

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780018919.1

[51] Int. Cl.

C09B 23/14 (2006.01)

C09B 49/12 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 6 月 10 日

[11] 公开号 CN 101454398A

[22] 申请日 2007.3.23

[21] 申请号 200780018919.1

[30] 优先权

[32] 2006. 3. 24 [33] FR [31] 0651035

[32] 2006. 4. 19 [33] US [31] 60/792,941

[32] 2007. 2. 5 [33] FR [31] 0753075

[32] 2007. 2. 15 [33] US [31] 60/901,322

[86] 国际申请 PCT/FR2007/050998 2007.3.23

[87] 国际公布 WO2007/110532 法 2007.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2008.11.24

[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

代理人 刘维升 林森

权利要求书 13 页 说明书 48 页

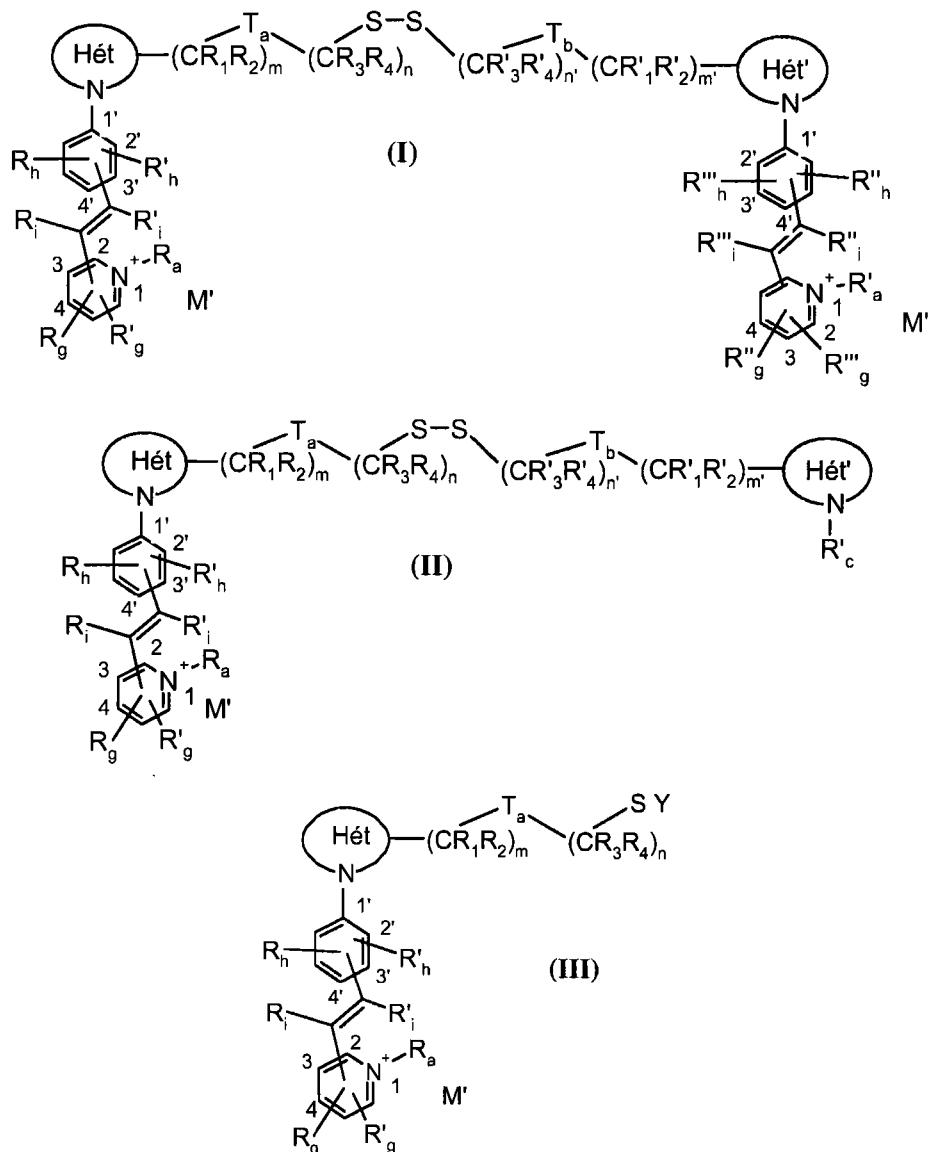
[54] 发明名称

含有包含杂环和外部阳离子电荷的硫醇/二硫化物荧光染料的染料组合物、使用该染料让角蛋白材料变亮白的方法

[57] 摘要

本发明涉及包括含有杂环并含有杂环硫醇/二硫化物荧光染料的染料组合物，和涉及使用该组合物的染色方法，该方法对角蛋白材料，尤其角蛋白纤维，尤其人角蛋白纤维如该头发，具有增亮效果。本发明类似地涉及新型杂环硫醇/二硫化物荧光染料和涉及它在增亮角蛋白材料上的用途。这一组合物有可能获得对暗色角蛋白纤维的特别耐久的和可见光增亮的效果。

1.以下通式(I),(II)或(III)的荧光染料:



有机或无机酸盐，它们的旋光异构体，几何异构体，和溶剂化物如水合物；

在通式(I)、(II)或(III)中：

➤ R_a 和 R'_a，它们相同或不同，表示芳基(C₁-C₄)烷基或任选被羟基、氨基、(C₁-C₄)烷基氨基或(C₁-C₄)二烷基氨基取代的(C₁-C₆)烷基，该烷基有可能与它们所含有的氮原子一起形成包含5-7个的环中原子数的杂环，该杂环任选包括与氮相同或不同的另一种杂原子；

➤ R'_c，它们相同或不同，表示氢原子，芳基(C₁-C₄)烷基或任选

被取代的(C₁-C₆)烷基；

➤ R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h 和 R'''_h, 它们相同或不同, 表示氢原子, 卤素原子, 氨基或(C₁-C₄)烷基氨基, (C₁-C₄)二烷基氨基, 氰基, 羧基, 羟基, 三氟甲基, 酰基氨基, C₁-C₄烷氧基, C₂-C₄ (多)羟基烷氧基, 烷基羧基, 烷氧基羧基或烷基羧基氨基, 酰基氨基, 氨基甲酰基, 烷基磺酰基氨基, 氨基磺酰基, 或任选被选自(C₁-C₄)烷氧基, 羟基, 氰基, 羧基, 氨基, (C₁-C₄)烷基氨基和(C₁-C₄)二烷基氨基中的基团取代的(C₁-C₄)烷基, 或被氨基的氮原子携带的两个烷基一起形成包含5-7个的环中原子数且任选地包含与氮原子相同或不同的另一种杂原子的杂环;

➤ 或被两个相邻碳原子所携带的两个基团R_g和R'_g; R''_g 和 R'''_g; R_h和R'_h; R''_h和R'''_h, 一起形成苯并或茚并环, 或稠合杂环烷基或稠合杂芳基; 该苯并环、茚并环、杂环烷基或杂芳基任选被卤素原子, 氨基, (C₁-C₄)烷基氨基, (C₁-C₄)二烷基氨基, 氰基, 羧基, 羟基, 三氟甲基, 酰基氨基, C₁-C₄烷氧基, C₂-C₄ (多)羟基烷氧基, 烷基羧基, 烷氧基羧基或烷基羧基氨基, 酰基氨基, 氨基甲酰基, 烷基磺酰基氨基, 氨基磺酰基, 或任选被选自(C₁-C₄)烷氧基, 羟基, 氰基, 羧基, 氨基, (C₁-C₄)烷基氨基和(C₁-C₄)二烷基氨基中的基团取代的(C₁-C₄)烷基, 或被氨基的氮原子携带的两个烷基一起形成包含5-7个的环中原子数且任选地包含与氮原子相同或不同的另一种杂原子的杂环;

➤ R_i, R'_i, R''_i 和 R'''_i, 它们相同或不同, 表示氢原子或(C₁-C₄)烷基;

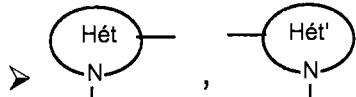
➤ R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ 和 R'₄, 它们相同或不同, 表示氢原子, (C₁-C₄)烷基, (C₁-C₄)烷氧基, 羟基, 氰基, 羧基, 氨基, (C₁-C₄)烷基氨基或(C₁-C₄)二烷基氨基, 可以被氮原子携带的烷基一起形成包含5-7个的环中原子数且任选地包含与氮原子相同或不同的另一种杂原子的杂环;

➤ T_a或T_b, 它们相同或不同, 表示:

i) 或σ共价键;

ii) 或选自-SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R°)-, -C(O)-中的一个或多个基团或它们的组合, 其中R和R°, 它们相同或不同, 表示氢原子, C₁-C₄烷基或C₁-C₄羟烷基, 或芳基(C₁-C₄)烷基;

iii) 或含有一个或两个杂原子、尤其两个氮原子和包含尤其5-7个的环中原子数的优选单环的阳离子或非阳离子型杂环烷基或杂芳基；



➤， 它们相同或不同，表示阳离子或非阳离子型并任选取代的杂环基；

➤ m , m' , n 和 n' , 它们相同或不同, 表示在0和6之间的整数, 其中 $m+n$ 和 $m'+n'$, 它们相同或不同, 表示在1和10之间的整数, 包括端值;

➤ M' 表示阴离子平衡离子;

➤ Y 表示 i) 氢原子; ii) 碱金属; iii) 碱土金属; iv) 铵基团: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ 或磷鎘基团: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, 其中 R^α , R^β , R^γ 和 R^δ , 它们相同或不同, 表示氢原子或(C_1-C_4)烷基; 或 v) 硫醇官能团的保护基团;

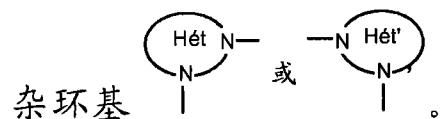
可以理解的是, 当通式(I), (II)或(III)的化合物含有其它阳离子部分时, 它与一种或多种阴离子平衡离子相结合, 使得通式(I), (II)或(III)实现电中性。

2. 根据权利要求1的通式(I),(II)或(III)的荧光染料, 其中, m 和 m' 是0。

3. 根据权利要求1或2的通式(I),(II)或(III)的荧光染料, 其中,

下式杂环 或

表示阳离子或非阳离子型并任选取代的



4. 根据权利要求1或2的通式(I),(II)或(III)的荧光染料, 其中,

下式杂环 或

表示饱和的、单环、杂环基团, 其包含总共1个氮原子并形成5-7元环。

5. 根据上述权利要求任一项的通式(III)的荧光染料, 其中, Y 代表氢原子或碱金属。

6. 根据上述权利要求 1-4 任一项的通式(III)的荧光染料，其中，Y 代表保护基团。

7. 根据前述权利要求任一项的通式(III)的荧光染料，其中，Y 表示选自以下的保护基团：

- (C₁-C₄)烷基羰基；
- (C₁-C₄)烷硫基羰基；
- (C₁-C₄)烷氨基羰基；
- (C₁-C₄)烷氨基硫羰基；
- (C₁-C₄)烷基硫硫羰基；
- (二)(C₁-C₄)(烷基)氨基羰基；
- (二)(C₁-C₄)(烷基)氨基硫羰基；
- 芳基羰基；
- 芳氨基羰基；
- 芳基(C₁-C₄)烷氨基羰基；
- (二)(C₁-C₄)(烷基)氨基羰基；
- (C₁-C₄)(烷基)芳基氨基羰基；
- 羰基；
- SO₃⁻;M⁺，其中 M⁺表示碱金属，或通式(III)的 M' 以及 M⁺不存在；
- 任选取代的芳基；
- 任选取代的杂芳基；
- 异硫脲-C(NR'^cR'^d)=N⁺R'^eR'^f, An⁻，其中 R'^c, R'^d, R'^e 和 R'^f, 它们相同或不同，表示氢原子或(C₁-C₄)烷基；
- 异硫脲-C(NR'^cR'^d)=NR'^e，其中 R'^c, R'^d 和 R'^e 如以上所定义；
- 任选取代的(二)芳基(C₁-C₄)烷基；
- 任选取代的(二)杂芳基(C₁-C₄)烷基；
- CR¹R²R³，其中 R¹, R² 和 R³，它们相同或不同，表示卤素原子或选自下列的基团：
- i) (C₁-C₄)烷基；
- ii) (C₁-C₄)烷氨基；
- iii) 任选取代的芳基；
- 任选取代的杂芳基；

- $P(Z^1)R^{,1}R^{,2}R^{,3}$, 其中 $R^{,1}$ 和 $R^{,2}$, 它们相同或不同, 表示羟基, (C_1-C_4) 烷氧基或烷基, $R^{,3}$ 表示羟基或 (C_1-C_4) 烷氧基和 Z^1 表示氧或硫原子;

- 位阻环状基团; 和

- 任选取代的烷氧基(C_1-C_4)烷基。

8. 根据上述权利要求任一项的通式(III)的荧光染料, 其中, Y 表示碱金属或选自以下的保护基团:

➤ (C_1-C_4) 烷基羰基;

➤ 芳基羰基;

➤ (C_1-C_4) 烷氧基羰基;

➤ 芳氧基羰基;

➤ 芳基(C_1-C_4)烷氧基羰基;

➤ (二) (C_1-C_4) (烷基)氨基羰基;

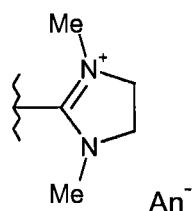
➤ (C_1-C_4) (烷基)芳基氨基羰基;

➤ 任选取代的芳基;

➤ 5-或 6-元阳离子的单环杂芳基;

➤ 8-至 11-元阳离子二环杂芳基;

➤ 以下通式的阳离子杂环:



➤ 异硫脲𬭩- $C(NH_2)=N^+H_2, An^-$;

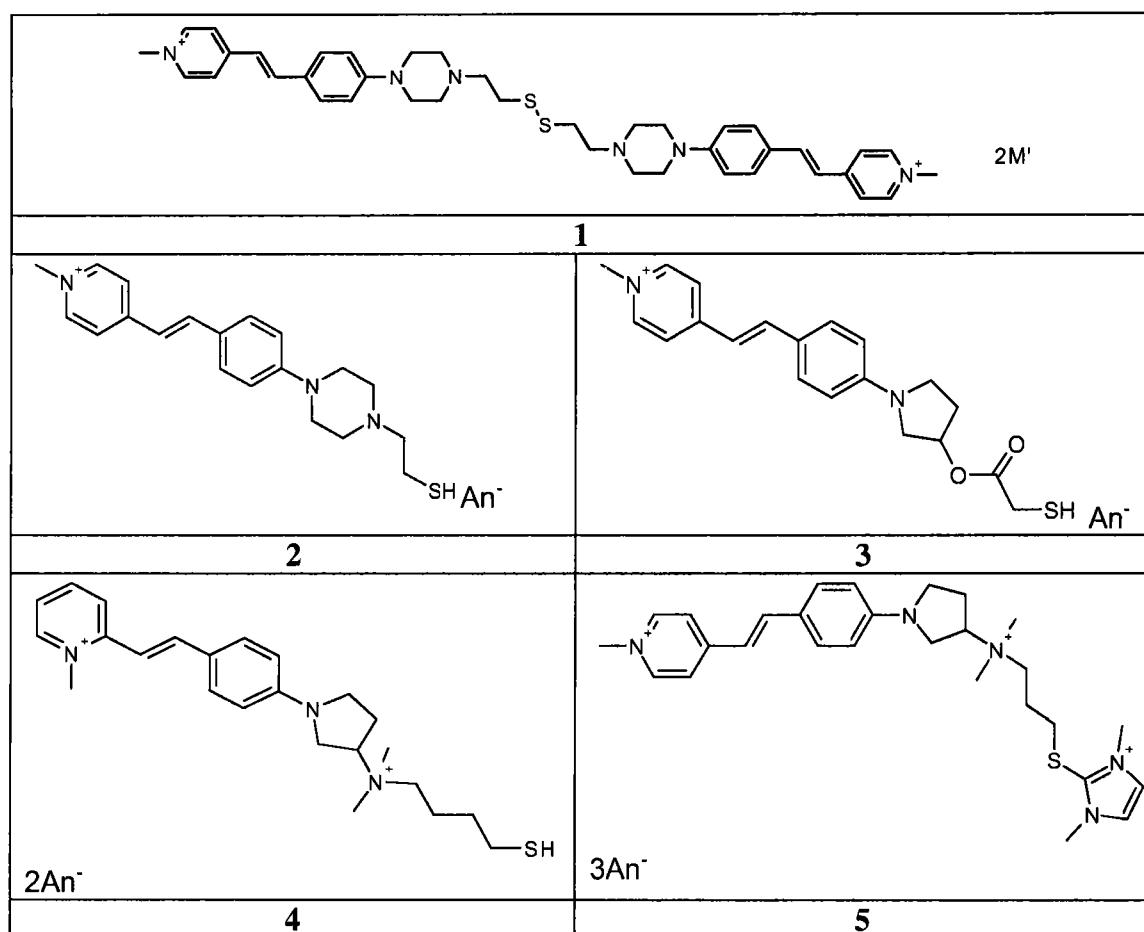
➤ 异硫脲- $C(NH_2)=NH$; 和

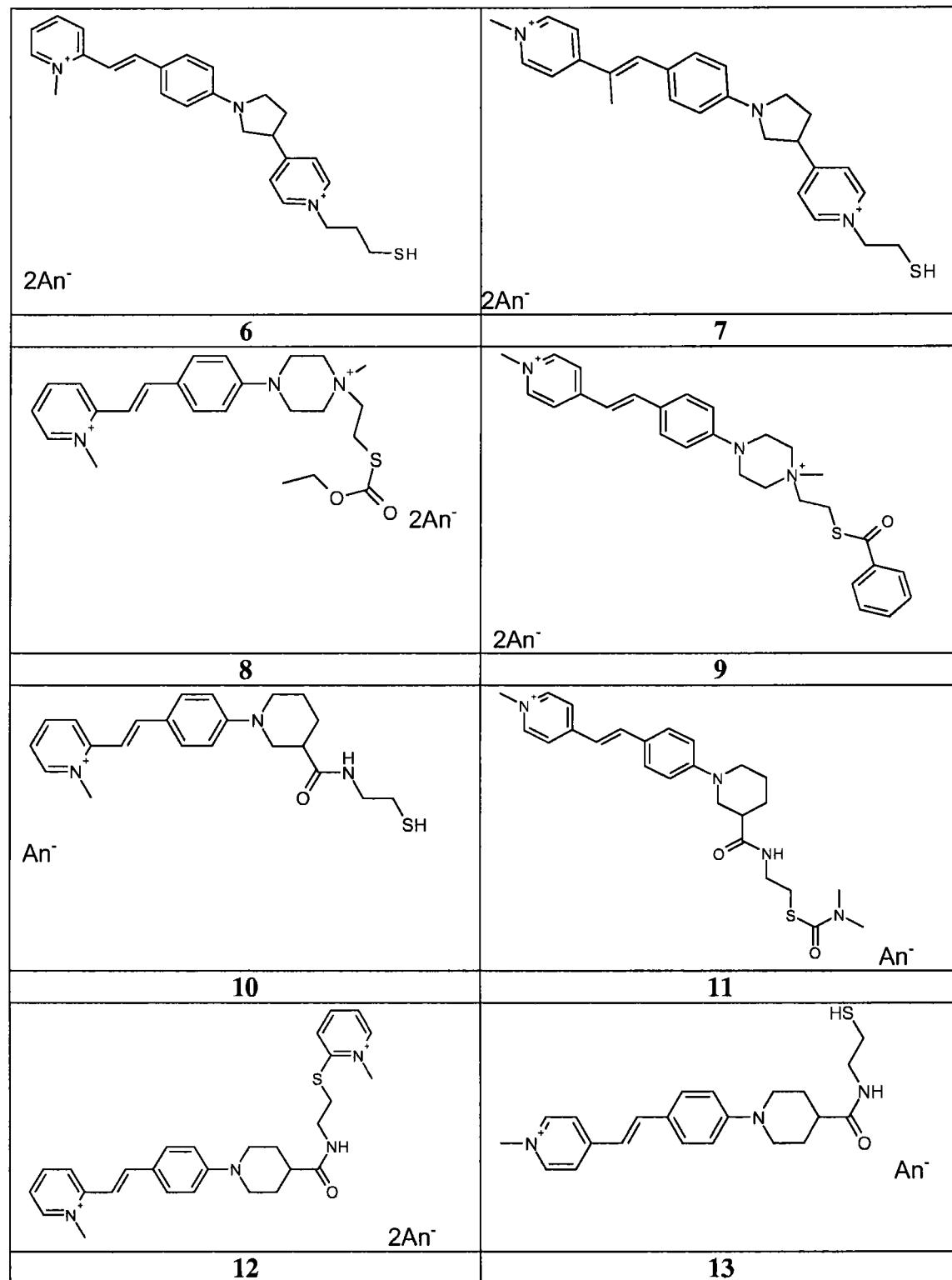
➤ SO_3^- , M^+ , 其中 M^+ 表示碱金属或通式(III)的 M' 和 M^+ 不存在。

