

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3779157号
(P3779157)

(45) 発行日 平成18年5月24日(2006.5.24)

(24) 登録日 平成18年3月10日(2006.3.10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 231/38 (2006.01)
A 6 1 K 8/49 (2006.01)
A 6 1 Q 5/10 (2006.01)
C O 7 D 403/12 (2006.01)
D O 6 P 3/08 (2006.01)

C O 7 D 231/38
A 6 1 K 8/49
A 6 1 Q 5/10
C O 7 D 403/12
D O 6 P 3/08

請求項の数 18 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-594783 (P2000-594783)
(86) (22) 出願日 平成12年1月14日(2000.1.14)
(65) 公表番号 特表2002-535312 (P2002-535312A)
(43) 公表日 平成14年10月22日(2002.10.22)
(86) 国際出願番号 PCT/FR2000/000074
(87) 国際公開番号 W02000/043367
(87) 国際公開日 平成12年7月27日(2000.7.27)
審査請求日 平成13年7月16日(2001.7.16)
(31) 優先権主張番号 99/00505
(32) 優先日 平成11年1月19日(1999.1.19)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 391023932
ロレアル
フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
(74) 代理人 100108578
弁理士 高橋 詔男
(74) 代理人 100089037
弁理士 渡邊 隆
(74) 代理人 100101465
弁理士 青山 正和
(74) 代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
(74) 代理人 100107836
弁理士 西 和哉

最終頁に続く

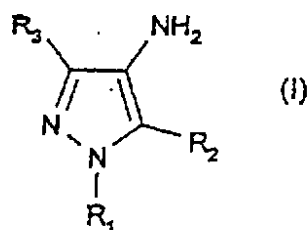
(54) 【発明の名称】 新規なカチオン性酸化塩基、ケラチン繊維を染色するためのそれらの使用、染色組成物、及び、染色方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 (I) :

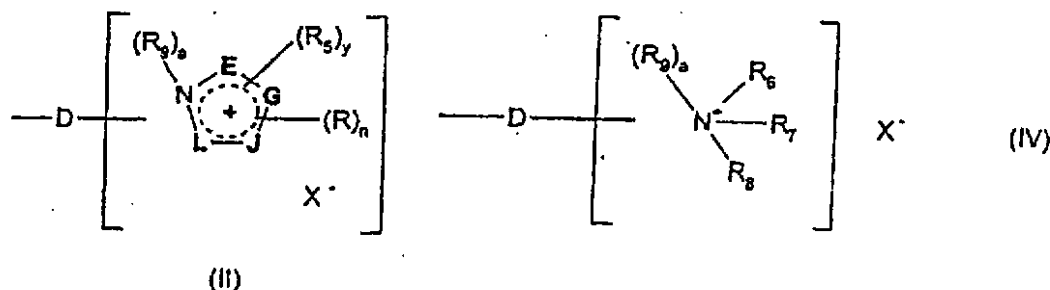
【化 1】



[式中 :

- ・ R_1 及び R_3 は、同一でも異なってもよく、 $C_1 - C_6$ アルキル基を表し；
- ・ R_2 は、基 - $NH Z$ を表し；
- ・ Z は、下記の式 (I I) の不飽和カチオン基、及び下記の式 (I V) の飽和カチオン基；

【化 2】



10

から選択され；

上記式中；

・ Dは、線状の1から14の炭素原子を含むアルキル鎖を表す連結アームであって；式（II）の不飽和カチオン基では、連結アームDは窒素原子に結合し；式（IV）のカチオン基では、連結アームDは、基R₆からR₈を有する窒素原子に結合し；

・ 環を構成するE、G、J、L及びNは、イミダゾール環を形成し；

・ nは0から4までの間の整数であり；

・ 基Rは、C₁ - C₆モノヒドロキシアルキル基を表し；

・ R₆、R₇及びR₈は、同一でも異なってもよく、C₁ - C₆アルキル基又はC₁ - C₆モノヒドロキシアルキル基を表し；

20

・ a及びyは、0に等しい整数であり；

・ X⁻は、一価又は二価のアニオンを表す]

の化合物、それらの酸若しくは塩基付加塩、又は、それらの可能な互変異性形。

【請求項 2】

X⁻が、ハロゲン原子、水酸化物、硫酸水素塩及び硫酸C₁ - C₆アルキルから選択されることを特徴とする、請求項1に記載の化合物。

【請求項 3】

- [3 - (4 - アミノ - 2, 5 - ジメチル - 2H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル] トリメチルアンモニウム クロライド；

- [3 - (4 - アミノ - 2, 5 - ジメチル - 2H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル] - (2 - ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム クロライド；

30

- 3 - [3 - (4 - アミノ - 2, 5 - ジメチル - 2H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル] - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド；及び、それらの酸又は塩基付加塩、及び、それらの可能な互変異性形から選択されることを特徴とする、請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項 4】

前記酸付加塩が、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩から選択され、前記塩基付加塩が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水及びアミンによって得られたものから選択されることを特徴とする、請求項1から3の何れか1項に記載の化合物。

40

【請求項 5】

ケラチン繊維の酸化染色のための酸化ベースとしての、請求項1から4の何れか1項に記載の式（I）の化合物の使用。

【請求項 6】

染色に適した媒体中に、少なくとも1つの、請求項1から4の何れか1項に記載の式（I）の化合物を酸化ベースとして含むことを特徴とする、ケラチン繊維の酸化染色のための組成物。

【請求項 7】

前記式（I）の化合物が、当該染料組成物の総重量に対して、0.0005から12重量%に相当することを特徴とする、請求項6記載の組成物。

50

【請求項 8】

前記式 (I) の化合物が、当該染料組成物の総重量に対して、0.005 から 6 重量 % に相当することを特徴とする、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

パラ - フェニレンジアミン類、ビス (フェニル) アルキレンジアミン類、パラ - アミノフェノール類、オルト - アミノフェノール類、及び前記式 (I) の化合物以外の複素環塩基から選択される少なくとも 1 つの追加的酸化ベースを含むことを特徴とする、請求項 6 から 8 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記追加的酸化ベースが、当該染料組成物の総重量に対して、0.0005 重量 % から 12 重量 % に相当することを特徴とする、請求項 9 記載の組成物。 10

【請求項 11】

少なくとも 1 つのカプラー及び / 又は少なくとも 1 つの直接染料を含むことを特徴とする、請求項 6 から 10 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記カプラーが、メタ - フェニレンジアミン類、メタ - アミノフェノール類、メタ - ジフェノール類及び複素環カプラー類、並びにそれらの酸付加塩から選択されることを特徴とする、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 13】

前記カプラーが、2 - メチル - 5 - アミノフェノール、5 - N - (β - ヒドロキシエチル) アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - アミノフェノール、1, 3 - ジヒドロキシベンゼン、1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン、4 - クロロ - 1, 3 - ジヒドロキシベンゼン、2, 4 - ジアミノ - 1 - (β - ヒドロキシエチルオキシ) ベンゼン、2 - アミノ - 4 - (β - ヒドロキシエチルアミノ) - 1 - メトキシベンゼン、1, 3 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ビス (2, 4 - ジアミノフェノキシ) プロパン、セサモール、α - ナフトール、6 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシ - N - メチルインドール、6 - ヒドロキシインドリン、2, 6 - ジヒドロキシ - 4 - メチルピリジン、1H - 3 - メチルピラゾル - 5 - オン及び 1 - フェニル - 3 - メチルピラゾル - 5 - オン、並びにそれらの酸付加塩から選択されることを特徴とする、請求項 12 記載の組成物。 20 30

