



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103251513 A

(43) 申请公布日 2013.08.21

(21) 申请号 201310126436.0

A61Q 5/10(2006.01)

(22) 申请日 2008.09.23

(30) 优先权数据

0757808 2007.09.24 FR

60/960742 2007.10.11 US

(62) 分案原申请数据

200880108729.3 2008.09.23

(71) 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 A. 格里夫斯 N. 多布雷斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘辛 孟慧岚

(51) Int. Cl.

A61K 8/49(2006.01)

A61K 8/46(2006.01)

权利要求书15页 说明书44页

(54) 发明名称

包含至少一种无色二硫化物 / 硫醇前体的染料组合物以及使用所述组合物的染色方法

(57) 摘要

本发明是包含至少一种无色二硫化物 / 硫醇前体的染料组合物以及使用所述组合物的染色方法。涉及使用两种无色染料前体染色角蛋白物质,其中至少一种包含二硫化物 / 硫醇单元,所述前体共同起化学反应以原位形成颜色。在某些变体的情况下本发明的方法可解决在此过程中产生的颜色所引起的问题,同时不使着色效率变劣,特别是具有增亮效果。所得到的着色更强烈、色彩鲜艳、略具选择性且相对于外力(例如日光、出汗,特别是香波)具有牢固性。

1. 一种将角蛋白纤维染色的方法,所述方法包括对已任选经还原剂预处理的所述纤维施用:

i) 包含至少一种式 (I) 的无色硫醇 / 二硫化物染料前体的化妆品上可接受的组合物:

式 (I) : $[Z-A-L-S]_x-(Y)_y$

ii) 和包含至少一种式 (II) 的无色染料前体的化妆品上可接受的组合物:

式 (II) : B-X

其中式 (II) 前体的 B 部分与式 (I) 前体的 A 部分起化学反应以形成有色或有色荧光发色团 B-X' -A-;

在式 (I) 和 (II) 中:

▶ x 代表 0 或 1;

▶ y 代表 1 或 2;

▶ L 代表任选取代的基于二价 C_1-C_{20} 烃的链,所述链被以下基团任选间断和 / 或其一个末端或另一末端被以下基团任选封端:i) 一个或多个选自以下的二价基团或其组合: $-N(R_a)-$; $-N^+(R_a)(R_b)-$, An^- ; $-O-$; $-S-$; $-CO-$ 和 $-SO_2-$, 其中 R_a 和 R_b 可相同或不同,选自氢和 (C_1-C_6) 烷基、羟基 (C_1-C_6) 烷基或 (二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基 (C_1-C_6) 烷基, An^- 代表阴离子反荷离子,或 ii) 阳离子杂环或阳离子杂芳基 Het^+ , An^- , 其中 An^- 如上所定义, Het^+ 代表饱和或不饱和的 5- 元至 10- 元杂环或 5- 元至 10- 元杂芳基;

▶ A 和 B 可相同或不同,代表无色发色团;

▶ X 和 Z 代表能一起反应以形成基团 X' 的化学官能团;

X' 代表允许在发色团 A 与发色团 B 之间电子转移的链;

▶ Y 代表:i) 氢原子;ii) 碱金属;iii) 碱土金属;iv) 铵基: $N^+R^aR^bR^yR^d$, An''^- 或磷基: $P^+R^aR^bR^yR^d$, An''^- , 其中 R^a 、 R^b 、 R^y 和 R^d 可相同或不同,代表氢原子或 (C_1-C_4) 烷基, An''^- 为阴离子反荷离子;或 v) 硫醇官能团的保护基团;

应理解的是,当 x 为 2 时,则 y 为 0,而当 x 为 1 时,则 y 为 1。

2. 前述权利要求所要求保护的染色方法,其中所述染料前体 (I) 和 (II) 的基团 X 和 Z 代表能一起反应以形成选自亚胺、(多)次甲基、苯乙烯基、偶氮甲碱和偶氮基团的基团 X' 的化学官能团。

3. 前述权利要求中任一项所要求保护的染色方法,其中所述前体 (I) 和 (II) 选自:

- 代表 $[H_2N-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 B-C(G)-H 的染料前体 (II),得到代表 B-CH=N-A- 的发色团 B-X' -A-, 其中 G 代表氧原子或硫原子;

- 代表 $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 B-NH₂ 的染料前体 (II),得到代表 B-N=CH-A- 的发色团 B-X' -A-, 其中 G 如上所定义;

- 代表 $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 B-C(G')- 的染料前体 (II),得到代表 B-CH=CH-A- 的发色团 B-X' -A-, 其中 G' 代表氧原子或硫原子或 NH;

- 代表 $[H-C(G')-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 B-CH₃ 的染料前体 (II),得到代表 B-CH=CH-A- 的发色团 B-X' -A-, 其中 G' 如上所定义;

- 代表 $[G''-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 B-NO 的衍生自亚硝基的染料前体 (II),得到代表 B-N=A'- 的发色团 B-X' -A-, 其中 A' 代表衍生自 A 的芳基或杂芳基,如果 G''

代表羟基,则包含氧代官能团,或者如果 G'' 代表 (C_1-C_6) (烷基) 氨基,则包含亚氨基;

- 代表亚硝基衍生物 $[ON-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-G''$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B' = N-A-$ 的发色团 $B-X' -A-$, 其中 B' 代表衍生自 B 的芳基或杂芳基, 如果 G'' 代表羟基, 则包含氧代官能团, 或者如果 G'' 代表 (C_1-C_6) (烷基) 氨基, 则包含亚氨基;

- 代表 $[G'' -A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-N_2^+$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N = N-A$ 的发色团 $B-X' -A-$, 其中 G'' 代表氢原子;

- 代表 $[N_2^+-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-G''$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N = N-A$ 的发色团 $B-X' -A-$, 其中 G'' 代表氢原子;

- 代表 $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-N(R)-NH_2$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N(R)-N = CH-A-$ 的发色团 $B-X' -A-$, 其中 G 如上所定义, R 代表氢原子或 (多羟基) (C_1-C_4) 烷基;

- 代表 $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-N_2^+$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N(R)-N = CH-A-$ 的发色团 $B-X' -A-$, 其中 G' 代表氧原子或硫原子或 NH, R 如上所定义。

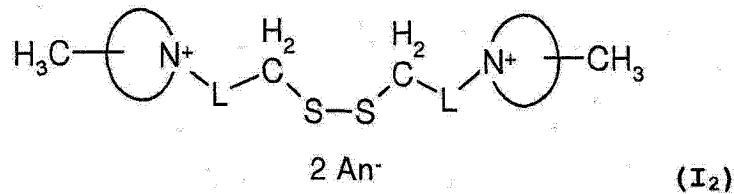
4. 前述权利要求中任一项所要求保护的染色方法, 其中所述前体 (I) 包含:

- 代表被以下基团任选取代的芳基的基团 A: (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 烷氧基、 (C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、 (C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、 (C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ 、 $R-C(G')$ -G-、 $R' S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR' N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基, 在这种情况下, 式 (II) 前体的基团 B 代表被以下基团任选取代的阳离子杂芳基: (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 烷氧基、 (C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、 (C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、 (C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ 、 $R-C(G')$ -G-、 $R' S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR' N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基;

- 或代表被以下基团任选取代的阳离子杂芳基的基团 A: (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 烷氧基、 (C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、 (C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、 (C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ 、 $R-C(G')$ -G-、 $R' S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR' N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基, 在这种情况下, 式 (II) 前体的基团 B 代表被以下基团任选取代的芳基: (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 烷氧基、 (C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、 (C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、 (C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ 、 $R-C(G')$ -G-、 $R' S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR' N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基。

5. 前述权利要求中任一项所要求保护的染色方法, 所述方法包括向所述角蛋白纤维施用:

i) 式 (I₂) 的包含活性亚甲基的无色二硫化物前体:

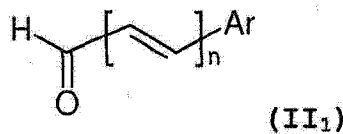


在式 (I₂) 中：

■ $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+$ 代表 5-元至 13-元阳离子杂芳基，除了阳离子氮原子以外，所述杂芳基还可包含 1-3 个选自氮、氧和硫的杂原子，且在碳原子上带有甲基；

■ L 如权利要求 1 所定义；

ii) 和下式 (II₁) 的无色基于醛的前体：



在式 (II₁) 中：

■ n 代表 0 或 1；

■ Ar 代表被一个或多个选自以下的基团任选取代的芳基或杂芳基：

- C₁-C₄ 烷基；
- 羟基；
- C₁-C₄ 烷氧基；
- C₂-C₄ (多) 羟基烷氧基；
- 烷氧基羰基 (R_aO-C(O)-)，其中 R_a 代表 C₁-C₄ 烷基；
- 烷基羰基氧基 (R_aC(O)-O-)，其中 R_a 代表 C₁-C₄ 烷基；
- 被一个或多个可相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基任选取代的氨基，所述两个烷基与它们相连的氮原子一起可形成任选带有与氮相同或不同的另一个杂原子的取代或未取代的 5-元或 6-元杂环；

• 烷基羰基氨基 (R_aC(O)-NR'_a-)，其中 R_a 代表 C₁-C₄ 烷基，且 R'_a 代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基；

• (二-)(烷基)氨基羰基 ((R_a)₂N-C(O))，其中各基团 R_a 各自独立可相同或不同，代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基；

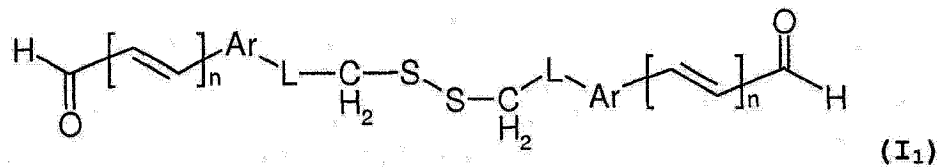
• 脲基 ((R_a)₂N-CO-NR_b-)，其中基团 R_a 和 R_b 各自独立代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基；和

• 卤素原子。

6. 前述权利要求所要求保护的染色方法，其中式 (I₂) 前体包含代表 C₁-C₁₀ 亚烷基链的基团 L。

7. 权利要求 1-3 中任一项所要求保护的染色方法，所述方法包括向所述角蛋白纤维施用：

i) 式 (I₁) 的包含醛官能团的无色二硫化物前体

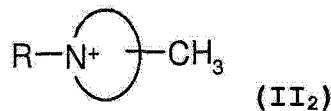


在式 (I₁) 中：

■ Ar 代表任选取代的亚芳基或亚杂芳基；

■ L 如权利要求 1 所定义；

ii) 和下式 (II₂) 的包含活性甲基的无色前体：

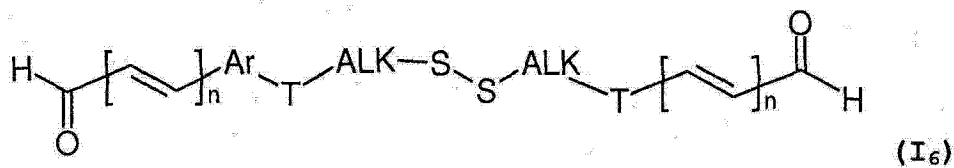


在式 (II₂) 中：

■ R 代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基；

■ H₃C-N⁺ 代表 5-元至 13-元阳离子杂芳基，除了阳离子氮原子以外，所述杂芳基可能还包含 1-3 个选自氮、氧和硫的杂原子，且在碳原子上带有甲基。

8. 前述权利要求所要求保护的染色方法，其中所述包含醛官能团的无色前体具有式 (I₆)：



在式 (I₆) 中：

■ Ar 代表亚苯基；

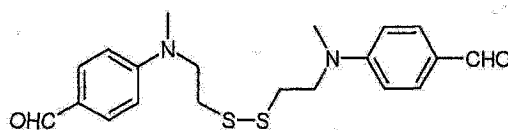
■ T 代表氨基 NR 或酰氨基 -NR-C(O)- 或 -C(O)-NR-，其中 R 代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基；

■ ALK 代表二价 C₁-C₁₀ 亚烷基链，所述链被一个或多个选自以下的二价基团或其组合任选间断：-N(R_a)-；-N⁺(R_a)(R_b)-，An⁻；-CO-，其中 R_a 和 R_b 可相同或不同，选自氢和 (C₁-C₆) 烷基，An⁻ 代表阴离子反荷离子，或 ii) 阳离子杂环或阳离子杂芳基 Het⁺，An⁻，其中 An⁻ 代表阴离子反荷离子，Het⁺ 代表饱和或不饱和的 5-元至 10-元杂环或 5-元至 10-元杂芳基，和

■ n 为 0。

9. 权利要求 1、7 和 8 中任一项所要求保护的染色方法，所述方法包括：

i) 在第一步中，施用包含具有以下结构的通式 (I)、(I₁) 和 (I₆) 的芳族二醛二硫化物化合物的化妆品组合物：



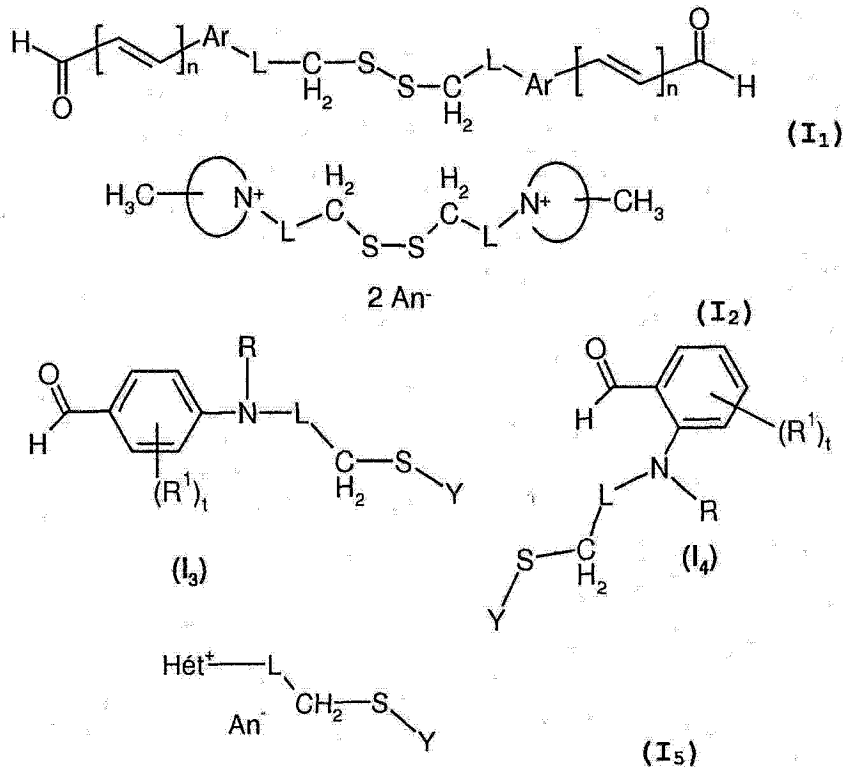
任选加入固定剂如氧化剂，以促进二硫化物前体固定于角蛋白纤维，所述角蛋白纤维

任选预先经过还原；随后

ii) 施用至少包含 1,4- 二甲基吡啶鎓的组合物。

10. 前述权利要求中任一项所要求保护的染色方法, 其中所述角蛋白纤维已用选自以下的还原剂预处理: 硫醇、高半胱氨酸、硫羟乳酸、这些硫醇的盐、膦、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、巯基乙酸、及其酯、以及硼氢化物及其衍生物, 例如儿茶酚硼烷。

11. 式 (I₁) 或 (I₂) 的二硫化物化合物或式 (I₃)、(I₄) 或 (I₅) 的硫醇或硫醇-保护的化合物:



其有机或无机酸盐、光学异构体、几何异构体、及溶剂合物如水合物;

在式 (I₁)、(I₂)、(I₃)、(I₄) 和 (I₅) 中:

■ Ar 代表任选取代的亚芳基或亚杂芳基;

■ R 代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基;

■ Y 代表: i) 氢原子; ii) 碱金属; iii) 碱土金属; iv) 铵基: $N^+R^{\alpha}R^{\beta}R^{\gamma}R^{\delta}$, An^- 或磷基: $P^+R^{\alpha}R^{\beta}R^{\gamma}R^{\delta}$, An^- , 其中 R^{α} 、 R^{β} 、 R^{γ} 和 R^{δ} 可相同或不同, 代表氢原子或 (C₁-C₄) 烷基, An^- 代表阴离子反荷离子; 或 v) 硫醇官能团的保护基团;

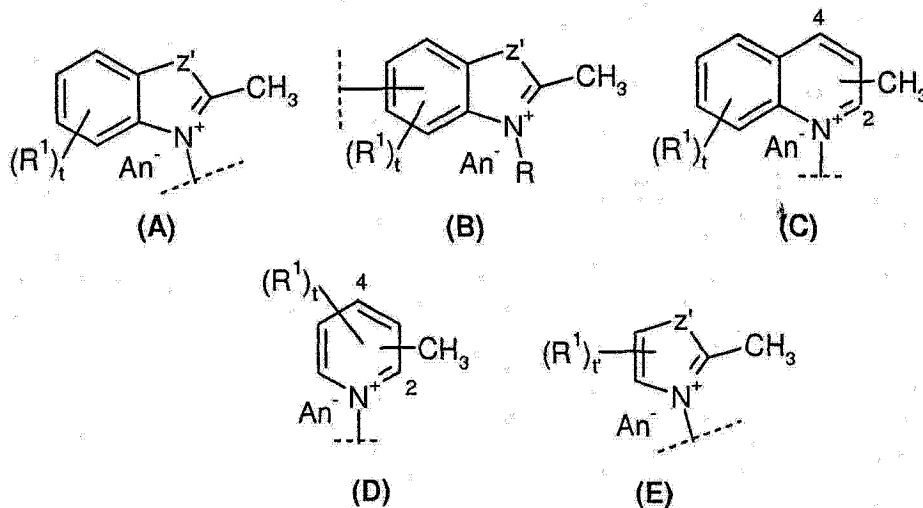
■ L 如前面所定义;

■ n 为 0 或 1;

H_3C-N^+ 代表 5-元至 13-元阳离子杂芳基, 除了阳离子氮原子以外, 所述杂芳基还可

包含 1-3 个选自氮、氧和硫的杂原子, 且在碳原子上带有甲基;

■ Het^+ 代表选自以下的带有至少一个甲基的阳离子亚杂芳基:



在基团 (A) 至 (E) 中：

-Het⁺ 基团 (C) 和 (D) 的甲基在 2 位或 4 位；

-R¹ 代表卤素原子或 (C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₆) 烷氧基、(C₁-C₆) 烷硫基、(二)(C₁-C₆) (烷基) 氨基、(C₁-C₆) 多卤代烷基、羟基、(C₁-C₆) 多羟基烷基、多羟基 (C₁-C₆) 烷氧基、氰基、R-G-C(G')-、R-C(G')-G-、R' S(O)₂-N(R)-、RR' N-S(O)₂- 基团，其中 G 或 G' 可相同或不同，代表氧原子或硫原子或基团 NR'，且 R 和 R' 可相同或不同，代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基；

-R 代表氢原子或 (多羟基) (C₁-C₄) 烷基；

- 或者两个相邻的基团 R¹ 与带有它们的两个碳原子一起形成任选取代的苯并基团；

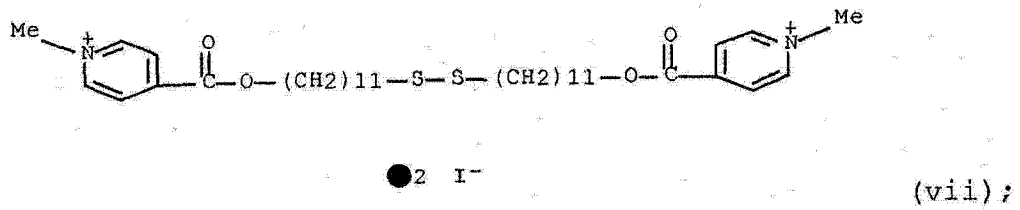
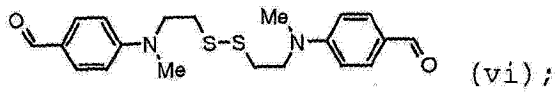
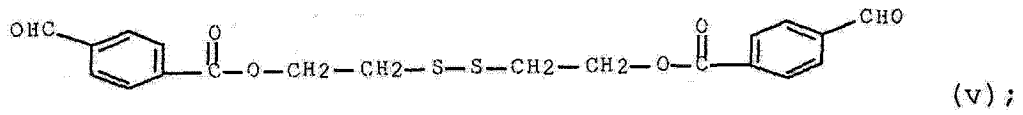
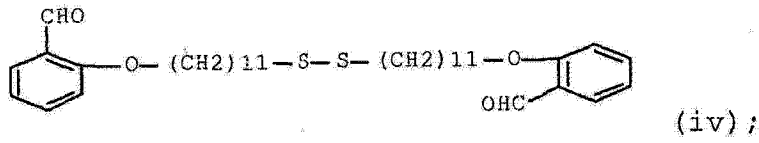
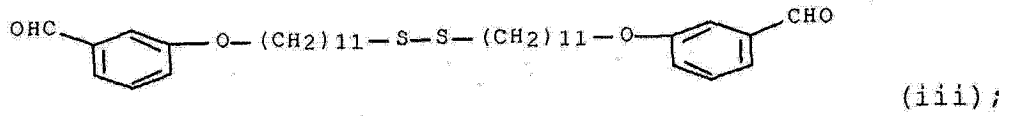
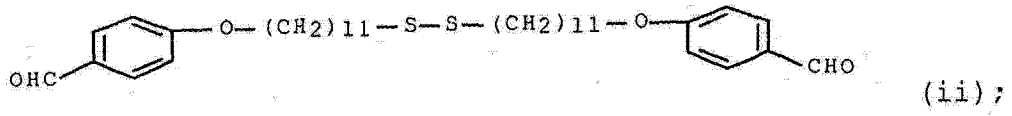
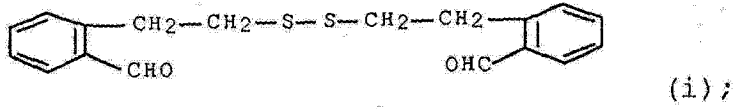
-t 代表 0-4 之间的整数，包括 0 和 4；

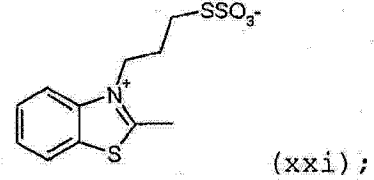
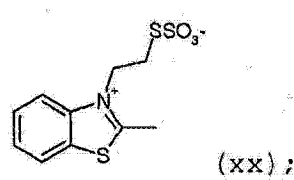
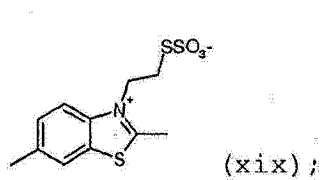
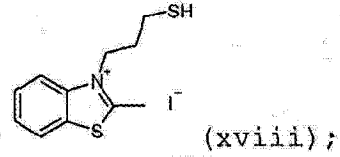
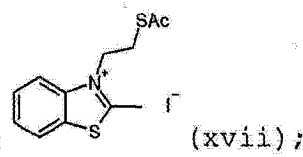
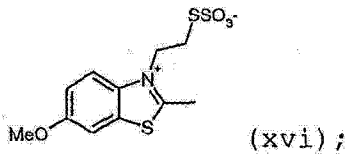
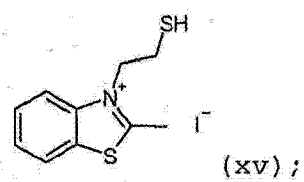
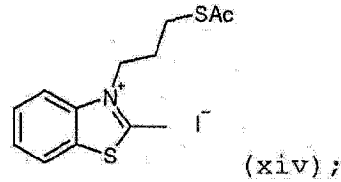
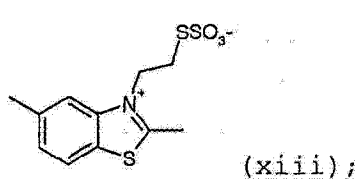
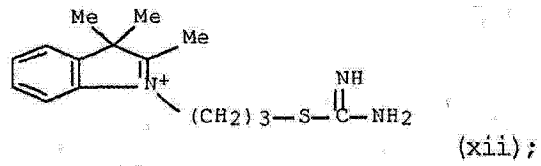
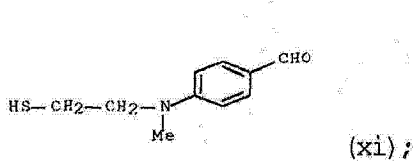
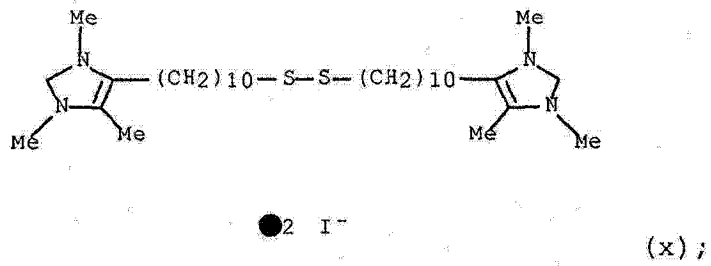
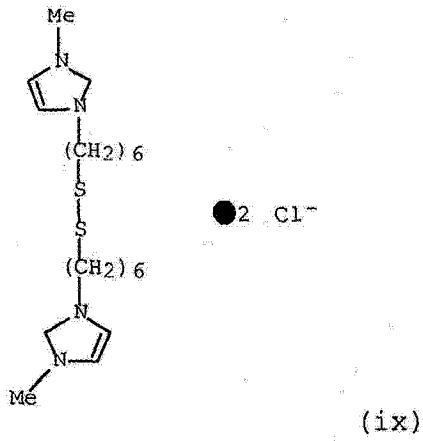
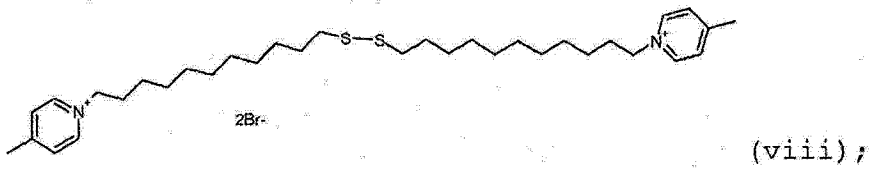
-t' 代表 0-2 之间的整数，包括 0 和 2；

