

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
A61K 7/13



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98802698.8

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1202801C

[22] 申请日 1998.10.7 [21] 申请号 98802698.8

[30] 优先权

[32] 1997.10.22 [33] FR [31] 97/13240

[86] 国际申请 PCT/FR1998/002145 1998.10.7

[87] 国际公布 WO1999/020235 法 1999.4.29

[85] 进入国家阶段日期 1999.8.20

[71] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 C·龙多

审查员 俞可嘉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

权利要求书 23 页 说明书 31 页

[54] 发明名称 角蛋白纤维的染色组合物与使用这种组合物的染色方法

[57] 摘要

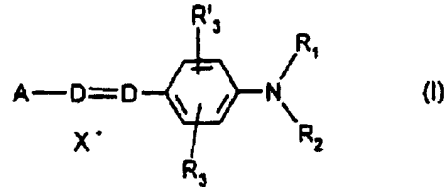
本发明的内容是角蛋白纤维，特别是如头发之类的人的角蛋白纤维染色的备用组合物，该组合物在适合染色的介质中含有至少一种经适当选择的阳离子直接染料，和至少一种苯的含氮直接染料，以及使用这种组合物的染色方法。

ISSN 1008-4274

1、人的角蛋白纤维染色的备用组合物，其特征在于该组合物在适合染色的介质中含有：

5 - 至少一种选自如下的阳离子直接染料：

a) 下述化学式(I)化合物：



式中：

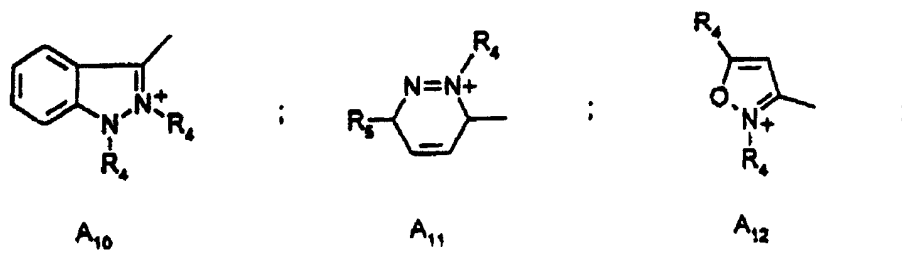
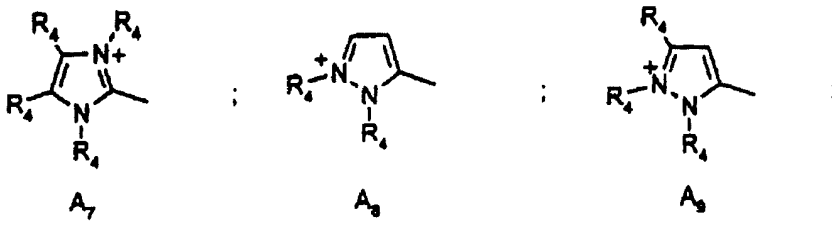
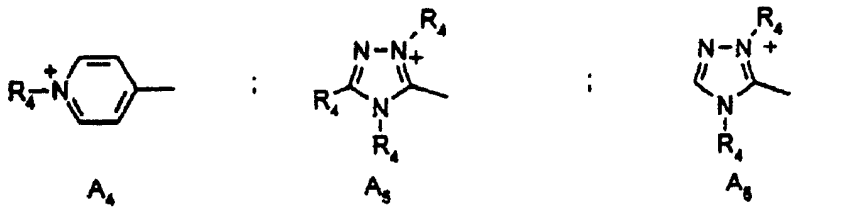
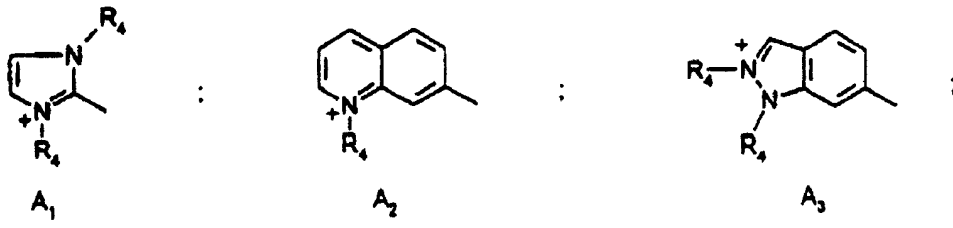
D 代表氮原子或 -CH 基团，

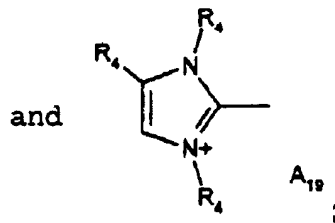
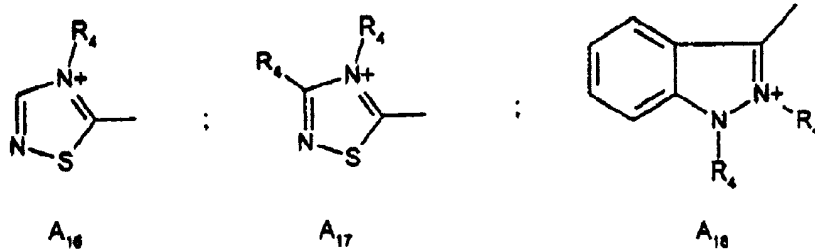
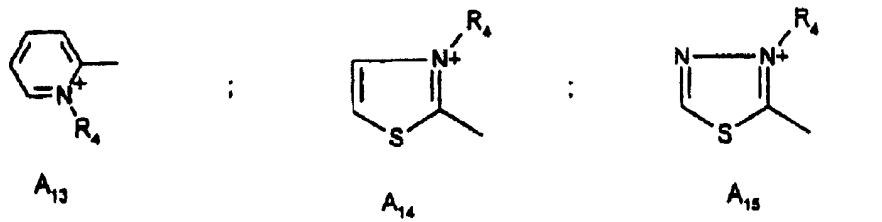
10 R_1 与 R_2 相同或不同，它们代表氢原子；未取代或被 -CN、-OH 或 -NH₂ 基取代的 C₁-C₄ 烷基；或与苯环的碳原子构成任选地含氧或含氮的杂环，其环未取代或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代；4'-氨基苯基，

R_3 与 R'_3 相同或不同，它们代表氢原子或选自氟、溴、碘与氯的卤素原子、氰基、C₁-C₄ 烷氧基或乙酰基，

15 X 代表选自氟离子、硫酸甲酯离子与乙酸根离子的阴离子，

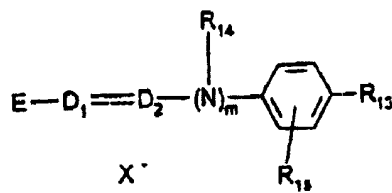
A 代表选自由下述结构 A1 至 A19 表示的基团：





式中 R₄ 代表未取代的、或被羟基取代的 C₁-C₄ 烷基，R₅ 代表 C₁-C₄ 烷氧基，其条件是当 D 代表 -CH 时，A 代表 A₄ 或 A₁₃，并当 R₃ 不是烷氧基时，则 R₁ 与 R₂ 不同时代表氢原子；

5 c) 下述化学式 (III) 与 (III') 的化合物：



(III)

其中：

R₁₃ 代表氢原子、C₁-C₄ 烷氧基、如溴、氯、碘与氟的卤素原子或氨基，

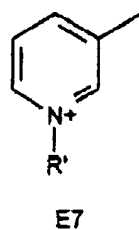
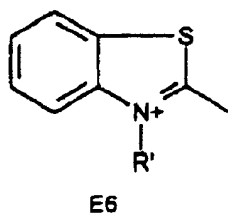
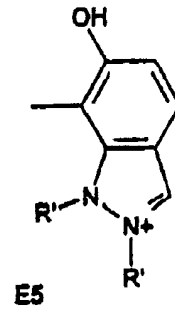
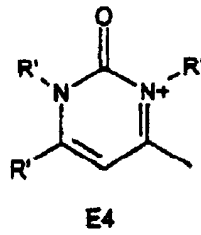
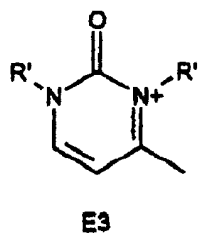
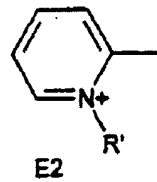
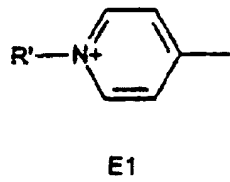
R₁₄ 代表氢原子、C₁-C₄ 烷基或与苯环碳原子构成任选地含氧的杂环
10 和/或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的杂环，

R_{13} 代表氮原子、如溴、氯、碘与氟的卤素原子，
 D_1 与 D_2 相同或不同，它们代表氮原子或 -CH 基团，
 $m=0$ 或 1，

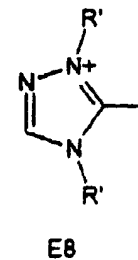
5 其条件是当 R_{13} 代表未取代的氨基时，则 D_1 与 D_2 同时代表 -CH 基团，而 $m=0$ ，

X^- 代表优选地选自氯离子、硫酸甲酯离子与乙酸根离子的阴离子，

E 代表选自下述结构 E1 至 E8 的基团：

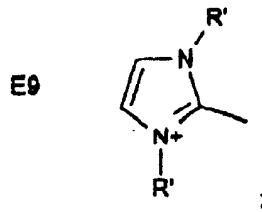


and



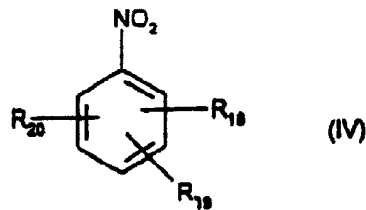
10 式中 R' 代表 C_1 - C_4 烷基；

当 $m=0$ 与 D_1 代表氮原子时，则 E 还代表下述结构 E9 基团：



式中 R' 代表 C₁-C₄ 烷基,

-和至少一种选自下列化学式 (IV) 化合物的硝基苯直接染料:



5 式中:

- R₁₈ 代表氨基; 被下述基团单取代或双取代的氨基: C₁-C₄ 烷基、单羟基 C₁-C₄ 烷基、氨基 C₁-C₄ 烷基、脲基 C₁-C₄ 烷基,

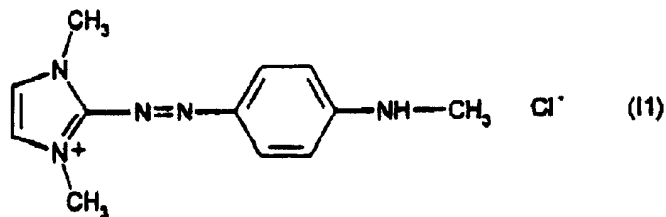
- R₁₉ 代表氢原子; 氨基; 羟基; C₁-C₄ 烷基; C₁-C₄ 烷氧基、单羟基 C₁-C₄ 烷氧基; 多羟基 C₂-C₄ 烷氧基; 被下述基团单取代或双取代的氨基:

10 基: C₁-C₄ 烷基、单羟基 C₁-C₄ 烷基、多羟基 C₂-C₄ 烷基;