【請求項 14】

前記カプラーが、当該染料組成物の総重量に対して、0.0001 から 10 重量 % に相当することを特徴とする、請求項 11 から 13 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記酸付加塩が、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩から選択されることを特徴とする、請求項 6 から 14 の何れか 1 項に記載の組成物。

【請求項 16】

ケラチン繊維、特に、毛髪等のヒトケラチン繊維の染色方法であって、請求項 6 から 15 の何れか 1 項に記載の少なくとも 1 つの染料組成物をこれらの繊維に塗布し、そして、使用時に当該染料組成物に加えられるかあるいは同時に又は別々の方式で塗布される酸化組成物中に存在している酸化剤を用いて、酸性、中性又はアルカリ性の pH で、その色を発色させることを特徴とする方法。 40

【請求項 17】

前記酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩、及び、過ホウ酸塩及び過硫酸塩等の過塩 (persalts)、及び、ペルオキシダーゼ、ラッカーゼ、チロシナーゼおよびオキシドレダクターゼからなる群から選択される酵素から選択されることを特徴とする、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

第一コンパートメントが請求項 6 から 15 の何れか 1 項に記載の染料組成物を含み、第 50

ニコンパートメントが酸化組成物を含む、マルチコンパートメント染色器具又はマルチコンパートメント染色キット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、第四級化（quarternized）脂肪族鎖、少なくとも1つの第四級化飽和環を含む脂肪族鎖及び少なくとも1つの第四級化不飽和環を含む脂肪族鎖から選択される少なくとも1つのカチオン基Zを含む新規なピラゾール誘導体、ケラチン繊維の酸化染色のための酸化ベースとしてのそれらの使用、それらを含む染料組成物、及び、それらを用いる酸化染色方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ケラチン繊維（特にヒト毛髪）を、一般的に酸化ベースと称されている酸化染料前駆体（特に、オルト - 又はパラ - フェニレンジアミン類、オルト - 又はパラ - アミノフェノール類、及び、ジアミノピラゾール誘導体類等の複素環化合物）を含む染料組成物で染色することが知られている。酸化染料前駆体、すなわち酸化ベースは、酸化生成物と組み合わせたときに酸化縮合過程で有色化合物及び染料を生じることができる無色の又は色の弱い化合物である。

【0003】

これらの酸化ベースがカプラー又は呈色調節剤（coloration modifiers）と組み合わせることによって変えることが可能であり、後者が、特に、芳香族メタ - ジアミン類、メタ - アミノフェノール類、メタ - ジフェノール類及びある種の複素環化合物から選択されることも知られている。

20

【0004】

酸化ベース及びカプラーとして用いられる分子の多様性によって、広範囲の色を得ることができる。

【0005】

これらの酸化染料を用いて得られるいわゆる「パーマネント」着色は、さらに、一定数の要求を満たさなければならない。つまり、毒性学的欠点がなく、望ましい強度の色合い（shades）が得られ、外部因子（光、悪天候、洗浄、パーマネント - ウェービング、汗、摩

30

【0006】

染料は、さらに、白髪を覆うことができない。また、最後に、できるだけ非選択的でない。すなわち、それらは、その先端と根元の間を、実際、異なったふうに感作される（すなわちダメージを与えられる）可能性がある同一のケラチン繊維全体を、可能な限り最も小さい差で着色することができない。

【0007】

【課題を解決するための手段】

現在、出願人は、全く驚くべき、意外なことに、第四級化（quarternized）脂肪族鎖、少なくとも1つの第四級化飽和環を含む脂肪族鎖及び少なくとも1つの第四級化不飽和環を含む脂肪族鎖から選択される少なくとも1つのカチオン基Zを含む、後に定義される式（I）の新規なピラゾール誘導体が、酸化ベースとしての使用に適していること、そしてさらに、広範囲の色において強い着色をもたらす且つケラチン繊維が受けるであろう様々な処理に対する素晴らしい耐性を有する染料組成物を得ることを可能にすることを見出した。

40

【0008】

これらの発見が本発明の基礎を形成する。

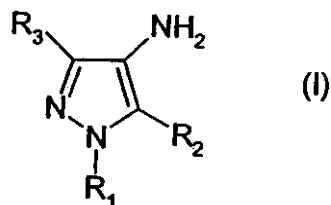
【0009】

【発明の実施の形態】

すなわち、本発明の第一の目的は、下記の式（I）：

50

【化 3】



[式中：

・ R_1 は、水素原子；下に定義する基 Z ； $C_1 - C_6$ アルキル基； $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基； $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基； $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基；アリール ($C_1 - C_6$) アルキル基 [ここで、該アリール基は、特に、フェニル基、又は、例えばピリジル環、イミダゾリル環、フリル環又はオキサゾリル環等の 5 又は 6 員芳香族複素環であってよい]；($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルチオ ($C_1 - C_6$) アルキル基；アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N - Z -$ アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N, N -$ ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ アミノスルホニルアルキル基； $C_1 - C_6$ $N - Z -$ アミノスルホニルアルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N, N -$ ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基を表し；

・ R_2 及び R_3 は、同一でも異なってもよく、基 - NHR_4 ；ヒドロキシル基；ハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基；カルボキシル基； $C_1 - C_6$ アルキルカルボキシル基；カルボキシアリール基；カルバミル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルカルバミル基； $N, N -$ ジ ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル基； $N -$ アリールカルバミル基； $C_1 - C_6$ アルコキシ基；アリールオキシ基； $C_1 - C_6$ チオアルキル基；チオアリール基又は R_1 について上述した意味の 1 つを表し；ここで、基 R_2 及び R_3 の少なくとも 1 つが基 - NHR_4 又はヒドロキシル基を表すと理解され；

・ R_4 は、水素原子；下に定義する基 Z ； $C_1 - C_6$ アルキル基； $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基； $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基；($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；アリール基；ベンジル基；シアノ ($C_1 - C_6$) アルキル基；カルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N, N -$ ジ ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基；チオカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基； $C_1 - C_6$ スルホアルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルスルフィニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ アミノスルホニルアルキル基； $C_1 - C_6$ の $N - Z -$ アミノスルホニルアルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N, N -$ ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ アミノアルキル基；アミンが、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、ホルミル及びトリフルオロ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル基から選択された同一でも異なってもよい 1 又は 2 の基によって、あるいは基 Z によって置換された $C_1 - C_6$ アミノアルキル基を表し；ここで、該 $C_1 - C_6$ アミノアルキル基のアミンはさらに、窒素、酸素及び硫黄から選択された 1 つ以上のヘテロ原子を含有してもよい飽和又は不飽和の 5 又は 6 員環、例えばピペリジン、モルホリン、イミダゾール又はオキサゾール環を、前記アミンの窒素原子と共に形成する 2 つの基によって置換されている；