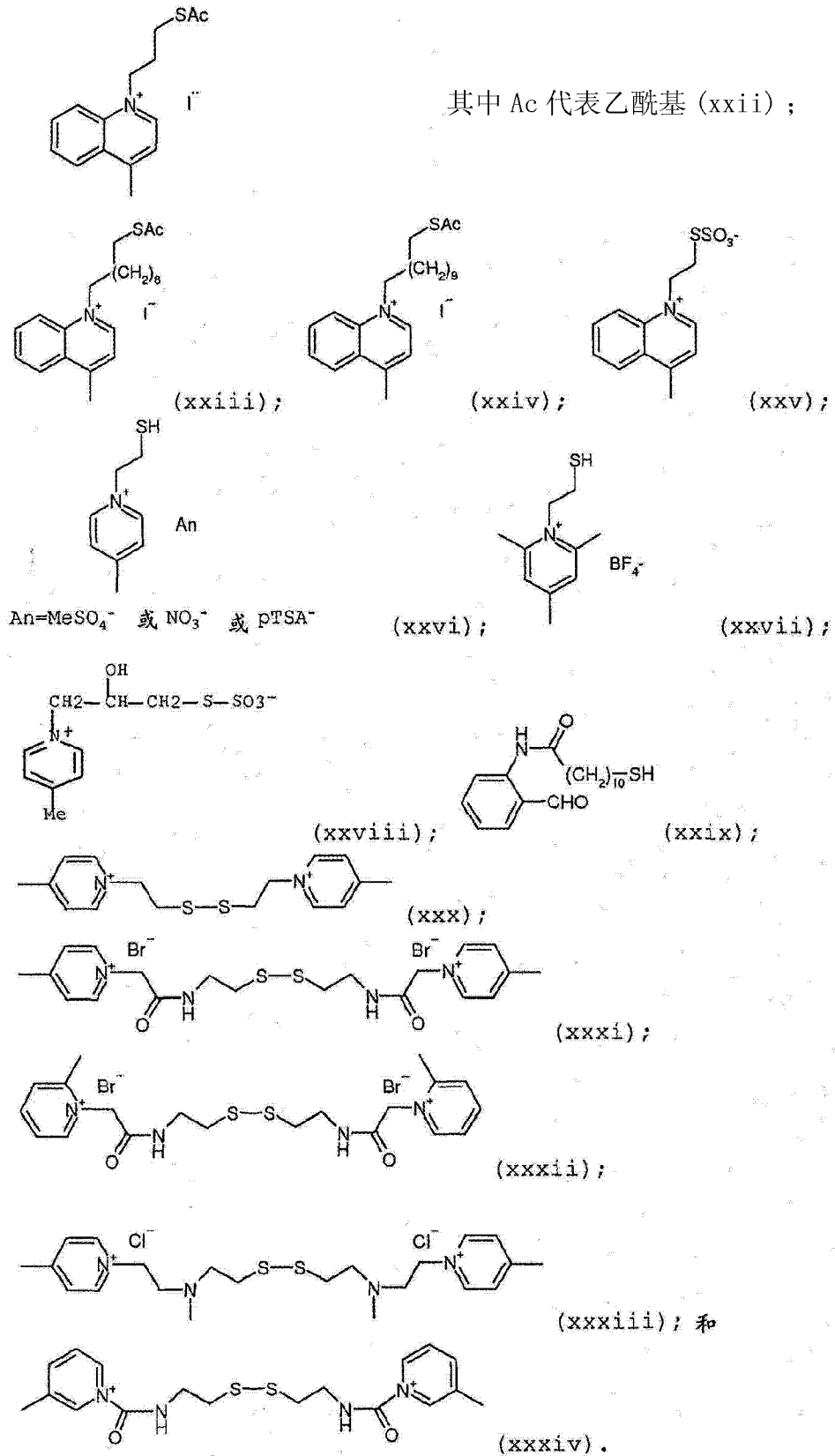
-Z' 代表氧原子或硫原子或亚甲基 -C(R²)(R³)-，其中 R² 和 R³ 可相同或不同，代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基；

■ An⁻ 代表阴离子反荷离子；

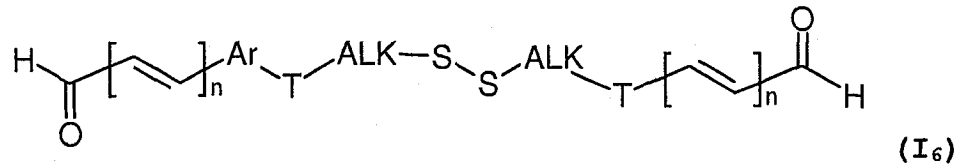
应理解的是，式 (I₁)、(I₂)、(I₃)、(I₄) 或 (I₅) 的化合物不代表以下化合物 (i) 至 (xxxiv)：







12. 前述权利要求所要求保护的二硫化物化合物,所述化合物具有式 (I₆) :



在式 (I₆) 中：

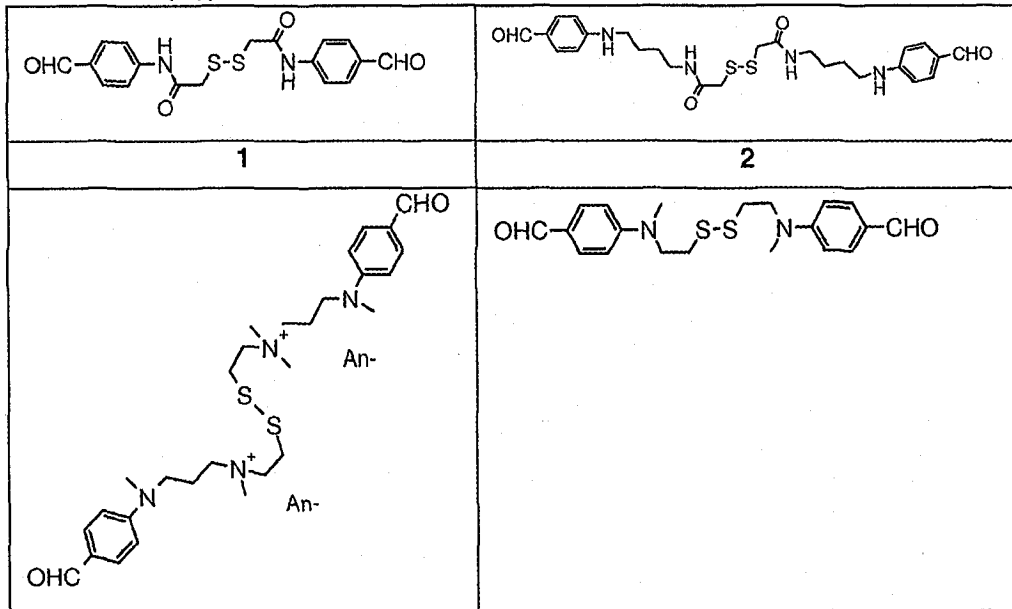
■ Ar 代表亚苯基；

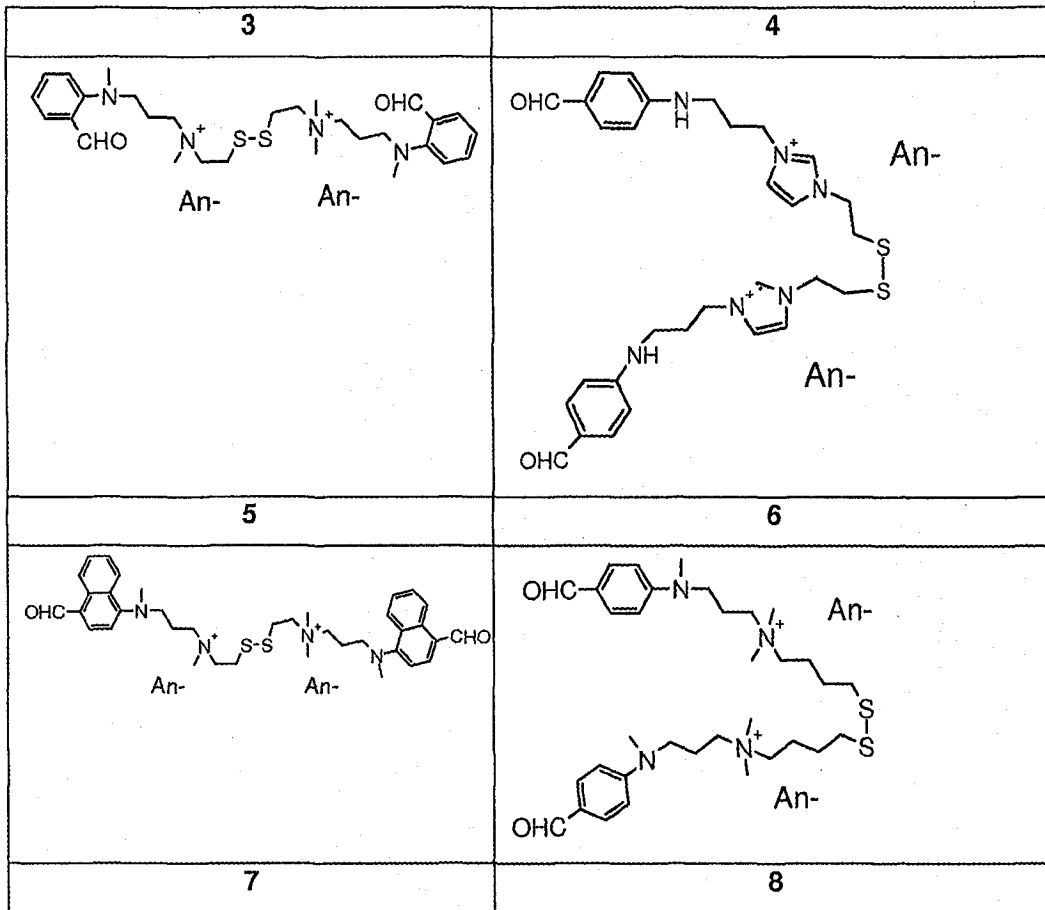
■ T 代表氨基 NR 或酰氨基 -NR-C(O)- 或 -C(O)-NR-, 其中 R 代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基；

■ ALK 代表二价 C₁-C₁₀ 亚烷基链, 所述链被阳离子杂芳基 Het⁺, An⁻ 任选间断, 其中 Het⁺ 代表饱和或不饱和的 5- 元至 10- 元杂环或 5- 元至 10- 元杂芳基, An⁻ 代表阴离子反荷离子; 和

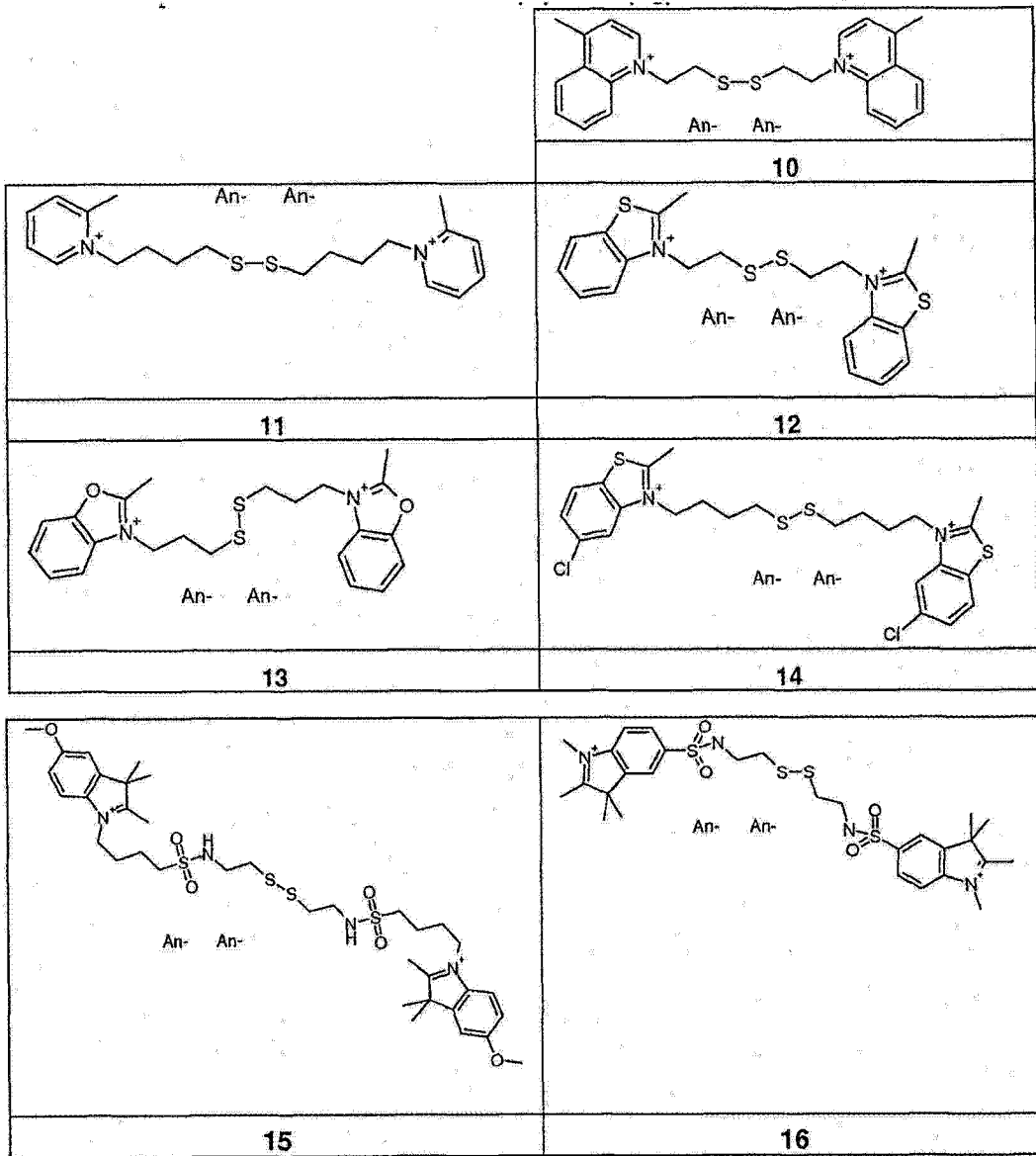
■ n 为 0。

13. 权利要求 11 和 12 中任一项所要求保护的化合物, 所述化合物选自下式 (I)、(I₁) 或 (I₆) 的前体：

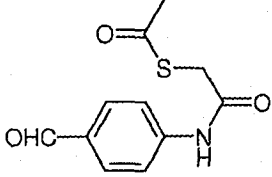
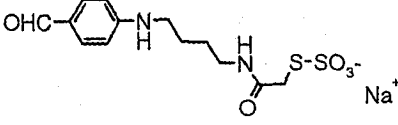
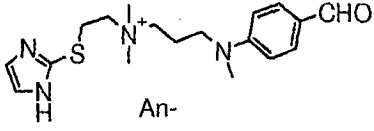
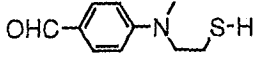
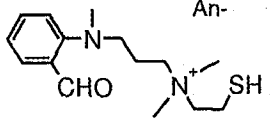
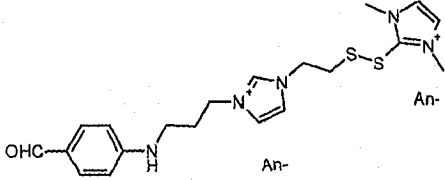
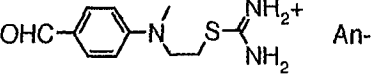
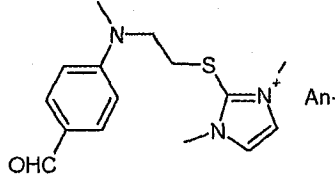




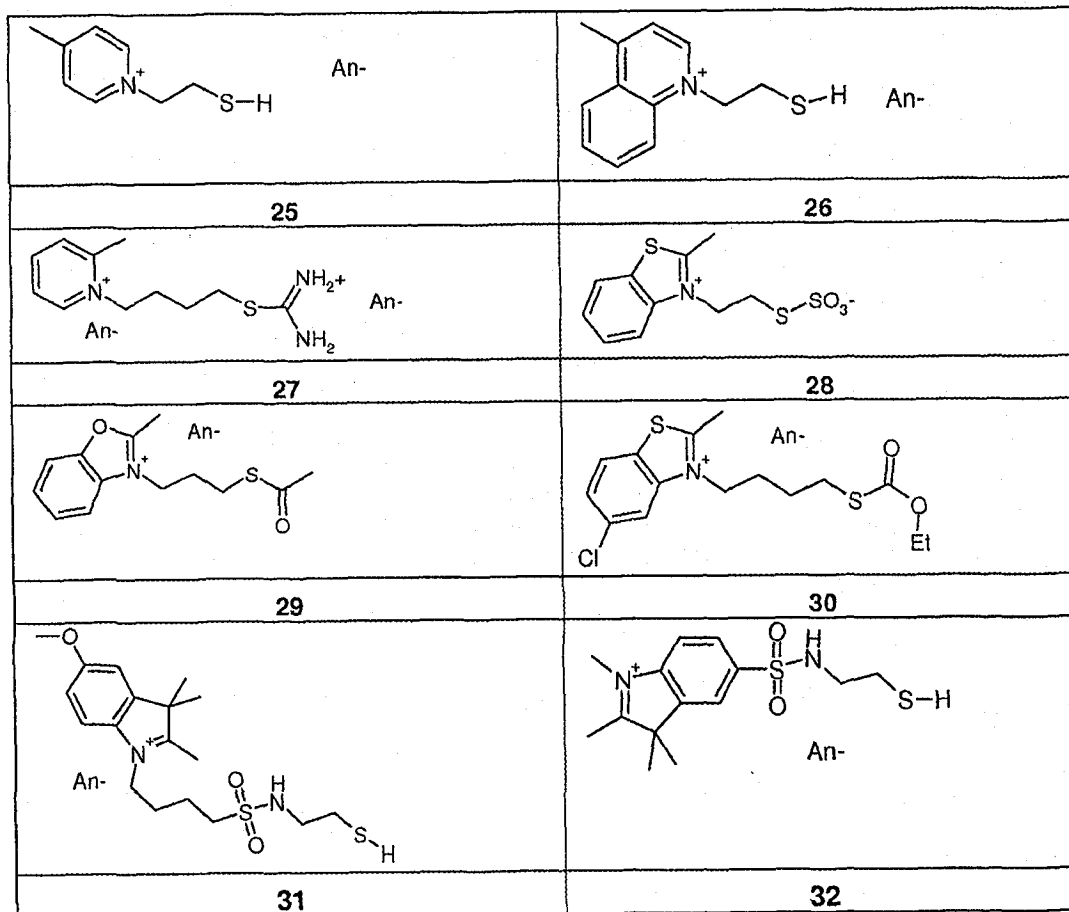
下式 (I) 或 (I₂) 的前体：



下式 (I₃) 或 (I₄) 的前体：

 <p style="text-align: center;">17</p>	 <p style="text-align: center;">18</p>
 <p style="text-align: center;">19</p>	 <p style="text-align: center;">20</p>
 <p style="text-align: center;">21</p>	 <p style="text-align: center;">22</p>
 <p style="text-align: center;">23</p>	 <p style="text-align: center;">24</p>

下式 (I₅) 的前体：



其中 An⁻ 代表阴离子反荷离子；

包含亲电基团的式 (II) 的以下前体：

香草醛 (4-羟基-3-甲氧基苯甲醛)、异香草醛 (3-羟基-4-甲氧基苯甲醛)、3,4-二羟基苯甲醛、4-羟基苯甲醛、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛、4-羟基苯甲醛、4-二甲基氨基苯甲醛、4-甲基-5-咪唑甲醛、4-二甲基-氨基肉桂醛、4-羟基-2-甲氧基苯甲醛、3,5-二甲基-4-羟基苯甲醛、4-二甲基氨基-2-甲氧基苯甲醛、2-羟基苯甲醛、4-羟基-1-萘甲醛、4-甲氧基-1-萘甲醛、4-二甲基氨基-1-萘甲醛、4'-羟基联苯-1-甲醛、2-羟基-3-甲氧基苯甲醛、2,4-二羟基苯甲醛、3,4-二羟基苯甲醛、2,5-二羟基苯甲醛、2,3,4-三羟基苯甲醛、3,4,5-三羟基苯甲醛、2,4,6-三羟基苯甲醛、2,4-二甲氧基苯甲醛、2,3-二甲氧基苯甲醛、2,5-二甲氧基苯甲醛、3,5-二甲氧基苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、吡啶-3-甲醛、苯-1,4-二甲醛、4-乙氧基苯甲醛、2-甲基-1,4-萘醌、4-羧基苯甲醛、4-羟基-3-甲氧基肉桂醛、3,5-二甲氧基-4-羟基-肉桂醛、3-甲氧基-4-(1-吡咯烷基)苯甲醛、4-二甲基-氨基-3-甲氧基苯甲醛、1,2-苯二甲醛、吡咯-2-甲醛、噻吩-2-甲醛、噻吩-3-甲醛、色酮-3-甲醛、6-甲基-4-氧代-1(4H)-苯并吡喃-3-甲醛、N-甲基吡咯-2-甲醛、5-甲基糠醛、6-羟基色烯-3-甲醛、6-甲基-吡啶-3-甲醛、4-二丁基-氨基苯甲醛、N-乙基咪唑-3-甲醛、4-二乙基氨基-2-羟基苯甲醛、3,4-二甲氧基-5-羟基苯甲醛、5-[4-(二甲基氨基)苯基]-2,4-戊二烯醛、2,3-噻吩甲醛、2,5-噻吩二甲醛、2-甲氧基-1-萘甲醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛；

包含亲核基团的式 (II) 的以下前体：

1,4-二甲基喹啉鎓、1,2-二甲基喹啉鎓、1,4-二甲基吡啶鎓、1,2-二甲基吡啶鎓、2,4,6-三甲基吡啶鎓、2-甲基-1-乙基喹啉鎓、2,3-二甲基异喹啉鎓、1,2,3,3-四甲基-3H-吡啶鎓、2,3-二甲基苯并噻唑鎓、3-苄基-2-苯并噻唑鎓、2-甲基-3-丙基苯并噻唑鎓、2,4-二甲基-3-乙基噻唑鎓、3-(2-羧基乙基)-2,5-二甲基苯并噻唑鎓、1,2,3-三甲基苯并咪唑鎓、5,6-二氯-1,3-二乙基-2-甲基苯并咪唑鎓、3-乙基-2-甲基-苯并噻唑鎓、5-氯-3-乙基-2-甲基苯并噻唑鎓、3-乙基-2-甲基-苯并噻唑鎓盐、绕丹宁、2-甲基-3-(3-磺基丙基)苯并噻唑鎓氢氧化物(内盐)、4-甲基-1-(3-磺基丙基)吡啶鎓氢氧化物(内盐)、4-甲基-1-(3-磺基丙基)喹啉鎓氢氧化物(内盐)、5-甲氧基-2-甲基-3-(3-磺基丙基)苯并噻唑鎓氢氧化物(内盐)。

