

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00805113.5

[51] Int. Cl.

C07D 231/38 (2006.01)

C07D 403/12 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283629C

[22] 申请日 2000.1.14 [21] 申请号 00805113.5

[30] 优先权

[32] 1999. 1. 19 [33] FR [31] 99/00505

[86] 国际申请 PCT/FR2000/000074 2000.1.14

[87] 国际公布 WO2000/043367 法 2000.7.27

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.17

[71] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 E·特拉诺瓦 A·拉格朗格

审查员 田 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 21 页

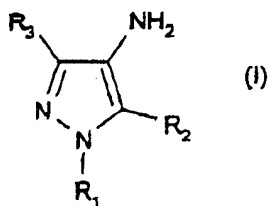
[54] 发明名称

新型阳离子氧化显色碱,其在角蛋白纤维染色中的应用,染色组合物和染色方法

[57] 摘要

本发明涉及含至少一个阳离子基团 Z 的新型吡唑衍生物, Z 选自季铵化脂肪族链、含至少一个饱和季铵化环的脂肪族链和含至少一个不饱和季铵化环的脂肪族链,涉及它们作为氧化显色碱在角蛋白纤维染色中的应用,含它们的染色组合物,以及使用它们的染色方法。

1. 下式(I)的化合物, 其与酸或与碱的加成盐以及它们的可能的互变异构体:

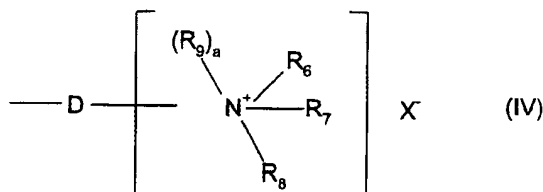
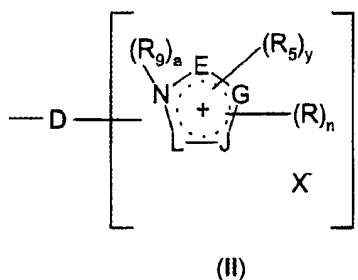


5

其中:

- R_1 和 R_3 可以相同或不同, 代表 C_1 - C_6 烷基;
- R_2 代表 $-NHZ$;
- Z 选自下式(II)的不饱和基团和下式(IV)的饱和基团:

10



其中:

- D 为连接臂, 代表包含 1 - 14 个碳原子的线性烷基链; 在式(II)的不饱和基团中, 所述连接臂 D 连接在氮原子上; 在式(IV)的基团中, 连接臂连接在带有基团 R_6 - R_8 的氮原子上;
- 环包含环成员 E 、 G 、 J 和 L 以及 N , 其代表咪唑环;
- n 为 0-4 并包括 0 和 4 的整数;
- 基团 R 代表 C_1 - C_6 单羟基烷基;
- R_6 、 R_7 和 R_8 相同或不同, 代表 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 单羟基烷基;
- a 和 y 为等于 0 的整数;

20

• X⁻代表一价或二价阴离子。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于 X⁻选自卤离子、氢氧根离子、硫酸氢根离子和 C₁-C₆ 烷基硫酸根离子。

3. 根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于它们选自:

- 5 -氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]三甲基铵;
-氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-(2-羟乙基)二甲基铵;
-氯化 3-[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓

10 和它们与酸或与碱的加成盐, 以及它们可能的互变异构体。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的化合物, 其特征在于与酸的加成盐选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和乙酸盐, 与碱的加成盐选自那些由氢氧化钠、氢氧化钾、氨水和胺得到的加成盐。

15 5. 权利要求 1-4 中任一项所定义的式(I)的化合物作为氧化显色碱用于角蛋白纤维的氧化染色的用途。

6. 用于角蛋白纤维的氧化染色的组合物, 其特征在于它在适于染色的介质中含至少一种权利要求 1-4 中任一项所定义的式(I)的化合物作为氧化显色碱。

20 7. 根据权利要求 6 的组合物, 其特征在于式(I)的化合物为相对于染料组合物总重量的 0.0005-12%重量。

8. 根据权利要求 7 的组合物, 其特征在于式(I)的化合物为相对于染料组合物总重量的 0.005-6%重量。

25 9. 根据权利要求 6 中任一项的组合物, 其特征在于它含有至少一种选自对-苯二胺类、双(苯基)亚烷基二胺类、对-氨基苯酚类、邻-氨基苯酚类和不同于式(I)的化合物的杂环碱的附加氧化显色碱。

10. 根据权利要求 9 的组合物, 其特征在于所述附加氧化显色碱为相对于染料组合物总重量的 0.0005-12%重量。

11. 根据权利要求 6-10 中任一项的组合物, 其特征在于它含有至少一种成色剂和/或至少一种直接染料。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其特征在于所述成色剂选自间-苯二胺类、间-氨基苯酚类、间-苯二酚类和杂环类成色剂, 或它们与
5 酸的加成盐。

13. 根据权利要求 12 的组合物, 其特征在于所述成色剂选自 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基苯酚、3-氨基苯酚、1,3-二羟基苯、1,3-二羟基-2-甲苯、4-氯-1,3-二羟基苯、2,4-二氨基-1-(β -羟基乙氧基)苯、2-氨基-4-(β -羟乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、
10 1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、 α -萘酚、6-羟基吡啶、4-羟基吡啶、4-羟基-N-甲基吡啶、6-羟基二氢吡啶、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1H-3-甲基吡唑啉-5-酮和 1-苯基-3-甲基吡唑啉-5-酮, 或它们与酸的加成盐。

14. 根据权利要求 11 的组合物, 其特征在于所述成色剂为相对
15 于染料组合物总重量的 0.0001-10%重量。

15. 根据权利要求 12 的组合物, 其特征在于与酸的加成盐选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和乙酸盐。