・ Z は、下記の式 (I I) 及び (I I I) の不飽和カチオン基、及び下記の式 (I V) の飽和カチオン基；

10

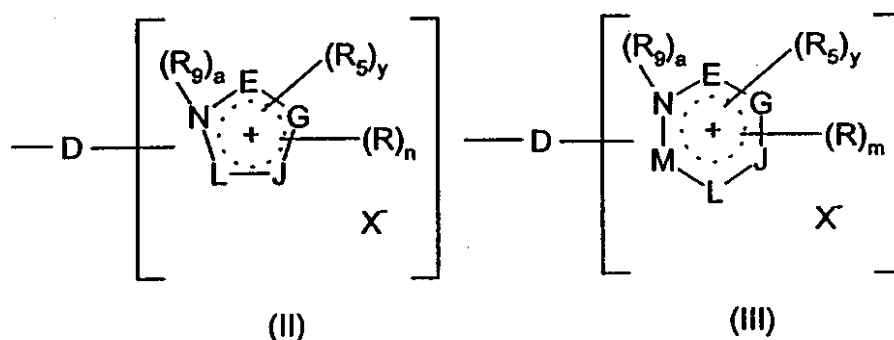
20

30

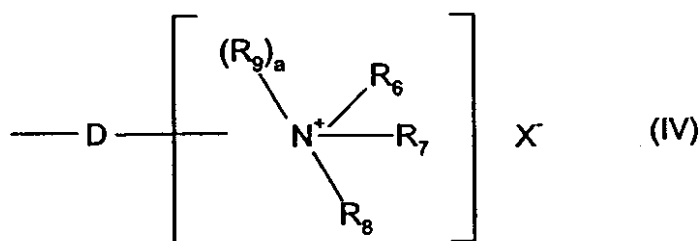
40

50

【化 4】



10



20

から選択され；

上記式中；

・ Dは、線状又は分枝状の、好ましくは1から14の炭素原子を含むアルキル鎖を表す連結アームであって、間の1つ以上の、酸素、硫黄又は窒素原子等のヘテロ原子が介在していてよく、また、1つ以上のヒドロキシル又はC₁-C₆アルコキシ基によって置換されていてよく、また、1つ以上のケトン官能性を有していてもよく；

・ 環を構成するE、G、J、L及びMは、それぞれ同一でも異なってもよく、炭素、酸素、硫黄又は窒素原子を表し；

・ nは0から4までの間の整数であり；

30

・ mは0から5までの間の整数であり；

・ 基Rは、同一でも異なってもよく、第二の基Zを表し、これは、最初の基Zと同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂-C₆ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C₁-C₆)アルキル基、C₁-C₆アルコキシ基、トリ(C₁-C₆)アルキルシラン(C₁-C₆)アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、(C₁-C₆)アルキルカルボニル基、チオ基、C₁-C₆チオアルキル基、C₁-C₆アルキルチオ基、アミノ基、(C₁-C₆)アルキルカルボニル又はC₁-C₆アルキルスルホニル基によって保護されたアミノ基；基NHR'又はNR'R' (式中、R'及びR'は、同一でも異なってもよく、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆モノヒドロキシアルキル基又はC₂-C₆ポリヒドロキシアルキル基を表す)を表し；

40

・ R₅は、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆モノヒドロキシアルキル基又はC₂-C₆ポリヒドロキシアルキル基、シアノ(C₁-C₆)アルキル基、トリ(C₁-C₆)アルキルシラン(C₁-C₆)アルキル基、(C₁-C₆)アルコキシ(C₁-C₆)アルキル基、カルバミル(C₁-C₆)アルキル基、(C₁-C₆)アルキルカルボキシ(C₁-C₆)アルキル基、ベンジル基又は第二の基Zを表し、これは最初の基Zと同一でも異なってもよく；

・ R₆、R₇及びR₈は、同一でも異なってもよく、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂-C₆ポリヒドロキシアルキル基、(C₁-C₆)アルコキシ(C₁-C₆)アルキル基、シアノ(C₁-C₆)アルキル基、アリーール基、ベンジル基、C₁-C₆アミドアルキル基、トリ(C₁-C₆)アルキルシラン(C₁-C₆)アルキル基、又

50

は、アミンが ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル又は $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基によって保護された $C_1 - C_6$ アミノアルキル基を表し；基 R_6 、 R_7 及び R_8 のうちの 2 つが、それらが結合している窒素原子と共に、飽和の 5 又は 6 員炭素環、又は、例えばピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環又はモルホリン環等の 1 つ以上のヘテロ原子を含む環を形成し、前記環が、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ ($C_1 - C_6$) アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、トリ ($C_1 - C_6$) アルキルシラン ($C_1 - C_6$) アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシ基、ケト ($C_1 - C_6$) アルキル基、チオ基、 $C_1 - C_6$ チオアルキル基、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ基、アミノ基、又は、($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル又は $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基によって保護されたアミノ基で置換されていない又は置換されていることが可能であり；基 R_6 、 R_7 及び R_8 のうちの 1 つがさらに、最初の基 Z と同一の又は異なっている第二の基 Z を表すことが可能であり；

・ R_9 は、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、アリール基、ベンジル基、 $C_1 - C_6$ アミノアルキル基、アミンが ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル又は $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基によって保護されている $C_1 - C_6$ アミノアルキル基；カルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；シアノ ($C_1 - C_6$) アルキル基；カルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基；トリ ($C_1 - C_6$) アルキルシラン ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ スルホンアミドアルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルスルフィニル ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルケト ($C_1 - C_6$) アルキル基；N - ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基；N - ($C_1 - C_6$) アルキルスルホンアミド ($C_1 - C_6$) アルキル基を表し；

・ a 及び y は、0 または 1 に等しい整数であり；ただし、以下の条件：

- 式 (I I) の不飽和カチオン基では：

- a = 0 のとき、連結アーム D は窒素原子に結合し、

- a = 1 のとき、連結アーム D は、環を構成する E、G、J 又は L のうちの 1 つに結合し、

- 1) 環を構成する E、G、J 及び L が同時に炭素原子を表すとき、そして、基 R_5 が当該不飽和環の窒素原子に保持されているとき；あるいは、

2) 環を構成する E、G、J 及び L の少なくとも 1 つが、 R_5 が結合した窒素原子を表すとき；

のみ、y は 1 をとることができ；

- 式 (I I I) の不飽和カチオン基では：

- a = 0 のとき、連結アーム D は窒素原子に結合し、

- a = 1 のとき、連結アーム D は、環を構成する E、G、J、L 又は M のうちの 1 つに結合し、

- 環を構成する E、G、J、L 及び M のうちの少なくとも 1 つが二価の原子を表すとき、そして、基 R_5 が当該不飽和環の窒素原子に保持されているときのみ、y は 1 をとることができ；

- 式 (I V) のカチオン基では：

- a = 0 のとき、連結アームは、基 R_6 から R_8 を有する窒素原子に結合し、

- a = 1 のとき、基 R_6 から R_8 のうちの 2 つが、それらが結合している窒素原子と共に、上に定義した飽和の 5 又は 6 員環を形成し、そして、連結アーム D が、前記の飽和の環の炭素原子に保持される