14. 一种化妆品组合物,所述组合物包含至少一种权利要求 11-13 中任一项所定义无色硫醇或硫醇-保护的二硫化物染料前体。

15. 前述权利要求的组合物,其中所述硫醇或硫醇-保护的二硫化物化合物存在的量在所述组合物总重量的 0.001% -50%之间。

16. 一种多隔室装置,所述装置包括装有包含至少一种权利要求 1 所定义的式 (I) 无色硫醇/二硫化物前体的化妆品组合物的第一隔室;装有包含至少一种权利要求 1 所定义的式 (II) 无色前体的化妆品组合物的第二隔室;装有能还原角蛋白纤维和/或式 (I) 的二硫化物前体的还原剂的任选的另一隔室;和/或装有能使式 (I) 的前体固定于角蛋白纤维的氧化剂的任选的另一隔室。

包含至少一种无色二硫化物 / 硫醇前体的染料组合物以及 使用所述组合物的染色方法

[0001] 本申请是 2008 年 9 月 23 日提交的题为“包含至少一种无色二硫化物 / 硫醇前体的染料组合物以及使用所述组合物的染色方法”的国家申请号为 200880108729.3 (PCT/EP2008/062710) 的发明专利申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及使用两种无色染料前体染色角蛋白物质,其中至少一种包含二硫化物 / 硫醇单元,所述前体共同起化学反应以原位形成颜色。

背景技术

[0003] 主要有两种类型的染色方法用于使人角蛋白纤维着色。

[0004] 第一种类型为半永久染色或直接染色,该类型使用能给毛发自然色多少带来明显变化的染料。常规用于直接染色的方法包括向角蛋白纤维施用直接染料(为对所述纤维具有亲合力的有色和着色分子),顺其扩散,随后冲洗纤维。

[0005] 使用的染料为对角蛋白纤维具有一定亲合力的有色和着色物质。常规使用的直接染料例如为硝基苯类型的染料、蒽醌染料、硝基吡啶和偶氮染料、咕吨、吡啶、吡嗪或三芳基甲烷类型的染料。

[0006] 使用这些标准直接染料将角蛋白纤维染色不能使角蛋白纤维明显增亮(提高色调亮度, lighten),且不具有令人满意的坚牢度,特别是相对于香波而言。

[0007] 当期望角蛋白纤维增亮时,常规采用化学漂白法。该方法包括用强氧化体系处理角蛋白纤维,该氧化体系通常由任选与过酸盐组合的过氧化氢构成,通常在碱性介质中进行。如果期望获得比纤维的初始颜色更淡的着色,同时使纤维着色,该技术称为增亮染色,则需要在碱性介质中使直接染料与至少一种氧化剂组合使用。

[0008] 具体而言,增亮染色的缺点是由于染料的坚牢度仍然受限并且导致褪色,或甚至是由于随着时间的流逝颜色因失去染料而发生变化。

[0009] 此外,化学漂白体系的缺点为使角蛋白纤维降解和削弱其化妆性能。具体地讲,纤维趋向于变粗糙,更难以解缠结且更脆。最后,使用氧化剂使角蛋白纤维增亮或漂白角蛋白纤维与改变所述纤维的形状的处理特别是蓬松处理(relaxing treatment)不相容。

[0010] 另一种增亮技术包括向暗色毛发施用荧光直接染料。具体在文献 W003/028685 和 W02004/091473 中所述的该技术使得在处理过程中可顾及角蛋白纤维的品质。但是,这些荧光直接染料对于外力(external agent)不具有足够的坚牢度。为了提高直接染料的坚牢度,在实践中已知使用二硫化物染料,特别是在专利申请 W02005/097051 或 EP1 647 580 中所述的包含偶氮-咪唑鎓发色团的染料以及在专利申请 W02006/134 043 和 W02006/136617 中所述的包含吡啶鎓/吡啶鎓-苯乙烯基发色团的染料。

[0011] 第二种类型的染色为永久染色或氧化染色。其在氧化染料前体(更具体而言,任选与一种或多种偶联剂组合的一种或多种氧化碱)存在下进行。这些前体为无色或稍有色

化合物,在使用时,在碱性条件下一旦与氧化剂混合,通过氧化性缩合机理,产生有色和着色化合物。

[0012] 这种类型染色法得到的着色比使用直接染料得到的更持久。但是,这种用法需要在碱性条件下使用氧化剂,长期这样的话会导致角蛋白纤维降解。

[0013] 使用直接染料或氧化染色毛发的这两种类型的方法的缺点在于染污。具体地讲,就直接染色而言,施用于纤维的组合物已有色,而就氧化染色而言,在过程中快速高度着色,在染料组合物的施用期间和留存期间,使衣服、染色工具、冲洗盆或毛巾染色的风险大。

[0014] 此外,施用于纤维的组合物初始颜色,或在过程中看起来的颜色会掩盖纤维的最终着色,且可能引起某些问题。第一个问题是组合物的颜色,虽然通常色彩非常鲜艳,或者甚至耀眼,但是可能困扰施用染料组合物的人,而且如果这个人习惯于这种毛发处理,烦恼会更严重。

[0015] 另一缺点在于目前对进行处理的人没有任何方式来控制着色,如果能控制着色,则意味着在发现得到的颜色令人满意时,他可要求该过程停止。

[0016] 使用标准染色方法,也不可能通过使用包含在例如香波中的试剂来进行“渐进式染色”或“具有渐进增亮效果的染色”,在使用几天或甚至数周后,该试剂会在毛发上逐渐产生颜色,而不会使角蛋白纤维变性。

[0017] 另外,在实践中已知向角蛋白纤维施用通过化学反应原位形成颜色的染料前体代替直接染料。例如,原位形成直接染料的芳族醛/酮前体和具有活性 CH 的前体描述于专利 US6 790 239 和 US6 770 102。这些前体不带有二硫化物或硫醇官能团。

[0018] (杂)芳基二硫化物化合物广泛用于非毛发染色领域,例如,用于:异色满和异硫色满的反应性的研究中 [Justus Liebigs Annalen der Chemie(1978), (7),1123-8; 出处同上, (1974), (5),734-40];通过氢键的相互作用进行分子识别的模型 [Chemical Communications (1996), (10),1193-1194];对金具有亲合力多层物质的形成 [Organic Letters(2000),2(26),4141-4144, Chemistry Letters(2006),35(8),870-871];控制细胞色素 C 与金电子之间的电子转移 [Langmuir(2003),19(6),2378-2387, Journal of the American Chemical Society (2003),125(25),7704-7714];液晶 [Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology(分子晶体和液晶科学与技术), A 部分:(2002),377,137-140];或改性纳米颗粒的合成 [Journal of the American Chemical Society(2004),126(10),3026-3027]。但是,现有技术未提及二硫化物或硫醇前体在染色角蛋白纤维中的应用。

发明内容

[0019] 本发明的目标为提出一种将角蛋白纤维染色的方法,尤其是具有增亮效果,特别是在暗色毛发上,所述方法不具有上述缺点,且在某些变体的情况下,可解决由于在此过程中产生的颜色所引起的问题,同时不使着色效率变劣,特别是具有增亮效果。

[0020] 另外,所得到的着色更强烈、色彩鲜艳(chromatic)、略具选择性(sparingly selective)且相对于外力(例如日光、出汗,特别是香波)具有牢固性。

[0021] 因此,本发明的一个主题为一种将角蛋白纤维染色(尤其是毛发,更特别是暗色毛发)的方法,所述方法包括对已任选经还原剂预处理的所述纤维施用:

[0022] i) 包含至少一种式 (I) 的无色硫醇 / 二硫化物染料前体的化妆品上可接受的组合物 :

[0023] 式 (I) : $[Z-A-L-S]_x-(Y)_y$

[0024] ii) 和包含至少一种式 (II) 的无色染料前体的化妆品上可接受的组合物 :

[0025] 式 (II) : B-X

[0026] 其中式 (II) 前体的 B 部分与式 (I) 前体的 A 部分起化学反应以形成有色或有色荧光发色团 B-X' -A- ;

[0027] 在式 (I) 和 (II) 中 :

[0028] ► y 代表 0 或 1 ;

[0029] ► x 代表 1 或 2 ;

[0030] ► L 代表任选取代的基于二价 C_1-C_{20} 烃的链, 所述链被以下基团任选间断和 / 或其一个末端或另一末端被以下基团任选封端 : i) 一个或多个选自以下的二价基团或其组合 : $-N(R_a)-$; $-N^+(R_a)(R_b)-$, A_n^- ; $-O-$; $-S-$; $-CO-$ 和 $-SO_2-$, 其中 R_a 和 R_b 可相同或不同, 选自氢和 (C_1-C_6) 烷基、羟基 (C_1-C_6) 烷基或 (二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基 (C_1-C_6) 烷基, An^- 代表阴离子反荷离子, 或 ii) 阳离子杂环或阳离子杂芳基 Het^+ , An^- , 其中 An^- 如上所定义, Het^+ 代表饱和或不饱和的 5- 元至 10- 元杂环或 5- 元至 10- 元杂芳基, 例如咪唑鎓、吡啶鎓、哌嗪鎓、哌啶鎓、吡咯烷鎓或苯并咪唑鎓; L 特别是代表通过键 NR、 $-NRC(O)-$ 或 $-C(O)NR-$ 与 A 相连的 (C_1-C_6) 亚烷基链 ;

[0031] ► A 和 B 可相同或不同, 代表无色发色团 ;

[0032] A 和 B 特别是代表阳离子或非阳离子芳基或杂芳基 ;

[0033] 所述任选取代的芳基特别是代表苯基、联苯基、萘基、茛基、葱基或四氢萘基, 更特别是任选取代的苯基 ;

[0034] 所述任选取代的杂芳基特别是代表选自包含 1-4 个杂原子的以下阳离子或非阳离子杂芳基的基团 :

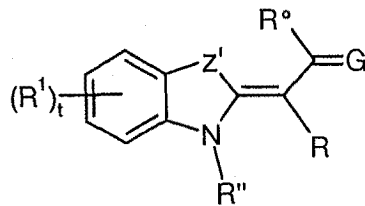
[0035] i) 5- 元、6- 元或 7- 元单环基团, 例如呋喃基 (furanlyl) 或呋喃基 (furylyl)、吡咯基 (pyrrolyl) 或吡咯基 (pyrryl)、噻吩基 (thiophenyl) 或噻吩基 (thienyl)、吡唑基、噁唑基、噁唑鎓、异噁唑基、异噁唑鎓、噻唑基、噻唑鎓、异噻唑基、异噻唑鎓、1,2,4- 三唑基、1,2,4- 三唑鎓、1,2,3- 三唑基、1,2,3- 三唑鎓、1,2,4- 噁唑基、1,2,4- 噁唑鎓、1,2,4- 噻二唑基、1,2,4- 噻二唑鎓、吡喃鎓、硫代吡啶基、吡啶鎓、嘧啶基、嘧啶鎓、吡嗪基、吡嗪鎓、哒嗪基、哒嗪鎓、三嗪基、三嗪鎓、四嗪基、四嗪 鎓、氮杂环庚烯、氮杂环庚烯鎓、氧杂氮杂环庚烯基、氧杂氮杂环庚烯鎓、硫杂环庚烯基 (thiepinyl)、硫杂环庚烯鎓 (thiepinium)、咪唑基、咪唑鎓;

[0036] ii) 8- 元至 11- 元二环基团, 例如吡啶基、吡啶鎓、苯并咪唑基、苯并咪唑鎓、苯并噁唑基、苯并噁唑鎓、二氢苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑鎓、吡啶并咪唑基、吡啶并咪唑鎓、噻吩并环庚二烯基, 所述基团可被带有官能团 $-C = (G)-R^\circ$ 的 (C_1-C_3) 烯基取代, 其中 (C_1-C_3) 烯基的双键与双键 $-C = G$ 共轭 ; 其中 R° 代表氢原子或 (C_1-C_4) 烷基, G 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同 ;

[0037] 具体地讲,所述基团可被基团 = CR-C(G)R^o 取代,其中双键与二环的非芳族部分直接相连;

[0038] 更特别是, A 或 B 代表如下所定义的基团:

[0039]



[0040] 其中:

[0041] -R¹ 可相同或不同,代表卤素原子或 (C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₆) 烷氧基、(C₁-C₆) 烷硫基、(二) (C₁-C₆) (烷基) 氨基、(C₁-C₆) 多卤代烷基、羟基、(C₁-C₆) 多羟基-烷基、多羟基 (C₁-C₆) 烷氧基、氰基、R-G-C(G')-、R-C(G')-G-、R' S(O)₂-N(R)-、RR' N-S(O)₂- 基团,其中 G 或 G' 可相同或不同,代表氧原子或硫原子或基团 NR', 且 R 和 R' 可相同或不同,代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基;

[0042] R¹ 特别是在 5 位,更特别是 R¹ 代表卤素如氯、或 (C₁-C₆) 烷氧基如甲氧基、RR' N-S(O)₂- 如 Me-S(O)₂-、或 RR' N-C(O)- 如 H₂N-C(O)-;

[0043] - 或者两个相邻的基团 R¹ 与带有它们的两个碳原子一起形成任选取代的苯并基团;

[0044] -t 代表 0-4 之间的整数,包括 0 和 4;

[0045] -G 和 R^o 如前面所定义;

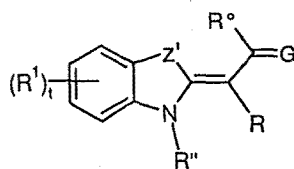
[0046] -R 代表氢原子或 (C₁-C₄) 烷基;

[0047] -R'' 代表氢原子或 (多羟基) (C₁-C₄) 烷基;

[0048] -Z' 代表氧原子或硫原子或亚甲基 -C(R²)(R³)-, 其中 R² 和 R³ 可相同或不同,代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基;

[0049] 优选所述杂芳基代表吡啶基、吡啶鎓、三嗪鎓、咪唑基、咪唑鎓、吡唑基、噻唑鎓、噁唑鎓、苯并噻唑鎓、苯并噁唑鎓、喹啉鎓、吲哚基、吲哚鎓或如前面所定义的下基团:

[0050]



;

[0051] ► X 和 Z 代表能共同反应以形成基团 X' 的化学官能团;

[0052] X' 代表允许在发色团 A 与发色团 B 之间电子转移的链;X' 特别为包含 1-4 个共轭双键的二价 C₂-C₈ 亚烯基如 =CH-CH=CH-、C₁-C₇(多) 次甲基链、包含 1-3 个共轭双键的二价 (C₁-C₇) 亚烯基亚氨基如 -CR=N-、-N=CR-、-CR=CR-N=CR-、-N=CR-CR=CR-、=CR-N=CH-、氮杂基团 -N=N-、三氮杂基团 -N=N-N-、亚胍基 -CH=N-NR-、NR-N

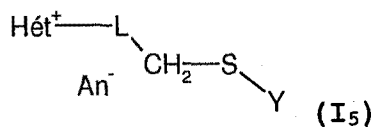
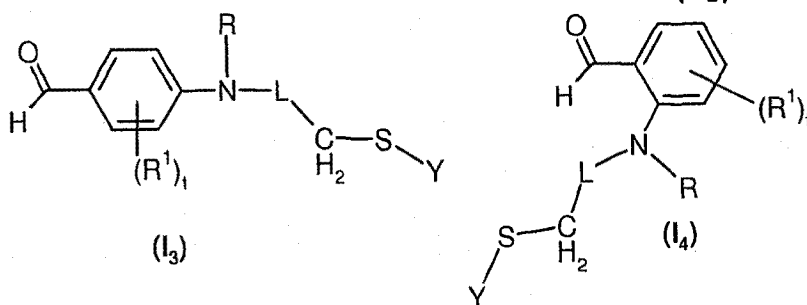
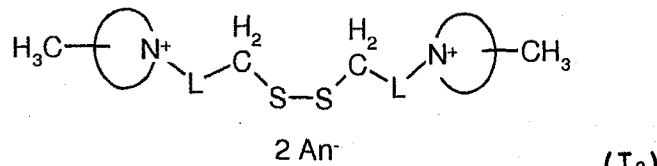
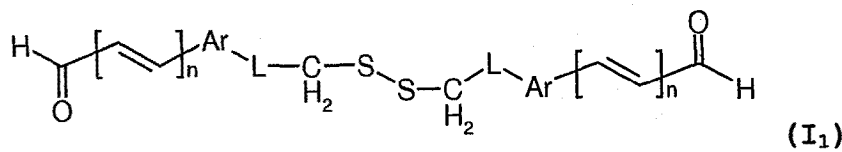
= CH-、= CR-、= CR-CR = CR- ;其中 R 可相同或不同,代表氢原子或 (C₁-C₄) 烷基 ;

[0053] ► Y 代表 :i) 氢原子 ;ii) 碱金属 ;iii) 碱土金属 ;iv) 铵基 :N⁺R^αR^βR^γR^δ, An^{''} ⁻ 或磷基 :P⁺R^αR^βR^γR^δ, An^{''} ⁻, 其中 R^α、R^β、R^γ 和 R^δ 可相同或不同,代表氢原子或 (C₁-C₄) 烷基, An^{''} ⁻ 为阴离子反荷离子 ;或 v) 硫醇官能团的保护基团 ;

[0054] 应理解的是,当 x 为 2 时,则 y 为 0,而当 x 为 1 时,则 y 为 1。

[0055] 此外,本发明的一个主题为包含至少一种式 (I₁)、(I₂) 的无色二硫化物染料前体 (含其有机或无机酸盐、光学异构体、几何异构体及溶剂合物如水合物) 或式 (I₃)、(I₄) 或 (I₅) 的无色硫醇或硫醇-保护的染料前体 (含其有机或无机酸盐、光学异构体、几何异构体及溶剂合物如水合物) 的化妆品组合物 :

[0056]



[0057] 在式 (I₁)、(I₂)、(I₃)、(I₄) 或 (I₅) 中 :

[0058] • Ar 代表任选取代的亚芳基或亚杂芳基,例如亚苯基、亚萘基、亚吡啶基或亚吡唑基,更特别是亚苯基 ;

[0059] • R 代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基 ;

[0060] • Y 代表 :i) 氢原子 ;ii) 碱金属 ;iii) 碱土金属 ;iv) 铵基 :N⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻ 或磷基 P⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻, 其中 R^α、R^β、R^γ 和 R^δ 可相同或不同,代表氢原子或 (C₁-C₄) 烷基, An⁻ 代表阴离子反荷离子,或 v) 硫醇官能团的保护基团 ;

[0061] • L 如前面所定义 ;

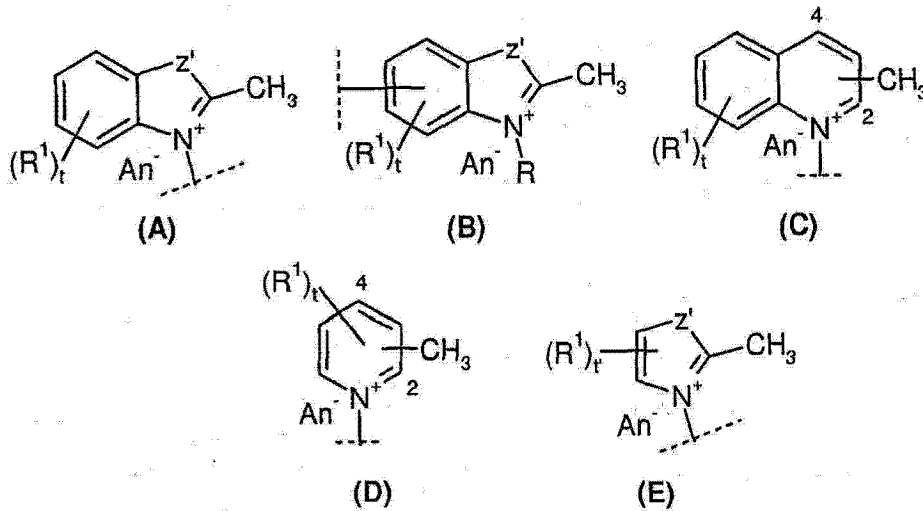
[0062] • n 为 0 或 1 ;有利的是, n 为 0,

[0063] • H₃C-N⁺ 代表 5-元至 13-元阳离子杂芳基,除了阳离子氮原子以外,还包含 1-3

个选自氮、氧和硫的杂原子,且在碳原子上带有甲基;特别是,所述杂芳基代表在邻位或对位被甲基取代的吡啶鎓基团;

[0064] • Het⁺ 代表带有至少一个甲基的阳离子亚杂芳基,所述基团选自:

[0065]



[0066] 在基团 (A) 至 (E) 中:

[0067] -Het⁺ 基团 (C) 和 (D) 的甲基在 2 位或 4 位;

[0068] -R¹ 代表卤素原子或 (C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₆) 烷氧基、(C₁-C₆) 烷硫基、(二) (C₁-C₆) (烷基) 氨基、(C₁-C₆) 多卤代烷基、羟基、(C₁-C₆) 多羟基烷基、多羟基 (C₁-C₆) 烷氧基、氰基、R-G-C(G')-、R-C(G')-G-、R' S(O)₂-N(R)-、RR' N-S(O)₂- 基团,其中 G 或 G' 可相同或不同,代表氧原子或硫原子或基团 NR', 且 R 和 R' 可相同或不同,代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基;特别是, R¹ 在 5 位,且 R¹ 更特别代表卤素如氯、或 (C₁-C₆) 烷氧基如甲氧基、RR' N-S(O)₂- 如 Me-S(O)₂-、或 RR' N-C(O)- 如 H₂N-C(O)-;

[0069] -R 代表氢原子或 (多羟基) (C₁-C₄) 烷基;

[0070] - 或者两个相邻的基团 R¹ 与带有它们的两个碳原子一起形成任选取代的苯并基团;

[0071] -t 代表 0-4 之间的整数,包括 0 和 4;

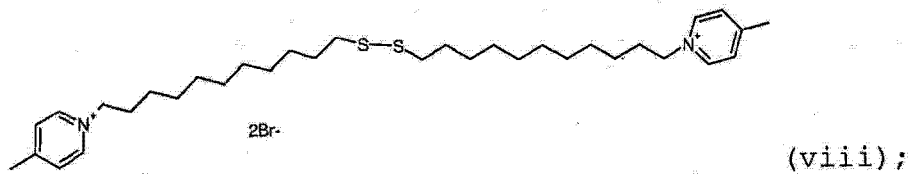
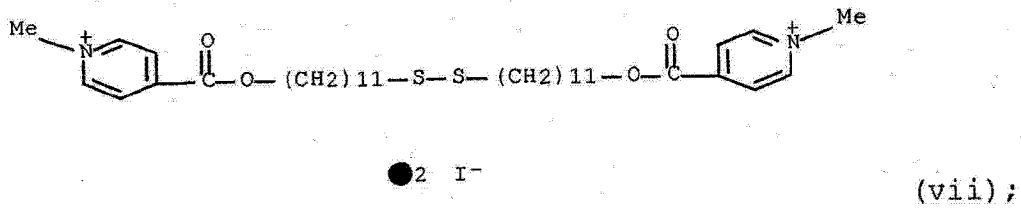
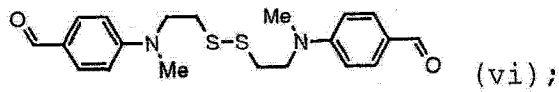
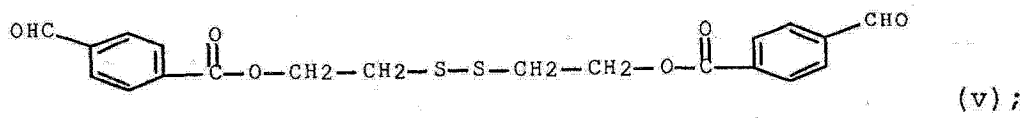
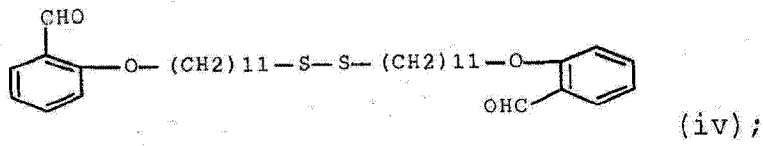
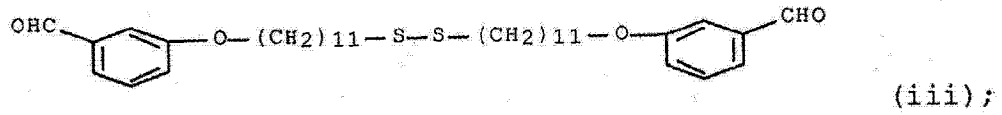
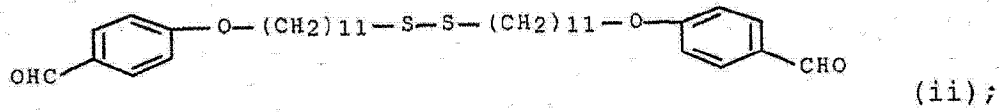
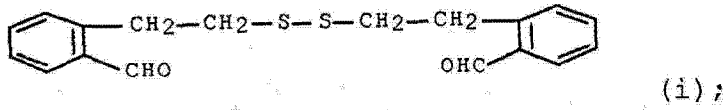
[0072] -t' 代表 0-2 之间的整数,包括 0 和 2;

[0073] -Z' 代表氧原子或硫原子或亚甲基 -C(R²)(R³)-,其中 R² 和 R³ 可相同或不同,代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基;