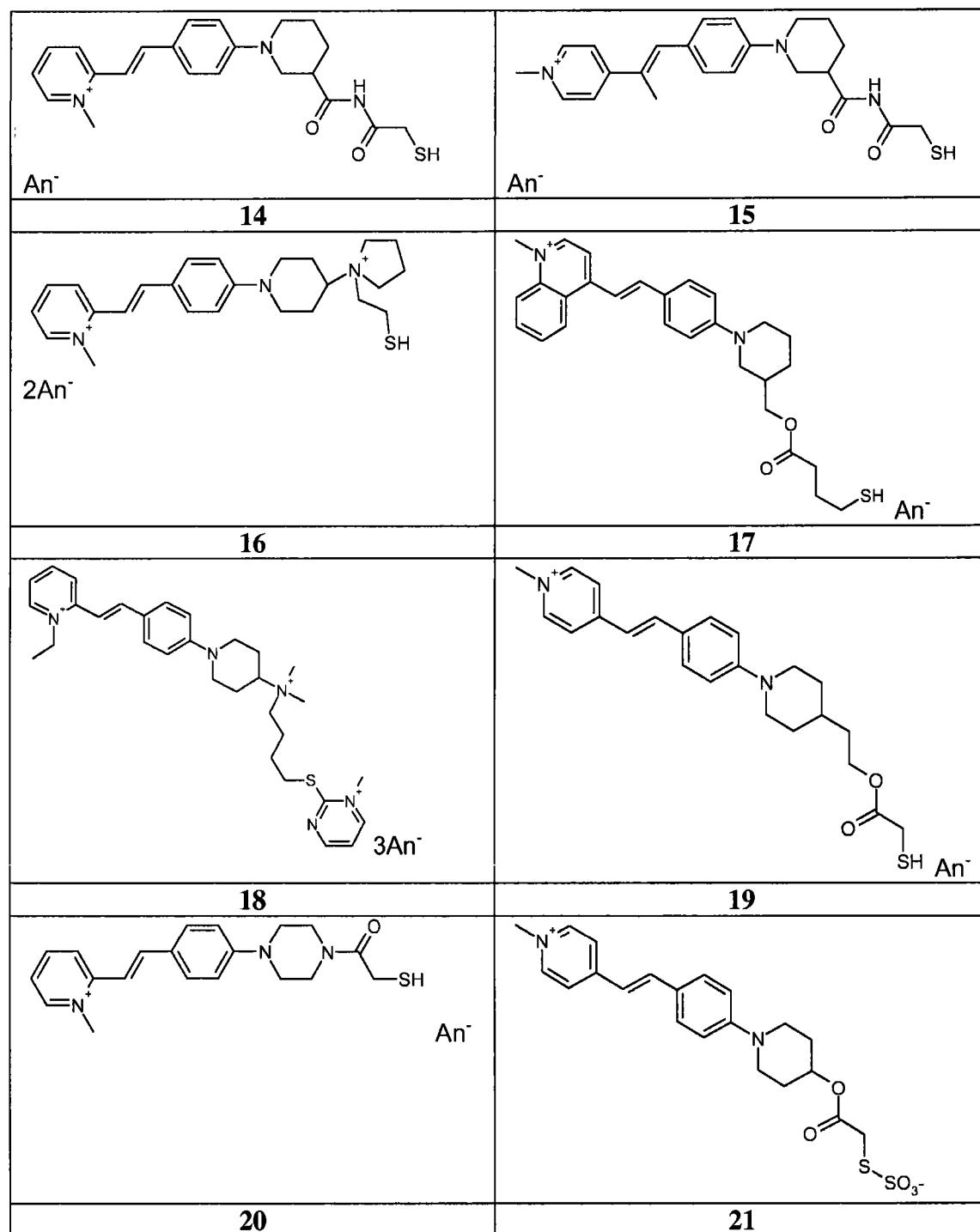
9. 根据上述权利要求任一项的通式(I), (II)或(III)的荧光染料, 其中, 其具有亚乙基, 该亚乙基将吡啶𬭩部分连接到苯基部分上, 连接位置是在邻-或对位上, 即 4-4', 2-2' 或 2-4' 位。

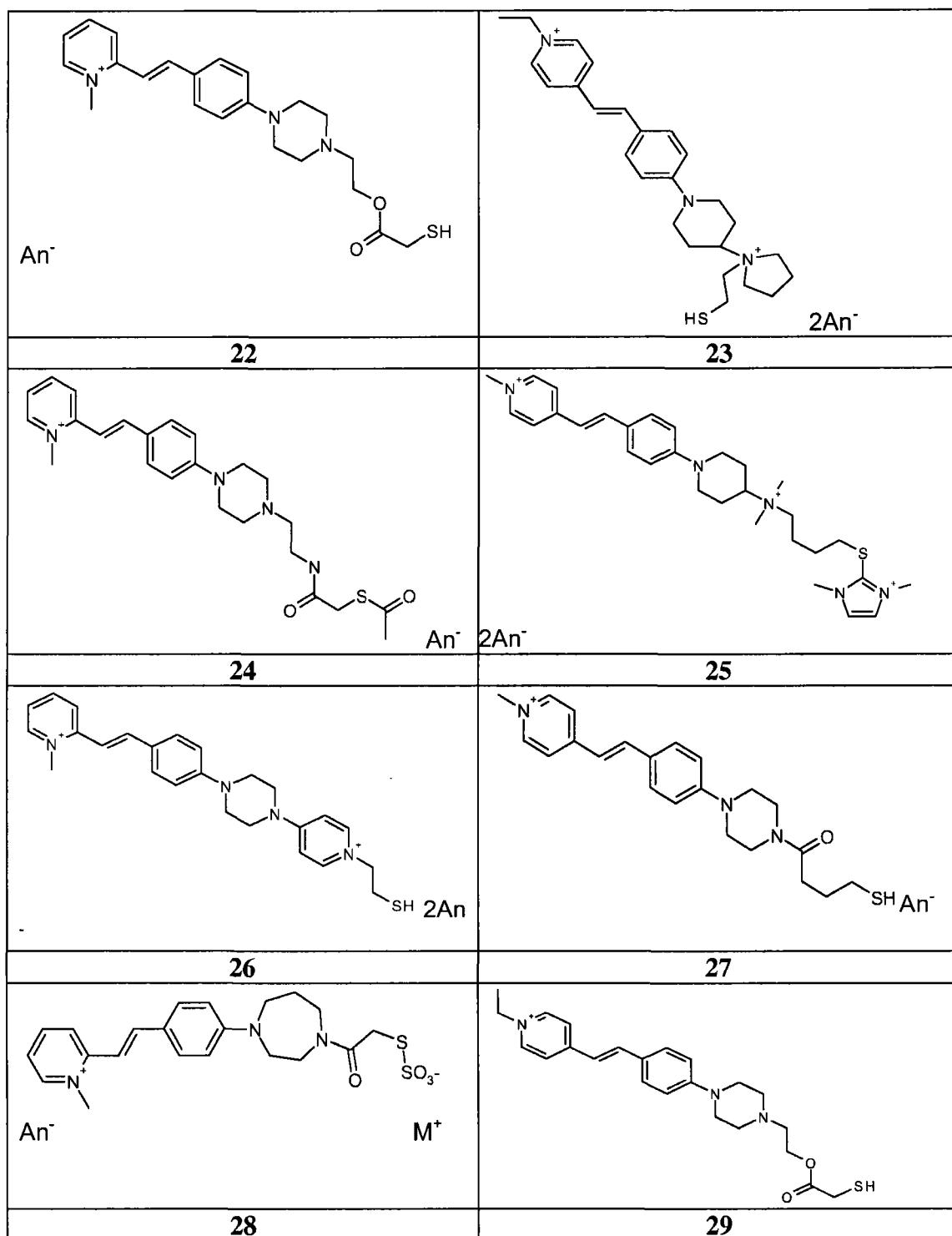
10. 根据权利要求 1-4 和 9 中一项的通式(I)的荧光染料, 它是对称的。

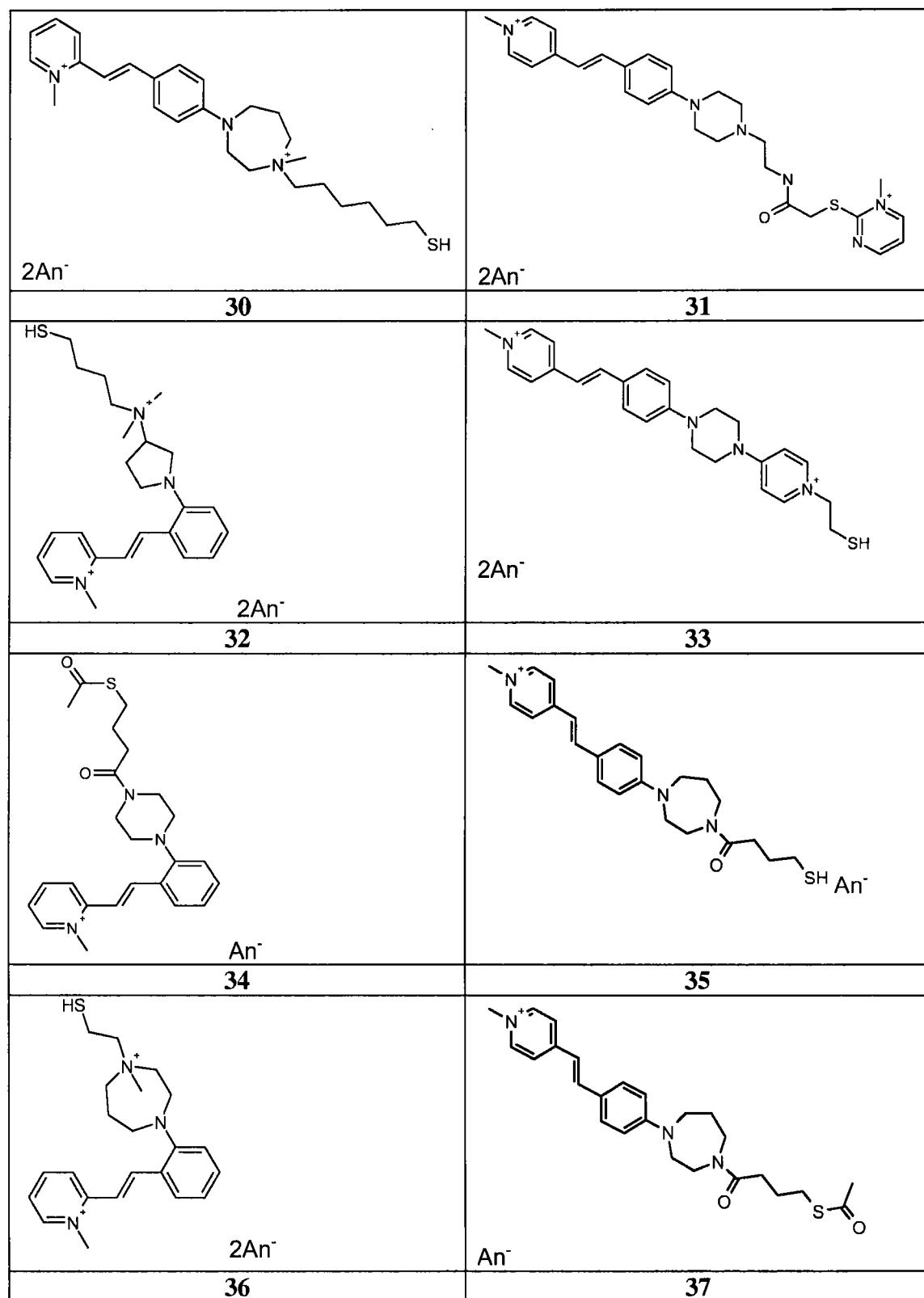
11. 根据上述权利要求中任何一项的荧光染料, 选自下列染料:

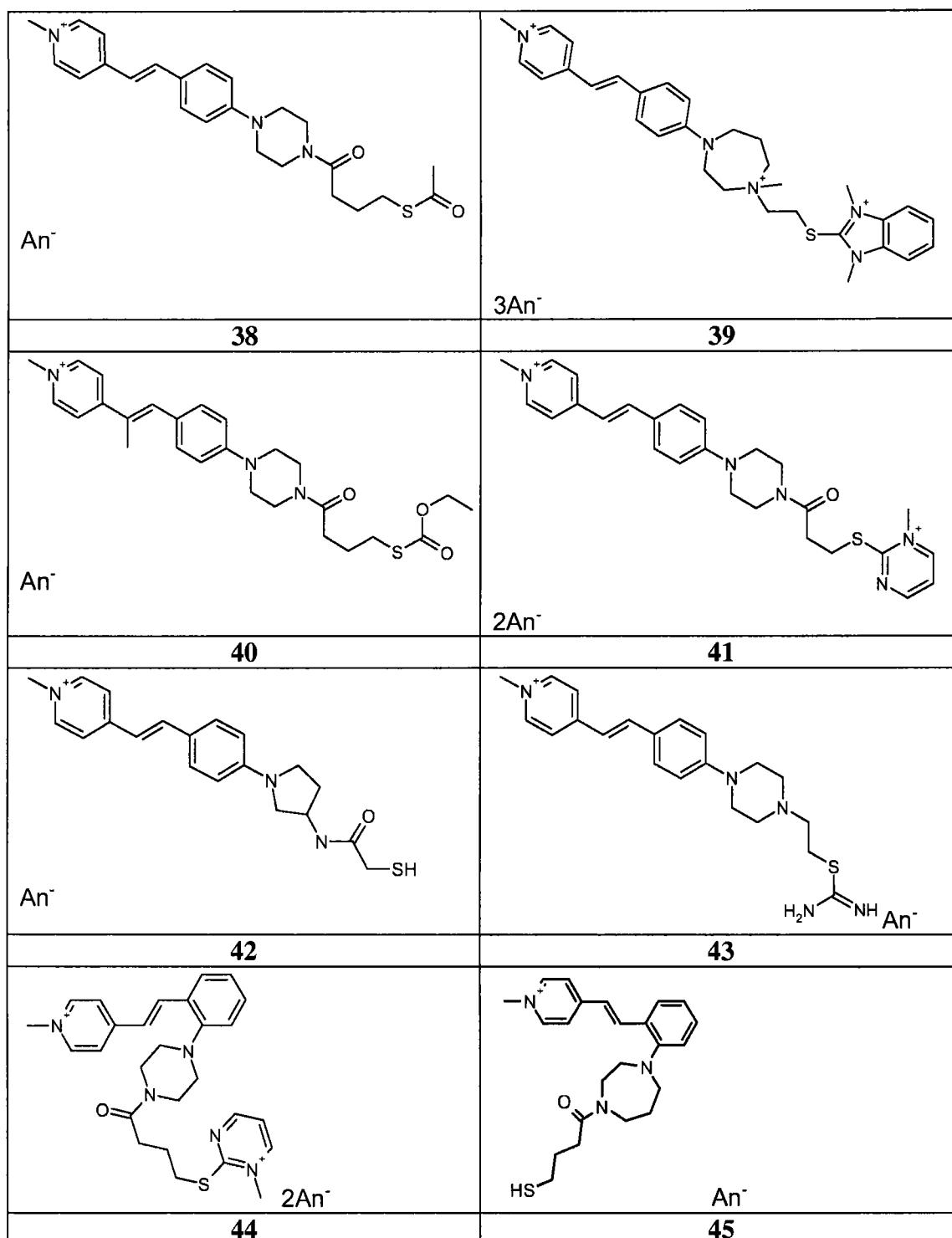


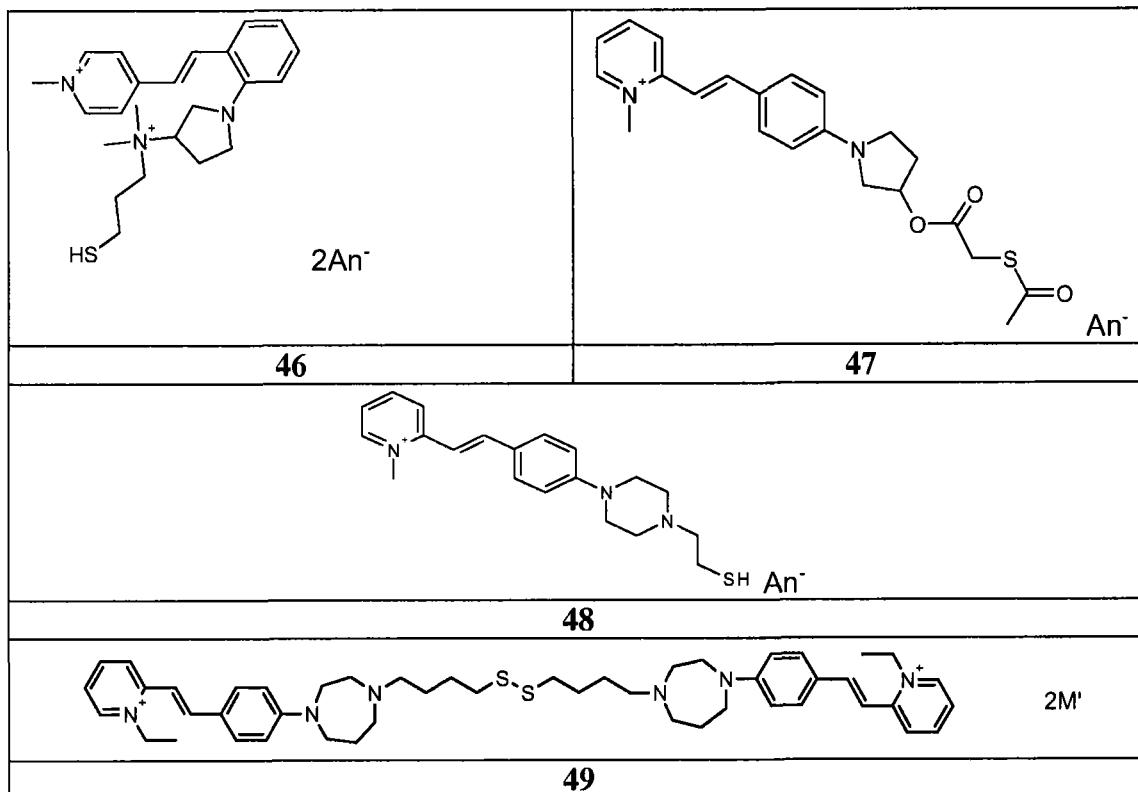












其中 An^- 和 M' ，它们相同或不同，表示阴离子平衡离子；和 M^+ 表示碱金属。

12. 染料组合物，它包括在合适化妆品用介质中的在权利要求 1-11 的任何一项中定义的通式(I), (II)或 (III) 的杂环荧光染料。

13. 染料组合物，它包括在合适的化妆品用介质中的在权利要求 1-11 的任何一项中定义的通式(I), (II)或 (III) 的至少一种杂环荧光染料和至少一种还原剂。

14. 根据前述权利要求的染料组合物，其中还原剂选自半胱氨酸，高半胱氨酸，硫羟乳酸，这些巯醇的盐，膦，亚硫酸氢盐，亚硫酸盐，巯基乙酸，和它们的酯，硼氢化物和它们的衍生物，钠盐，锂盐，钾盐，钙盐，季铵盐；儿茶酚硼烷。

15. 根据权利要求 11-14 中任何一项的方法，其中通式(I), (II)或 (III) 的杂环荧光染料是以相对于组合物总重量的 0.001%-50% 重量之间的量存在。

16. 染色角蛋白材料的方法，其中包括在合适化妆品用介质中含如权利要求 1-11 的任何一项中定义的通式(I), (II)或 (III) 的至少一种杂环荧光染料的权利要求 11-15 的任何一项中定义的染料组合物，任选在能够还原角蛋白材料的二硫化物键的还原剂存在下，被应用于

该材料。

17. 根据前述权利要求的染色方法，其中，当通式(III)的杂环荧光染料包括保护基团 Y 时，在应用之前有去保护步骤。

18. 根据权利要求 16 和 17 中一项的染色角蛋白材料的方法，特征在于该角蛋白材料是暗色角蛋白纤维，该角蛋白纤维具有色调深度小于或等于 6，优选小于或等于 4。

19. 根据权利要求 16-18 中任何一项的方法，其中还原剂是在硫醇荧光染料的应用之前或之后施用。

20. 根据权利要求 16-18 中任何一项的染色方法，其中通式(I)或(II)的荧光染料与还原剂同时施用。

21. 根据权利要求 16-20 中任何一项的方法，其中组合物包括氧化剂。

22. 根据权利要求 16-20 中任何一项的方法，它包括一个附加步骤，在于将氧化剂施用于角蛋白纤维。

23. 多腔室设备，其中第一腔室含有包括在权利要求 1-11 中定义的通式(I), (II)或 (III) 荧光染料的染料组合物，和第二腔室含有能够还原角蛋白材料的二硫化物键的还原剂。

24. 根据前述权利要求的设备，包括含有氧化剂的第三腔室。

25. 根据权利要求 1-11 中定义的杂环硫醇荧光染料用于染色人的暗色角蛋白纤维的用途。

26. 根据前述权利要求的用途，用于增亮暗色角蛋白纤维。

27. 根据前述权利要求 25 或 26 的用途，其特征在于该角蛋白纤维具有色调深度小于 6。

含有包含杂环和外部阳离子电荷的硫醇/二硫化物荧光染料的染料组合物、使用该染料让角蛋白材料变亮白的方法

本发明涉及使用包含杂环烷基的硫醇/二硫化物荧光染料的角蛋白材料的染色方法。

已知的办法是通过直接染色法来染色角蛋白纤维，尤其人角蛋白纤维。通常用于直接染色中的方法包括在角蛋白纤维上施加直接染料，后者是对纤维有亲合性的已着色或着色用的分子，让它们扩散和然后漂洗该纤维。

通常使用的直接染料例如是，硝基苯型的染料，蒽醌染料，硝基吡啶染料，或偶氮、咁咤、吖啶、吖嗪或三芳基甲烷型的染料。

从直接染料的使用导致的着色品是临时或半永久性的着色品，因为将直接染料结合于角蛋白纤维上的相互作用的性质和它们从纤维的表面和/或芯上的脱吸附将导致它们的弱着色能力和导致它们的差的耐洗涤操作或差的耐汗性能。

另外，使用普通直接染料的角蛋白纤维的着色不可能显著地使角蛋白纤维增亮。

角蛋白纤维的颜色的增亮，更具体地说深色角蛋白纤维变成更浅色调，通过任选地改进色度（nuance），构成了重要的需求。

通常地，为了获得更浅颜色，使用化学漂白方法。该方法包括用一般由过氧化氢组成的强氧化体系，可能的话与过酸盐相结合或不结合，一般在碱性介质中，处理角蛋白材料，如角蛋白纤维，尤其头发。

这一漂白体系具有损害角蛋白材料，尤其角蛋白纤维，特别人角蛋白纤维(如头发)，的缺点，且具有有害地影响它们的化妆性能的缺点。该纤维事实上有倾向变得粗糙，更难于解缠且更脆。最终，角蛋白纤维使用氧化剂所进行的增亮或漂白与用于改进纤维形状(尤其在头发拉直处理中)的处理剂不相容。

另一种增亮技术包括将荧光直接染料施涂于暗色的头发上。这一技术，尤其描述在文件 FR 2 830 189 和 WO 2004/091473 中，有可能维持在处理过程中该角蛋白纤维的质量，但是所使用的荧光染料没有显示出令人满意的耐洗发操作性能。

为了提高直接染料的牢度，已知的办法是通过以共价键键接于头发上来固定直接染料。例如，已知的办法是让包括反应活性基团的染料与在角蛋白纤维中的许多胱氨酸或半胱氨酸残基反应，参见，例如，Journal of the Society of Dyers and Colourists, Guise and Stapleton, 91, 259-264(1975); Journal of Cosmetic Chemistry, 42, 1-17(1991); CA 2024509。