を伴っており；

・ X^- は、一価又は二価のアニオンを表し、好ましくは、塩素、臭素、フッ素又はヨウ素等のハロゲン原子、水酸化物、硫酸水素塩、及び、例えば硫酸メチル又は硫酸エチル等の硫酸 $C_1 - C_6$ アルキルから選択され；ここで、カチオン性の基 Z の数は少なくとも 1 に等しいと理解される]

10

20

30

40

50

の新規な化合物、それらの酸又は塩基付加塩、及びそれらの可能な互変異性形である。

【0010】

上述したように、1つ以上の本発明の式(I)の化合物を含む酸化染料組成物によって得られる着色は強く、広範囲の色を生じる。それらはさらに、外部因子(光、悪天候、洗浄、パーマメント-ウェーピング、汗、摩擦)の作用に対する素晴らしい耐性を有する。これらの性質は、特に、光、洗浄、パーマメント-ウェーピング及び汗の作用に対する、得られる着色の耐性に関して、特に注目すべきものである。

【0011】

上記式(I)において、アルキル及びアルコキシ基は、線状又は分枝状であってよい。

【0012】

上記式(II)の不飽和基Zの環としては、特に、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール及びトリアゾール環を挙げることができる。

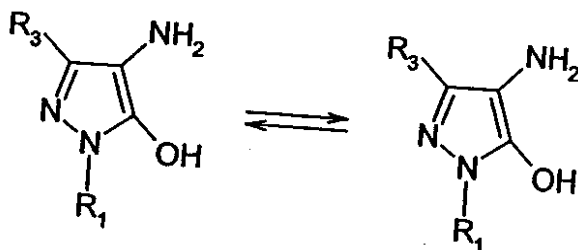
【0013】

上記式(III)の不飽和基Zの環としては、特に、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、オキサジン及びトリアジン環を挙げることができる。

【0014】

式(I)の化合物が、その3又は5位、窒素原子のα位、の1つにOH基を有するようなとき、例えば以下のスキーム：

【化5】



によって表すことができる、互変異性の平衡がある。

【0015】

上記式(I)の化合物としては、特に：

- [3-(4-アミノ-2,5-ジメチル-2H-ピラゾル-3-イルアミノ)プロピル]トリメチルアンモニウム クロライド；
- [3-(4-アミノ-2,5-ジメチル-2H-ピラゾル-3-イルアミノ)プロピル]-(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム クロライド；
- 3-[3-(4-アミノ-2,5-ジメチル-2H-ピラゾル-3-イルアミノ)プロピル]-1-(2-ヒドロキシエチル)-3H-イミダゾル-1-イウム クロライド；
- 3-[(4-アミノ-2H-ピラゾル-3-イルカルバモイル)メチル]-1-メチル-3H-イミダゾル-1-イウム クロライド；
- 3-[2-(4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾル-1-イル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾル-1-イウム クロライド；
- 3-[2-(4,5-ジアミノピラゾル-1-イル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾル-1-イウム クロライド；
- [2-(4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾル-1-イル)エチル]トリメチルアンモニウム クロライド；
- [2-(4,5-ジアミノピラゾル-1-イル)エチル]トリメチルアンモニウム クロライド；
- [2-(4-アミノ-5-ヒドロキシピラゾル-1-イル)エチル]トリメチルアンモニウム クロライド；
- [2-(4-アミノ-5-ヒドロキシ-3-メチルピラゾル-1-イル)エチル]トリメチルアンモニウム クロライド；

- 3 - [2 - (4 - アミノ - 5 - ヒドロキシ - 3 - メチルピラゾル - 1 - イル) エチル]
- 1 - メチル - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド ;
- 3 - [2 - (4 - アミノ - 5 - ヒドロキシピラゾル - 1 - イル) エチル] - 1 - メチル
- 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド ;
- 3 - [2 - (4 , 5 - ジアミノ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾル - 3 - イル) エチル] -
- 1 - メチル - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド ;

及び、それらの酸又は塩基付加塩、及び、それらの可能な互変異性形を挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

これらの式 (I) の化合物として、さらに詳細には :

- [3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル]
- トリメチルアンモニウム クロライド ;
- [3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル]
- (2 - ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム クロライド ;
- 3 - [3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロ
- ピル] - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド ;
- 3 - [(4 - アミノ - 2 H - ピラゾル - 3 - イルカルバモイル) メチル] - 1 - メチル
- 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド ;
- 3 - [2 - (4 , 5 - ジアミノ - 3 - メチルピラゾル - 1 - イル) エチル] - 1 - メチ
- ル - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド ;
- 3 - [2 - (4 , 5 - ジアミノ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾル - 3 - イル) エチル] -
- 1 - メチル - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド ;

及び、それらの酸又は塩基付加塩、及び、それらの可能な互変異性形を挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

本発明の式 (I) の化合物は、先行技術において周知の手法に従い :

- 対応するカチオン性ニトロ又はニトロソ化合物を還元することによって [この場合、対
- 応する第一級芳香族アミンへの還元は、通常的手法 (J. Lehman in Houben-Weyl, "Meth
- oden der Organischen Chemie", Volume IV/1c: Reduction I pages 491 to 537, 1980)
- に従って行う。本発明で好ましい手法は、例えば水性塩酸又は水性酢酸等の酸性媒体中に
- 、メタノール、エタノール又はテトラヒドロフラン等の共溶媒の存在下又は不在下で、Zn
- 、Sn又はFe等の金属を含む。接触水素化は本発明で好ましい還元手法である。この接触水
- 素化では、パラジウム、白金又はニッケル等の金属を用いる。さらに好ましくは、メタノ
- ール、エタノール、テトラヒドロフラン又は酢酸エチル等の溶媒中において、例えば酢酸
- 等の酸の存在下又は不在下で、木炭上のパラジウム又はRaneyニッケル、あるいはPtO₂等
- の酸化物を用いる。これらの接触還元はまた、トリエチルアミン等のトリアルキルアミン
- の存在下でギ酸を用いることによって、又は、水素ガスの代わりにギ酸アンモニウムを用
- いることによって行うこともできる (S. Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 1988, 91
-) 。]、もしくは、

- 対応するカチオン性アゾ化合物を還元すること (還元開裂) によって [対応する第一級
- 芳香族アミンへの還元は、通常的手法 (J. Lehman in Houben-Weyl, "Methoden der Org
- anischen Chemie", Volume IV/1c: Reduction I pages 551 to 553, 1980 ; E.C. Taylor
- & Coll., J. Amer. Chem. Soc., 80, 421, 1958) に従って行う。]、
- 容易に得ることができる

【 0 0 1 8 】

合成された化合物に酸化可能な化合物 (酸化ベース) としての性質を与えるこの還元工程 (第一級芳香族アミンの生成) は、それに引き続いて塩に変えても変えなくてもよいが、通常は、便宜的には、その合成の最終工程である。

