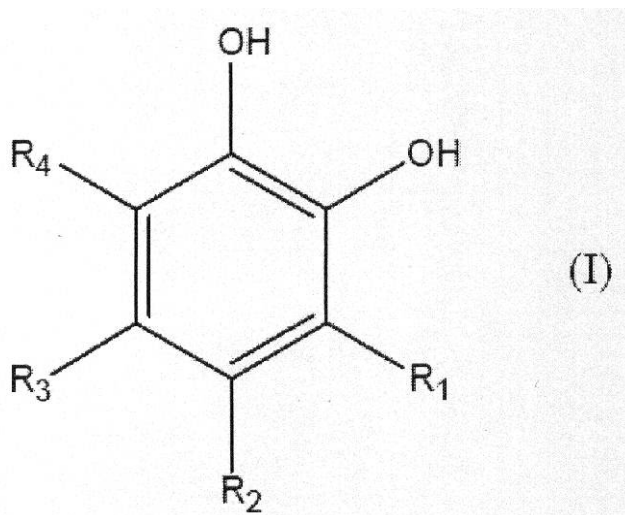
成分 i) が、ベンゼン、ナフタレン、テトラヒドロナフタレン、インダン、インデン、アントラセン、フェナントレン、イソインドール、インドリン、イソインドリン、ベンゾフラン、ジヒドロベンゾフラン、クロマン、イソクロマン、クロメン、イソクロメン、キノリン、テトラヒドロキノリン及びイソキノリンから選択される芳香族環を含むオルトジフェノールであり、前記芳香族環は、芳香族環の2個の隣り合う隣接原子によって担持される少なくとも2個のヒドロキシル基を含む、請求項1または2に記載の方法。

20

【請求項4】

成分 i) が、塩の形態または遊離形態の、下記式(I)：

【化1】



30

[式中、置換基は以下の通りである：

- ・ R₁ から R₄ は、同一または異なり、
 - 水素原子、
 - ハロゲン原子、
 - ヒドロキシル基、
 - カルボキシル基、
 - アルキルカルボキシレートまたはアルコキシカルボニル基、
 - 任意に置換された、アミノ基、
 - 任意に置換された、直鎖状または分枝状アルキル基、
 - 任意に置換された、直鎖状または分枝状アルケニル基、

50

-任意に置換された、シクロアルキル基、
 -アルコキシ基、
 -アルコキシアルキル基、
 -アリール基が任意に置換されていてよい、アルコキシアリール基、
 -アリール基、
 -置換アリール基、
 -カチオンまたはアニオン電荷を担持し、または担持せず、任意に置換されており、かつ/または任意に置換された、芳香族環と任意に縮合された、飽和または不飽和複素環式基、

-1個または複数の珪素原子を含む基
 を表し、あるいは
 ・2個の隣接する炭素原子によって担持される置換基の2つ、 R_1-R_2 、 R_2-R_3 または R_3-R_4 は、一緒になって、1個または複数のヘテロ原子を任意に含み、1個または複数のヘテロ原子を任意に含む、1つまたは複数の飽和または不飽和の任意に置換された、環と任意に縮合された、飽和または不飽和の芳香族または非芳香族の置換または非置換環を形成する]の化合物またはそのオリゴマーの1つである、請求項1から3のいずれか一項に記載の染色方法。

10

【請求項5】

オルトジフェノールが、

- フラボノール、
- アントシアニン、
- アントシアニンまたはアントシアン、
- オルトヒドロキシベンゾエート、
- フラボン、
- ヒドロキシスチルベン、
- 3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン及びその誘導体、
- 2,3-ジヒドロキシフェニルアラニン及びその誘導体、
- 4,5-ジヒドロキシフェニルアラニン及びその誘導体、
- ジヒドロキシシンナメート、
- オルトポリヒドロキシクマリン、
- オルトポリヒドロキシイソクマリン、
- オルトポリヒドロキシクマロン、
- オルトポリヒドロキシイソクマロン、
- オルトポリヒドロキシカルコン、
- オルトポリヒドロキシクロモン、
- オルトポリヒドロキシキノン、
- オルトヒドロキシキサントン、
- 1,2-ジヒドロキシベンゼン及びその誘導体、
- 1,2,4-トリヒドロキシベンゼン及びその誘導体、
- 1,2,3-トリヒドロキシベンゼン及びその誘導体、
- 2,4,5-トリヒドロキシトルエン及びその誘導体、
- プロアントシアニン、
- プロアントシアニン、
- タンニン酸、
- エラグ酸、及び
- 上記化合物の混合物

20

30

40

から選択される、請求項4に記載の染色方法。

【請求項6】

天然オルトジフェノールi)が、動物、細菌、真菌、藻類または植物の抽出物から選択される、請求項2から5のいずれか一項に記載の染色方法。

50

【請求項 7】

天然オルトジフェノールi)が、
茶葉の抽出物、ローズマリー葉の抽出物及びマテ茶葉の抽出物；
ブドウ(特に、ブドウ種子またはブドウ絞りかす)の抽出物などの果実の抽出物、あるいはココア豆及び/または莢の抽出物；
タマネギ皮またはサラダ用野菜の抽出物などの野菜の抽出物；
松樹皮の抽出物、ログウッドの抽出物、染料用桑(黄色木)の抽出物またはアカシアの抽出物などの樹木の抽出物
から選択される、請求項6に記載の染色方法。

【請求項 8】

存在する金属塩ii)が、酸化マンガン及び酸化亜鉛から選択される、請求項1から7のいずれか一項に記載の染色方法。

【請求項 9】

マンガン塩及び亜鉛塩が、ハロゲン化物、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、及びグルコン酸塩などのカルボン酸の塩、及びそれらの混合物から選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

iii)を成分として含む組成物が、過酸化水素または尿素過酸化水素を含む、請求項1から9のいずれか一項に記載の染色方法。

【請求項 11】

成分iv)が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属(重)炭酸塩を含む、請求項1から10のいずれか一項に記載の染色方法。

【請求項 12】

a)第1のステップにおいて、前記繊維を、
i)1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体、
ii)1つまたは複数の金属塩、及び
iii)過酸化水素または過酸化水素を生成する1つまたは複数の系
で処理する工程であって、成分i)からiii)を前記繊維と一緒にまたは個別に塗布する工程と；

b)第2のステップにおいて、前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させ、かつ/または濯がず、好ましくは前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させ、より特に前記繊維を機械的に拭取る工程と；

c)第3の段階において、前記繊維をiv)1つまたは複数の(重)炭酸塩で処理する工程を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

a)第1のステップにおいて、前記繊維を、
i)1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体、及び
ii)1つまたは複数の金属塩で処理する工程と；

b)第2のステップにおいて、前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させ、かつ/または濯がず、好ましくは前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させ、より特に前記繊維を機械的に拭取る工程と；

c)第3の段階において、前記繊維をiii)過酸化水素または過酸化水素を生成する1つまたは複数の系及びiv)1つまたは複数の(重)炭酸塩で処理する工程と
を含み、成分i)及びii)及びiii)及びiv)を前記繊維と一緒に、または個別に塗布できることが理解される、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

段階b)の間に、ケラチン繊維を、余剰の成分i)及びii)または成分i)、ii)及びiii)がなくなるまで1回または複数回にわたって機械的に拭取る、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

段階b)の間に、熱を利用してケラチン繊維を乾燥させる、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、i)少なくとも1つのオルトジフェノール誘導体、ii)少なくとも1つの金属塩、iii)少なくとも1つの過酸化水素、または過酸化水素を生成する1つの系、及びiv)少なくとも(重)炭酸塩でケラチン繊維を処理することによって前記繊維を染色するための方法であって、少なくとも1つの中間的な拭取り及び/または乾燥段階及び/または無濯ぎ段階を含む方法である。

10

【背景技術】

【0002】

オルトまたはパラフェニレンジアミン、オルトまたはパラアミノフェノール及び複素環式化合物などの、酸化塩基として広く知られている酸化染料前駆体を含む染色組成物を用いて「恒久的」着色を得ることが知られている。これらの酸化塩基は、酸化性物質と組み合わせると、酸化カップリングプロセスによって着色化合物を生成する無色または淡色の化合物である。これらの酸化塩基とカップラーまたは着色調節剤を組み合わせることによって得られる色調を変化させることが可能であることも知られており、着色調節剤は、特に、芳香族メタジアミン、メタアミノフェノール、メタジフェノール、及びインドール化合物などの特定の複素環式化合物から選択される。この酸化染色方法は、塩基、または塩基及びカップラーの酸化剤としての過酸化水素(H_2O_2 もしくは過酸化水素水溶液)との混合物をケラチン繊維に塗布し、拡散させ、次いで繊維を濯ぐことである。それから得られる着色は、恒久的であり、強力であり、外部因子、特に、光、悪天候、洗浄処理、蒸散及び擦り作用に対して耐性を有する。

20

【0003】

しかし、それらを含む市販の染髪料は、汚染、または臭い、快適性及びケラチン繊維の分解の問題などの欠点を示し得る。これは、特に、酸化染色処理に当てはまる。

【0004】

染色の分野において、金属塩、特にマンガン及び/または亜鉛塩の存在下で、オルトジフェノール化合物から出発して髪または皮膚などのケラチン物質を染色することも知られている。特に、特許出願の仏国特許第2814943号、仏国特許第2814945号、仏国特許第2814946号及び仏国特許第2814947号は、少なくとも1つのオルトジフェノール、特定のマンガン、亜鉛/炭酸水素の比率で、マンガン及び/または亜鉛塩及び酸化物、炭酸水素型のアルカリ剤、ならびに任意に酵素を含む染料前駆体を含む、皮膚またはケラチン繊維を染色するための組成物を提供する。これらの文献によれば、過酸化水素を使用せずに強度の着色を得ることが可能である。しかし、得られた着色は、特に髪繊維の場合、強度が不十分である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献1】 仏国特許第2814943号

【特許文献2】 仏国特許第2814945号

【特許文献3】 仏国特許第2814946号

【特許文献4】 仏国特許第2814947号

【特許文献5】 米国特許第5008093号

【特許文献6】 米国特許第3376110号

【特許文献7】 米国特許第5183901号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

オルトジフェノールから出発して、特に、オルトジフェノールが豊富な天然抽出物から出発して、強力な着色を得る一方、ケラチン繊維の脱色を抑えることが可能な染色方法を開発する必要性がある。特に、髪に対する侵襲性が低いと同時に、外部因子(光、悪天候、シャンプー処理)に耐え、持続的かつ均質であるが、強力性及び染色性を維持する着色を得る必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この目的は、その主題が、
ケラチン繊維を染色するための多段階方法であって、

a)1つまたは複数の段階において、前記繊維を、

i)1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体、

ii)1つまたは複数の金属塩、

iii)過酸化水素、または過酸化水素を生成する1つまたは複数の系、

iv)1つまたは複数の(重)炭酸塩で処理する工程と、

b)i)からiv)による各々の処理と処理との間の1つまたは複数の段階において、前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させる工程とを含み、

前記方法は、成分iv)を実施する段階の直前に濯ぎ段階を実施しないことを条件とする、多段階方法である本発明によって達成される。

【0008】

本発明による方法は、ヒトケラチン繊維を染色して、その結果、洗浄処理、発汗、皮脂及び光に対して耐性を有し、さらに前記繊維に有害な変化をもたらすことなく存続する強力かつ染色性のある着色をもたらすという利点を有する。また、該方法から出発して得られる着色では、繊維の根から先端までにわたって均一の色が得られる(染色選択性が低い)。

【発明を実施するための形態】

【0009】

i)オルト-ジフェノール誘導体

本発明による方法に使用される第1の成分は、i)オルトジフェノール誘導体である。

【0010】

本発明の具体的な形態は、オルトジフェノール誘導体、または芳香族環の2個の隣接する炭素原子によって担持される少なくとも2個のヒドロキシル(OH)基を含む少なくとも1個の芳香族環、好ましくはベンゼン環を含む化合物の混合物に関する。本発明による1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体は、特に、インドール単位を含む自動酸化性誘導体ではない。より特定すると、オルトジフェノール誘導体は、5,6-ジヒドロキシインドール以外である。

【0011】

芳香族環は、より特定すると、縮合アリール環または縮合複素環式芳香族環、すなわち1個または複数のヘテロ原子を任意に含む、環、例えば、ベンゼン、ナフタレン、テトラヒドロナフタレン、インダン、インデン、アントラセン、フェナントレン、イソインドール、インドリン、イソインドリン、ベンゾフラン、ジヒドロベンゾフラン、クロマン、イソクロマン、クロメン、イソクロメン、キノリン、テトラヒドロキノリン及びイソキノリンであってよく、前記芳香族環は、芳香族環の2個の隣接する炭素原子によって担持される少なくとも2個のヒドロキシル基を含む。好ましくは、本発明によるオルトジフェノール誘導体の芳香族環は、ベンゼン環である。

【0012】

縮合環は、少なくとも2個の飽和または不飽和の複素環式または非複素環式環が共通の結合を示す、すなわち少なくとも1個の環が、別の環と隣接して配置されていることを意味するものと理解される。

【0013】

本発明によるオルトジフェノールは、塩の形態または遊離形態であってよい。それらは

10

20

30

40

50

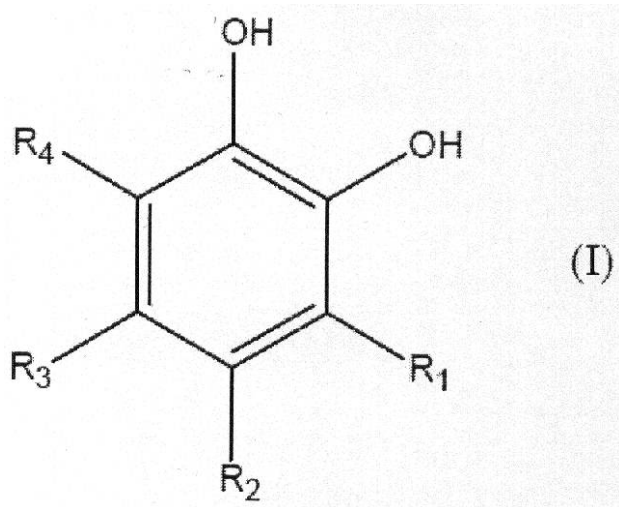
、(結合糖のない)無糖体の形態またはグリコシル化合物の形態で存在することもできる。