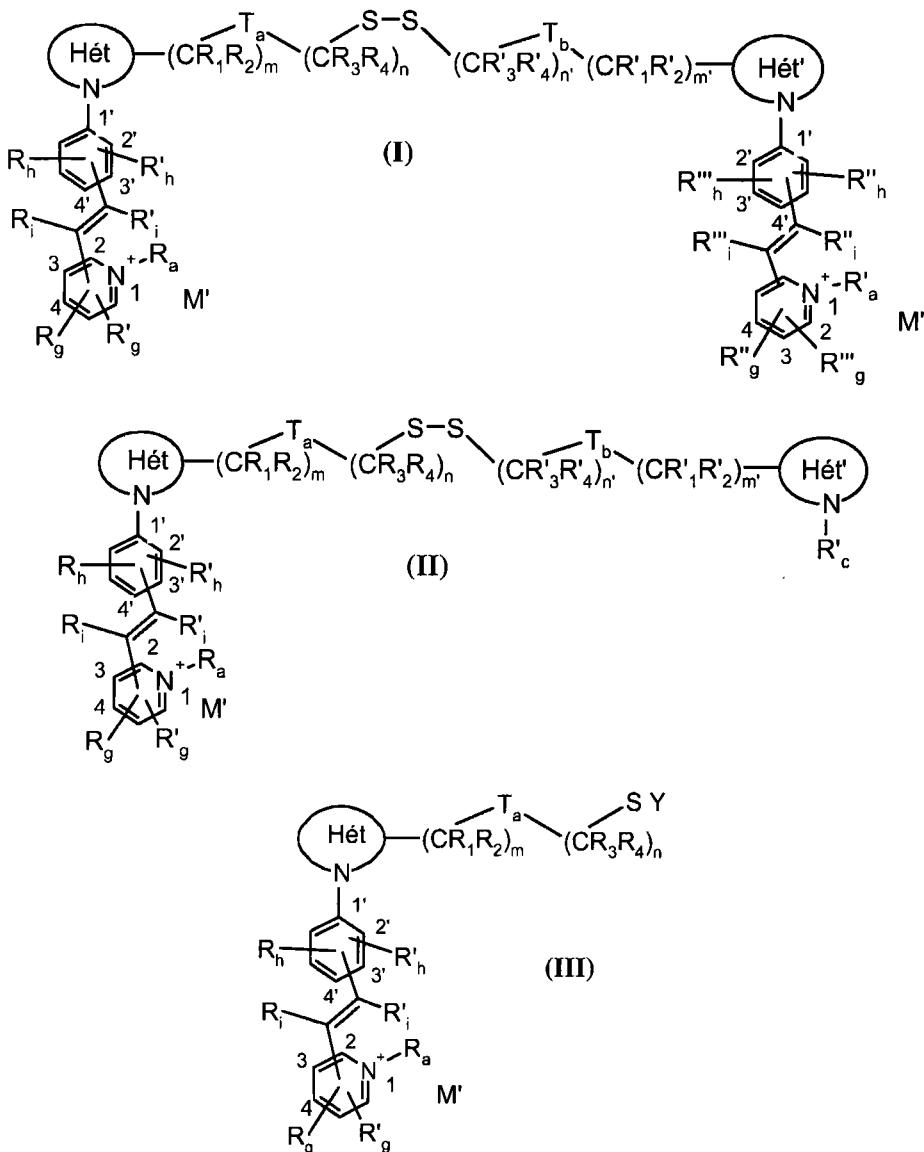
此外，已知的办法是在将它们施涂于头发上之前，保护在被接枝到头发上的分子中所含的硫醇官能团，WO99/51194。然而，本申请没有提及荧光染料用于染色或增亮头发的用途。

已知用于染色角蛋白纤维的其它二硫化物染料是氨基硫酚衍生物的二硫化物衍生物。此类染料例如已描述在专利 FR 1156407 中。这些染料能够在较温和的条件下，在稍微还原性的介质存在下或在头发的还原性预处理之后使用。然而，这些染料能够导致在应用过程中的颜色变化。

最终，文件 WO 2005/097051 描述了角蛋白纤维的直接染色用的氮杂咪唑𬭩二硫化物染料。

本发明的目的是提供用于染色角蛋白材料，尤其人角蛋白纤维(特别是头发)的新体系，它们不具有现有漂白过程的缺点。尤其，本发明的目的中的一个提供用于可获得增亮效果(尤其在天然或人工深色角蛋白纤维上)的直接染色体系，这些体系耐相继进行的洗发操作，不会损害角蛋白纤维和不会有害地影响它们的化妆性能。

这一目的是用本发明实现的，本发明的目的是用于染色角蛋白材料，尤其角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维如头发(更具体地说，暗色头发)，的方法，该方法包括在角蛋白材料上施涂染料组合物，该组合物包括在适合化妆目的的介质中的选自以下通式(I)、(II)或(III)的至少一种具有杂环的荧光染料，它们的有机或无机酸盐，旋光异构体和几何异构体，和溶剂化物如水合物：



在通式(I)、(II)或(III)中：

➤ R_a 和 R'_a，它们可相同或不同，表示芳基(C₁-C₄)烷基或任选被羟基、氨基、(C₁-C₄)烷基氨基或(C₁-C₄)二烷基氨基取代的(C₁-C₆)烷基，该烷基有可能与它们所含有的氮原子一起形成包含5-7个的环中原子数的杂环，该杂环任选包括与氮相同或不同的另一种杂原子；优选R_a和R'_a表示任选被羟基取代的(C₁-C₃)烷基如甲基或乙基或表示苄基；

➤ R'_c，它们可相同或不同，表示氢原子，芳基(C₁-C₄)烷基或任选被取代的(C₁-C₆)烷基；

➤ R_g, R'_g, R''_g, R''', R_h, R'_h, R''_h 和 R'''_h，它们可相同或不同，表示氢原子，卤素原子，氨基或(C₁-C₄)烷基氨基，(C₁-C₄)二烷基氨基，

氰基，羧基，羟基，三氟甲基，酰基氨基，C₁-C₄烷氧基，C₂-C₄(多)羟基烷氧基，烷基羧基 烷氧基羧基或烷基羧基氨基，酰基氨基，氨基甲酰基，烷基磺酰基氨基，氨基磺酰基，或(任选被选自(C₁-C₄)烷氧基，羟基，氰基，羧基，氨基，(C₁-C₄)烷基氨基和(C₁-C₄)二烷基氨基中的基团取代的)(C₁-C₄)烷基，或被氨基的氮原子携带的两个烷基一起形成包含5-7个的环中原子数且任选地包含与氮原子相同或不同的另一种杂原子的杂环；尤其，R_g和R'_g；R''_g，R'''_g，R_h，R'_h，R''_h和R'''_h代表氢原子；

►或被两个相邻碳原子所携带的两个基团R_g和R'_g；R''_g和R'''_g；R_h和R'_h；R''_h和R'''_h，一起形成苯并或茚并环，或稠合杂环烷基或稠合杂芳基；该苯并环、茚并环、杂环烷基或杂芳基任选被卤素原子，氨基，(C₁-C₄)烷基氨基，(C₁-C₄)二烷基氨基，氰基，羧基，羟基，三氟甲基，酰基氨基，C₁-C₄烷氧基，C₂-C₄(多)羟基烷氧基，烷基羧基 烷氧基羧基或烷基羧基氨基，酰基氨基，氨基甲酰基或烷基磺酰基氨基，氨基磺酰基，或(任选被选自(C₁-C₄)烷氧基，羟基，氰基，羧基，氨基，(C₁-C₄)烷基氨基和(C₁-C₄)二烷基氨基中的基团取代的)(C₁-C₄)烷基，或被氨基的氮原子携带的两个烷基一起形成包含5-7个的环中原子数且任选地包含与氮原子相同或不同的另一种杂原子的杂环；尤其，R_g和R'_g；R''_g和R'''_g，一起形成苯并基团；

►R_i，R'_i，R''_i和R'''_i，它们可相同或不同，表示氢原子或(C₁-C₄)烷基；尤其，R_i，R'_i，R''_i和R'''_i表示氢原子；

►R₁，R₂，R₃，R₄，R'₁，R'₂，R'₃和R'₄，它们可相同或不同，表示氢原子，(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷氧基，羟基，氰基，羧基，氨基，(C₁-C₄)烷基氨基或(C₁-C₄)二烷基氨基，可以被氮原子携带的烷基一起形成包含5-7个的环中原子数且任选地包含与氮原子相同或不同的另一种杂原子的杂环；尤其，R₁，R₂，R₃，R₄，R'₁，R'₂，R'₃和R'₄表示氢原子或氨基；特别地，R₁，R₂，R₃，R₄代表氢原子；

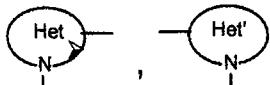
►T_a或T_b，它们可相同或不同，表示：

i) 或σ共价键；

ii) 或选自-SO₂-，-O-，-S-，-N(R)-，-N^{+(R)(R°)}-，-C(O)-中的一个或多个基团或它们的组合，选自，其中R和R°，它们可相同或不同，表示氢原子，C₁-C₄烷基或C₁-C₄羟烷基，或芳基(C₁-C₄)烷基；尤其T_a

和 T_b 表示 σ 共价键或选自下述的基团: $-N(R)-$, $-C(O)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, $-C(O)-N(R)-C(O)-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$ 和 $-N^+(R)(R^\circ)-$, 其中 R 和 R° , 它们可相同或不同, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基; 特别地, T_a 和 T_b 表示 σ 共价键;

iii) 或含有一个或两个杂原子、尤其两个氮原子和包含尤其 5-7 个的环中原子数的优选单环的阳离子或非阳离子型杂环烷基或杂芳基, 如咪唑𬭩、哌嗪基、哌嗪𬭩、高哌嗪基或高哌嗪𬭩, 任选地用 (C_1-C_4) 烷基(如甲基)取代;



Het , Het' , 它们可相同或不同, 表示阳离子或非阳离子型并任选取代的杂环基; 特别地, 该杂环是单环和饱和的, 包含共 1-2 个氮原子和 5-8 元环;

➤ m , m' , n 和 n' , 它们可相同或不同, 表示在 0 和 6 之间的整数, 包括端值, 其中 $m+n$ 和 $m'+n'$, 它们可相同或不同, 表示在 1 和 10 之间的整数, 包括端值; 尤其, 总和 $m+n = m'+n'$ 是在 2 和 4 之间的整数, 包括端值; 优选, 当 T_a 和 T_b 表示 σ 共价键时, $m+n = m'+n'$ 是等于 2 的整数;

➤ M' 表示阴离子平衡离子 (contre-ion anionique);

➤ Y 表示 i) 氢原子; ii) 碱金属; iii) 碱土金属; iv) 铵基团: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ 或磷𬭩基团: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, 其中 R^α , R^β , R^γ 和 R^δ , 它们可相同或不同, 表示氢原子或(C_1-C_4)烷基; 或 v) 硫醇官能团的保护基团;

可以理解的是, 当通式(I), (II)或(III)的化合物含有其它阳离子部分时, 它与一种或多种阴离子平衡离子相结合, 使得通式(I), (II)或(III)实现电中性。

本发明的另一个主题是染料组合物, 它包括, 在合适的化妆品用介质中, 至少一种包含杂环的通式(I), (II)或(III)的染料中的荧光染料, 和任选的还原剂。

本发明的主题也是以上定义的通式(I), (II)或(III)的新型荧光染料。

根据本发明的染色方法有可能使暗色角蛋白材料, 尤其暗色人角

蛋白纤维，尤其暗色头发，以可见方式着色。

此外，本发明的方法有可能获得角蛋白材料(特别是人角蛋白纤维，尤其该头发)的着色，但不会损伤该材料，该材料能够耐受洗发操作，常见的侵蚀(太阳光，汗)，和头发处理剂。本发明的方法还有可能获得角蛋白材料如角蛋白纤维，尤其暗色角蛋白纤维，和更具体地说暗色头发，的增亮。

对于本发明的目的，该术语“暗色角蛋白材料”用来指它显示出小于或等于 45 和优选小于或等于 40 的在 C.I.E. L*a*b* 系统中测量的 L* 的光亮度，另外假定，L* = 0 等于黑色和 L* = 100 等于白色。

对于本发明的目的，该表达短语“天然或人工暗色头发”用来指色调深度(hauteur de ton) 小于或等于 6(暗的金黄色) 和优选小于或等于 4(栗棕色 (châtain)) 的头发。

头发的增亮是通过在通式(I)或(II)的化合物的应用之前或之后在“色调深度”上的变化来评价的。

“色调(tone)”的概念是以天然色度的分级为基础的，一种色调将一种色度与紧在其后或紧在其前的色调分隔开。天然色度的这一定义和分级是发型专业人员公知的并且在书籍“Science des traitements capillaires” [Hair treatment sciences(头发处理科学)]，Charles Zviak 1988，由 Masson 出版，第 215 和 278 页中公开。

色调深度在 1 (黑) -10(非常亮丽的金黄色) 范围，一个单位对应于一个色调；该数字越高，色度越亮。

人工着色的头发是颜色已经通过染色处理，例如用直接染料或氧化染料染色，进行改性的头发。

优选，该组合物应该，在施用于头发例如栗棕色头发上后，导致以下结果。

- 兴趣集中于头发的反射率性能指标，当它用 400-700 纳米的波长范围内的可见光辐射时。

- 然后对比用本发明的组合物处理的头发和未处理头发两者的反射率与波长的曲线。

- 对于处理头发的曲线应该在 450-700 纳米的波长范围内显示出反射率，它高于对于未处理头发的曲线。

- 这意味着，在 450-700 纳米的波长范围内，有至少一个范围，

在该范围内对应于已处理头发的反射率曲线高于对应于未处理头发的反射率曲线。该术语“更高或高于”用来指在反射率上至少 0.05%，优选至少 0.1% 的差异。仍然，在 450-700 纳米的波长范围内，有至少一个范围，在该范围内对应于已处理头发的反射率曲线与对应于未处理头发的反射率曲线可重叠或前者低于后者。

优选，在已处理头发的反射曲线和未处理头发的反射曲线之间差异最大时的波长是在 450-650 纳米的波长范围内，和优选在 450-620 纳米的波长范围内。

对于本发明的目的，并且除非另有说明，否则：

- “芳基”或“杂芳基”或基团的芳基或杂芳基部分可以用至少一个由碳原子携带的取代基取代，该取代基选自：

· C₁-C₁₆ 烷基，优选地 C₁-C₈ 烷基，其任选地被一个或多个选自以下的基团取代：羟基、C₁-C₂ 烷氧基、(多)-羟基(C₂-C₄)烷氧基、酰氨基，被两个烷基被取代的氨基，其中所述两个烷基，是相同或不同的，是 C₁-C₄ 烷基，任选地带有至少一个羟基，或这两个烷基与跟它们连接的氮原子一起可以形成杂环，该杂环有 5-7 个，优选地 5 或 6 个链节，其是饱和或未饱和的，任选被取代，任选地含有其他的与氮相同或不同的杂原子；

- 卤素原子，如氯、氟或溴；
- 羟基基团；
- C₁-C₂ 烷氧基；
- C₁-C₂ 烷硫基；
- (多)-羟基(C₂-C₄)烷氧基；
- 氨基；
- 具有 5 或 6 个链节的杂环烷基；
- 具有 5 或 6 个链节的杂芳基，其任选地是阳离子的，优选地是咪唑𬭩，并且任选地被 C₁-C₄ 烷基取代，该烷基优选地是甲基；
- 被一个或两个相同或不同的 C₁-C₆ 烷基被取代的氨基，所述烷基任选地带有至少：

- (i)一个羟基，
- (ii)一个任选地被一个或两个任选被取代的 C₁-C₃ 烷基被取代的氨基，所述烷基与跟其连接的氮原子一起可以形成杂环，该杂环含有 5-7

一个链节，该杂环是饱和或未饱和，任选地被取代，任选地含有至少一个其它的与氮相同或不同的杂原子；

- 酰基氨基(-NR-COR')基团，其中该 R 基团是氢原子或任选携带至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基，和 R'基团是 C₁-C₂ 烷基；氨基甲酰基((R)₂N-CO-)基团，其中 R 基团，它可以相同或不相同，表示氢原子，或任选携带至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基；烷基磺酰基氨基(R'SO₂-NR-)基团，其中该 R 基团表示氢原子或任选携带至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基，和该 R'基团表示 C₁-C₄ 烷基，苯基；氨基磺酰基((R)₂N-SO₂-)基团，其中该 R 基团，它们可相同或不相同，表示氢原子或任选携带至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基；

- 呈酸或成盐化(优选地与碱金属或铵，取代或未被取代的)形式的羧基；

- 氰基团；
- 包含 1-6 个碳原子和 1-6 个卤原子的多卤代烷基基团，相同或不同的，该多卤代烷基基团是例如三氟甲基；

- 非芳族的环或杂环部分可以被至少一个由选自以下基团的碳原子所携带的取代基取代：

- 羟基，
- C₁-C₄ 烷氧基，
- (多)-羟基(C₂-C₄)烷氧基，
- C₁-C₂ 烷基硫羟基；

- 烷基羰基氨基 (RCO-NR'-)，其中 R'基是氢原子、任选地带有至少一个羟基基团的 C₁-C₄ 烷基，R 基是 C₁-C₂ 烷基、被两个相同或不同的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基，所述烷基任选地带有至少一个羟基基团，所述烷基可能与跟其连接的氮原子形成包含 5-7 链节的杂环，该杂环是饱和或不饱和的，任选地被取代，和任选地包含至少一个其他的与氮相同或不同的杂原子；

- 烷基羰基氧基 (RCO-O-)，其中 R 基是 C₁-C₄ 烷基、被两个相同或不同的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基，所述烷基任选地携带至少一个羟基，所述烷基可能与跟其连接的氮原子形成包含 5-7 链节的杂环，该杂环是饱和或不饱和的，任选地被取代，和任选地包含至少一个其他的与氮相同或不同的杂原子；

• 烷氨基羰基 (RO-CO-)，其中 R 基团是 C₁-C₄ 烷基或被两个 C₁-C₄ 烷基(这两个可相同或不同)取代的氨基，所述烷基任选地携带至少一个羟基，该烷基可能与它们所连接到的氮原子一起形成包括 5 到 7 个的环中原子数的杂环，该杂环是饱和或不饱和的，任选被取代和任选包括至少一个与氮相同或不同的其它杂原子；

• -环基、杂环基或芳基或杂芳基的非芳族部分也可以被一个或多个氧化基(oxo)或硫代氧化基(thioxo)取代；

- “芳基”基团表示含有 6 到 22 个碳原子的缩合或未缩合的，单环或多环基团，并且其中的至少一个环是芳族的；优选，该芳基是苯基，联苯基，萘基，茚基，蒽基或四氢萘基；

- “二芳基烷基”基团表示一种基团，它包括在烷基的同一碳原子上的两个芳基，这两个芳基可以是相同或不同的，如二苯甲基或 1,1-二苯基乙基；

- “杂芳基”表示包括 5-22 个的环中原子数和 1-6 个选自氮、氧、硫和硒原子中的杂原子的任选阳离子的，缩合或未缩合的，单环或多环基团，并且其中的至少一个环是芳族的；优选，杂芳基选自吖啶基，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，吲哚基，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(phénooxazolyde)，吡嗪基，吡唑基，pyrilyle，吡唑基三唑基 (pyrazoyltriazyle)，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，硫吡喃基(thiopyrylyle)，三唑基，咁吨基和它的铵盐；

- “二杂芳基烷基”表示一种基团，它包括在烷基的同一碳原子上的两个杂芳基，这两个杂芳基可相同或不同，如二呋喃基甲基，1,1-二呋喃基乙基，二吡咯基甲基或二噻吩基甲基；

- “环状基团”是含有 5-22 个碳原子，可能包括一个至多个不饱和度 (insaturations)，的缩合或未缩合的，单环或多环的，非芳族环烷基；尤其，该环状基团是环己基；

- “位阻环状”基团是包含 6-14 个的环中原子数的受到空间效应或空间限制所阻碍的取代或未被取代的，芳族或非芳族的，环状基团，

它可以被桥连；对于位阻基团，可提及双环[1.1.0]丁烷，2,4,6-三甲苯基如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，1,3,5-三甲基甲硅烷基苯基和金刚烷基；

- “杂环基”是包含5-22个的环中原子数，包括选自氮、氧、硫和硒中的1-6个杂原子的缩合或未缩合的，单环或多环的，非芳族基团；

- “烷基”是线性或支化的，C₁-C₁₆，优选C₁-C₈，烃基团；

- 分配给该烷基的表达短语“任选取代的”暗示该烷基可以被一个或多个基团取代，该基团选自：i)羟基；ii)C₁-C₄烷氧基；iii)酰基氨基；iv)任选被一个或两个C₁-C₄烷基(它们相同或不同)取代的氨基，该烷基可能与携带它们的氮原子一起形成包含5-7个的环中原子数的杂环，后者任选包括与氮相同或不同的另一个杂原子；v)或季铵基团-N⁺R'R''R'''M⁻，其中R'、R''和R'''是相同或不同的，表示氢原子或C₁-C₄烷基基团，或-N⁺R'R''R'''形成杂芳基如咪唑𬭩，其任选地被C₁-C₄烷基取代，M⁻表示相应的有机酸、无机酸或卤化物的平衡离子；

- “亚烷基”表示C₁-C₁₈二价链；尤其，C₁-C₆，特别地，C₁-C₂，当链是直链时；任选被一个或多个卤素原子或基团取代，取代基可以相同或不同，选自羟基、烷氧基、(二)(C₁-C₄)(烷基)氨基，R^a-Z^a-C(Z^b)-，其中Z^a和Z^b，可以相同或不同，代表氧或硫原子，或NR^a基团，R^a代表碱金属、氢原子或烷基，和R^a代表氢原子或烷基；

- “烷氧基”是烷基-O-基团，其中烷基是直链或支链的C₁-C₁₆烃基，优选地是C₁-C₈烃基；

- “烷硫基”是烷基-S-基团，其中烷基是直链或支链的C₁-C₁₆烃基，优选地是C₁-C₈烃基；当烷硫基任选地被取代，这表示该烷基任选地如上所定义地被取代；

- 界定数值范围的幅度的边界值包括在这一数值范围内；

- “有机或无机酸盐”更具体地说选自从下列酸衍生的盐：i)盐酸HCl；ii)氢溴酸HBr；iii)硫酸H₂SO₄；iv)烷基磺酸：Alk-S(O)₂OH，如甲基磺酸和乙基磺酸；v)芳基磺酸：Ar-S(O)₂OH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如甲氧基亚磺酸和乙氧基亚磺酸；xi)芳基氧基亚磺酸

如甲苯氧基亚磺酸和苯氧基亚磺酸； xii) 磷酸 H_3PO_4 ； xiii) 乙酸 CH_3COOH ； xiv) 三氟甲磺酸 CF_3SO_3H 和 xv) 四氟硼酸 HBF_4 ；