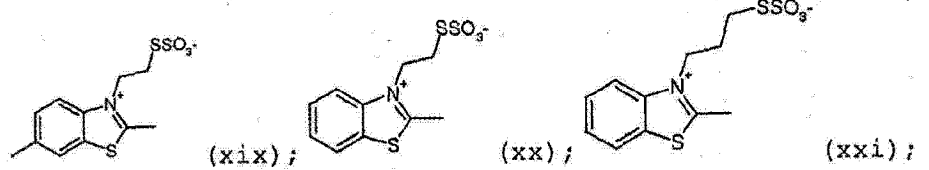
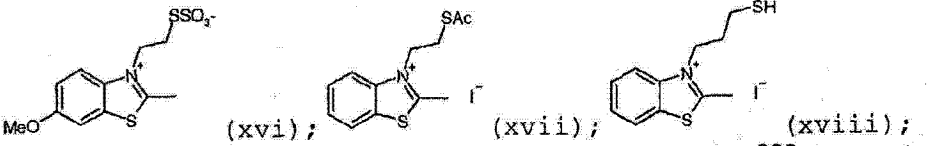
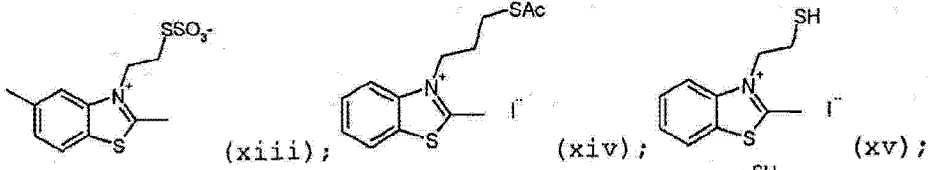
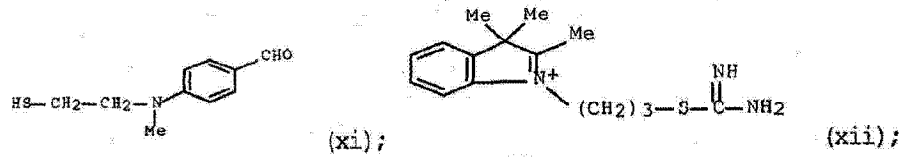
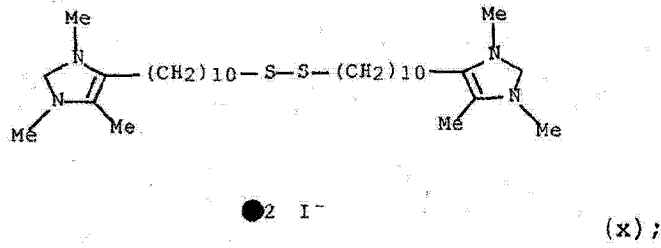
[0074] • An⁻ 代表阴离子反荷离子;

[0075] 应理解的是,式 (I₁)、(I₂)、(I₃)、(I₄) 或 (I₅) 的化合物不代表以下化合物 (i) 至 (xxxiv):

[0076]

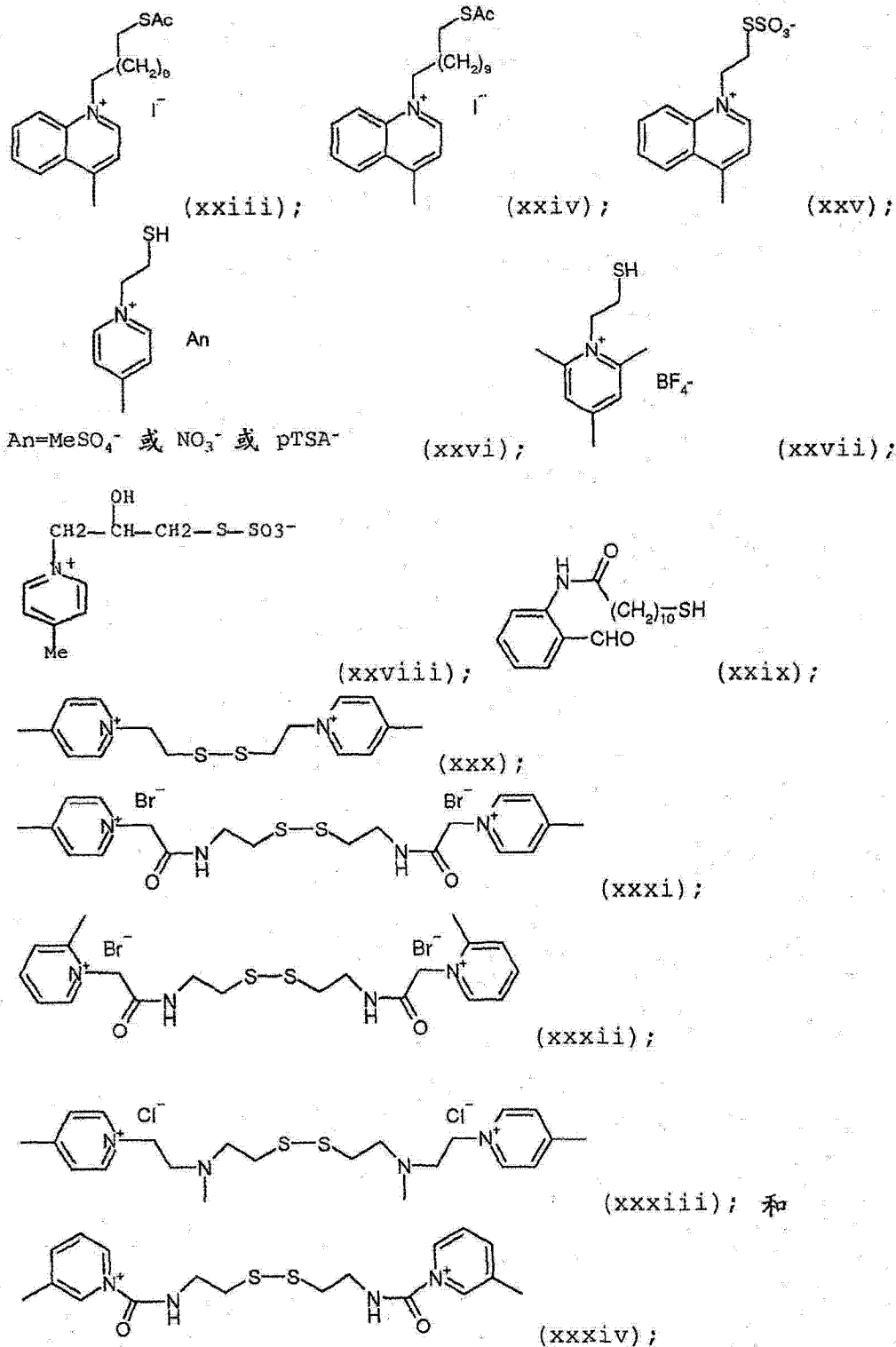


[0077]



其中 Ac 代表乙酰基 (xxii);

[0078]



[0079] 应理解的是,式(I₁)、(I₃)和(I₄)的醛官能团可被保护,例如被缩醛保护。

[0080] 本发明的另一主题涉及前面所定义的式(I₁)或(I₂)的二硫化物化合物或式(I₃)、(I₄)或(I₅)的硫醇或硫醇-保护的化合物,所述化合物不同于前面所定义的化合物(i)至(xxxiv)。

[0081] 本发明的一个主题还为多隔室装置,所述装置包括装有包含至少一种前面所定义的式(I)的无色硫醇/二硫化物前体的化妆品组合物的第一隔室;装有包含至少一种前面

所定义的式 (II) 的无色前体的化妆品组合物的第二隔室;装有能还原角蛋白纤维和式 (I) 的二硫化物前体的还原剂的任选的另一隔室;和 / 或装有能使式 (I) 的前体固定于角蛋白纤维的氧化剂的任选的另一隔室。

[0082] 由于冲洗液未被着色,因此本发明的染色方法能干净地将角蛋白纤维染色,特别是暗色毛发。某些变体的范围内的包含本发明的染料前体的组合物的优点在于无色,且在组合物的留存期间保持不变。

[0083] 另外,且这一点代表本发明方法的另一特别的优点,在此过程中可看到纤维在包含式 (II) 的无色前体的组合物的作用下着色或增亮,这种颜色为真实的着色,不被施用于纤维的组合物的颜色所掩盖。因此,当达到期望的着色水平时,被处理的人可要求停止该过程。

[0084] 另一方面,使用所述组合物得到的着色还可能实现渐进式着色。具体地讲,可使式 (I) 的前体与角蛋白纤维反应,随后,在几天或甚至几周后,“显出”颜色或“增强颜色”。通过加入能与式 (I) 的第一前体反应以产生颜色的式 (II) 的前体来显出颜色。通过加入能与式 (I) 的前体反应的式 (II) 的前体或通过加入不同于在显色过程中加入的式 (II) 前体的另一种式 (II) 的无色前体来增强颜色或改变颜色。

[0085] 本发明的染色方法可明显地将暗色人角蛋白纤维特别是暗色毛发染色。

[0086] 本发明的染色方法的优点还在于不需要使用标准淡化剂,同时能强烈着色,与使用氧化染料相当。具体地讲,可分别取用式 (I) 或 (II) 的无色前体来增亮染色,而不必使用氧化剂,因此可避免角蛋白纤维降解。

[0087] 本发明组合物还可将角蛋白纤维染成自然色,例如金色、铜色、褐色、红褐色和黑色,但是,不使染料制剂着色。另外,衍生自式 (I₁) 至 (I₅) 的染料前体的染料和颜色将色域从黄色拓宽至绿色。这样还能使已漂白的角蛋白纤维获得强烈且色彩鲜艳的染色。

[0088] 本发明方法可使毛发着色,而不会使毛发降解,经历洗发、常见的侵袭因素(日光和出汗)和毛发处理后,颜色仍保留。

[0089] 但是,在阅读以下说明和实施例后,本发明的其他特性和优点会更清晰。

[0090] 就本发明的目的而言,术语“暗色角蛋白物质 (dark keratin material)”是指在 CIEL L*a*b* 体系中测得其亮度 L* 小于或等于 45 并优选小于或等于 40 的角蛋白物质,假定 L* = 0 等同于黑色,而 L* = 100 等同于白色。

[0091] 就本发明的目的而言,表述“天然或人工暗色毛发”是指其色调深度小于或等于 6(暗亚麻色)并优选小于或等于 4(栗棕色)的毛发。

[0092] 通过施用式 (II) 的前体前后的“色调深度”来评价毛发的增亮。“色调”的概念基于天然色调的分类,一种色调将每种色泽 (shade) 与紧邻之后或之前的色泽分开。天然色调的该定义和分类为发型专业人员所众所周知,且公开于书籍“Sciences des traitements capillaires [Hair treatment sciences]”, Charles Zviak 编著,1988, Masson 出版,第 215 和 278 页。

[0093] 色调深度从 1(黑色)到 10(非常浅的亚麻色),一个单位相应于一个色泽;数字越大,则色泽越淡。

[0094] 人工染色的毛发为其颜色经着色处理而改变的毛发,例如使用直接染料或氧化染料进行着色。

[0095] 就本发明的目的而言,术语“漂白的毛发”是指其色调深度大于 6 并优选大于 7 的毛发。

[0096] 衡量在施用本发明的荧光染料后对毛发的增亮效果的一种方法为利用毛发的反射现象。

[0097] 在将所述组合物施用于暗色毛发后,优选应产生以下结果。

[0098] - 所关心的是当用 400-700 纳米波长范围内的可见光辐照时,毛发的反射性能。

[0099] - 随后比较用本发明组合物处理的毛发和未经处理的毛发的反射率随波长的关系曲线。

[0100] - 相应于经处理的毛发的曲线应显示 500-700 纳米波长范围内的反射率高于相应于未经处理的毛发的反射率曲线。

[0101] - 这意味着,在 540-700 纳米波长范围内,存在至少一个区域,在该区域内相应于经处理的毛发的反射率曲线高于相应于未经处理的毛发的反射率曲线。术语“高于”是指反射率差异至少为 0.05%,并优选至少为 0.1%。这不妨碍在 540-700 纳米波长范围内存在至少一个区域,在该区域内相应于经处理的毛发的反射率曲线是可重合的,或者低于相应于未经处理的毛发的反射率曲线。

[0102] 优选,经处理的毛发与未经处理的毛发的反射率曲线差异最大时的波长在 500-650 纳米波长范围内,并优选在 550-620 纳米波长范围内。

[0103] 除非另有说明,否则就本发明的目的而言:

[0104] - 术语“无色化合物或发色团”是指在可见光谱(即,波长在 250-800nm 之间,特别是在 400-700nm 之间的光谱)中不吸收光的化合物或发色团(Ullmann's Encyclopedia, 2005, Wiley-Vch, Verlag "Dyes, General Survey", § 2.1 Basic Principle of Color(色彩原理基础));

[0105] - 术语“有色化合物或发色团”是指在前面所定义的 250-800nm 之间,特别是在 400-800nm 之间的吸收波长下的可见光谱中吸收光的化合物或发色团。

[0106] - 术语“荧光化合物或发色团”是指在可见光谱中的最大波长处吸收光,且在在可见光谱中比该最大吸收波长长的波长下再发射光的化合物或发色团,最大吸收波长与发射或荧光波长之差通常称为 Stoke 位移;Stoke 位移特别是在 1-100nm 之间;

[0107] - “芳基”或“杂芳基”或基团的芳基或杂芳基部分可被至少一个选自以下的取代基取代:

[0108] • C_1-C_{16} 并优选 C_1-C_8 烷基,被一个或多个选自以下基团的基团任选取代:羟基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_2-C_4 (多)羟基烷氧基、酰基氨基、被两个相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基取代的氨基,或者两个基团与它们相连的氮原子一起可形成饱和或不饱和的、任选取代的 5-元至 7-元并优选 5-元或 6-元杂环,任选包含与氮相同或不同的另一个杂原子;

[0109] • 卤素原子,例如氯、氟或溴;

[0110] • 羟基;

[0111] • C_1-C_2 烷氧基;

[0112] • C_1-C_2 烷硫基;

[0113] • C_2-C_4 (多)羟基烷氧基;

- [0114] • 氨基；
- [0115] • 5-元或6-元杂环烷基；
- [0116] • 任选的阳离子5-元或6-元杂芳基，优选咪唑鎓，被(C₁-C₄)烷基（优选甲基）任选取代；
- [0117] • 被一个或两个相同或不同的C₁-C₆烷基取代的氨基，任选至少带有：
- [0118] i) 一个羟基，
- [0119] ii) 被一个或两个任选取代的C₁-C₃烷基任选取代的一个氨基，所述烷基与它们相连的氮原子一起可形成饱和或不饱和的、任选取代的5-元至7-元杂环，任选包含至少一个与氮相同或不同的其他杂原子，
- [0120] • -N(R)-C(O)-R'，其中基团R为氢原子或任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基，基团R'为C₁-C₂烷基；
- [0121] • (R)₂N-C(O)-，其中基团R可相同或不同，代表氢原子或任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基；
- [0122] • R'-S(O)₂-N(R)-，其中基团R代表氢原子或任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基，基团R'代表C₁-C₄烷基或苯基；
- [0123] • (R)₂N-S(O)₂-，其中基团R可相同或不同，代表氢原子或任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基，
- [0124] • 羧酸或成盐（优选与碱金属或取代或未取代的铵离子成盐）形式的羧基；
- [0125] • 氰基；
- [0126] • 包含1-6个碳原子并包含1-6个相同或不同的卤素原子的多卤代烷基，所述多卤代烷基例如为三氟甲基；
- [0127] - 非芳族基团的环状或杂环部分的碳原子可被至少一个取代基取代，所述取代基选自以下基团：
- [0128] • 羟基，
- [0129] • C₁-C₄烷氧基，
- [0130] • C₂-C₄(多)羟基烷氧基，
- [0131] • C₁-C₂烷硫基；
- [0132] • RC(O)-N(R')-，其中基团R'为氢原子或任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基，基团R为C₁-C₂烷基或被两个相同或不同的任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基取代的氨基；
- [0133] • RC(O)-O-，其中基团R为C₁-C₄烷基或被一个或两个相同或不同的任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基取代的氨基，所述烷基与它们相连的氮原子一起可形成饱和或不饱和的、任选取代的5-元至7-元杂环，任选包含至少一个与氮相同或不同的其他杂原子；
- [0134] • RO-C(O)-，其中基团R为任选带有至少一个羟基的C₁-C₄烷基；
- [0135] - 环状或杂环基团，或者芳基或杂芳基的非芳族部分，还可被一个或多个氧代或硫代(thioxo)基团取代；
- [0136] - “芳基”代表包含6-22个碳原子的稠合或未稠合的、单环或多环、基于碳的基团，且其中至少一个环为芳环；优选，所述芳基为苯基、联苯基、萘基、茛基、蒽基或四氢萘基；
- [0137] - “二芳基烷基”代表在烷基的同一碳原子上有两个相同或不同的芳基的基团，例

如二苯基甲基或 1,1-二苯基乙基；

[0138] - “杂芳基”代表包含 1-6 个选自氮、氧、硫和硒的杂原子的稠合或非稠合的、任选阳离子性的、5-元至 22-元单环或多环基团，且其中至少一个环为芳环；优选，杂芳基选自吡啶基、苯并咪唑基、苯并双三唑基、苯并吡唑基、苯并哒嗪基、苯并喹啉基、苯并噻唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、吡啶基、四唑基、二氢噻唑基、咪唑并吡啶基、咪唑基、吡啶基、异喹啉基、萘并咪唑基、萘并噁唑基、萘并吡唑基、噁二唑基、噁唑基、噁唑并吡啶基、吩嗪基、吩噁唑基、吡嗪基、吡唑基、吡喃基 (pyrilyl)、吡唑基三嗪基、吡啶基、吡啶并咪唑基、吡咯基、喹啉基、四唑基、噻二唑基、噻唑基、噻唑并吡啶基、噻唑基咪唑基、硫代吡喃基 (thiopyrilyl)、三唑基、咕吨基 (xanthilyl) 及其铵盐；

[0139] - “二杂芳基烷基”代表在烷基的同一碳原子上有两个相同或不同的杂芳基的基团，例如二咪喃基甲基、1,1-二咪喃基乙基、二吡咯基甲基或二噻吩基甲基；

[0140] - “环状基团”为包含 5-22 个碳原子的稠合或未稠合的、单环或多环非芳族环烷基，其可具有一个或多个不饱和度；所述环状基团特别是环己基；

[0141] - “空间受阻环状”基团为芳族或非芳族、取代或为未取代的、6-元至 14-元环状基团，其可为桥连的，通过空间效应或约束而受阻；可提及的空间受阻基团包括双环 [1.1.0] 丁烷、均三甲苯基如 1,3,5-三甲基苯基、1,3,5-三-叔丁基苯基、1,3,5-异丁基苯基和 1,3,5-三甲基甲硅烷基苯基、和金刚烷基；

[0142] - “杂环基团或杂环”为包含 1-6 个选自氮、氧、硫和硒的杂原子的稠合或非稠合的、5-元至 22-元单环或多环非芳族基团；

[0143] - “烷基”为直链或支链 C_1-C_{16} ，优选基于 C_1-C_8 烃的基团；

[0144] - 为烷基定语的术语“任选取代的”是指所述烷基可被一个或多个选自以下基团的基团取代：i) 羟基；ii) C_1-C_4 烷氧基；iii) 酰基氨基；iv) 被一个或两个相同或不同的 C_1-C_4 烷基任选取代的氨基，所述烷基与带有它们的氮原子可形成任选包含与氮相同或不同的另一个杂原子的 5-元至 7-元杂环；v) 或季铵基 $-N^+R' R'' R' ''$ ， M^- ，其中 R' 、 R'' 和 $R' ''$ 可相同或不同，代表氢原子或 C_1-C_4 烷基，或者 $-N^+R' R'' R' ''$ 形成被 C_1-C_4 烷基任选取代的杂芳基如咪唑鎓， M^- 代表有机或无机酸或相应卤化物的反荷离子，

[0145] - “烷氧基”为其中烷基为直链或支链基于 C_1-C_{16} 烃并优选基于 C_1-C_8 烃的烷基-氧基或烷基-O-基团；

[0146] - “烷硫基”为其中烷基为直链或支链基于 C_1-C_{16} 烃并优选基于 C_1-C_8 烃的烷基-S-基团，当烷硫基被任选取代时，这意味着烷基如前面所定义被任选取代；

[0147] - 当该链为直链时，“亚烷基链”代表二价 C_1-C_{18} ，特别是 C_1-C_6 ，更特别是 C_1-C_2 链；被一个或多个相同或不同的卤素原子或选自羟基、烷氧基、(二) (C_1-C_4) (烷基) 氨基、 $R^a-Z^aC(Z^b)-$ 的基团任选取代，其中 Z^a 和 Z^b 可相同或不同，代表氧原子或硫原子或基团 $NR^{a'}$ ， R^a 代表碱金属、氢原子或烷基， $R^{a'}$ 代表氢原子或烷基；

[0148] - “任选取代的、饱和或不饱和的基于 C_1-C_{20} 烃的链”代表任选包含一个或多个共轭或非共轭 π 双键的基于烃的链，特别是 C_1-C_8 链，所述基于烃的链特别为饱和的；所述链被一个或多个相同或不同的卤素原子或选自羟基、烷氧基、(二) (C_1-C_4) (烷基) 氨基和 $R^b-Z^b-C(Z^c)-$ 的基团任选取代，其中 Z^b 和 Z^c 可相同或不同，代表氧原子或硫原子或基团

$\text{NR}^{\text{b}'}$, R^{b} 代表碱金属、氢原子或烷基, $\text{R}^{\text{b}'}$ 代表氢原子或烷基;

[0149] - 限定数值范围的极限值包括在该数值范围内;

[0150] - “有机或无机酸盐”更特别是选自衍生自以下的盐:i) 盐酸 HCl ;ii) 氢溴酸 HBr ;iii) 硫酸 H_2SO_4 ;iv) 烷基磺酸: $\text{Alk-S(O)}_2\text{OH}$, 例如甲磺酸和乙磺酸;v) 芳基磺酸: $\text{Ar-S(O)}_2\text{OH}$, 例如苯磺酸和甲苯磺酸;vi) 柠檬酸;vii) 琥珀酸;viii) 酒石酸;ix) 乳酸;x) 烷氧基亚磺酸: Alk-O-S(O)OH , 例如甲氧基亚磺酸和乙氧基亚磺酸;xi) 芳氧基亚磺酸, 例如甲苯氧基亚磺酸和苯氧基亚磺酸;xii) 磷酸 H_3PO_4 ;xiii) 乙酸 $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$;xiv) 三氟甲磺酸 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$;和 xv) 四氟硼酸 HBF_4 ;

[0151] - “阴离子反荷离子”为与染料的阳离子电荷有关的阴离子或阴离子基团;更特别是所述阴离子反荷离子选自:i) 卤离子, 例如氯离子和溴离子;ii) 硝酸根;iii) 磺酸根, 包括 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基磺酸根: $\text{Alk-S(O)}_2\text{O}^-$, 例如甲磺酸根 (methanesulfonate) 或甲磺酸根 (mesylate), 和乙磺酸根;iv) 芳基磺酸根: $\text{Ar-S(O)}_2\text{O}^-$, 例如苯磺酸根和甲苯磺酸根 (toluenesulfonate) 或甲苯磺酸根 (tosylate);v) 柠檬酸根;vi) 琥珀酸根;vii) 酒石酸根;viii) 乳酸根;ix) 烷基硫酸根: Alk-O-S(O)O^- , 例如甲烷硫酸根和乙烷硫酸根;x) 芳基硫酸根: Ar-O-S(O)O^- , 例如苯硫酸根和甲苯硫酸根;xi) 烷氧基硫酸根: $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$, 例如甲氧基硫酸根和乙氧基硫酸根;xii) 芳氧基硫酸根: $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$, xiii) 磷酸根;xiv) 乙酸根;xv) 三氟甲磺酸根;和 xvi) 硼酸根, 例如四氟硼酸根;

[0152] - “溶剂合物”代表水合物以及与直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 醇的结合物, 所述醇例如乙醇、异丙醇或正丙醇。

[0153] 如上所定义的衍生自前体 (I) 和 (II) 的荧光染料或衍生自前体 (I) 和 (II) 的发色团为荧光染料或发色团, 即, 它们能在 250-800nm 之间的波长 λ_{abs} 下吸收 UV 辐射或可见光辐射, 能在 400-800nm 之间的发射波长 λ_{em} 下在可见光区域中再发射。

[0154] 优选, 衍生自式 (I) 和 (II) 的前体的荧光化合物或发色团为能在 400-800nm 之间的可见光区域 λ_{abs} 吸收且在 400-800nm 之间的可见光区域 λ_{em} 再发射的染料或发色团。更优选, 衍生自式 (I) 和 (II) 的前体的染料或发色团为能在 420nm-550nm 之间的 λ_{abs} 吸收且在 470-600nm 之间的可见光区域 λ_{em} 再发射的染料。