【0014】

より特定すると、オルトジフェノール誘導体i)は、塩の形態または遊離形態の、式(I)の化合物またはそのオリゴマーの1つを表す。

【0015】

【化1】



10

20

【0016】

式(I)において、置換基は以下の通りである。

- ・ R_1 から R_4 は、同一または異なり、
- 水素原子、
- ハロゲン原子、
- ヒドロキシ基、
- カルボキシ基、
- アルキルカルボキシレートまたはアルコキシカルボニル基、
- 任意に置換された、アミノ基、
- 任意に置換された、直鎖状または分枝状アルキル基、
- 任意に置換された、直鎖状または分枝状アルケニル基、
- 任意に置換された、シクロアルキル基、
- アルコキシ基、
- アルコキシアルキル基、
- アリール基が任意に置換されていてよい、アルコシアリール基、
- アリール基、
- 置換アリール基、

30

-カチオンまたはアニオン電荷を担持し、または担持せず、任意に置換されており、かつ/または特に1個または複数のヒドロキシもしくはグリコシルオキシ基で任意に置換された、芳香族環、好ましくはベンゼン環と任意に縮合された、飽和または不飽和複素環式基、

40

-1個または複数の珪素原子を含む基を表し、あるいは

・2個の隣接する炭素原子によって担持される置換基の2つ、 R_1 - R_2 、 R_2 - R_3 または R_3 - R_4 は、それらを担持する炭素原子と一緒に、1個または複数のヘテロ原子を任意に含む、1個または複数のヘテロ原子を任意に含む、1個または複数の飽和または不飽和環と任意に縮合された、飽和または不飽和の芳香族または非芳香族環を形成する。特に、 R_1 から R_4 は、一緒に、1から4個の環を形成する。

【0017】

本発明の具体的な実施形態は、その2個の隣接する置換基 R_1 - R_2 、 R_2 - R_3 または R_3 - R_4 が、

50

それらを担持する炭素原子とピロリル基を形成することができない式(I)のオルトジフェノール誘導体に関する。より特定すると、 R_2 及び R_3 は、2つのヒドロキシルを担持するベンゼン環に縮合されたピロリル基を形成することができない。

【0018】

飽和または不飽和の任意に縮合された環は、任意に置換されていてもよい。

【0019】

アルキル基は、飽和の直鎖状または分枝状炭化水素基、一般には $C_1 \sim C_{20}$ 基、特に $C_1 \sim C_{10}$ 基、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル及びヘキシルなどの $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。

【0020】

アルケニル基は、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、2-メチルプロピレン及びデシレンなどの、好ましくは少なくとも1つの二重結合を含む $C_2 \sim C_{20}$ 不飽和の直鎖状または分枝状の炭化水素基である。

【0021】

アリール基は、好ましくは6から30個の炭素原子を含み、芳香族である少なくとも1個の環を有する、縮合されていてもいなくてもよい単環式または多環式炭素含有基であり；好ましくは、フェニル、ビフェニル、ナフチル、インデニル、アントラセニル及びテトラヒドロナフチルがアリール基から選択される。

【0022】

アルコキシ基は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及びブトキシなどの、上に定義されているアルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有するアルキルオキシ基である。

【0023】

アルコシアルキル基は、好ましくは、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエチル及びエトキシエチル等の($C_1 \sim C_{20}$)アルコキシ($C_1 \sim C_{20}$)アルキル基である。

【0024】

シクロアルキル基は、一般には $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、好ましくはシクロペンチル及びシクロヘキシル基である。シクロアルキル基は、置換シクロアルキル基、特に、アルキル、アルコキシ、カルボン酸、ヒドロキシル、アミン及びケトン基で置換されたシクロアルキル基であり得る。

【0025】

アルキルまたはアルケニル基は、それらが任意に置換されているとき、

- ハロゲン原子；
- ヒドロキシル基；
- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基；
- $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基；
- (ポリ)ヒドロキシ($C_2 \sim C_4$)アルコキシ基；
- アミノ基；
- 5員または6員ヘテロシクロアルキル基；

-任意にカチオン性の、5員または6員ヘテロアリール基、好ましくは、($C_1 \sim C_4$)アルキル基、好ましくはメチル基で任意に置換された、イミダゾリウム基；

-少なくとも以下の基：

*1個のヒドロキシル基、

*それらが結合された窒素原子と一緒にあって、窒素原子以外または窒素原子と同じ少なくとも1個の他のヘテロ原子を任意に含む、飽和または不飽和の任意に置換された、5から7員複素環を形成することが可能である、1個または2個の任意に置換された、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基で任意に置換された、1個のアミノ基、

* R' 、 R'' 及び R''' が、同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、 M^- が、対応する有機酸、無機酸またはハロゲン化物の対イオンを表す1個の四級アンモニウム基- $N^+R'R''R'''M^-$ 、あるいは

*1個の、任意にカチオン性の、5員または6員ヘテロアリール基、好ましくは、($C_1 \sim C_4$)

10

20

30

40

50

アルキル基、好ましくはメチル基で任意に置換された、イミダゾリウム基

を任意に担持する、1個または2個の同一または異なる $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換されたアミノ基;

-R基が水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、R'基が $C_1 \sim C_2$ アルキル基であるアシルアミノ(-NR-COR')基;R基が同一または異なり、水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すカルバモイル($(R)_2N-CO-$)基;R基が水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、R'基が $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはフェニル基を表すアルキルスルホニルアミノ($R'SO_2-NR-$)基;R基が、同一または異なり、水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すアミノスルホニル($(R)_2N-SO_2-$)基、

10

-酸の形態、または塩(好ましくは、アルカリ金属または置換もしくは非置換のアンモニウムとの塩)の形態のカルボキシル基;

-シアノ基;

-ニトロ基;

-カルボキシルまたはグリコシルカルボニル基;

-1個または複数のヒドロキシル基で任意に置換された、フェニルカルボニルオキシ基;

-グリコシルオキシ基;及び

-1個または複数のヒドロキシル基で任意に置換された、フェニル基から選択される、少なくとも1個の炭素原子によって担持される少なくとも1個の置換基で置換されていてよい。

20

【0026】

アリールもしくは複素環式基または該基のアリールもしくは複素環部は、それらが任意に置換されているときは、

-以下の基:ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、(ポリ)ヒドロキシ($C_2 \sim C_4$)アルコキシ、アシルアミノ、あるいは少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持し、またはそれらが結合された窒素原子とともに、窒素と同じまたは異なる別のヘテロ原子を任意に含む、飽和または不飽和の任意に置換された、5から7員、好ましくは5員または6員の複素環を形成することが可能である2個の同一または異なる $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されたアミノから選択される1個または複数の基で任意に置換された、 $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基;

30

-ハロゲン原子;

-ヒドロキシル基;

- $C_1 \sim C_2$ アルコキシ基;

- $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基;

-(ポリ)ヒドロキシ($C_2 \sim C_4$)アルコキシ基;

-アミノ基;

-5員または6員ヘテロシクロアルキル基;

-任意にカチオン性の、5員または6員ヘテロアリール基、好ましくは、($C_1 \sim C_4$)アルキル基、好ましくはメチル基で任意に置換された、イミダゾリウム基;

40

-少なくとも以下の基:

*1個のヒドロキシル基、

*それらが結合された窒素原子と一緒にあって、窒素原子以外または窒素原子と同じ少なくとも1個の他のヘテロ原子を任意に含む、飽和または不飽和の任意に置換された、5から7員複素環を形成することが可能である1個または2個の任意に置換された、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基で任意に置換された、1個のアミノ基、

*R'、R''及びR'''が、同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、M⁻が、対応する有機酸、無機酸またはハロゲン化物の対イオンを表す1個の四級アンモニウム基-N⁺R'R''R'''M⁻、あるいは

*1つの、任意にカチオン性の、5員または6員ヘテロアリール基、好ましくは、($C_1 \sim C_4$)

50

アルキル基、好ましくはメチル基で任意に置換された、イミダゾリウム基

を任意に担持する、1個または2個の同一または異なる $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換されたアミノ基;

-R基が水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、R'基が $C_1 \sim C_2$ アルキル基であるアシルアミノ(-NR-COR')基;R基が、同一または異なり、水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すカルバモイル((R) $_2$ N-CO-)基;R基が水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、R'基が $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはフェニル基を表すアルキルスルホニルアミノ(R'SO $_2$ -NR-)基;あるいは、R基が、同一または異なり、水素原子、または少なくとも1個のヒドロキシル基を任意に担持する、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表すアミノスルホニル((R) $_2$ N-SO $_2$ -)基、

-酸の形態、または塩(好ましくは、アルカリ金属または置換もしくは非置換のアンモニウムとの塩)の形態のカルボキシル基;

-シアノ基;

-ニトロ基;

-ポリハロアルキル基、好ましくはトリフルオロメチル;

-カルボキシルまたはグリコシルカルボニル基;

-1個または複数のヒドロキシル基で任意に置換された、フェニルカルボニルオキシ基;

-グリコシルオキシ基;及び

-1個または複数のヒドロキシル基で任意に置換された、フェニル基から選択される、少なくとも1個の炭素原子によって担持される少なくとも1個の置換基で置換されていてよい。

【0027】

グリコシル基は、単糖類または多糖類に由来する基を指すものと理解される。

【0028】

1個または複数の珪素原子を含む基は、好ましくは、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリジメチルフェニルシロキサンまたはステアロキシジメチコン基である。

【0029】

複素環式基は、一般には、特に、1つまたは複数のアルキル、アルコキシ、カルボン酸、ヒドロキシル、アミンまたはケトン基で任意に置換されたO、N及びS、好ましくはOまたはNから選択される1個または複数のヘテロ原子を少なくとも1つの環に含む基である。これらの環は、複素環の炭素原子上に1個または複数のオキシ基を含むことができる。

【0030】

使用できる複素環式基の中では、フリル、ピラニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジルまたはチエニル基を挙げることができる。

【0031】

より特定すると、複素環式基は、ベンゾフラニル、クロメニル、キサンテニル、インドリル、イソインドリル、キノリル、イソキノリル、クロマニル、イソクロマニル、インドリニル、イソインドリニル、クマリニルまたはイソクマリニル基などの縮合環であり、これらの基を特に1つまたは複数のOH基で置換することが可能である。

【0032】

本発明の方法に使用されるオルトジフェノールは、天然物または合成物であり得る。天然のオルトジフェノールは、自然に存在することができ、化学的(準)合成によって再生される化合物を含む。

【0033】

本発明のオルトジフェノールの塩は、酸または塩基の塩であり得る。酸は、無機または有機酸であり得る。好ましくは、酸は、塩化物をもたらす塩酸である。

【0034】

塩基は、無機または有機塩基であり得る。特に、塩基は、ナトリウム塩をもたらす水酸

10

20

30

40

50

化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物である。

【0035】

本発明の具体的な実施形態によれば、該組成物は、成分i)として、自然に存在しない1つまたは複数の合成オルトジフェノール誘導体を含む。

【0036】

本発明の別の好適な実施形態によれば、ケラチン繊維を染色するための方法は、成分i)として、1つまたは複数の天然オルトジフェノール誘導体を使用する。

【0037】

より特定すると、i)による本発明の方法に使用できるオルトジフェノールは、特に、

- カテキン及びエピカテキン没食子酸塩などのフラバノール、
- クエルセチンなどのフラボノール、
- シアニジン、デルフィニジンまたはペツニジンなどのアントシアニジン、
- ミルチリンなどのアントシアニンまたはアントシアン、
- オルトヒドロキシベンゾエート、例えば没食子酸塩、
- ルテオリンなどのフラボン、
- ヒドロキシスチルベン、例えば、任意にオキシ化された(例えば、グルコシル化された)、3,3',4,5'-テトラヒドロキシスチルベン、
- 3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン及びその誘導体、
- 2,3-ジヒドロキシフェニルアラニン及びその誘導体、
- 4,5-ジヒドロキシフェニルアラニン及びその誘導体、
- カフェー酸及びクロロゲン酸などのジヒドロキシシンナメート、
- オルトポリヒドロキシクマリン、
- オルトポリヒドロキシイソクマリン、
- オルトポリヒドロキシクマロン、
- オルトポリヒドロキシイソクマロン、
- オルトポリヒドロキシカルコン、
- オルトポリヒドロキシクロモン、
- キノン、
- ヒドロキシキサントン、
- 1,2-ジヒドロキシベンゼン及びその誘導体、
- 1,2,4-トリヒドロキシベンゼン及びその誘導体、
- 1,2,3-トリヒドロキシベンゼン及びその誘導体、
- 2,4,5-トリヒドロキシトルエン及びその誘導体、
- プロアントシアニジン、特にプロアントシアニジンA1、A2、B1、B2、B3及びC1、
- プロアントシアニン、
- タンニン酸、
- エラグ酸、及び
- 上記化合物の混合物である。

【0038】

染色前駆体がD及びL形を示すときは、いずれの形もラセミ体も本発明による組成物に使用することができる。

【0039】

一実施形態によれば、天然のオルトジフェノールは、それらの全体または一部が使用される動物、細菌、真菌、藻類または植物の抽出物に由来する。特に植物に関して、該抽出物は、柑橘類果実を含む果実、野菜、樹木または低木などの植物または植物の部分に由来する。上に定義されているオルトジフェノールが豊富なこれらの抽出物の混合物を使用することもできる。

【0040】

好ましくは、本発明の天然の1つまたは複数のオルトジフェノールは、植物または植物の部分の抽出物に由来する。

【0041】

本発明の意味の範囲内において、前記抽出物は、全体として化合物i)と見なされることになる。

【0042】

該抽出物は、例えば、根、木、樹皮、葉、花、果実、種子、殻または皮などの植物の様々な部分の抽出によって得られる。

【0043】

植物の抽出物の中では、ローズまたは茶葉の抽出物、ローズマリー葉の抽出物またはマテ茶葉の抽出物を挙げることができる。

【0044】

果実の抽出物の中では、リンゴまたはブドウ(特にブドウの種子)の抽出物あるいはココア豆及び/または豆果の抽出物を挙げることができる。

【0045】

野菜の抽出物の中では、ジャガイモまたはタマネギの皮の抽出物を挙げることができる。

【0046】

樹木の抽出物の中では、松樹皮の抽出物またはログウッドの抽出物を挙げることができる。

【0047】

植物抽出物の混合物を使用することもできる。

【0048】

本発明の具体的な実施形態によれば、1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体は、オルトジフェノールが豊富な天然抽出物である。好適な形態によれば、1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体は、もっぱら天然の抽出物である。