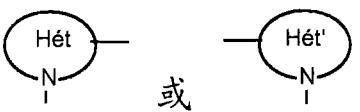
- “阴离子平衡离子”是与染料的阳离子电荷结合的阴离子或阴离子基团；更具体地说，该阴离子平衡离子选自： i) 卤素如氯或溴； ii) 硝酸根； iii) 磺酸根，其中有 C_1-C_6 烷基磺酸根： $Alk-S(O)_2O^-$ ，如甲基磺酸根或甲磺酸根 (mésylate) 和乙基磺酸根； iv) 芳基磺酸根： $Ar-S(O)_2O^-$ ，如苯磺酸根和甲苯磺酸根或甲苯磺酸根 (tosylate)； v) 柠檬酸根； vi) 琥珀酸根； vii) 酒石酸根； viii) 乳酸根； ix) 烷基硫酸根： $Alk-O-S(O)O^-$ ，如甲基硫酸根和乙基硫酸根； x) 芳基硫酸根： $Ar-O-S(O)O^-$ ，如苯硫酸根和甲苯硫酸根； xi) 烷氧基硫酸根： $Ar-O-S(O)_2O^-$ ，如甲氧基硫酸根和乙氧基硫酸根； xii) 芳氧基硫酸根： $Ar-O-S(O)_2O^-$ ； xiii) 磷酸根； xiv) 乙酸根； xv) 三氟甲磺酸根； 和 xvi) 硼酸根如四氟硼酸根。

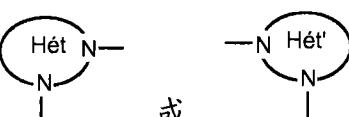
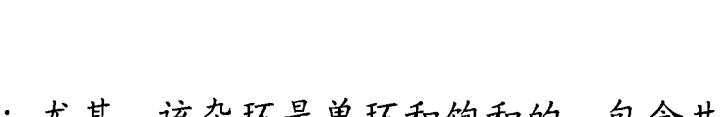
通式(I)，(II)或(III)包含杂环的荧光染料是能够在 250-800 nm 之间的波长 λ_{abs} 处的 UV 辐射或可见光谱区中吸收光的和能够在 400-800 nm 之间的发射波长 λ_{em} 处的可见光谱区中重发射光的化合物。

优选，包含本发明杂环基团的荧光化合物是能够在 400-800 nm 之间的可见光谱区 λ_{abs} 中吸收光和能够在 400-800 nm 之间的可见光谱区 λ_{em} 中重发射光的染料。更优选，通式(I)，(II)或(III)的荧光染料是能够在 420 nm-550 nm 之间的波长 λ_{abs} 处吸收光和能够在 470-600 nm 之间的波长 λ_{em} 处的可见光谱区中重发射光的染料。

本发明的特定实施方案涉及通式(I)，(II)或(III)包含杂环基团的荧光染料，其中 m 是 0。

根据本发明的另一个特定实施方案，本发明荧光染料杂环如下通

式：  或  表示阳离子或非离子性的，任选取代的杂

 或 ；尤其，该杂环是单环和饱和的，包含共 2 个氮原子并形成 5-8 元环。

特别地，该杂环选自：哌嗪基，高哌嗪基，六氢-1,4-二氮杂草（hexahydro-1,4-diazepinyl），哌嗪𬭩(piperazinium)，高哌嗪𬭩(homo piperazinium)或六氢-1,4-二氮杂草𬭩(hexahydro-1,4-diazepinyl)，其任选被C₁-C₄烷基取代。

根据本发明的另一个特定实施方案，通式(I)，(II)或(III)硫醇



荧光染料包含如下杂环： 或 ，其代表饱和的单环杂环基团，包含共1个氮原子并形成5-7元环。

特别地，该杂环基团选自吡咯烷基、哌啶基、azepanyle。

本发明通式(III)荧光化合物包含SY官能团，根据Y的性质和介质的pH，官能团SY可以以共价-S-Y或离子-S⁻Y⁺形式存在。

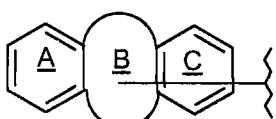
本发明的一种特别的实施方式涉及包含SY官能团的式(III)杂环基团的硫醇荧光染料，其中，Y代表氢或碱金属。有利地，Y代表氢原子。

根据本发明的另一个特定实施方案，在上述通式(III)中，Y是本领域中的那些技术人员已知的保护基团，例如在书籍“Protective Groups in Organic Synthesis”，T.W. Greene, John Wiley & Sons publisher, NY, 1981, pp. 193-217; “Protecting Groups”，P. Kocienski, Thieme, 3rd ed., 2005, chap. 5中描述的那些。

特别当Y表示硫醇官能团保护基团时，Y选自下列基团：

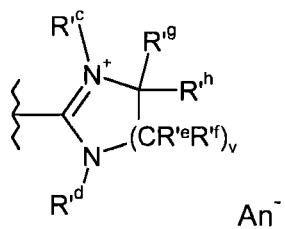
- (C₁-C₄)烷基羰基；
- (C₁-C₄)烷硫基羰基；
- (C₁-C₄)烷氧基羰基；
- (C₁-C₄)烷氧基硫羰基；
- (C₁-C₄)烷基硫硫羰基；
- (二)(C₁-C₄)(烷基)氨基羰基；
- (二)(C₁-C₄)(烷基)氨基硫羰基；
- 芳基羰基如苯基羰基；
- 芳氧基羰基；
- 芳基(C₁-C₄)烷氧基羰基；
- (二)(C₁-C₄)(烷基)氨基羰基如二甲基氨基羰基；

- (C_1-C_4)(烷基)芳基氨基羧基;
- 羧基;
- $SO_3^-; M^+$, 其中 M^+ 表示碱金属如钠或钾, 或通式(II)的 M' 以及 M^+ 不存在;
- 任选取代的芳基, 如苯基, 二苯并环庚基或 1,3,5-环庚三烯基 (cycloheptatriényle);
- 任选取代的杂芳基, 尤其包括以下的包含 1-4 个杂原子的阳离子或非阳离子的杂芳基:
 - i) 包括 5, 6 或 7 个的环中原子数的单环, 如呋喃基(furanyle)或呋喃基(furyl), 吡咯基(pyrrolyle)或吡咯基(pyrryle), 苯硫基(thiophenyl)或噻吩基(thienyl), 吡唑基, 噻唑基, 噻唑𬭩, 异噻唑基, 异噻唑𬭩, 噻唑基, 异噻唑基, 异噻唑𬭩, 1,2,4-三唑基, 1,2,4-三唑𬭩, 1,2,3-三唑基, 1,2,3-三唑𬭩, 1,2,4-噻唑基, 1,2,4-噻唑𬭩, 1,2,4-噻二唑基, 1,2,4-噻二唑𬭩, 吡喃𬭩(pyrylium), 硫吡啶基, 吡啶𬭩, 噻啶基, 噻啶𬭩, 吡嗪基, 吡嗪𬭩, 吡嗪基, 吡嗪𬭩, 三嗪基, 三嗪𬭩, 四嗪基, 四嗪𬭩, 叶庚因(azépine), 叶庚因𬭩(azépinium), 氧杂环庚三烯基(oxazépinyle), 氧杂环庚三烯基(oxazépinium), thiépinyle, thiépinium, 咪唑基或咪唑𬭩;
 - ii) 包括 8-11 个的环中原子数的双环, 如吲哚基, 吲哚𬭩, 苯并咪唑基, 苯并咪唑, 苯并𫫇唑基, 苯并𫫇唑, 二氢苯并𫫇唑啉基(dihydrobenzoxazolinyle), 苯并噻唑基, 苯并噻唑, 吡啶并咪唑基, 吡啶并咪唑, 或噻吩并环庚二烯基, 这些单环或二环基团任选被一个或多个基团如(C_1-C_4)烷基(例如甲基)或多卤代(C_1-C_4)烷基(例如三氟甲基)取代;
 - iii) 或以下三环 ABC:



其中两个环 A 和 C 任选包括杂原子, 和环 B 是 5-, 6-或 7-元的, 尤其 6-元的环且含有至少一个杂原子, 例如哌啶基或吡喃基 (pypéridyle);

- 任选阳离子的、任选取代的杂环烷基，该杂环烷基尤其表示包含选自氧、硫和氮中的 1-4 个杂原子的饱和或部分饱和的 5-, 6- 或 7- 元单环基团，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，二/四/六氢硫吡喃基，二氢吡啶基，哌嗪基，哌啶基，四甲基哌啶基，吗啉基，二/四/六氢吖庚因或二/四氢嘧啶基，这些基团任选被一个或多个基团如(C₁-C₄)烷基，氧化或硫代氧化取代；或该杂环表示下面的基团：



其中 R'^c, R'^d, R'^e, R'^f, R'^g 和 R'^h, 它们可相同或不同，表示氢原子或(C₁-C₄)烷基，或两个基团 R'^g 与 R'^h, 和/或 R'^e 与 R'^f, 一起形成氧化或硫代氧化基团，或 R'^g 与 R'^e 一起形成环烷基；和 v 表示在 1 和 3 之间的整数，包括端值；优选地，R'^c 至 R'^h 表示氢原子；和 An⁻ 表示平衡离子；

- 异硫脲鎓-C(NR'^cR'^d)=N⁺R'^eR'^fAn⁻, 其中 R'^c, R'^d, R'^e 和 R'^f, 它们可相同或不同，表示氢原子或(C₁-C₄)烷基； 优选地，R'^c 至 R'^f 表示氢原子；和 An⁻ 表示平衡离子；

- 异硫脲-C(NR'^cR'^d)=NR'^e, 其中 R'^c, R'^d 和 R'^e 如以上所定义；

- 任选取代的(二)芳基(C₁-C₄)烷基，如任选被一个或多个尤其选自(C₁-C₄)烷基，(C₁-C₄)烷氧基(例如甲氧基)，羟基，(C₁-C₄)烷基羧基或(二)(C₁-C₄)(烷基)氨基(例如二甲基氨基)中的基团取代的 9-蒽基甲基、苯基甲基或二苯基甲基；

- 任选取代的(二)杂芳基(C₁-C₄)烷基，该杂芳基尤其是阳离子或非阳离子的，和单环的，并且包括 5 或 6 个的环中原子数和 1-4 个选自氮、氧和硫中的杂原子，如基团吡咯基，呋喃基，苯硫基，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(pyrylium)，吡啶鎓或三嗪基，这些基团任选被一个或多个基团如烷基(特别地甲基)取代，该(二)杂芳基(C₁-C₄)烷基有利地是(二)杂芳基甲

基或(二)杂芳基乙基；

-CR¹R²R³, 其中 R¹, R² 和 R³, 它们可相同或不同, 表示卤素原子或选自下列的基团：

-(C₁-C₄)烷基；

-(C₁-C₄)烷氧基；

-任选取代的芳基, 如任选被一个或多个基团如(C₁-C₄)烷基, (C₁-C₄)烷氧基或羟基取代的苯基；

-任选取代的杂芳基, 如任选被(C₁-C₄)烷基取代的苯硫基, 吡喃基, 吡咯基, 吡喃基或吡啶基；

-P(Z¹)R,¹R,²R,³, 其中 R,¹ 和 R,², 它们可相同或不同, 表示羟基, (C₁-C₄)烷氧基或烷基, R,³ 表示羟基或(C₁-C₄)烷氧基和 Z¹ 表示氧或硫原子；

-位阻环状基团, 如金刚烷基 (adamantyle)；和

-任选取代的烷氧基(C₁-C₄)烷基, 如甲氧基甲基(MOM), 乙氧基乙基(EOM)和异丁氧基甲基。

根据特定的实施方案, 通式(III)的受保护的硫醇荧光染料包括基团 Y i), 它是包括 1-4 个选自氧、硫和氮中的杂原子的阳离子的芳族的 5-或 6-元单环杂芳基, 如𫫇唑𬭩, 异𫫇唑𬭩, 噻唑𬭩, 异噻唑, 1,2,4-三唑𬭩, 1,2,3-三唑, 1,2,4-𫫇唑, 1,2,4-噻二唑, 吡喃(pyrylium), 吡啶, 噻啶, 吡嗪基, 吡嗪

选， R^c 至 R^d 表示(C_1-C_4)烷基如甲基；和 An^- 表示平衡离子。

尤其，Y表示选自噁唑鎓，异噁唑鎓，噻唑鎓，异噻唑鎓，1,2,4-三唑鎓，1,2,3-三唑鎓，1,2,4-恶唑鎓，1,2,4-噻二唑鎓，吡喃鎓(pyrylium)，吡啶鎓，嘧啶鎓，吡嗪鎓，哒嗪鎓，三嗪鎓，咪唑鎓，苯并咪唑鎓，苯并噁唑鎓和苯并噻唑鎓，这些基团任选被一个或多个(C_1-C_4)烷基(尤其甲基)取代。

尤其，通式(III)的荧光染料的基团Y表示碱金属或保护基团，如：

➤(C_1-C_4)烷基羧基，如甲基羧基或乙基羧基；

➤芳基羧基如苯基羧基；

➤(C_1-C_4)烷氧基羧基；

➤芳氧基羧基；

➤芳基(C_1-C_4)烷氧基羧基；

➤(二)(C_1-C_4)(烷基)氨基羧基如二甲基氨基羧基；

➤(C_1-C_4)(烷基)芳基氨基羧基；

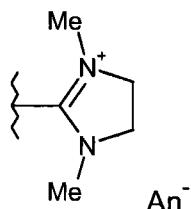
➤任选取代的芳基，如苯基；

➤5-或6-元单环杂芳基，如咪唑基或吡啶基；

➤5-或6-元阳离子单环杂芳基，如吡喃鎓，吡啶鎓，嘧啶鎓，吡嗪鎓，哒嗪鎓，三嗪鎓或咪唑鎓；这些基团任选被一个或多个相同或不同的(C_1-C_4)烷基如甲基取代；

➤8-至11-元阳离子二环杂芳基，如苯并咪唑鎓或苯并噁唑鎓；这些基团任选被一个或多个相同或不同的(C_1-C_4)烷基如甲基取代；

➤以下通式的阳离子杂环：



➤异硫脲鎓- $C(NH_2)=N^+H_2;An^-$ ；

➤异硫脲- $C(NH_2)=NH$ ；

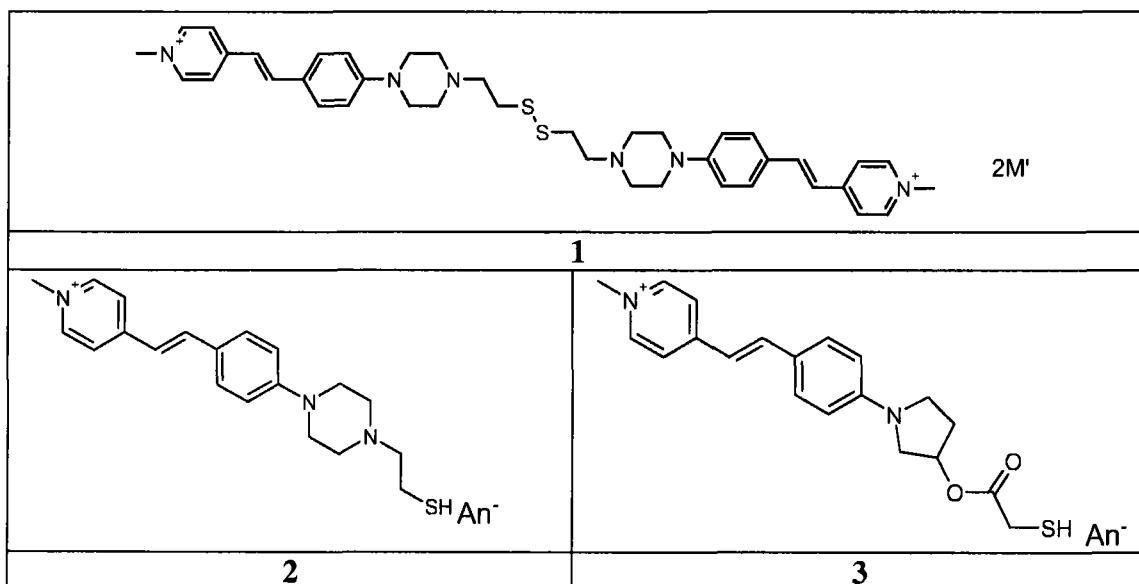
➤ $SO_3^-;M^+$ ， M^+ 表示碱金属如钠或钾，或通式(II)的 M' 和 M^+ 不存在。

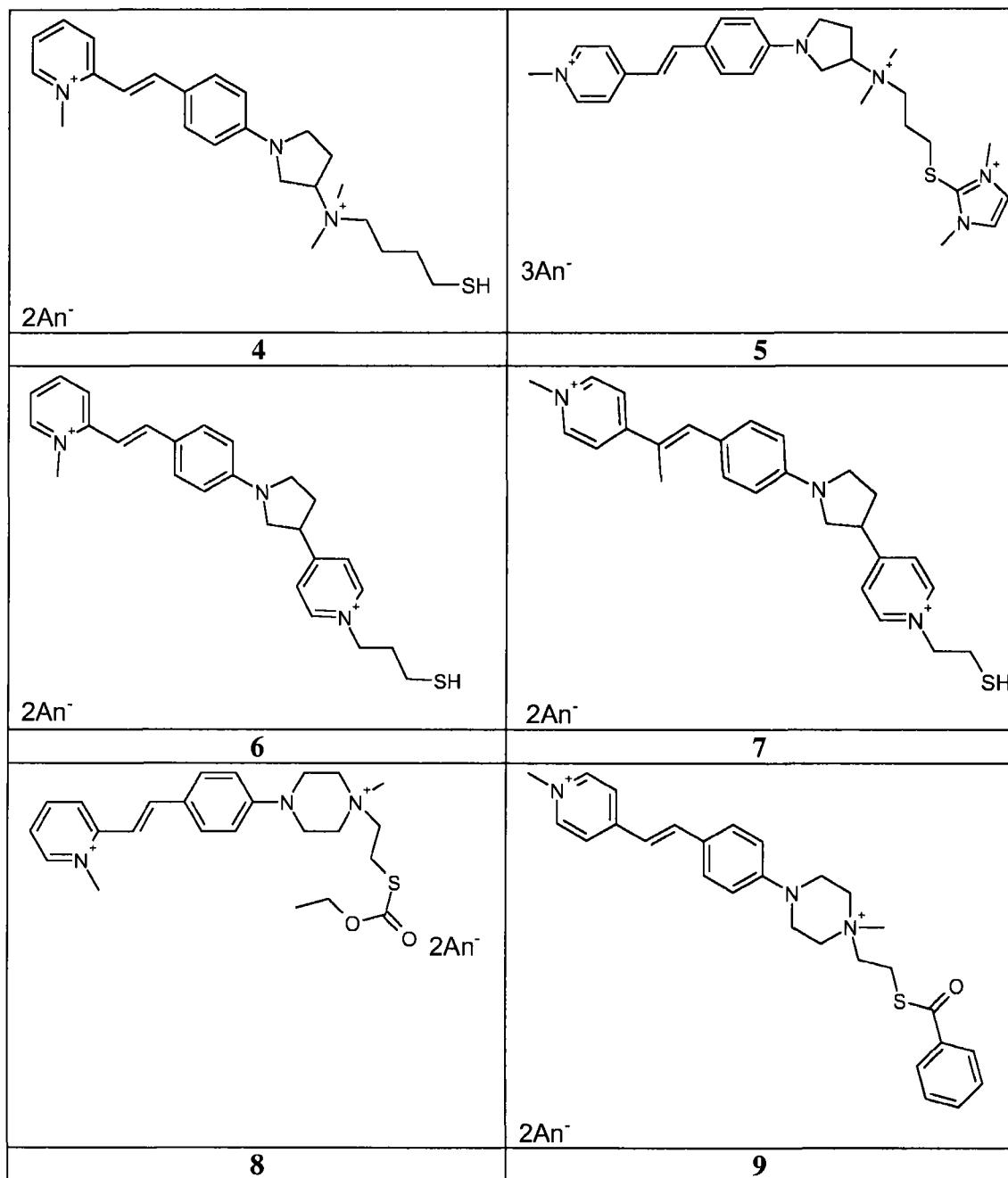
根据本发明的特定实施方案，本发明的荧光染料具有通式(I)，(II)

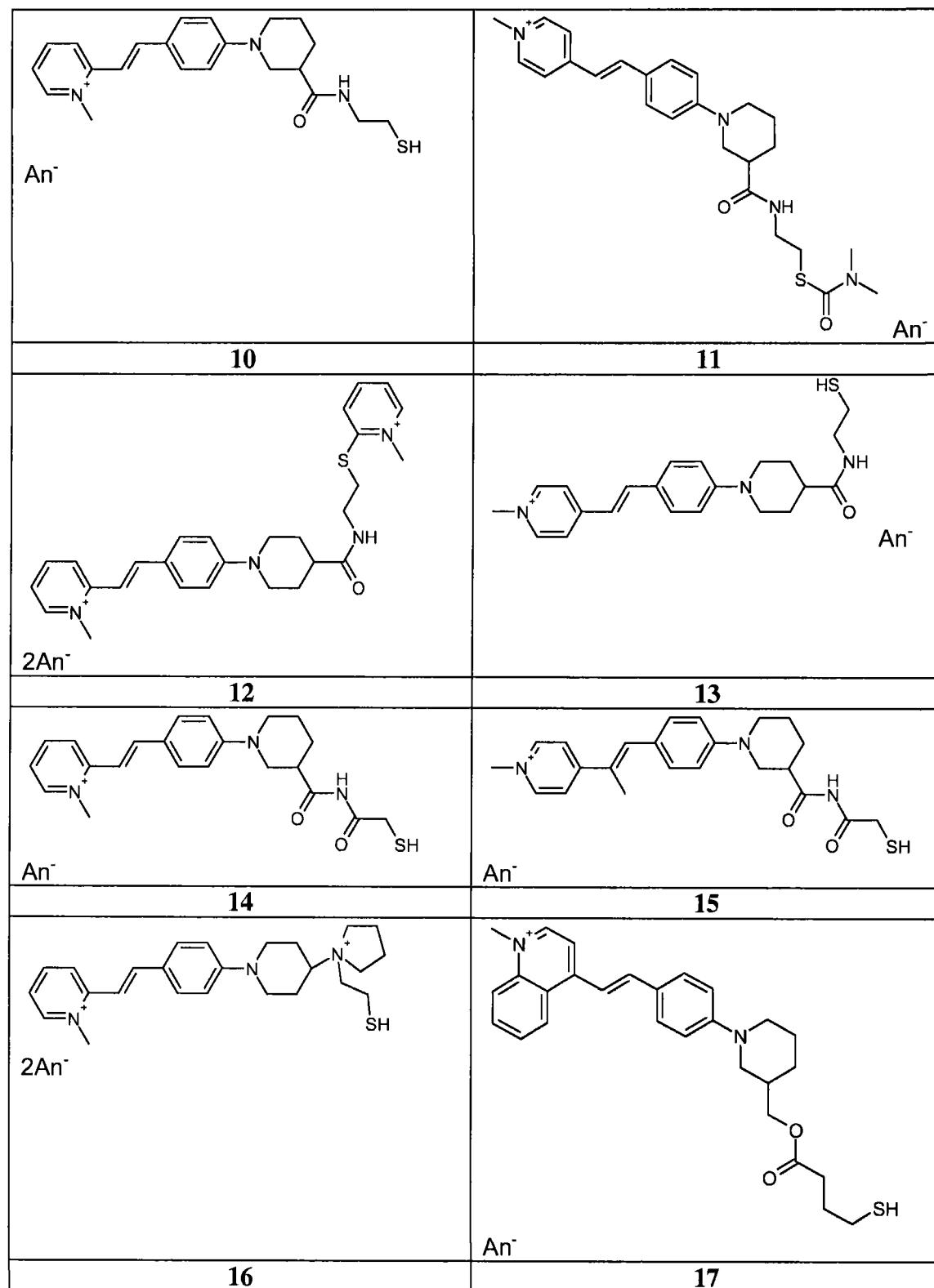
或 (III)，各具有亚乙基，该亚乙基将吡啶𬭩部分连接到苯基部分上，连接位置是在邻-或对位上，即在 4-4'，2-2'，4-2' 或 2-4' 位。