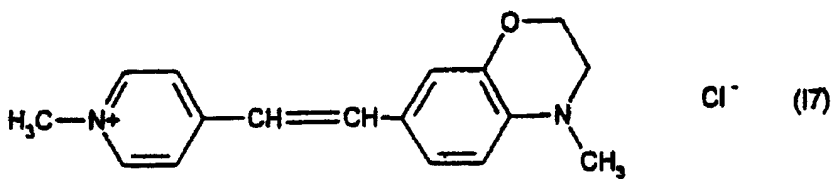
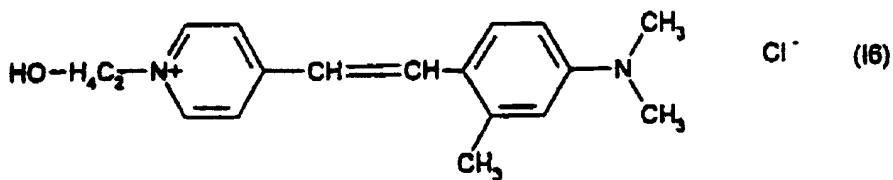
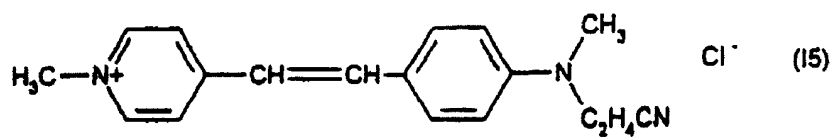
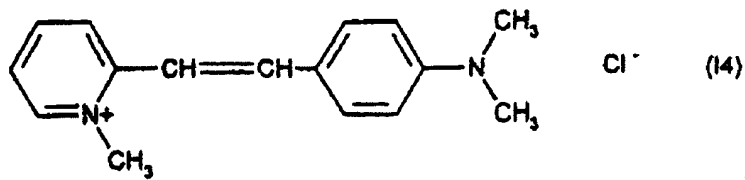
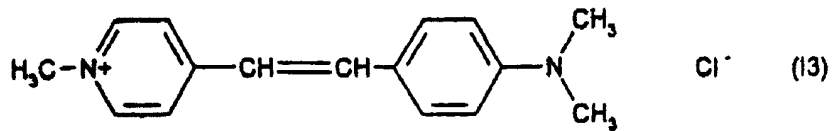
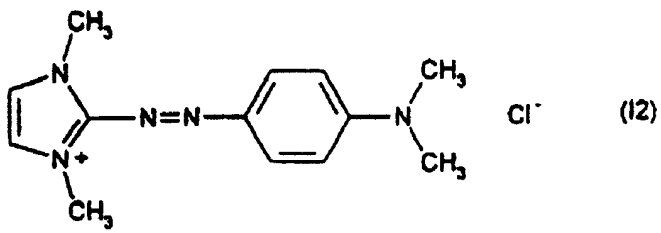
- R₂₀ 代表氢原子或卤素原子、C₁-C₄ 烷基。

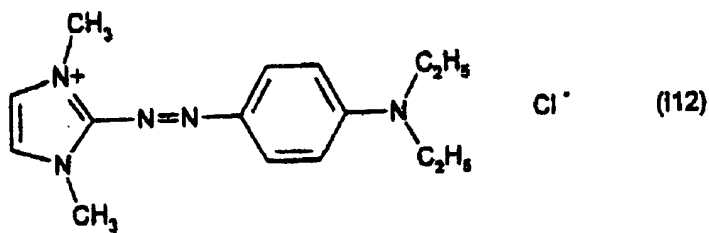
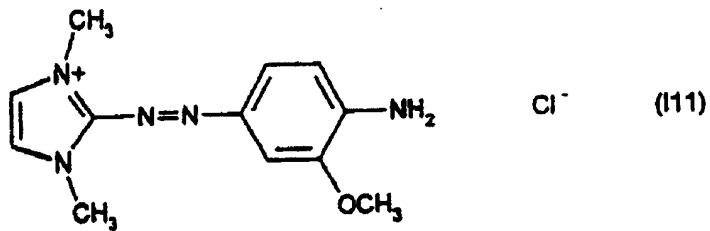
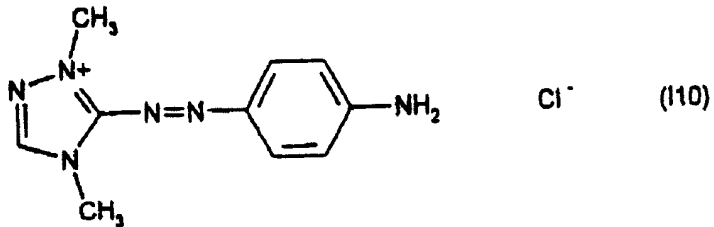
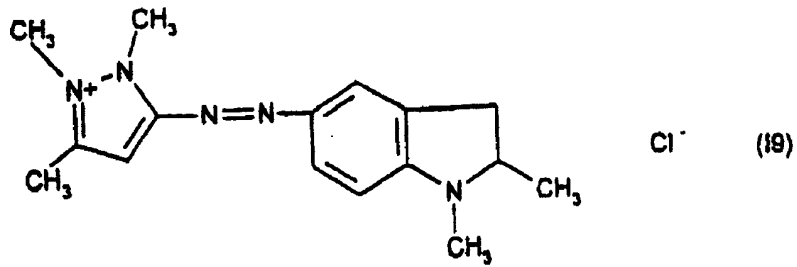
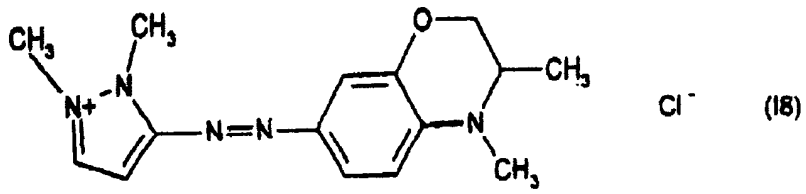
2、根据权利要求1所述的组合物, 其中的角蛋白纤维是头发。

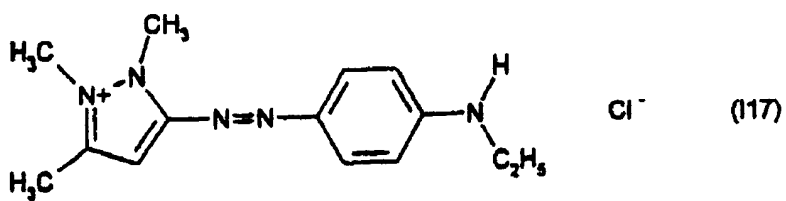
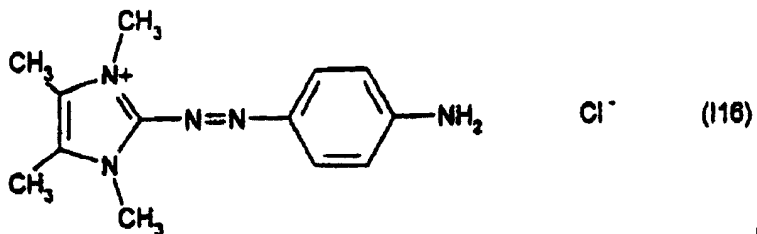
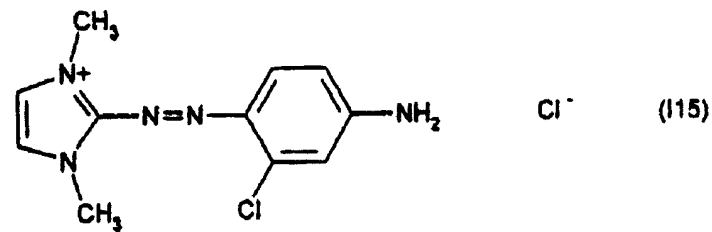
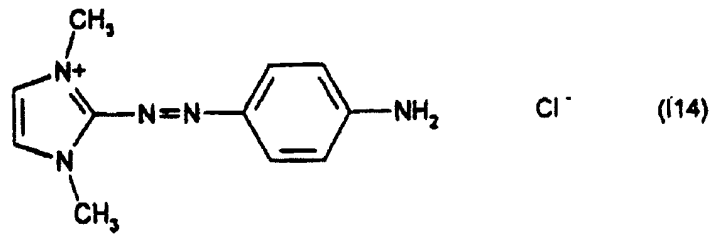
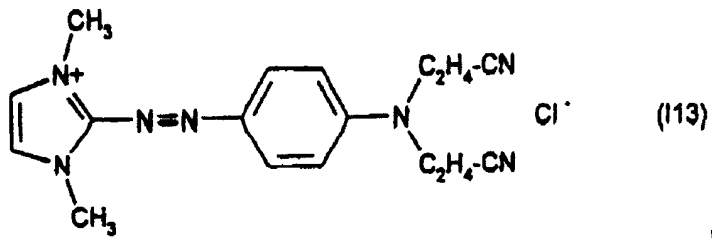
3、根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于化学式 (I) 阳离子直接染料选自满足下述结构 (I1)-(I52) 的化合物:

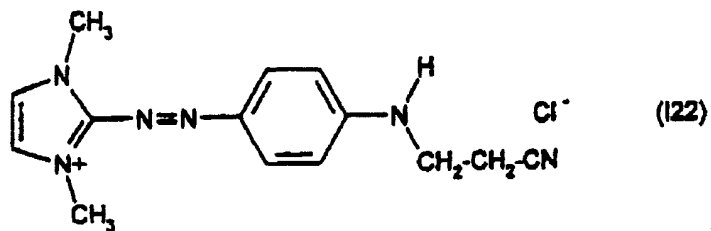
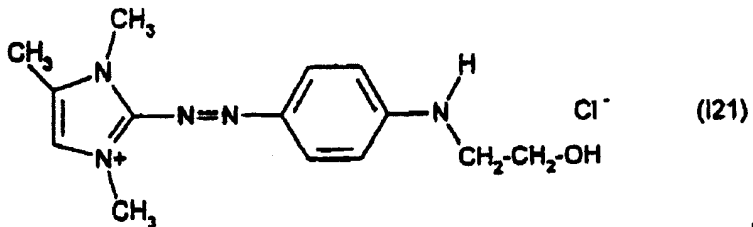
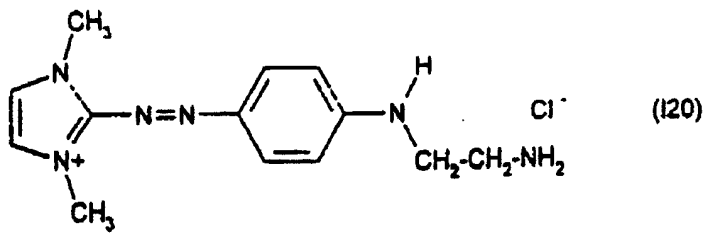
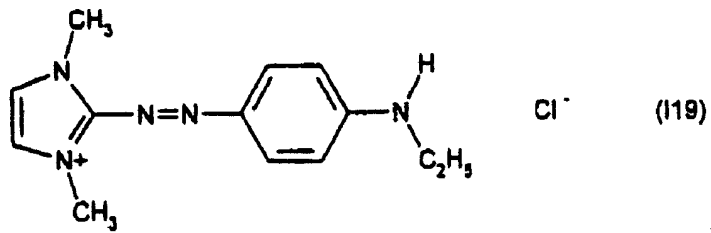
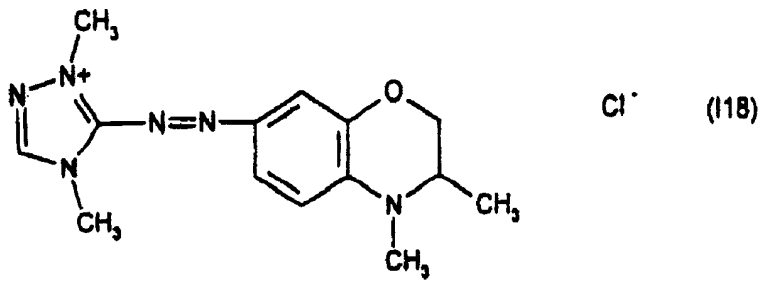