【0049】

本発明による天然抽出物を粉末または液体の形で提供することができる。好ましくは、本発明の抽出物は、粉末の形態で提供される。

【0050】

本発明によれば、本発明による方法に使用される1つまたは複数の組成物における成分i)として使用される合成または天然オルトジフェノール誘導体及び/または天然抽出物は、好ましくは、1つまたは複数のオルトジフェノールあるいは1つまたは複数の抽出物を含む1つまたは複数の組成物の全重量の0.001重量%から20重量%を占める。

【0051】

純粋のオルトジフェノールに関して、それらを含む1つまたは複数の組成物における含有量は、好ましくは、これらの組成物の各々の0.001から5重量%である。

【0052】

抽出物に関して、抽出物そのものを含む1つまたは複数の組成物における含有量は、好ましくは、これらの組成物の各々の0.5から20重量%である。

【0053】

ii) 金属塩

本発明の方法は、金属塩である1つまたは複数の成分ii)を使用する。

【0054】

特に、金属塩は、マンガン(Mn)及び亜鉛(Zn)塩から選択される。

【0055】

本発明の意味の範囲内において、塩は、これらの金属の酸化物、及び特に金属に対する酸の作用に起因する適正な塩を指すものと理解される。好ましくは、塩は酸化物ではない。塩の中では、塩化物、フッ化物及びヨウ化物などのハロゲン化物、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、及びカルボン酸の塩、及び前記塩を支持することができるポリマー複合体、ならびにそれらの混合物を挙げることができる。

【0056】

より特定すると、マンガン塩は、炭酸マンガン、炭酸水素マンガンまたは炭酸二水素マンガン以外である。

【0057】

本発明に使用できるカルボン酸の塩としては、グルコン酸塩などのヒドロキシル化カルボン酸の塩を挙げることもできる。

【0058】

前記塩を支持することができるポリマー複合体の例として、ピロリドンカルボン酸マンガンを挙げることもできる。

【0059】

例として、塩化マンガン、フッ化マンガン、酢酸マンガン四水和物、乳酸マンガン三水和物、リン酸マンガン、ヨウ化マンガン、硝酸マンガン三水和物、臭化マンガン、過塩素酸マンガン四水和物、硫酸マンガン一水和物及びグルコン酸マンガンを挙げることもできる。有利に使用される塩は、グルコン酸マンガン及び塩化マンガンである。

【0060】

亜鉛塩の中では、硫酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、塩化亜鉛、乳酸亜鉛、酢酸亜鉛、グリシン酸亜鉛及びアスパラギン酸亜鉛を挙げることもできる。

【0061】

マンガン塩及び亜鉛塩は、固体の形で組成物に導入され得るか、あるいはこれらのイオンが豊富な天然の鉱水もしくは温水、または海水(特に死海水)に由来し得る。それらは、また、クレイ(例えばグリーンクレイ)などの土壌または鉱石などの無機化合物、あるいはそれらを含む植物抽出物に由来し得る(例えば、特許文献の仏国特許第2814943号参照)。

【0062】

特に、本発明の金属塩は、Mn(II)及びZn(II)のように2の酸化状態を有する。

【0063】

本発明の好適な実施形態によれば、使用される金属塩は、このまたはこれらの金属塩を含む組成物の全重量の約0.001重量%から10重量%、より好ましくは約0.05重量%から0.1重量%を占める。

【0064】

iii) 過酸化水素、または過酸化水素を生成する系

本発明に関して、第3の構成成分は、過酸化水素、あるいは

a) 尿素過酸化水素;

b) 特に粉末の形態で提供される、ポリビニルピロリドン/H₂O₂などの、過酸化水素を放出するポリマー複合体、ならびに米国特許第5008093号、米国特許第3376110号及び米国特許第5183901号に記載されている他のポリマー複合体;

c) 適切な基質(例えば、グルコースオキシダーゼの場合はグルコース、またはウリカーゼを含む尿酸)の存在下で過酸化水素を生成するオキシダーゼ;

d) 過酸化カルシウムまたは過酸化マグネシウムなどの、水中で過酸化水素を生成する金属過酸化物;

e) ペルボレート;または

f) ペルカーボネート

などの、過酸化水素を生成する1つまたは複数の系である。

【0065】

本発明の好適な実施形態によれば、1つまたは複数の組成物は、a) 尿素過酸化水素;b) ポリビニルピロリドン/H₂O₂などの、過酸化水素を放出するポリマー複合体;c) オキシダーゼ; e) ペルボレート;またはf) 過炭酸塩から選択される、過酸化水素を生成する1つまたは複数の系を含む。

【0066】

特に、第3の構成成分は、過酸化水素である。

【0067】

また、過酸化水素または過酸化水素生成系を含む、1つまたは複数の組成物は、以下のv

10

20

30

40

50

ii)に定義されている髪を染色するための組成物に従来使用されている様々な補助剤を含むこともできる。

【0068】

本発明の具体的な形態によれば、使用される過酸化水素、または過酸化水素を生成する系は、過酸化水素として表されると、それまたはそれらを含む1つまたは複数の組成物の全重量に対して、0.001重量%から12重量%、より好ましくは0.2重量%から2.7重量%を占める。

【0069】

iv)(重)炭酸塩

本発明に関して、第4の成分は、(重)炭酸塩から選択される。

10

【0070】

(重)炭酸塩は、

a)Met'がアルカリ土類金属を表し、Metがアルカリ金属を表し、R'が、同一または異なり、水素原子、またはヒドロキシエチル基などの、任意に置換された、(C₁~C₆)アルキル基を表す、アルカリ金属(Met⁺₂ CO₃²⁻)、アルカリ土類金属(Met'²⁺ CO₃²⁻)、アンモニウム((R'₄N⁺)₂ CO₃²⁻)またはホスホニウム((R'₄P⁺)₂ CO₃²⁻)の炭酸塩;及び

b)以下の式:

R'⁺HCO₃⁻(R'が水素原子、アルカリ金属またはアンモニウムR'₄N⁺もしくはホスホニウムR'₄P⁺基を表し、R'が、同一または異なり、水素原子、またはヒドロキシエチル基などの、任意に置換された、(C₁~C₆)アルキル基を表し、R'が水素原子を表すときは、炭酸水素塩が、炭酸二水素塩(CO₂、H₂O)と称する);及び

20

Met'²⁺(HCO₃⁻)₂(Met'がアルカリ土類金属を表す)を有する炭酸水素塩としても知られる重炭酸塩を指すものと理解される。

【0071】

より特定すると、第4の成分は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属(重)炭酸塩、好ましくはアルカリ金属(重)炭酸塩から選択される。

【0072】

炭酸または炭酸水素ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウム及びそれらの混合物、特に炭酸水素ナトリウムを挙げることができる。これらの炭酸水素塩は、天然水、例えば、Vichy川またはLa Roche-PosayもしくはRadoit水からの湧水に由来し得る(例えば、特許文献の仏国特許第2814943号参照)。特に、炭酸ナトリウム[497-19-8]=Na₂CO₃、炭酸水素ナトリウムまたは重炭酸ナトリウム[144-55-8]=NaHCO₃及び炭酸二水素ナトリウム=Na(HCO₃)₂を挙げることができる。

30

【0073】

本発明によれば、使用される1つまたは複数の(重)炭酸塩剤は、好ましくは、1つまたは複数の(重)炭酸塩剤を含む1つまたは複数の組成物の全重量の0.001重量%から10重量%、より好ましくは0.005重量%から5重量%を占める。

【0074】

v)機械的拭取り及び/または乾燥及び/または無濯ぎの段階:

本発明によるケラチン繊維を染色するための方法は、繊維の機械的拭取り及び/または繊維の乾燥及び/または無濯ぎの少なくとも1つの中間段階を含む。

40

【0075】

機械的拭取り及び乾燥段階は、強力水噴射の下での<<濯ぎ落とし>>、及び発色の第2の段階にそのまま進む<<非濯ぎ>>段階または<<放置>>と区別するために、<<制御放置>>とも呼ばれる。

【0076】

繊維の機械的拭取りは、繊維を吸収性物品で擦ること、及び吸収性物品を介して、繊維に滲透していない余剰の成分を物理的に除去することを指すものと理解される。吸収性物品は、タオル、特にテリートオルもしくはディッシュタオルなどの布、またはキッチンタオルなどの吸収紙であり得る。本発明の非常に興味深い実施形態によれば、ケラチン繊維

50

を着色するための方法は、機械的拭取りを行い、ケラチン繊維を完全に乾燥させずに、湿った状態にする。

【0077】

乾燥は、上に定義されている1つまたは複数の成分i)からiv)を含む、または含まない、本発明の方法に使用される1つまたは複数の組成物に存在する有機溶媒及び/または水を蒸発させる作用を指すものと理解される。1つまたは複数の溶媒を蒸発させるのに必要な例えば空気などの高温ガスを送ることによって、熱源(対流、伝導または放射)を介して乾燥を実施することができる。熱源としては、フードヘアドライヤーを含むヘアドライヤー、髪を滑らかにするためのアイロン、赤外線のスプレー及び他の従来の加熱装置を挙げることができる。

10

【0078】

vi)水:

本発明の一実施形態によれば、好ましくは、本発明の方法には水が含まれる。それは、ケラチン繊維の湿り及び/または上に定義されている化合物i)からiv)を含む1つまたは複数の組成物、または1つまたは複数の他の組成物に由来し得る。好ましくは、水は、少なくとも、上に定義されているi)からiv)から選択される少なくとも1つの化合物を含む組成物に由来する。

【0079】

vii)化粧品組成物

成分i)からiv)は、単独で、または化粧品組成物中に存在し得る。本発明による方法に使用される化粧品組成物は、化粧品として許容し得る。すなわち、それらは、一般には、水または水と1つもしくは複数の有機溶媒との混合物、または有機溶媒の混合物を含む染色媒体を含む。

20

【0080】

有機溶媒は、別の物質を化学的に変性させることなく溶解または分散させることが可能な有機物を指すものと理解される。

【0081】

有機溶媒:

有機溶媒としては、例えば、エタノール及びイソプロパノールなどの低級 $C_1 \sim C_4$ アルコール、2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはヘキシレングリコールなどのポリオール及びポリオールエーテル、ならびにベンゼンアルコールまたはフェノキシエタノールなどの芳香族アルコールを挙げることができる。

30

【0082】

有機溶媒は、好ましくは、染色組成物の全重量に対して、約1から40重量%、より好ましくは約5から30重量%の割合で存在する。

【0083】

補助剤

本発明による染色方法の1つまたは複数の組成物は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両性もしくは両性イオン性界面活性剤またはそれらの混合物、界面活性剤以外のアニオン性ポリマー、カチオン性、ノニオン性、両性もしくは両性イオン性ポリマーまたはそれらのブレンド、無機または有機増粘剤、特に、アニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性ポリマー結合性増粘剤、酸化防止剤、滲透剤、金属イオン封鎖剤、芳香剤、緩衝剤、分散剤、例えば揮発性もしくは不揮発性の変性もしくは非変性シリコーンなどの調湿剤、膜形成剤、セラミド、防腐剤または乳白剤などの、髪を染色するための組成物に従来使用されている様々な補助剤を含むこともできる。

40

【0084】

前記補助剤は、好ましくは、アニオン性またはノニオン性界面活性剤またはそれらの混合物などの界面活性剤、及び無機または有機増粘剤から選択される。

50

【0085】

上記補助剤は、一般には、それらの各々について、上に定義されている成分i)からiv)を含む1つまたは複数の組成物の重量に対して、0.01から40重量%、好ましくは、組成物の重量に対して0.1から20重量%の量で存在する。

【0086】

勿論、当業者は、本発明による着色方法に使用される組成物に本質的に付随する有利な特性が、想定される1つまたは複数の追加物による悪影響を受けない、または実質的に受けないように、このまたはこれらの任意の追加的な化合物を注意して選択することになる。

【0087】

追加の染料

上に定義されている成分i)からiv)を使用する方法は、1つまたは複数の追加的な直接染料をさらに使用または含むことができる。これらの直接染料は、例えば、直接染色に從來使用されている直接染料から選択され、それらの中では、中性、酸性またはカチオン性ニトロベンゼン直接染料、中性、酸性またはカチオン性アゾ直接染料、オルトジフェノール以外の天然直接染料、中性、酸性またはカチオン性キノン、特に、アントラキノン直接染料、アジン、トリアリールメタンまたはインドアミン直接染料、メチン、スチリル、ポルフィリン、メタロポルフィリン、フタロシアニン、メチンシアニン及び蛍光染料などの、広く使用されているすべての芳香族及び/または非芳香族染料を挙げることができる。

【0088】

天然直接染料の中では、ローソン、ジュグロン、インジゴ、イサチン、クルクミン、スピヌロシン、アピゲニジンまたはオルセインを挙げることができる。これらの天然染料を含む抽出物または煎出物、特に、パップまたはヘナ系抽出物を使用することができる。

【0089】

本発明による方法に使用される成分i)からiv)を含む1つまたは複数の組成物に使用される1つまたは複数の追加の直接染料は、好ましくは、それらを含む1つまたは複数の組成物の全重量の約0.001重量%から10重量%、より好ましくは、約0.05重量%から5重量%を占める。

【0090】

上に定義されている成分i)からiv)を使用する方法の組成物は、ケラチン繊維の染色に從來使用されている1つもしくは複数の酸化塩基及び/または1つもしくは複数のカップラーを使用することもできる。

【0091】

酸化塩基の中では、パラフェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラアミノフェノール、ビスパラアミノフェノール、オルトアミノフェノール、複素環式塩基及びそれらの付加塩を挙げることができる。

【0092】

これらのカップラーの中では、メタフェニレンジアミン、メタアミノフェノール、メタジフェノール、ナフタレンカップラー、複素環式カップラー及びそれらの付加塩を特に挙げることができる。