16. 对角蛋白纤维进行染色的方法, 其特征在于: 将至少一种权
20 利要求 6-15 中任一项所定义的染料组合物用于这些纤维, 在酸性、中性或碱性 pH 下使用氧化剂进行显色, 该氧化剂仅在使用时加入到染料组合物中, 或存在于氧化组合物中, 该氧化组合物以独立的形式与染料组合物同时或按顺序使用。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于所述氧化剂选自过氧
25 化氢、过氧化脲、碱金属的溴酸盐和过酸盐, 以及选自过氧化物酶、漆酶、酪氨酸酶和氧化还原酶的酶。

18. 多室染色装置或多室染色“试剂盒”, 其第一室含权利要求 6-15 中任一项定义的染料组合物, 第二室含氧化组合物。

新型阳离子氧化显色碱，其在角蛋白
纤维染色中的应用，染色组合物和染色方法

5

本发明涉及含至少一个阳离子基团 Z 的新型吡唑衍生物，Z 选自季铵化脂肪族链、含至少一个季铵化饱和环的脂肪族链和含至少一个季铵化不饱和环的脂肪族链，涉及这些衍生物作为氧化显色碱在角蛋白纤维的氧化染色中的应用，涉及含这些衍生物的染料组合物以及使用它们的氧化染色方法。

10

用含氧化染料前体，特别是邻-或对-苯二胺、邻-或对-氨基苯酚和杂环化合物如二氨基吡唑衍生物(通常将这些物质称作氧化显色碱)的染料组合物对角蛋白纤维，特别是人的头发进行染色是已知的作法。氧化染料前体或氧化显色碱是无色或弱有色的化合物，当与氧化产物结合时，这些化合物可以通过氧化缩合的方法产生有色的化合物和染料。

15

通过使氧化显色碱与成色剂或染色改性剂结合，由这些氧化显色碱得到的色泽可以是不同的，这一点也是已知的。所述染色改性剂特别选自芳族间-二胺、间-氨基苯酚、间-二酚(meta-diphenols)和某些杂环化合物。

20

用作氧化显色碱和成色剂的分子的多样化使得能够得到较大范围的颜色。

此外，由这些氧化染料得到的所谓“永久”染色必须满足一定的要求。因此，它必须没有毒理性缺点，并且必须能够得到所需强度的色泽，以及具有良好的对外部因素(光、恶劣天气、洗涤、长效卷发、出汗和摩擦)的抵抗性。

25

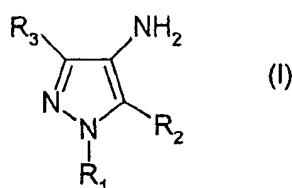
染料也必须能掩盖白发，并且它们最后必须尽可能地没有选择性，即在染色时它们必须在相同角蛋白纤维的整个长度上产生尽可

能最小的差异, 而角蛋白纤维的顶端和根部对染料确实具有不同的敏感性(即损害)。

完全令人惊讶和出乎意料的是, 现在, 本申请人恰好发现了以下定义的式(I)的新型吡唑衍生物, 其含有至少一个阳离子基团 Z, Z
5 选自季铵化脂肪族链、含至少一个季铵化饱和环的脂肪族链和含至少一个季铵化不饱和环的脂肪族链。这种衍生物不仅适用于作为氧化显色碱, 也使得能够得到在较大的颜色范围内引起很强的显色作用的染料组合物, 并且该组合物对角蛋白纤维所受的各种处理具有优良的抵抗性。

10 这些发现形成了本发明的基础。

因此本发明的第一主题是下式(I)的新型化合物、它们与酸或与碱的加成盐以及它们可能的互变异构体:

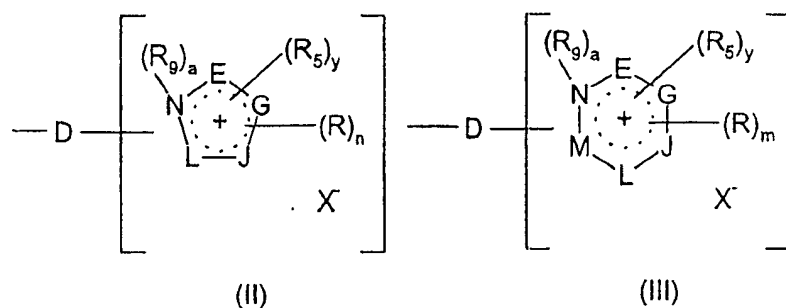


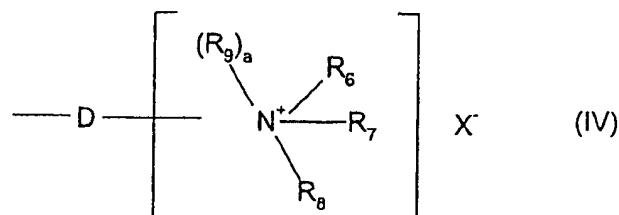
其中:

- 15 • R_1 代表氢原子、如下定义的基团 Z、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 三氟代烷基、 C_1 - C_6 单羟基烷基、 C_2 - C_6 多羟基烷基、芳基(C_1 - C_6)烷基, 其中芳基基团可以特别为苯基或 5-或 6-元芳族杂环, 例如像吡啶基环、咪唑基环、呋喃基环或噁唑基环、(C_1 - C_6)烷氧基(C_1 - C_6)烷基、(C_1 - C_6)烷基硫基(C_1 - C_6)烷基、氨基(C_1 - C_6)烷基羰基(C_1 - C_6)烷基、N-Z-氨基(C_1 - C_6)
20 烷基羰基(C_1 - C_6)烷基、N-(C_1 - C_6)烷基氨基(C_1 - C_6)-烷基羰基(C_1 - C_6)烷基、N,N-二(C_1 - C_6)烷基氨基(C_1 - C_6)烷基羰基(C_1 - C_6)烷基、 C_1 - C_6 氨基磺酰基烷基、 C_1 - C_6 N-Z-氨基磺酰基烷基、N-(C_1 - C_6)烷基氨基磺酰基(C_1 - C_6)烷基、N,N-二(C_1 - C_6)烷基氨基磺酰基(C_1 - C_6)烷基;
- 25 • R_2 和 R_3 可以相同或不同, 代表-NHR₄、羟基、卤原子、硝基、氰基、羧基、 C_1 - C_6 烷基羧基、羧基芳基、氨基甲酰基、N-(C_1 - C_6)烷基氨