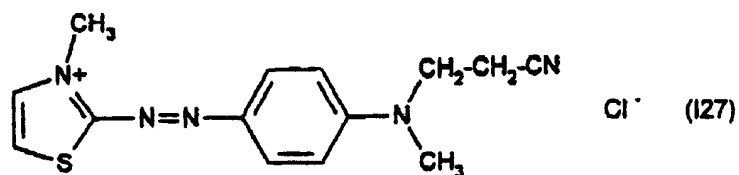
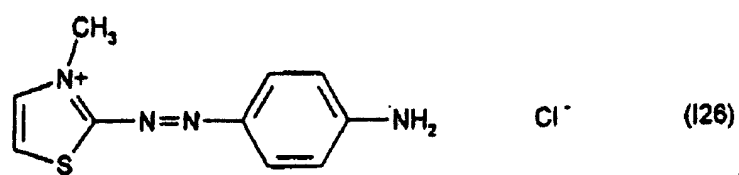
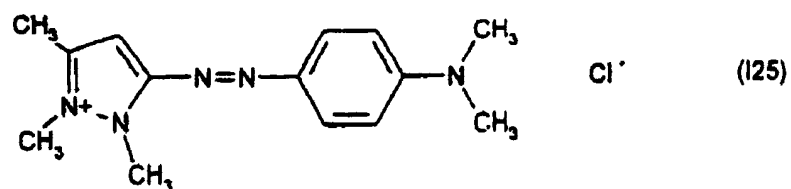
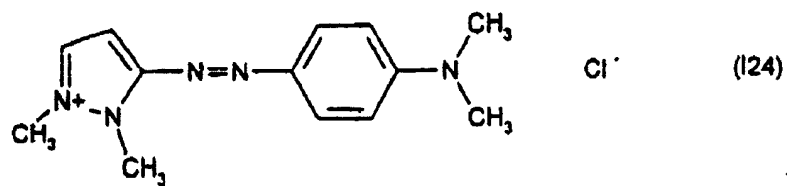
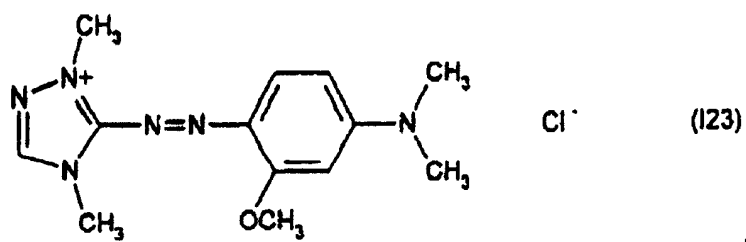
15

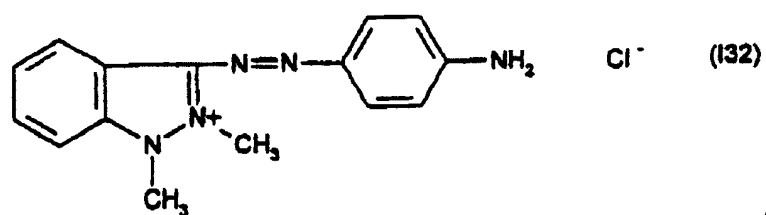
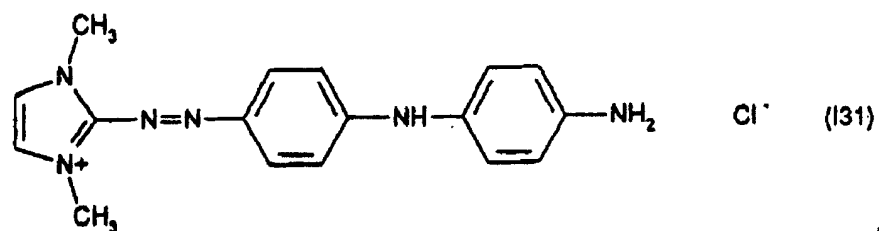
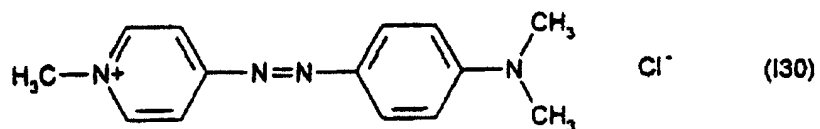
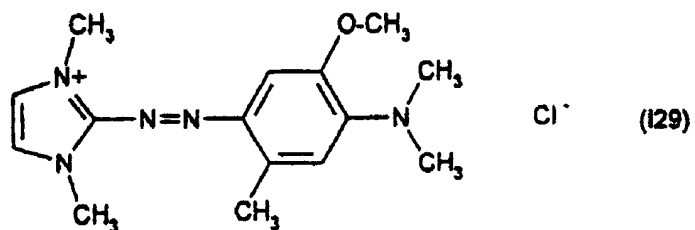
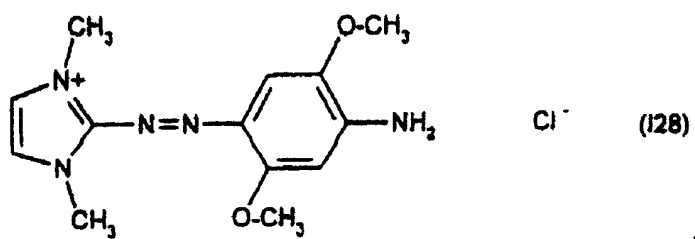


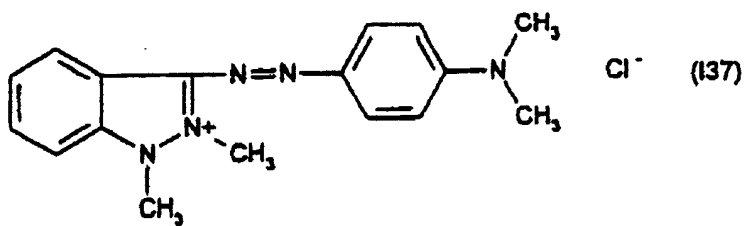
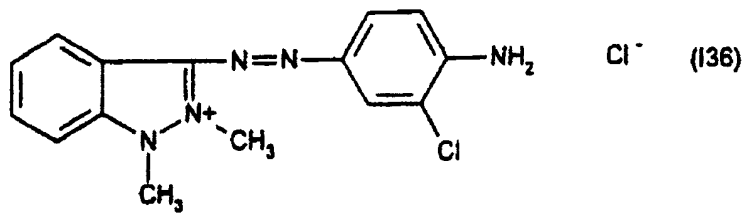
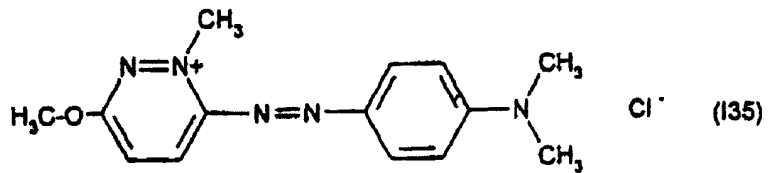
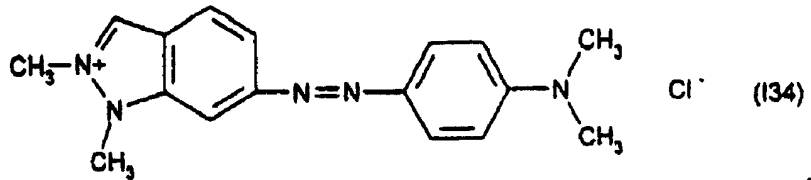
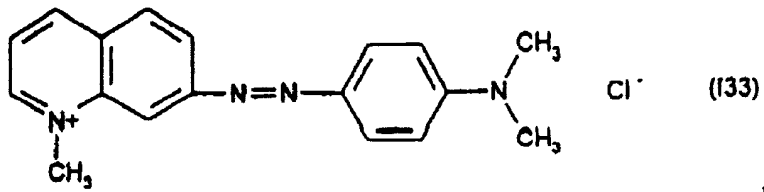


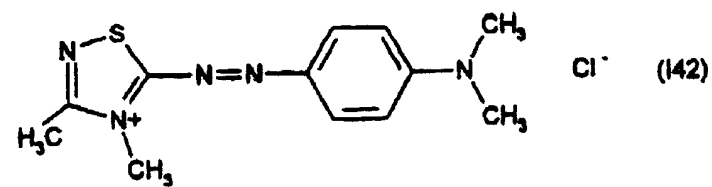
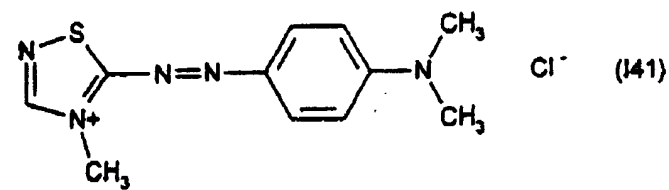
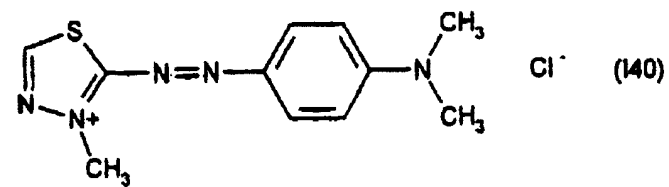
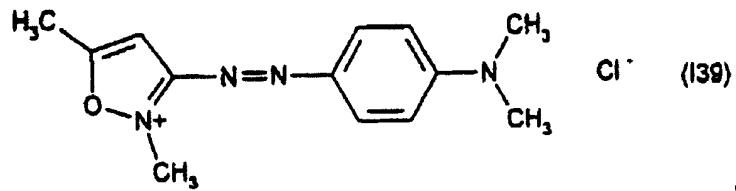
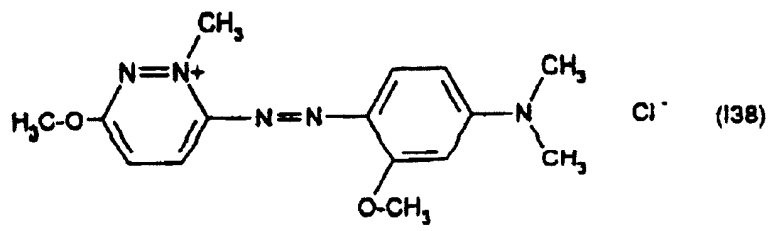


