



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104114540 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201380008905.7

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2013.02.13

代理人 樊云飞

(30) 优先权数据

12155709.4 2012.02.16 EP

(51) Int. Cl.

C07D 231/38(2006.01)

A61K 8/49(2006.01)

A61Q 5/10(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/025848 2013.02.13

(56) 对比文件

DE 10240276 A1, 2004.03.11,

DE 10336202 A1, 2005.03.03,

US 7018426 B2, 2006.03.28,

WO 2007/026312 A1, 2007.03.08,

US 2003/0131423 A1, 2007.07.17,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/122990 EN 2013.08.22

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

审查员 陆皞然

(72) 发明人 I·韦伯 W·盖贝尔 A·欧桑

M·斯贝克巴彻

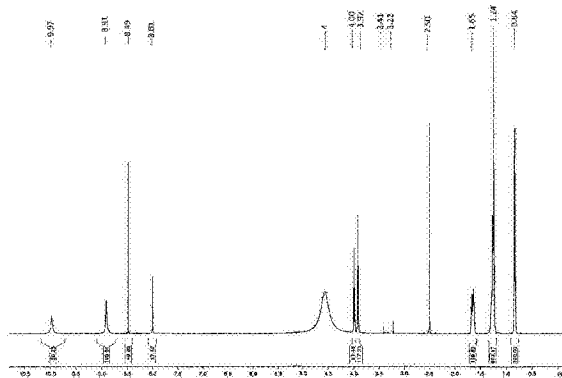
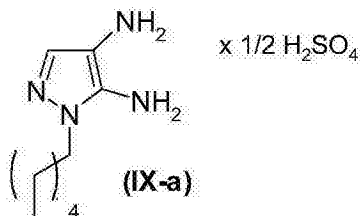
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐及其在染色组合物中的用途

(57) 摘要

本发明公开了如式 (IX-a) 表示的 1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐及其在氧化性染色组合物中的用途。发现该吡唑盐组合了作为原材料的良好稳定性和当在毛发染色组合物中配制时与多种常见偶合剂的良好色调强度。



1. 一种化合物,其特征在于,所述的化合物为1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐。

2. 一种用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物,其特征在于,它包含1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐。

3. 如权利要求2所述的组合物,其特征在于,所述的角蛋白纤维是人角蛋白纤维。

4. 根据权利要求2所述的组合物,其特征在于,它还包含一种或多种偶合剂,所述偶合剂选自:间苯二酚、4-氯间苯二酚、2-氯间苯二酚、2-甲基间苯二酚、4,6-二氯苯-1,3-二酚、2,4-二甲基苯-1,3-二酚、间氨基苯酚、4-氨基-2-羟基甲苯、2-甲基-5-羟乙基氨基苯酚、3-氨基-2,6-二甲基苯酚、3-氨基-2,4-二氯苯酚、5-氨基-6-氯-邻甲酚、5-氨基-4-氯-邻甲酚、6-羟基苯并吗啉、2-氨基-5-苯基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚、2-氨基-5-乙氧基苯酚、5-甲基-2-(甲基氨基)苯酚、2,4-二氨基苯氧基乙醇、2-氨基-4-羟乙基氨基苯甲醚、1,3-双-(2,4-二氨基苯氧基)-丙烷、2,2'-(2-甲基-1,3-亚苯基)双(氮烷二基)二乙醇、苯-1,3-二胺、2,2'-(4,6-二氨基-1,3-亚苯基)双(氧基)二乙醇、3-(吡咯烷-1-基)苯胺、1-(3-(二甲基氨基)苯基)脲、1-(3-氨基苯基)脲、1-萘酚、2-甲基-1-萘酚、1,5-萘二酚、2,7-萘二酚或1-乙酰氧基-2-甲基萘、4-氯-2-甲基萘-1-酚、4-甲氧基-2-甲基萘-1-酚、2,6-二羟基-3,4-二甲基吡啶、2,6-二甲氧基-3,5-吡啶二胺、3-氨基-2-甲基氨基-6-甲氧基吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、2,6-二氨基吡啶、吡啶-2,6-二酚、5,6-二羟基吡啶、6-羟基吡啶、5,6-二羟基二氢吡啶、3-甲基-1-苯基-1H-吡唑-5(4H)-酮、1,2,4-三羟基苯、羟乙基-3,4-亚甲基二氧基苯胺、它们生理上相容的水溶性盐、以及它们的混合物。

5. 根据权利要求2-4任一项所述的组合物,其特征在于,它还包含一种或多种中间体,所述中间体选自:甲苯-2,5-二胺、对苯二胺、N-苯基-对苯二胺、N,N-双(2-羟乙基)-对苯二胺、2-羟乙基-对苯二胺、羟丙基-双-(N-羟乙基-对苯二胺)、2-甲氧基甲基-对苯二胺、2-(1,2-二羟基乙基)-对苯二胺、2,2'-(2-(4-氨基苯基氨基)乙基氮烷二基)二乙醇、2-(2,5-二氨基-4-甲氧基苯基)丙烷-1,3-二醇、2-(7-氨基-2H-苯并[b][1,4]噻唑-4(3H)-基)乙醇、2-氯-对苯二胺、对氨基苯酚、对(甲基氨基)苯酚、4-氨基间甲酚、2-甲氧基-对苯二胺、2,2'-亚甲基双-4-氨基苯酚、2,4,5,6-四氨基嘧啶、2,5,6-三氨基-4-嘧啶醇、1-羟乙基-4,5-二氨基吡唑硫酸盐、4,5-二氨基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基吡唑、4,5-二氨基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-1-丁基吡唑、4,5-二氨基-1-戊基吡唑、4,5-二氨基-1-苄基吡唑、2,3-二氨基-6,7-二氢吡唑并[1,2-a]吡唑-1(5H)-酮二甲基硫酸盐、它们生理上相容的水溶性盐、以及它们的混合物。

6. 一种染色毛发的方法,包括以下步骤:

(i) 提供着色组分,所述着色组分包含(a)至少1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐;(b)如权利要求4中所定义的偶合剂;

(ii) 提供包含(c)选自过氧化氢、过碘酸钠、过氧化脲、过氧化三聚氰胺、过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐、过硫酸盐以及它们的混合物的氧化剂的显色剂组分;

(iii) 将所述着色组分和所述显色剂组分混合,以获得用于毛发的氧化性染色的组合物;

(iv) 将所述用于毛发的氧化性染色的组合物施用到所述毛发上。

7. 一种氧化性毛发染色套盒,其特征在于,它包含:(i)着色组分,所述着色组分包含(a)至少1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐,(b)如权利要求4中所定义的偶合剂;和(ii)单

独包装的显色剂组分,所述显色剂组分包含选自过氧化氢、过碘酸钠、过氧化脲、过氧化三聚氰胺、过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐、过硫酸盐以及它们的混合物的氧化物。

8.一种用于制备角蛋白纤维的氧化性染色的组合物的着色组分,其特征在于,所述着色组分包含1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐。

9.制备用于氧化性毛发染色组合物的着色组分的方法,其特征在于,所述方法包括将1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐与所述着色组分的其它成分混合的步骤。

10.1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐用于制备用于氧化性毛发染色组合物中的着色组分的用途。

## 1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐及其在染色组合物中的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化合物1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐以及其在用于角蛋白纤维(具体地毛发)氧化性染色的组合物中的用途。

### 背景技术

[0002] 毛发的氧化性染色是一种最广泛使用的着色毛发的方法。在该方法中,将氧化性毛发着色前体与氧化剂(通常为过氧化剂)联合使用。氧化性毛发着色前体通常分成两个亚型;即主要中间体和偶合剂。所述前体一般为能够扩散到毛发中的小分子。这些前体的另一个常见特征在于,它们大多包含如氨基的基团。这些基团的存在是必要的,以能够提供与氧化性毛发染色相关联的化学性质。