基甲酰基、N,N-二(C₁-C₆)烷基氨基甲酰基、N-芳基氨基甲酰基、C₁-C₆ 烷氧基、芳氧基、C₁-C₆ 硫代烷基、硫代芳基或上述 R₁ 的含义的一种；应当理解 R₂ 和 R₃ 中至少一个代表-NHR₄ 或羟基；

- R₄ 代表氢原子、如下定义的基团 Z、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基、芳基、苄基、氰基(C₁-C₆)烷基、氨基甲酰基(C₁-C₆)烷基、N-(C₁-C₆)烷基氨基甲酰基(C₁-C₆)烷基、N,N-二(C₁-C₆)烷基氨基甲酰基(C₁-C₆)烷基、硫代氨基甲酰基(C₁-C₆)烷基、C₁-C₆ 三氟代烷基、C₁-C₆ 磺基烷基、(C₁-C₆)烷基羧基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷基亚磺酰基(C₁-C₆)烷基、C₁-C₆ 氨基磺酰基烷基、C₁-C₆ N-Z-氨基磺酰基烷基、N-(C₁-C₆)烷基氨基磺酰基(C₁-C₆)烷基、N,N-二(C₁-C₆)烷基氨基磺酰基(C₁-C₆)烷基、C₁-C₆ 氨基烷基、其中胺被一个或两个基团或者基团 Z 取代的 C₁-C₆ 氨基烷基，所述取代胺的两个取代基可以相同或不同，选自 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、(C₁-C₆)烷基羧基、C₁-C₆ 烷基磺酰基、甲酰基和三氟代(C₁-C₆)烷基羧基，C₁-C₆ 氨基烷基的胺也可以被两个基团取代，与上述胺的氮原子一起形成饱和或不饱和的 5-或 6-元环，该环可含有选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子，例如像哌啶、吗啉、咪唑或噁唑环；
- Z 选自下式(II)和(III)的不饱和阳离子基团和下式(IV)的饱和阳离子基团：





其中:

- D 为连接臂, 代表最好含 1-14 个碳原子的线性或支链的烷基链, 该链可以被一个或多个如氧、硫或氮原子的杂原子中断, 也可以被一个或多个羟基或 C₁-C₆ 烷氧基取代, 并且它可以带有一个或多个酮官能团;
- 组成环的成员 E、G、J、L 和 M 可以相同或不同, 代表碳、氧、硫或氮原子;
- n 为 0-4(包括 0 和 4)的整数;
- m 为 0-5(包括 0 和 5)的整数;
- 基团 R 可以相同或不同, 代表与第一个基团 Z 相同或不同的第二个基团 Z、卤原子、羟基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、硝基、氰基、氰基(C₁-C₆)烷基、C₁-C₆ 烷氧基、三(C₁-C₆)烷基硅烷(C₁-C₆)烷基、酰氨基、醛基、羧基、(C₁-C₆)烷基羰基、硫代基、C₁-C₆ 硫代烷基、C₁-C₆ 烷硫基、氨基、用(C₁-C₆)烷基羰基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基保护的氨基、NHRO 或 NROR 基团, 其中 RO 和 R 可以相同或不同, 代表 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基或 C₂-C₆ 多羟基烷基;
- R₅ 代表 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、氰基(C₁-C₆)烷基、三(C₁-C₆)烷基硅烷(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基、氨基甲酰基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷基羧基(C₁-C₆)烷基、苄基或与第一个基团 Z 相同或不同的第二个基团 Z;
- R₆、R₇ 和 R₈ 可以相同或不同, 代表 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基、氰基(C₁-C₆)烷基、芳基、苄基、C₁-C₆ 酰氨基烷基、三(C₁-C₆)烷基硅烷(C₁-C₆)烷基或 C₁-C₆

氨基烷基, 其中胺被(C₁-C₆)烷基羰基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基保护, 基团 R₆、R₇ 和 R₈ 中的两个可以与它们所连接的氮原子一起也形成饱和 5-或 6-元碳环或含一个或多个杂原子的环, 例如像吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环或吗啉环, 上述环可以不被取代或被卤原子、羟基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、硝基、氰基、氰基(C₁-C₆)烷基、C₁-C₆ 烷氧基、三(C₁-C₆)烷基硅烷(C₁-C₆)烷基、酰氨基、醛基、羧基、酮基(C₁-C₆)烷基、硫代基、C₁-C₆ 硫代烷基、C₁-C₆ 烷硫基、氨基或被(C₁-C₆)烷基羰基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基保护的氨基取代, 基团 R₆、R₇ 和 R₈ 中的一个也可以代表与第一个基团 Z 相同或不同的第二个基团 Z;

• R₉ 代表 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、芳基、苄基、C₁-C₆ 氨基烷基, 其中胺被(C₁-C₆)烷基羰基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基保护的 C₁-C₆ 氨基烷基、羧基(C₁-C₆)烷基、氰基(C₁-C₆)烷基、氨基甲酰基(C₁-C₆)烷基、C₁-C₆ 三氟代烷基、三(C₁-C₆)烷基硅烷(C₁-C₆)烷基、C₁-C₆ 磺酰胺基烷基、(C₁-C₆)烷基羧基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷基亚磺酰基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷基磺酰基(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷基酮基(C₁-C₆)烷基、N-(C₁-C₆)烷基氨基甲酰基(C₁-C₆)烷基、N-(C₁-C₆)烷基磺酰胺基(C₁-C₆)烷基;

• a 和 Y 为等于 0 或 1 的整数, 带有下列条件:

- 在式(II)的不饱和阳离子基团中:

- 当 a = 0 时, 连接臂 D 连接在氮原子上,
- 当 a = 1 时, 连接臂 D 连接在环中成员 E、G、J 或 L 之一上,
- 仅当如下条件时 y 可为 1:

(1)当环中成员 E、G、J 和 L 同时代表碳原子, 并且当基团 R₅ 在不饱和环的氮原子上时; 或者

(2)当环中成员 E、G、J 和 L 中至少一个代表氮原子, 基团 R₅ 连接在该氮原子上时;

- 在式(III)的不饱和阳离子基团中:

- 当 $a=0$ 时, 连接臂 D 连接在氮原子上,
- 当 $a=1$ 时, 连接臂 D 连接在环中成员 E、G、J、L 或 M 之一上,
- 仅当环中成员 E、G、J、L 和 M 中至少一个代表二价原子, 并且当基团 R_5 在不饱和环的氮原子上时, y 可为 1;
- 在式(IV)的阳离子基团中:
 - 当 $a=0$ 时, 则连接臂连接在带有基团 R_6 - R_8 的氮原子上,
 - 当 $a=1$ 时, 则 R_6 - R_8 中的两个基团可以与它们所连接的氮原子一起形成如上定义的饱和 5-或 6-元环, 连接臂 D 在上述饱和环的碳原子上;
- X 代表一价或二价阴离子, 并最好选自卤原子如氯、溴、氟或碘、氢氧化物、硫酸氢盐或 C_1 - C_6 烷基硫酸盐如甲基硫酸盐或乙基硫酸盐;

应当理解阳离子基团 Z 的数目至少等于 1。

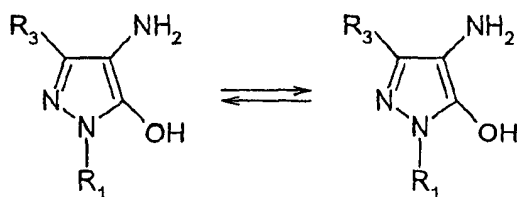
- 如上所述, 根据本发明, 由含一种或多种式(I)的化合物的氧化染料组合物得到的显色作用较强, 并能产生较大范围的颜色。而且它们还对各种外部因素(光、恶劣天气、洗涤、长效卷发、出汗、摩擦)的作用具有卓越的抵抗性。这些性质非常值得注意, 尤其是得到的着色对光、洗涤、长效卷发和出汗作用的抵抗性。

- 在上述式(I)中, 烷基和烷氧基可以是线性的或支链的。

在上述式(II)的不饱和基团 Z 的环中, 可以特别提及的是, 例如吡咯、咪唑、吡唑、噁唑、噻唑和三唑环。

在上述式(III)的不饱和基团 Z 的环中, 可以特别提及的是, 例如吡啶、嘧啶、吡嗪、噁嗪和三嗪环。

- 当式(I)的化合物在氮原子的 3 或 5 位(α 位)中的一个位置上含 OH 基团时, 存在一个互变平衡, 它可以用例如下述的图式来表示:



在上式(I)的化合物中, 可以特别提及的是:

- 氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]三甲基铵;
- 氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基] (2-羟乙基)二甲
- 5 基铵;
- 氯化 3-[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓;
- 氯化 3-[(4-氨基-2H-吡唑-3-基氨基)甲基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;
- 10 -氯化 3-[2-(4,5-二氨基-3-甲基吡唑-1-基)乙基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;
- 氯化 3-[2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)乙基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;
- 氯化[2-(4,5-二氨基-3-甲基吡唑-1-基)乙基]三甲基铵;
- 氯化[2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)乙基]三甲基铵;
- 氯化[2-(4-氨基-5-羟基吡唑-1-基)乙基]三甲基铵;
- 15 -氯化[2-(4-氨基-5-羟基-3-甲基吡唑-1-基)乙基]三甲基铵;
- 氯化 3-[2-(4-氨基-5-羟基-3-甲基吡唑-1-基)乙基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;
- 氯化 3-[2-(4-氨基-5-羟基吡唑-1-基)乙基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;
- 氯化 3-[2-(4,5-二氨基-1-甲基-1H-吡唑-3-基)乙基]-1-甲基-3H-咪唑-1-
- 20 鎓;

和它们与酸或与碱的加成盐, 以及它们可能的互变异构体。

在这些式(I)的化合物中更特别优选的是:

- 氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]三甲基铵;
- 氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基] (2-羟乙基)二甲
- 25 基铵;

-氯化 3-[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓;

-氯化 3-[(4-氨基-2H-吡唑-3-基氨基甲酰基)甲基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;

5 -氯化 3-[2-(4,5-二氨基-3-甲基吡唑-1-基)乙基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;

-氯化 3-[2-(4,5-二氨基-1-甲基-1H-吡唑-3-基)乙基]-1-甲基-3H-咪唑-1-鎓;

和它们与酸或与碱的加成盐, 以及它们可能的互变异构体。

10 根据本发明的式(I)的化合物可以通过先有技术中已广为人知的方法很容易地得到:

- 通过还原对应的阳离子硝基或亚硝基化合物。在这种情况下, 还原为对应的伯芳族胺的反应是按照常规的方法(J. Lehmann 在 Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" IV/1c 卷: Reduction I 第 491-537 页, 1980)实现的。根据本发明优选方法的条件包括在存在或不存在共溶剂如甲醇、乙醇或四氢呋喃下, 在酸介质例如含水盐酸或含水醋酸中的金属如 Zn、Sn 或 Fe。催化氢化是本发明优选的一种还原方法。这种催化氢化使用例如钨、铂或镍的金属。甚至更特别优选的是: 在存在或不存在酸如乙酸下, 在溶剂如甲醇、乙醇、四氢呋喃或醋酸乙酯中使用披钨木炭或阮内镍, 或者氧化物如 PtO_2 。这些催化还原反应也可以在三烷基胺如三乙基胺的存在下, 用代替氢气的甲酸或甲酸铵来实现(S. Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 1988, 91)。