【0093】

1つまたは複数の組成物に存在する1つまたは複数の酸化塩基は、一般には、それぞれ、対応する1つまたは複数の組成物の全重量の0.001から10重量%の量で存在する。

【0094】

本発明の方法に使用される化粧品組成物を粉剤、ローション剤、泡剤、クリーム剤またはゲル剤などの様々な製剤の形、あるいはケラチン繊維の染色を実施するのに適切な任意の他の形で提供することができる。それを、噴射剤を含まないポンプ作用スプレーとして、または噴射剤の存在下におけるエアロゾル容器中加圧下で梱包し、泡を形成させることもできる。

【0095】

方法の組成物のpH

本発明の具体的な形態によれば、1つまたは複数の(重)炭酸塩を含む方法の1つまたは複数の組成物のpHは、7を超え、好ましくは8から12、特に8から10である。

【0096】

1つまたは複数の組成物が(重)炭酸塩を含まない場合は、過酸化水素、または過酸化水素を生成する系を含む1つまたは複数の組成物のpHは、好ましくは、7未満、より特に1から5である。

【0097】

好ましくは、本発明の1つまたは複数のオルトジフェノールを含み、(重)炭酸塩を含まない1つまたは複数の組成物は、pHが7未満、好ましくは3から6.5である。

10

【0098】

本発明の方法の具体的な形態によれば、1つまたは複数の金属塩を含み、(重)炭酸塩を含まない組成物は、pHが7未満、好ましくは3から6.5である。

【0099】

ケラチン繊維の染色に広く使用されている酸性化または塩基性化剤を使用して、または従来の緩衝剤系を使用して、これらの組成物のpHを所望の値に調整することができる。

【0100】

本発明に使用される組成物の酸性化剤の中では、例として、塩酸、オルトリン酸、硫酸、酢酸、酒石酸、クエン酸もしくは乳酸などのカルボン酸、またはスルホン酸などの無機または有機酸を挙げることができる。

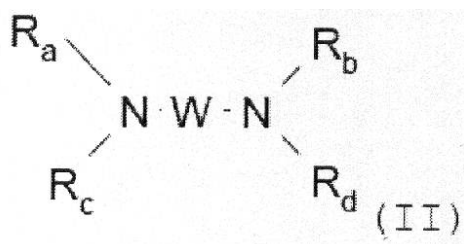
20

【0101】

有利な代替的な形は、1つまたは複数の(重)炭酸塩を含む染色方法の1つまたは複数の組成物に塩基性化剤を添加することである。より特定すると、この塩基性化剤は、アンモニア水溶液、アルカリ金属炭酸塩、モノ、ジ及びトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン及びそれらの誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び以下の式(II)の化合物から選択される。

【0102】

【化2】



30

【0103】

(式中、Wは、ヒドロキシル基または $C_1 \sim C_4$ アルキル基で任意に置換された、プロピレン残基であり、 R_a 、 R_b 、 R_c 及び R_d は、同一または異なり、水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基または $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基を表す。)

【0104】

40

viii)多段階着色方法

本発明の具体的な実施形態によれば、ケラチン繊維を染色するための方法は、

a)第1のステップにおいて、前記繊維を、

i)1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体、

ii)好ましくはマンガン塩及び亜鉛塩から選択される1つまたは複数の金属塩、及び

iii)過酸化水素、または過酸化水素を生成する1つまたは複数の系

で処理し、成分i)からiii)を前記繊維と一緒に、または個別に塗布する工程と；

b)第2のステップにおいて、前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させ、かつ/または濯がず、好ましくは前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させる工程と；

c)第3の段階において、前記繊維をiv)1つまたは複数の(重)炭酸塩で処理する工程とを

50

含む。

【0105】

本発明の別の具体的な実施形態によれば、ケラチン繊維を染色するための方法は、

a) 第1のステップにおいて、前記繊維を、

i) 1つまたは複数のオルトジフェノール誘導体、及び

ii) 好ましくはマンガン塩及び亜鉛塩から選択される1つまたは複数の金属塩

で処理する工程；

b) 第2のステップにおいて、前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させ、かつ/または濯がず、好ましくは前記繊維を機械的に拭取り、かつ/または乾燥させる工程と；

c) 第3の段階において、前記繊維を、iii) 過酸化水素、または過酸化水素を生成する1つまたは複数の系及びiv) 1つまたは複数の(重)炭酸塩で処理する工程とを含み、

成分i)及びii)及びiii)及びiv)を前記繊維と一緒にまたは個別に塗布できることが理解される。

【0106】

ケラチン繊維は予め湿らせても、湿らさなくてもよい。

【0107】

第2の段階において、前記繊維を、余剰の成分i)及びii)または成分i)、ii)及びiii)がなくなるまで1回または複数回にわたって機械的に拭取ることができる。

【0108】

第2の段階において、乾燥手段が熱的手段、例えば、フードヘアドライヤーを含むヘアドライヤー、または平滑アイロンもしくは開放空気である場合は、繊維を、髪の毛の湿った外観が見えなくなるまで乾燥させる。特に、ケラチン繊維を、平滑アイロンまたはヘアドライヤーを使用して乾燥させる。

【0109】

成分i)、ii)、iii)及びiv)を塗布する段階の間の放置時間は、3から120分、好ましくは10から60分、より特に15から45分に設定される。

【0110】

1つまたは複数の連続的または非連続的拭取り及び/または乾燥処理を、成分i)の塗布とii)の塗布との間、または成分i)、ii)及びiii)の各々の塗布と塗布との間、または成分i)、ii)、iii)及びiv)の各々の塗布と塗布との間、または混合物i)+ii)の塗布と混合物iii)+iv)の塗布との間、または混合物i)+ii)の塗布と成分iii)及びiv)の塗布との間に設定することができる。

【0111】

特に、拭取り及び/または乾燥段階は、上に定義されている成分i)+ii)+iii)の混合物の塗布の後で、成分iv)の塗布の前に実施することができる。

【0112】

より特定すると、該方法は、i)+ii)+iii)の混合物の塗布後に1つまたは複数の連続的な拭取り段階を含む。この場合、拭取り手順は、前記混合物の余剰物が見えなくなり、繊維が乾燥されるまで実施される。

【0113】

各々の成分または混合物の塗布後の放置時間は、一般には、3から120分、好ましくは10から60分、より好ましくは15から45分に設定される。

【0114】

塗布方法にかかわらず、成分i)からiv)の塗布温度は、一般には、室温(15から25℃)から80℃、より特に15から45℃である。したがって、有利には、本発明による組成物の塗布後に、髪を30から60℃の温度で加熱することによって熱処理することが可能である。

【0115】

該方法において、熱的加熱は、温度が60から220℃、好ましくは120から200℃の加熱アイロンを使用することを意味する。

【0116】

本発明の具体的な形態は、成分i)からiv)を塗布するために室温(25℃)で実施される着色方法に関する。

【0117】

上記の方法のすべての具体的な形態及びすべての代替的な形において、言及される組成物は、使用時に2つ以上の組成物、特に染色キットに存在する組成物を混合することによって得ることができるすぐに使用できる組成物である。

【0118】

I) 染色実施例

以下の組成物を調製した。

【0119】

【表1】

組成物 A	A
カテキン	5 g
松樹皮抽出物	—
ヘキシレングリコール	5 g
ナトリウムラウリルエーテル硫酸塩 (水中の AM として 70% in water)	3.75 g
グルコン酸マンガン (すなわち 0.01 重量%の Mn^{2+} 金属等価物)	0.081 g
過酸化水素	1.2 g
クエン酸または水酸化ナトリウム	pH 5 に対して 適量
脱塩水	100 g に対し 適量

【0120】

90%の白髪を含む乾燥した自然髪の房及び90%の白髪を含む乾燥したパーマ髪の房に、組成物Aを髪1g当たり製剤5gの浴比で塗布する。続いて、処理した髪を50℃の温度で30分間発色させる。

【0121】

最後に、余剰の製剤を除去するために、吸収性タオルを使用して、組成物が含浸された髪を拭き、任意に乾燥させ、または乾燥させない。

【0122】

【表2】

組成物 B	B
重炭酸ナトリウム $NaHCO_3$	5 g
カルボマー	1 g
モノエタノールアミン	pH 9 に対して 適量
脱塩水	100 g に対して 適量

【0123】

続いて、組成物Bを髪に、髪房1g当たり4gの浴比で塗布する。発色時間は、室温で10分である。数分後、非常に濃い色が現れる。

【0124】

髪房を濯ぎ、洗髪し、フード下で乾燥させた後、続いて髪を水で濯ぎ、従来のシャンプーで洗浄し、フード下で乾燥させる。

【0125】

着色は、洗浄処理及び光に対して非常に高度な耐性を有する。

【0126】

比色結果

髪の染色状態を視覚的に評価し、 L^* 、 a^* 、 b^* 比色測定を行うために、ミノルタ分光比色計(CM3600d、光源D65、角度10°、SCI値)で読み取る。

【0127】

この L^* 、 a^* 、 b^* システムにおいて、 L^* は、色の強度を表し、 a^* は、緑色/赤色軸を示し、 b^* は、青色/黄色軸を示す。 L の値が小さいほど、色が濃い、または強い。 A^* の値が大きいほど、色彩が赤く、 b^* の値が大きいほど、色彩が黄色い。

【0128】

a) 未処理(対照)の着色された自然/パーマの白髪の房と処理後のそれらとの染色差を、以下の式に従って ΔE^* で定義する。

【0129】

【数1】

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

【0130】

この式において、 L^* 、 a^* 及び b^* は、90%の白髪を含む自然/パーマの髪を染色した後に測定した値を表し、 L_0^* 、 a_0^* 及び b_0^* は、90%の白髪を含む未処理の自然/パーマの髪に対して測定した値を表す。

【0131】

ΔE の値が大きいほど、対照の髪房と染色した髪房との色の違いが大きい。

【0132】

b) 処理された自然の白髪房(NW)と処理された自然のパーマの白髪(PW)との着色上の差異は、以下の式による根からのケラチン繊維:先端までの恒久的処理のない自然のケラチン繊維:恒久的処理されたケラチン繊維の差に対応する選択性 ΔE_{selec} によって定義される。

【0133】

【数2】

$$\Delta E_{selec} = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

【0134】

この式において、 L 、 a 及び b は、90%の白髪を含むパーマの髪を染色した後に測定された値を表し、 L_0 、 a_0 及び b_0 は、90%の白髪を含む自然の髪を染色した後に測定された値を表す。

【0135】

ΔE_{selec} の値が大きいほど、根と先端の色の差が大きく、色の不均一性が大きい。

【0136】

色度: C^*

CIE L^* 、 a^* 、 b^* 比色システムにおける色度を以下の色に従って計算する。

10

20

30

40

50

【0137】

【数3】

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

【0138】

C*の値が大きいほど、色度が大きい。

【0139】

II)比較例

染色方法

本発明による方法から出発する髪の色染の観点での性能を実証するために、濯ぎ落とし、制御された放置及び放置における方法の3つの比較例を実施した。

濯ぎ落とし:途中で水道水により髪房を濯ぐこと。

放置:第2の展開段階にそのまま進むこと。

制御された放置:吸収性タオルを使用して、ローションが含浸された髪房を拭取ること。代替的な形態は、また、拭取りまたは表面的乾燥の段階の後に髪を乾燥させることである。

【0140】

【表 3】

(90%の白髪を含む自然の髪に対する) 実施例	対照 (未処理の髪)	1 比較	2 発明	3 発明	4 発明
組成物 A 段階 1	－	A	A	A	A
中間段階	－	濯ぎ	拭取り 湿り	拭取り 乾燥	放置
組成物 B 段階 2	－	B	B	B	B
髪の色彩	－	非常に薄い 金色	非常に濃い 銅色	非常に濃い 銅色	非常に濃い 銅色
L*	54.88	51.66	37.92	39.93	40.11
a*	0.87	5.54	13.38	13.35	14.51
b*	12.33	21.85	25.31	26.4	28.13
ΔE	－	11.09	24.75	24.37	25.58
ΔL*	－	−3.22	−16.96	−15.49	−14.77
Δa*	－	4.67	12.51	12.48	13.63
Δb*	－	9.53	12.98	14.07	15.81

10

(90%の白髪を含むパーマの自然の髪に対する) 実施例	対照 (未処理の髪)	5 比較	6 発明	7 発明	8 発明
組成物 A 段階 1	－	A	A	A	A
中間段階	－	濯ぎ	拭取り 湿り	拭取り 湿り	放置
組成物 B 段階 2	－	B	B	B	B
髪の色彩	－	非常に薄い 金緑色	非常に濃い 銅色	非常に濃い 銅色	非常に濃い 銅色
L*	56.59	44.83	39.18	33.96	35.02
a*	0.74	2.71	15.04	14.05	12.13
b*	13.83	19.38	29.37	23.34	23.77
ΔE	－	13.15	27.37	27.93	26.35
ΔL*	－	−11.76	−17.41	−22.63	−21.57
Δa*	－	1.98	14.31	13.31	11.4
Δb*	－	5.55	15.54	9.51	9.94

20

30

【0141】

上記表から、本発明による少なくとも1つの湿らせる段階または乾燥させる段階を含む方法で処理した自然またはパーマの白髪の房は、比較試験による組成物より有意に鮮やかに染色することを可能にすることが明らかである。また、本発明による組成物は、比較試験で得られたものよりはるかに濃い色の髪を提供する(本発明による組成物の方がL*が小さい)。

【0142】

40

以下の組成物を調製した。

【0143】

【表 4】

組成物 A'	A1
カテキン	4 g
ヘキシレングリコール	5 g
ナトリウムラウリルエーテル硫酸塩(水中の AM として 70%)	3.75 g
グルコン酸マンガン(すなわち 0.01 重量%の Mn^{2+} 金属等価物)	0.036 g
過酸化水素	1.2 g
クエン酸または水酸化ナトリウム	pH 5 に対して 適量
脱塩水	100 g に対し て適量

10

【0 1 4 4】

組成物 A' を、90%の白髪を含む乾燥した自然の髪の毛、及び90%の白髪を含む乾燥したパーマの髪の毛に、髪1g当たり製剤5gの浴比で塗布する。続いて、処理した髪を50℃の温度で30分間発色させる。