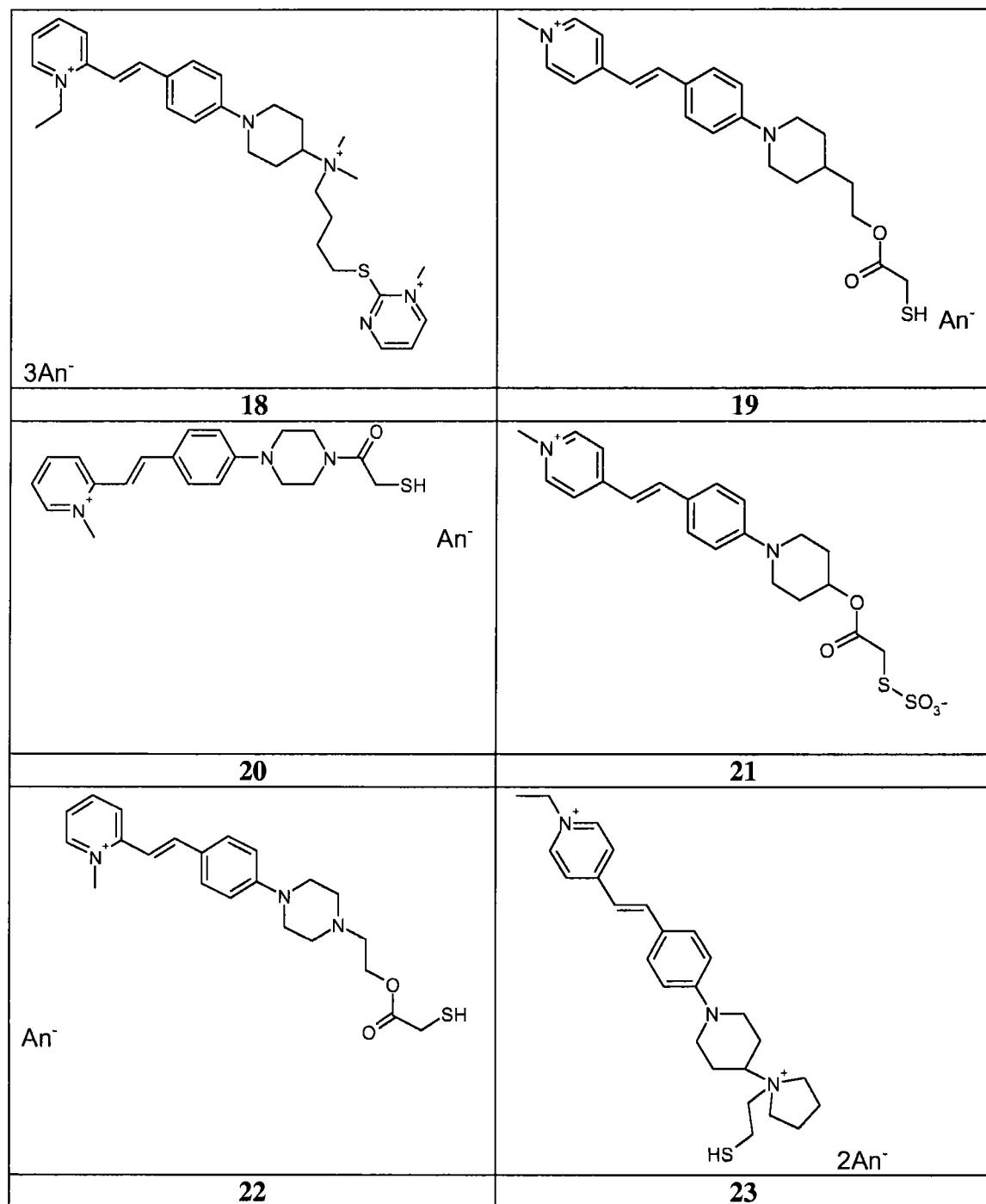
本发明的另一个特定的实施方案涉及通式(I)的对称二硫化物染料，即， $R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, R_1, R_2, R_3, R_4, T_a, m$ 和 n 分别等于 $R'_a, R''_g, R'''_g, R''_h, R'''_h, R''_i, R'''_i, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, T_b, m'$ 和 n' 。

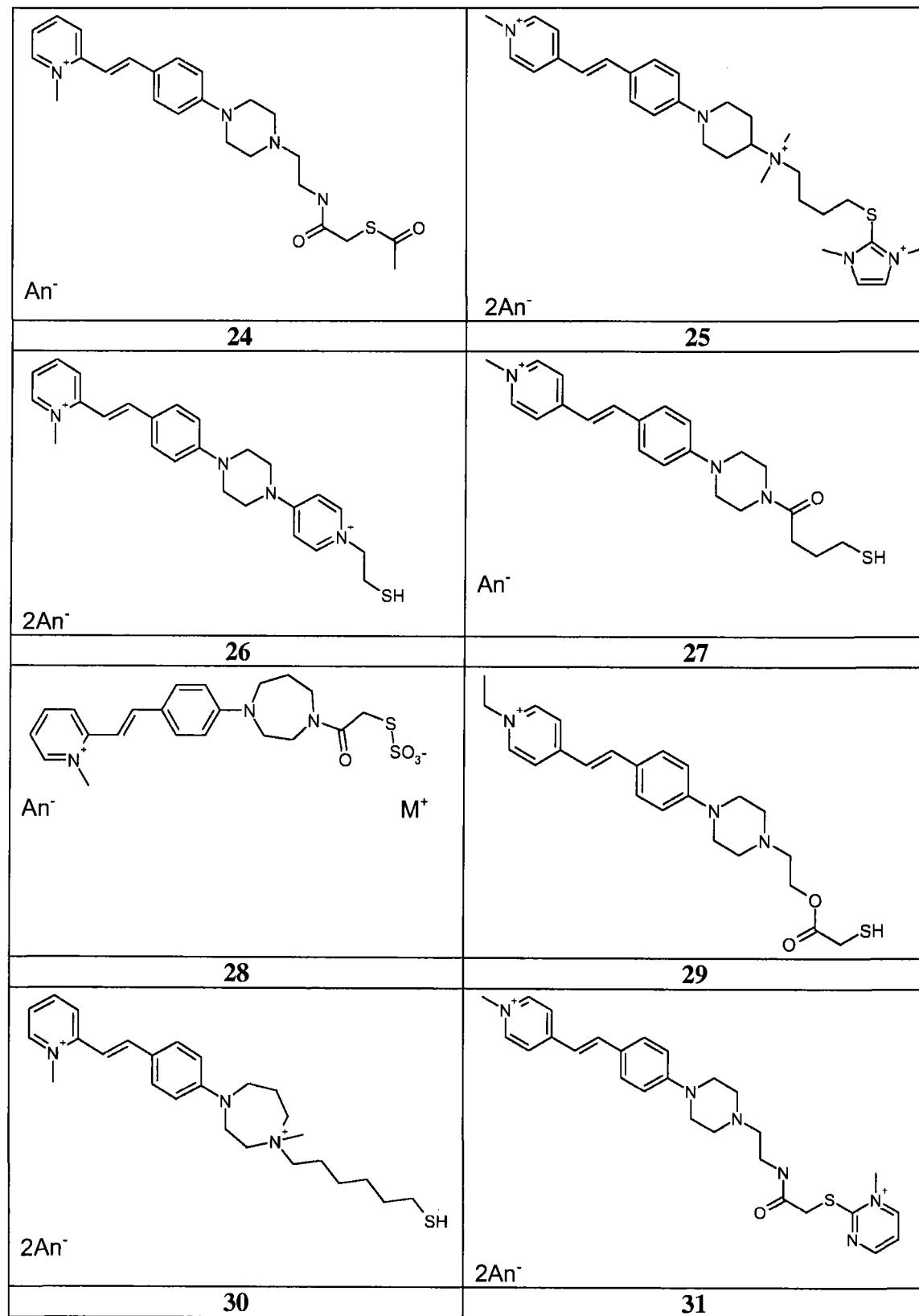
本发明的荧光染料举例来说，尤其可以提及下列化合物：

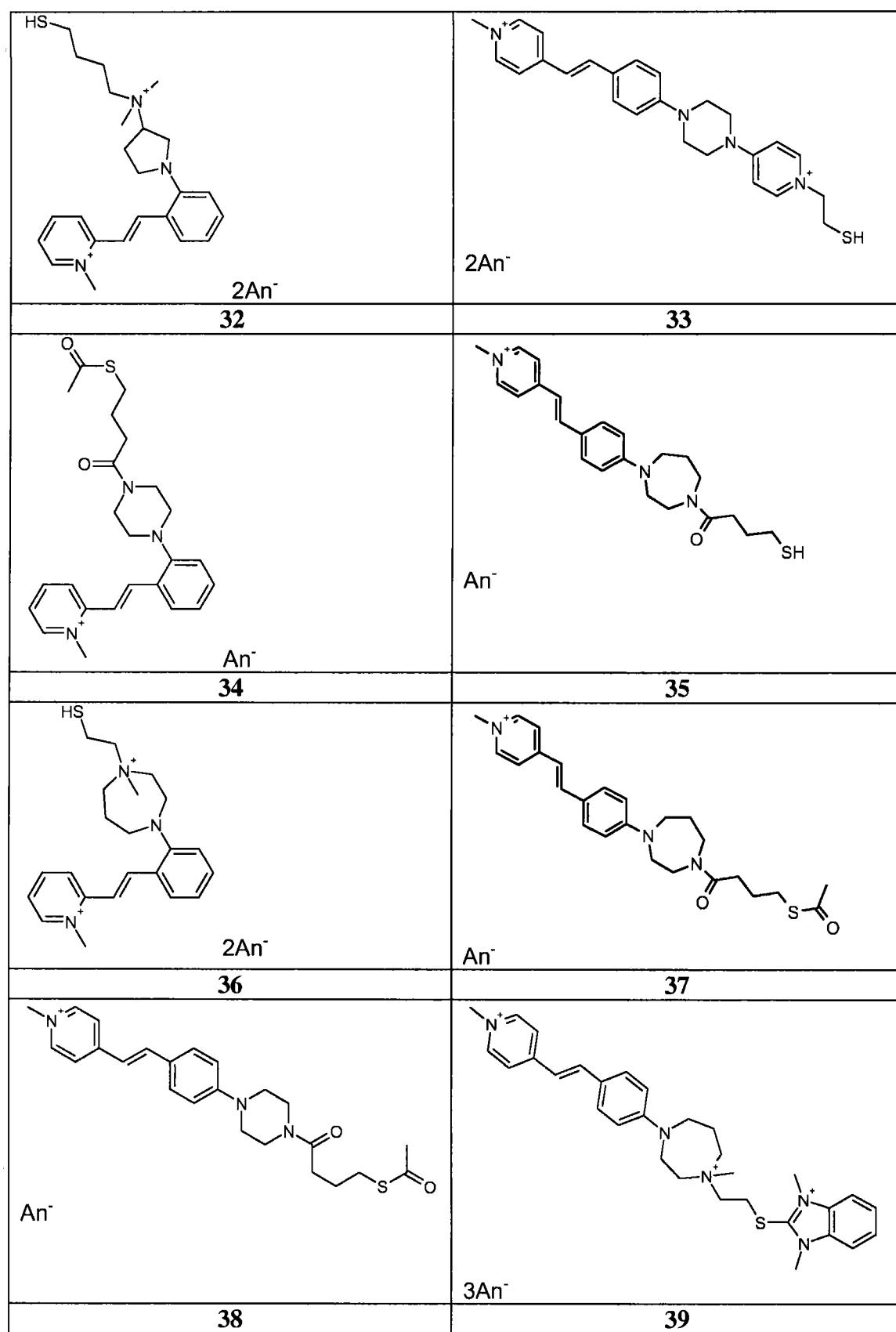


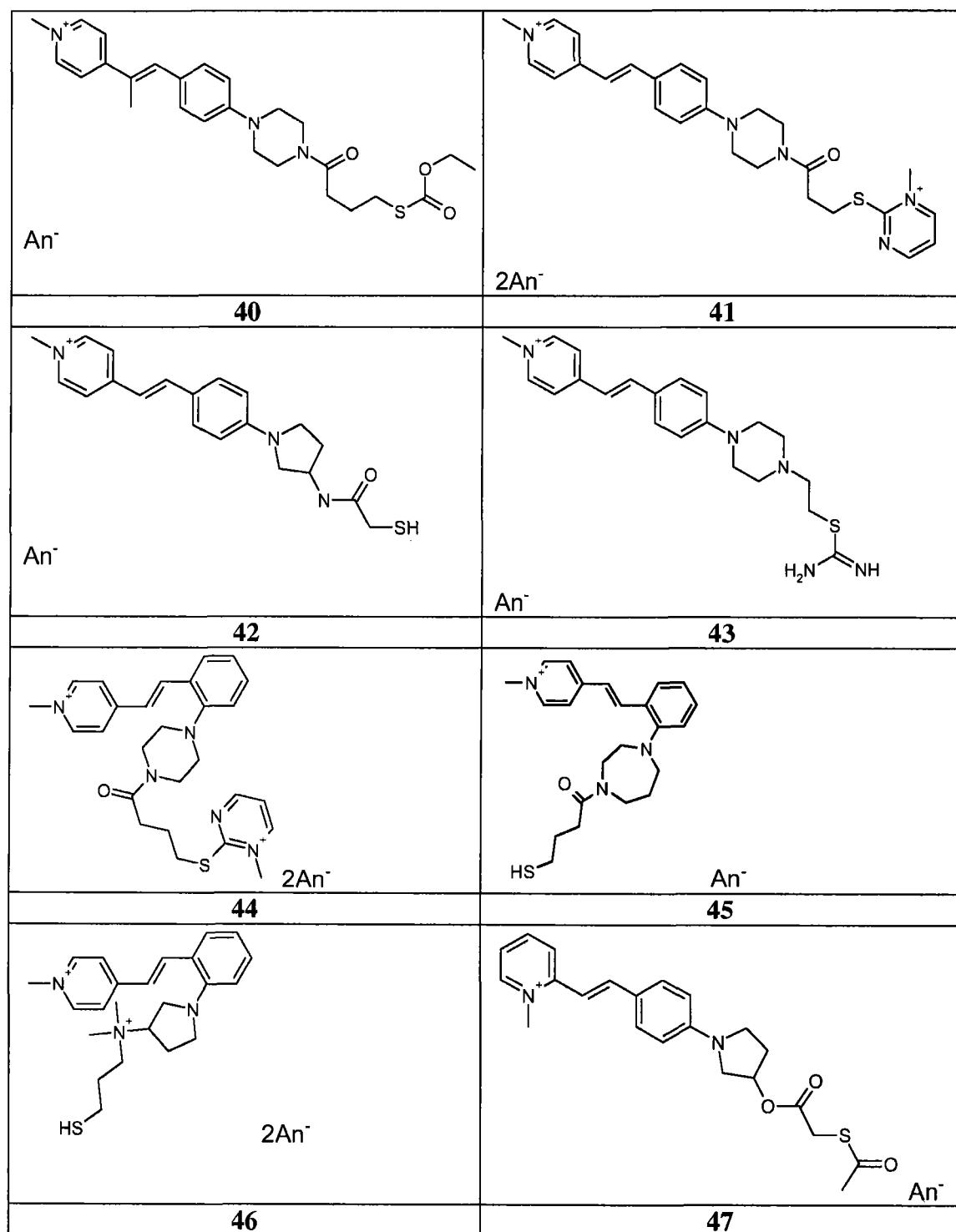


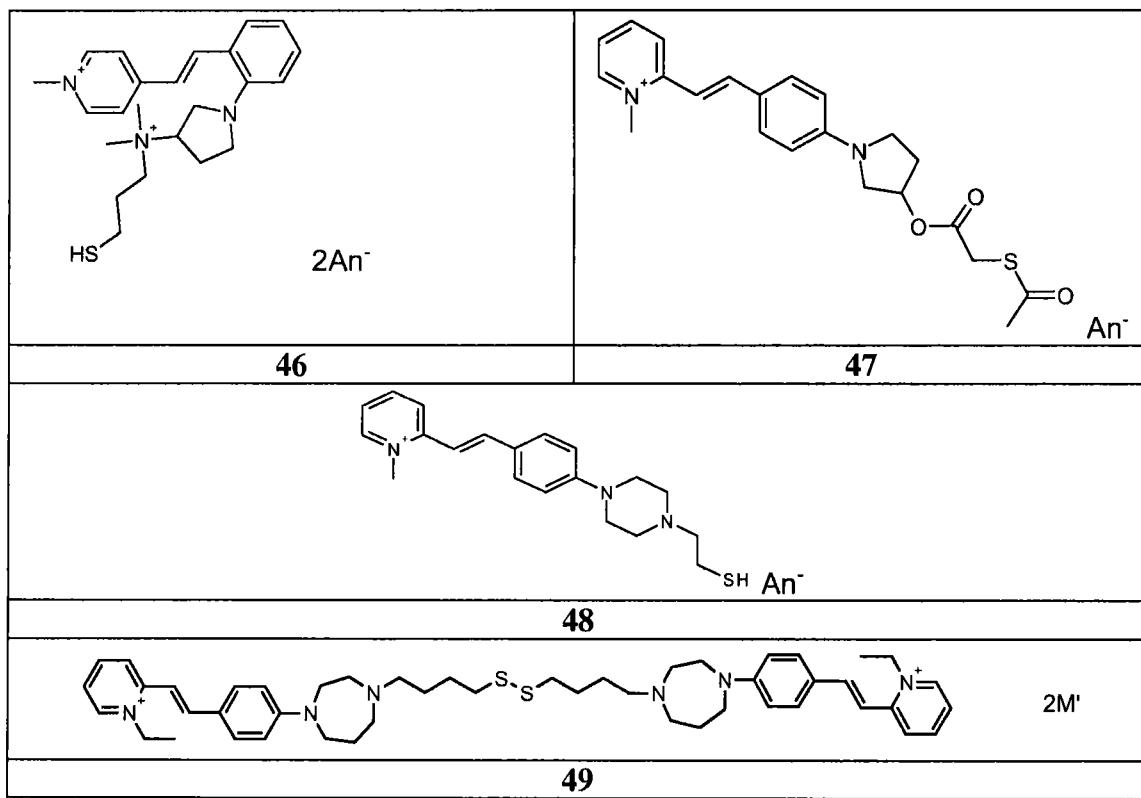








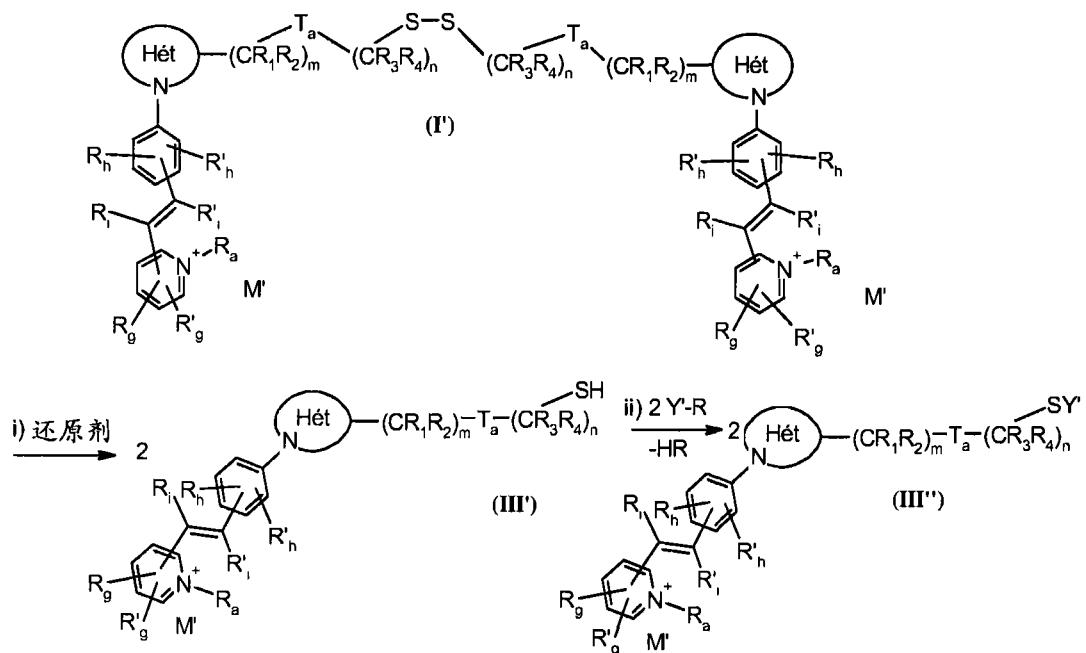




其中 An^- 和 M' ，它们可相同或不同，表示阴离子平衡离子；和 M^+ 表示碱金属。

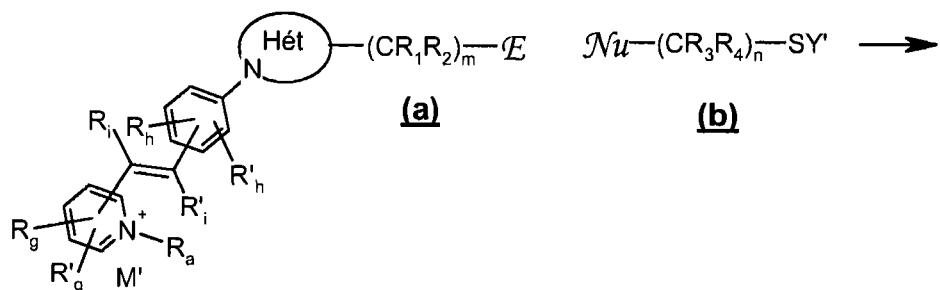
通式(III'')的受保护的硫醇染料是在两个步骤中合成的。第一阶段在于根据本领域中的那些技术人员已知的方法制备未保护的硫醇染料(III')，例如，“Thiols and organic Sulfides”，“Thiocyanates and Isothiocyanates, organic”，Ullmann's Encyclopaedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005。另外，第二阶段在于根据本领域中的那些技术人员已知的普通方法保护硫醇官能团，以生产通式(III'')的受保护的硫醇染料。对于保护硫醇染料的硫醇官能团-SH 举例来说，可以提及在书籍中提及的方法：“Protective Groups in Organic Synthesis”，T.W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp. 193-217; “Protecting Groups”，P. Kocienski, Thieme, 3rd ed., 2005, chap. 5。