【 0 0 1 9 】

この還元は、式 (I) の化合物の調製をもたらす一連の反応において、早期に起こり得る

10

20

30

40

50

ものであり、それから、生成した第一級アミンを、周知のプロセスに従って、（例えばアセチル化、ベンゼンスルホン化等の工程によって）「保護」し、それから、望ましい置換又は修飾（第四級化を含む）を行い、そして、そのアミン官能基を（通常は酸性媒体中で）「脱保護」することによって終わらせる必要がある。

【0020】

合成完了時に、本発明の式（I）の化合物は、必要であれば、結晶化又は蒸留等の、当該技術分野において周知の方法によって、回収することができる。

【0021】

本発明の他の目的は、ケラチン繊維の酸化染色、特に、毛髪等のヒトのケラチン繊維の酸化染色のための酸化ベースとしての本発明の式（I）の化合物の使用である。

10

【0022】

本発明はまた、ケラチン繊維、特に、毛髪等のヒトのケラチン繊維の酸化染色のための組成物に関し、該組成物は、染色に適した媒体中に、酸化ベースとして、少なくとも1つの本発明の式（I）の化合物を含むことを特徴とする。

【0023】

本発明の式（I）の化合物は、当該染料組成物の総重量に対して、好ましくはおよそ0.0005から12重量%、さらに好ましくはおよそ0.0005から6重量%を占める。

【0024】

前記染色に適した媒体（又は支持体）は、通常、水、又は、水と、水には十分溶解しないであろう化合物を溶解させるための有機溶媒との混合物からなる。有機溶媒としては、ベンジルアルコール又はフェノキシエタノール等の芳香族アルコール、類似の生成物、及びそれらの混合物のほか、例えば、エタノール及びイソプロパノール等のC₁-C₄低級アルコール；グリセリン；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及びモノメチルエーテル等の、グリコール及びグリコールエーテルを挙げることができる。

20

【0025】

前記溶媒は、当該染料組成物の総重量に対して、好ましくはおよそ1から40重量%の間、さらに好ましくはおよそ5から30重量%の割合で存在することができる。

【0026】

本発明の染料組成物のpHは、通常、およそ3から12の間、好ましくはおよそ5から11の間である。それは、ケラチン繊維の染色に一般的に使用される酸性化剤又は塩基性化剤を用い望ましい値に調節することができる。

30

【0027】

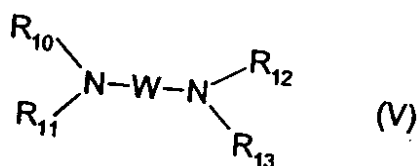
酸性化剤としては、例えば、塩酸；オルトリン酸；硫酸；酢酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸等のカルボン酸；及び、スルホン酸等の無機又は有機酸を挙げることができる。

【0028】

塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水；アルカリ性炭酸塩；モノ-、ジ-及びトリエタノールアミン並びにそれらの誘導体等のアルカノールアミン；水酸化ナトリウム；水酸化カリウム；及び、以下の式：

【化6】

40



[式中、Wは、ヒドロキシ基又はC₁-C₆アルキル基によって任意に置換されたプロピレン残基であり；R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、同一でも異なってもよく、水素原子、C₁-C₆アルキル基又はC₁-C₆ヒドロキシアルキル基を表す]

の化合物を挙げることができる。

50

【 0 0 2 9 】

本発明の染料組成物は、さらに、上述の式 (I) の化合物に加えて、酸化染色に通常用いられる少なくとも 1 つの追加的酸化ベースを含むことができ、それらとしては、特に、パラ - フェニレンジアミン類、ビス (フェニル) アルキレンジアミン類、パラ - アミノフェノール類、オルト - アミノフェノール類、及び前記式 (I) の化合物以外の複素環塩基類を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

パラ - フェニレンジアミン類としては、特に、例えば、パラ - フェニレンジアミン、パラ - トルイレンジアミン、2, 6 - ジメチル - パラ - フェニレンジアミン、2 - β - ヒドロキシエチル - パラ - フェニレンジアミン、2 - n - プロピル - パラ - フェニレンジアミン、2 - イソプロピル - パラ - フェニレンジアミン、N - (β - ヒドロキシプロピル) - パラ - フェニレンジアミン、N, N - ビス (β - ヒドロキシエチル) - パラ - フェニレンジアミン、4 - アミノ - N - (β - メトキシエチル) アニリン、及び、仏国特許出願 FR 2,630,438 に記載されるパラ - フェニレンジアミン類、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

10

【 0 0 3 1 】

ビス (フェニル) アルキレンジアミン類としては、特に、例えば、N, N' - ビス (β - ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス (4' - アミノフェニル) - 1, 3 - ジアミノプロパノール、N, N' - ビス (β - ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス (4' - アミノフェニル) エチレンジアミン、N, N' - ビス (4 - アミノフェニル) テトラメチレンジアミン、N, N' - ビス (β - ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス (4 - アミノフェニル) テトラメチレンジアミン、N, N' - ビス (4 - メチルアミノフェニル) テトラメチレンジアミン及び N, N' - ビス (エチル) - N, N' - ビス (4' - アミノ - 3' - メチルフェニル) エチレンジアミン、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

20

【 0 0 3 2 】

パラ - アミノフェノール類としては、特に、例えば、パラ - アミノフェノール、4 - アミノ - 3 - メチルフェノール、4 - アミノ - 3 - フルオロフェノール、4 - アミノ - 3 - ヒドロキシメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - メチルフェノール、4 - アミノ - 2 - ヒドロキシメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - メトキシメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - アミノメチルフェノール及び 4 - アミノ - 2 - (β - ヒドロキシエチルアミノメチル) フェノール、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

30

【 0 0 3 3 】

オルト - アミノフェノール類としては、特に、例えば、2 - アミノフェノール、2 - アミノ - 5 - メチルフェノール、2 - アミノ - 6 - メチルフェノール及び 5 - アセタミド - 2 - アミノフェノール、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

複素環塩基類としては、特に、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及び非カチオン性ピラゾール誘導体を挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

ピリジン誘導体としては、特に、例えば、特許 GB 1 026 978 及び GB 1 153 196 に開示されている、2, 5 - ジアミノピリジン、2 - (4 - メトキシフェニル) アミノ - 3 - アミノピリジン、2, 3 - ジアミノ - 6 - メトキシピリジン、2 - (β - メトキシエチル) アミノ - 3 - アミノ - 6 - メトキシピリジン及び 3, 4 - ジアミノピリジン等の化合物、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

40

【 0 0 3 6 】

ピリミジン誘導体としては、特に、例えば、独国特許 DE 2 359 399 又は日本国特許 JP 88-169 571 及び JP 91-10659 又は特許出願 WO 96/15765 に開示される、2, 4, 5, 6 - テトラアミノピリミジン、4 - ヒドロキシ - 2, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2 - ヒドロキシ - 4, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2, 4 - ジヒドロキシ - 5, 6 - ジアミノピリミジン、2, 5, 6 - トリアミノピリミジン、及び、特許出願 FR-A-2 750 048 に述べら