【0 1 4 5】

最後に、余剰の製剤を除去するために、吸収性タオルを使用して、第1の組成物が含浸した髪を拭き、任意に乾燥させ、または乾燥させない。

【0 1 4 6】

20

【表 5】

組成物 B'	B'1
重炭酸ナトリウム $NaHCO_3$	2.6 g
モノエタノールアミンまたはクエン酸	pH 9 に対して 適量
脱塩水	100 g に対して 適量

30

【0 1 4 7】

続いて、組成物 B' を髪に、髪1g当たり4gの浴比で塗布する。発色時間は、室温で10分である。数分後、非常に濃い色が現れる。

【0 1 4 8】

髪を濯ぎ、洗髪し、フード下で乾燥させた後、続いて髪を水で濯ぎ、従来のシャンプーで洗浄し、フード下で乾燥させる。

【0 1 4 9】

着色は、洗浄処理及び光に対して非常に高度な耐性を有する。

【0 1 5 0】

【表 6】

(90%の白髪を含む自然の髪に対する) 実施例	9
組成物(A'i)段階 1	A'1
中間段階	無濯ぎ、拭取り
組成物(B'i)段階 2	B'1
髪の色	銅色
色度(C*)	34.30

10

(90%の白髪を含むパーマの自然の髪に 対する) 実施例	9
組成物(A'i)段階 1	A'1
中間段階	無濯ぎ、拭取り
組成物(B'i)段階 2	B'1
髪の色	銅色
色度(C*)	34.96

20

(90%の白髪を含む自然の髪に対する) 実施例	比較 10
組成物(A'i)段階 1	A'1
中間段階	濯ぎ、拭取り
組成物(B'i)段階 2	B'1
髪の色	金緑色
色度(C*)	30.18

30

(90%の白髪を含むパーマの自然の髪に 対する) 実施例	比較 10
組成物(A'i)段階 1	A'1
中間段階	濯ぎ、拭取り
組成物(B'i)段階 2	B'1
髪の色	金緑色
色度(C*)	29.77

40

【0151】

選択性

【0152】

50

【表 7】

選択性 ΔE_{selec} (NW/PW)無濯ぎ+拭取り(実施例 9)	1.08
選択性 ΔE_{selec} (NW/PW)濯ぎ+拭取り(比較例 10)	6.08

【0153】

無濯ぎ段階を実施する本発明によるケラチン繊維を染色するための方法で染色されたケラチン繊維は、比較例、すなわち成分iv)の塗布の直前に濯ぎ段階を実施する方法で得られた着色より(選択性 ΔE_{selec} が有意に小さいため)有意に均一な着色を達成する。さらに、本発明によるケラチン繊維を染色するための方法(実施例9参照)は、自然の髪ならびにパーマの髪に対して、比較(実施例10参照)より有意に鮮やかな前記繊維の着色を得ることを可能にする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
A 6 1 Q 5/10 (2006.01) A 6 1 Q 5/10

F ターム (参考) 4C083 AA112 AB311 AB312 AB411 AB412 AC112 AC301 AC302 AC542 AC782
AC841 AC842 AD092

【外国語明細書】

**DYEING METHOD STARTING FROM ORTHO-DIPHENOL AND
COMPRISING A WIPING, DRYING OR NON RINSING STAGE**

A subject matter of the invention is a method for dyeing keratinous fibers by treatment of said fibers with i) at least one ortho-diphenol derivative, ii) at least one metal salt, iii) at least hydrogen peroxide or one system which generates hydrogen peroxide and iv) at least (bi)carbonate; involving at least one intermediate wiping and/or drying stage and/or non rinsing stage.

It is known to obtain "permanent" colorings with dyeing compositions comprising oxidation dye precursors, generally known as oxidation bases, such as ortho- or para-phenylenediamines, ortho- or para-aminophenols and heterocyclic compounds. These oxidation bases are colorless or weakly colored compounds which, in combination with oxidizing products, can give rise, by an oxidative coupling process, to colored compounds. It is also known that it is possible to vary the shades obtained by combining these oxidation bases with couplers or coloring modifiers, the latter being chosen in particular from aromatic meta-diamines, meta-aminophenols, meta-diphenols and certain heterocyclic compounds, such as indole compounds. This oxidation dyeing method consists in applying, to the keratinous fibers, bases or a mixture of bases and of couplers with hydrogen peroxide (H_2O_2 or aqueous hydrogen peroxide solution) as oxidizing agent, in allowing to diffuse and in then rinsing the fibers. The colorings which result therefrom are permanent, powerful and resistant to external agents, in particular to light, bad weather, washing operations, perspiration and rubbing actions.

However, the commercial hair dyes which comprise them can exhibit disadvantages, such as staining or problems of smell, of comfort and of decomposition of the keratinous fibers. This is particularly the case with oxidation dyeing operations.

In the field of dyeing, it is also known to dye keratinous substances, such as the hair or the skin, starting from ortho-diphenol compounds in the presence of a metal salt, in particular a manganese and/or zinc salt. In particular, patent applications FR 2 814 943, FR 2 814 945, FR 2 814 946 and FR 2 814 947 provide compositions for dyeing the skin or keratinous fibers comprising a dye precursor which comprises at least one ortho-diphenol, manganese and/or zinc salts and oxides, alkaline agents of hydrogencarbonate type in a specific manganese, zinc/hydrogencarbonate ratio and optionally an enzyme. According to these documents, it is possible to obtain intense colorations while dispensing with hydrogen peroxide. However, the colorings obtained are insufficiently intense, in particular in the case of hair fibers.

There exists a need to develop dyeing methods which make it possible to obtain powerful colorings starting from ortho-diphenols, in particular starting from a natural extract rich in ortho-diphenols, while limiting the decoloration of the keratinous fibers. In particular, there exists a need to obtain colorings which are less aggressive to the hair and, at the same time, which withstand external agents (light, bad weather, shampooing operations) and which are persistent and homogeneous while remaining powerful and chromatic.

This aim is achieved by the present invention, a subject matter of which is a multistage method for dyeing keratinous fibers, in which:

- a) in one or more stages, said fibers are treated with:
 - i) one or more ortho-diphenol derivative(s),
 - ii) one or more metal salt(s),
 - iii) hydrogen peroxide or one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide,
 - iv) one or more (bi)carbonate(s), and
- b) in one or more stages between the treatments with i) to iv), said fibers are wiped mechanically and/or

dried;

with the proviso that said method does not carry out a rinsing stage just before the stage which carries out the ingredient iv).

The method according to the invention exhibits the advantage of dyeing human keratinous fibers with the results of powerful and chromatic colorings which are resistant to washing operations, to perspiration, to sebum and to light and which are in addition lasting without a detrimental change to said fibers. Furthermore, the colorings obtained starting from the method give homogeneous colors from the root to the tip of a fiber (low dyeing selectivity).

i) Ortho-diphenol derivative(s):

The first ingredient used in the method according to the invention is i) an ortho-diphenol derivative.

A specific form of the invention relates to ortho-diphenol derivatives or mixtures of compounds comprising at least one aromatic ring, preferably a benzene ring, comprising at least two hydroxyl (OH) groups carried by two adjacent carbon atoms of the aromatic ring. The ortho-diphenol derivative or derivatives according to the invention are in particular not autoxidizable derivatives comprising an indole unit. More particularly, they are other than 5,6-dihydroxyindole.

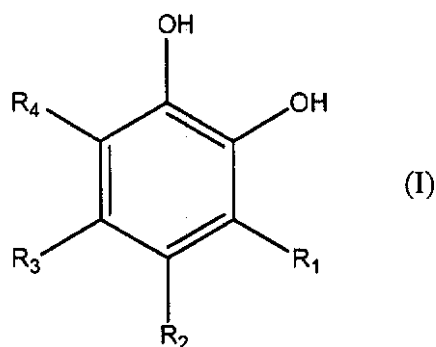
The aromatic ring can more particularly be a fused aryl ring or a fused heteroaromatic ring, i.e. a ring optionally comprising one or more heteroatoms, such as benzene, naphthalene, tetrahydronaphthalene, indane, indene, anthracene, phenanthrene, isoindole, indoline, isoindoline, benzofuran, dihydrobenzofuran, chromane, isochromane, chromene, isochromene, quinoline, tetrahydroquinoline and isoquinoline, said aromatic ring comprising at least two hydroxyl groups carried by two adjacent carbon atoms of the aromatic ring. Preferably, the aromatic ring of the ortho-diphenol

derivatives according to the invention is a benzene ring.

Fused ring is understood to mean that at least two saturated or unsaturated and heterocyclic or nonheterocyclic rings exhibit a common bond, i.e. that at least one ring is placed side by side with another ring.

The ortho-diphenols according to the invention may or may not be salified. They can also occur in the aglycone form (without bonded sugar) or in the form of glycosylated compounds.

More particularly, the ortho-diphenol derivative i) represents a compound of formula (I) or one of its oligomers, in or not in the salified form:



in which formula (I) the substituents:

• R_1 to R_4 , which are identical or different, represent:

- a hydrogen atom,
- a halogen atom,
- a hydroxyl radical,
- a carboxyl radical,
- an alkyl carboxylate or alkoxycarbonyl radical,
- an optionally substituted amino radical,
- an optionally substituted linear or branched alkyl radical,
- an optionally substituted linear or branched alkenyl radical,
- an optionally substituted cycloalkyl radical,
- an alkoxy radical,

- an alkoxyalkyl radical,
- an alkoxyaryl radical, it being possible for the aryl group to be optionally substituted,
- an aryl radical,
- a substituted aryl radical,
- a saturated or unsaturated heterocyclic radical which does or does not carry a cationic or anionic charge, which is optionally substituted and/or which is optionally fused with an aromatic ring, preferably a benzene ring, said aromatic ring being optionally substituted, particularly by one or more hydroxyl or glycosyloxy groups,
- a radical comprising one or more silicon atoms;
- or two of the substituents carried by two adjacent carbon atoms R_1-R_2 , R_2-R_3 or R_3-R_4 form, together with the carbon atoms carrying them, a saturated or unsaturated, aromatic or nonaromatic, ring optionally comprising one or more heteroatoms and optionally fused with one or more saturated or unsaturated rings optionally comprising one or more heteroatoms. In particular, R_1 to R_4 jointly form from one to four rings.

A specific embodiment of the invention relates to ortho-diphenol derivatives of formula (I), two adjacent substituents R_1-R_2 , R_2-R_3 or R_3-R_4 of which cannot form a pyrrolyl radical with the carbon atoms which carry them. More particularly, R_2 and R_3 cannot form a pyrrolyl radical fused to the benzene ring carrying the two hydroxyls.

The saturated or unsaturated and optionally fused rings can also be optionally substituted.

The alkyl radicals are saturated and linear or branched hydrocarbon radicals, generally C_1-C_{20} radicals, particularly C_1-C_{10} radicals, preferably C_1-C_6 alkyl radicals, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl and hexyl.

The alkenyl radicals are unsaturated and linear or branched C_2-C_{20} hydrocarbon radicals preferably comprising at least one double bond, such as ethylene,

propylene, butylene, pentylene, 2-methylpropylene and decylene.

The aryl radicals are mono- or polycyclic, which may or may not be fused, carbon-comprising radicals preferably comprising from 6 to 30 carbon atoms and having at least one ring which is aromatic; a phenyl, biphenyl, naphthyl, indenyl, anthracenyl and tetrahydronaphthyl is preferably chosen from the aryl radical.

The alkoxy radicals are alkyl-oxy radicals with the alkyl as defined above, preferably a C₁-C₁₀ alkyl, such as methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy.

The alkoxyalkyl radicals are preferably (C₁-C₂₀)alkoxy(C₁-C₂₀)alkyl radicals, such as methoxymethyl, ethoxymethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, and the like.

The cycloalkyl radicals are generally C₄-C₈ cycloalkyl radicals, preferably cyclopentyl and cyclohexyl radicals. The cycloalkyl radicals can be substituted cycloalkyl radicals, in particular cycloalkyl radicals substituted by alkyl, alkoxy, carboxylic acid, hydroxyl, amine and ketone groups.

The alkyl or alkenyl radicals, when they are optionally substituted, can be substituted by at least one substituent carried by at least one carbon atom chosen from:

- a halogen atom;
- a hydroxyl group;
- a C₁-C₂ alkoxy radical;
- a C₁-C₁₀ alkoxycarbonyl radical;
- a (poly)hydroxy(C₂-C₄)alkoxy radical;
- an amino radical;
- a 5- or 6-membered heterocycloalkyl radical;
- an optionally cationic 5- or 6-membered heteroaryl radical, preferably an imidazolium radical, which is optionally substituted by a (C₁-C₄)alkyl radical, preferably a methyl radical;

- an amino radical substituted by one or two identical or different C_1 - C_6 alkyl radicals optionally carrying at least:

* one hydroxyl group,

* one amino group optionally substituted by one or two optionally substituted C_1 - C_3 alkyl radicals, it being possible for said alkyl radicals to form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated and optionally substituted 5- to 7-membered heterocycle optionally comprising at least one other heteroatom other than or the same as nitrogen,

* one quaternary ammonium group $-N^+R'R''R'''M^-$ for which R' , R'' and R''' , which are identical or different, represent a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl group and M^- represents the counterion of the corresponding organic acid, inorganic acid or halide,

* or one optionally cationic 5- or 6-membered heteroaryl radical, preferably an imidazolium radical, optionally substituted by a (C_1-C_4) alkyl radical, preferably a methyl radical;

- an acylamino ($-NR-COR'$) radical in which the R radical is a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group and the R' radical is a C_1 - C_2 alkyl radical; a carbamoyl $((R)_2N-CO-)$ radical in which the R radicals, which are identical or different, represent a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group; an alkylsulfonylamino $(R'SO_2-NR-)$ radical in which the R radical represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group and the R' radical represents a C_1 - C_4 alkyl radical or a phenyl radical; or an aminosulfonyl $((R)_2N-SO_2-)$ radical in which the R radicals, which are identical or different, represent a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group,

- a carboxyl radical in the acid form or salified form (preferably salified with an alkali metal or a substituted or unsubstituted ammonium);
- a cyano group;
- a nitro group;
- a carboxyl or glycosylcarbonyl group;
- a phenylcarbonyloxy group optionally substituted by one or more hydroxyl groups;
- a glycosyloxy group; and
- a phenyl group optionally substituted by one or more hydroxyl groups.