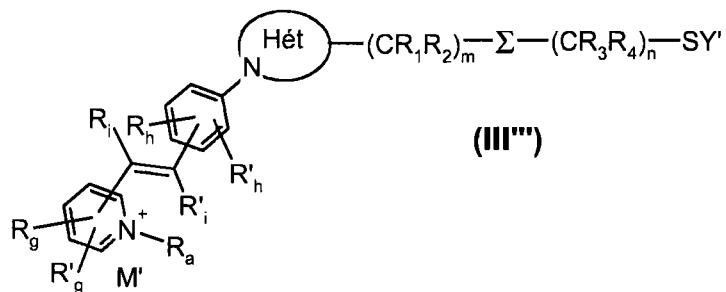
这一方法能够由一种方法来举例说明，该方法：i)在于通过携带二硫化物官能团-S-S-的杂环两个-发色团荧光染料如通式(I')的还原生产通式(III')杂环硫醇荧光染料和 ii)在于，根据普通方法，保护(III')的硫醇官能团，以便获得通式(III'')的受保护的硫醇荧光染料。



其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, Hét$ 和 M' 如以上所定义; Y 表示硫醇-官能-保护基团; 和 $Y'R$ 的 R 表示离核试剂离去基团 (groupe partant nucleofuge), 例如甲磺酸根, 甲苯磺酸根, 三氟甲磺酸根或卤素。

根据另一个可能性, 根据在以上提及的书籍中所述的程序当中的一种程序所制备的用以上定义的保护基团 Y' 护的硫醇化合物(b), 该保护的硫醇化合物包括至少一个亲核的官能团, 能够与足够量(优选等摩尔量)的“反应活性荧光发色团”或包含此类“反应活性荧光发色团”(a)进行反应。换句话说, (a)包括亲电子官能团, 以便形成 Σ 共价键, 这能够在下面以示意方式显示:





其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, \text{Het}, Y'$ 和 M' 如以上所定义； Nu 表示亲核基团； E 表示亲电子基团； Σ 表示在用亲核试剂攻击亲电子试剂之后生成的键。

举例来说，基于亲电子试剂与亲核试剂的缩合可以产生的共价键 Σ 被列在下表中：

亲电子试剂 E	亲核试剂 Nu	共价键 Σ
活化酯*	胺	甲酰胺
酰基叠氮**	胺	甲酰胺
酰卤 (Haloquenures d'acyle)	胺	甲酰胺
酰卤	醇	酯
酰基腈化物	醇	酯
酰基腈化物	胺	甲酰胺
烷基卤	胺	烷基胺
烷基卤	羧酸	酯
烷基卤	硫醇	硫 醇 酯 (thioesters)
烷基卤	醇	醚
磺酸和它们的盐	硫醇	硫醚
磺酸和它们的盐	羧酸	酯
磺酸和它们的盐	醇	醚
酐	醇	酯
酐	胺	甲酰胺
芳基卤	硫醇	硫醚
芳基卤	胺	芳基胺
氮丙啶 (Aziridines)	硫醇	硫醚

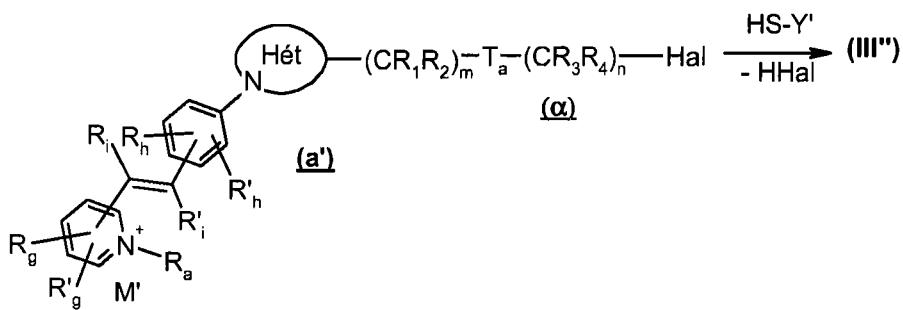
羧酸	胺	甲酰胺
羧酸	醇	酯
碳二亚胺	羧酸	N-酰基脲或酐
二氮杂烷	羧酸	酯
环氧化物	硫醇	硫醚
卤代乙酰胺	硫醇	硫醚
酰亚胺酯	胺	脒
异氰酸酯	胺	脲
异氰酸酯	醇	氨基甲酸酯
异硫氰酸酯	胺	硫脲
马来酰亚胺	硫醇	硫醚
磺酸酯	胺	烷基胺
磺酸酯	硫醇	硫醚
磺酸酯	羧酸	酯
磺酸酯	醇	醚
磺酰卤	胺	磺胺

*通式-CO-Part 的活化酯，其中 Part 表示离去基团如氧化琥珀酰亚氨基(oxysuccinimide)、氧化苯并三唑基(oxybenzotriazole)、芳氨基，其任选地被取代；

**酰基叠氮化物可以被再排列以提供异氰酸酯。

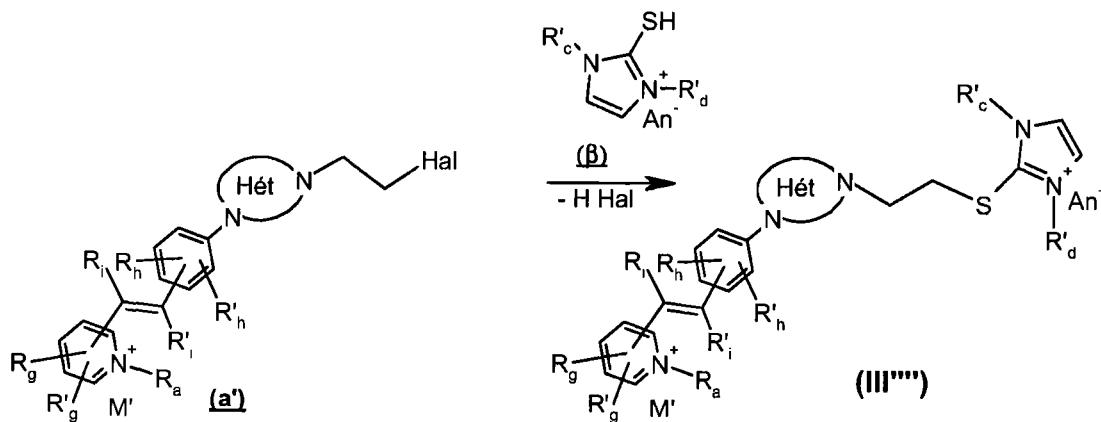
这种方法的一种实施方案为使用具有亲电子的丙烯酸酯官能(-OCO-C=C-)的荧光生色团，在该官能上进行加成反应，该加成反应将产生 Σ 键。

还可以使用包括如上所定义 Y' 基团的硫醇反应物 Y'-SH，它的亲核 SH 官能团能够与在相对于被荧光发色团(a')携带的卤素原子而言的 α 位上的碳原子进行反应，以便得到通式(III'')的受保护的硫醇荧光染料：



其中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_a, \text{R}_g, \text{R}'_g, \text{R}_h, \text{R}'_h, \text{T}_a, \text{R}_i, \text{R}'_i, \text{m}, \text{n}, \text{Het}, \text{Y}'$, (III'') 和 M' 如以上所定义, 和 Hal 表示离核试剂 (nucléofuge)) 卤素原子如溴, 碘或氯。

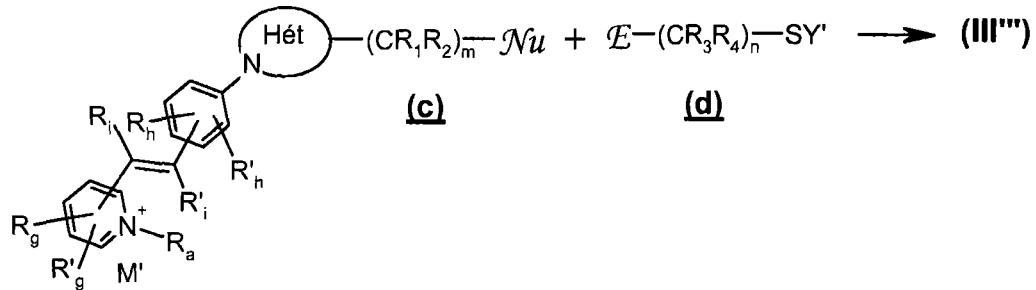
更具体地说, 离核离去基团离核试剂基团 (groupe partant nucléofuge) 可以被硫脲基团 ($\text{S}=\text{C}(\text{NRR})\text{NRR}$) 取代, 以产生异硫脲𬭩 (isothioruoniums)。例如, 如果该硫脲基团是硫代咪唑𬭩 (thioimidazolium) (β), 则反应路线是下列路线:



其中 $\text{R}_a, \text{R}'_c, \text{R}'_d, \text{R}_g, \text{R}'_g, \text{R}_h, \text{R}'_h, \text{R}_i, \text{R}'_i, \text{m}, \text{n}, \text{Het}, \text{Hal}, \text{An}^-$ 和 M' 如以上所定义。

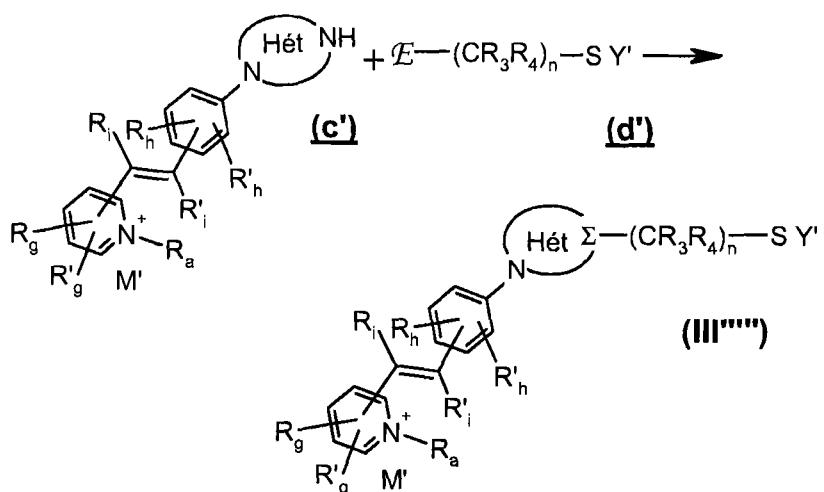
代替包括荧光发色团(a')的卤化物, 另外可以使用包括另一种类型的离核试剂如甲苯磺酸根或甲磺酸根的发色团。

根据另一种可能的方案, 某些被保护的杂环硫醇荧光染料(III'')可以通过使被保护的硫醇化合物与带有两个被活化的羧酸官能的化合物反应根据常规方法(例如与碳二亚胺或亚硫酰氯的反应)获得。获得的产物(d)随后与带有亲核官能(c)(如伯或仲胺类型或脂族醇或芳族类型, 如苯酚)的杂环荧光生色团进行反应。



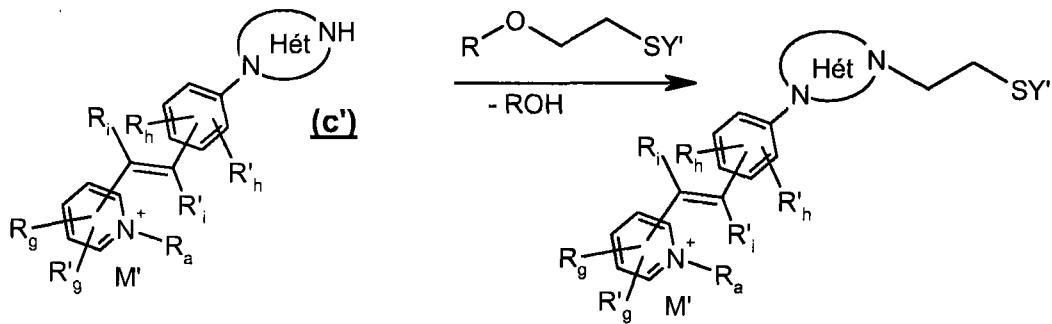
其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, \text{Het}, T_a, Y', m, n, M', E, Nu$ 和 (III'') 如上所定义。

根据另一种可能性,通式(III'')的受保护的杂环硫醇荧光染料能够通过一种包括用Y'基团保护的硫醇基团和预先活化羟基成离核试剂离去基团(d')(例如甲磺酸根,甲苯磺酸根,三氟甲磺酸根或卤素)的化合物与在Het杂环部分上携带亲核氨基官能团的荧光发色团(c')的反应来获得。

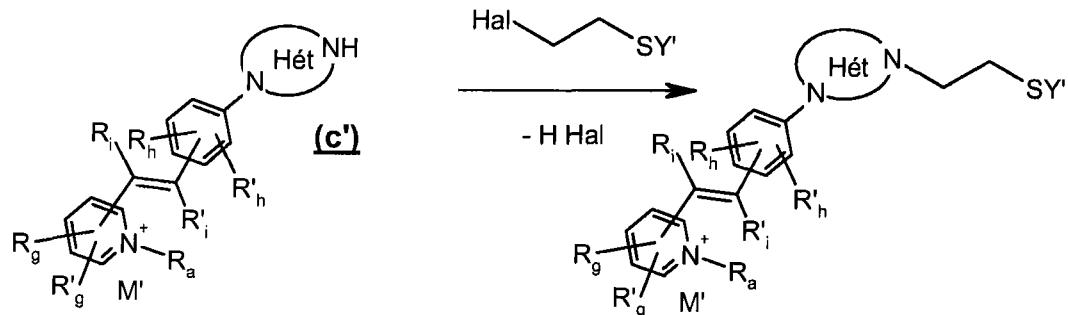


其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, \text{Het}, T_a, Y', n, M', \Sigma$ 和 E 如以上所定义。

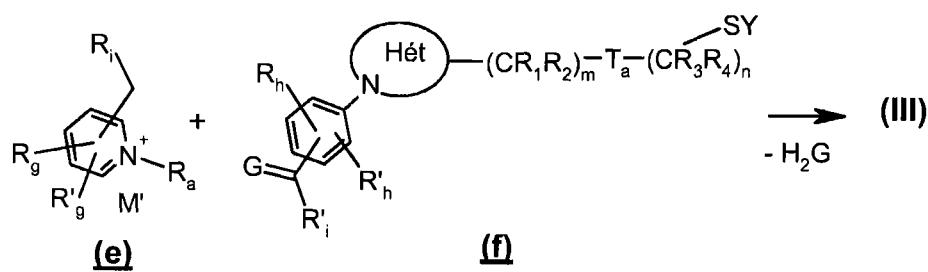
举例来说，含有受保护的硫醇基团的化合物含有离核试剂离去基团 R，例如甲磺酸根、甲苯磺酸根或三氟甲磺酸根，它能够经历来自被苯乙烯基荧光发色团携带的胺的亲核攻击：



另一种备选方案来自于卤素用作在可以被伯胺官能团(例如被苯乙烯基荧光发色团携带)取代的硫醇化合物上的离核试剂离去基团:



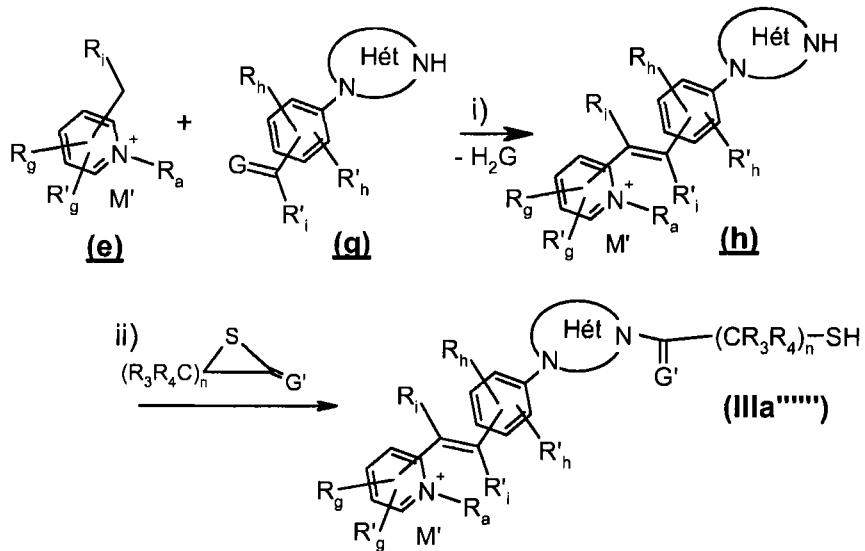
根据另一种可能性，根据本发明的通式(III)的受保护硫醇荧光染料可通过包括以上定义的硫醇基团 Y 和亲电子基团(f)的化合物与包括亲核基团的化合物的反应来获得。举例来说，当 G 表示氧原子时的醛或酮可以与“活化亚甲基”如烷基吡啶𬭩(e)之间缩合，以产生>C=C<乙烯键。这一反应通常称作“Knoevenagel”缩合。该术语“活化的亚甲基类”用来指例如在专利 DE 19951134 中提及的那些；尤其可以提及 1,2-二烷基吡啶𬭩，和 1,2-二甲基吡啶𬭩：



其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, Het, T_a, m, n, Y$ 和 M' 如以上所定义和 G 表示氧或硫原子或 N(R)基团，其中 R 表示氢原子或 (C_1-C_4) 烷基。

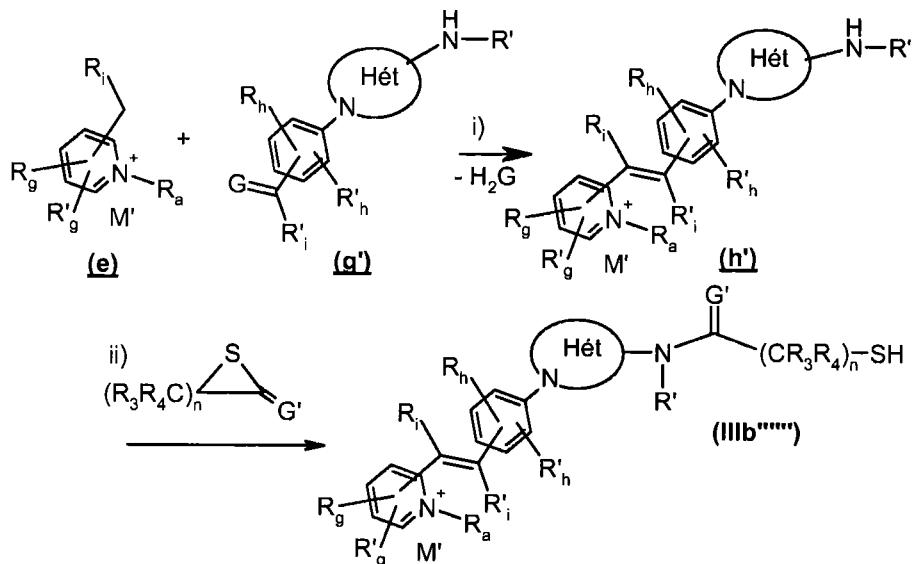
这一方法的另一种变型是进行 i) 醛或酮的“Knoevenagel”缩合

反应，其包含含亲核氨基 (*g*) 的杂环 Het，与“活化的亚甲基”，如烷基吡啶𬭩 (*e*) 以得到杂环苯乙烯基中间体 (*h*)。后者可以依次 ii) 在包含至少一个硫羟内酯(thiolactone)官能团的环状单体反应，以在开环后得到杂环硫醇荧光染料(IIIa'')：



R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, Het, n 和 M' 如以上所定义和 G 和 G'，可以相同或不同，表示氧或硫原子或 N(R)基团，其中 R 表示氢原子或(C₁-C₄)烷基。

或者，当反应物 (*g'*) 包含含外向环氨基的 Het 基团时，得到包含酰胺、硫代酰胺、脲或脒的荧光染料。



其中，R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, Het, n, M', G 和 G' 如以上所定义，R' 表示氢原子或烷基。可以理解的是反应物 (*g'*) 杂环的氨基

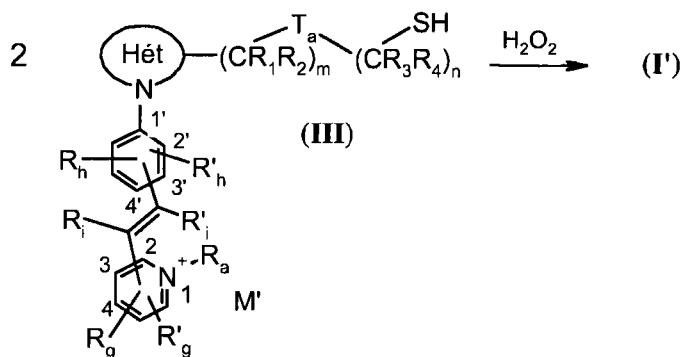
基可以被保护，然后被去保护。

对于用于上述方法中的操作条件的其它细节参考下列书籍：
Advanced Organic Chemistry, J. March, 4th ed. John Wiley & Sons, 1992 or
T.W. Greene “*Protective Groups in Organic Synthesis*”.