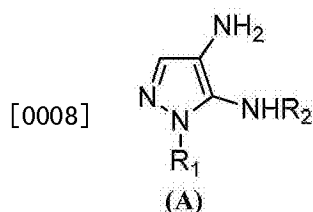
[0003] 虽然一方面这些氨基需要存在于毛发着色前体的化学骨架中以使氧化性毛发染色化学反应能够发生,但是另一方面,一个缺点在于,所述毛发着色前体较不稳定并且随时间推移降解,尤其是暴露于光照、潮湿环境和空气时。主要降解产物似乎为这些前体的氧化衍生物及其二聚体。

[0004] 如毛发染色领域中已知,氧化性毛发染色产品以套盒形式出售,所述套盒包含不同组分,将由消费者或美发厅发型师混合以获得所需的毛发染色组合物。该套盒包含所谓的含有毛发着色染料前体的着色组分,以及所谓的含有氧化剂的显色剂组分。自毛发着色前体生产、包装、运输和贮存时起直至材料被加入毛发染料制剂中,时间间隔可很长。已示出,在此期间可发生毛发着色前体的降解。已注意到,这些前体贮存越久,降解产物的量越高,具体地这些前体的氧化衍生物及其二聚体。

[0005] 降低毛发染料着色前体降解速率的方法是将它们转变成它们相应的盐,以使这些化合物保持在相当稳定的阶段,直至它们将配制到着色组分中时。虽然通过使用毛发着色前体的盐可达到更高的贮存稳定性,但是这些盐衍生物对毛发染色性能具有影响。

[0006] 4,5-二氨基吡唑衍生物由于它们作为主要中间体的良好性能,而通常用于氧化性毛发染色领域中。当与氧化性毛发染色介质中的偶合剂混合时,它们提供各种色调。

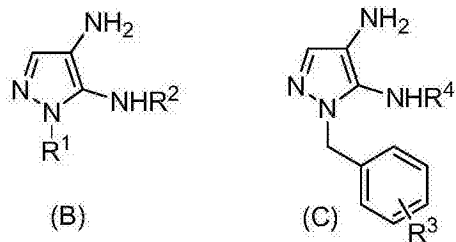
[0007] US5,663,366公开了制备通式(A)的4,5-二氨基吡唑衍生物的方法:



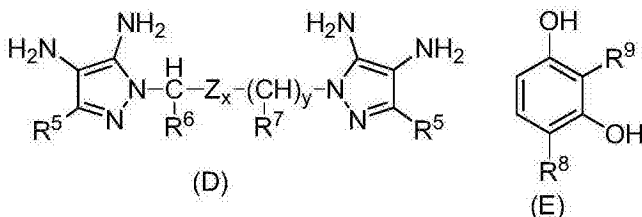
[0009] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地代表氢、C<sub>1</sub>-至C<sub>6</sub>-烷基、或C<sub>2</sub>-至C<sub>4</sub>-羟烷基,所述衍生物可被用作染料前体,例如毛发染料的前体。所述例子描述了致使合成4,5-二氨基吡唑硫酸氢盐、硫酸氢盐水合物和二盐酸盐衍生物的方法。

[0010] US7,018,426公开了用于角蛋白纤维的氧化性染色的试剂,其中它包含(a)至少一

种式(B)、(C)、(D)的4,5-二氨基吡唑衍生物或其与有机或无机酸的盐,以及(b)至少一种通式(E)的间苯二酚衍生物,其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>彼此独立地代表氢、直链或支链C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、任选取代的苯基或直链或支链C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-羟烷基。



[0011]



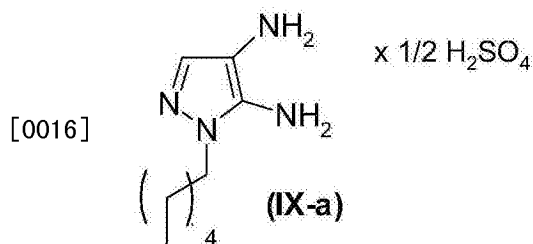
[0012] 所述例子公开了4,5-二氨基吡唑化合物的硫酸盐、半硫酸盐、四氯化物和二盐酸盐,但是没有公开1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐。

[0013] 持续需要寻求提供良好毛发染色性能以及贮存期间良好稳定性(尤其是暴露于光照、湿度和空气时的稳定性)的主要中间体。

[0014] 本发明涉及新型主要中间体1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐,发现其同时具有非常好的贮存期间稳定性特征,以及提供所期望的色调以及优异的色度。

## 发明内容

[0015] 本发明涉及1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐(即1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺的半硫酸盐),其可由式(IX-a)表示。



[0016]

[0017] 本发明还涉及用于角蛋白纤维、具体地人角蛋白纤维的氧化性染色的组合物,所述组合物包含至少(A)式(I)的1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐,(B)如本文所定义的偶合剂,和(C)氧化剂。

[0018] 此外,本发明还涉及染色毛发的方法,所述方法包括向毛发施用该组合物的步骤,并且涉及套盒,所述套盒包含:(i)包含至少(a)式(I)的1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐的着色组分;和(ii)包含(c)氧化剂的显色剂组分。另外,本发明还涉及使用本发明的吡唑盐化合物制备着色组分的方法。本发明的这些和其它方面现将进一步详细描述。

## 附图说明

[0019] 图1为5-氨基-4-亚硝基-1-n-己基-1H-吡唑HCl盐(本文I-a)的<sup>1</sup>HNMR。

[0020] 图2为4,5-氨基-1-n-己基-1H-吡唑半硫酸盐(本文IX-a)的<sup>1</sup>HNMR。

### 具体实施方式

#### [0021] 定义

[0022] 如本文所用,术语“用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物”是指用于染色角蛋白纤维(具体地人类毛发)的合适载体介质中的即用型组合物,所述组合物包含氧化性染料前体(主要中间体和偶合剂)和氧化剂。这些组合物可通常为两种组合物混合的结果,即包含染料前体并且通常包含碱化剂如氨的着色组分,和包含氧化剂的显色剂组分。

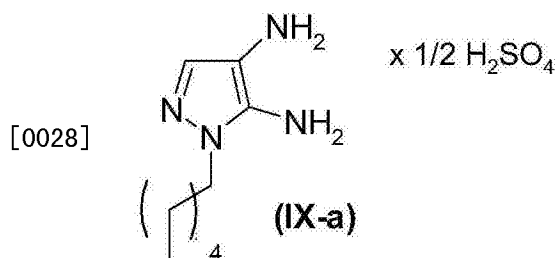
[0023] 如本文所用,术语“角蛋白”是指存在于表皮组织中并且被改性成硬质结构如角、毛发和指/趾甲的硬蛋白。如本文所用,术语“毛发”是指生命体如人身上的角质纤维,或非生命体如假发、假眉毛,或其它无生命角质纤维的聚集体中的角质纤维。哺乳动物,优选人的毛发是优选的。毛发、羊毛、毛皮和其它角质纤维是用于被本文所述化合物和组合物着色的合适底物。

[0024] 如本文所用,术语“氧化性毛发着色染料前体”或更简单的“染料前体”是指可用于所述组合物中以用作主要中间体、偶合剂、或二者,以便向角质纤维提供颜色的化合物。

[0025] 应当理解,当该显色剂涉及具体结构时,包括所有合理的附加互变异构结构。在本领域中,互变异构结构经常由一个单一结构来表示,并且本发明遵循该通例。

#### [0026] 吡唑化合物

[0027] 本发明化合物为1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺的半硫酸盐,并且可根据通式(IX-a)描述:

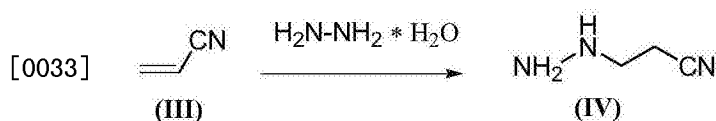


#### [0029] 合成

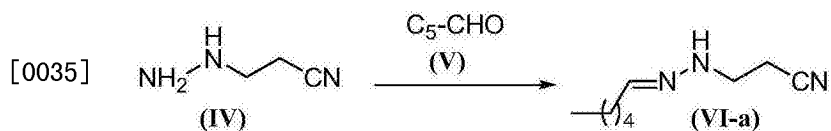
[0030] 1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐可使用任何常规技术合成。例如,可采用US5,663,366中公开的方法,其中不使用等摩尔量的硫酸或两倍摩尔量的盐酸,而是使用半摩尔当量的硫酸形成吡唑盐(具体地见US5,663,366,制备实例11)。