The aryl or heterocyclic radicals or the aryl or heterocyclic part of the radicals when they are optionally substituted can be substituted by at least one substituent carried by at least one carbon atom chosen from:

- a C₁-C₁₀, preferably C₁-C₈, alkyl radical optionally substituted by one or more radicals chosen from the following radicals: hydroxyl, C₁-C₂ alkoxy, (poly)hydroxy(C₂-C₄)alkoxy, acylamino or amino substituted by two identical or different C₁-C₄ alkyl radicals, which two radicals optionally carry at least one hydroxyl group or are able to form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated and optionally substituted 5- to 7-membered, preferably 5- or 6-membered, heterocycle optionally comprising another heteroatom identical to or different from nitrogen;
- a halogen atom;
- a hydroxyl group;
- a C₁-C₂ alkoxy radical;
- a C₁-C₁₀ alkoxycarbonyl radical;
- a (poly)hydroxy(C₂-C₄)alkoxy radical;
- an amino radical;
- a 5- or 6-membered heterocycloalkyl radical;
- an optionally cationic 5- or 6-membered heteroaryl radical, preferably an imidazolium radical, which is optionally substituted by a (C₁-C₄)alkyl radical, preferably a methyl radical;

- an amino radical substituted by one or two identical or different C₁-C₆ alkyl radicals optionally carrying at least:

- * one hydroxyl group,
- * one amino group optionally substituted by one or two optionally substituted C₁-C₃ alkyl radicals, it being possible for said alkyl radicals to form, with the nitrogen atom to which they are attached, a saturated or unsaturated and optionally substituted 5- to 7-membered heterocycle optionally comprising at least one other heteroatom other than or the same as nitrogen,
- * one quaternary ammonium group -N⁺R'R''R''' M⁻ for which R', R'' and R''', which are identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl group and M⁻ represents the counterion of the corresponding organic acid, inorganic acid or halide,
- * or one optionally cationic 5- or 6-membered heteroaryl radical, preferably an imidazolium radical, optionally substituted by a (C₁-C₄)alkyl radical, preferably a methyl radical;

- an acylamino (-NR-COR') radical in which the R radical is a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group and the R' radical is a C₁-C₂ alkyl radical; a carbamoyl ((R)₂N-CO-) radical in which the R radicals, which are identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group; an alkylsulfonylamino (R'SO₂-NR-) radical in which the R radical represents a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group and the R' radical represents a C₁-C₄ alkyl radical or a phenyl radical; or an aminosulfonyl ((R)₂N-SO₂-) radical in which the R radicals, which are identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical optionally carrying at least one hydroxyl group,

- a carboxyl radical in the acid form or salified form (preferably salified with an alkali metal or a substituted or unsubstituted ammonium);
- a cyano group;
- a nitro group;
- a polyhaloalkyl group, preferably trifluoromethyl;
- a carboxyl or glycosylcarbonyl group;
- a phenylcarbonyloxy group optionally substituted by one or more hydroxyl groups;
- a glycosyloxy group; and
- a phenyl group optionally substituted by one or more hydroxyl groups.

Glycosyl radical is understood to mean a radical resulting from a mono- or polysaccharide.

The radicals comprising one or more silicon atoms are preferably polydimethylsiloxane, polydiphenylsiloxane, polydimethylphenylsiloxane or stearoxy dimethicone radicals.

The heterocyclic radicals are generally radicals comprising, in at least one ring, one or more heteroatoms chosen from O, N and S, preferably O or N, which are optionally substituted by in particular one or more alkyl, alkoxy, carboxylic acid, hydroxyl, amine or ketone groups. These rings can comprise one or more oxo groups on the carbon atoms of the heterocycle.

Mention may be made, among the heterocyclic radicals which can be used, of the furyl, pyranlyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyridyl or thienyl groups.

More preferably, the heterocyclic groups are fused groups, such as benzofuranyl, chromenyl, xanthenyl, indolyl, isoindolyl, quinolyl, isoquinolyl, chromanyl, isochromanyl, indolinyl, isoindolinyl, coumarinyl or isocoumarinyl groups, it being possible for these groups to be substituted, in particular by one or more OH groups.

The ortho-diphenols of use in the method of the invention can be natural or synthetic. The natural ortho-diphenols include the compounds which can be

present in nature and which are reproduced by chemical (semi)synthesis.

The salts of the ortho-diphenols of the invention can be salts of acids or of bases. The acids can be inorganic or organic acids. Preferably, the acid is hydrochloric acid, which results in the chlorides.

The bases can be inorganic or organic bases. In particular, the bases are alkali metal hydroxides, such as sodium hydroxide, which results in sodium salts.

According to a specific embodiment of the invention, the composition comprises, as ingredient i), one or more synthetic ortho-diphenol derivative(s) which do not exist in nature.

According to another preferred embodiment of the invention, the method for dyeing keratinous fibers employs, as ingredient i), one or more natural ortho-diphenol derivative(s).

More particularly, the ortho-diphenols which can be used in the method of the invention according to i) are in particular:

- flavanols, such as catechin and epicatechin gallate,
- flavonols, such as quercetin,
- anthocyanidins, such as cyanidin, delphinidin or petunidin,
- anthocyanins or anthocyanins, such as myrtillin,
- orthohydroxybenzoates, for example gallic acid salts,
- flavones, such as luteolin,
- hydroxystilbenes, for example 3,3',4,5'-tetrahydroxystilbene, optionally oxylated (for example glucosylated),
- 3,4-dihydroxyphenylalanine and its derivatives,
- 2,3-dihydroxyphenylalanine and its derivatives,
- 4,5-dihydroxyphenylalanine and its derivatives,
- dihydroxycinnamates, such as caffeic acid and chlorogenic acid,
- orthopolyhydroxycoumarins,
- orthopolyhydroxyisocoumarins,

- orthopolyhydroxycoumarones,
- orthopolyhydroxyisocoumarones,
- orthopolyhydroxychalcones,
- orthopolyhydroxychromones,
- quinones,
- hydroxyxanthenes,
- 1,2-dihydroxybenzene and its derivatives,
- 1,2,4-trihydroxybenzene and its derivatives,
- 1,2,3-trihydroxybenzene and its derivatives,
- 2,4,5-trihydroxytoluene and its derivatives,
- proanthocyanidins and in particular proanthocyanidins A1, A2, B1, B2, B3 and C1,
- proanthocyanins,
- tannic acid,
- ellagic acid,
- and the mixtures of the above compounds.

When the dyeing precursors exhibit D and L forms, both forms can be used in the compositions according to the invention, and also the racemates.

According to one embodiment, the natural ortho-diphenols result from extracts of animals, bacteria, fungi, algae or plants used in their entirety or partially. Regarding in particular plants, the extracts result from plants or plant parts, such as fruits, including citrus fruits, vegetables, trees or bushes. Use may also be made of mixtures of these extracts, rich in ortho-diphenols, as defined above.

Preferably, the natural ortho-diphenol or ortho-diphenols of the invention result from extracts of plants or of plant parts.

Within the meaning of the invention, said extracts as a whole will be considered as compounds i).

The extracts are obtained by extraction of various parts of plants, such as, for example, the root, wood, bark, leaf, flower, fruit, pip, husk or peel.

Mention may be made, among extracts of plants, of extracts of rose or tea leaves, extracts of rosemary leaves or extracts of mate leaves.

Mention may be made, among extracts of fruits, of

extracts of apple or of grape (in particular of grape seeds) or extracts of cocoa beans and/or pods.

Mention may be made, among extracts of vegetables, of extracts of potato or of onion skins.

Mention may be made, among extracts of tree wood, of extracts of pine bark or extracts of logwood.

Use may also be made of mixtures of plant extracts.

According to a specific embodiment of the invention, the ortho-diphenol derivative or derivatives are natural extracts rich in ortho-diphenols. According to a preferred form, the ortho-diphenol derivative or derivatives are solely natural extracts.

The natural extracts according to the invention can be provided in the form of powders or of liquids. Preferably, the extracts of the invention are provided in the form of powders.

According to the invention, the synthetic or natural ortho-diphenol derivative(s) and/or the natural extract(s) used as ingredient i) in one or more composition(s) of use in the method according to the invention preferably represent(s) from 0.001% to 20% by weight of the total weight of the composition or compositions comprising the ortho-diphenol or ortho-diphenols or the extract or extracts.

As regards the pure ortho-diphenols, the content in the composition or compositions comprising them is preferably between 0.001 and 5% by weight of each of these compositions.

As regards the extracts, the content in the composition or compositions comprising extracts as is is preferably between 0.5 and 20% by weight of each of these compositions.

ii) Metal salt(s)

The method of the invention uses one or more ingredient(s) ii) which are metal salt(s).

In particular, the metal salts are chosen from manganese (Mn) and zinc (Zn) salts.

Within the meaning of the present invention, salts is understood to mean the oxides of these metals and the salts proper resulting in particular from the action of an acid on a metal. Preferably, the salts are not oxides. Mention may be made, among the salts, of halides, such as chlorides, fluorides and iodides, sulfates, phosphates, nitrates, perchlorates and salts of carboxylic acids and polymeric complexes which can support said salts, and also their mixtures.

More particularly, the manganese salt is other than manganese carbonate, manganese hydrogencarbonate or manganese dihydrogencarbonate.

The salts of carboxylic acids which can be used in the invention also include salts of hydroxylated carboxylic acids, such as gluconate.

Mention may be made, as example of polymeric complexes which can support said salts, of manganese pyrrolidonecarboxylate.

Mention may be made, as examples, of manganese chloride, manganese fluoride, manganese acetate tetrahydrate, manganese lactate trihydrate, manganese phosphate, manganese iodide, manganese nitrate trihydrate, manganese bromide, manganese perchlorate tetrahydrate, manganese sulfate monohydrate and manganese gluconate. The salts advantageously used are manganese gluconate and manganese chloride.

Mention may be made, among zinc salts, of zinc sulfate, zinc gluconate, zinc chloride, zinc lactate, zinc acetate, zinc glycinate and zinc aspartate.

The manganese and zinc salts can be introduced in the solid form into the compositions or else can originate from a natural, mineral or thermal, water rich in these ions or also from sea water (in particular Dead Sea water). They can also originate from inorganic compounds, such as earths or ocre, such as clays (for example green clay), or even from plant extracts comprising them (cf., for example, patent document FR 2 814 943).

In particular, the metal salts of the invention have oxidation states of 2, such as Mn(II) and Zn(II).

According to a preferred embodiment of the invention, the metal salt or salts used represent from 0.001% to 10% by weight approximately of the total weight of the composition(s) comprising this or these metal salts and more preferably still from 0.05% to 0.1% by weight approximately.

iii) Hydrogen peroxide or system(s) which generate(s) hydrogen peroxide

In the context of the present invention, the third constituent is hydrogen peroxide or one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide, such as:

- a) urea hydrogen peroxide;
- b) the polymeric complexes which release hydrogen peroxide, such as polyvinylpyrrolidone/H₂O₂, in particular provided in the form of powders, and the other polymeric complexes described in US 5 008 093, US 3 376 110 and US 5 183 901;
- c) the oxidases which produce hydrogen peroxide in the presence of an appropriate substrate (for example, glucose in the case of glucose oxidase or uric acid with uricase);
- d) the metal peroxides which, in water, generate hydrogen peroxide, such as calcium peroxide or magnesium peroxide;
- e) perborates; or
- f) percarbonates.

According to a preferred embodiment of the invention, the composition or compositions comprising one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide, chosen from a) urea hydrogen peroxide; b) the polymeric complexes which release hydrogen peroxide, such as polyvinylpyrrolidone/H₂O₂; c) the oxidases ; e) perborates; and f) percarbonates.

In particular, the third constituent is hydrogen peroxide.

Furthermore, the composition or compositions

comprising the hydrogen peroxide or the generator(s) of hydrogen peroxide can also include various adjuvants used conventionally in compositions for dyeing the hair which are as defined below in part vii).

According to a specific form of the invention, the hydrogen peroxide or the system(s) which generate(s) hydrogen peroxide used preferably represent(s) from 0.001% to 12% by weight, expressed as hydrogen peroxide, with respect to the total weight of the composition or compositions comprising it or them, and more preferably still from 0.2% to 2.7% by weight.

iv) (Bi)carbonate(s)

In the context of the present invention, the fourth ingredient is chosen from (bi)carbonates.

(Bi)carbonates is understood to mean:

a) carbonates of alkali metals ($\text{Met}^+ \text{CO}_3^{2-}$), of alkaline earth metals ($\text{Met}'^{2+} \text{CO}_3^{2-}$), of ammonium ($(\text{R}''_4\text{N}^+)_2 \text{CO}_3^{2-}$) or of phosphonium ($(\text{R}''_4\text{P}^+)_2 \text{CO}_3^{2-}$), with Met' representing an alkaline earth metal and Met representing an alkali metal and R'' , which are identical or different, representing a hydrogen atom or an optionally substituted ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkyl group, such as a hydroxyethyl group,

and

b) bicarbonates, also known as hydrogencarbonates, with the following formulae:

- $\text{R}'^+ \text{HCO}_3^-$, with R' representing a hydrogen atom, an alkali metal or an ammonium $\text{R}''_4\text{N}^+$ or phosphonium $\text{R}''_4\text{P}^+$ group, where R'' , which are identical or different, represent a hydrogen atom or an optionally substituted ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkyl group, such as a hydroxyethyl group, and, when R' represents a hydrogen atom, the hydrogencarbonate is then referred to as dihydrogencarbonate ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$); and
- $\text{Met}'^{2+} (\text{HCO}_3^-)_2$, with Met' representing an alkaline earth metal.

More particularly, the fourth ingredient is chosen from alkali metal or alkaline earth metal

(bi)carbonates, preferably alkali metal (bi)carbonates.

Mention may be made of sodium, potassium, magnesium or calcium carbonates or hydrogencarbonates and their mixtures, in particular sodium hydrogencarbonate. These hydrogencarbonates can originate from a natural water, for example spring water from the Vichy basin or from La Roche-Posay or Badoit water (cf., for example, the patent document FR 2 814 943). In particular, mention may be made of sodium carbonate [497-19-8] = Na_2CO_3 , sodium hydrogencarbonate or sodium bicarbonate [144-55-8] = NaHCO_3 , and sodium dihydrogencarbonate = $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$.