25 - 或通过还原对应的阳离子偶氮化合物(还原性裂解)。这种还原为对应的伯芳族胺的反应是根据常规方法(J. Lehmann 在 Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" IV/1c 卷: Reduction I 第 551-553 页, 1980; E.C. Taylor & Coll., J. Amer. Chem. Soc., 80, 421, 1958)实现的。

该还原步骤(伯芳族胺的生产)产生了性质类似于可氧化的化合物(氧化显色碱)的合成化合物, 该步骤之后通常可以存在或不存在成盐, 为了方便起见, 该还原步骤通常是合成的最终步骤。

5 该还原反应能够以制备式(I)的化合物的反应顺序更早地发生, 按照众所周知的方法, 然后需要“保护”产生的伯胺(例如通过乙酰化作用、苯磺化作用等步骤), 然后进行所需的取代或修饰(包括季铵化), 最终对胺官能团“去保护”(通常在酸介质中)。

10 当合成完成后, 在必要的情况下, 本发明的式(I)的化合物可以通过先有技术中已广为人知的方法进行回收, 如通过结晶或蒸馏的方法。

本发明的另一个主题是本发明的式(I)的化合物作为氧化显色碱在角蛋白纤维氧化染色中的应用, 特别是在人体角蛋白纤维如头发染色中的应用。

15 本发明也涉及用于角蛋白纤维的氧化染色的组合物, 特别是在人体角蛋白纤维如头发染色中使用的组合物, 其特征在于它在适用于染色的介质中含至少一种本发明的式(I)的化合物作为氧化显色碱。

20 根据本发明的式(I)的化合物的优选的含量为大约相对染料组合物的总重量的 0.0005-12% (重量), 甚至更优选为大约相对该总重量的 0.005-6% (重量)。

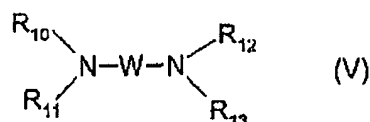
25 适用于染色的介质(或载体)通常由水或水和至少一种有机溶剂的混合物组成, 以溶解在水中不能充分溶解的化合物。作为有机溶剂可以提及的是, 例如 C₁-C₄ 低级链烷醇如乙醇和异丙醇、甘油、二元醇和二元醇醚如 2-丁氧基乙醇、丙二醇、丙二醇单甲醚、二甘醇单乙醚和单甲醚, 以及芳族醇如苄醇或苯氧乙醇、它们的类似产物和混合物。

优选溶剂存在的比例为大约相对染料组合物的总重量的 1-40% (重量), 更优选约 5-30% (重量)。

根据本发明的染料组合物的 pH 值通常约为 3-12, 优选约 5-11, 可以采用通常用于角蛋白纤维的酸化或碱化剂将 pH 值调整到所需数值。

酸化剂中可以提到的有例如无机或有机酸, 如盐酸、正磷酸、
5 硫酸、羧酸如乙酸、酒石酸、柠檬酸和乳酸以及磺酸。

碱化剂中可以提到的有例如氨水、碱式碳酸盐、链烷醇胺如单-、二-和三乙醇胺和它们的衍生物、氢氧化钠、氢氧化钾和下式(V)的化合物:



10

其中 W 为亚丙基残基, 任选被羟基基团或 C₁-C₆ 烷基基团取代, R₁₀, R₁₁, R₁₂ 和 R₁₃ 可以相同或不同, 代表氢原子、C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 羟基烷基。

根据本发明的染料组合物除含上述定义的式(I)的一种或多种化合物之外, 也可以含有至少一种附加的氧化显色碱, 该显色碱可以从通常用于氧化染色的氧化显色碱中选择, 其中特别可以提及的是
15 对-苯二胺类、双(苯基)亚烷基二胺类、对-氨基苯酚类、邻-氨基苯酚类和不同于式(I)的化合物的杂环碱。

对苯二胺中可以特别提及的是, 例如对-苯二胺、对-甲苯二胺、
20 2,6-二甲基-对-苯二胺、2-(·-羟乙基)-对-苯二胺、2-正-丙基-对-苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、N-(·-羟丙基)-对-苯二胺、N,N-双(·-羟乙基)-对-苯二胺、4-氨基-N-(·-甲氧乙基)苯胺和在法国专利申请 FR 2,630,438 中所述的对-苯二胺, 以及它们与酸的加成盐。

双(苯基)亚烷基二胺中, 可以特别提及的是, 例如 N,NN-双(·-羟乙基)-N,NN-双(4N-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、N,NN-双(·-羟乙基)-
25 N,NN-双(4N-氨基苯基)乙二胺、N,NN-双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺、

N,NN-双(•-羟乙基)-N,NN-双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,NN-双(4-甲氨基苯基)四亚甲基二胺和 N,NN-双(乙基)-N,NN-双(4N-氨基-3N-甲基苯基)乙二胺, 以及它们与酸的加成盐。

5 对-氨基苯酚中可以特别提及的是, 例如对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚和 4-氨基-2-(•-羟乙基氨基甲基)苯酚, 以及它们与酸的加成盐。

10 邻-氨基苯酚中可以特别提及的是, 例如 2-氨基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚和 5-乙酰氨基-2-氨基苯酚, 以及它们与酸的加成盐。

杂环碱中可以特别提及的是, 例如吡啶衍生物、嘧啶衍生物和非阳离子吡唑衍生物。

15 吡啶衍生物中可以特别提及的是例如在专利 GB 1 026 978 和 GB 1 153 196 中已公开的化合物, 如 2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶、2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶、2-(β-甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶和 3,4-二氨基吡啶, 以及它们与酸的加成盐。