[0031] 可使用包括获得中间体5-氨基-4-亚硝基-1-n-己基-吡唑-HCl(I-a)的叠缩一锅反应的另一种方法,所述叠缩一锅反应由本发明人开发并且是共同提交的申请的主题,并且所述方法包括以下步骤:

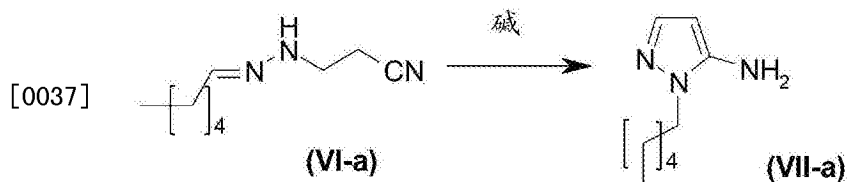
[0032] (a)合成3-胍基丙腈(IV)



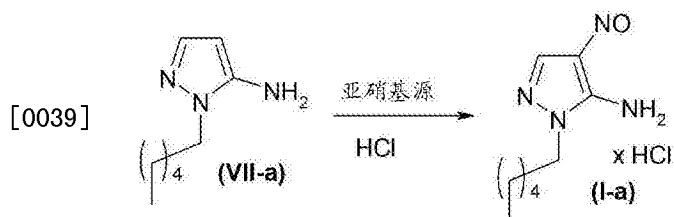
[0034] (b)合成3-(2-亚己基胍基)丙腈(VI-a)



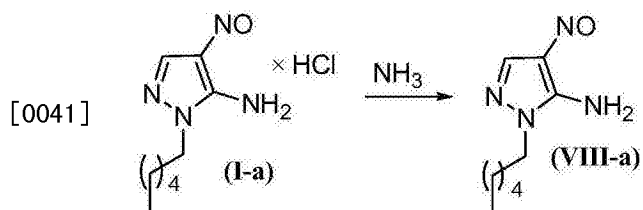
[0036] (c) 合成5-氨基-1-n-己基-1H-吡唑(VII-a)



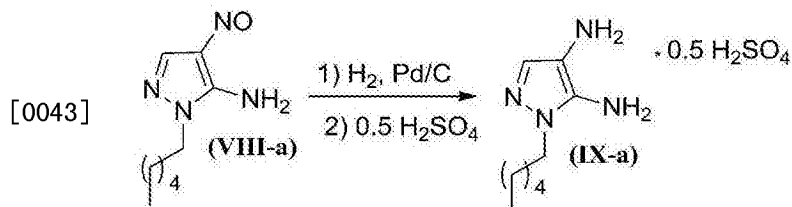
[0038] (d) 合成5-氨基-4-亚硝基-1-n-己基-1H-吡唑-HCl(I-a)



[0040] (e) 合成5-氨基-4-亚硝基-1-n-己基-1H-吡唑碱(VIII-a)

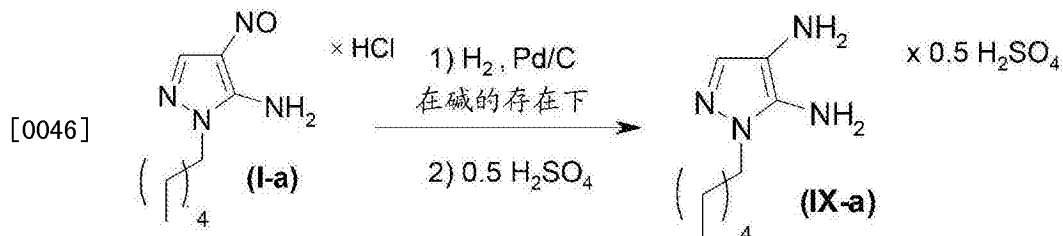


[0042] (f) 合成4,5-二氨基-1-n-己基-1H-吡唑半硫酸盐(IX-a)



[0044] 作为后续反应(e)+(f)的替代,对化合物(I-a)的反应可为:

[0045] (g) 由化合物(I-a)合成4,5-二氨基-1-n-己基-1H-吡唑半硫酸盐(IX-a):



[0047] 根据一锅叠缩反应

[0048] 步骤(a)、(b)、(c)和(d)的合成详细描述:合成5-氨基-4-亚硝基-1-n-己基-1H-吡唑×HCl(I-a)

[0049]

- 在大约 0°C 下, 向用 10.2L 丙醇稀释的
- 5.1 kg 水合肼的 0°C 冷却溶液中, 连续加入
- 5.67 kg 丙烯腈, 并且控制温度。加料后, 将反应混合物在 0°C 下再搅拌一会, 然后加热至室温, 并且另外搅拌 30 分钟。之后在室温下立即连续加入
- 10.7 kg 己醛, 并且控制温度。己醛加料完成后, 使反应混合物搅拌一会, 然后在真空下缩减至干燥。用
- 15.3 l 丙醇和
- 1.70 l 甲醇依序稀释残余的液体残留物, 然后加热至回流。回流和强烈搅拌下, 连续加入制备的
- 2.20 kg 甲醇钠的溶液 (30% 甲醇溶液溶于
- [0050]
- 1.70 l 丙醇中)。加料后, 使反应混合物再搅拌大约 2h 的时间。其后, 使溶液冷却至低于 0°C, 并且在控温下加入
- 11.9 kg 3-甲基丁基亚硝酸盐, 使得反应温度保持在低于 0°C 下。其后, 将所述冷却溶液连续加入低于 0°C 的
- 25.1 kg 浓 HCl 的
- 57.9 l 1,2-二甲氧基乙烷冷却溶液中, 并且连续冷却以保持反应温度在低于 0°C 下。当加料完成时, 将所形成的悬浮液在低于 0°C 下再搅拌 0.5h, 然后分离, 获得 12.6kg 5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑×HCl (I-a)

[0051] 步骤(e)合成5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑(VIII-a)

[0052]

- 将 22.1 kg 5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑×HCl (I-a) 溶于
- 66.3 l 甲醇和
- 49.7 l 水中。在室温下, 在 0.5h 内加入
- 7.77 kg 氨于
- 22.1 l 水中的 25% 溶液。加料完成后, 将所形成的悬浮液冷却至室温。在室温下搅拌一会后, 分离出沉淀, 获得 17.0kg 5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑 (VIII-a)

[0053] 步骤(f)合成4,5-二氨基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑×0,5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(IX-a)(以5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑(VIII-a)(游离碱)开始)

[0054]

- 将
- 7.0 kg 5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑 (VIII-a)、
- 0.07 kg 包含 50% 水的催化剂 10% Pd/C、和悬浮于
- 21.0 L 乙醇中的
- 1.4 kg 活性炭的混合物在 60-80°C 和 2-3 巴的绝对压力下氢化。当反应完成时, 将溶液冷却至室温并过滤。每种情况下将过滤器残留物用
- 5.6 L 乙醇洗涤两次。将获得的滤液和洗涤液缓慢加入大约 50°C 的
- 2.27 kg 浓硫酸于
- 16.8 L 水和
- 7.0 L 乙醇的温热溶液中。加料在 50-55°C 下进行。加料期间, 所需产物沉淀。当加料完成时, 将所述悬浮液冷却至 0-3°C, 在相同温度下再搅拌大约 30min, 并且过滤, 获得 8.26kg 4,5-二氨基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑×0,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (IX-a)



[0055] 步骤(g):使用乙酸钠合成4,5-氨基-1-*n*-己基-吡唑半硫酸盐-(I-a)直接还原至(IX-a)

[0056]

将 40.0 g 5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑×HCl (I-a) 悬浮于  
120 mL 乙醇中。强烈搅拌下连续加入  
15.5 g 乙酸钠。将悬浮液搅拌一会,然后在惰性氛下加入  
0.4 g 催化剂 10% Pd/C。之后,将反应混合物在 50 - 70°C 下在大约 3 巴的氢气  
压力下氢化。当氢化已完成时,将反应混合物过滤。将过滤器残留物用  
32 mL 乙醇洗涤两次。在 30min 的时间内将滤液和洗涤液连续加入  
10.9 g 浓硫酸于  
96 mL 水和  
32 mL 乙醇的温热 (50 - 60°C) 溶液中。加料完成后,将所形成的悬浮液冷却至  
0-5°C。在 0-5°C 下搅拌一会后,分离出沉淀,获得 35.4g 4,5-二氨基-1-*n*-  
己基-1*H*-吡唑半硫酸盐 (IX-a)