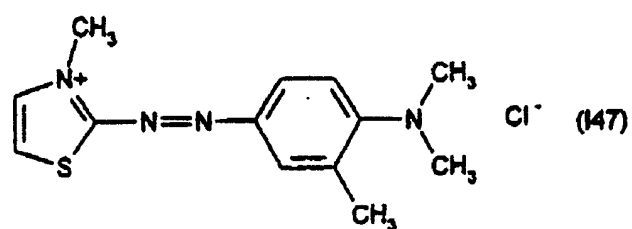
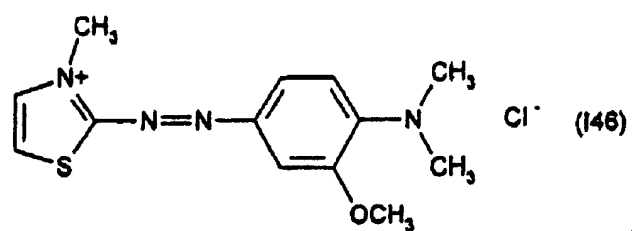
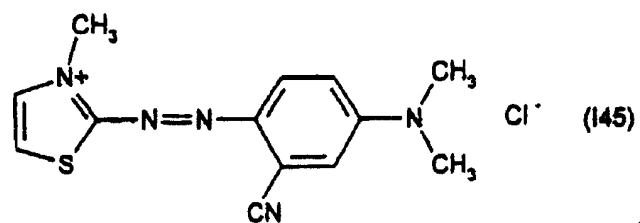
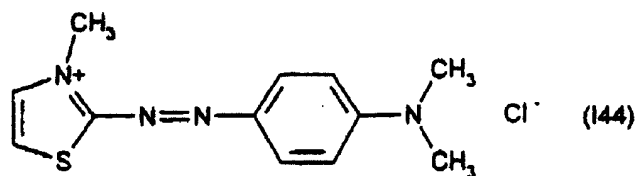
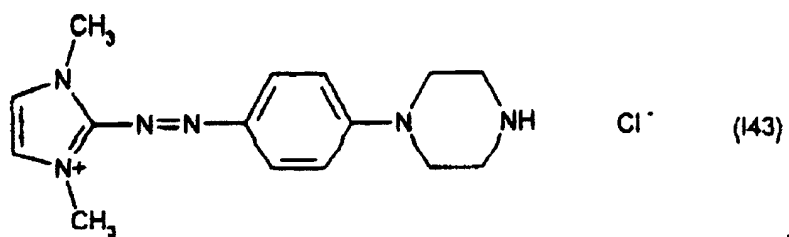


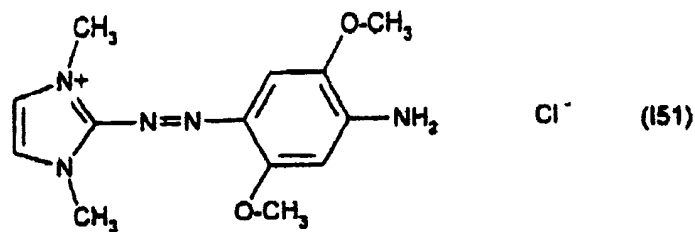
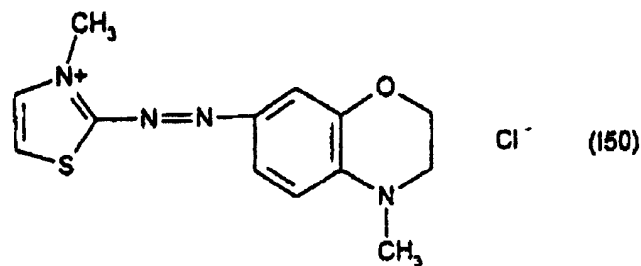
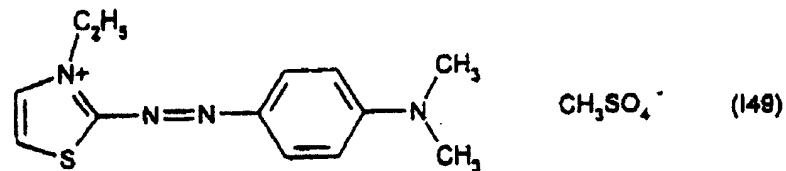
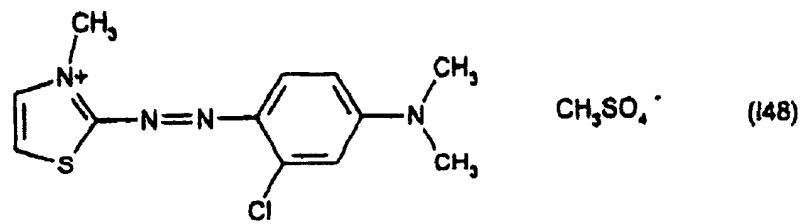




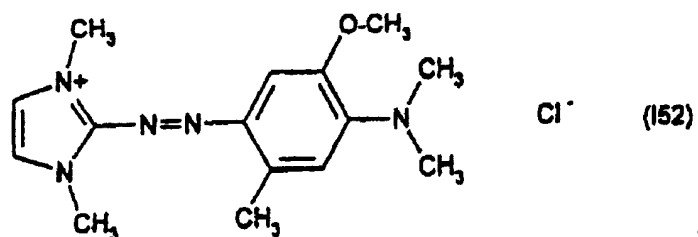




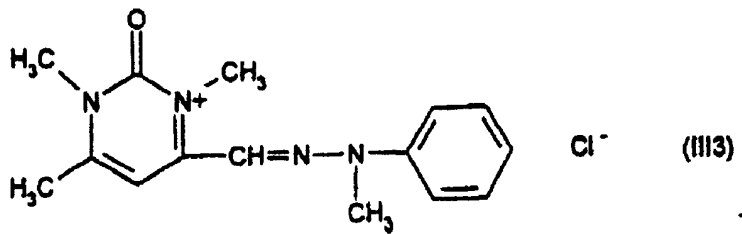
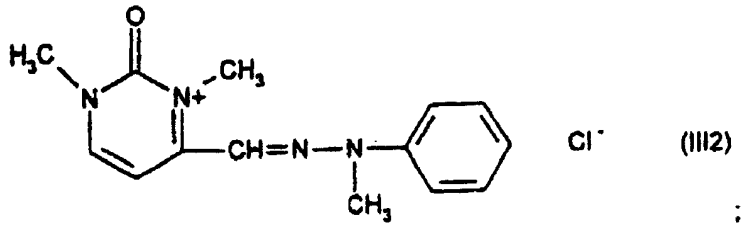
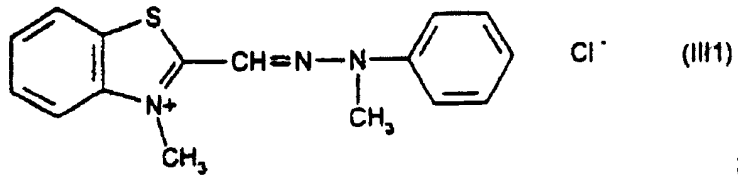


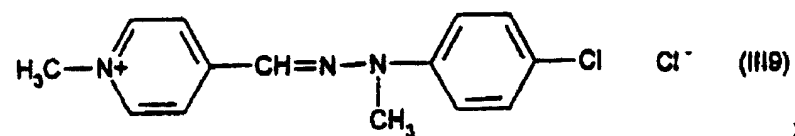
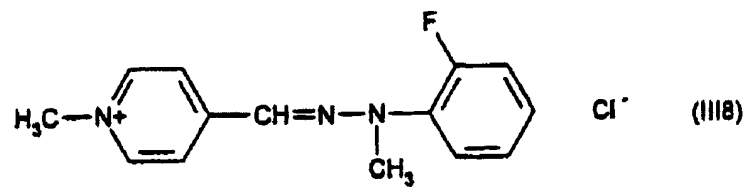
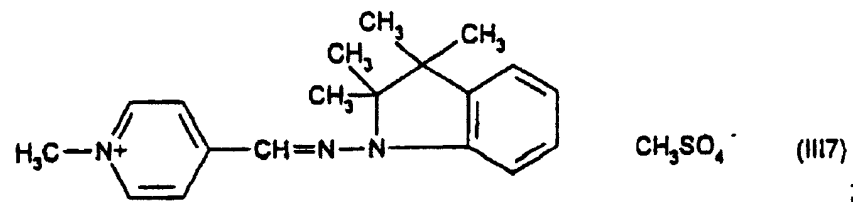
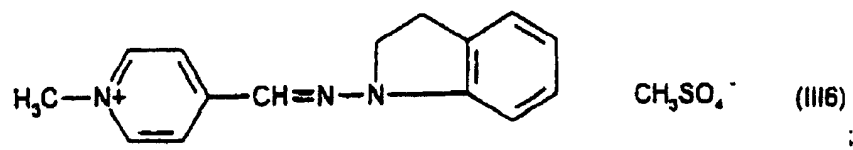
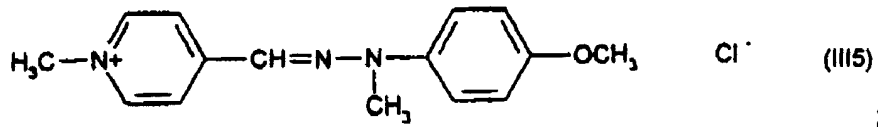
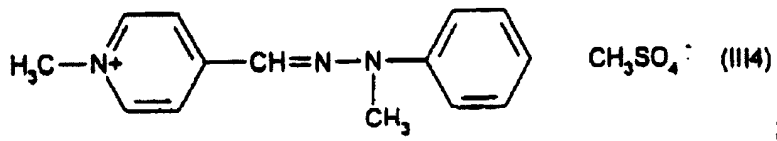


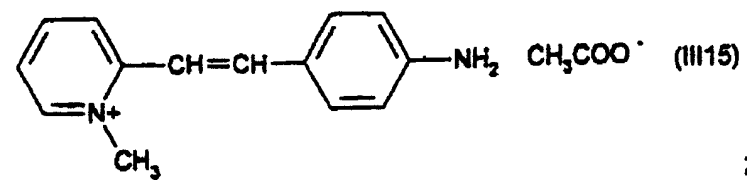
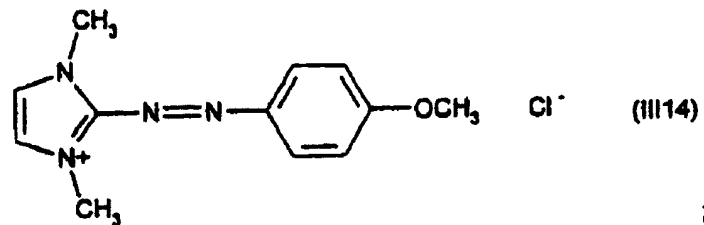
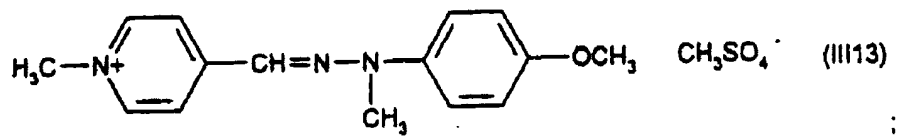
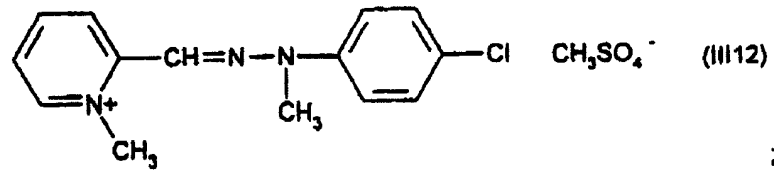
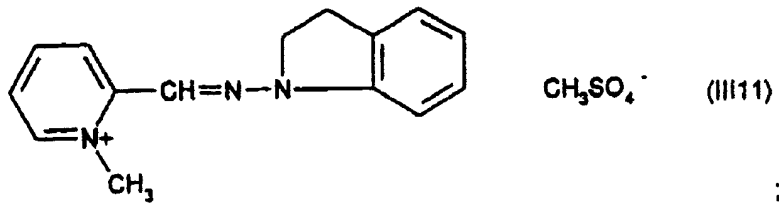
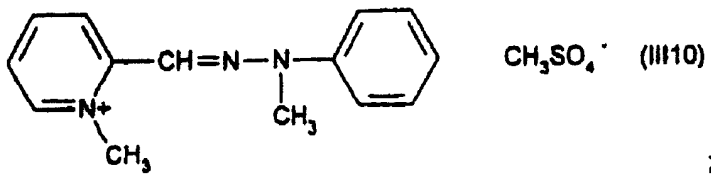
和