20 嘧啶衍生物中可以特别提及的是例如在德国专利 DE 2 359 399 或日本专利 JP 88-169 571 和 JP 91-10659 或专利申请 WO 96/15765 中已公开的化合物, 如 2,4,5,6-四氨基嘧啶、4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶、2,4-二羟基-5,6-二氨基嘧啶、2,5,6-三氨基嘧啶和如那些在专利申请 FR-A-2 750 048 中提到的吡唑并嘧啶衍生物, 在这些吡唑并嘧啶衍生物中, 可以提及的是吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,5-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺、2,7-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺、3-氨基-吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-醇、3-氨基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-5-醇、2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇、2-(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇、2-[(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基)-(2-羟乙基)氨基]乙醇、2-[(7-氨基-吡唑

并[1,5-a]嘧啶-3-基)-(2-羟乙基)氨基]乙醇、5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,5,N7,N7-四甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺和3-氨基-5-甲基-7-咪唑基丙基氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶, 它们的可能的互变异构体, 以及它们与酸的加成盐。

5 非阳离子吡唑衍生物中可以特别提及的是, 在专利 DE 3 843 892 和 DE 4 133 957 和专利申请 WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2 733 749 和 DE 195 43 988 中公开的化合物, 如4,5-二氨基-1-甲基吡唑、3,4-二氨基吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氯代苄基)吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苄基-吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苄基吡唑、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡唑、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑、10 4,5-二氨基-3-叔-丁基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-叔-丁基-3-甲基-吡唑、4,5-二氨基-1-(β -羟乙基)-3-甲基-吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苄基)吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2'-氨基乙基)-氨基-1,3-二甲基吡唑、3,4,5-三氨基吡唑、1-甲基-3,4,5-三氨基吡唑和3,5-二氨基-1-甲基-4-甲基氨基吡唑、3,5-二氨基-4-(β -羟乙基)氨基-1-甲基吡唑, 以及它们与酸的加成盐。

20 当使用这些附加的氧化显色碱时, 优选它们的含量为大约相对于染料组合物的总重量的 0.0005-12% (重量), 更优选为大约相对于该重量的 0.005-6% (重量)。

根据本发明的氧化染料组合物也可以含至少一种成色剂和/或至少一种直接染料, 特别是为了改善色泽或使色泽带有闪光。

25 可以用在根据本发明的氧化染料组合物中的成色剂可以选自在氧化染色中经常使用的成色剂, 其中可以特别提及的是间-苯二胺类、间-氨基苯酚类、间-二酚类和杂环成色剂例如像吲哚衍生物、indolene 衍生物、吡啶衍生物和吡唑啉酮, 以及它们与酸的加成盐。

这些成色剂更特别选自 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β -羟乙基)氨

基-2-甲基苯酚、3-氨基苯酚、1,3-二羟基苯、1,3-二羟基-2-甲基苯、4-氯-1,3-二羟基苯、2,4-二氨基-1-(·-羟基乙氧基)苯、2-氨基-4-(·-羟基乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、·-萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-羟基-N-甲基吲哚、6-羟基二氢吲哚、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1H-3-甲基吡啶-5-酮和1-苯基-3-甲基吡啶-5-酮, 以及它们与酸的加成盐。

当存在这些成色剂时, 优选它们的含量为约相对于染料组合物的总重量的 0.0001-10% (重量), 更优选约为相对于该重量的 0.005-5% (重量)。

通常, 能够用在本发明的上下文中的与酸的加成盐(式(I)的化合物、附加的氧化显色碱和成色剂)特别选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和乙酸盐。能够用在本发明的上下文中的与碱的加成盐(式(I)的化合物)特别是那些由氢氧化钠、氢氧化钾、氨水或胺类得到的盐。

根据本发明的染料组合物也可以含各种对头发进行染色的组合物中常用的辅助剂, 如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或它们的混合物、阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子聚合物或它们的混合物、无机或有机的增稠剂、抗氧化剂、渗透剂、多价螯合剂、日用香料、缓冲剂、分散剂、调节剂例如像硅氧烷、成膜剂、防腐剂和遮光剂。

不用说, 本领域技术人员将会小心地选择这种或这些任选的附加化合物, 以使实质上与本发明的氧化染料组合物相关的有益的性质不受或基本上不受所设想的这些附加物的不利影响。

根据本发明的染料组合物可以是各种不同的形式, 例如以液体、乳油或凝胶或任何其他适用于对角蛋白纤维, 特别是人的头发进行染色的形式。

本发明也涉及使用以上定义的染料组合物对角蛋白纤维, 特别是人体角蛋白纤维如头发进行染色的方法。

根据该方法，将至少一种上述定义的染料组合物应用于纤维，使用氧化剂在酸性、中性或碱性 pH 下进行显色，该氧化剂仅在使用时加入到染料组合物中，或存在于氧化组合物中，这种氧化组合物以独立的形式同时或按顺序使用。

5 根据本发明的染色过程的优选实施方案，上述染料组合物优选在使用时与氧化组合物混合，该氧化组合物在适用于染色的介质中含至少一种氧化剂，这种氧化剂的量足以显色。然后将得到的混合物应用于角蛋白纤维，将其保留约 3-50 分钟，优选约 5-30 分钟，之后将纤维清洗，用洗发剂洗涤，再次清洗并使其变干。

10 所述氧化剂可以从常用的对角蛋白纤维进行氧化染色的氧化剂中选择，其中可以提及的是过氧化氢、过氧化脌、碱金属的溴酸盐和过酸盐如过硼酸盐和过硫酸盐、以及酶如过氧化物酶、漆酶、酪氨酸酶和氧化还原酶，其中可以特别提及的是吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶、甘油氧化酶、乳酸氧化酶、丙酮酸氧化酶和尿酸酶。

15 含上述定义的氧化剂的氧化组合物的 pH 值如下：在与染料组合物混合后，产生的应用于角蛋白纤维的组合物的 pH 值优选在约 3-12 间变化，更优选介于 5-11 之间。使用通常用于对角蛋白纤维进行染色的和如上定义的酸化或碱化剂将 pH 值调节到理想的数值。