[0057] 步骤(g'):使用三乙基胺合成4,5-氨基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑半硫酸盐-(I-a)直接还原至(IX-a)

[0058]

将 30.0 g 5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑×HCl 悬浮于  
60 mL 乙醇中。强烈搅拌下连续加入  
13.7 g 三乙基胺。将悬浮液搅拌一会,然后在惰性氛下加入悬浮于 30mL 乙醇中  
的  
0.3 g 催化剂 10% Pd/C。  
之后,将反应混合物在 50 - 70°C 下在大约 3 巴的氢气压力下氢化。当氢化  
已完成时,将反应混合物过滤。将过滤器残留物用  
22 mL 乙醇洗涤两次。在 30min 的时间内将滤液和洗涤液连续加入  
8.85 g 浓硫酸于  
72 mL 水和  
33 mL 乙醇的温热 (50 - 60°C) 溶液中。加料完成后,将所形成的悬浮液冷却至  
0-5°C。在 0-5°C 下搅拌一会后,分离出沉淀,获得 23.7g 4,5-二氨基-1-*n*-己  
基-1*H*-吡唑半硫酸盐 (IX-a)。

[0059] 5-氨基-4-亚硝基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑HCl盐(I-a)和4,5-氨基-1-*n*-己基-1*H*-吡唑半硫酸盐(本文IX-a)的<sup>1</sup>HNMR谱图分别作为图1和图2附上。

[0060] 氧化剂

[0061] 本发明的用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物包含氧化剂。典型适用于角蛋白纤维的氧化性染色的氧化剂为过氧化氢,但是可使用其它氧化剂,如过碘酸钠、过氧化脲、过氧化三聚氰胺、过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐、过硫酸盐、氧化酶(如尿酸酶、氧化酶和过氧化物酶)、以及它们的混合物。可优选过氧化氢、过硼酸盐、或过碳酸盐。

[0062] 用于本文的另一种潜在的氧化剂为过一碳酸根离子源。优选地,此类来源由过氧化氢源和碳酸氢根离子源原位形成。已发现,此类氧化剂在至多且包括9.5,优选约7.5至约9.5,更优选约pH 9的pH下是尤其有效的。此外,该体系与氨源或铵离子源的组合也是尤其有效的。

[0063] 因此,可使用这些过氧一碳酸根离子的任何来源。本文所用的合适来源包括碳酸

根、氨基甲酸根和碳酸氢根离子的钠盐、钾盐、胍盐、精氨酸盐、锂盐、钙盐、镁盐、钡盐或铵盐、以及它们的混合物。具体地,可优选碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸胍、碳酸氢胍、碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、碳酸铵、碳酸氢铵、以及它们的混合物。也可使用过碳酸盐,以提供碳酸根离子源并且用作氧化剂。优选的碳酸根离子源、氨基甲酸根和碳酸氢根离子源为碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸铵、氨基甲酸铵、以及它们的混合物。

[0064] 用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物可通常包含相对于所述组合物的总重量约1重量%至约15重量%,通常约1.5重量%至约10重量%,并且更典型约2重量%至约8重量%的氧化剂。

[0065] 所述氧化剂可在显色剂组分中提供,将所述显色剂组分与着色组分混合以获得本发明的组合物。显色剂组分可基于任何所期望的制剂底物,包括任何商业产品,例如水包油乳液。典型的显色剂组分包含相对于所述组合物的总重量约6%或约9%的 $H_2O_2$ 。商业例子为分别具有约6%和约9% $H_2O_2$ 的由Wella市售的Welloxon<sup>®</sup>乳液,并且包含INCI成分:水、 $H_2O_2$ 、十六/十八醇、鲸蜡硬脂基聚氧乙烯醚-25、水杨酸、磷酸、磷酸二钠、羟乙磷酸。

[0066] 本发明的用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物可被成形为粘稠液体、霜膏、凝胶、乳液、泡沫、气溶胶摩丝,或作为固体形式,向其中加入水以产生氧化剂,并且形成适于毛发着色的增稠载体。除了上文示出的成分以外,它们还可包含另外的成分,以进一步增强所述组合物的性能,所述其它成分包括但不限于:溶剂;氧化性染料、直接染料;氧化剂;自由基清除剂;增稠剂和/或流变改性剂;螯合剂;pH调节剂和缓冲剂;碳酸根离子源;过氧一碳酸根离子源;阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂或两性离子表面活性剂、或它们的混合物;阴离子聚合物、阳离子聚合物、非离子聚合物、两性聚合物或两性离子聚合物、或它们的混合物;芳香剂;酶;分散剂;过氧化物稳定剂;抗氧化剂;天然成分例如蛋白质和蛋白质化合物、以及植物提取物;调理剂,包括硅氧烷和阳离子聚合物、神经酰胺、防腐剂;以及遮光剂和珠光剂(如二氧化钛和云母)。上文提及但是没有在下文中具体描述的一些合适的辅助剂列于International Cosmetics Ingredient Dictionary and Handbook(第8版;The Cosmetics,Toiletry,and Fragrance Association)中。尤其是第2卷第3部分(化学类别)和第4部分(官能团)在识别具体的辅助剂以实现特定目的或多种目的中是可用的。这些成分中的几种论述于下文中,其公开当然是不完全的。

#### [0067] 碱化剂

[0068] 用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物还可包含(一般在着色组分中)本领域中已知的碱化剂。可使用本领域中已知的任何碱化剂,如氨;链烷醇胺例如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇和2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇;胍盐;碱金属和铵的氢氧化物如氢氧化钠;碱金属和铵的碳酸盐;以及它们的混合物。典型的碱化剂为氨和/或单乙醇胺。

[0069] 通常,用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物包含相对于所述组合物的总重量约0.1重量%至约10重量%,优选约0.5重量%至约6重量%,更优选约1重量%至约4重量%的碱化剂。

#### [0070] 染料前体

[0071] 除了本发明的吡唑化合物以外,用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物还可包含

其它主要中间体和偶合剂。当通过将着色组分与显色剂组分混合来获得所述组合物时,可优选将主要中间体和偶合剂掺入所述着色组分中。

[0072] 适用于毛发染色组合物中的其它主要中间体包括但不限于:甲苯-2,5-二胺、对苯二胺、N-苯基-对苯二胺、N,N-双(2-羟乙基)-对苯二胺、2-羟乙基-对苯二胺、羟丙基-双-(N-羟乙基-对苯二胺)、2-甲氧基甲基-对苯二胺、2-(1,2-二羟基乙基)-对苯二胺、2,2'-(2-(4-氨基苯基氨基)乙基氮烷二基)二乙醇、2-(2,5-二氨基-4-甲氧基苯基)丙烷-1,3-二醇、2-(7-氨基-2H-苯并[b][1,4]噻嗪-4(3H)-基)乙醇、2-氯-对苯二胺、对氨基苯酚、对(甲基氨基)苯酚、4-氨基间甲酚、2-甲氧基-对苯二胺、2,2'-亚甲基双-4-氨基苯酚、2,4,5,6-四氨基嘧啶、2,5,6-三氨基-4-嘧啶醇、1-羟乙基-4,5-二氨基吡唑硫酸盐、4,5-二氨基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基吡唑、4,5-二氨基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-1-丁基吡唑、4,5-二氨基-1-戊基吡唑、4,5-二氨基-1-苄基吡唑、2,3-二氨基-6,7-二氢吡唑并[1,2-a]吡唑-1(5H)-酮二甲基硫酸盐、它们生理上相容的水溶性盐、以及它们的混合物。