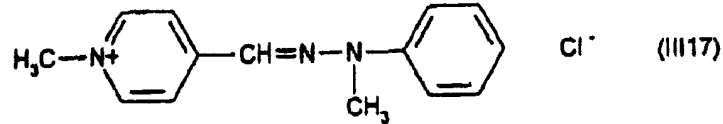
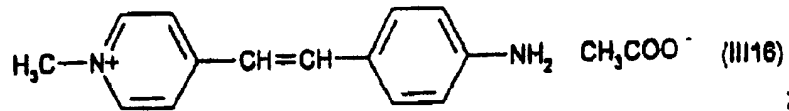


4、根据权利要求1或2所述的组合物，其特征在于化学式(III)阳离子直接染料选自满足下述结构(III1)-(III18)的化合物：

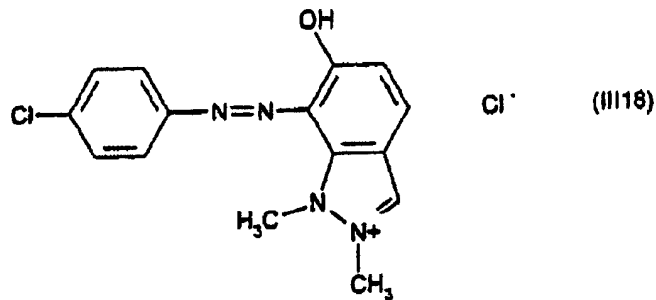








和



5、根据权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其特征在于一种或多种阳离子直接染料是该备用染色组合物总重量的 0.001-10 重量%。

6、根据权利要求 5 所述的组合物，其特征在于一种或多种阳离子直接染料是该备用染色组合物总重量的 0.05-5 重量%。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于化学式(IV)硝基苯染料选自如下：

- 4-(N-乙基-N-β-羟乙基)氨基-1-N-(β-羟乙基)氨基硝基苯，
- 5-氯-3-N-(乙基)氨基-4-羟基硝基苯，
- 10 - 5-氨基-3-氯-4-羟基硝基苯，
- 2-N-(γ-羟丙基)氨基-5-N,N-双-(β-羟乙基)氨基硝基苯，
- 5-羟基-2-N-(γ-羟丙基)氨基氨基硝基苯，
- 1,3-双-(β-羟乙基)氨基-4-氯-6-硝基苯，
- 2,4-二氨基硝基苯，
- 15 - 3,4-二氨基硝基苯，
- 2,5-二氨基硝基苯，
- 3-氨基-4-羟基硝基苯，
- 4-氨基-3-羟基硝基苯，
- 5-氨基-2-羟基硝基苯，
- 20 - 2-氨基-5-羟基硝基苯，

- 4-氨基-3-羟基硝基苯,
- 5-氨基-2-羟基硝基苯,
- 2-氨基-3-羟基硝基苯,
- 2-氨基-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 5 - 2-氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2,5-N,N'-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5--N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-氨基-5-N-(甲基)氨基硝基苯,
- 2-N-(甲基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 10 - 2-N-(甲基)氨基-5-(N-甲基-N- β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2,5-N,N'-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-羟基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-氯-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 15 - 2-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 3-氨基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(甲基)氨基-5-(N-甲基-N- β,γ -二羟基丙基)氨基硝基苯,
- 3-N-(β -羟乙基)氨基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 20 - 2-氨基-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(甲基)氨基-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-4-N,N-(二甲基)氨基硝基苯,
- 3-氨基-4-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 25 - 2-N-(甲基)氨基-5-(N- δ -氨基-n-丁基)氨基硝基苯,
- 2-N-(γ -氨基-n-丙基)氨基-5-N,N-(二甲基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5-氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-氯-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 30 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 3-羟基-4-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-4-羟基硝基苯,

- 2-[2-羟基-3-N-(β-羟乙基)氨基-6-硝基]苄氧基]乙胺, 与
- 2-[2-羟基-3-N-(β-羟丙基)氨基-6-硝基]苄氧基]乙胺。

8、根据权利要求 7 所述的组合物, 其特征在于化学式 (IV) 苯的含氮染料选自如下:

- 5 - 4-(N-乙基-N-β-羟乙基)氨基-1-N-(β-羟乙基)氨基硝基苯,
- 5-氟-3-N-(乙基)氨基-4-羟基硝基苯,
- 5-氨基-3-氟-4-羟基硝基苯,
- 2-N-(γ-羟丙基)氨基-5-N,N-双-(β-羟乙基)氨基硝基苯,
- 5-羟基-2-N-(γ-羟丙基)氨基硝基苯,
- 10 - 1, 3-双-(β-羟乙基)氨基-4-氟-6-硝基苯,
- 3, 4-二氨基硝基苯,
- 2-氨基-5-羟基硝基苯,
- 2-氨基-3-羟基硝基苯,
- 2-氨基-5-N-(β-羟乙基)氨基硝基苯,
- 15 - 2-氨基-5-N,N-双-(β-羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β-羟乙基)氨基-5-N,N-双-(β-羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β-羟乙基)氨基-5-羟基硝基苯, 和
- 2-N-(β-羟乙基)氨基-5-氨基硝基苯。

9、根据权利要求 1、2 或 3 的组合物, 其特征在于一种或多种硝基苯染料是该备用染色组合物总重量的 0.0005-15 重量%。

10、根据权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于一种或多种硝基苯染料是该备用染色组合物总重量的 0.005-10 重量%。

11、根据权利要求 1、2 或 3 的组合物, 其特征在于该组合物含有一种或多种氧化显色碱和/或一种或多种成色剂, 这些氧化显色碱选自对苯二胺、对-氨基苯酚、邻苯二胺与杂环碱, 这些成色剂选自间苯二胺、间氨基苯酚、间二苯酚、杂环成色剂, 例如像吲哚衍生物、二氢吲哚衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并咪唑衍生物、芝麻酚衍生物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物与吡嗪衍生物, 以及它们与酸的加成盐。

12、根据权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于一种或多种氧化显色碱是该备用染色组合物总重量的 0.0005-12 重量%, 其特征还在于一种或多种成色剂是该备用染色组合物总重量的 0.0001-10 重量%。

13、根据权利要求 12 所述的组合物, 其特征在于一种或多种氧化

显色碱是该备用染色组合物总重量的 0.005-8 重量%，其特征还在于一种或多种成色剂是该备用染色组合物总重量的 0.005-5 重量%。

14、根据权利要求 11 所述的组合物，其特征在于与酸的加成盐选自氢氯化物、氢溴化物、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐与乙酸盐。

5 15、根据权利要求 11 所述的组合物，其特征在于该组合物还含有至少一种氧化剂。

16、根据权利要求 15 所述的组合物，其特征在于该氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐，过酸盐，例如过硼酸盐与过硫酸盐，和选自过氧化物酶与具有 2 个电子的氧化-还原酶的酶。

10 17、根据权利要求 16 所述的组合物，其特征在于具有 2 个电子的氧化-还原酶选自吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶、甘油氧化酶、乳酸氧化酶、丙酮酸氧化酶与尿酸酶。

18、根据权利要求 17 所述的组合物，其特征在于具有 2 个电子的氧化-还原酶选自动物、微生物或生物技术来源的尿酸酶。

15 19、根据权利要求 18 的组合物，其特征在于一种或多种具有 2 个电子的氧化-还原酶是以该组合物总重量计为 0.01-20 重量%。

20、根据权利要求 19 所述的组合物，其特征在于一种或多种具有 2 个电子的氧化-还原酶是以该组合物总重量计为 0.1-5 重量%。

20 21、根据权利要求 18 的组合物，其特征在于该组合物含有所述具有 2 个电子的氧化-还原酶的给体，即酶作用物，其给体选自尿酸及其盐。

22、根据权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其特征在于适合染色的介质由水或由水与至少一种有机溶剂的混合物组成。

25 23、根据权利要求 1、2、或 3 所述的组合物，其特征在于该组合物的 pH 是 5-11。

24、人的角蛋白纤维染色的方法，其特征在于将至少一种如上述权利要求中任一项所限定的备用染色组合物涂到所述纤维上，其保留时间足以显出所期望的染色。

25. 根据权利要求 24 的方法，其中的角蛋白纤维是头发。

30 26、根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于该方法包括一个预备步骤，该步骤在于分别储存组合物 (A) 和组合物 (B)，一方面，组合物 (A) 在适于染色的介质中含有如权利要求 1-8 中任一权利要求限定的

至少一种阳离子直接染料、至少一种硝基苯直接染料和至少一种氧化显色碱和/或至少一种成色剂，另一方面，组合物(B)在适于染色的介质中含有在至少一种氧化剂，然后在使用时把它们混合在一起，之后将该混合物涂用到角蛋白纤维上。

5 27. 根据权利要求26的方法，其中的角蛋白纤维是头发。

28. 具有多个格子的染色设备，即染色“箱”，其特征在于该设备第一个格子装有如权利要求26限定的组合物(A)，第二个格子装有如权利要求26限定的组合物(B)。

角蛋白纤维的染色组合物与使用这种组合物的染色方法

5 技术领域

本发明涉及角蛋白纤维，具体是如头发之类的人的角蛋白纤维的染色组合物，该组合物在适合染色的介质中含有至少一种经适当选择的阳离子的直接染料，和至少一种苯的含氮直接染料，以及使用这种组合物的染色方法。

10 技术背景

人们熟知使用含有直接染料，具体是苯的含氮直接染料的染色组合物进行角蛋白纤维，具体是人的头发的染色。但是，这些直接染料加入染色组合物中时其缺陷是得到的染色强度不够，对洗头发更是如此。

15 然而，申请人现在发现将至少一种经适当选择的阳离子的直接染料，和至少一种苯的含氮直接染料组合起来，有可能得到新的染色组合物，而这些组合物能够得到高效的、选择性不大的并可以耐受头发可能受到的各种刺激的染色。