50

れるようなピラゾロピリミジン等の化合物を挙げることができる。該ピラゾロピリミジンとしては、ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン; 2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン; ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 5-ジアミン; 2, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 5-ジアミン; 3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オール; 3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オール; 2-(3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-イルアミノ)エタノール、2-(7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミノ)エタノール、2-[(3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、2-[(7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-イル)-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール、5, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン、2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン、2, 5, N7, N7-テトラメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン及び3-アミノ-5-メチル-7-イミダゾリルプロピルアミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン、それらの可能な互変異性形、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

【0037】

非カチオン性ピラゾール誘導体としては、特に、特許DE 3 843 892及びDE 4 133 957、及び特許出願WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2 733 749及びDE 195 43 988に開示される、4, 5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、3, 4-ジアミノピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1, 3-ジメチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1, 3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4, 5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)アミノ-1, 3-ジメチルピラゾール、3, 4, 5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3, 4, 5-トリアミノピラゾール及び3, 5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール、3, 5-ジアミノ-4-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール等の化合物、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

【0038】

それらが用いられるとき、これらの追加的酸化ベースは、当該染料組成物の総重量に対して、好ましくはおよそ0.0005から12重量%、さらに好ましくはおよそ0.005から6重量%を占める。

【0039】

本発明の酸化染料組成物は、さらに、少なくとも1つのカプラー及び/又は少なくとも1つの直接染料を、特に色合い(shades)の調節のため又はそれらの光沢を高めるために、含むこともできる。

【0040】

本発明の酸化染料組成物で使用可能なカプラーは、酸化染色に通常用いられるカプラーから選択することができ、それらとしては、特に、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、及び、例えばインドール誘導体、インドレン誘導体、ピリジン誘導体及びピラゾロン等の複素環カプラー類、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

【0041】

10

20

30

40

50

これらのカプラーは、特に、2 - メチル - 5 - アミノフェノール、5 - N - (β - ヒドロキシエチル) アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - アミノフェノール、1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、1 , 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン、4 - クロロ - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 , 4 - ジアミノ - 1 - (β - ヒドロキシエチルオキシ) ベンゼン、2 - アミノ - 4 - (β - ヒドロキシエチルアミノ) - 1 - メトキシベンゼン、1 , 3 - ジアミノベンゼン、1 , 3 - ビス (2 , 4 - ジアミノフェノキシ) プロパン、セサモール、 β - ナフトール、6 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシ - N - メチルインドール、6 - ヒドロキシインドリン、2 , 6 - ジヒドロキシ - 4 - メチルピリジン、1 H - 3 - メチルピラゾル - 5 - オン及び 1 - フェニル - 3 - メチルピラゾル - 5 - オン、並びにそれらの酸付加塩を挙げることができる。

10

【 0 0 4 2 】

それらが存在するとき、これらのカプラーは、当該染料組成物の総重量に対して、好ましくはおよそ 0 . 0 0 0 1 から 1 0 重量 %、さらに好ましくはおよそ 0 . 0 0 5 から 5 重量 % を占める。

【 0 0 4 3 】

通常、本発明のコンテキストで使用可能な酸付加塩 (addition salts with an acid) (式 (I) の化合物、追加的酸化ベース及びカプラー) は、特に、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩から選択される。本発明のコンテキストで使用可能な塩基付加塩 (addition salts with a base) (式 (I) の化合物) は、特に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水又はアミンによって

20

【 0 0 4 4 】

本発明の染料組成物は、さらに、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性の界面活性剤又はそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性のポリマー又はそれらの混合物、無機又は有機性の増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、コンディショナー、例えばシリコーン、皮膜形成剤、保存剤及び乳白剤等の、染毛用の組成物に通常使用される種々のアジュバントを含むことができる。

【 0 0 4 5 】

言うまでもないが、当業者は、このような任意の追加的化合物の選択について、本発明の酸化染料組成物に本質的に備わっている有利な性質が、予想される添加によって不利な影響を受けないか又は実質的に受けないように注意するであろう。

30

【 0 0 4 6 】

本発明の染料組成物は、液体、クリーム又はゲルの形態、あるいは、ケラチン繊維の染色、特にヒト毛髪の染色に適したその他の形態等の多様な形態をとることができる。

【 0 0 4 7 】

本発明はまた、ケラチン繊維、特に、毛髪等のヒトケラチン繊維を、上記の染料組成物を用いて染色する方法に関する。

【 0 0 4 8 】

この方法では、少なくとも 1 つの上記染料組成物を当該繊維に塗布し、酸性、中性又はアルカリ性 pH で、酸化剤を用いて発色させる。該酸化剤は、使用時に該染料組成物に添加されるか、あるいは、同時に又は順次別々に塗布される酸化組成物中に存在している。

40

【 0 0 4 9 】

本発明の染色方法の好ましい実施態様では、上記染料組成物は、好ましくは、使用時に、染色に適した媒体中に、発色に十分な量で存在する少なくとも 1 つの酸化剤を含む酸化組成物と混合される。それから、得られた混合物をケラチン繊維に塗布し、そして、およそ 3 から 5 0 分間、好ましくはおよそ 5 から 3 0 分間放置し、その後、該繊維をすすぎ洗いし、シャンプーで洗い、再びすすぎ洗いして乾燥させる。

【 0 0 5 0 】

前記酸化剤は、ケラチン繊維の染色に通常使用される酸化剤から選択することができ、そ

50

れらとしては、過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩、及び、過ホウ酸塩及び過硫酸塩等の過塩（persalts）、及び、ペルオキシダーゼ、ラッカーゼ、チロシナーゼ及びオキシドレダクターゼ等の酵素を挙げることができる。該オキシドレダクターゼとしては、特に、ピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、ラクテートオキシダーゼ、ピルベートオキシダーゼ及びウリカーゼを挙げることができる。

【0051】

上記酸化剤を含む酸化組成物のpHは、染料組成物との混合後に、ケラチン繊維に塗布される得られた組成物のpHが、好ましくはおよそ3から12の間、さらに好ましくは5から11の間で変化するような値である。それは、ケラチン繊維の染色に一般的に使用される、上述したような酸性化剤又は塩基性化剤を用いて、望ましい値に調節される。

10

【0052】

上記酸化組成物は、さらに、染毛のための組成物に通常使用される、上述したような種々のアジュバントを含むことができる。

【0053】

ケラチン繊維に最終的に塗布される組成物は、液体、クリーム又はゲルの形態、あるいは、ケラチン繊維の染色、特にヒト毛髪の染色に適したその他の形態等の様々な形態をとることができる。

【0054】

本発明の他の目的は、第一コンパートメントが上記染料組成物を含み、第二コンパートメントが上記酸化組成物を含む、マルチコンパートメント染色器具又はキット、あるいはその他のあらゆるマルチコンパートメント包装システムである。これらの器具は、出願人名義の特許FR 2,586,913に記載される器具等の、望みの混合物を毛髪上にデリバリーするための手段を備えることができる。