[0073] 1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐(I)化合物连同其它任选的主要中间体优选在用于染色毛发的组合物中与至少一种偶合剂组合。常见的偶合剂选自:间苯二酚、4-氯间苯二酚、2-氯间苯二酚、2-甲基间苯二酚、4,6-二氯苯-1,3-二酚、2,4-二甲基苯-1,3-二酚、间氨基苯酚、4-氨基-2-羟基甲苯、2-甲基-5-羟乙基氨基苯酚、3-氨基-2,6-二甲基苯酚、3-氨基-2,4-二氯苯酚、5-氨基-6-氯-邻甲酚、5-氨基-4-氯-邻甲酚、6-羟基苯并吗啉、2-氨基-5-苯基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚、2-氨基-5-乙氧基苯酚、5-甲基-2-(甲基氨基)苯酚、2,4-二氨基苯氧基乙醇、2-氨基-4-羟乙基氨基苯甲醚、1,3-双-(2,4-二氨基苯氧基)-丙烷、2,2'-(2-甲基-1,3-亚苯基)双(氮烷二基)二乙醇、苯-1,3-二胺、2,2'-(4,6-二氨基-1,3-亚苯基)双(氧基)二乙醇、3-(吡咯烷-1-基)苯胺、1-(3-(二甲基氨基)苯基)脲、1-(3-氨基苯基)脲、1-萘酚、2-甲基-1-萘酚、1,5-萘二酚、2,7-萘二酚或1-乙酰氧基-2-甲基萘、4-氯-2-甲基萘-1-酚、4-甲氧基-2-甲基萘-1-酚、2,6-二羟基-3,4-二甲基吡啶、2,6-二甲氧基-3,5-吡啶二胺、3-氨基-2-甲基氨基-6-甲氧基吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、2,6-二氨基吡啶、吡啶-2,6-二酚、5,6-二羟基吡啶、6-羟基吡啶、5,6-二羟基二氢吡啶、3-甲基-1-苯基-1H-吡唑-5(4H)-酮、1,2,4-三羟基苯、2-(苯并[d][1,3]二氧杂环戊烯-5-基氨基)乙醇(还称为羟乙基-3,4-亚甲基二氧基苯胺)、它们生理上相容的水溶性盐、以及它们的混合物。

[0074] 通常,用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物包含相对于所述组合物的总重量约0.1重量%至约10重量%,优选约0.3重量%至约6重量%,更优选约0.5重量%至约4重量%的偶合剂。

#### [0075] 直接染料

[0076] 本发明的毛发染色组合物还可包含相容的直接染料,其量足以提供附加的着色,尤其是在强度方面。通常,此类量将在相对于所述组合物的总重量约0.05重量%至约4重量%的直接染料范围内。当通过将着色组分与显色剂组分混合来获得所述组合物时,通常将直接染料掺入所述着色组分中。

[0077] 通常使用下列直接染料:酸性染料如酸性黄1、酸性橙3、酸性黑1、酸性黑52、酸性橙7、酸性红33、酸性黄23、酸性蓝9、酸性紫43、HC蓝16、酸性蓝62、酸性蓝25、酸性红4,碱性染料如碱性褐17、碱性红118、碱性橙69、碱性红76、碱性褐16、碱性黄57、碱性紫14、碱性蓝

7、碱性蓝26、碱性红2、碱性蓝99、碱性黄29、碱性红51、碱性橙31、碱性黄87,4-(3-(4-氨基-9,10-二氧基-9,10-二氢蒽-1-基氨基)丙基)-4-甲基吗啉-4-甲硫酸盐、(E)-1-(2-(4-(4,5-二甲基噻唑-2-基)二氮烯基)苯基)(乙基)氨基)乙基)-3-甲基-1H-咪唑-3-氯化物、(E)-4-(2-(4-(二甲基氨基)苯基)二氮烯基)-1-甲基-1H-咪唑-3-3-基)丁-1-磺酸盐、(E)-4-(4-(2-甲基-2-苯基亚联氨基)甲基)吡啶-1-基)丁-1-磺酸盐、N,N-二甲基-3-(4-(甲基氨基)-9,10-二氧基-4a,9,9a,10-四氢蒽-1-基氨基)-N-丙基丙-1-铵溴化物,分散染料如分散红17、分散紫1、分散红15、分散紫1、分散黑9、分散蓝3、分散蓝23、分散蓝377,硝基染料如1-(2-(4-硝基苯基氨基)乙基)脲、2-(4-甲基-2-硝基苯基氨基)乙醇、4-硝基苯-1,2-二胺、2-硝基苯-1,4-二胺、苦氨酸、HC红No.13、2,2'-(2-硝基-1,4-亚苯基)双(氮烷二基)二乙醇、HC黄No.5、HC红No.7、HC蓝No.2、HC黄No.4、HC黄No.2、HC橙No.1、HC红No.1、2-(4-氨基-2-氯-5-硝基苯基氨基)乙醇、HC红No.3、4-氨基-3-硝基苯酚、4-(2-羟乙基氨基)-3-硝基苯酚、2-氨基-3-硝基苯酚、2-(3-(甲基氨基)-4-硝基苯氧基)乙醇、3-(3-氨基-4-硝基苯基)丙烷-1,2-二醇、HC黄No.11、HC紫No.1、HC橙No.2、HC橙No.3、HC黄No.9、HC红No.10、HC红No.11、2-(2-羟乙基氨基)-4,6-二硝基苯酚、HC蓝No.12、HC黄No.6、HC黄No.12、HC蓝No.10、HC黄No.7、HC黄No.10、HC蓝No.9、2-氯-6-(乙基氨基)-4-硝基苯酚、6-硝基吡啶-2,5-二胺、HC紫No.2、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、4-(3-羟丙基氨基)-3-硝基苯酚、HC黄No.13、6-硝基-1,2,3,4-四氢喹啉、HC红No.14、HC黄No.15、HC黄No.14、N2-甲基-6-硝基吡啶-2,5-二胺、N1-烯丙基-2-硝基苯-1,4-二胺、HC红No.8、HC绿No.1、HC蓝No.14,和天然染料如酪黄、花青素、甜菜根、胡萝卜素、辣椒黄素、番茄红素、叶绿素、指甲花、溶靛素、胭脂虫红。

#### [0078] 增稠剂

[0079] 本发明的用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物可包含足量的增稠剂以向所述组合物提供粘度,使得其能够易于施用到毛发,而不会不当地从毛发滴落并引起脏乱。通常,此类量相对于所述组合物的总重量将为至少0.05重量%,优选至少0.5重量%,更优选至少1重量%的增稠剂。当通过将多种组分混合获得所述组合物时,所述增稠剂可存在于任何组分中。

[0080] 优选可用于本文的为耐盐增稠剂,包括但不限于:黄原胶、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、小核菌葡聚糖、甲基纤维素、乙基纤维素(以商品名AQUACOTE(TM)购得)、羟乙基纤维素(NATROSOL(TM))、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、微晶纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟丙基纤维素(以商品名KLUCCEL(TM)购得)、羟乙基乙基纤维素、鲸蜡基羟乙基纤维素(以商品名NATROSOL(TM)Plus 330购得)、N-乙烯基吡咯烷酮(以商品名POVIDONE(TM)购得)、丙烯酸酯/鲸蜡醇聚醚-20衣康酸酯共聚物(以商品名STRUCTURE(TM)3001购得)、羟丙基淀粉磷酸酯(以商品名STRUCTURE(TM)ZEA购得)、多乙氧基化尿烷或聚氨基甲酰聚乙二醇酯(例如PEG-150/癸基/SMDI共聚物(以商品名ACULYN(TM)44购得)、以商品名ACULYN(TM)46购得的PEG-150/硬脂基/SMDI共聚物)、丙烯酸酯/山嵛醇聚醚-25甲基丙烯酸酯共聚物(以商品名ACULYN(TM)28购得)、丙烯酸酯/新癸酸乙烯酯交联聚合物(以商品名ACULYN(TM)38购得)、丙烯酸酯/硬脂基聚氧乙烯醚-20甲基丙烯酸酯交联聚合物(以商品名ACULYN(TM)88购得)、PEG-150二硬脂酸酯(以商品名ACULYN(TM)60购得)、三羟基硬脂酸甘油酯(以商品名