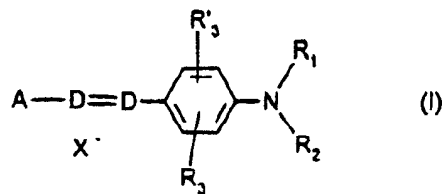
这种发现是本发明的基础。

20 发明内容

因此，本发明的第一个目的是角蛋白纤维，具体是如头发之类的人的角蛋白纤维染色的备用组合物，其特征在于该组合物在适合染色的介质中含有：

- 至少一种选自如下的阳离子直接染料：

25 a) 下述化学式(I)化合物：



式中：

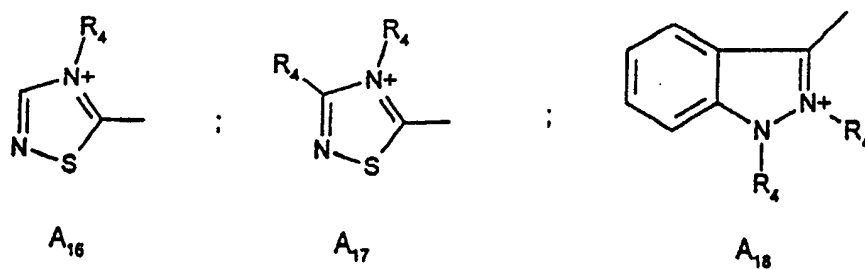
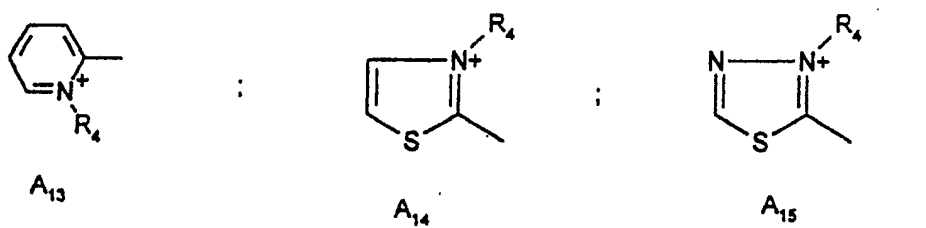
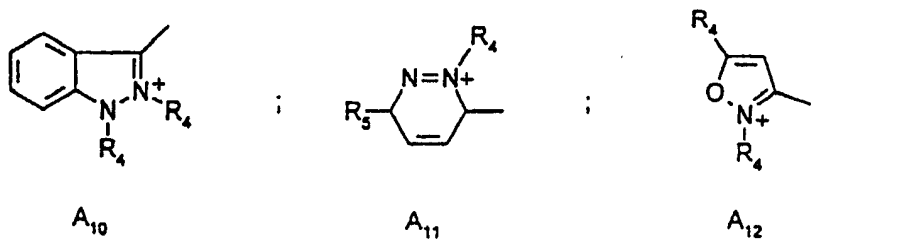
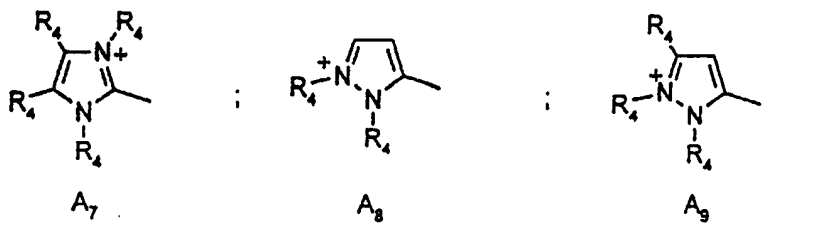
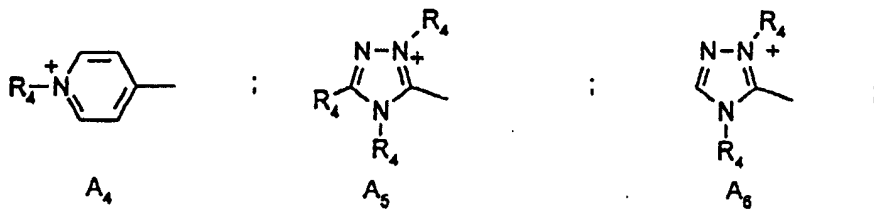
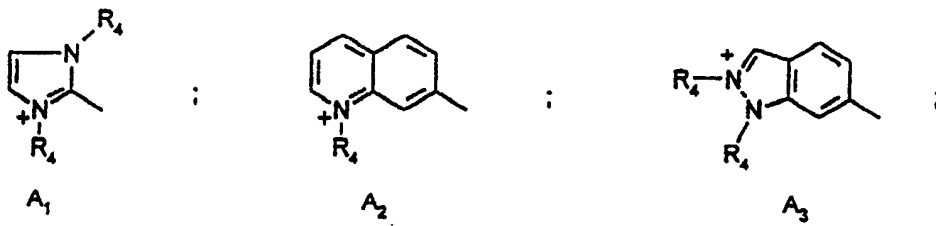
D 代表氮原子或 -CH 基团，

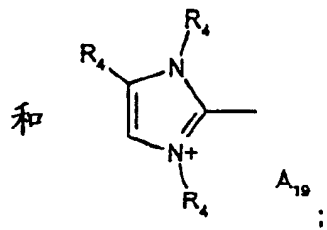
R_1 与 R_2 相同或不同，它们代表氢原子；可以被 $-CN$ 、 $-OH$ 或 $-NH_2$ 基取代的 C_1-C_4 烷基；或与苯环的碳原子构成任选地含氧或含氮的杂环，其环可能被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代；4'-氨基苯基，

R_3 与 R'_3 相同或不同，它们代表氢原子或选自氯、溴、碘与氟的卤素原子、氰基、 C_1-C_4 烷氧基或乙酰基，

X^- 代表优选地选自氯离子、硫酸甲酯离子与乙酸根离子的阴离子，

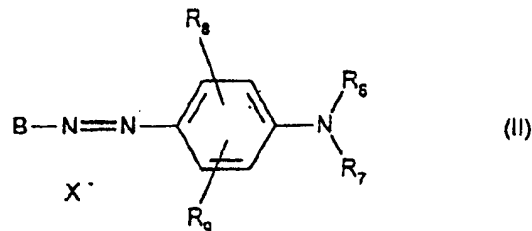
A 代表选自由下述结构 A1 至 A19 表示的基团：





式中 R₄ 代表可能被羟基取代的 C₁-C₄ 烷基, R₅ 代表 C₁-C₄ 烷氧基, 其条件是当 D 代表 -CH 时, A 代表 A₄ 或 A₁₃ 与 R₃ 不同于烷氧基, 则 R₁ 与 R₂ 不同时代表氢原子;

5 b) 下述化学式 (II) 化合物:



式中:

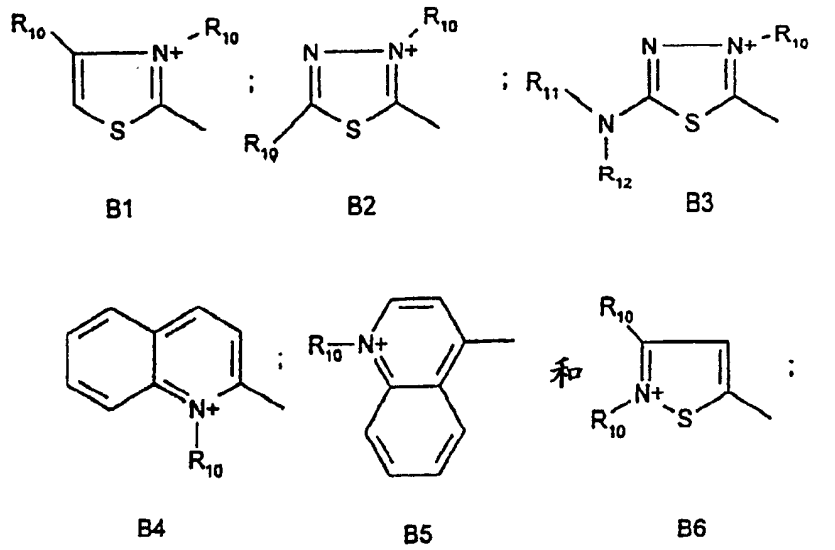
R₆ 代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基,

10 R₇ 代表氢原子, 可能被 -CN 基或氨基基团取代的烷基、4'-氨基苯基或与 R₆ 构成任选地含氧和/或含氮的杂环, 其环可能被 C₁-C₄ 烷基取代,

R₈ 与 R₉ 相同或不同, 它们代表氢原子或如溴、氯、碘与氟的卤素原子、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、-CN 基,

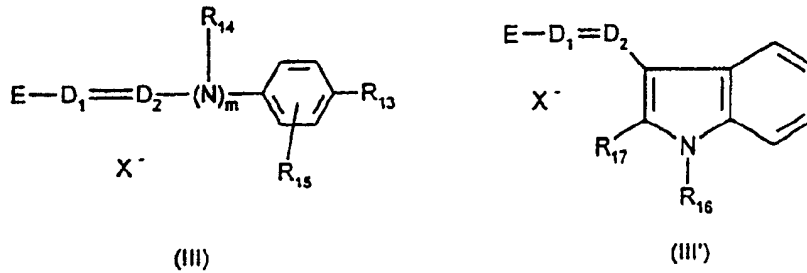
15 X⁻ 代表优选地选自氯离子、硫酸甲酯离子与乙酸根离子的阴离子,

B 代表选自下述结构 B1 至 B6 的基团:



式中 R_{10} 代表 C_1-C_4 烷基, R_{11} 与 R_{12} 相同或不同, 代表氢原子或 C_1-C_4 烷基;

c) 下述化学式 (III) 与 (III') 的化合物:



5

R_{13} 代表氢原子、 C_1-C_4 烷氧基、如溴、氯、碘与氟的卤素原子或氨基,

R_{14} 代表氢原子、 C_1-C_4 烷基或与苯环碳原子构成任选地含氧的杂环和/或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的杂环,

10 R_{16} 代表氢原子、如溴、氯、碘与氟的卤素原子,

R_{16} 和 R_{17} 相同或不同, 它们代表氢原子或 C_1-C_4 烷基,

D_1 与 D_2 相同或不同, 它们代表氮原子或 $-CH$ 基团,

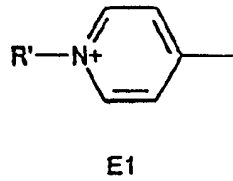
$m=0$ 或 1 ,

其条件是当 R_{13} 代表未取代的氨基时, 则 D_1 与 D_2 同时代表 $-CH$ 基团, 而 $m=0$,

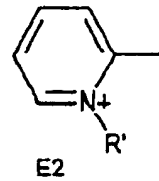
15

X^- 代表优选地选自氯离子、硫酸甲酯离子与乙酸根离子的阴离子,

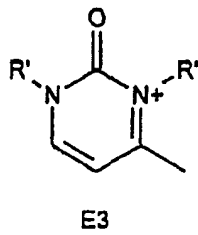
E 代表选自下述结构 E1 至 E8 的基团:



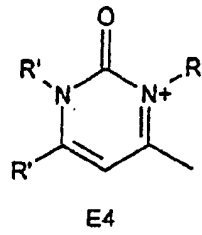
;



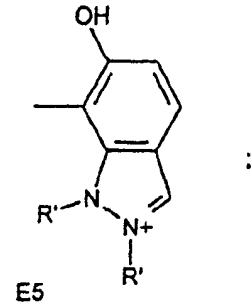
;



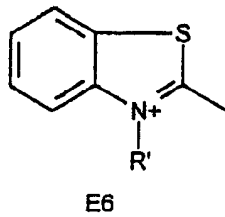
;



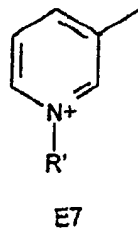
;



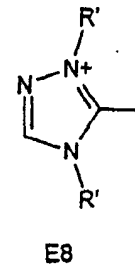
;



;



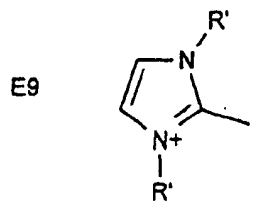
和



;

式中 R' 代表 C₁-C₄ 烷基;

当 m=0 与 D₁ 代表氮原子时, 则 E 还可以代表下述结构 E9 基团:



;

5

式中 R' 代表 C₁-C₄ 烷基,

-和至少一种苯的含氮直接染料.