[0155] 如上所定义的衍生自前体 (I) 和 (II) 的非荧光染料或衍生自前体 (I) 和 (II) 的发色团为能在 400-800nm 之间的波长 λ_{abs} 下吸收 UV 辐射或可见光辐射但不能再发射可见光的染料或发色团。

[0156] 当 x 和 y 为 1 时, 式 (I) 的本发明的染料前体包含官能团 SY, 根据 Y 的性质和介质的 pH, 其可为共价形式 $-\text{S}-\text{Y}$ 或离子形式 $-\text{S}^-\text{Y}^+$ 。

[0157] 本发明的一个主题涉及一种将角蛋白纤维染色的方法, 所述方法包括向任选经还原剂预处理的所述纤维施用:

[0158] i) 包含至少一种式 (I) 的无色硫醇/二硫化物染料前体的化妆品上可接受的组合物;和

[0159] ii) 包含至少一种式 (II) 的无色染料前体的化妆品上可接受的组合物, 其中 B 部分与 A 部分起化学反应以形成有色或有色荧光发色团 $\text{B-X}'-\text{A}-$;

[0160] 其中式 (I) 和 (II) 的化合物如前面所定义。

[0161] 一种具体的模式涉及使用无色染料前体 (I) 的染色方法, 其中 x 和 y 等于 1, 且包

含代表氢原子或碱金属的基团 Y。优选, Y 代表氢原子。

[0162] 根据本发明的另一特别的实施方案, 在上述式 (I) 中, Y 为本领域技术人员已知的保护基团, 例如在以下出版物中所描述的那些: “Protective Groups in Organic Synthesis (有机合成中的保护基团)”, T. W. Greene, John Wiley & Sons, NY 出版, 1981, 第 193-217 页; “Protecting Groups (保护基团)”, P. Kocienski, Thieme, 第 3 版, 2005, 第 5 章。应理解的是, 作为保护基团, Y 不能与其相连的硫原子构成二硫化物试剂, 即, 其中 $x = 2$ 且 $y = 0$ 的式 (I) 化合物, 或例如不能组成下文所定义的式 (I₁) 或 (I₂) 的化合物。作为保护基团, Y 不代表通过另一个非氧化硫原子与试剂的硫原子直接相连的基团。

[0163] 特别是, 当 Y 代表硫醇官能团的保护基团时, Y 选自以下基团:

[0164] • (C₁-C₄) 烷基羰基;

[0165] • (C₁-C₄) 烷基硫代羰基;

[0166] • (C₁-C₄) 烷氧基羰基;

[0167] • (C₁-C₄) 烷氧基硫代羰基;

[0168] • (C₁-C₄) 烷硫基硫代羰基;

[0169] • (二) (C₁-C₄) (烷基) 氨基羰基;

[0170] • (二) (C₁-C₄) (烷基) 氨基硫代羰基;

[0171] • 芳基羰基, 例如苯基羰基;

[0172] • 芳氧基羰基;

[0173] • 芳基 (C₁-C₄) 烷氧基羰基;

[0174] • (二) (C₁-C₄) (烷基) 氨基羰基, 例如二甲基氨基羰基;

[0175] • (C₁-C₄) (烷基) 芳基氨基羰基;

[0176] • SO₃⁻; M⁺, 其中 M⁺ 代表阳离子反荷离子如碱金属, 例如钠或钾, 或者式 (I) 的 An 或 An'⁻ 和 M⁺ 不存在;

[0177] • 任选取代的芳基, 例如苯基、二苯并环庚基或 1,3,5- 环庚三烯基,

[0178] • 任选取代的杂芳基; 特别包括包含 1-4 个杂原子的以下阳离子或非阳离子杂芳基:

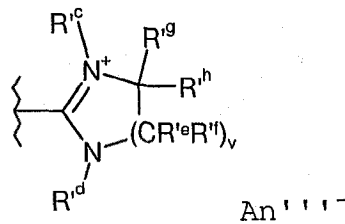
[0179] i) 5- 元、6- 元或 7- 元单环基团, 例如呋喃基 (furanlyl) 或呋喃基 (furyl)、吡咯基 (pyrrolyl) 或吡咯基 (pyrryl)、噻吩基 (thiophenyl) 或噻吩基 (thienyl)、吡唑基、噁唑基、噁唑鎓、异噁唑基、异噁唑鎓、噻唑基、噻唑鎓、异噻唑基、异噻唑鎓、1,2,4- 三唑基、1,2,4- 三唑鎓、1,2,3- 三唑基、1,2,3- 三唑鎓、1,2,4- 噁唑基、1,2,4- 噁唑鎓、1,2,4- 噻二唑基、1,2,4- 噻二唑鎓、吡喃鎓、硫代吡啶基、吡啶鎓、嘧啶基、嘧啶鎓、吡嗪基、吡嗪鎓、哒嗪基、哒嗪鎓、三嗪基、三嗪鎓、四嗪基、四嗪鎓、氮杂环庚烯、氮杂环庚烯鎓、氧杂氮杂环庚烯基、氧杂氮杂环庚烯基鎓、硫杂环庚烯基 (thiepinyl)、硫杂环庚烯基鎓 (thiepinium)、咪唑基、咪唑鎓;

[0180] ii) 8- 元至 11- 元二环基团, 例如吡啶基、吡啶鎓、苯并咪唑基、苯并咪唑鎓、苯并噁唑基、苯并噁唑鎓、二氢苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑鎓、吡啶并咪唑基、吡啶并咪唑鎓、噻吩并环庚二烯基, 这些单环或二环基团被一个或多个基团任选取代, 所述基

团例如 (C₁-C₄) 烷基如甲基、或多卤代 (C₁-C₄) 烷基如三氟甲基；

[0181] • 任选为阳离子性、任选取代的杂环烷基，所述杂环烷基特别代表包含 1-4 个选自氧、硫和氮的杂原子的饱和或部分饱和的 5- 元、6- 元或 7- 元单环基团，例如二 / 四氢呋喃基、二 / 四氢噻吩基、二 / 四氢吡咯基、二 / 四氢吡喃基、二 / 四 / 六氢噻喃基、二氢吡啶基、哌嗪基、哌啶基、四甲基哌啶基、吗啉基、二 / 四 / 六氢氮杂环庚烯基、二 / 四氢嘧啶基，这些基团被一个或多个基团任选取代，所述基团例如 (C₁-C₄) 烷基、氧代或硫代；或所述杂环代表以下基团：

[0182]



[0183] 其中 R' c、R' d、R' e、R' f、R' g 和 R' h 可相同或不同，代表氢原子或 (C₁-C₄) 烷基，或者两个基团 R' g 与 R' h，和 / 或 R' e 与 R' f，形成氧代或硫代基团，或者 R' g 与 R' e 共同形成环烷基；和 v 代表 1-3 之间的整数，包括 1 和 3；优选，R' c 至 R' h 代表氢原子；和 An' " - 代表反荷离子；

[0184] • 异硫脲鎓 (isothiuronium)；

[0185] • -C(NR' eR' f) = N+R' cR' d；An' " -，其中 R' c、R' d、R' e 和 R' f 可相同或不同，代表氢原子或 (C₁-C₄) 烷基；优选，R' c 至 R' f 代表氢原子；和 An' " - 代表反荷离子；

[0186] • 异硫脲；

[0187] • -C(NR' eR' f) = NR' g；其中 R' cR' d 和 R' e 如前面所定义；

[0188] • 任选取代的 (二) 芳基 (C₁-C₄) 烷基，例如被一个或多个基团任选取代的 9- 蒽基甲基、苯基甲基或二苯基甲基，所述基团特别是选自 (C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基如甲氧基、羟基、烷基羰基或 (二) (C₁-C₄) (烷基) 氨基如二甲基氨基；

[0189] • 任选取代的 (二) 杂芳基 (C₁-C₄) 烷基，所述杂芳基特别是包含 1-4 个选自氮、氧和硫的杂原子的阳离子或非阳离子、5- 元或 6- 元单环基团，例如吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡啶基 -N- 氧化物如 4- 吡啶基 -N- 氧化物或 2- 吡啶基 -N- 氧化物、吡喃鎓、吡啶鎓或三嗪基，被一个或多个基团任选取代，所述基团例如烷基，特别是甲基；有利的是，所述 (二) 杂芳基 (C₁-C₄) 烷基为 (二) 杂芳基甲基或 (二) 杂芳基乙基；

[0190] • CR¹R²R³，其中 R¹、R² 和 R³ 可相同或不同，代表卤素原子或选自以下的基团：

[0191] - (C₁-C₄) 烷基；

[0192] - (C₁-C₄) 烷氧基；

[0193] - 任选取代的芳基，例如被一个或多个基团任选取代的苯基，所述基团例如 (C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基或羟基；

[0194] - 任选取代的杂芳基，例如噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡喃基或吡啶基，被 (C₁-C₄) 烷基任选取代；

[0195] $-P(Z^1)R'^1R'^2R'^3$, 其中 R'^1 和 R'^2 可相同或不同, 代表羟基、 (C_1-C_4) 烷氧基或烷基, R'^3 代表羟基或 (C_1-C_4) 烷氧基, Z^1 代表氧原子或硫原子;

[0196] • 空间受阻环; 和

[0197] • 任选取代的烷氧基烷基, 例如甲氧基甲基 (MOM)、乙氧基乙基 (EOM) 和异丁氧基甲基。

[0198] 本发明的一种具体的模式涉及染色方法, 其中衍生自式 (I) 和 (II) 的前体的终产物 $B-X'-A-$ 的发色团包含代表亚胺、(多)次甲基、苯乙烯基、偶氮甲碱或偶氮基的基团 X' ; 更特别是苯乙烯基。

[0199] 所述无色染料前体例如选自:

[0200] - 代表 $[H_2N-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-C(G)-H$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-CH=N-A-$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G 代表氧原子或硫原子;

[0201] 该反应例如描述于文献: *J. Heterocyclic Chem.*, 44(3), 617-626, 2007;

[0202] - 代表 $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-NH_2$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N=CH-A-$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G 如上所定义;

[0203] 该反应例如描述于文献: *Huaxue shijie* (化学世界) 46(6), 352-3, 357, 2005;

[0204] - 代表 $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-C(G')$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-CH=CH-A-$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G' 代表氧原子或硫原子或 NH ;

[0205] 该反应被本领域技术人员称为诺文葛耳 (Knoevenagel) 反应, 其将在下文中详述;

[0206] - 代表 $[H-C(G')-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-CH_3$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-CH=CH-A-$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G' 如上所定义;

[0207] 该反应例如描述于文献: *Chemische Berichte* 113(2), 457-70, 1980; *J. Heterocyclic Chem.*, 16(8), 1583-7, 1979;

[0208] - 代表 $[G''-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-NO$ 的衍生自亚硝基的染料前体 (II), 得到代表 $B-N=A'$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 A' 代表衍生自 A 的芳基或杂芳基, 如果 G'' 代表羟基, 则包含氧代官能团, 或者如果 G'' 代表 (C_1-C_6) (烷基) 氨基, 则包含亚氨基;

[0209] 该反应例如描述于文献: *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2641-3, 1946; 出处同上, 71, 3260-2, 1949; *Heterocycles* 12(3), 323-7, 1979;

[0210] - 代表亚硝基衍生物 $[ON-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-G''$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B'=N-A-$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 B' 代表衍生自 B 的芳基或杂芳基, 如果 G'' 代表羟基, 则包含氧代官能团, 或者如果 G'' 代表 (C_1-C_6) (烷基) 氨基, 则包含亚氨基;

[0211] 该反应例如描述于文献: *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2641-3, 1946; 出处同上, 71, 3260-2, 1949; *Heterocycles* 12(3), 323-7, 1979;

[0212] - 代表 $[G''-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-N_2^+$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N=N-A$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G'' 代表氢原子;

[0213] 该反应例如描述于文献: *Color Chemistry*, H. Zollinger 编辑, ISBN3-906390-23-3, 第 172-186 页;

[0214] - 代表 $[N_2^+-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-G''$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N=N-A$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G'' 代表氢原子;

[0215] 该反应描述于文献:Color Chemistry, H. Zollinger 编辑, ISBN3-906390-23-3, 第 172-186 页;

[0216] - 代表 $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-N(R)-NH_2$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N(R)-N=CH-A-$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G 如上所定义, R 代表氢原子或 (多羟基) (C_1-C_4) 烷基;

[0217] 该反应描述于文献:J. Amer. Chem. Soc, 62, 3522, 1940; Chemische Berichte 95, 562-70, 1962;

[0218] - 代表 $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ 的前体 (I) 和式 $B-N_2^+$ 的染料前体 (II), 得到代表 $B-N(R)-N=CH-A-$ 的发色团 $B-X'-A-$, 其中 G' 代表氧原子或硫原子或 NH, R 如上所定义;

[0219] 该反应描述于文献:Jpn Kokai TOKKYO Koho200101986623/01/2001; Zhurnal Obshchei Khimii 48(8), 1793-8, 1978; Khimiko-farmatseuticheskii Zhurnal 12(11), 48-53, 1978。

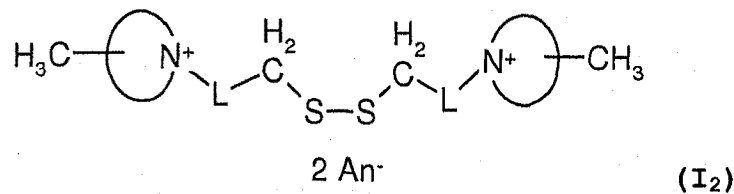
[0220] 根据本发明的一个具体实施方案, 可用于本发明的染色方法的式 (I) 的染料前体包含:

[0221] - 代表芳基的基团 A, 例如苯基、萘基、吲哚基或吡啶基, 被以下基团任选取代: (C_1-C_6) 烷基、(C_1-C_6) 烷氧基、(C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、(C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、(C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ -、 $R-C(G')$ -G-、 $R'S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR'N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基, 在这种情况下, 式 (II) 前体的基团 B 代表阳离子杂芳基, 例如被以下基团任选取代的咪唑𬝓、吡啶𬝓、喹啉𬝓或吲哚𬝓: (C_1-C_6) 烷基、(C_1-C_6) 烷氧基、(C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、(C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、(C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ -、 $R-C(G')$ -G-、 $R'S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR'N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基;

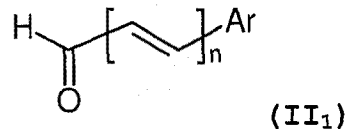
[0222] - 或代表阳离子杂芳基的基团 A, 例如被以下基团任选取代的咪唑𬝓、吡啶𬝓、喹啉𬝓或吲哚𬝓: (C_1-C_6) 烷基、(C_1-C_6) 烷氧基、(C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、(C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、(C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ -、 $R-C(G')$ -G-、 $R'S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR'N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基, 在这种情况下, 式 (II) 前体的基团 B 代表芳基, 例如被以下基团任选取代的苯基、萘基、吲哚基或吡啶基: (C_1-C_6) 烷基、(C_1-C_6) 烷氧基、(C_1-C_6) 烷硫基、(二) (C_1-C_6) (烷基) 氨基、(C_1-C_6) 多卤代烷基、羟基、(C_1-C_6) 多羟基烷基、多羟基 (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 $R-G-C(G')$ -、 $R-C(G')$ -G-、 $R'S(O)_2-N(R)-$ 、 $RR'N-S(O)_2-$ 基团, 其中 G 或 G' 可相同或不同, 代表氧原子或硫原子或基团 NR' , 且 R 和 R' 可相同或不同, 代表氢原子或 (C_1-C_6) 烷基。

[0223] 一个具体实施方案涉及一种染色方法, 所述方法包括向预先任选经还原的角蛋白纤维施用前面所定义的式 (I₂) 的包含活性亚甲基的无色二硫化物前体; 应理解的是, 术语“活性亚甲基”认为是具有足够亲核性, 以能与亲电基团反应由此形成允许从 A 到 B 电子转移 (反之亦然) 的化学键的亚甲基;

[0224]

[0225] 和下式 (II₁) 的无色基于醛的前体：

[0226]

[0227] 在式 (II₁) 中：

[0228] n 代表 0 或 1；

[0229] Ar 代表任选取代的芳基或杂芳基，特别是芳基，例如被以下基团任选取代的苯基：

[0230] • C₁-C₄ 烷基；

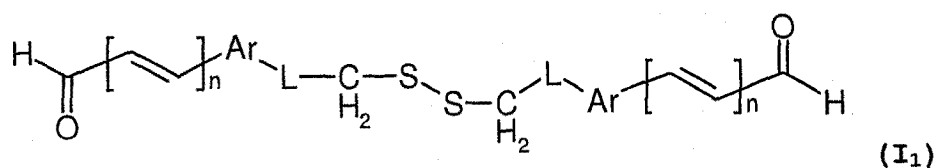
[0231] • 羟基，

[0232] • C₁-C₄ 烷氧基，[0233] • C₂-C₄ (多) 羟基烷氧基；[0234] • 烷氧基羰基 (R_aO-C(O)-)，其中 R_a 代表 C₁-C₄ 烷基；[0235] • 烷基羰基氧基 (R_aC(O)-O-)，其中 R_a 代表 C₁-C₄ 烷基；[0236] • 被一个或多个可相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基任选取代的氨基，所述两个烷基与它们相连的氮原子一起可形成任选带有与氮相同或不同的另一个杂原子（例如氧）的取代或未取代的 5-元或 6-元杂环；[0237] • 烷基羰基氨基 (R_aC(O)-NR'_a-)，其中 R_a 代表 C₁-C₄ 烷基，R'_a 代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基；[0238] • (二-)(烷基)氨基羰基 ((R_a)₂N-C(O)-)，其中各基团 R_a 各自独立可相同或不同，代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基；[0239] • 脲基 ((R_a)₂N-CO-NR_b-)，其中基团 R_a 和 R_b 各自独立代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基；

[0240] • 卤素原子，优选氯、氟或溴。

[0241] 本发明的另一具体的实施方案涉及一种方法，所述方法包括向预先任选经还原的角蛋白纤维施用式 (I₁) 的包含醛官能团的无色二硫化物前体

[0242]



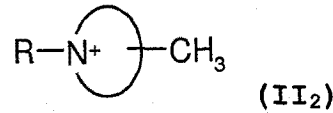
[0243] 在式 (I₁) 中：

[0244] • Ar 代表任选取代的亚芳基或亚杂芳基，例如亚苯基、亚萘基、亚吡啶基或亚吡唑基，特别是亚苯基；

[0245] • L 如前面所定义；

[0246] 和下式 (II₂) 的包含活性甲基的无色前体：

[0247]



[0248] 在式 (II₂) 中：

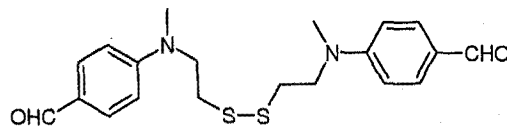
[0249] • R 代表任选取代的 (C₁-C₆) 烷基；

[0250] • $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+$ 代表 5- 元至 13- 元阳离子杂芳基，除了阳离子氮原子以外，可能还包含 1-3 个选自氮、氧和硫的杂原子，且在碳原子上带有甲基，例如吡啶鎓或喹啉鎓，所述甲基特别是在吡啶鎓或喹啉鎓的 2 位或 4 位。

[0251] 例如，所述染色方法可包括：

[0252] i) 在第一步中，施用包含具有以下结构的通式 (I) 和 (I₁) 的芳族二醛二硫化物化合物的化妆品组合物，：

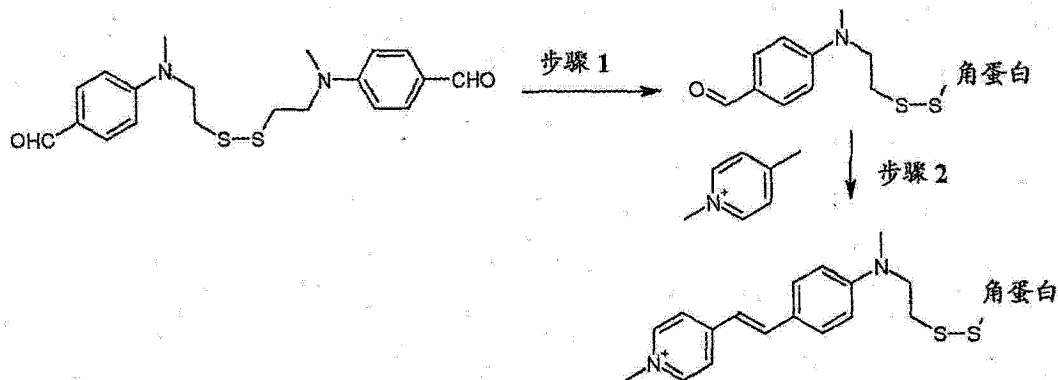
[0253]



[0254] 任选加入固定剂如氧化剂，以促进二硫化物前体固定于预先任选经还原的角蛋白纤维；随后

[0255] ii) 施用包含式 (II) 和 (II₂) 的包含活性亚甲基的前体（例如 1,4- 二甲基吡啶鎓）的组合物。该方法可示意性地如下表示：

[0256]



[0257] 在步骤 1 期间，将包含式 (I) 和 (I₁) 的无色前体的化妆品组合物施用于优选经预还原的角蛋白纤维，在步骤 2 期间，将包含式 (II) 和 (II₂) 的无色前体的化妆品组合物施

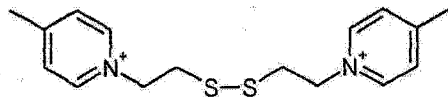
用于角蛋白纤维。

[0258] 另一具体的实施方案涉及一种染色方法,所述方法包括向预先任选经还原的角蛋白纤维施用式 (I) 的包含活性亚甲基的无色杂环二硫化物前体以及式 (II) 的无色基于醛的前体。

[0259] 例如,所述染色方法可包括:

[0260] i) 在第一步中,施用包含下式的通式 (I) 和 (I₂) 的包含活性亚甲基的双吡啶二硫化物化合物的化妆品组合物:

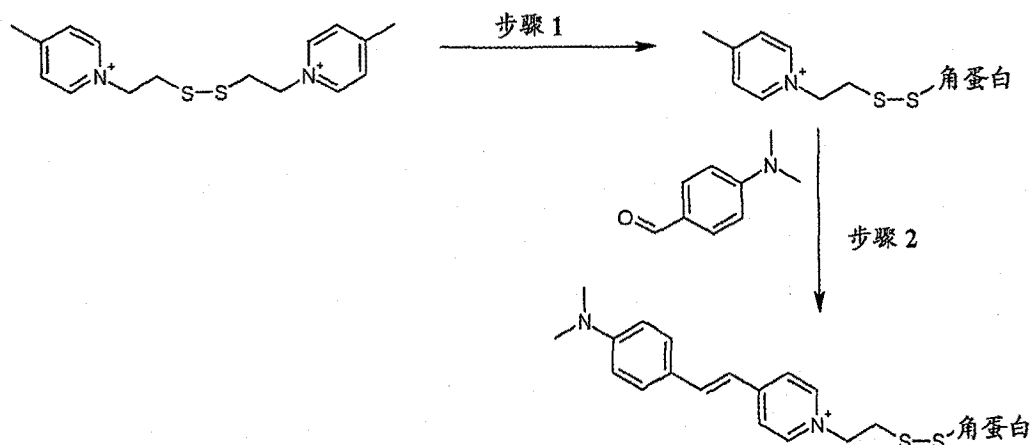
[0261]



[0262] 任选加入固定剂如氧化剂,以促进二硫化物前体固定于预先任选经还原的角蛋白纤维;随后

[0263] ii) 施用包含式 (II) 和 (II₁) 的包含醛官能团的前体(例如 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲醛)的组合物。该方法可示意性地如下表示:

[0264]



[0265] 在步骤 1 期间,将包含式 (I) 和 (I₂) 的无色前体的化妆品组合物施用于优选经还原的角蛋白纤维,在步骤 2 期间,将包含式 (II) 和 (II₁) 的无色前体的化妆品组合物施用于角蛋白纤维。

[0266] 根据本发明方法中的一个具体实施方案,在施用式 (I) 的染料前体之前,可将还原剂施用于角蛋白纤维作为预处理。该还原剂可选自硫醇,例如半胱氨酸、高半胱氨酸、硫羟乳酸、这些硫醇的盐、膦、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、巯基乙酸以及其酯特别是单巯基乙酸甘油酯、和硫代甘油。该还原剂还可选自硼氢化物及其衍生物,例如硼氢化物、氰基硼氢化物、三乙酰氧基硼氢化物或三甲氧基硼氢化物的盐:钠盐、锂盐、钾盐、钙盐或季铵(四甲基铵、四乙基铵、四正丁基铵或苄基三乙基铵)盐;儿茶酚硼烷。