THIXCIN(TM)购得)、丙烯酸酯共聚物(例如以商品名ACULYN(TM)33购得)或疏水改性的丙烯酸酯共聚物(例如丙烯酸酯/硬脂基聚氧乙烯醚-20甲基丙烯酸酯共聚物(以商品名ACULYN(TM)22购得)、包含至少一个脂肪链和至少一个亲水性单元(选自包含至少一个脂肪链的聚醚尿烷)的非离子两亲聚合物。

[0081] 还优选用于本文的是基于层状凝胶网络体系的增稠剂,所述体系包含至少一种具有6或更少的HLB和至少30°C熔点的表面活性剂或两亲物,优选选自包含14至30个碳原子的脂肪醇、或包含16至30个碳原子以及2个单元或更少的环氧乙烷的氧乙烯化脂肪醇,并且还包含至少一种离子或非离子表面活性剂,优选选自:

[0082] -阴离子表面活性剂,所述阴离子表面活性剂选自C8-C30烷基硫酸盐,优选C12-C18烷基硫酸盐,

[0083] -根据式 $R_nX_mYM$ 的阴离子表面活性剂,其中R独立地选自具有8至30个碳原子的烷基、烯基或烷基芳基基团,X独立地选自包含至少一个碳原子和至少一个氧原子或氮原子的极性基团,Y为阴离子基团,所述阴离子基团选自羧酸根、硫酸根、磺酸根或磷酸根,n和m独立地为1或2,并且M为氢或成盐阳离子、以及它们的混合物,最优选选自具有1至20个,优选2至10个环氧乙烷单元的C8-C30烷基醚磷酸盐(例如以商品名CRODAFOS(TM)CES购得);

[0084] -包含一个或多个聚环氧乙烷链的非离子表面活性剂,优选每个聚环氧乙烷链具有平均至少50个环氧乙烷单元,并且最优选100至200个环氧乙烷单元(例如以商品名VOLPO(TM)S200购得),

[0085] -阳离子表面活性剂,所述阳离子表面活性剂选自具有至少一个脂肪链的季铵盐或酰氨基胺,优选包含至少16个碳原子,并且最优选至少20个碳原子,

[0086] -以及它们的混合物。

[0087] 此类层状凝胶网络体系的例子公开于EP1,832,273和EP2,103,299中。

[0088] 所述组合物优选包含鲸蜡硬脂醇和磷酸二鲸蜡酯以及鲸蜡醇聚醚-10磷酸酯的混合物(例如以商品名CRODAFOS(TM)CES购得)。

#### [0089] 螯合剂

[0090] 本发明的组合物可包含足量的螯合剂,以减少可与制剂组分(尤其是氧化剂,更具体地为过氧化物)相互作用的金属的量。通常,此类量在相对于所述组合物的总重量至少0.15重量%,优选至少0.25重量%的螯合剂范围内。用于本文的合适螯合剂包括但不限于:二亚乙基三胺-N,N',N''-多元酸、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、二胺-N,N'-二多元酸、单胺单酰胺-N,N'-二多元酸、以及N,N'-双(2-羟基苄基)乙二胺-N,N'-二乙酸螯合剂(优选EDDS(乙二胺二琥珀酸))、羧酸(优选氨基酸)、磷酸(优选氨基磷酸)和多磷酸(具体地直链多磷酸)、它们的盐和衍生物。当通过将着色组分与显色剂组分混合获得所述组合物时,可将螯合剂掺入着色组分中或显色剂组分中或二者中。鉴于稳定性原因,螯合剂通常存在于显色剂组分中。

#### [0091] pH调节剂

[0092] 除了上述碱化剂以外,本发明的组合物还可包含pH调节剂和/或缓冲剂,所述pH调节剂和/或缓冲剂的量足以将所述组合物的pH有效地调节至约3至约13,优选约8至约12,更优选约9至约11的范围内。

#### [0093] 自由基清除剂

[0094] 根据本发明,所述组合物可包含自由基清除剂。如本文所用,术语自由基清除剂是指可与自由基反应,以通过一系列快速反应将所述自由基物质转变为非反应性或反应性较低物质的物质。还优选选择所述自由基清除剂,使得其不为与碱化剂相同的物质,并且其足以减少着色/漂白过程期间对毛发的损伤的量存在。本发明的组合物包含相对于所述组合物的总重量约0.1重量%至约10重量%,优选约1重量%至约7重量%的自由基清除剂。

[0095] 适用于本文的自由基清除剂可选自以下类别:链烷醇胺、氨基糖、氨基酸、氨基酸的酯、以及它们的混合物。合适的化合物包括3-取代的吡唑-5-酮、3-羧基-1H-吡唑-5-酮、3-甲基-1-苯基-吡唑-5-酮、3-甲基-1-对甲苯基-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(4-磺基苯基)-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(4-磺基酰胺苯基)-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(3-磺基苯基)-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(3-磺基酰胺苯基)-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(2-氯-5-磺基苯基)-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(2,5-二氯-4-磺基苯基)-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(4-氯苯基)-吡唑-5-酮、3-甲基-1-(4-羧基苯基)-吡唑-5-酮、3-羧基-1-苯基-吡唑-5-酮、3-羧基-1-(4-磺基苯基)-吡唑-5-酮、1,3-二苯基-吡唑-5-酮、吡唑-5-酮-3-甲酸甲酯、3-氨基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、5-氨基-1-戊醇、1-氨基-2-丙醇、1-氨基-2-丁醇、1-氨基-2-戊醇、1-氨基-3-戊醇、1-氨基-4-戊醇、3-氨基-2-甲基丙-1-醇、1-氨基-2-甲基丙-2-醇、3-氨基丙-1,2-二醇、葡糖胺、N-乙酰基葡糖胺、甘氨酸、精氨酸、赖氨酸、脯氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、肌氨酸、丝氨酸、谷氨酸、色氨酸、或它们的混合物、或盐(钾盐、钠盐、或铵盐、或它们的混合物)。在一些实施例中,本发明的组合物可包含甘氨酸、肌氨酸、赖氨酸、丝氨酸、2-甲氧基乙胺、葡糖胺、谷氨酸、吗啉、哌啶、乙胺、3-氨基-1-丙醇、或它们的混合物。

#### [0096] 毛发染色的方法

[0097] 为了使用所述染色组合物,通常在即将使用之前将着色组分和显色剂组分混合,并且根据毛发丰度向毛发施用足量的混合物,一般为约60至约250克。这样制备时,将所述组合物施用到待染色的毛发,并且与毛发保持接触一定量的时间以有效地将毛发染色。通常,在15°C至约50°C范围内的温度下,使毛发染色组合物在毛发上作用约2至约60分钟,优选约15至约45分钟,更优选约30分钟。其后,用水冲洗毛发以除去所述组合物,并且干燥。如果需要的话,用洗发剂洗涤毛发并例如用水或弱酸性溶液例如柠檬酸或酒石酸溶液冲洗,并且干燥。还可任选地提供单独的调理产品。

[0098] 因此,用所述组合物染色毛发的方法可包括以下步骤:

[0099] (i)提供着色组分,所述着色组分包含(a)式(I)的1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐;(b)如上所定义的偶合剂;

[0100] (ii)提供包含(c)氧化剂的显色剂组分;

[0101] (iii)将所述着色组分和所述显色剂组分混合以获得根据本发明的组合物,用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物;

[0102] (iv)将所述用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物施用到所述毛发上。

[0103] 所述方法还可包括等待一段时间,通常介于2分钟和60分钟之间,然后将所述组合物从毛发上冲洗掉。

[0104] 可经由施用瓶或刷,将所述组合物施用在毛发上。其可用于整个头部上或作为常见的挑染施用箔-帽部分地用于单个发簇上(挑染施用),并且可使用专门的施用装置,但是使用刷和/或梳的徒手技术如刷染也是可能的。所述组合物还可经由手动喷雾、加压器或