20 如上定义的氧化组合物也可以含各种通常用在头发进行染色的组合物中的和如上定义的辅助剂。

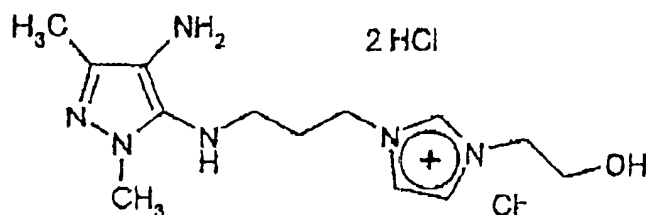
最终应用于角蛋白纤维的组合物可以是各种不同的形式，如液体、乳油或凝胶或者任何其他适用于对角蛋白纤维，特别是人的头发进行染色的形式。

25 本发明的另一个主题是多室染色装置或“试剂盒”或任何其他多室的包装系统，其中第一室含如上定义的染料组合物，第二室含如上定义的氧化组合物。这些装置可以配备将所需要的混合物传递到头发上的装置，如以本申请人的名义在专利 FR 2,586,913 中所述的装置。

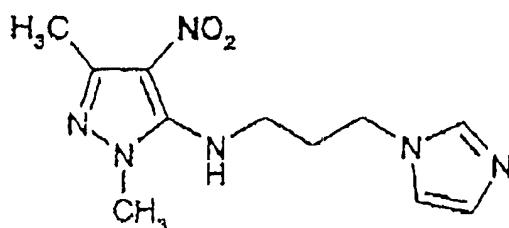
以下实施例用以说明本发明，而不是限制本发明的范围。

制备实施例

5 制备实施例 1: 氯化 3-[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓二盐酸盐的合成



a) (2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基) (3-咪唑-1-基丙基)胺的制备

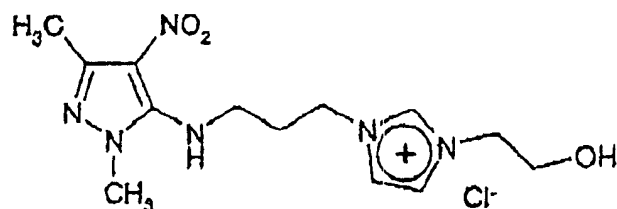


10

将 0.88 g 的 5-氯-1,3-二甲基-4-硝基-1H-吡唑(Aldrich)、1 摩尔当量(molar equivalent)的三乙胺、1.1 摩尔当量的 3-咪唑-1-基丙胺和 5 ml 的 N,N-二甲基甲酰胺引入到 25 ml 的三-颈圆底烧瓶中，该烧瓶配备有磁力搅拌器、温度计和冷凝器。将反应介质在约 105℃ 下保持 6 小时。在真空下蒸发除去溶剂。得到黑色液体，通过硅胶色谱法(乙酸乙酯/甲醇 = 4/1)将其提纯。以白色晶体的形式得到 0.75 g 的(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基) (3-咪唑-1-基-丙基)胺，收率为 56.7%。

15

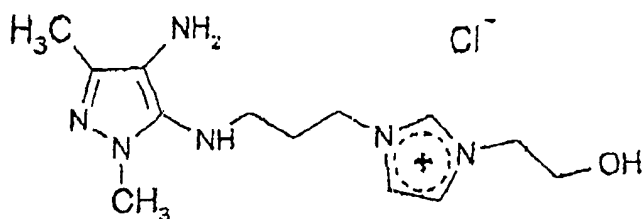
b) 氯化 3-[3-(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓的制备



5 将 0.57 g 的(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基)(3-咪唑-1-基丙基)胺和 2.2 g 的 2-氯乙醇引入到 10 ml 的三-颈圆底烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌器、温度计和冷凝器。将反应介质回流 2 小时。在真空下蒸发除去溶剂。以粘性液体的形式得到 0.7 g 的氯化 3-[3-(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓, 收率为 96%。

10

c) 氯化 3-[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓二盐酸盐的制备



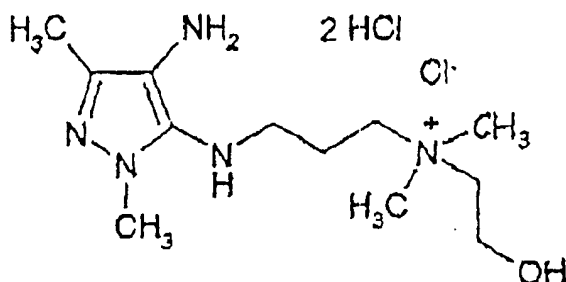
15 将 7.9 g 由上述步骤得到的氯化 3-[3-(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎓、150 ml 的甲醇和 0.97 g 的含约 50%水的 5%披钨木炭引入到 500 ml 的氢化反应器中。形成 10 bar 的氢气压力, 并使反应介质达到 115℃。经 5 小时之后, 通过硅藻土过滤除去催化剂, 并用 100 ml 浓度为 5 mol/l 的氯化氢的乙醇溶液洗涤。使用叶片泵(0.1 bar)在真空下蒸发除去溶剂。以固体的形式
20 得到 6.5 g 的氯化 3-[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基]-1-

(2-羟乙基)-3H-咪唑-1-鎗二盐酸盐, 收率为 73%。

^1H NMR 分析($\text{d}_6\text{-DMSO} + \text{CD}_3\text{OD}$)如下: 2.03 (m, 2H)、 2.13 (s, 3H)、 3.03 (t, 2H)、 3.57 (s, 3H)、 3.72 (t, 2H)、 4.24 (t, 2H)、 4.34 (t, 2H)、 7.73 (dd, 1H)、 9.33 (s, 1H)。