According to the invention, the (bi)carbonate agent or agents used preferably represent from 0.001% to 10% by weight of the total weight of the composition or compositions comprising the (bi)carbonate agent or agents and more preferably still from 0.005% to 5% by weight.

v) Stage(s) of mechanical wiping and/or of drying and/or non rinsing:

The method for dyeing keratinous fibers according to the invention comprises at least one intermediate stage of mechanical wiping of the fibers and/or of drying and/or non rinsing of the fibers.

The mechanical wiping and drying stages are also called « controlled leave-in » in order to be different from « rinse-out » under intense water jet and from « non rinsing » stage or « leave in » which consists in immediate progression to the second stage of development.

Mechanical wiping of the fibers is understood to mean the rubbing of an absorbent item over the fibers and the physical withdrawal, via the absorbent item, of the surplus of ingredient(s) which has/have not penetrated into the fibers. The absorbent item can be a piece of cloth, such as a towel, particularly a terry towel, or a dish towel, or absorbent paper, such as

kitchen towels. According to a very interesting embodiment of the invention the method for coloring keratinous fibers the mechanical wiping is made and let said fibers wets without a total drying of keratinous fibers.

Drying is understood to mean the action of evaporating the organic solvents and/or water occurring in one or more compositions used in the method of the invention, comprising or not comprising one or more ingredients i) to iv) as defined above. Drying can be carried out via a heat source (convection, conduction or radiation) by sending, for example, a hot gas stream, such as air, necessary for the evaporation of the solvent or solvents. Mention may be made, as heat source, of a hair dryer, including hood hair dryers, an iron for smoothing the hair, a dispenser of infrared rays and other conventional heating devices.

vi) Water:

According to one embodiment of the invention, water is preferably included in the method of the invention. It can originate from the wetting of the keratinous fibers and/or from the composition or compositions comprising the compounds i) to iv) as defined above or from one or more other compositions. Preferably, the water originates at least from a composition comprising at least one compound chosen from i) to iv) as defined above.

vii) Cosmetic compositions:

The ingredients i) to iv) can occur alone or in a cosmetic composition. The cosmetic compositions used in the method according to the invention are cosmetically acceptable, i.e. they comprise a dyeing vehicle which generally comprises water or a mixture of water and of one or more organic solvents or a mixture of organic solvents.

Organic solvent is understood to mean an organic substance capable of dissolving or dispersing another substance without modifying it chemically.

The organic solvents:

Mention may be made, as organic solvents, for example, of lower C₁-C₄ alkanols, such as ethanol and isopropanol, polyols and polyol ethers, such as 2-butoxyethanol, propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether or hexylene glycol, and aromatic alcohols, such as benzyl alcohol or phenoxyethanol.

The organic solvents are present in proportions preferably of between 1 and 40% by weight approximately, with respect to the total weight of the dyeing composition, more preferably still between 5 and 30% by weight approximately.

The adjuvants:

The composition or compositions of the dyeing method in accordance with the invention can also include various adjuvants conventionally used in compositions for dyeing the hair, such as anionic, nonionic, cationic, amphoteric or zwitterionic surface-active agents or their mixtures, anionic polymers other than surfactants, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic polymers or their blends, inorganic or organic thickening agents, in particular anionic, cationic, nonionic and amphoteric polymeric associative thickeners, antioxidants, penetration agents, sequestering agents, fragrances, buffers, dispersing agents, conditioning agents, such as, for example, volatile or nonvolatile and modified or unmodified silicones, film-forming agents, ceramides, preservatives or opacifying agents.

Said adjuvants are preferably chosen from surface-active agents, such as anionic or nonionic surfactants

or their mixtures, and inorganic or organic thickening agents.

The above adjuvants are generally present in an amount of, for each of them, between 0.01 and 40% by weight, with respect to the weight of the composition or compositions comprising the ingredients i) to iv) as defined above, preferably between 0.1 and 20% by weight, with respect to the weight of the composition.

Of course, a person skilled in the art will take care to choose this or these optional additional compounds so that the advantageous properties intrinsically attached to the composition(s) of use in the coloring method in accordance with the invention are not, or not substantially, detrimentally affected by the envisaged addition or additions.

The additional dyes:

The method employing the ingredients i) to iv) as defined above can in addition employ or comprise one or more additional direct dyes. These direct dyes are, for example, chosen from those conventionally used in direct dyeing, among which may be mentioned all the aromatic and/or nonaromatic dyes commonly used, such as neutral, acid or cationic nitrobenzene direct dyes, neutral, acid or cationic azo direct dyes, natural direct dyes other than ortho-diphenols, neutral, acid or cationic quinone and in particular anthraquinone direct dyes, azine, triarylmethane or indoamine direct dyes, methines, styryls, porphyrins, metalloporphyrins, phthalocyanines, methinecyanines and fluorescent dyes.

Mention may be made, among natural direct dyes, of lawsone, juglone, indigo, isatin, curcumin, spinulosin, apigenidine or orceins. Use may also be made of extracts or decoctions comprising these natural dyes and in particular cataplasms or henna-based extracts.

The additional direct dye or dyes used in the composition or compositions comprising the ingredients i) to iv) used in the method according to the invention preferably represent from 0.001% to 10% by weight

approximately of the total weight of the composition or compositions comprising them and more preferably still from 0.05% to 5% by weight approximately.

The compositions of the method employing the ingredients i) to iv) as defined above can also employ one or more oxidation bases and/or one or more couplers conventionally used for the dyeing of keratinous fibers.

Mention may be made, among the oxidation bases, of para-phenylenediamines, bisphenylalkylenediamines, para-aminophenols, bis-para-aminophenols, ortho-aminophenols, heterocyclic bases and their addition salts.

Mention may in particular be made, among these couplers, of meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols, naphthalene couplers, heterocyclic couplers and their addition salts.

The oxidation base or bases present in the composition or compositions are generally present each in an amount of between 0.001 and 10% by weight of the total weight of the corresponding composition or compositions.

The cosmetic composition(s) used in the method of the invention can be provided in various formulation forms, such as a powder, a lotion, a foam, a cream or a gel, or in any other form appropriate for carrying out dyeing of keratinous fibers. It can also be packaged as a propellant-free pump-action spray or under pressure in an aerosol container in the presence of a propellant and form a foam.

pH of the composition(s) of the method

According to a specific form of the invention, the pH of the composition or compositions of the method comprising the (bi)carbonate or (bi)carbonates is greater than 7 and preferably between 8 and 12, in particular between 8 and 10.

If the composition or compositions do not comprise (bi)carbonates, the pH of the composition or

compositions comprising the hydrogen peroxide or a system which generates hydrogen peroxide is preferably less than 7, more particularly between 1 and 5.

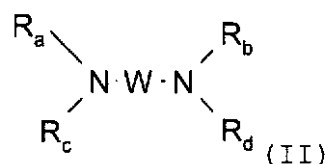
Preferably, the composition or compositions comprising the ortho-diphenol or ortho-diphenols of the invention and not comprising (bi)carbonates are at a pH of less than 7 and preferably of between 3 and 6.5.

According to a specific form of the method of the invention, the compositions comprising the metal salt or salts and not comprising (bi)carbonates are at a pH of less than 7 and preferably of between 3 and 6.5.

The pH of these compositions can be adjusted to the desired value using acidifying or basifying agents commonly used in the dyeing of keratinous fibers or else using conventional buffer systems.

Mention may be made, among the acidifying agents of the compositions used in the invention, by way of example, of inorganic or organic acids, such as hydrochloric acid, orthophosphoric acid, sulfuric acid, carboxylic acids, such as acetic acid, tartaric acid, citric acid or lactic acid, or sulfonic acids.

An advantageous alternative form is to add a basifying agent to the composition or compositions of the dyeing method comprising the (bi)carbonate or (bi)carbonates. More particularly, this basifying agent is chosen from aqueous ammonia, alkali metal carbonates, alkanolamines, such as mono-, di- and triethanolamines, and their derivatives, sodium hydroxide, potassium hydroxide and the compounds of following formula (II):



in which W is a propylene residue optionally substituted by a hydroxyl group or a C₁-C₄ alkyl radical and R_a, R_b, R_c and R_d, which are identical or different,

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

viii) Multistage coloring method

According to a specific embodiment of the invention, the method for dyeing keratinous fibers consists in:

- a) in a first step, treating said fibers with:
 - i) one or more ortho-diphenol derivative(s),
 - ii) one or more metal salt(s), preferably chosen from manganese and zinc salts, and
 - iii) hydrogen peroxide or one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide,the ingredients i) to iii) being applied to said fibers together or separately;
- b) in a second step, said fibers are wiped mechanically and/or dried and/or non rinsed preferentially said fibers are mechanically wiped and/or dried; and
- c) in a third stage, said fibers are treated with iv) one or more (bi)carbonate(s).

According to another specific embodiment of the invention, the method for dyeing keratinous fibers consists in:

- a) in a first step, treating said fibers with:
 - i) one or more ortho-diphenol derivative(s), and
 - ii) one or more metal salt(s), preferably chosen from manganese and zinc salts,
- b) in a second step, said fibers are wiped mechanically and/or dried and/or non rinsed preferentially said fibers are mechanically wiped and/or dried; and
- c) in a third stage, said fibers are treated with
 - iii) hydrogen peroxide or one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide and iv) one or more (bi)carbonate(s);

it being understood that the ingredients i) and ii) and iii) and iv) can be applied to said fibers together or separately.

The keratinous fibers may or may not be wetted beforehand.

In the second stage, said fibers can be wiped mechanically once or a series of times until the excess ingredients i) and ii) or ingredients i), ii) and iii) have disappeared.

In the second stage, if the drying means is thermal, for example a hair dryer, including a hood hair dryer, or smoothing iron or in the open air, then the fibers are dried until the wet appearance of the hair has disappeared visually. In particular, the keratinous fibers are dried using a smoothing iron or a hair dryer.

The leave-in time between the stages of application of the ingredients i), ii), iii) and iv) is set at between 3 and 120 minutes, preferably between 10 and 60 minutes and more particularly between 15 and 45 minutes.

One or more successive or nonsuccessive wiping and/or drying operations can be envisaged between the applications of ingredients i) and ii), or between each of the applications of ingredients i), ii) and iii), or between each of the applications of ingredients i), ii), iii) and iv), or between the applications of mixture i) + ii) and of mixture iii) + iv), or between the applications of mixture i) + ii) and of ingredients iii) and iv).

In particular, the wiping and/or drying stage is carried out after application of the mixture of ingredients i) + ii) + iii) as defined above and before the application of the ingredient iv).

More particularly, the method involves one or more successive stages of wiping after the application of the mixture of i) + ii) + iii). In this case, the wiping sequence is carried out until the excess of said mixture has disappeared visually and the fibers have dried.

The leave-in time after application of each of the ingredients or of the mixtures is generally set at

between 3 and 120 minutes, preferably between 10 and 60 minutes and more preferably between 15 and 45 minutes.

Whatever the method of application, the application temperature for the ingredients i) to iv) is generally between ambient temperature (15 to 25°C) and 80°C and more particularly between 15 and 45°C. Thus, it is advantageously possible, after application of the composition according to the invention, to subject the hair to a heat treatment by heating at a temperature of between 30 and 60°C.

When, in the method, a thermal heating means a heating iron is used, its temperature of between 60 and 220°C and preferably between 120 and 200°C.

A specific form of the invention relates to a coloring method which is carried out at ambient temperature (25°C) for the application of the ingredients i) to iv).

In all the specific forms and in all the alternative forms of the methods described above, the compositions mentioned are ready-for-use compositions which can result from the mixing, at the time of use, of two or more compositions and in particular of compositions present in dyeing kits.

I) DYEING EXAMPLES

The following composition was prepared:

Composition A	A
Catechin	5 g
Pine bark extract	-
Hexylene glycol	5 g
Sodium lauryl ether sulfate (70% as AM in water)	3.75 g
Manganese gluconate (i.e. 0.01% by weight of Mn ²⁺ metal	0.081 g

equivalent)	
Hydrogen peroxide	1.2 g
Citric acid or sodium hydroxide	q.s. for pH 5
Demineralized water	q.s. for 100 g

The composition **A** is applied to locks of dry natural hair comprising 90% of white hairs and of dry permed hair comprising 90% of white hairs with a bath ratio of 5 g of formulation per 1 g of hair. The treated hair is subsequently left to develop at a temperature of 50°C for 30 minutes.

At the end, the hair impregnated with the first composition is wiped using an absorbent towel in order to remove the excess formulation and is optionally dried or not.

Composition B	B
Sodium bicarbonate NaHCO_3	5 g
Carbomer	1 g
Monoethanolamine	q.s. for pH 9
Demineralized water	q.s. for 100 g

The composition **B** is subsequently applied to the hair with a bath ratio of 4 g per 1 g of lock; the development time is 10 minutes at ambient temperature. After a few minutes, a very intense coloring appears.

After the locks have been rinsed, shampooed and dried under a hood, the hair is subsequently rinsed with water, washed with a conventional shampoo and dried under a hood.

The coloring is very persistent toward washing operations and light.

Colorimetric results:

The coloring of the hair is evaluated visually and read on a Minolta spectrophotometer (CM3600d, illuminant D65, angle 10°, SCI values) for the L^* , a^* , b^* colorimetric measurements.

In this L^* , a^* , b^* system, L^* represents the intensity of the color, a^* indicates the green/red color axis and b^* indicates the blue/yellow color axis. The lower the value of L , the darker or more intense the color. The higher the value of a^* , the redder the shade; the higher the value of b^* , the yellower the shade.

a) The variation in coloring between the colored locks of natural/permed white hair which is untreated (control) and after treatment are defined by ΔE^* according to the following equation:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

In this equation, L^* , a^* and b^* represent the values measured after dyeing the natural/permed hair comprising 90% of white hairs and L_0^* , a_0^* and b_0^* represent the values measured for the untreated natural/permed hair comprising 90% of white hairs.