[0267] 该预处理可持续短时间,特别是 1 秒至 30 分钟,并优选 1 分钟至 15 分钟,其中还原剂如前所述。

[0268] 根据一种变体,在使用时,将还原剂加入到包含至少一种式 (I) 的无色前体的染

料组合物中。

[0269] 根据另一变体,在施用包含至少一种式(I)的无色前体的染料组合物之后,施用还原剂作为后处理。使用还原剂进行后处理的持续时间可短,例如1秒至30分钟,并优选1分钟至15分钟,其中还原剂如前所述。根据一个具体实施方案,所述还原剂为如前所述的硫醇或硼氢化物类型的试剂。

[0270] 当其中x和y为1的式(I)的染料前体包含硫醇官能团的保护基团Y时,可在本发明方法之前进行脱保护步骤,以原位恢复SH官能团。

[0271] 举例说明,可通过如下调节pH使Y为保护基团的本发明染料的官能团S-Y脱保护:

[0272]

Y: 保护基团	脱保护
烷基羰基	pH > 9
芳基羰基	pH > 9
烷氧基羰基	pH > 9
芳氧基羰基	pH > 9
芳基烷氧基羰基	pH > 9
(二)(烷基)氨基羰基	pH > 9
(烷基)芳基氨基羰基	pH > 9
任选取代的芳基, 如苯基	pH > 9
5-元、6-元或7-元单环杂芳基, 如噁唑啉	pH > 9
8-元至11-元二环杂芳基, 如苯并咪唑啉或苯并噁唑啉	pH > 9

[0273] 脱保护步骤还可在毛发的预处理(例如毛发还原预处理)步骤期间进行。

[0274] 本发明的一个具体实施方案涉及这样一种方法,其中可将式(I)的无色硫醇或硫醇-保护的前体直接施用于毛发而不使用还原剂,无预处理或后处理还原剂。

[0275] 可任选结合用氧化剂进行处理。本发明的一个具体实施方案涉及本发明的将角蛋白纤维染色的方法,其中不使用氧化剂。可使用该领域常规的任何类型的氧化剂。因此,所述氧化剂可选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐、过酸盐如过硼酸盐和过硫酸盐、以及酶,其中可提及过氧化物酶、2-电子氧化还原酶如尿酸酶、和4-电子氧化酶如漆酶。特别优选使用过氧化氢。氧化剂的留存时间可在1秒-10分钟之间。

[0276] 本发明的染料组合物通常于室温下施用。但是,所述组合物可在20-180°C温度范围内施用。

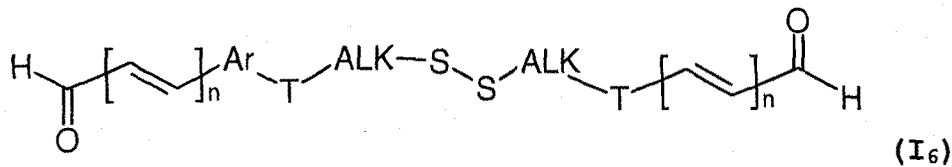
[0277] 如前所述,本发明的另一主题为式(I₁)或(I₂)的无色二硫化物染料前体或式(I₃)、(I₄)或(I₅)的无色硫醇或硫醇-保护的染料前体,其中前面所定义的化合物(i)至(xxxiv)除外。

[0278] 根据本发明的一个优选的变体,其中x = y = 1的式(I)的前体,基团Y代表氢原子或选自(C₁-C₆)烷基羰基(特别是乙酰基)、任选取代的芳基羰基、异硫脲或异硫脲鎓的基团,所述基团特别是基团C(NH₂) = NH或-C(=N⁺H₂)NH₂;和SO₃⁻。

[0279] 本发明的一个具体实施方案涉及其中Ar代表亚苯基的式(I₁)的前体。

[0280] 更具体地讲,这些染料前体具有式 (I₆) :

[0281]



[0282] 在式 (I₆) 中 :

[0283] • Ar 代表亚苯基,例如 1,4- 亚苯基或 1,2- 亚苯基 ;

[0284] • T 代表氨基 NR 或酰氨基 -NR-C(O)- 或 -C(O)-NR-, 其中 R 代表氢原子或 (C₁-C₆) 烷基 ;

[0285] • ALK 代表二价 C₁-C₁₀ 亚烷基链,被一个或多个选自以下的二价基团或其组合任选间断 : -N(R_a)- ; -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻ ; -CO-, 其中 R_a 和 R_b 可相同或不同,选自氢和 (C₁-C₆) 烷基, An⁻ 代表阴离子反荷离子,或 ii) 阳离子杂环或阳离子杂芳基 Het⁺, An⁻, 其中 An⁻ 代表阴离子反荷离子, Het⁺ 代表饱和或不饱和的 5- 元至 10- 元杂环或 5- 元至 10- 元杂芳基如咪唑鎓、哌嗪鎓或哌啶鎓,其中 An⁻ 代表阴离子反荷离子,和

[0286] • n 为 0。

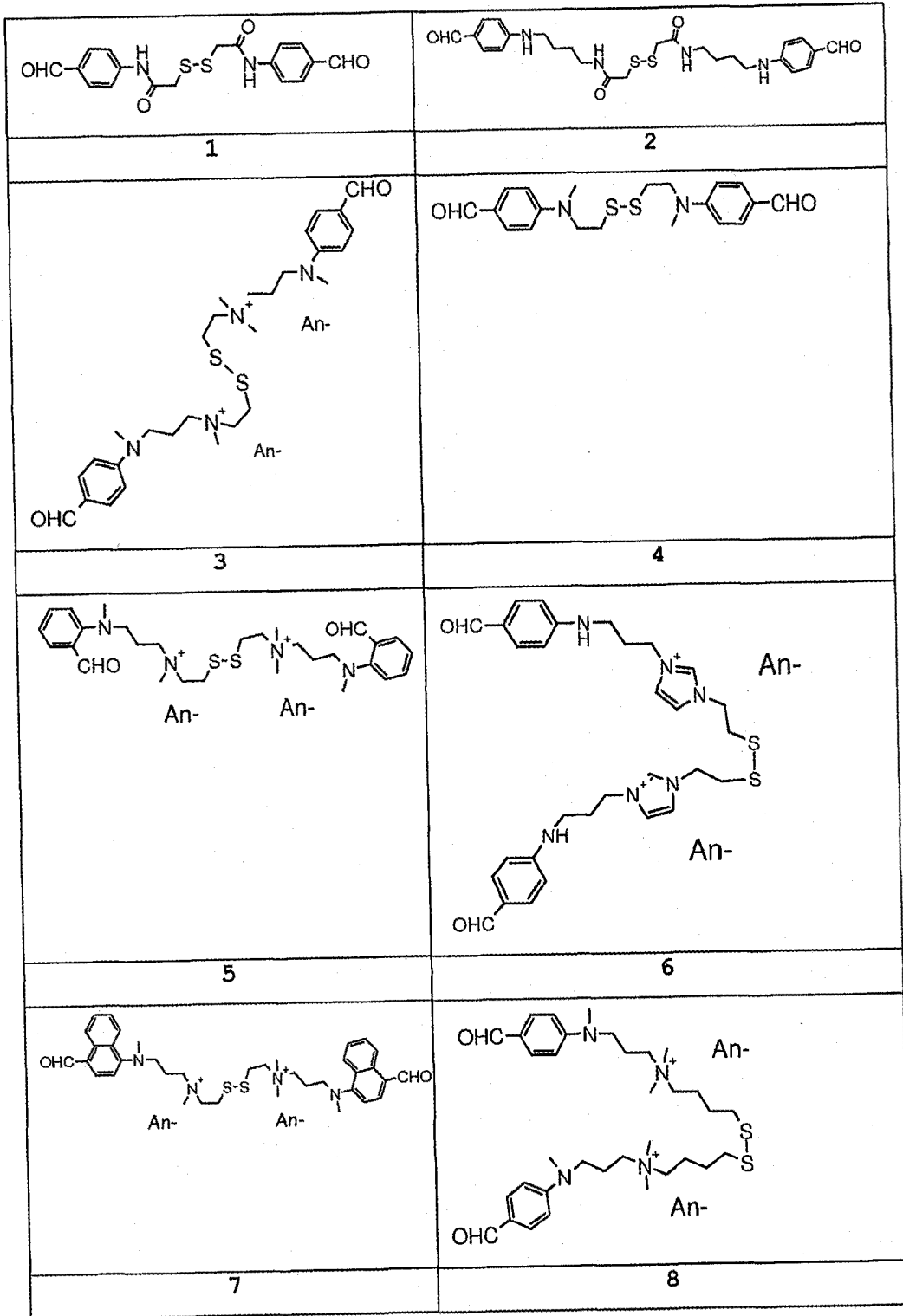
[0287] 本发明的一个具体实施方案还涉及式 (I₂) 的前体,其中 L 代表 C₁-C₁₀ 亚烷基链,特别是亚乙基 ;被磺酰胺 (sulfonamide) 基团任选间断。

[0288] 更具体地讲,式 (I₂) 化合物包含带有活性亚甲基的基团 $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+$ 所述基团

代表选自以下的阳离子杂芳基 : 吡啶鎓 (特别是 2- 吡啶鎓或 4- 吡啶鎓)、苯并噁唑鎓、苯并咪唑鎓、苯并噻唑鎓、噻唑鎓、吲哚鎓、吲哚基和喹啉鎓 (特别是 2- 喹啉鎓或 4- 喹啉鎓)。

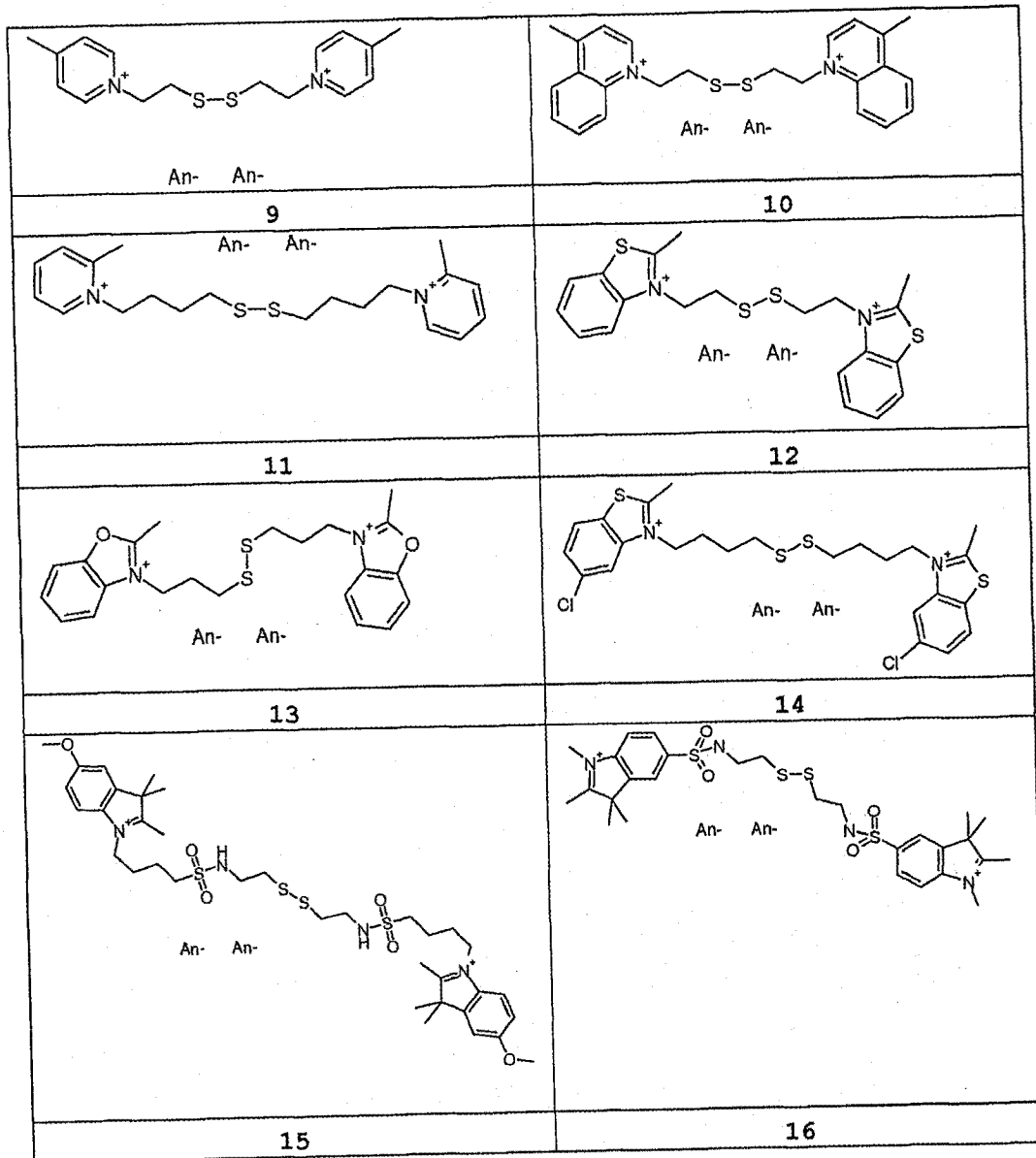
[0289] 可提及的实例包括下式 (I)、(I₁) 或 (I₆) 的前体 :

[0290]



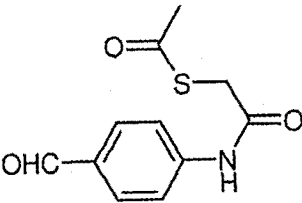
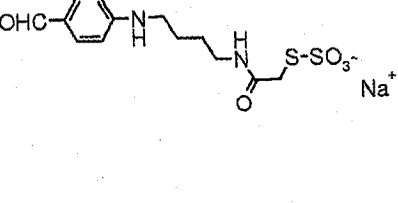
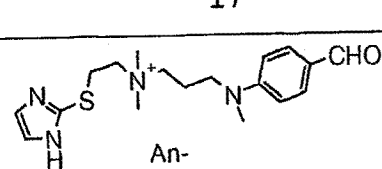
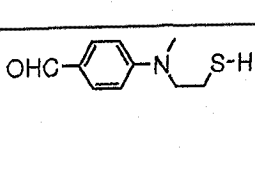
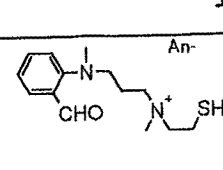
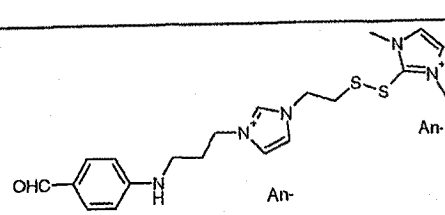
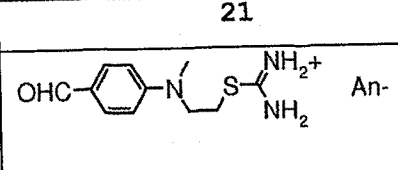
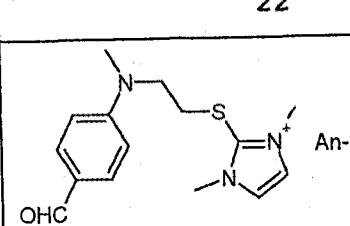
[0291] 可提及的实例包括下式 (I) 或 (I₂) 的前体：

[0292]



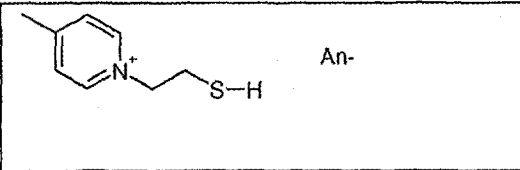
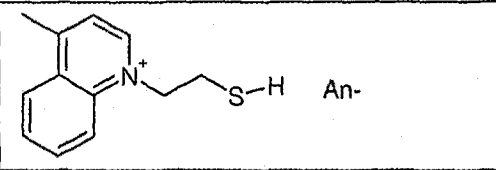
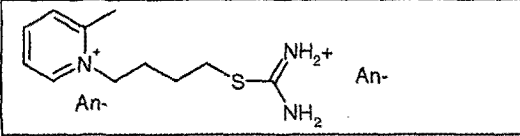
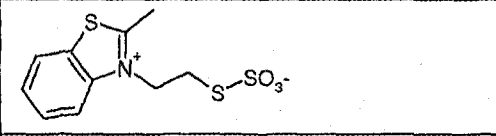
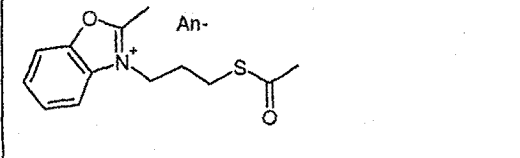
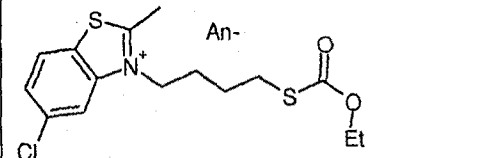
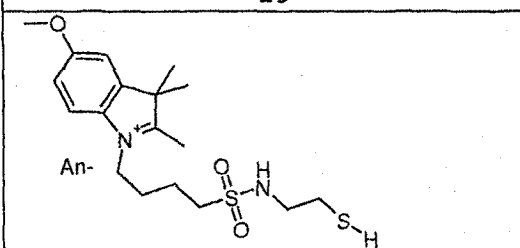
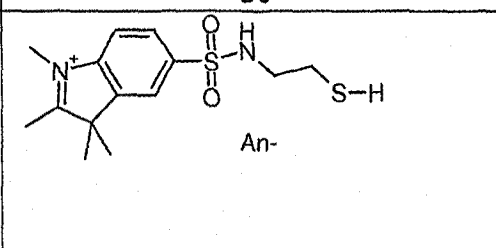
[0293] 可提及的实例包括下式 (I₃) 或 (I₄) 的前体：

[0294]

 <p style="text-align: center;">17</p>	 <p style="text-align: center;">18</p>
 <p style="text-align: center;">19</p>	 <p style="text-align: center;">20</p>
 <p style="text-align: center;">21</p>	 <p style="text-align: center;">22</p>
 <p style="text-align: center;">23</p>	 <p style="text-align: center;">24</p>

[0295] 可提及的实例包括下式 (I₅) 的前体：

[0296]

	
25	26
	
27	28
	
29	30
	
31	32

[0297] 其中 An^- 代表阴离子反荷离子。

[0298] 可提及的实例包括包含亲电基团的式 (II) 的以下前体：

[0299] 香草醛 (4-羟基-3-甲氧基苯甲醛)、异香草醛 (3-羟基-4-甲氧基苯甲醛)、3,4-二羟基苯甲醛、4-羟基苯甲醛、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛、4-羟基苯甲醛、4-二甲基氨基苯甲醛、4-甲基-5-咪唑甲醛、4-二甲基-氨基肉桂醛、4-羟基-2-甲氧基苯甲醛、3,5-二甲基-4-羟基苯甲醛、4-二甲基氨基-2-甲氧基苯甲醛、2-羟基苯甲醛、4-羟基-1-萘甲醛、4-甲氧基-1-萘甲醛、4-二甲基氨基-1-萘甲醛、4'-羟基联苯-1-甲醛、2-羟基-3-甲氧基苯甲醛、2,4-二羟基苯甲醛、3,4-二羟基苯甲醛、2,5-二羟基苯甲醛、2,3,4-三羟基苯甲醛、3,4,5-三羟基苯甲醛、2,4,6-三羟基苯甲醛、2,4-二甲氧基苯甲醛、2,3-二甲氧基苯甲醛、2,5-二甲氧基苯甲醛、3,5-二甲氧基苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、吡啶-3-甲醛、苯-1,4-二甲醛、4-乙氧基苯甲醛、2-甲基-1,4-萘醌、4-羧基苯甲醛、4-羟基-3-甲氧基肉桂醛、3,5-二甲氧基-4-羟基-肉桂醛、3-甲氧基-4-(1-吡咯烷基)苯甲醛、4-二甲基-氨基-3-甲氧基苯甲醛、1,2-苯二甲醛、吡咯-2-甲醛、噻吩-2-甲醛、噻吩-3-甲醛、色酮-3-甲醛、6-甲基-4-氧代-1(4H)-苯并吡喃-3-甲醛、N-甲基吡咯-2-甲醛、5-甲基糠醛、6-羟基色烯-3-甲醛、6-甲基-吡啶-3-甲醛、4-二丁基-氨基苯甲醛、N-乙基咪唑-3-甲醛、4-二乙基氨基-2-羟基苯甲醛、3,4-二甲氧基-5-羟基苯甲醛、5-[4-(二甲基氨基)苯基]-2,4-戊二烯醛、2,3-噻吩甲醛、2,5-噻吩二甲醛、2-甲氧基-1-萘甲醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛。

[0300] 这些化合物与式 (I₂) 或 (I₅) 的化合物反应。

[0301] 可提及的实例包括包含亲核基团的式 (II) 的以下前体：

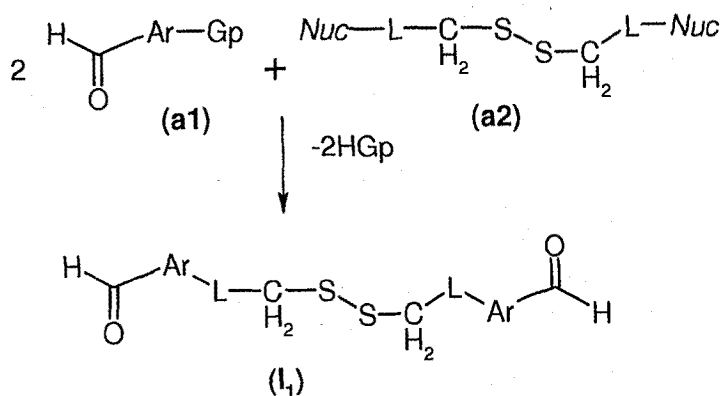
[0302] 1,4-二甲基喹啉鎓、1,2-二甲基喹啉鎓、1,4-二甲基吡啶鎓、1,2-二甲基吡啶鎓、2,4,6-三甲基吡啶鎓 (pyrilium)、2-甲基-1-乙基喹啉鎓、2,3-二甲基异喹啉鎓、1,2,3,3-四甲基-3H-咪唑鎓、2,3-二甲基苯并噻唑鎓、3-苄基-2-苯并噻唑鎓、2-甲基-3-丙基苯并噻唑鎓、2,4-二甲基-3-乙基噻唑鎓、3-(2-羧基乙基)-2,5-二甲基苯并噻唑鎓、1,2,3-三甲基苯并咪唑鎓、5,6-二氯-1,3-二乙基-2-甲基苯并咪唑鎓、3-乙基-2-甲基-苯并噻唑鎓、5-氯-3-乙基-2-甲基苯并噻唑鎓、3-乙基-2-甲基-苯并噻唑鎓盐、绕丹宁、2-甲基-3-(3-磺基丙基)苯并噻唑鎓氢氧化物(内盐)、4-甲基-1-(3-磺基丙基)吡啶鎓氢氧化物(内盐)、4-甲基-1-(3-磺基丙基)喹啉鎓氢氧化物(内盐)、5-甲氧基-2-甲基-3-(3-磺基丙基)苯并噻唑鎓氢氧化物(内盐)；

[0303] 这些化合物与式 (I₁)、(I₃)、(I₄) 或 (I₆) 的化合物反应。

[0304] 式 (I₁) 化合物可特别由例如在以下文献中所述的类似的制备方法来制得：Justus Liebigs Annalen der Chemie(1978), (7),1123-8；出处同上,(1974), (5), 734-40；Chemical Communications(Cambridge)(1996), (10),1193-1194 或 Organic Letters(2000), 2(26),4141-4144。

[0305] 根据第一个实施方案,本发明所用的式 (I₁) 化合物的合成方法包括进行以下步骤：

[0306]



[0307] 其中 Gp 代表离去基团如卤素(例如溴或氯)、甲磺酸根或甲苯磺酸根, L 和 Ar 如前面所定义, Nuc 代表伯胺或仲胺类型或醇类型的基团。

[0308] 根据该方法,芳基醛 (a1) 与化合物 (a2) 的亲核取代 (S_NAr) 步骤采用本领域技术人员已知的方式进行。

[0309] 某些 (a1) 类型的试剂为市售可得的试剂。作为指南,可提及 4-氟苯甲醛、异烟碱醛和 6-氟烟酸。

[0310] 某些 (a2) 类型的试剂为市售可得的试剂。作为指南,可提及半胱胺、N,N'-二甲基半胱胺和 N,N,N',N'-四甲基胱氨酸。

[0311] 该反应通常在 20°C -120°C 之间,并优选在 50°C -100°C 之间的温度下,在合适溶剂

的存在下发生,可提及的溶剂有水、醇(特别是包含至多4个碳原子的脂族醇)、二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮。