本发明的备用染色组合物可得到高效易染的染色, 其染色选择性低, 对如光和恶劣天气之类的大气因素具有极好的耐受性质, 同时对头发可能受到的汗水与各种不同的处理(洗涤、烫发)也具有极好的耐

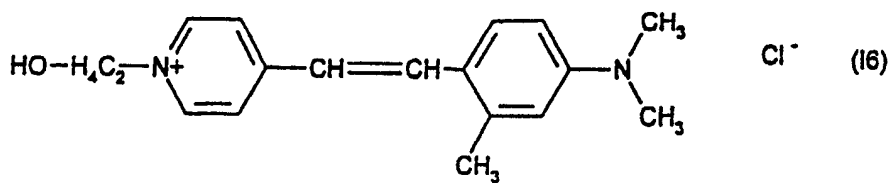
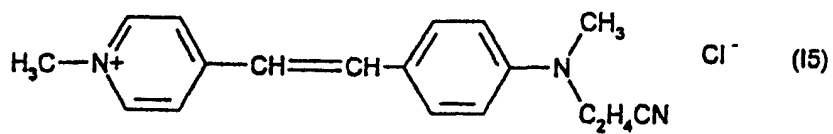
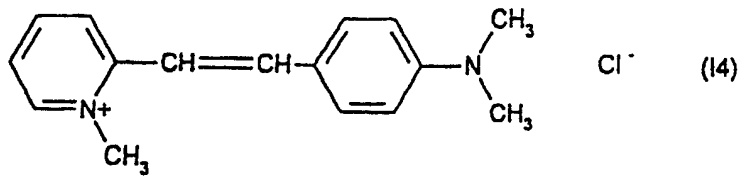
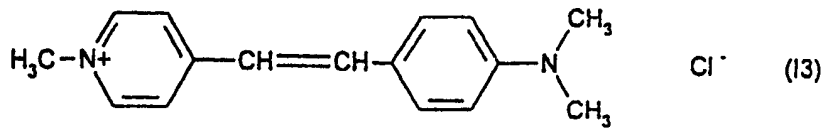
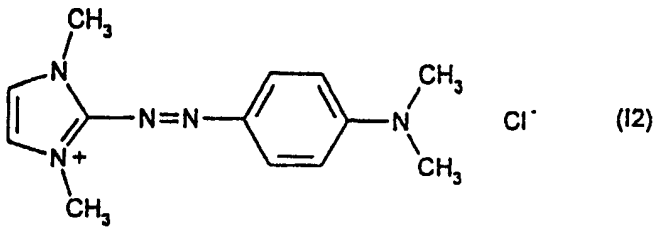
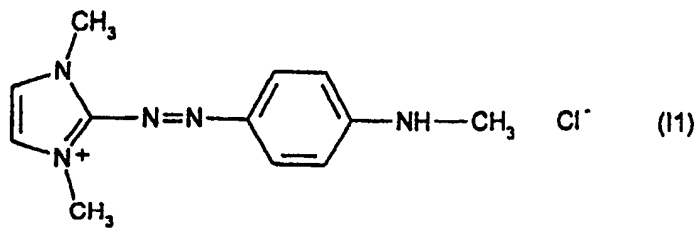
10

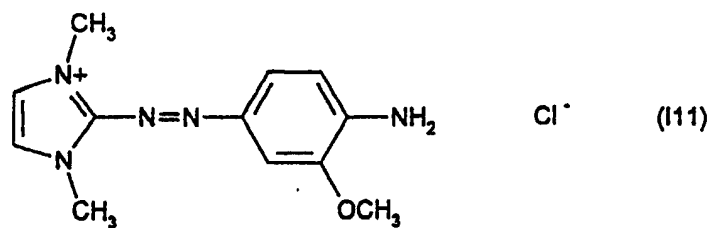
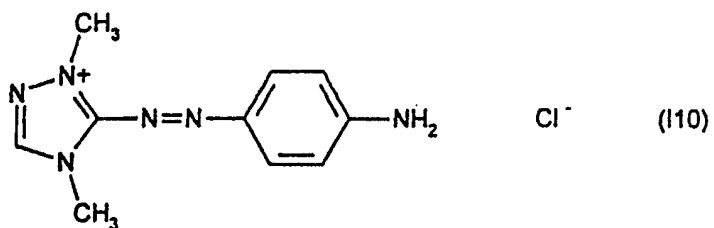
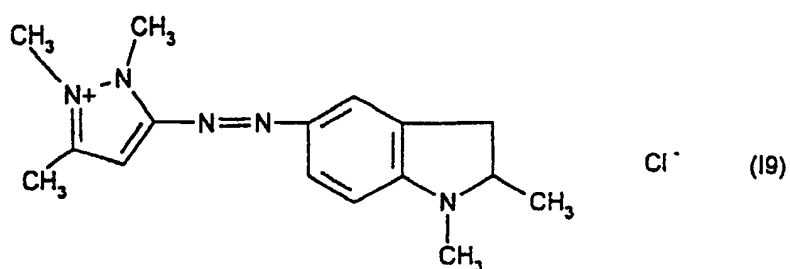
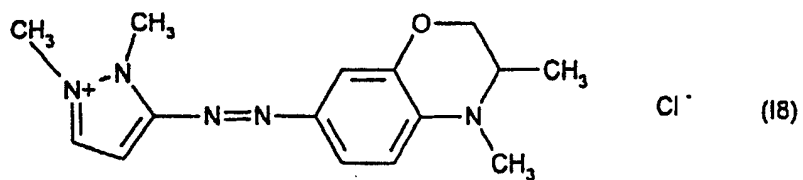
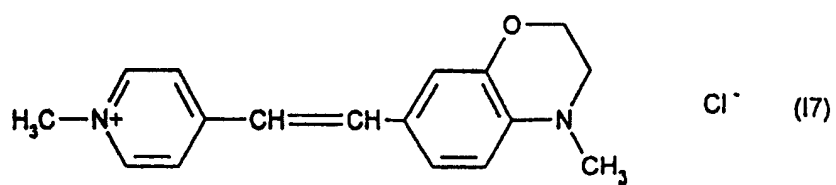
受性质。

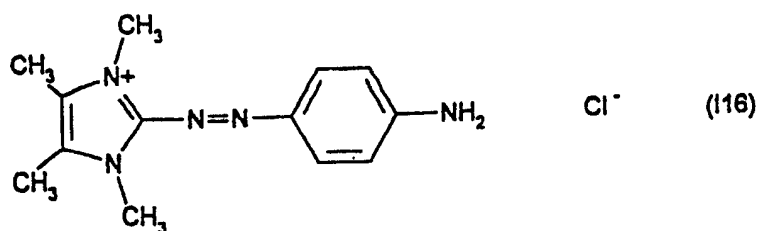
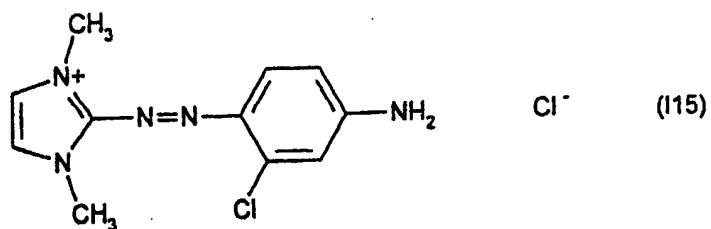
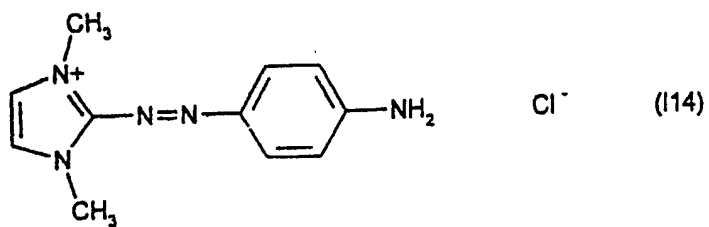
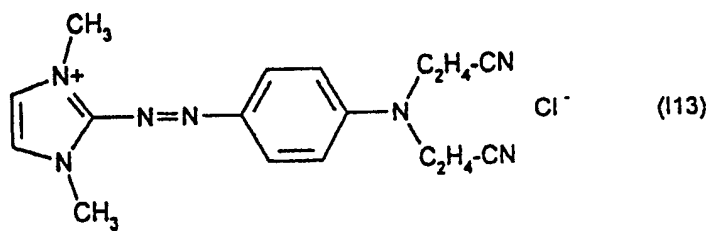
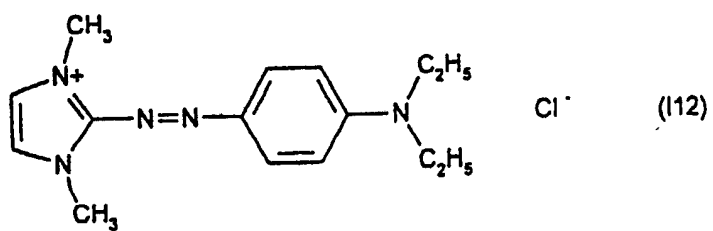
本发明还有一个目的是使用这种备用染色组合物进行角蛋白纤维染色的方法。

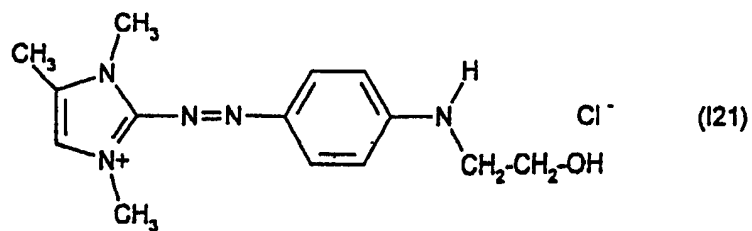
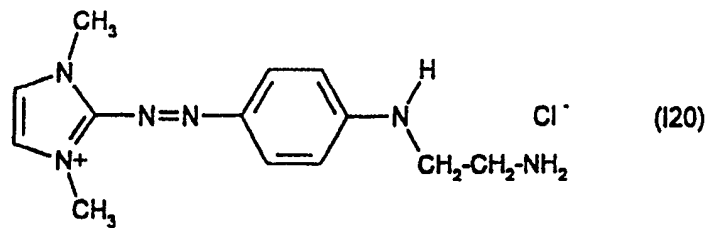
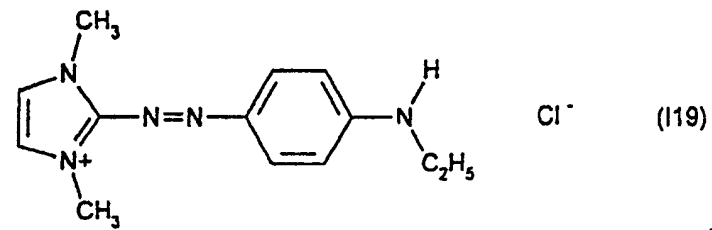
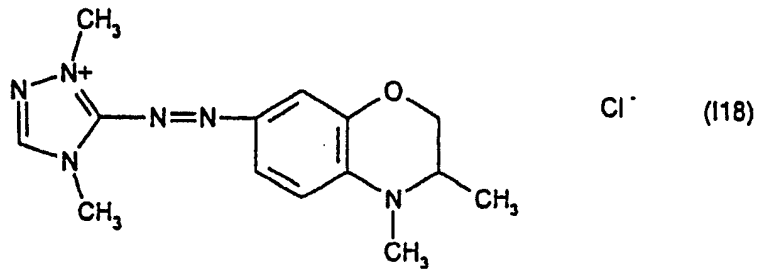
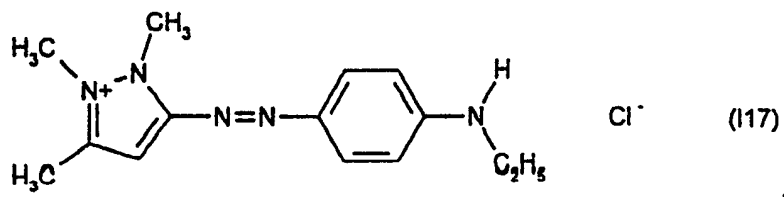
在本发明备用染色组合物中可使用的化学式(I)、(II)、(III)与
5 (III')阳离子直接染料是已知的化合物,例如在 WO 95/01772、WO 95/15144 与 EP-A-0 714 954 专利申请中已描述过。