20

【0055】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであるが、その範囲を限定するものではない。

【0056】

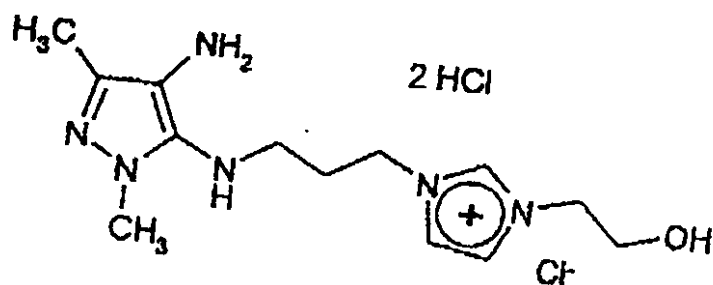
【実施例】

調製実施例

30

調製実施例1：3-[3-(4-アミノ-2,5-ジメチル-2H-ピラゾル-3-イルアミノ)プロピル]-1-(2-ヒドロキシエチル)-3H-イミダゾル-1-イウムクロライド ジヒドロクロライドの合成

【化7】

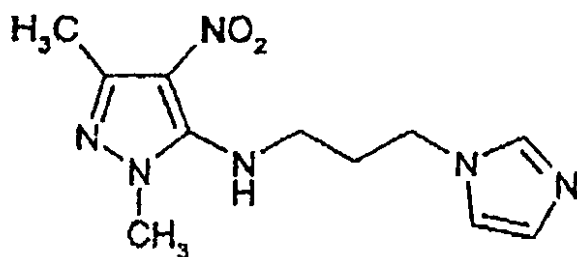


40

【0057】

a) (2,5-ジメチル-4-ニトロ-2H-ピラゾル-3-イル)(3-イミダゾル-1-イルプロピル)アミンの調製

【化8】

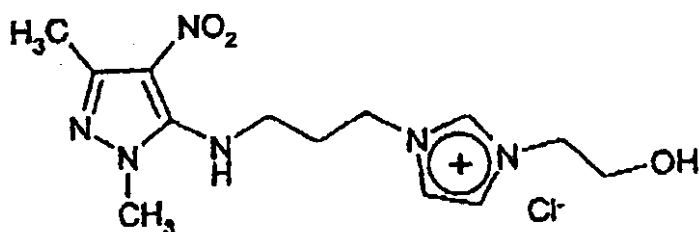


0.88gの5 - クロロ - 1 , 3 - ジメチル - 4 - ニトロ - 1 H - ピラゾール (Aldrich) 10
 、1モル当量のトリエチルアミン、1.1モル当量の3 - イミダゾル - 1 - イルプロピル
 アミン及び5 mlのN , N - ジメチルホルムアミドを、マグネティックスターラー、温度計
 及びコンデンサーを備えた25 ml三頸丸底フラスコに入れた、反応媒体を約105 の温
 度に6時間維持した。溶媒を真空下で蒸発させた。黒色の液体が得られ、それをシリカゲ
 ルでのクロマトグラフィー (酢酸エチル/メタノール = 4 / 1) によって精製した。0 .
 75gの (2 , 5 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イル) (3 - イミダゾ
 ル - 1 - イルプロピル) アミンを、白色結晶の形態で、56.7%の収率で得た。

【0058】

b) 3 - [3 - (2 , 5 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プ
 ロピル] - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド 20
 の調製

【化9】



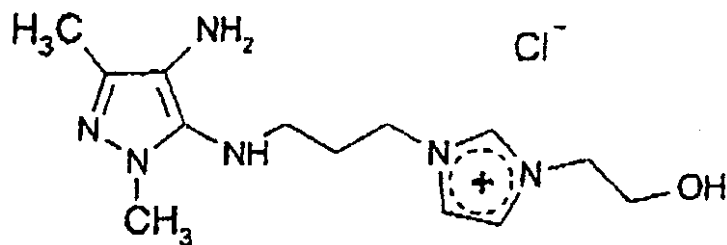
30

0.57gの (2 , 5 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イル) (3 - イミ
 ダゾル - 1 - イルプロピル) アミンと2.2gの2 - クロロエタノールとを、マグネティ
 ックスターラー、温度計及びコンデンサーを備えた10 ml三頸丸底フラスコに入れた。反
 応媒体を2時間還流させた。溶媒を真空下で蒸発させた。0.7gの3 - [3 - (2 , 5
 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル] - 1 - (2 - ヒ
 ドロキシエチル) - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライドを、粘性のある液体の形
 態で、96%の収率で得た。

【0059】

c) 3 - [3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プ
 ロピル] - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライド 40
 ジヒドロクロライドの調製

【化10】



前工程で得られた 3 - [3 - (2 , 5 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イ
ルアミノ) プロピル] - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム
クロライド 7 . 9 g、メタノール 1 5 0 ml、及び、水を約 5 0 % 含む 5 % 木炭上パラジ
ウム (palladium-on-charcoal) 0 . 9 7 g を、5 0 0 ml 水素化反応器内に入れた。1 0 バ
ールの水素圧を与え、その反応媒体を 1 1 5 とした。5 時間後、その触媒を、5 モル /
リットルの濃度の塩酸性エタノール溶液 1 0 0 ml を用い、Celite を通してろ過した。その
溶媒を、羽根ポンプ (vane pump) (0 . 1 バール) を用い、真空下で蒸発させた。6 .
5 g の 3 - [3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ)
プロピル] - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 H - イミダゾル - 1 - イウム クロライ
ド ジヒドロクロライドが、固体の形態で、7 3 % の収率で得られた。

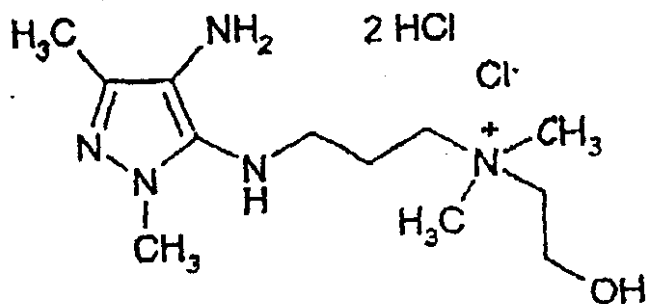
その ^1H NMR 分析 (d_6 -DMSO + CD_3OD) は以下のとおりであった：

2.03 (m; 2H); 2.13 (s; 3H); 3.03 (t; 2H); 3.57 (s; 3H); 3.72 (t; 2H); 4.24 (t, 2
H); 4.34 (t; 2H); 7.73 (dd; 1H); 9.33 (s; 1H)

【 0 0 6 0 】

調製実施例 2：[3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミ
ノ) プロピル] (2 - ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム クロライド ジヒドロ
クロライドの合成

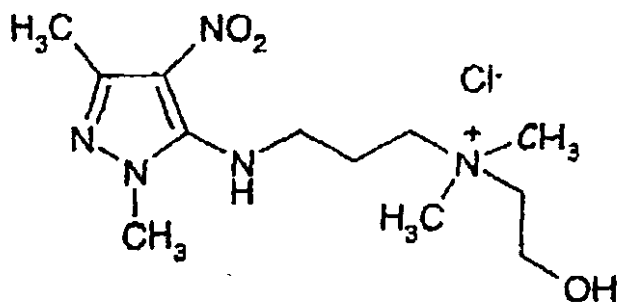
【 化 1 1 】



【 0 0 6 1 】

a) [3 - (2 , 5 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピ
ル] (2 - ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム クロライドの調製