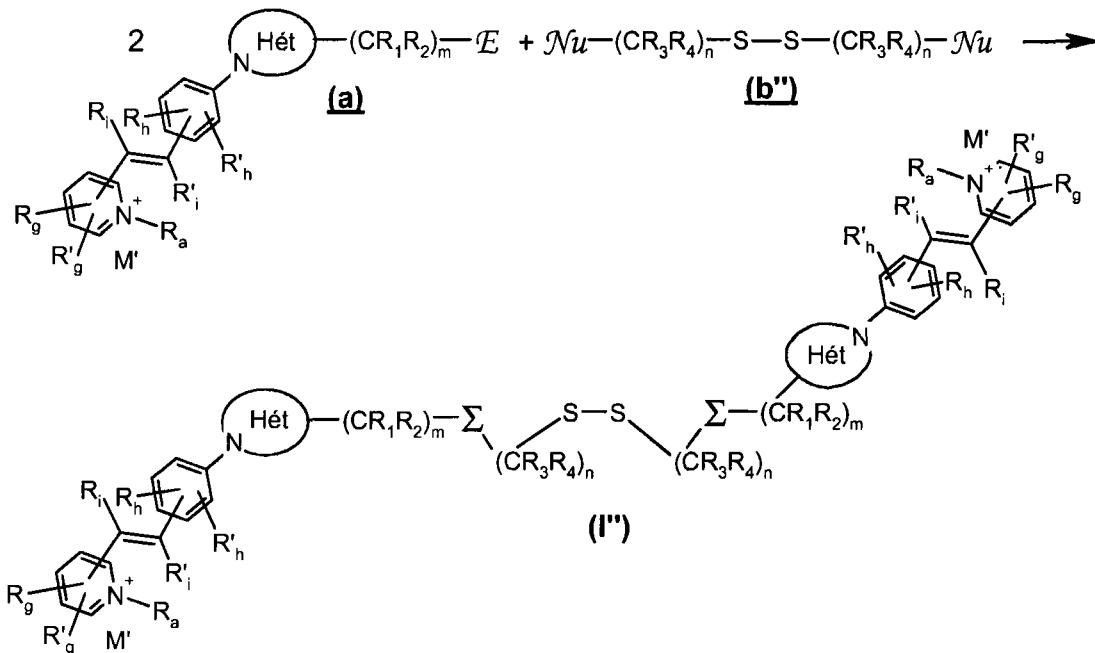
所形成的硫醇荧光染料通过使用普通保护基团对-SH 硫醇的保护而被转化成-SY’ 保护的硫醇荧光染料。

保护的硫醇染料能够通过普通途径实施去保护。

通式(I)的二硫化物染料可以在两个步骤中合成的。第一阶段在于前述方法制备未保护的硫醇染料(III)。另外，第二阶段在于氧化所述未保护的硫醇染料(III)，以得到通式 (I') 对称二硫化物染料。硫醇氧化为二硫化物是根据本领域中的那些技术人员已知的普通方法进行，如使用过氧化氢。

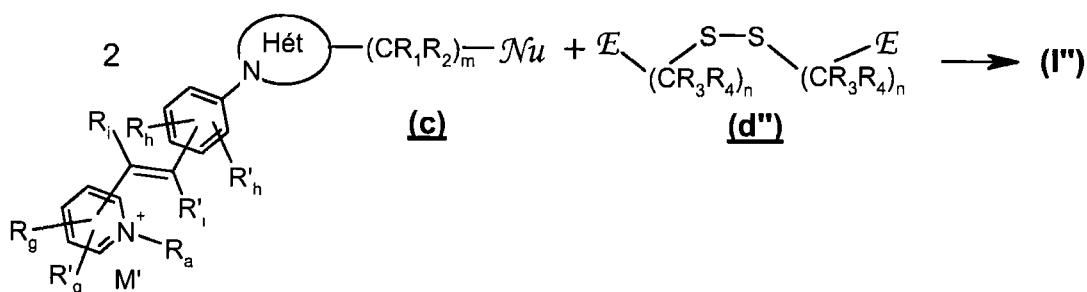


根据另一个可能性，根据在以上提及的程序当中的一种程序使得一当量二硫化物化合物 (b'') 反应，所述二硫化物化合物包含两个亲核官能团，具有足够量的“反应活性荧光发色团” 或包含此类“反应活性荧光发色团” (a)，例如至少两当量。换句话说，(a) 包含亲电子官能团以形成 Σ 键，使得得到通式 (I'') 二硫化物染料，这能够在下面以示意方式显示：



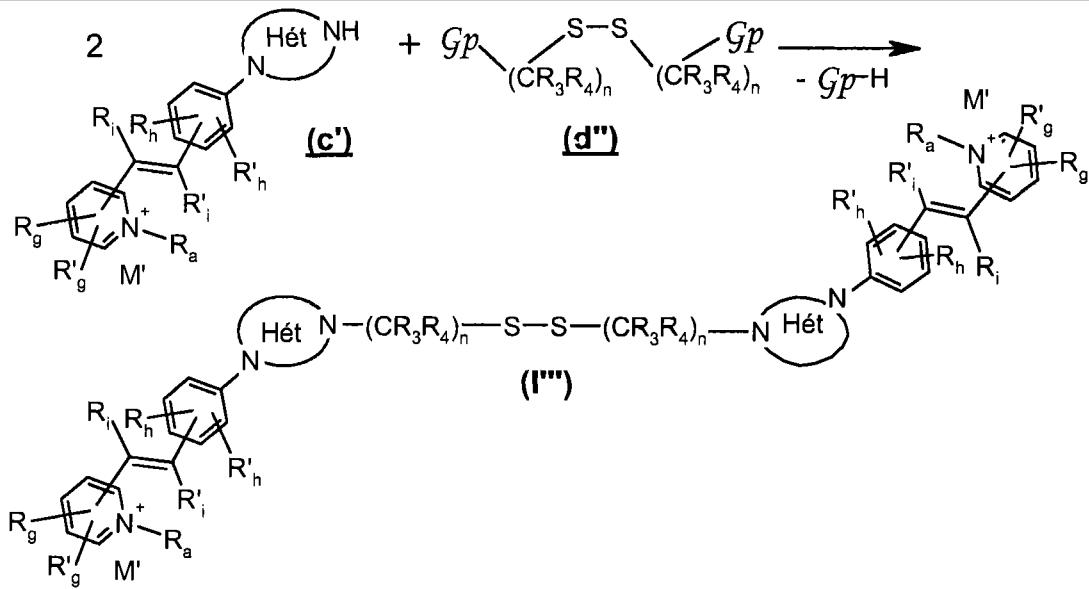
其中， $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, H_{et}$ 和 M' 如以上所定义； Nu 表示亲核基团； E 表示亲电子基团； Σ 表示在用亲核试剂攻击亲电子试剂之后生成的键。可举例说明，可生成的 Σ 共价键基于亲核试剂和亲电子试剂缩合，其被列于上表中。

根据另一个可能性，某些二硫化物荧光染料 (I'') 可以通过至少两当量含亲核部分的“反应活性荧光发色团” (c) 与一当量二亲电子二硫化物化合物 (d'') 反应得到通式 (I'') 二硫化物荧光染料。



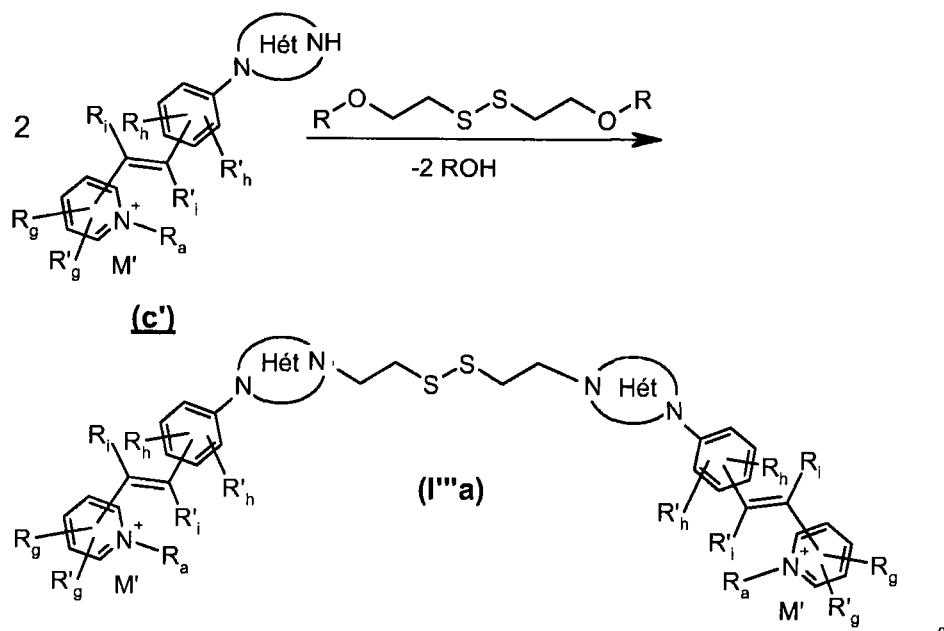
其中， $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, H_{et}, m, n, M', E, Nu$ 和 (I'') 如以上所定义。

根据另一个可能性，通式 (I''') 杂环二硫化物荧光染料可以通过包含二硫化物基团和先活化羟基为离核体离去基团 Gp (如例如甲磺酸根，甲苯磺酸根，三氟甲磺酸根或卤素) 的化合物 (d'') 与在 H_{et} 杂环部分上携带氨基亲核官能团的荧光发色团 (c') 反应来获得。

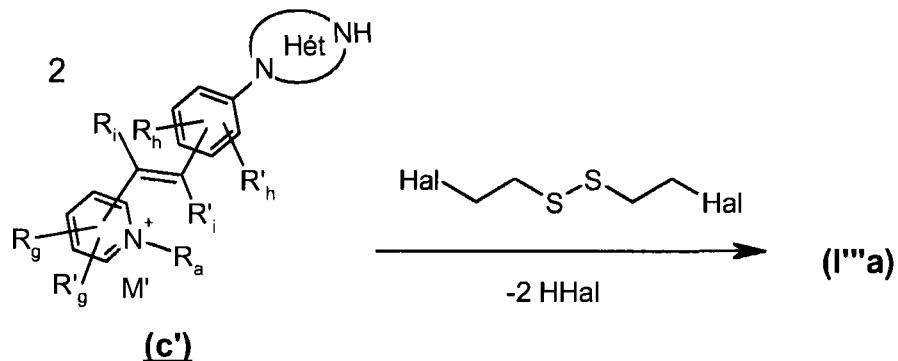


其中， $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, \text{Het}, n, M'$ 和 Gp 如以上所定义。

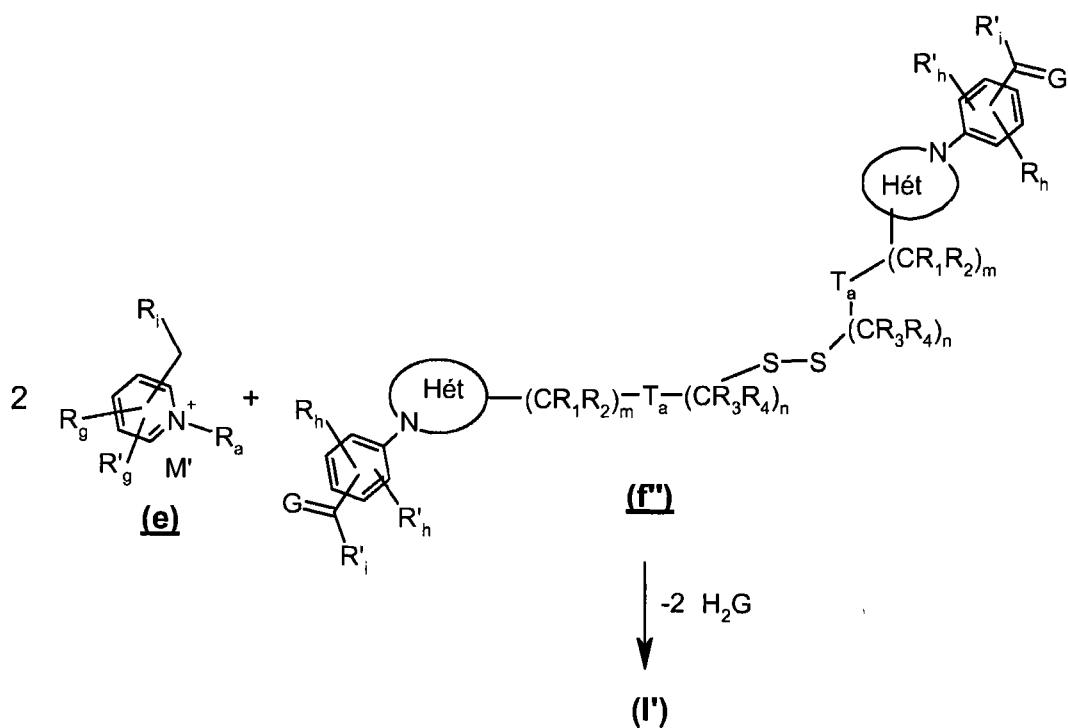
可以提及的例子，含有二硫化物基团的化合物含有亲电子试剂离去基团 R，例如甲磺酸根、甲苯磺酸根或三氟甲磺酸根，它能够经历来自被苯乙烯基荧光发色团携带的胺的亲核攻击，以得到特定二硫化物染料 (I'''a)：



另一种备选方案来自于卤化物用作在可以被仲胺官能团(例如被苯乙烯基荧光发色团携带)取代的二硫化物化合物上的亲电子试剂离去基团：



根据另一种可能性，根据本发明的通式(I)的二硫化物荧光染料可通过包括以上定义的二硫化物基团和亲电子基团(f')的化合物与包括亲核基团的化合物的反应来获得。举例来说，当G表示氧原子时的醛或酮可以与“活化亚甲基”如烷基吡啶𬭩(e)之间缩合，以产生 $>\text{C}=\text{C}<$ 乙烯键。这一反应通常称作“Knoevenagel”缩合。该术语“活化的亚甲基类”用来指例如在专利 DE 19951134 中提及的那些；尤其可以提及 1,2-二烷基吡啶𬭩，和 1,2-二甲基吡啶𬭩：

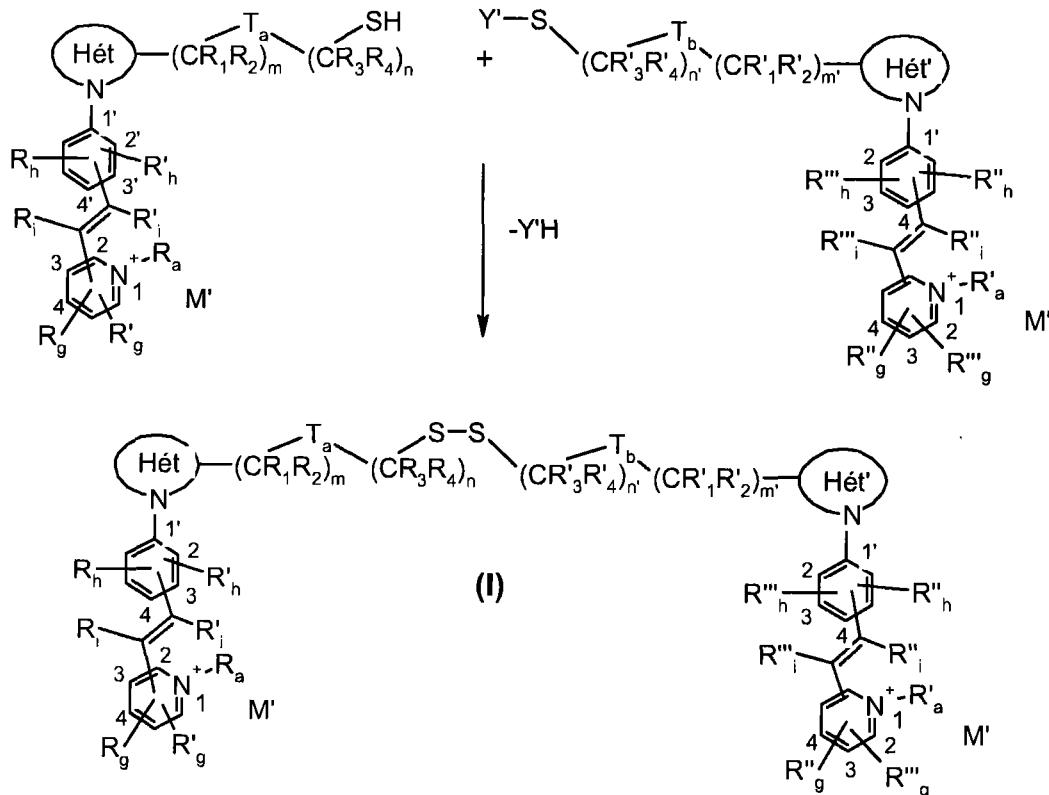


其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, \text{Het}, T_a, m, n, (I')$ 和 M' 如以上所定义和 G 表示氧或硫原子或 NR'' 基团，其中 R 表示氢原子或 (C_1-C_4) 烷基。

对于用于上述方法中的操作条件的其它细节参考下列书籍：

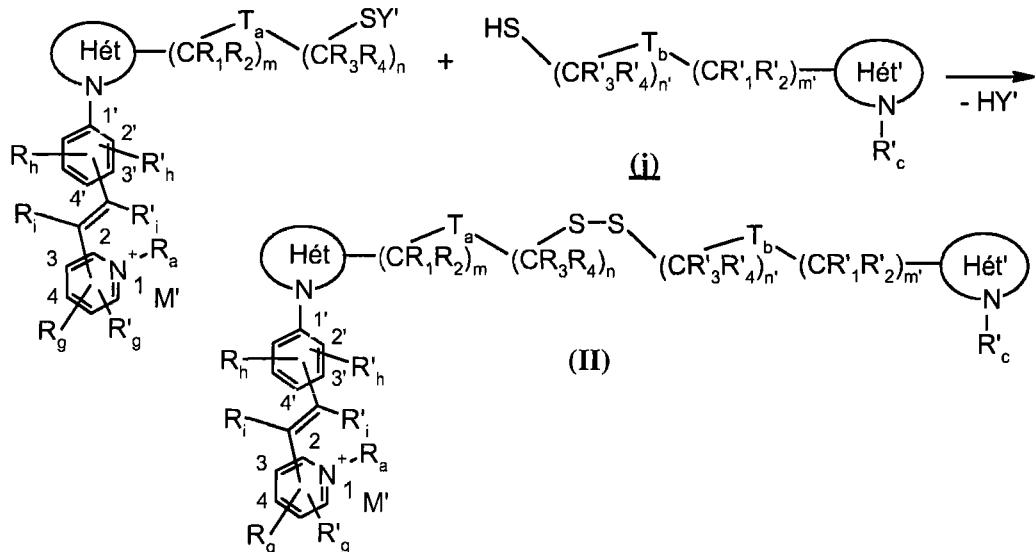
Advanced Organic Chemistry, J. March, 4th ed. John Wiley & Sons, 1992 or T.W. Greene “*Protective Groups in Organic Synthesis*”。

通式(I)的二对称的二硫化物染料能够在单个步骤中通过未保护的硫醇荧光染料与被Y'保护的硫醇荧光染料反应来合成，从而形成通式(I)的二对称的二硫化物染料。



其中，R_a, R'_a, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, m, m', n, n', T_a, T_b, Het, Het', (I) 和 M' 如以上所定义；Y' 表示硫醇-官能团-保护基团。

通式(II)的二对称的二硫化物染料能够在单个步骤中通过保护的硫醇荧光染料与未被保护的硫醇化合物反应来合成，从而形成通式(i)二硫化物染料。



其中， $R_a, R'_a, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, R'_c, m, m', n, n', T_a, T_b, Het, Het'$ ，(II) 和 M' 如以上所定义； Y' 表示硫醇-官能团-保护基团。

本发明的组合物含有通式(I)，(II) 或(III)的至少一种杂环荧光染料。除通式(I)，(II) 或(III)的至少一种荧光染料存在之外，本发明的组合物还含有还原剂。这一还原剂可以选自硫醇，例如半胱氨酸，高半胱氨酸或硫羟乳酸，这些硫醇的盐，膦，亚硫酸氢盐，亚硫酸盐，巯基乙酸，和它们的酯(尤其单巯基乙酸甘油酯)，以及硫甘油。这一还原剂也可以选自硼氢化物和它们的衍生物，例如硼氢化物、氰基硼氢化物或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，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。

能够用于本发明中的染料组合物一般含有相对于组合物总重量而言 0.001%-50% 的用量的通式(I)，(II) 或(III)的荧光染料。优选，这一含量是在 0.005%-20%(重量)之间，和甚至更优选在 0.01%-5%(重量)之间，相对于组合物的总重量。

该染料组合物也可含有附加的直接染料。这些直接染料，例如，选自中性，酸性或阳离子硝基苯直接染料，中性，酸性或阳离子偶氮直接染料，四氮杂五次甲基(tétraazapentaméthine)染料，中性，酸性或阳离子醌，尤其蒽醌染料，吖嗪直接染料，三芳基甲烷直接染料，靛胺(indoamine)直接染料和自然直接染料。

在自然直接染料之中，可以提到指甲花醌，胡桃醌，茜素，紫红

素，胭脂红酸，胭脂酮酸，红紫剖精，原儿茶醛(protocatechualdehyde)，靛青，靛红，酸性黄，小刺青霉素和芹菜定(apigenindin)。也可以使用含有这些天然染料的提取物或煎熬浸出液，和尤其膏状剂或指甲花型提取物。

该染料组合物可以含有通常用于染色角蛋白纤维的一种或多种氧化显色碱和/或一种或多种成色剂。

在氧化显色碱之中，可以提到对-苯二胺，双苯基亚烷基二胺，对-氨基苯酚，双-对氨基苯酚，邻-氨基苯酚，杂环碱，和它们的加成盐。

在这些成色剂之中，尤其可以提及间-苯二胺，间-氨基苯酚，间-联苯酚，萘成色剂，杂环成色剂，和它们的加成盐。

成色剂各自一般以染料组合物总重量的 0.001%-10%(重量)，优选 0.005%-6%(重量)的量存在。

在染料组合物中存在的氧化显色碱一般各自以染料组合物总重量的 0.001%-10%(重量)之间，优选 0.005%-6%(重量)之间的量存在。

一般，能够用于本发明中的氧化显色碱和成色剂的加成盐尤其选自与酸的加成盐，如盐酸盐，氢溴酸盐，硫酸盐，柠檬酸盐，琥珀酸盐，酒石酸盐，乳酸盐，甲苯磺酸盐，苯磺酸盐，磷酸盐和乙酸盐，和与碱的加成盐，例如碱金属如钠或钾，氨水，胺类或烷醇胺的氢氧化物。

适合于染色的介质，也称作染料载体，是一般由水或由水和至少一种有机溶剂的混合物组成的化妆品用介质。对于有机溶剂，例如可以提及 C₁-C₄ 低级链烷醇，如乙醇和异丙醇；多元醇和多元醇醚，如 2-丁氧基乙醇，丙二醇，丙二醇单甲醚，二甘醇单乙醚，二甘醇单甲醚，以及芳族醇如苄醇或苯氧基乙醇，和它们的混合物。

溶剂，当它们存在时，优选是以 1wt%-40wt% 之间，相对于染料组合物的总重量，和更优选以 5wt%-30%(重量)之间的比例存在。

根据一种替换方案，本发明包含一种能还原角蛋白二硫化物键的还原剂。该还原剂如上所定义的。

该染料组合物还可含有通常用于头发染色组合物中的各种助剂，如阴离子，阳离子，非离子，两亲性或两性离子表面活性剂或它们的混合物，阴离子，阳离子，非离子的，两亲性或两性离子聚合物，或它们的共混物，无机或有机增稠剂，和尤其阴离子，阳离子，非离子