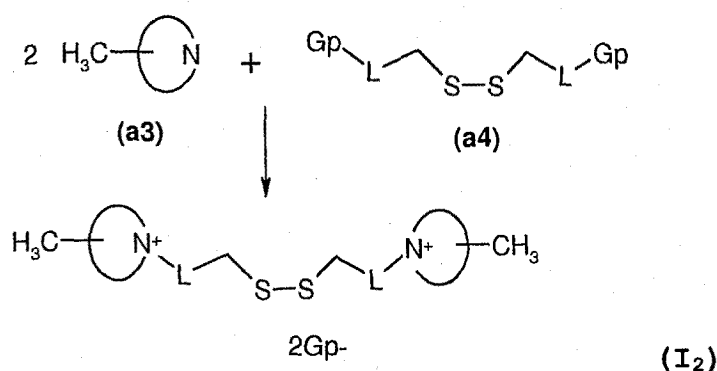
[0312] 产物可通过本领域技术人员已知的技术(沉淀、蒸发、层析,等等)来分离。

[0313] 关于用于上述方法的操作条件的其他细节,可参考书籍Advanced Organic Chemistry:Reactions,Mechanisms and Structures(高等有机化学:反应、机理和结构),J. March,第4版,John Wiley&Sons,1992。

[0314] 式(I₂)化合物可特别通过与例如在以下文献中所述的类似的制备方法来制得: Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology(分子晶体和液晶科学与技术),A部分:出处同上,(2002),377,137-140;Journal of the American Chemical Society(2004),126(10),3026-3027;Chemistry Letters(2006),35(8),870-871。

[0315] 合成式(I₂)化合物的方法包括进行以下步骤:

[0316]



[0317] 其中Gp代表离去基团如卤素(例如溴或氯)、甲磺酸根或甲苯磺酸根。L、Ar和H₃C-N⁺如前面所定义,Nuc代表伯胺或仲胺类型或醇类型的基团。

[0318] 根据该方法,用二硫化物化合物(a4)季铵化杂环(a3)的步骤采用本领域技术人员已知的方式进行。

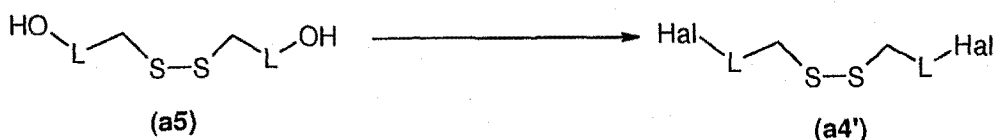
[0319] 某些(a3)类型的试剂为市售可得的试剂。作为指南,可提及4-甲基喹啉、2-甲基喹啉、4-甲基吡啶、2-甲基吡啶、2-甲基咪唑、3-甲基异咪唑、2,3,3-四甲基-3H-咪唑、2-甲基-苯并噻唑、2,4-二甲基噻唑、2,5-二甲基苯并噻唑、1,2-二甲基苯并咪唑、5,6-二氯-1-乙基-2-甲基苯并咪唑、5-氯-2-甲基苯并噻唑、2-甲基苯并噻唑盐、绕丹宁、5-甲氧基-2-甲基苯并噻唑。

[0320] 产物可通过本领域技术人员已知的技术(沉淀、蒸发、层析,等等)来分离。

[0321] 通常该反应在20℃-120℃之间,并优选在50℃-100℃之间的温度下,在合适的溶剂存在下发生,可提及的溶剂有水、醇(特别是包含至多4个碳原子的脂族醇)、N,N-二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮。

[0322] 二硫化物化合物(a4)可通过本领域技术人员已知的方法同步进行。根据第一个实施方案,合成二硫化物化合物(a4)的方法可包括使用本领域技术人员已知的试剂进行二醇化合物(a5)的卤化的步骤,该方法如下所示:

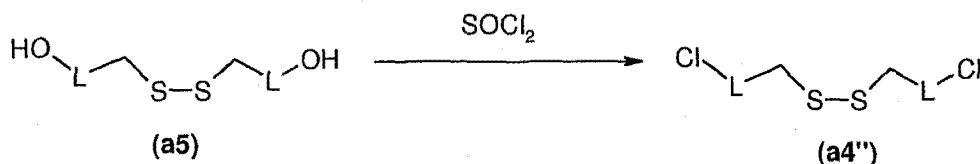
[0323]



[0324] 其中 L 如前面所定义;Hal 代表卤素,例如溴或氯。

[0325] 如下所示,卤化试剂可选自亚硫酰氯 (SOCl_2) 和三氯化磷 (PCl_3) :

[0326]

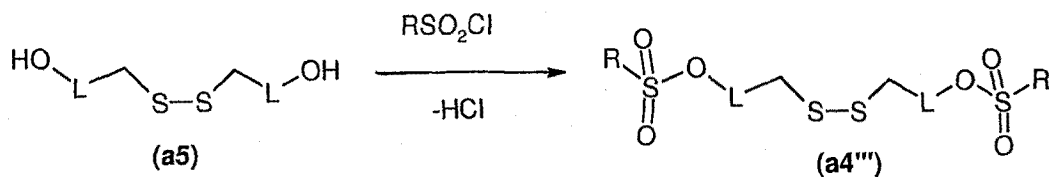


[0327] 通常该反应在 20°C - 120°C 之间,并优选在 50°C - 100°C 之间的温度下,在合适的溶剂存在下发生,可提及的溶剂有水、醇(特别是包含至多 4 个碳原子的脂族醇)、二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮。

[0328] 产物可通过本领域技术人员已知的技术(沉淀、蒸发、层析,等等)来分离。

[0329] 根据另一变体,合成二硫化物化合物 (a4) 的方法可包括使用本领域技术人员已知的试剂进行二醇化合物 (a5) 的甲磺酰化或甲苯磺酰化的步骤,该方法如下所示:

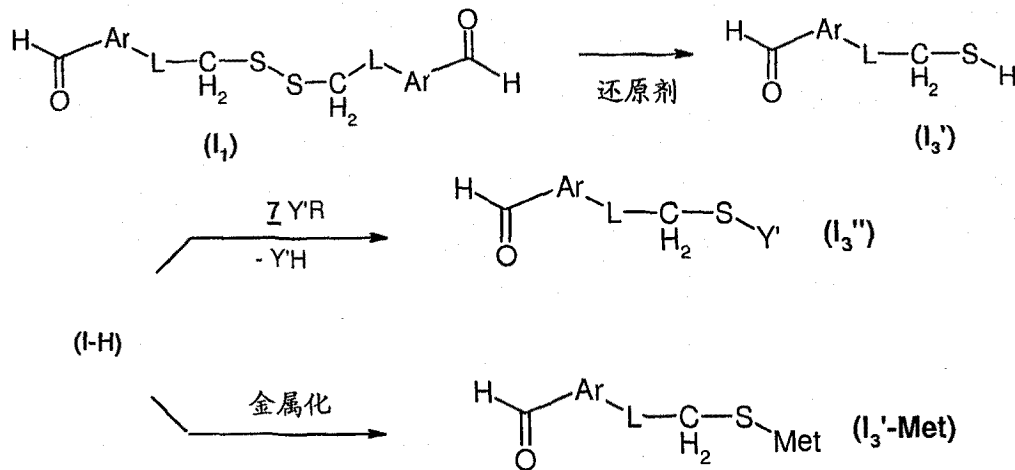
[0330]



[0331] 其中 R 代表烷基或芳基,例如甲基或 4-甲基苯基, L 如前面所定义。

[0332] 其中 x 和 y 为 1 的式 (I_3) 和 (I_4) 的硫醇-保护的化合物可在两步中合成。第一步包括根据本领域技术人员已知的方法制备未硫醇-保护的染料 (I_3'),所述方法例如“Thiols and organic Sulfides(硫醇和有机硫化物)”、“Thiocyanates and Isothiocyanates, organic(硫氰酸酯和异硫氰酸酯,有机)”, Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005。第二步包括根据本领域技术人员已知的标准方法保护硫醇官能团,得到式 (I_3'') 的硫醇-保护的染料。作为保护硫醇染料的硫醇官能团 -SH 的一个实例,可使用在以下书籍中的方法:“Protective Groups in Organic Synthesis(有机合成中的保护基团)”, T. W. Greene, John Wiley & Sons, NY 出版, 1981, 第 193-217 页;“Protective Groups(保护基团)”, P. Kocienski, Thieme, 第 3 版, 2005, 第 5 章。该方法可用以下方法来说明,所述方法包括: i) 通过带有二硫化物官能团 -S-S- 的包含两个发色团的染料(例如 (I_1)) 的还原,产生式 (I_3') 的硫醇染料;和 ii) 根据标准方法,用试剂 $\text{Y}'\text{R}$ 保护 (I_3') 的所述硫醇官能团,得到式 (I_3'') 的硫醇-保护的染料。硫醇化合物 (I_3') 还可被碱金属或碱土金属 Met* 金属化,得到式 ($\text{I}_3' - \text{Met}$) 的硫醇盐染料。

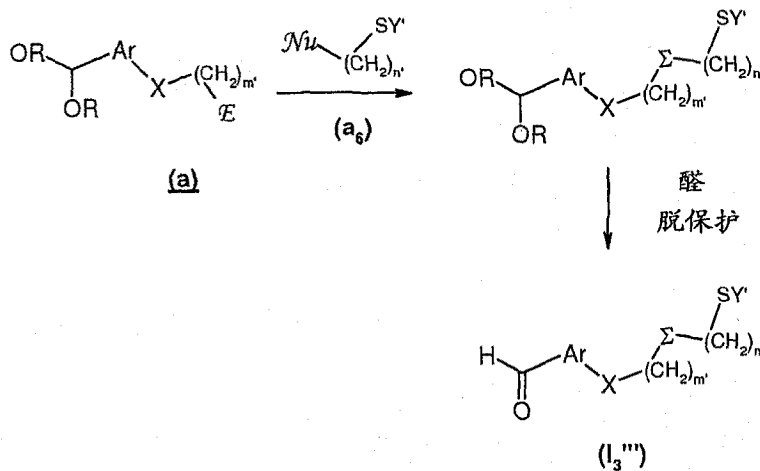
[0333]



[0334] 其中 Y' 代表硫醇官能团的保护基团;Met 代表碱金属或碱土金属,特别是钠或钾,应理解的是,当所述金属为碱土金属时,包含硫醇根官能团 -S⁻ 的 2 个发色团可与 1 个金属²⁺ 结合;L 如前面所定义;和 R 代表离核离去基团,例如甲磺酸根、甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根或卤素。

[0335] 根据另一可能,按上述图书中所述程序之一制备的被如上所定义的保护基 Y' 所保护的包含至少一个亲核官能团的被保护的硫醇化合物 (a6) 可与足量、优选等摩尔量的包含亲电官能的化合物 (a) 反应以形成 Σ 共价键;参见下面式 (I₃'') 染料的制备:

[0336]



[0337] 其中 Nu 代表亲核基团;E 代表亲电基团; Σ 代表在亲核试剂进攻亲电试剂后产生的化学键; m' 和 n' 代表 1-6 之间的整数,包括 1 和 6,其中 $m' + n'$ 在 2-10 之间;R 代表 C₁-C₂ 烷基,一起可形成 5- 元杂环。

[0338] 举例说明,由亲电试剂与亲核试剂缩合可产生的共价键或 Σ 键合基团列于下表:

[0339]

亲电试剂 E	亲核试剂 Nu	共价键 Σ
活性酯 *	胺	羧酰胺
酰基氮化物 **	胺	羧酰胺
酰基卤化物	胺	羧酰胺
酰基卤化物	醇	酯

酰基氰化物	醇	酯
酰基氰化物	胺	羧酰胺
烷基卤化物	胺	烷基胺
烷基卤化物	羧酸	酯
烷基卤化物	硫醇	硫代酯
烷基卤化物	醇	醚
磺酸及其盐	硫醇	硫代醚
磺酸及其盐	羧酸	酯
磺酸及其盐	醇	醚
酸酐	醇	酯
酸酐	胺	羧酰胺
芳基卤化物	硫醇	硫代醚

[0340]

芳基卤化物	胺	芳基胺
氮杂环丙烷	硫醇	硫代醚
羧酸	胺	羧酰胺
羧酸	醇	酯
碳二亚胺	羧酸	N-酰基脒
重氮烷	羧酸	酯
环氧化物	硫醇	硫代醚
卤代乙酰胺	硫醇	硫代醚
酰亚胺酯	胺	脒
异氰酸酯	胺	脒
异氰酸酯	醇	氨基甲酸酯
异硫氰酸酯	胺	硫脒
马来酰亚胺	硫醇	硫代醚
磺酸酯	胺	烷基胺
磺酸酯	硫醇	硫代醚
磺酸酯	羧酸	酯
磺酸酯	醇	醚
磺酰卤	胺	磺酰胺

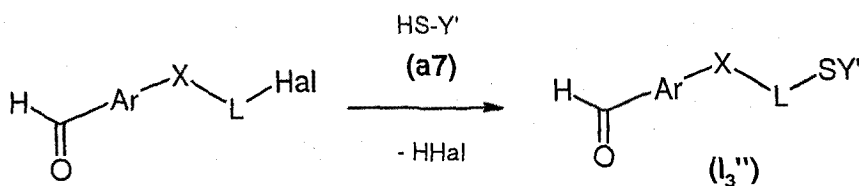
[0341] * 通式 $-CO-LG$ 的活性酯, 其中 LG 代表任选取代的离去基团, 例如氧基琥珀酰亚胺基、氧基苯并三唑基或芳氧基;

[0342] ** 酰基氮化物可重排, 得到异氰酸酯。

[0343] 该方法的一种变体为使用包含亲电丙烯酸酯官能团 ($-OCO-C=C-$) 的发色团, 对其进行加成反应将产生 Σ 键。

[0344] 还可使用硫醇试剂 (a7): 包含前面所定义的基团 Y' 的 $Y'-SH$, 其 SH 亲核官能团可在与芳基醛化合物提供的基团 L 上卤素原子 α 位的碳原子上反应, 得到式 (I₃'') 的被保护的硫醇染料:

[0345]

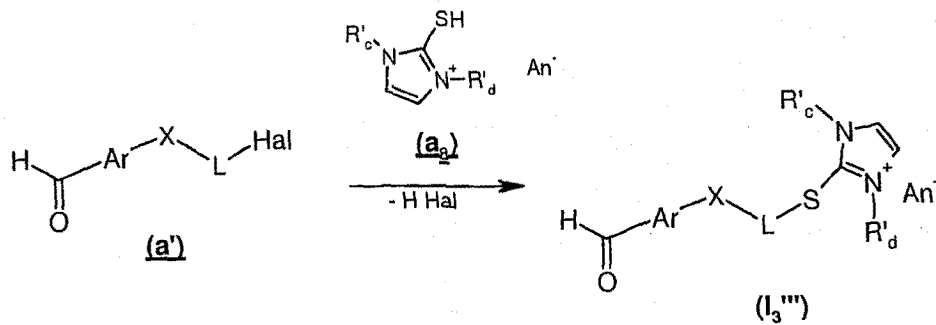


[0346] 其中 Hal 代表离核卤素原子, 例如溴、碘或氯。

[0347] 更具体地讲, 离核离去基团可被硫代脒基团 ($S=C(NRR)NRR$) 替代, 产生异硫

脲。例如,如果所述硫脲基团为硫代咪唑啉 (a8),则得到 S 被咪唑啉基保护的染料 (I₃' ''):

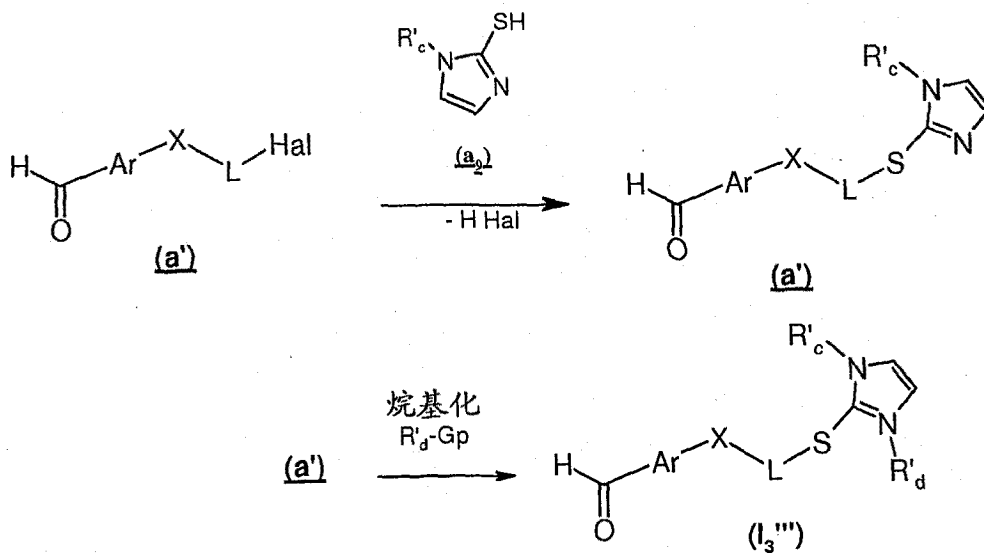
[0348]



[0349] 另一变体可得到化合物 (I₃' ''):

[0350] 由硫代咪唑 (thioimidazole) (a9) 开始,接着使用 R'_d-Gp 烷基化所述硫代咪唑,其中 Gp 为离去基团,例如氯、溴或甲苯磺酸根:

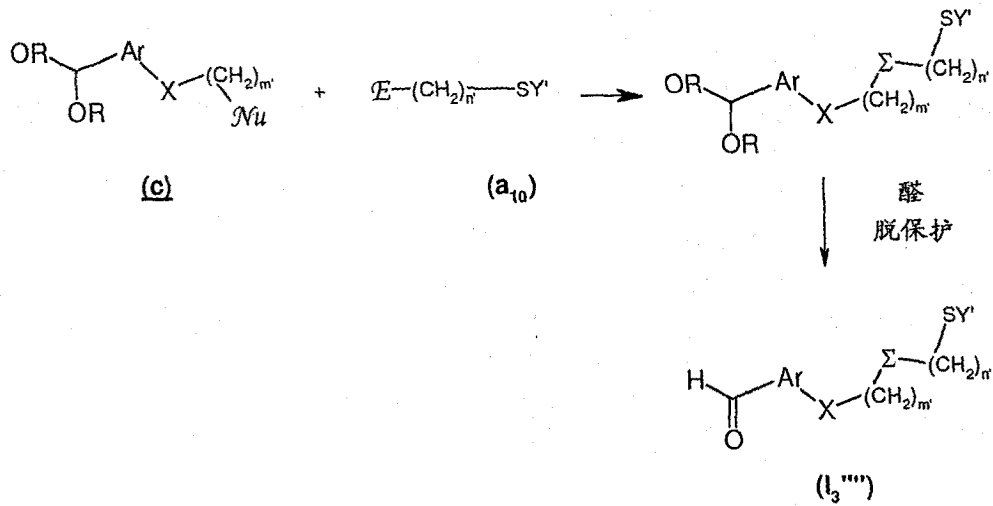
[0351]



[0352] 一种变体为使用包含另一类型的离核试剂如甲苯磺酸根或甲磺酸根的化合物代替包含卤素的化合物 (a')。

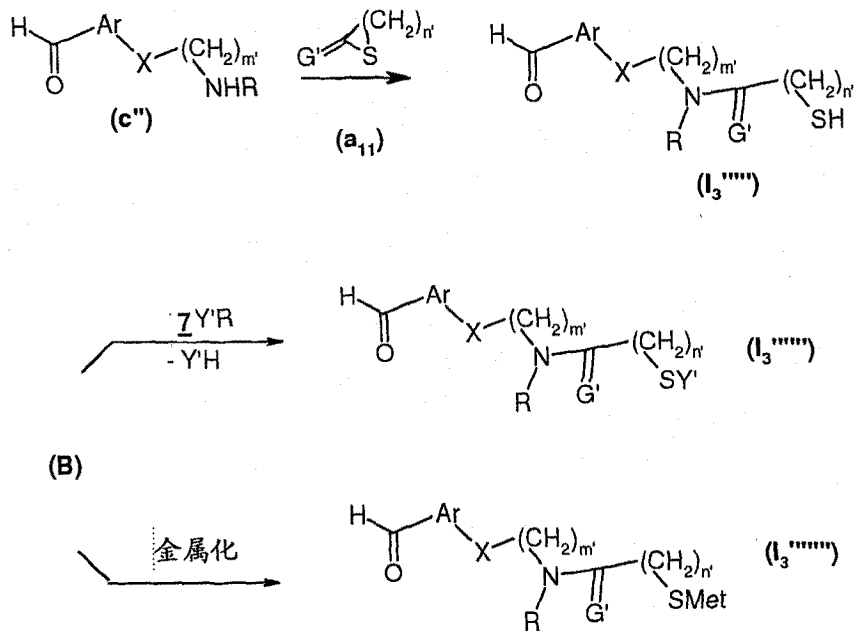
[0353] 根据另一可能性,某些被保护的硫醇化合物 (I₃' '') 可通过被保护的硫醇化合物与根据标准方法 (例如与碳二亚胺反应或与亚硫酸氯反应) 活化的带有两个羧酸官能团的化合物反应而制得。所得到的产物 (a10) 随后与带有亲核官能团 (例如伯胺或仲胺类型、或脂族醇类型) 的化合物 (c) 反应。接着,使用本领域技术人员已知的方法,通过脱保护使醛重生。

[0354]



[0355] 另一变体为使用硫代内酯衍生物,用以下流程表示:

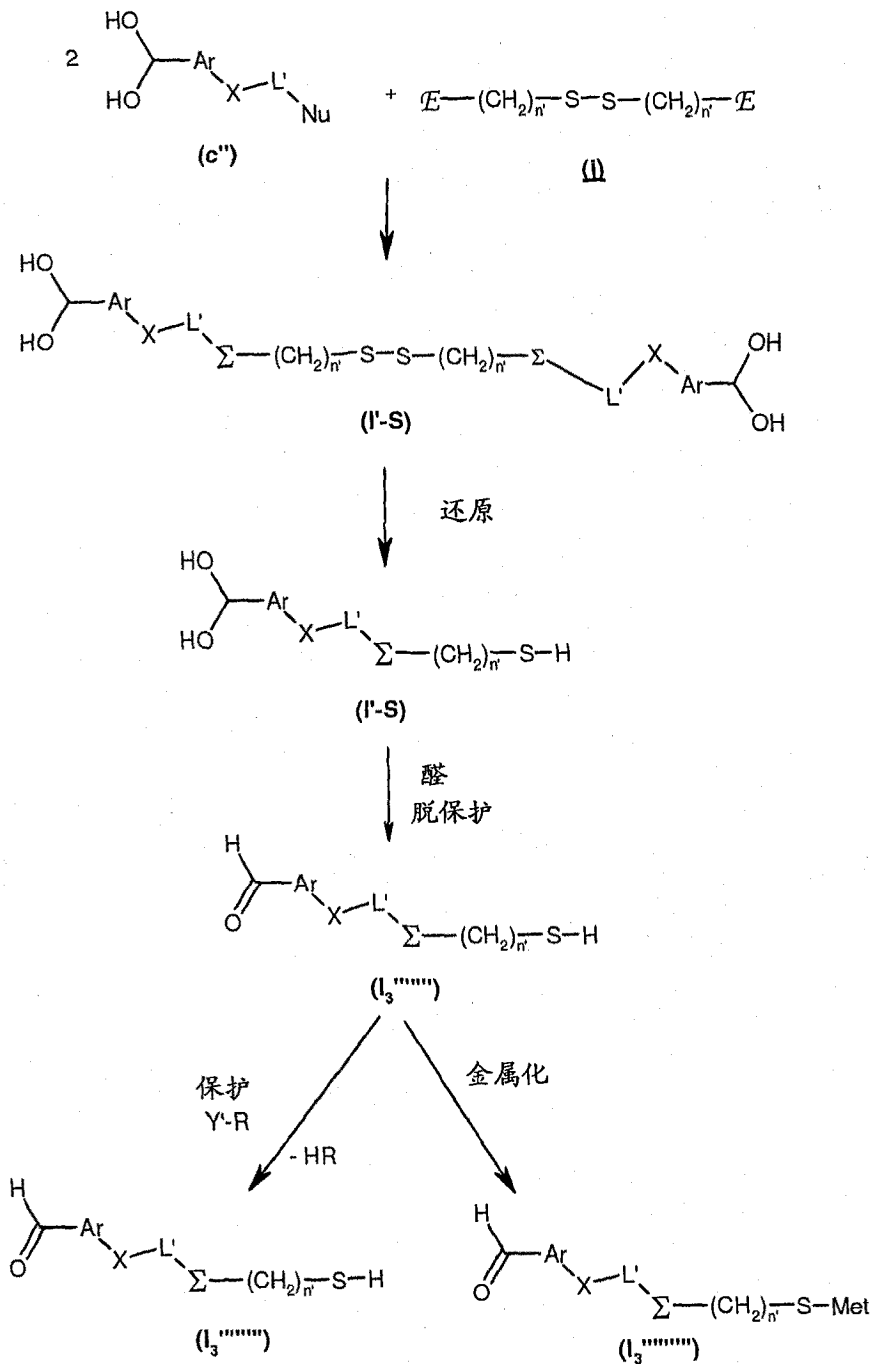
[0356]