气溶胶摩丝,作为摩丝施用。

[0105] 所述组合物可作为固体形式分配,向其中加入水以产生氧化剂,并且形成适于毛发着色的增稠载体。

[0106] 本发明的染料组合也可用于三组分体系中。见例如转让给L'Oreal的公开的US2010/0223739A2。将角蛋白纤维淡化或染色的此类方法和套盒可包含下列施用到毛发纤维的组合物:含水化妆品组合物(A),所述含水化妆品组合物包含至少一种脂肪物质和至少一种表面活性剂;化妆品组合物(B),所述化妆品组合物包含至少一种碱化剂和本发明的氧化性染料,以及(如果存在的话)直接染料和其它氧化性染料;化妆品组合物(C),所述化妆品组合物包含至少一种氧化剂,其中组合物(A)中的至少一种脂肪物质的量相对于组合物(A)的总重量大于20重量%。

[0107] 制备方法-套盒

[0108] 可通过本领域中已知的用于制造氧化性染色产品的常规方法,并且在合适的容器中将每种组分组合物的成分混合,随后在合适的单独容器中包装,来制造所述组合物及其着色组分和显色剂组分。所述组分可包装于例如塑性或铝制瓶中。

[0109] 本发明还涉及制备毛发染料组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0110] (i)提供着色组分,所述着色组分包含(a)1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐和(b)如上所定义的偶合剂;

[0111] (ii)提供包含(c)氧化剂的显色剂组分;

[0112] (iii)将所述着色组分和所述显色剂组分混合以获得根据本发明的组合物的用于角蛋白纤维的氧化性染色的组合物。

[0113] 具体地,本发明可作为套盒提供,所述套盒包含待由消费者或美发厅发型师混合的不同组分,以获得如本发明所述的毛发染色组合物。此类套盒可包含:

[0114] (i)着色组分,所述着色组分包含(a)1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐和(b)偶合剂;和

[0115] ii)显色剂组分,所述显色剂组分包含氧化剂。

[0116] 所述套盒可存在于单独包装件中,所述包装包括用于着色组分、显色剂组分、以及任选的调理剂、着色焕新剂或其它毛发处理产品的单独容器、使用说明、手套。使用说明包括上述方法的步骤,并且任选地提供用于所述方法所需步骤的视觉提示或图片。套盒通常以零售产品出售,每种组分中具有足够的材料,以制备供一次使用的毛发染色组合物。

[0117] 使用例如可手动致动的非气溶胶分配器如泵或挤压发泡器、气溶胶摩丝,可将所述组合物作为泡沫分配。见例如EP 613,728B1、WO 97/013585A1、EP 1,716,933A1、US 3,709,437、US 3,937,364、US 4,022,351、US4,147,306、US 4,184,615、US 4,615,467和FR 2,604,622。可用于本文的挤压发泡器的一个具体例子能够由直立或倒置位置分配,如在转让给Taplast的US 6,604,693中所论述,并且更具体地,如在该专利的第2栏第65行至第4栏第67行所论述。

[0118] 所述组合物可作为固体形式分配,向其中加入水以产生氧化剂,并且形成适于毛发着色的增稠载体。

[0119] 实例

[0120] 以下为本发明组合物的非限制性实例。实例的给出仅是为了举例说明之目的,不

应被解释为是对本发明的限制,因为在不脱离本发明的实质和范围的情况下,其许多变型是可能的,这将被本领域的普通技术人员所认识到。

[0121] 稳定性

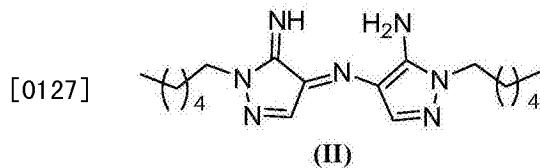
[0122] 实验方案:

[0123] 1)样品制备:

[0124] 如下表中所总结,通过在对应酸的存在下沉淀游离碱来合成三种1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺盐,并且纯化以获得半硫酸盐、硫酸盐和二盐酸盐。然后将每个样品置于纸上。

[0125] 2)HPLC测量:

[0126] 为了测量和比较三种不同盐的稳定性,在四个不同的时间点处取出少量的每个样品,并且实施HPLC分析,以便测量式(II)的非期望二聚体的形成。



[0128] 3)贮存条件:

[0129] 表1:样品的贮存条件和测量的时间

[0130]

贮存条件	时间点 $t_0$	对于每种化合物,将约 1.5g 的样品铺展在滤纸上。
	时间点 $t_1$	样品在 21°C 温度下在受控湿度条件下的密闭黑暗贮存室中贮存该时间段。在该点处,距实验的开始过去 23 天。
	时间点 $t_2$	在黑暗的贮存室中 23 天后,样品在室温下,在实验室通风橱下不避光再贮存 3 天。在该时间期间,天气为

[0131]

		多雨,使得空气湿度相对高于正常。在该点处,距实验的开始过去 26 天。
	时间点 $t_3$	26 天后,样品在与前面相同的条件下再贮存 5 天,并且天气条件大多是舒适的。在该点处,距实验的开始过去 31 天。

[0132] 3)结果:

[0133] 表2:稳定性结果

[0134] 所述时间点处的二聚体量:

[0135]

C6-吡唑盐	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$
C6-吡唑×2 HCl	45ppm	511ppm	772ppm	1323ppm
C6-吡唑硫酸盐	11ppm	461ppm	726ppm	1083ppm
C6-吡唑半硫酸盐	6ppm	37ppm	43ppm	74ppm

[0136] 表2表明,在表1中所述的贮存条件下,半硫酸盐比其对应的硫酸盐和二盐酸盐更稳定。半硫酸盐的二聚体杂质的形成速率比其同类盐低得多。



## [0137] 色度

[0138] 通过根据以下配方以1:1比率将着色组分与显色剂组分混合,配制所测试的毛发染色组合物。所述显色剂组分为6%(20体积)过氧化物浓度下的可商购获得的Wellloxon显色剂。在所有测试中,使用白色毛发(1.5g发络)。在30°C下,将3g着色组分+3g显色剂组分对每个发簇施用30分钟。将发络冲洗2分钟,包括用洗发剂洗发30秒。

## [0139] 表3:着色组分配方

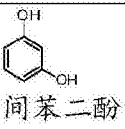
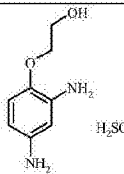
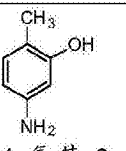
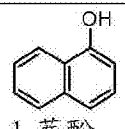
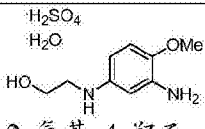
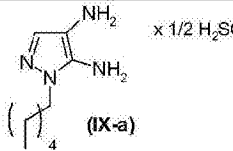
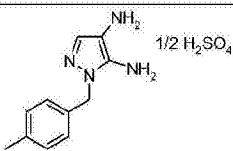
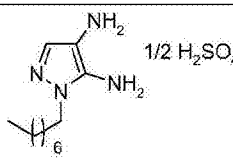
[0140]

成分	重量%
乙二胺四乙酸二钠盐合物	0.30%
抗坏血酸	0.30%
亚硫酸钠	0.4%
月桂基醚硫酸盐-28%	10%
乙醇	7.85%
每种染料前体(见表4)	0.025M
氨-25%	9.10
水,至多	100%

[0141] 用1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐、1-(4-甲基苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐和1-辛基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐与如下表中所定义的五种不同偶合剂组合,配制上文所指示的着色组分。与显色剂组分混合后,将所得的混合物施用到白色毛发并冲洗。然后由经特别训练的评定员评定所得色调及其强度。结果汇集于下表中。(-)标记指示强度轻微但显著地低于基准C6-吡唑衍生物。

## [0142] 表4:色度结果

[0143]

偶合剂 主要中间体	 间苯二酚	 2,4-二氨基苯氧基乙醇	 4-氨基-2-羟基-甲苯	 1-萘酚	 2-氨基-4-羟乙基-氨基苯甲醚硫酸盐
 (IX-a)	粉红色	紫色	橙色	紫色	紫色
	粉红色 (-)	紫色 (-)	橙色 (-)	紫色 (-)	紫色 (-)
	粉红色 (-)	紫色 (-)	橙色 (-)	紫色 (-)	紫色 (-)