【 化 1 2 】



0 . 5 g の N - (2 , 5 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イル) - N ' ,

N' - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジアミンと 2 . 2 g の 2 - クロロエタノールとを、マグネティックスターラー、温度計及びコンデンサーを備えた 10 ml 三頸丸底フラスコに入れた。反応媒体を、還流に 2 時間維持した。該媒体を、室温に冷却し、50 ml の酢酸エチルで希釈した。沈殿をろ過した。0 . 55 g の [3 - (2 , 5 - ジメチル - 4 - ニトロ - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル] (2 - ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム クロライドを、黄色結晶の形態で、82 % の収率で得た。

【 0062 】

b) [3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル] (2 - ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム クロライド ジヒドロクロライドの調製

3 . 22 g のジメチルアンモニウム、150 ml のメタノール、及び 0 . 4 水を約 50 % 含む 5 % 木炭上パラジウム 0 . 42 g を、250 ml 水素化反応器内に入れた。該反応器に 1 . 7 バールの水素圧を与え、その反応媒体を 60 とした。2 時間後、その水素圧は 8 . 3 バールであった。触媒を、Celite を通してろ過した。塩化水素ガスをろ液に通気させ、その溶媒を真空下で蒸発させた。3 g の粘性のある液体から得られ、それを 100 ml の水で希釈して、凍結乾燥させた。1 . 54 g の [3 - (4 - アミノ - 2 , 5 - ジメチル - 2 H - ピラゾル - 3 - イルアミノ) プロピル] (2 - ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム クロライド ジヒドロクロライド (1 . 3 モルの水を含む) が、固体の形態で、40 % の収率で得られた。その、 $C_{12}H_{26}N_5O \cdot Cl \cdot 3H_2O$ (MW=338.15 g/mol) についての元素分析は以下のとおりであった：

%	C	H	N	O	Cl
計算値	37.09	7.88	18.03	9.48	27.43
実測値	37.46	7.88	17.79	9.68	26.85

【 0063 】

適用実施例

実施例 1 から 8 塩基性媒体中での染色

以下の染料組成物を調製した (グラムでの含量) ；

【表 1】

10

20

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
[3-(4-アミノ-2, 5-ジメチル-2H-ピラゾ ル-3-イルアミノ) プロピル] (2-ヒドロキシエチ ル) ジメチルアンモニウム クロライド ジヒドロクロ ライド (式 (I) の化合物)	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09
1, 3-ジヒドロキシベンゼン (カプラー)	—	0.33	—	—	—	—	—	—
3-アミノフェノール (カプラー)	—	—	0.327	—	—	—	—	—
6-ヒドロキシインドール (カプラー)	—	—	—	0.399	—	—	—	—
5-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ-2-メチル フェノール (カプラー)	—	—	—	—	0.504	—	—	—
2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ) ベンゼン ジヒドロクロライド (カプラー)	—	—	—	—	—	0.723	—	—
4-ヒドロキシインドール (カプラー)	—	—	—	—	—	—	0.399	—
3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール (カプ ラー)	—	—	—	—	—	—	—	0.48
共通染料支持体 No. 1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水 qs	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

() 共通染料支持体 No. 1:

- 96 E エチルアルコール

18 g

- 35% 含有水性溶液としてのメタ重硫酸ナトリウム

0.68 g

10

20

30

40

50

- ジエチレントリアミノペンタ酢酸の五ナトリウム塩 1.1 g
- 20%アンモニア水 10.0 g

【0064】

使用時に、上記の各染料組成物を、重量対重量で、20容量のpH3の過酸化水素溶液（6重量%）と混合した。

【0065】

得られた混合物を、90%の白髪を含む、パーマントウェーブをかけた灰色毛髪の束に30分間塗布した。それから、その束をすすぎ洗いし、標準的なシャンプーで洗い、再度すすぎ洗いして、乾燥させた。

【0066】

得られた色合い（shade）を以下の表に示す：

【表2】

実施例	染色 pH	得られた色合い
1	10±0.2	淡灰紫色
2	10±0.2	わずかな光沢の金灰色がかった淡いブロンド
3	10±0.2	灰紫色
4	10±0.2	灰栗色がかったダークブロンド
5	10±0.2	紫色の光沢の淡い栗色
6	10±0.2	深緑青色
7	10±0.2	紫灰色がかった栗色
8	10±0.2	紫色

【0067】

実施例9から12 塩基性媒体中での染色

以下の染料組成物を調製した（グラムでの含量）：

【表3】

実施例	9	10	11	12
[3-（4-アミノ-2, 5-ジメチル-2H-ピラゾル-3-イルアミノ）プロピル]（2-ヒドロキシエチル）ジメチルアンモニウムクロライド ジヒドロクロライド（式（I）の化合物）	1.09	1.09	1.09	1.09
5-N-（β-ヒドロキシエチル）アミノ-2-メチルフェノール（カブラー）	0.504	—	—	—
2, 4-ジアミノ-1-（β-ヒドロキシエチルオキシ）ベンゼン ジヒドロクロライド（カブラー）	—	0.723	—	—
6-ヒドロキシインドール（カブラー）	—	—	0.399	—
4-ヒドロキシインドール（カブラー）	—	—	—	0.399
共通染料支持体 No. 2	(**)	(**)	(**)	(**)
脱塩水 qs	100 g	100 g	100 g	100 g

（ ）共通染料支持体No. 2：

- 96° エタノール 18 g
- K_2HPO_4/KH_2PO_4 バッファー（1.5 M / 1 M） 10 g
- メタ重硫酸ナトリウム 0.68 g
- ジエチレントリアミンペンタ酢酸の五ナトリウム塩 1.1 g

【0068】

使用時に、上記の各染料組成物を、重量対重量で、20容量のpH3の過酸化水素溶液（6重量％）と混合した。

【0069】

得られた混合物を、90％の白髪を含む天然の灰色毛髪の束に30分間塗布した。それから、その束をすすぎ洗いし、標準的なシャンプーで洗い、再度すすぎ洗いして、乾燥させた。

【0070】

得られた色合いを以下の表に示す：

【表4】

実施例	染色pH	得られた色合い
9	5.7±0.2	灰紫色
10	5.7±0.2	緑色
11	5.7±0.2	わずかに紫がかった淡いブロンド
12	5.7±0.2	淡赤紫色

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 エリック・テラノヴァ

フランス・F - 9 2 2 7 0 ・ボワ・コロンブ・リュ・ヴィクトール・ユーゴー・1 2 9

(72)発明者 アラン・ラグランジュ

フランス・F - 7 7 7 0 0 ・クーヴレイ・リュ・ドゥ・モントリ・5

審査官 渡辺 仁

(56)参考文献 国際公開第 9 6 / 0 3 4 5 9 1 (WO , A 1)

国際公開第 9 7 / 0 4 2 1 7 3 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07D231/38

A61K 8/00

A61Q 5/10

C07D403/12

D06P 3/08

CA(STN)

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)