[0357] 其中 G' 代表氧原子或硫原子或基团 NR', 其中 R' 代表氢原子或烷基, R 代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 羟烷基或芳基 (C₁-C₄) 烷基。优选选择 n' = 3 且 G' 代表氧原子的硫代内酯。

[0358] 一种合成变体为使 2 当量亲核试剂 (c' ") 与二硫化物二亲电试剂 (j) 反应, 缩合后可产生二硫化物化合物 (I' -S)。使醛脱保护后, 该化合物可进行还原以形成硫醇化合物 (I' -H), 可将其保护以形成硫醇-保护的染料 (I'' -Y), 或者可使用碱金属进行金属化, 得到金属化的化合物 (II' " 金属):

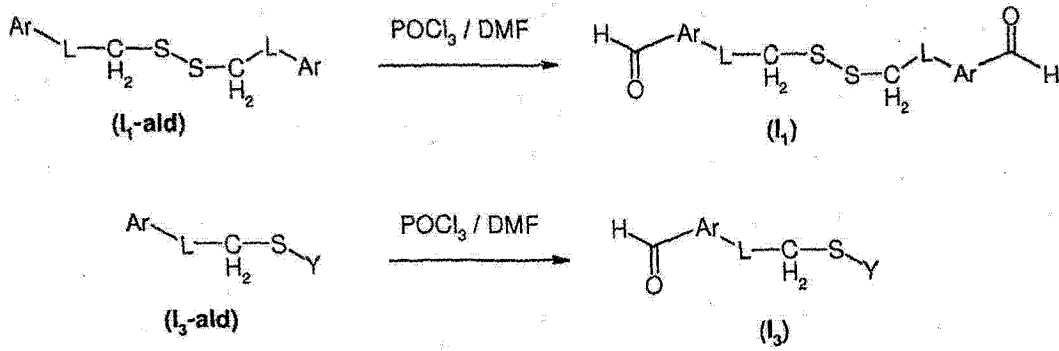
[0359]



[0360] 式 (I₁)、(I₃) 和 (I₄) 的硫醇-保护的二硫化物化合物可在两步中合成。第一步包括通过上述方法以及根据本领域技术人员已知的方法制备二硫化物 (I_{1-ald}) 或硫醇-保护的 (I_{4-ald}) 化合物, 所述方法例如“Thiols and Organic Sulfides (硫醇和有机硫化物)”、“Thiocyanates and Isothiocyanates, Organic (硫氰酸酯和异硫氰酸酯, 有机)”, Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005。第二步包括芳环甲酰化的步骤:

[0361] 芳环甲酰化的步骤被本领域技术人员称为 Vilsmeier-Haak 反应。该方法避免了在上述方法中保护醛基随后脱保护的步骤。

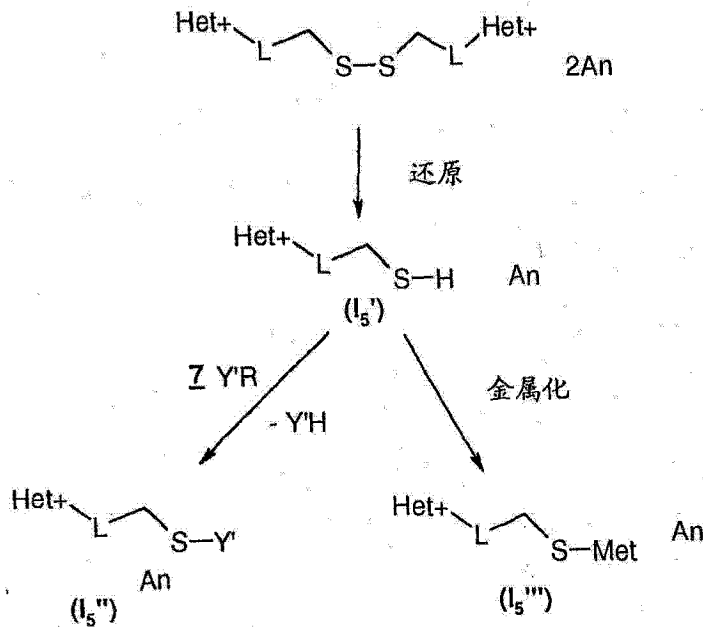
[0362]



[0363] 式 (I_{1-ald}) 和 (I_{3-ald}) 的化合物可通过上述方法和本领域技术人员已知的方法制得。

[0364] 式 (I₅) 化合物可特别通过 (I₂) 类型的化合物的二硫基团的还原而制得。

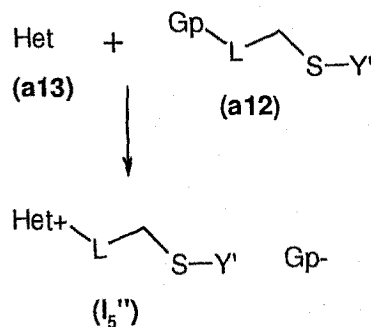
[0365]



[0366] 这些合成方法已在上文中描述过。

[0367] 一种合成变体为使 1 当量包含硫醇 - 保护的基团和离去基团的化合物 (a12) 与杂环 (a13) 反应, 得到化合物 (I₅'')。

[0368]



[0369] 根据该方法, 用硫醇 - 保护的化合物 (a12) 季铵化杂环 (a13) 的步骤采用本领域

技术人员已知的方式进行。

[0370] 通常该反应在 20°C -120°C 之间并优选在 50°C -100°C 之间的温度下,在合适的溶剂存在下发生,可提及的溶剂有水、醇(特别是包含至多 4 个碳原子的脂族醇)、二甲基甲酰胺或 N- 甲基吡咯烷酮。

[0371] 产物可通过本领域技术人员已知的技术(沉淀、蒸发、层析,等等)分离。

[0372] 某些 (a13) 类型的试剂为市售可得的试剂。作为指南,可提及 4- 甲基喹啉、2- 甲基喹啉、4- 甲基吡啶、2- 甲基吡啶、2- 甲基喹啉、3- 甲基异喹啉、2,3,3- 四甲基 -3H- 吡啶、2- 甲基苯并噻唑、2,4- 二甲基噻唑、2,5- 二甲基苯并噻唑、1,2- 二甲基苯并咪唑、5,6- 二氯 -1- 乙基 -2- 甲基苯并咪唑、5- 氯 -2- 甲基苯并噻唑、2- 甲基苯并噻唑盐、绕丹宁、5- 甲氧基 -2- 甲基苯并噻唑。

[0373] 本发明的另一主题为包含至少一种前面所定义的式 (I₁)、(I₂)、(I₃)、(I₄) 或 (I₅) 的硫醇或硫醇 - 保护的二硫化物化合物的化妆品组合物,所述化合物不同于前面所定义的化合物 (i) 至 (xxviii)。

[0374] 可用于本发明的化妆品组合物通常包含的式 (I₁)、(I₂)、(I₃)、(I₄) 或 (I₅) 的硫醇或硫醇 - 保护的二硫化物前体的量在所述组合物总重量的 0.001% -50% 之间,并优选在所述组合物总重量的 0.01% -5% 之间。

[0375] 适于染色的化妆品用介质(也称为染料载体)为通常包含水或水与至少一种有机溶剂的混合物的化妆品介质。可提及的有机溶剂的实例包括 C₁-C₄ 低级链烷醇,例如乙醇和异丙醇;多元醇和多元醇醚,例如 2- 丁氧基乙醇、丙二醇、丙二醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚和单甲基醚;以及芳族醇,例如苄醇或苯氧基乙醇,及其混合物。

[0376] 当存在溶剂时,优选溶剂存在的比例优选在所述染料组合物总重量的约 1% -99% 之间,还更优选在所述染料组合物总重量的约 5% -95% 之间。

[0377] 所述染料组合物还可包含常规用于毛发染料组合物的各种辅助剂,例如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或其混合物、阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子聚合物或其混合物、无机或有机增稠剂,特别是阴离子、阳离子、非离子和两性聚合物缔合增稠剂、抗氧化剂、渗透剂、多价螯合剂、香料、缓冲剂、分散剂、调理剂,例如挥发性或非挥发性、改性或未改性的聚硅氧烷如氨基聚硅氧烷、成膜剂、神经酰胺、防腐剂、遮光剂和导电聚合物。

[0378] 上述辅助剂各自存在的量通常在所述组合物总重量的 0.01% -20% 之间。

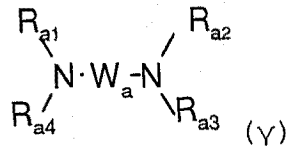
[0379] 不言而喻,本领域技术人员将慎重选择这种或这些任选的附加化合物,使得本发明的染料组合物固有的有利性能不会或基本上不会受到添加这些化合物的影响。

[0380] 所述染料组合物的 pH 通常在约 3-14 之间,并优选在约 5-11 之间。通过通常用于将角蛋白纤维染色的酸化或碱化试剂,或者使用标准缓冲体系,可将 pH 值调节至期望的值。

[0381] 可提及的酸化试剂例如有无机或有机酸,例如盐酸、正磷酸或硫酸;羧酸,例如乙酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸;和磺酸。

[0382] 可提及的碱化试剂例如有氨水、碱金属碳酸盐、链烷醇胺如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺、及其衍生物、氢氧化钠、氢氧化钾和下式 (γ) 的化合物:

[0383]



[0384] 其中 W_a 为被羟基或 C_1-C_4 烷基任选取代的亚丙基残基； R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 和 R_{a4} 可相同或不同，代表氢原子或 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基。

[0385] 所述染料组合物可为各种形式，例如为液体、霜或凝胶形式，或为适于将角蛋白纤维特别是毛发染色的任何其他形式。

[0386] 本发明的一个主题还为多隔室装置或染色“套装”，其中第一隔室装有包含至少一种前面所定义的式 (I) 的无色二硫化物 / 硫醇前体的染料组合物，第二隔室装有前面所定义的式 (II) 的无色前体。任选所述装置还包括装有能还原角蛋白纤维的二硫桥键和 / 或能还原带有二硫基团的其中 $x = 2$ 且 $y = 0$ 的染料前体 (I) 的还原剂的隔室。

[0387] 本发明还涉及一种多隔室装置，其中第一隔室装有前面所定义的式 (I) 的无色二硫化物 / 硫醇前体；第二隔室装有前面所定义的式 (II) 的无色前体；第三隔室装有能还原角蛋白物质的二硫桥键和 / 或能还原带有二硫基团的其中 $x = 2$ 且 $y = 0$ 的染料前体 (I) 的还原剂；和第四隔室装有氧化剂。

[0388] 或者，所述染色装置包括装有包含至少一种带有硫醇 - 保护的基团的其中 $x = 1$ 且 $y = 1$ 的染料前体 (I) 的染料组合物的第一隔室；装有前面所定义的式 (II) 的无色前体的第二隔室；装有能使式 (I) 的硫醇 - 保护的基团脱保护以释放硫醇的试剂的第三隔室；和装有氧化剂的任选的第四隔室。

[0389] 上述每一种装置可配备将期望的混合物施用于毛发的装置，例如在专利 FR2 586 913 中所述的装置。

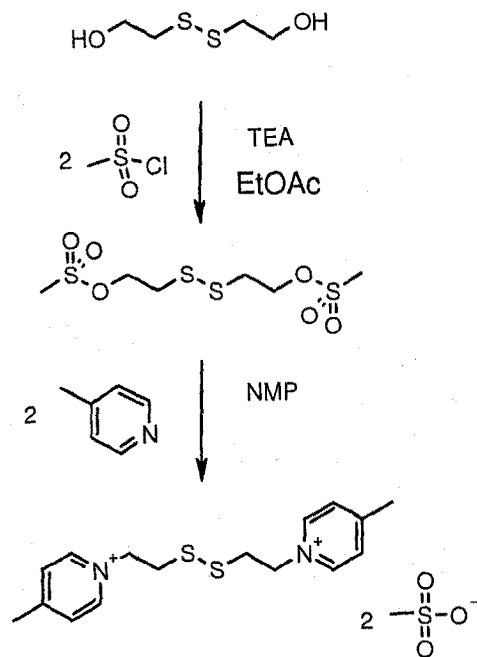
[0390] 以下实施例用于说明本发明，但并非对本发明加以限制。下文实施例中的染料通过标准分光镜和光谱法充分表征。

[0391] 以下实施例用于说明本发明，而不是要限制本发明的范围。

[0392] 合成实施例

[0393] 实施例 1 : 1,1' - (二硫烷二基二乙烷 -2,1- 二基) 双 (4- 甲基吡啶鎓) 二甲磺酸盐的合成

[0394]



[1]

[0395] 方法

[0396] 步骤 1:二甲磺酸二硫烷二基二乙烷-2,1-二基酯的合成:

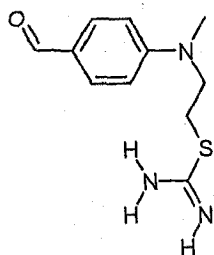
[0397] 将 10g 2,2'-二硫代二乙醇和 14.44g 三乙胺 (TEA) 在 100ml 乙酸乙酯 (EtOAc) 中稀释。于 0℃、快速搅拌下,将在 35ml EtOAc 中稀释的 16.35g 甲磺酰氯逐滴加入到反应介质中。引入 7.22g TEA,于室温下继续搅拌 4 小时 30 分钟。于 15℃下逐滴加入 8.2g 甲磺酰氯,于室温下继续搅拌 17 小时。将沉淀物滤除,用 50ml EtOAc 洗涤 3 次。有机相用以下物质萃取:100ml 冰-水、100ml 水、三次 50ml 饱和碳酸氢钠溶液 (NaHCO₃)、两次 20ml 饱和氯化钠溶液 (NaCl),随后经无水硫酸钠 (Na₂SO₄) 干燥。将 EtOAc 蒸发除去,收集 17.49g 澄清的浅黄色油状物,并于 -25℃下储存。分析表明产物符合且为纯品。

[0398] 步骤 2:1,1'-(二硫烷二基二乙烷-2,1-二基)双(4-甲基吡啶鎓)二甲磺酸盐的合成

[0399] 将 3.51g 4-甲基吡啶和 5g 二甲磺酸二硫烷二基二乙烷-2,1-二基酯在 5ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中稀释,随后于 80℃下搅拌加热 2 小时。于室温下继续搅拌 17 小时。用 50ml 乙酸乙酯补充反应介质,随后过滤,用 100ml EtOAc 洗涤 3 次,用 P₂O₅ 真空干燥。收集 7.29g 褐色粉末。分析表明产物符合且为纯品。

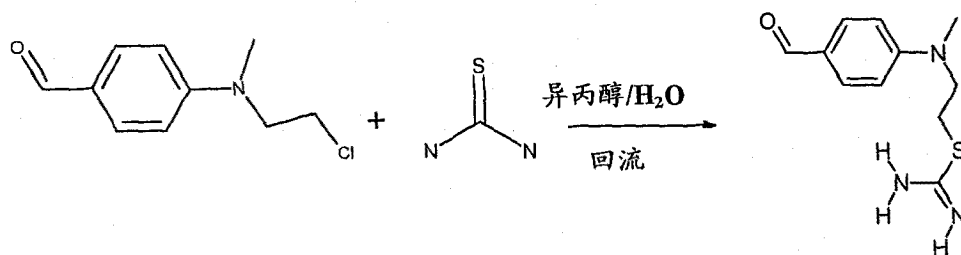
[0400] 实施例 2:亚氨基硫代氨基甲酸(imidothiocarbamate)2-[(4-甲酰基苯基)(甲基)氨基]乙酯的合成

[0401]



[0402] 反应流程

[0403]



[0404] 方法

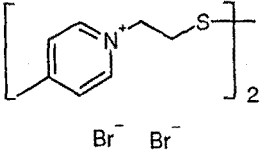
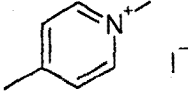
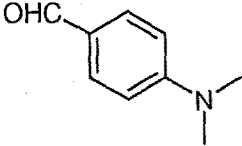
[0405] 在三颈反应烧瓶中引入 4-[(2-氯乙基)(甲基)氨基]苯甲醛 (2g 商品)、硫脲 (770mg)、2-丙醇 (12ml) 和水 (0.1ml)。将混合物回流 18 小时,随后冷却至环境温度。加入乙醇 (10ml),随后将反应混合物加入到丙酮 (100ml) 中。过滤收集沉淀物,随后真空干燥 (905mg)。分析表明产物符合。

[0406] LC-MS 分析: λ_{\max} 为 346nm, m/z 为 238。

[0407] 染色实施例

[0408] I) 将包含式 (I) 和 (II) 的染料前体的组合物 1-4 与对比例相比较:

[0409]

组合物	1	2	3	4
还原剂 Dolce vital DV2®-L' Oréal	10g			
 本发明		0.2g		
 N-甲基-4-甲基吡啶鎓碘化物 对比例			0.4g	
 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲醛				1.0g
乙醇				30g
吡咯烷				10g
软化水 适量至	100g	100g	100g	100g

[0410] 实施例 1- 本发明的染色：

[0411] 于室温（约 20℃）下，将组合物 1 施用于一绺包含 90%天然灰色 (NG) 毛发和永久-波浪灰色 (PWG) 毛发的灰色毛发。施用后的留存时间为 15 分钟。用水冲洗发绺。随后将包含本发明的无色二硫化物前体的组合物 2 施用于发绺，施用后的留存时间为 30 分钟。随后用水冲洗发绺，冲洗后的水未着色。随后将包含本发明的另一无色前体的组合物 4 施用于发绺。施用后的留存时间为 30 分钟。用水冲洗发绺，随后空气干燥。

[0412] 观察到染液和冲洗液未着色。

[0413] 实施例 2- 对比例的染色：

[0414] 于室温（约 20℃）下，将组合物 1 施用于一绺灰色毛发。施用后的留存时间为 15 分钟。用水冲洗发绺。随后将包含对比例的非二硫化物前体的组合物 3 施用于发绺，施用后的留存时间为 30 分钟。随后用水冲洗发绺，随后将包含本发明的另一无色前体的组合物 4 施用于发绺。施用后的留存时间为 30 分钟。用水冲洗发绺，随后空气干燥。

[0415] 观察到染液和冲洗液被着色。

[0416] 洗发

[0417] 对这样染色的各发绺进行耐洗性测试，该测试包括进行 5 次香波洗涤（使用标准香波），以及在这 5 次香波洗涤后评价颜色。

[0418] 发现实施例 1 的冲洗液未着色。另一方面，第 5 次香波洗涤后，对比例的冲洗液仍

有色。

[0419] 染色后,使用 Minolta CM2600d 光谱色度计 (包括镜面元件,10° 角, D65 光源), 在 CIEL*a*b* 体系中测量各络的颜色。在该体系中, L* 代表颜色的亮度 (intensity), a* 代表绿色 / 红色轴, b* 代表蓝色 / 黄色轴。

[0420] ΔE 代表“香波洗发前”发络与“香波洗发后”染色发络之间的颜色变化,由下式确定:

$$[0421] \quad \Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

[0422] 其中 L*、a* 和 b* 代表“香波洗发前”发络的测定值, L₀*、a₀* 和 b₀* 代表“香波洗发后”发络的测定值。

[0423] 得到的比色结果见下表。

[0424]

本发明	L*	a*	b*	ΔE
实施例 1:“香波洗发前”	51.7	55.5	63.3	
实施例 1:“香波洗发后”	50.0	58.0	63.9	3.1
对比例				
实施例 2:“香波洗发前”	55.0	59.9	70.5	
实施例 2:“香波洗发后”	65.1	43.5	71.3	19.3

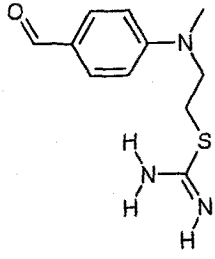
[0425] 这些结果表明,相对于对比组合物 (实施例 2),在香波洗发坚牢度方面,本发明的染色 (实施例 1) 可得到改进的染色。

[0426] II) 对比例二硫化物染料与本发明的亚氨基硫代氨基甲酸 2-[(4-甲酰基-苯基)(甲基)氨基]-乙酯 + N-甲基甲基吡啶鎓碘化物相比较

[0427] II-1) 本发明:制备以下溶液

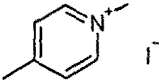
[0428] 溶液 A

[0429]

亚氨基硫代氨基甲酸 2-[(4-甲酰基-苯基)(甲基)氨基]-乙酯 	0.5g
苻醇	4g
PEG 60E	6g
羟乙基纤维素	0.7g
烷基多葡糖苷在水中(65%活性物)	4.5g
去离子水	适量至 100g

[0430] 溶液 B

[0431]

	1g
N-甲基吡啶鎓碘化物	
苜醇	4g
PEG 60E	6g
羟乙基纤维素	0.7g
烷基多葡萄糖苷在水中(65%活性物)	4.5g
去离子水	适量至 100g

[0432] 溶液 C

[0433]

乙醇	30g
吡咯烷	10g

[0434] 本发明的染色方法和结果

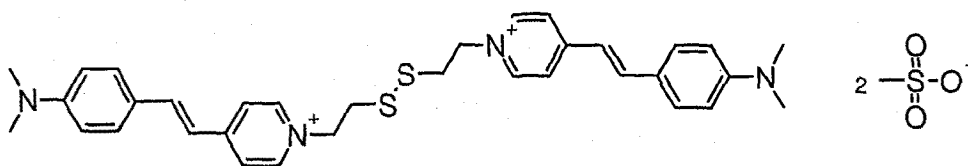
[0435] 将溶液 A(5g) 施用于 90% 灰色天然毛发 (0.5g) 保持 30 分钟。将毛发用水冲洗。经处理的毛发的颜色没有变化, 随后冲洗后的水也完全未着色。随后施用溶液 B(5g) 保持 15 分钟。再次用水冲洗毛发。经处理的毛发看起来着色, 随后冲洗后的水完全未着色。将溶液 C(10g) 施用于毛发保持 30 分钟。用水冲洗毛发, 水仍未着色。随后用香波将毛发洗 5 次, 随后干燥。摩丝 (mousse) 未着色。毛发着色为亮橙色且耐香波洗发 (在 5 次香波洗发后没有可见的无色)。

[0436] 用暗褐色毛发重复该染色, 看得到发色明显变亮, 而未发现冲洗后的水有任何明显着色。甚至在 5 次香波洗发后毛发仍明显保持较量。

[0437] II-2) 对比例

[0438] 现有技术的荧光染料如下所示:

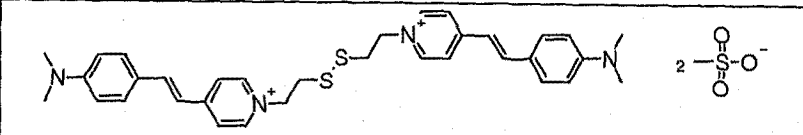
[0439]



[0440] 制备以下溶液作为对比例

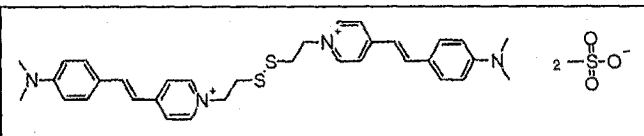
[0441] 溶液 A'

[0442]

	0.38g
苯醇	4g
PEG 60E	6g
羟乙基纤维素	0.7g
烷基多葡糖苷在水中(65%活性物)	4.5g
去离子水	适量至 100g

[0443] 溶液 B'

[0444]

	50mg
甲醇	10g
月桂基乙基硫酸盐溶液(10%水溶液, pH 为 9.5)	6g

[0445] 溶液 C' (商品)

[0446] 还原剂 (Dolce vital DV2® - 巯基乙酸铵)

[0447] 溶液 D'

[0448] 过氧化氢 (20vol)

[0449] 对比例的染色方法和结果

[0450] 方法 1

[0451] 将对比例的溶液 A' (5g) 施用于 90% 灰色天然毛发 (0.5g) 保持 30 分钟。毛发着色为亮橙色。在冲洗过程中水被着色为橙色。在随后的 5 次香波洗发过程中, 每次香波洗发时摩丝被着色为橙色的程度逐渐减轻。

[0452] 将溶液 B' (5g) 施用于 90% 灰色天然毛发 (0.5g) 保持 30 分钟。将毛发着色为亮橙色。在冲洗过程中, 水被明显着色为橙色。在随后的 5 次香波洗发过程中, 每次香波洗发时摩丝被着色为橙色的程度逐渐减轻。

[0453] 方法 2

[0454] 将溶液 C' (10g) 施用于 90% 灰色天然毛发 (0.5g) 保持 10 分钟。将毛发冲洗, 随后施用溶液 A' (5g) 保持 20 分钟。将毛发冲洗 (冲洗水被着色), 随后加入溶液 D' (5g) 保持 10 分钟。在冲洗毛发时, 冲洗水稍微被着色。在随后的香波洗发过程中, 摩丝被着色的程度逐渐减轻, 直至 4 次香波洗发后, 冲洗后的水不再有颜色。