[0144] 表4表明,在标准偶合剂的范围内,与式(I)的1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐相比,用1-(4-甲基苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐和1-辛基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐染色的发绀提供强度较不强烈的色调。与其它4,5-二氨基吡唑盐相比,用1-己基-1H-吡唑-4,5-二胺半硫酸盐染色的发绀的色度显著更高。

[0145] 结束语

[0146] 本文所公开的量纲和值不应当理解为严格限于所引用的精确数值。相反,除非另外指明,每个此类量纲旨在表示所引用的值以及围绕该值功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约40mm”。

[0147] 除非另外指明,所有浓度均作为染色组合物的重量百分比列出。

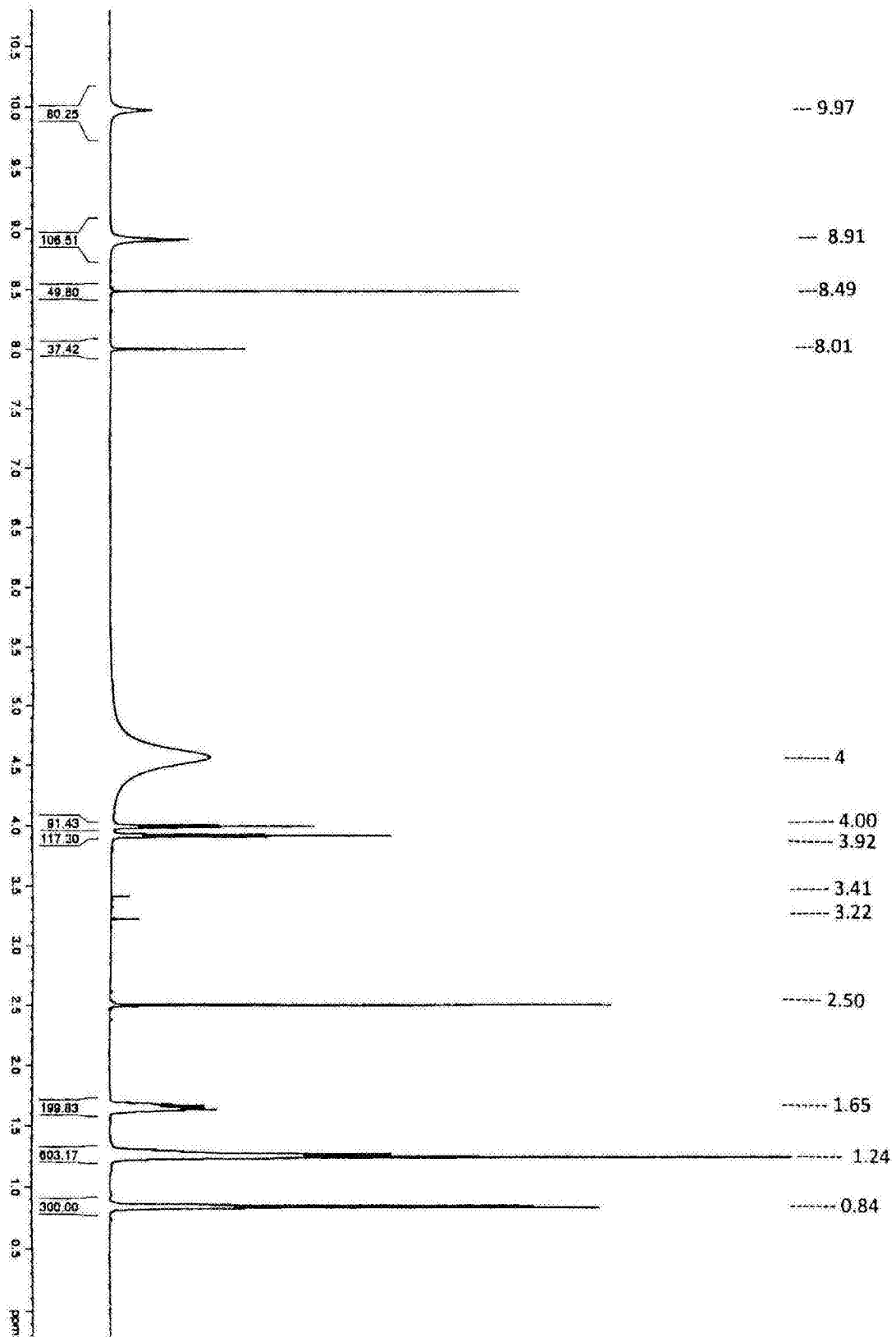


图1

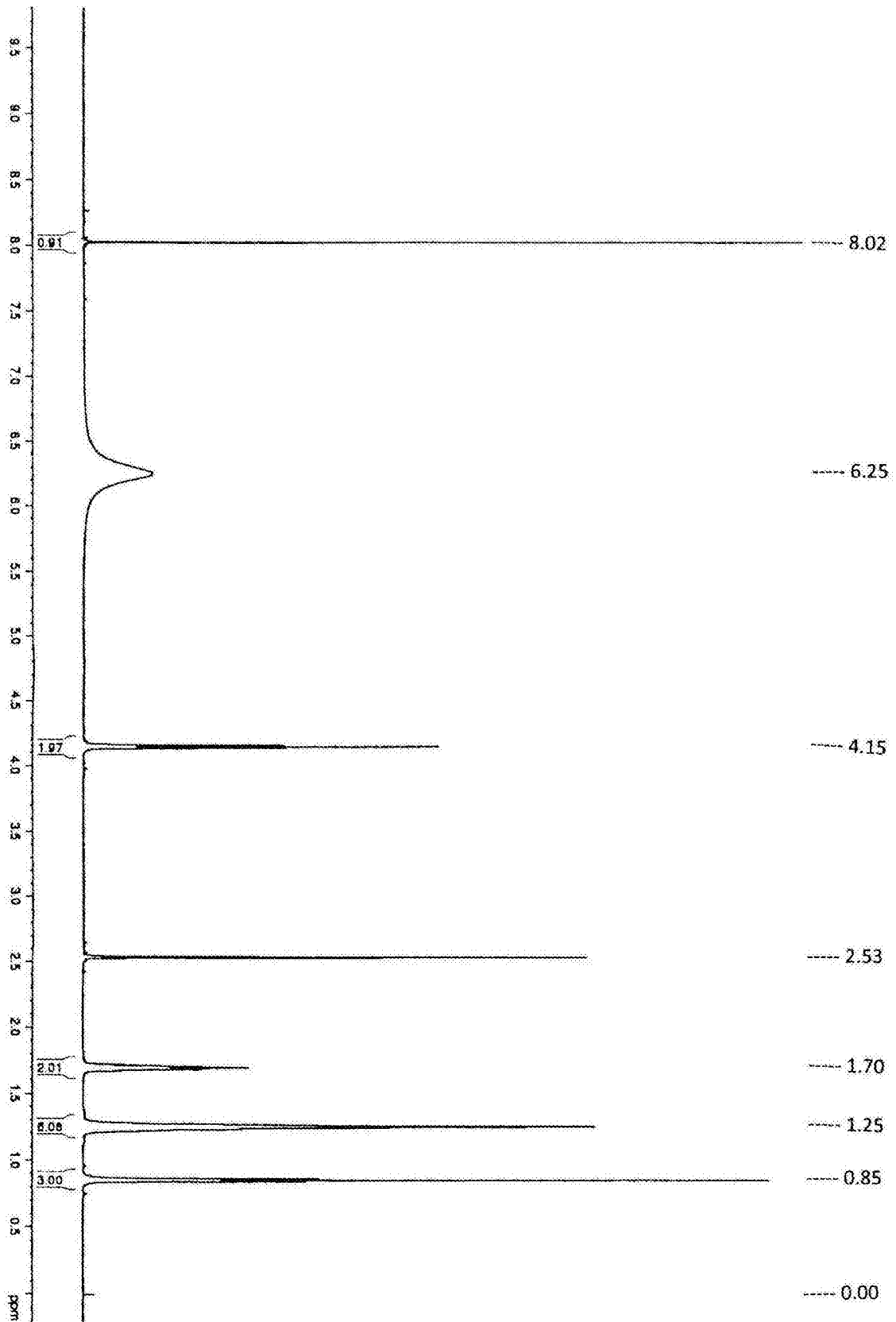


图2