The greater the value of ΔE , the greater the difference in color between the control locks and the dyed locks.

b) The variation in coloring between the natural locks white hair treated (NW) and natural permed white hair treated (PW) are defined by the selectivity ΔE_{selec} , which correspond to the difference between the keratin fibers from the root : natural without permanent treatment to the tip : permanent treatment) according to the following equation :

$$\Delta E_{\text{selec}} = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

In this equation, L , a and b represent the values measured after dyeing the permed hair comprising 90% of white hairs and L_0 , a_0 and b_0 represent the values measured after dyeing the natural hair comprising 90% of white hairs.

The greater the value of ΔE_{selec} , the greater the difference in color between the root and the tip and the greater is the non-homogeneity of the color.

Chromaticity : C*

Chromaticity in the CIE L*, a*, b* colorimetric system is calculated according to the following equation :

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

The greater the value of C*, the greater the chromaticity is.

II) COMPARATIVE EXAMPLES

Dyeing method

In order to demonstrate the performance in terms of dyeing the hair starting from the method according to the invention, three comparative examples of the method in RINSE-OUT, CONTROLLED LEAVE-IN and LEAVE-IN were carried out.

RINSE-OUT: intermediate rinsing of the locks with faucet water.

LEAVE-IN: immediate progression to the second stage of development.

CONTROLLED LEAVE-IN: wiping, using an absorbent towel, the locks of hair impregnated with lotion. An alternative form also consists in drying the hair after the stage of wiping or superficially drying.

Examples (on natural hair comprising 90% of white hairs)	Control (untreated hair)	1 comparative	2 invention	3 invention	4 invention
Composition A Stage 1	-	A	A	A	A
Intermediate stage	-	Rinsing	Wiped wet	Wiped dried	Leave- in
Composition B Stage 2	-	B	B	B	B
Shades on hair	-	very	very	very	very

		light golden	intense coppery	intense coppery	intense coppery
L*	54.88	51.66	37.92	39.39	40.11
a*	0.87	5.54	13.38	13.35	14.51
b*	12.33	21.85	25.31	26.4	28.13
ΔE	-	11.09	24.75	24.37	25.58
ΔL^*	-	-3.22	-16.96	-15.49	-14.77
Δa^*	-	4.67	12.51	12.48	13.63
Δb^*	-	9.53	12.98	14.07	15.81

Examples (on permed natural hair comprising 90% of white hairs)	Control (untreated hair)	5 compara tive	6 inventi on	7 inventi on	8 inventi on
Composition A Stage 1	-	A	A	A	A
Intermediate stage	-	Rinsing	Wiped wet	Wiped dried	Leave- in
Composition B Stage 2	-	B	B	B	B
Shades on hair	-	very light golden green	very intense coppery	very intense coppery	very intense coppery
L*	56.59	44.83	39.18	33.96	35.02
a*	0.74	2.71	15.04	14.05	12.13
b*	13.83	19.38	29.37	23.34	23.77
ΔE	-	13.15	27.37	27.93	26.35
ΔL^*	-	-11.76	-17.41	-22.63	-21.57
Δa^*	-	1.98	14.31	13.31	11.4
Δb^*	-	5.55	15.54	9.51	9.94

It is apparent from the above tables that the locks of natural or permed white hair treated with the method which involves at least one wiping or drying stage according to the invention make it possible to dye in a significantly more chromatic way than the

composition according to the comparison test. Furthermore, the compositions according to the invention provide the hair with a much more intense color than those obtained with the comparison tests (L^* lower with the compositions according to the invention).

The following composition was prepared:

Composition A'	A1
Catechine	4 g
Hexylene glycol	5 g
Sodium lauryl ether sulfate (70% as AM in water)	3.75 g
Manganese gluconate (i.e. 0.01% by weight of Mn^{2+} metal equivalent)	0.036 g
Hydrogen peroxide	1.2 g
Citric acid or sodium hydroxide	qsp pH 5
Demineralized water	qsp 100 g

The composition **A'** is applied to locks of dry natural hair comprising 90% of white hairs and of dry permed hair comprising 90% of white hairs with a bath ratio of 5 g of formulation per 1 g of hair. The treated hair is subsequently left to develop at a temperature of 50°C for 30 minutes.

At the end, the hair impregnated with the first composition is wiped using an absorbent towel in order to remove the excess formulation and is optionally dried or not.

Composition B'	B'1
Sodium bicarbonate $NaHCO_3$	2.6 g
Monoethanolamine or citric acid	qsp pH 9
Demineralized water	qsp 100 g

The composition **B'** is subsequently applied to the hair with a bath ratio of 4 g per 1 g of lock; the development time is 10 minutes at ambient temperature. After a few minutes, a very intense coloring appears.

After the locks have been rinsed, shampooed and dried under a hood, the hair is subsequently rinsed with water, washed with a conventional shampoo and dried under a hood.

The coloring is very persistent toward washing operations and light.

Example (on natural hair comprising 90% of white hairs)	9
Composition (A'i) Stage 1	A'1
Intermediate stage	Non rinsed, wiped
Composition (B'i) Stage 2	B'1
Shades on hair	coppery
Chromaticity (C*)	34.30

Example (on permed natural hair comprising 90% of white hairs)	9
Composition (A'i) Stage 1	A'1
Intermediate stage	Non rinsed, wiped
Composition (B'i) Stage 2	B'1
Shades on hair	cuivré
Chromaticity (C*)	34.96

Example (on natural hair comprising 90% of white hairs)	Comparative 10
Composition (A'i) Stage 1	A'1
Intermediate stage	Rinsed, wiped
Composition (B'i) Stage 2	B'1

Shades on hair	golden green
Chromaticity (C*)	30.18

Example (on permed natural hair comprising 90% of white hairs)	Comparative 10
Composition (A'i) Etape 1	A'1
Etape intermédiaire	Rinsed , wiped
Composition (B'i) Etape 2	B'1
Shades on hair	golden green
Chromaticity (C*)	29.77

Selectivity

Selectivity ΔE_{selec} (NW/PW) NON RINSED + WIPED (Example 9)	1.08
Selectivity ΔE_{selec} (NW/PW) RINSED + WIPED (comparative example 10)	6.08

Keratinous fibers dyed with the method for dyeing keratinous fibers according to the invention carrying out a non-rinsed stage reaches to coloration significantly more homogeneous than the comparative (since less selective ΔE_{selec} significantly lower) i.e. than the coloration obtained with a method carrying out just before application of ingredient iv) a rinsed stage. Moreover method for dyeing keratinous fibers according to the invention (see example 9) allows to access to coloration of the said fibers with significantly more chromatic than the comparative (see example 10), on natural hair as well as permed hair.

1. A multistage method for dyeing keratinous fibers, in which:

a) in one or more stages, said fibers are treated with:

- i) one or more ortho-diphenol derivative(s),
- ii) one or more metal salt(s),
- iii) one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide,
- iv) one or more (bi)carbonate(s), and

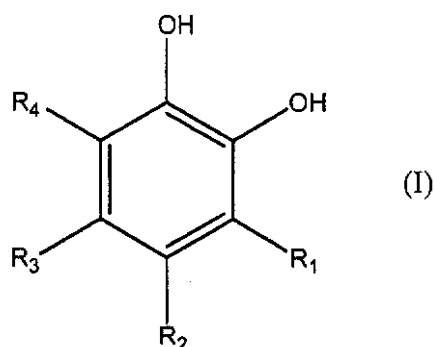
b) in one or more stages between the treatments with i) to iv), said fibers are wiped mechanically and/or dried

with the proviso that said method does not carry out a rinsing stage just before the stage which carries out the ingredient iv).

2. The dyeing method as claimed in the preceding claim, in which the ortho-diphenol(s) are chosen from natural ortho-diphenol derivative(s).

3. The dyeing method as claimed in claim 1 or 2, in which the ingredient i) is an ortho-diphenol comprising an aromatic ring chosen from benzene, naphthalene, tetrahydronaphthalene, indane, indene, anthracene, phenanthrene, isoindole, indoline, isoindoline, benzofuran, dihydrobenzofuran, chromane, isochromane, chromene, isochromene, quinoline, tetrahydroquinoline and isoquinoline, said aromatic ring comprising at least two hydroxyl groups carried by two contiguous adjacent atoms of the aromatic ring.

4. The dyeing method as claimed in any one of the preceding claims, in which the ingredient i) is of following formula (I) or one of its oligomers, in or not in the salified form:



in which formula (I) the substituents:

- R_1 to R_4 , which are identical or different, represent:
 - a hydrogen atom,
 - a halogen atom,
 - a hydroxyl radical,
 - a carboxyl radical,
 - an alkyl carboxylate or alkoxy carbonyl radical,
 - an optionally substituted amino radical,
 - an optionally substituted linear or branched alkyl radical,
 - an optionally substituted linear or branched alkenyl radical,
 - an optionally substituted cycloalkyl radical,
 - an alkoxy radical,
 - an alkoxyalkyl radical,
 - an alkoxyaryl radical, it being possible for the aryl group to be optionally substituted,
 - an aryl radical,
 - a substituted aryl radical,
 - a saturated or unsaturated heterocyclic radical which does or does not carry a cationic or anionic charge, which is optionally substituted and/or which is optionally fused with an aromatic ring, said aromatic ring being optionally substituted,
 - a radical comprising one or more silicon atoms;
- or two of the substituents carried by two adjacent carbon atoms R_1 - R_2 , R_2 - R_3 or R_3 - R_4 jointly form a saturated or unsaturated, aromatic or nonaromatic and substituted or unsubstituted ring optionally comprising one or more heteroatoms and optionally fused with one

or more saturated or unsaturated and optionally substituted rings optionally comprising one or more heteroatoms.

5. The dyeing method as claimed in the preceding claim, in which the ortho-diphenol(s) are chosen from:

- flavonols,
- anthocyanidins,
- anthocyanins or anthocyanins,
- orthohydroxybenzoates,
- flavones,
- hydroxystilbenes,
- 3,4-dihydroxyphenylalanine and its derivatives,
- 2,3-dihydroxyphenylalanine and its derivatives,
- 4,5-dihydroxyphenylalanine and its derivatives,
- dihydroxycinnamates,
- orthopolyhydroxycoumarins,
- orthopolyhydroxyisocoumarins,
- orthopolyhydroxycoumarones,
- orthopolyhydroxyisocoumarones,
- orthopolyhydroxychalcones,
- orthopolyhydroxychromones,
- orthopolyhydroxyquinones,
- orthohydroxyxanthenes,
- 1,2-dihydroxybenzene and its derivatives,
- 1,2,4-trihydroxybenzene and its derivatives,
- 1,2,3-trihydroxybenzene and its derivatives,
- 2,4,5-trihydroxytoluene and its derivatives,
- proanthocyanidins,
- proanthocyanins,
- tannic acid,
- ellagic acid,
- and the mixtures of the above compounds.

6. The dyeing method as claimed in any one of claims 2 to 5, in which the natural ortho-diphenol(s) i) are chosen from extracts of animals, bacteria, fungi, algae or plants.

7. The dyeing method as claimed in the preceding claim, in which the natural ortho-diphenol(s) i) are chosen from:

- extracts of tea leaves, extracts of rosemary leaves and extracts of mate leaves;
- extracts of fruits, such as extracts of grape (in particular of grape seeds or of grape marc), or extracts of cocoa beans and/or pods;
- extracts of vegetables, such as extracts of onion skins or of salad;
- extracts of tree wood, such as extracts of pine bark, extracts of logwood, extracts of dyer's mulberry ("yellow wood") or extracts of acacia.

8. The dyeing method as claimed in any one of the preceding claims, in which the metal salt(s) ii) present are chosen from manganese and zinc oxides.

9. The method as claimed in the preceding claim, in which the manganese and zinc salts are chosen from halides, sulfates, phosphates, nitrates and perchlorates, salts of carboxylic acids, such as gluconates, and also their mixtures.

10. The dyeing method as claimed in any one of the preceding claims, in which the composition comprising iii) as ingredient comprises hydrogen peroxide or urea hydrogen peroxide.

11. The dyeing method as claimed in any one of the preceding claims, in which the ingredient iv) comprises alkali metal or alkaline earth metal (bi)carbonate(s).

12. The method as claimed in any one of the preceding claims, which consists in:

- a) in a first step, treating said fibers with:
 - i) one or more ortho-diphenol derivative(s),
 - ii) one or more metal salt(s), and
 - iii) hydrogen peroxide or one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide,the ingredients i) to iii) being applied to said fibers together or separately;
- b) in a second step, said fibers are wiped mechanically and/or dried and/or non rinsed preferentially said fibers are mechanically wiped and/or dried, more especially said fibers are

mechanically wiped; and

- c) in a third stage, said fibers are treated with iv) one or more (bi)carbonate(s).

13. The method as claimed in any one of claims 1 to 11, which consists in:

- a) in a first step, treating said fibers with:
 - i) one or more ortho-diphenol derivative(s), and
 - ii) one or more metal salt(s),
- b) in a second step, said fibers are wiped mechanically and/or dried and/or non rinsed preferentially said fibers are mechanically wiped and/or dried, more especially said fibers are mechanically wiped; and
- c) in a third stage, said fibers are treated with
 - iii) hydrogen peroxide or one or more system(s) which generate(s) hydrogen peroxide and iv) one or more (bi)carbonate(s);

it being understood that the ingredients i) and ii) and iii) and iv) can be applied to said fibers together or separately.

14. The method as claimed in any one of the preceding claims, in which, during stage b), the keratinous fibers are wiped mechanically once or a series of times until the excess ingredients i) and ii) or ingredients i), ii) and iii) have disappeared.

15. The method as claimed in any one of the preceding claims, in which, during stage b), the keratinous fibers are dried using heat.

1 Abstract

A subject matter of the invention is a method for dyeing keratinous fibers by treatment of said fibers with i) at least one ortho-diphenol derivative, ii) at least one metal salt, iii) at least hydrogen peroxide or one system which generates hydrogen peroxide and iv) at least (bi)carbonate; additionally involving an intermediate wiping and/or drying and/or non rinsing stage.

This hair dyeing method makes it possible to obtain, from an extract of ortho-diphenols, in particular natural ortho-diphenols, better colorings which are more homogeneous, chromatic and persistent and which do not detrimentally affect the cosmetic properties of keratinous fibers.

2 Representative Drawing

None