5

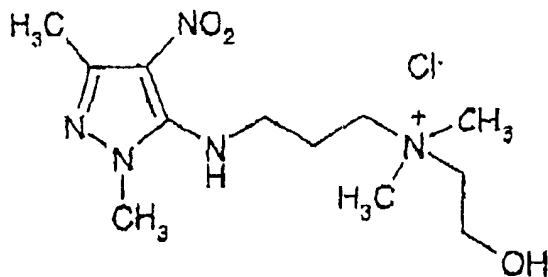
制备实施例 2: 氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基] (2-羟乙基)-二甲基铵二盐酸盐的合成



a) 氯化[3-(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基] (2-羟乙基)

10

二甲基铵的制备



15

将 0.5 g 的 N-(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基)-N',N'-二甲基丙烷-1,3-二胺和 2.2 g 的 2-氯乙醇引入到 10 ml 的三-颈圆底烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌器、温度计和冷凝器。将反应介质在回流状态下保持 2 小时。将介质冷却至室温, 并用 50 ml 乙酸乙酯稀释。过滤去沉淀物。以黄色晶体的形式得到 0.55 g 的氯化[3-(2,5-二甲基-4-硝基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基] (2-羟乙基)二甲基铵, 收率为 82%。

b) 氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)-丙基] (2-羟乙基)二甲基铵二盐酸盐的制备

将 3.22 g 的氯化二甲基铵、150 ml 的甲醇和 0.42 g 的含约 50% 水的 5% 披钨木炭引入到 250 ml 的氢化反应器中。使反应器中的氢气压力为 11.7 bar，使反应介质达到 60℃。经 2 小时之后，氢气压力为 8.3 bar。通过硅藻土过滤去催化剂。将氯化氢气流通入滤液，并在真空下蒸发除去溶剂。得到 3 g 的粘性液体，将其用 100 ml 的水稀释，然后冷冻干燥。以固体的形式得到 1.54 g 的氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基] (2-羟乙基)二甲基铵二盐酸盐(含 1.3 mol 的水)，收率为 40%，对其进行元素分析，按 $C_{12}H_{26}N_5O \cdot Cl \cdot 2HCl \cdot 1.3H_2O$ (MW=388.15 g/mol) 计算，结果如下：

%	C	H	N	O	Cl
计算值	37.09	7.88	18.03	9.48	27.43
实测值	37.46	7.88	17.79	9.68	26.85

应用实施例

实施例 1-8 的在碱性介质中的染色
制备下列染料组合物(含量以 g 为单位):

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基] (2-羟乙基)二甲基铵二盐酸盐(式(I)的化合物)	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09
1,3-二羟基苯(成色剂)	-	0.33	-	-	-	-	-	-
3-氨基苯酚(成色剂)	-	-	0.327	-	-	-	-	-
6-羟基吲哚(成色剂)	-	-	-	0.399	-	-	-	-
5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基苯酚(成色剂)	-	-	-	-	0.504	-	-	-
2,4-二氨基-1-(β -羟基乙氧基)苯二盐酸盐(成色剂)	-	-	-	-	-	0.723	-	-
4-羟基吲哚(成色剂)	-	-	-	-	-	-	0.399	-
3-氨基-2-氯-6-甲基苯酚(成色剂)	-	-	-	-	-	-	-	0.48
常用染料载体No.1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
软化水适量	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*)常用染料载体 No.1:

5	- 96E 乙醇	18 g
	- 作为水溶液的偏亚硫酸氢钠, 含 35%	0.68 g
	- 二亚乙基三胺五乙酸的五钠盐	1.1 g
	- 20% 氨水	10.0 g

在使用时, 将每种上述染料组合物按重量比与 20 体积的 pH 为 3 的过氧化氢溶液(6% (重量))混合。

10 将得到的混合物施加于多绺含 90%白发的长效卷发的灰色头发上约 30 分钟。然后清洗该多绺头发, 用标准洗发剂进行洗涤, 再次清洗并使其干燥。

得到的色泽如下表所列:

实施例	染色pH	得到的色泽
1	10 ± 0.2	浅灰-紫
2	10 ± 0.2	轻微闪光金灰 淡黄
3	10 ± 0.2	灰-紫
4	10 ± 0.2	灰栗色深黄
5	10 ± 0.2	紫色闪光淡栗色
6	10 ± 0.2	深绿-兰
7	10 ± 0.2	紫-灰栗色
8	10 ± 0.2	紫

实施例 9-12 的在中性介质中的染色

15 制备下列染料组合物(含量以 g 为单位):

实施例	9	10	11	12
氯化[3-(4-氨基-2,5-二甲基-2H-吡唑-3-基氨基)丙基](2-羟乙基)-二甲基铵二盐酸盐(式(I)的化合物)	1.09	1.09	1.09	1.09
5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基苯酚(成色剂)	0.504	-	-	-
2,4-二氨基-1-(β -羟基乙氧基)苯二盐酸盐(成色剂)	-	0.723	-	-
6-羟基吲哚(成色剂)	-	-	0.399	-
4-羟基吲哚(成色剂)	-	-	-	0.399
常用染料载体No.2	(**)	(**)	(**)	(**)
软化水适量	100 g	100 g	100 g	100 g

(**)常用染料载体 No.2 :

- 96° 乙醇	18 g
- K_2HPO_4/KH_2PO_4 缓冲液(1.5 M/1 M)	10 g
- 偏亚硫酸氢钠	0.68 g
- 二亚乙基三胺五乙酸的五钠盐	1.1 g

在使用时, 将每种上述染料组合物按重量比与 20 体积的 pH 为 3 的过氧化氢溶液(6%(重量))混合。

10 将得到的混合物施加于多绺含 90% 白发的自然的灰色头发上 30 分钟。然后清洗该多绺头发, 用标准洗发剂进行洗涤, 再次清洗, 然后干燥。

得到的色泽如下表所列:

实施例	染色pH	得到的色泽
9	5.7 ∇ 0.2	灰-紫
10	5.7 ∇ 0.2	绿
11	5.7 ∇ 0.2	轻微紫淡黄色
12	5.7 ∇ 0.2	淡红-紫