的和两亲性的结合聚合物增稠剂，抗氧化剂，渗透剂，多价螯合剂，香料，缓冲剂，分散剂，调理剂，例如改性或未改性的，挥发性或非挥发性的聚硅氧烷，如氨基聚硅氧烷，成膜剂，神经酰胺，防腐剂，不透明剂或导电聚合物。

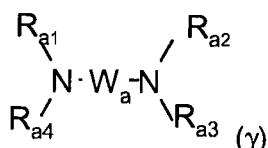
以上助剂，对于它们中的每一种，一般以相对于该组合物重量的0.01%-20%(重量)的量存在

当然，本领域中的那些技术人员需要注意选择这一或这些可能的附加化合物，要求与根据本发明的染料组合物固有地相关的理想性能没有或基本上没有被所设想的添加损害。

染料组合物的 pH 一般在大约 3 和 14 之间，和优选在大约 5 和 11 之间。它利用通常用于角蛋白纤维的染色中的酸化或碱化试剂或利用普通的缓冲体系被调节到所需值。

在酸化剂之中，例如可以提及无机或有机酸，如盐酸，正磷酸，硫酸，羧酸类，例如乙酸，酒石酸，柠檬酸或乳酸，或磺酸。

在碱化试剂之中，例如提及氨水，碱金属碳酸盐，烷醇胺如单-，二-和三乙醇胺，以及它们的衍生物，氢氧化钠或氢氧化钾和以下通式(γ)的化合物：



其中 W_a 是任选被羟基或 C_1-C_4 烷基取代的亚丙基残基； R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 和 R_{a4} ，它们可相同或不同，表示氢原子， C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 羟烷基基团。

该染料组合物可以是各种形式，如液体，乳油或凝胶的形式，或呈现适合于染色角蛋白纤维和尤其头发的任何其它形式。

根据本发明的方法中的特定实施方案，在含有通式(I), (II) 或 (III) 的至少一种杂环荧光染料的组合物的应用之前还原剂用作预处理剂。

这一还原剂可以选自硫醇，例如半胱氨酸，高半胱氨酸或巯基乙酸，这些硫醇的盐，膦，亚硫酸氢盐，亚硫酸盐，巯基乙酸，和它们的酯(尤其单巯基乙酸甘油酯)，以及硫甘油。这一还原剂也可以选自硼氢化物和它们的衍生物，例如硼氢化物、氰基硼氢化物或三乙酰氧

基硼氢化物或三甲氧基硼氢化物的盐：钠盐，锂盐，钾盐，钙盐，季铵(四甲基铵，四乙基铵，四正丁基铵，苄基三乙基铵)盐；儿茶酚硼烷。

用如上所述的还原剂，这一预处理可以是较短时间，尤其 0.1 秒 -30 分钟，优选 1 分钟-15 分钟。

当通式(III)的杂环硫醇荧光染料包括硫醇官能团保护基团 Y 时，本发明的方法可通过旨在就地恢复 SH 官能团的去保护步骤来进行。

举例来说，有可能通过如下调节 pH，用 Y 保护基团使 S-Y 官能团去保护：

Y: 保护基团	去保护
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-, 6-或 7-元单环杂芳基，如𫫇唑𬭩	pH > 9
8-至 11-元二环杂芳基，如苯并咪唑𬭩或苯并𫫇唑𬭩	pH > 9

该去保护步骤也能够在头发预处理步骤例如头发的还原预处理中进行。

根据一种替换方案，该还原剂在使用时被添加到含有通式(I)、(II)或(III)的至少一种杂环荧光染料的染料组合物中。

根据本发明的另一种方法，包含式(I)、(II) 或(III)至少一种杂环荧光染料的组合物还包含至少一种如上所定义的还原剂。该组合物施用于头发。

根据另一种替换方案，在含有通式(I)、(II) 或(III)的至少一种荧光染料的组合物的应用之后，还原剂用于后处理。对于如上所述的还

原剂，用还原剂的后处理的时间是短的，例如 0.1 秒至 30 分钟，优选 1 分钟至 15 分钟。根据特定的实施方案，还原剂是如上所述的硫醇或硼氢化物型的试剂。

在染色方法中，另一种变型是与还原剂同时应用通式(I)或(II)的荧光染料。

本发明的特定实施方案涉及一种方法，其中通式(I)，(II) 或(III) 的荧光染料在没有还原剂，没有还原预处理或还原后处理的情况下直接应用于头发。

用氧化剂的处理可以任选地组合。可以使用在本领域中常用的任何类型的氧化剂。因此，它可以选自过氧化氢，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，其中可以提及过氧化物酶，2-电子氧化还原酶如尿酸酶和 4-电子氧化酶如漆酶。过氧化氢的使用是特别优选的。

该氧化剂能够在含有通式(I)，(II) 或(III)的至少一种荧光染料的组合物的应用之前或之后被应用于纤维上。

根据本发明的染料组合物的应用一般是在环境温度下进行的。然而，它可以在 20°C 到 180°C 范围的温度下进行。

本发明的主题还是多腔室设备或染色试剂盒，其中第一腔室含有包括通式(I)，(II) 或(III)的至少一种荧光染料的染料组合物和第二腔室含有还原剂，该还原剂能够还原角蛋白材料的二硫化物官能团。

这些腔室中的一个也可含有直接染料或氧化染料类型的一种或多种其它染料。

本发明还涉及多腔室设备，其中第一腔室含有包括通式(I)，(II) 或(III)的至少一种杂环荧光染料的染料组合物；第二腔室含有能够还原角蛋白材料的二硫化物键和/或通式(I)或(II)染料的二硫化物键的还原剂；和第三腔室含有氧化剂。

或者，染色设备包括装有具有通式(III)的至少一种受保护硫醇荧光染料的染料组合物的第一腔室和装有含有能去保护硫醇使硫醇游离的试剂的第二腔室。

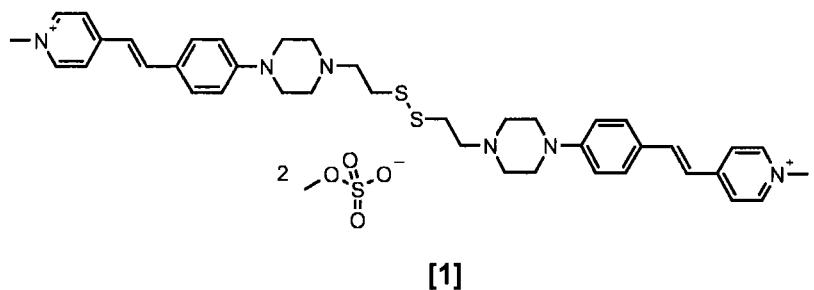
以上提及的设备中的每一种可以装有将所需混合物输送到头发上的器件，例如在专利 FR 2 586 913 中描述的设备。

下面的实施例用于举例说明本发明，但在性质上不限制本发明。

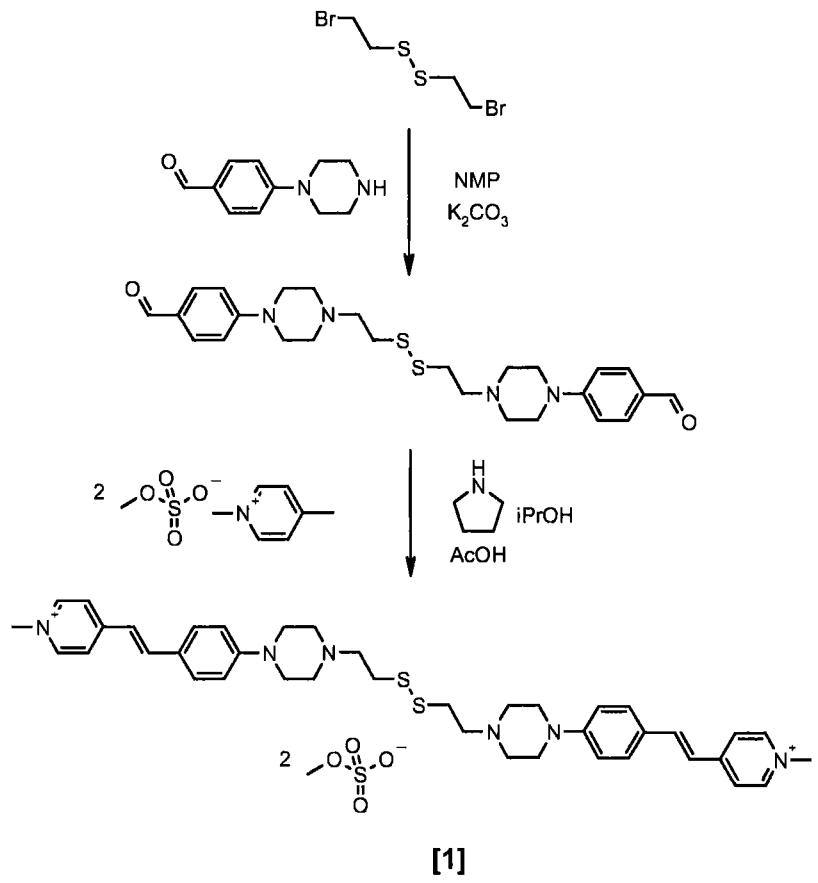
下面实施例的荧光染料完全通过普通的光谱方法和光谱测定方法来表征。

实施例 合成实施例

实施例 1: 4,4'-{二硫烷二基双[乙烷-2,1-二基哌嗪-4,1-二基-4,1-亚苯基(E) 乙烷-2,1-二基]} 双(1-甲基吡啶𬭩) 二甲基硫酸盐 [1]的合成



合成路线:



程序：

阶段 1：4,4'-{二硫烷二基双[乙烷-2,1-二基哌嗪-4,1-二基]}二苯甲醛的合成

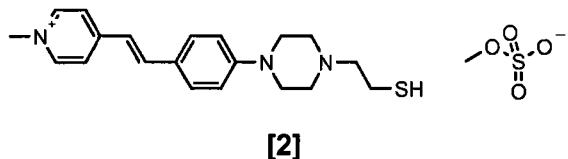
在 75°C 下，将 2.5 g 4-哌嗪-1-基苯甲醛，1.37 g 1-溴代-2-[(2-溴代乙基)二硫烷基 (disulphanyl)]乙烷，7.3 g 碳酸钠 (K_2CO_3) 和 20 ml N-甲基吡啶烷酮 (NMP) 混合 55 小时。通过硅胶色谱纯化产物(提取液：80/20 丙酮/庚烷，然后 90/10 二氯甲烷/甲醇 90/10)。回收得到 469 mg 黄色油状物。分析标明该产物相符。

阶段 2：4,4'-{二硫烷二基双[乙烷-2,1-二基哌嗪-4,1-二基-4,1-亚苯基(E)乙烷-2,1-二基]} 双(1-甲基吡啶𬭩)二甲基硫酸盐 [1] 的合成

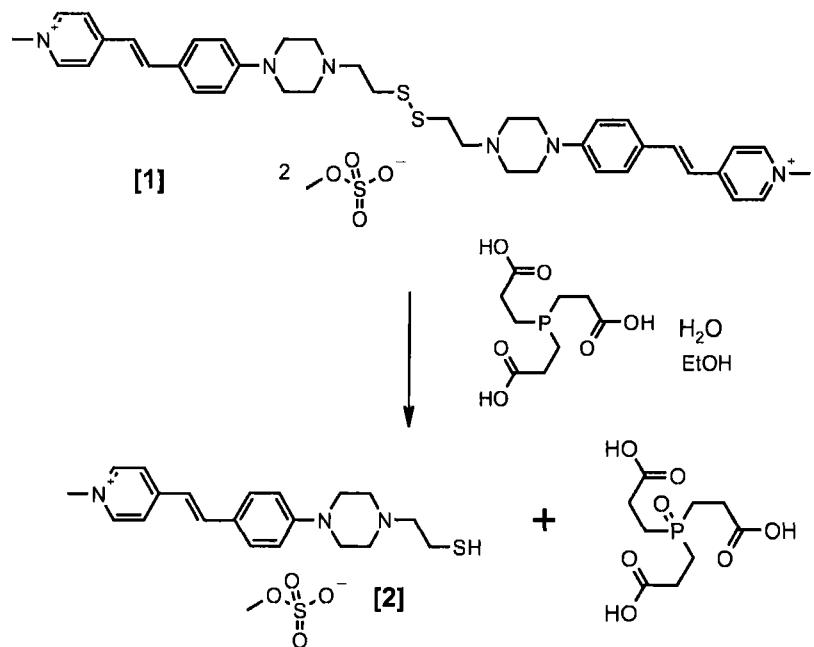
将 469 mg 4,4'-{二硫烷二基双[乙烷-2,1-二基哌嗪-4,1-二基]}二苯甲醛，5 ml 异丙醇 (iPrOH)，415 mg 1,4-二甲基吡啶𬭩甲基硫酸盐，80 mg 吡啶烷酮，56 mg 乙酸和 5 ml 二氯甲烷在室温下混合 24 小时，然后在 40°C 下 24 小时。冷却混合物后，加入 20 ml 丙酮，过滤所得沉淀，使用 10 ml 异丙醇洗，然后使用 25 ml 丙酮洗 3 次，干燥。回收得到 610 mg 红色粉末。分析标明该产物相符。

RMN 1H (400 MHz, MeOH- d_4) 2.68 (m, 8 H), 2.78 (t, 4 H), 2.95 (t, 4 H), 3.37 (m, 8 H), 3.68 (s, 6 H), 4.24 (s, 6 H), 7 (d, 4 H), 7.16 (d, 2 H), 7.62 (d, 4 H), 7.82 (d, 2 H), 8.01 (d, 4 H), 8.56 (d, 4 H)

实施例 2： 1-甲基-4-((E)-2-{4-[4-(2-硫烷乙基)哌嗪-1-基]苯基}乙烯基) 吡啶𬭩甲基硫酸盐 [2] 的合成



合成路线：



程序：

1-甲基-4-((E)-2-{4-[4-(2-硫烷乙基)哌嗪-1-基]苯基}乙烯基)吡啶
𬭩盐[2]的合成

将 16 mg 化合物[1]溶于 10 ml 水/乙醇混合物 (v/v:1/1)。加入 60 mg (2 eq.) 3-[双(2-羧基乙基)膦基]丙酸盐酸盐水合物在 1ml 水中的溶液和 21 mg (4 eq.) 碳酸氢钠在 1ml 水中的溶液加入混合物中。在 40°C 下在惰性气氛中搅拌 30 分钟分析结果显示，所得混合物绝大部分包括所预期产物[2]。

LC-MS 分析: LC-DAD (400-700 nm)

柱: Waters Xterra MS C18 5 μm (4.6 x 50) mm

流动相: A: 水 + 0.1% 甲酸/B:ACN

线性梯度: T (min) A%/B%: 0 min 95/5; 8 min 0/100

流动速率: 1 ml/min

检测: UV diode array $\lambda = 400-700$ nm

保留时间 t=3.0 分钟

相对纯度 > 90%

MS (ESI+): m/z = 285 对应于所预期产物 [2] 的单阳离子 (monocation) 质量峰。

染色实施例

实施例 1: 染色方法-化合物[1]

制备组合物 A

二硫化物染料[1]	10^{-3} mol%
苯醇	4 g
聚乙二醇6 OE	6 g
羟乙基纤维素	0.7 g
在含有 65% MA 的水溶液中的烷基聚葡萄糖苷	4.5 g
软化水	qs 100 g

制备组合物 B

巯基乙酸	1M
氢氧化钠	qs pH 8.5
软化水	qs 100 g

使用时，将组合物 A (9ml) 和 B (1ml) 混合，然后室温下将得到的混合物施用于一缕的 1 g 的色调深度 4 (tone height 4) 的头发作用 30 分钟(在 15 分钟之后这一缕头发被翻转和再浸渍)。

这一缕头发然后用流水漂洗，然后干燥，观察到如此处理的头发亮度：色调深度 4 的这一缕头发变得在视觉上比未处理的对照一缕头发更光亮。

实施例 2: 染色方法-化合物[2]

染色方法

将 10ml 合成实施例的化合物[2]新鲜溶液施用于放置于碗的底部的一缕的 1 g 的色调深度 4 的头发，在室温下作用 30 分钟(在 15 分钟之后这一缕头发被翻转和再浸渍)。

这一缕头发然后用流水漂洗，然后干燥。

干燥后，色调深度 4 的这一缕头发变得在视觉上比未处理的对照一缕头发更光亮。

相对于相继的洗发操作而言的保留性(remanence):

将头发分成两部分，一半头发根据一个周期进行 5 个相继的洗发操作，该周期包括用水润湿这一缕头发，用普通洗发剂洗涤，用水漂洗，随后干燥。

目视观察

在实施例洗发操作中，洗发剂泡沫和漂洗水没有带色。

所观察到的颜色被保存，增亮作用在所处理的色调深度 4 的头发上是可见的。

在 $L^*a^*b^*$ 系统中的结果:

在 5 次洗涤之前和之后一缕头发的颜色利用 MINOLTA® CM 2600D 分光光度计，(发光体(illuminant) D65)，在 L^*a^*b 系统中进行评价。

在该 $L^*a^*b^*$ 系统中， L^* 表示光亮度， a^* 指绿色/红色色轴和 b^* 指蓝色/黄色色轴。 L 的值越高，颜色越亮或越弱，相反地， L 的值越低，颜色越深或更强烈。 a^* 的值越高，色度越红，以及 b^* 的值越高，色度越黄。

在 HT4(色调深度 4)染色和洗涤的两缕头发之间的着色的变化是根据以下方程式测量的(ΔE):

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

在这一方程式中， L^* ， a^* 和 b^* 表示在染色之前测量的值，以及 L_0^* ， a_0^* 和 b_0^* 表示在染色之后或在染色和洗发之后测量的值。

ΔE 的值越大，在 HT 4 一缕头发和着色的一缕头发之间在颜色上的差异越大。

用荧光染料对HT4发绺的处理	ΔE
在施用本发明的化合物1之后	8.84
在施用本发明的化合物1和5次连续洗发操作之后	7.38
在施用本发明的化合物2之后	4.22

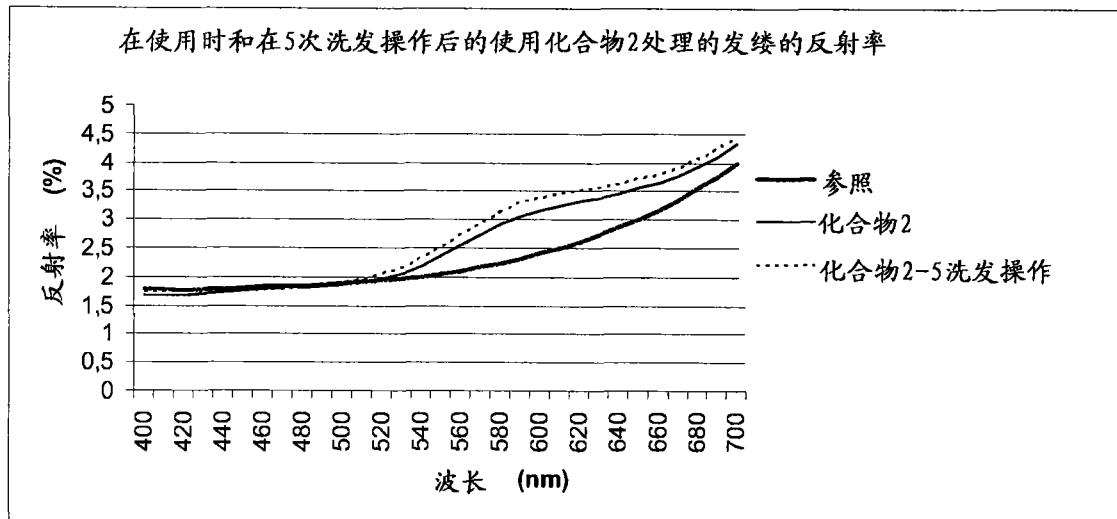
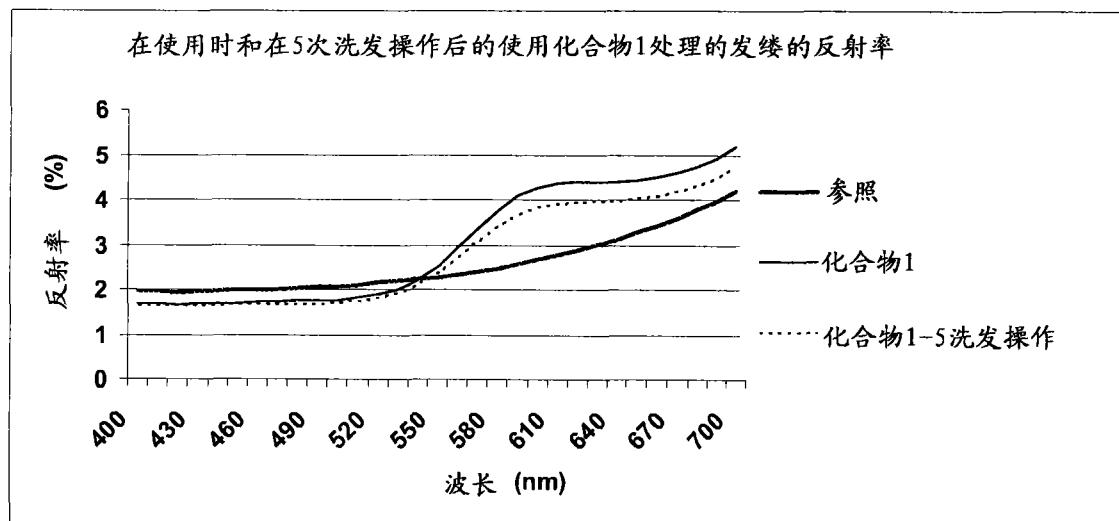
在施用本发明的化合物2和5次连续洗发操作之后	5.24
------------------------	------

在表中的结果表明颜色变化没有显著差异，甚至在5次洗发操作之后也是如此。因此，对毛发的染色和增亮效果几乎保持不变，这表明本发明的染料具有非常好的耐洗发性。

反射率结果：

本发明的组合物的增亮性能和它对于连续洗发操作的牢固性表示为毛发的反射率的函数。这些反射率与未经处理的色调深度 HT 4 的毛发的反射率进行对比。

反射率通过 KONIKA-MINOLTACM® CM 2600d 分光分色机装置 (appareil spectrophotocolorimètre) 并且在用 400-700nm 的波长范围内的可见光照射后进行测量。



首先可以看出，用本发明的组合物处理后的发绺的反射率大于未经处理的发绺的反射率。因此经处理的发绺看起来更亮。

而且，根据结果表明用本发明的组合物处理过的色调深度 4 的发绺的反射率甚至在 5 次洗发操作之后改变特别小。因此，对毛发的染色和增亮效果几乎保持不变，这表明本发明的染料具有非常好的耐洗发性。