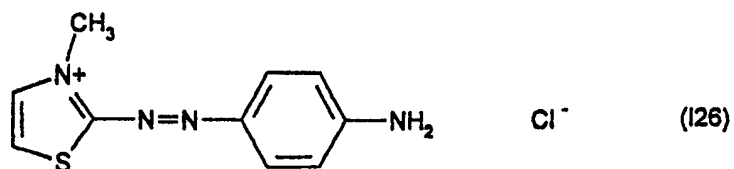
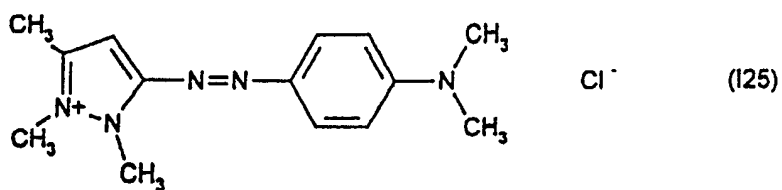
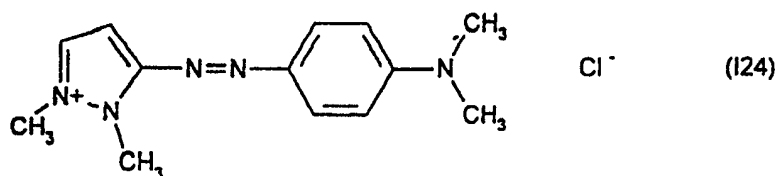
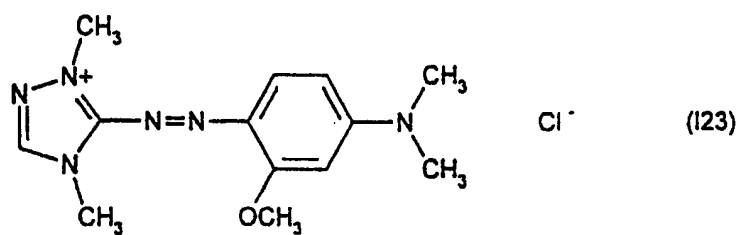
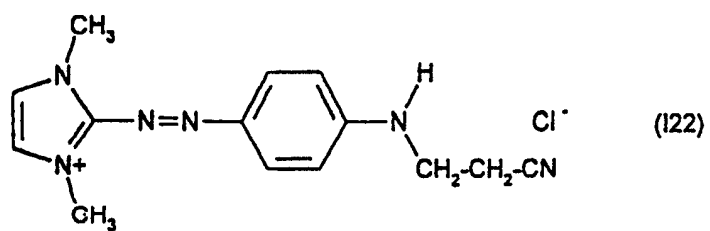
在本发明备用染色组合物中可使用的化学式(I)阳离子直接染料中,更具体地可以列举满足下述结构(I1)至(I52)的化合物:

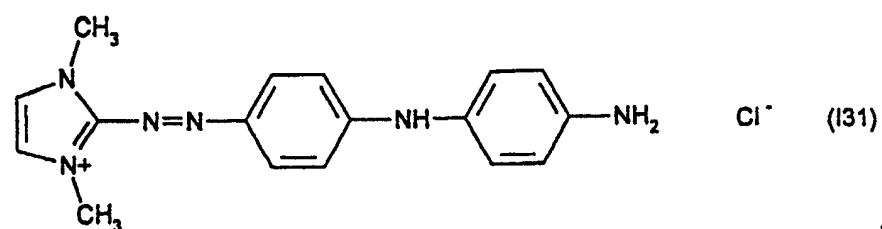
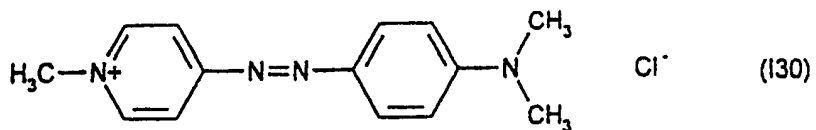
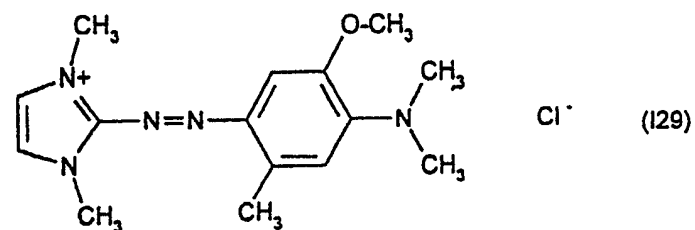
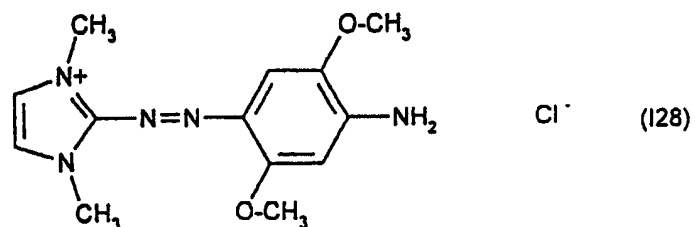
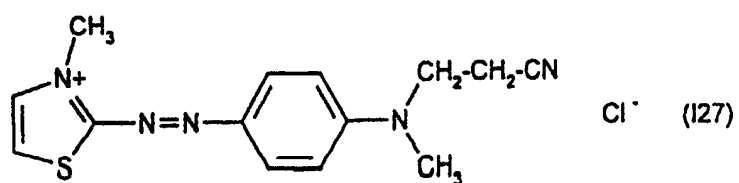


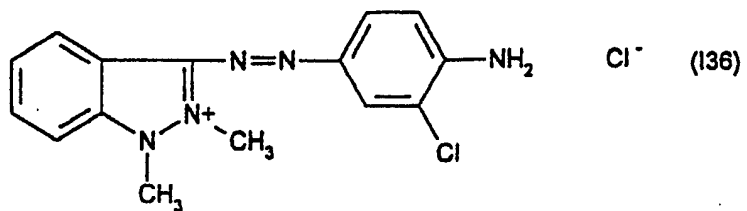
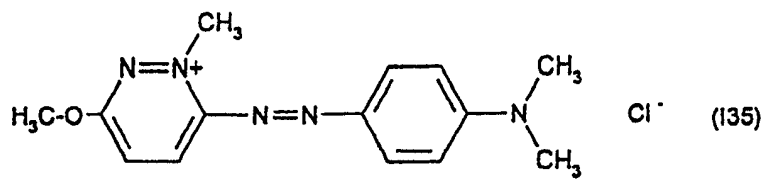
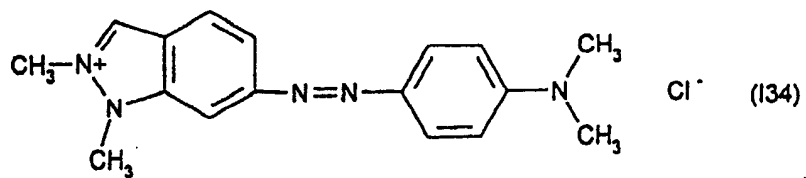
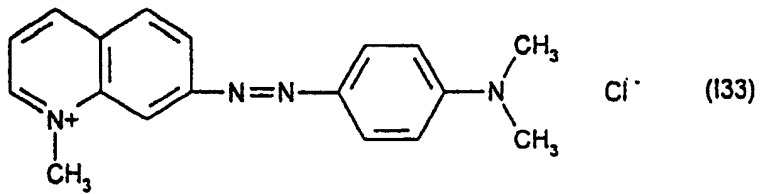
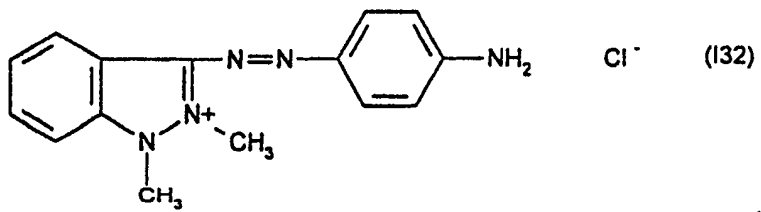


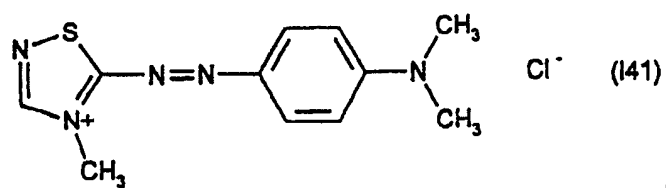
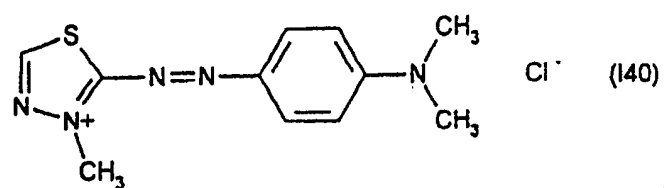
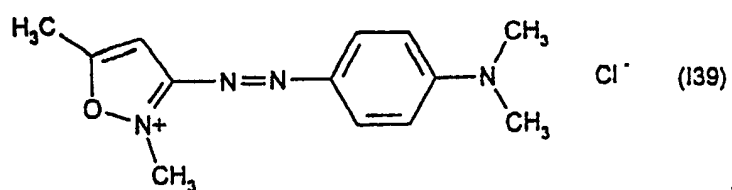
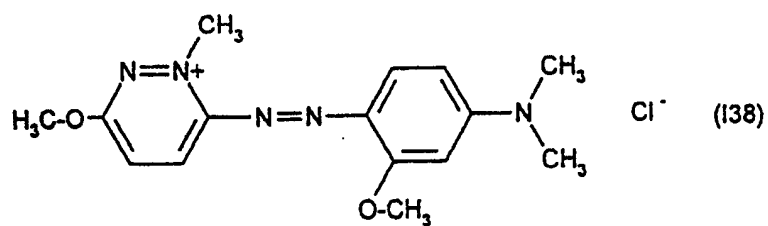
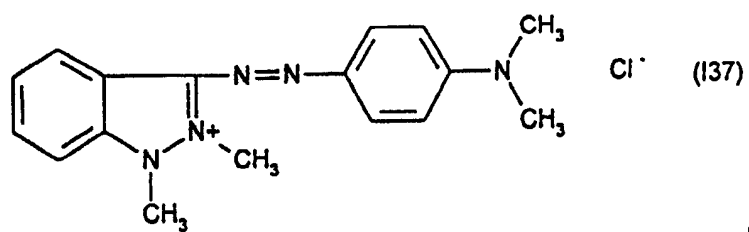


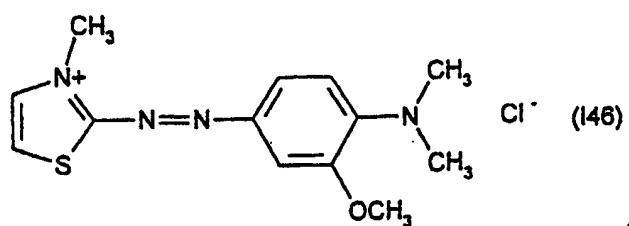
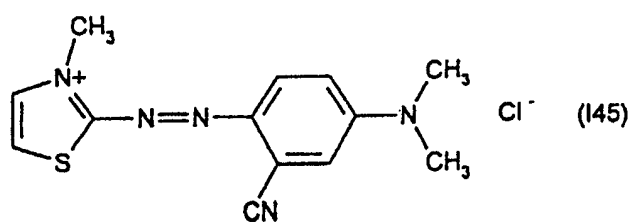
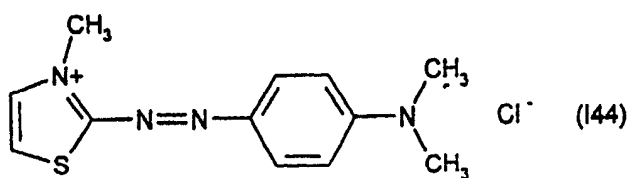
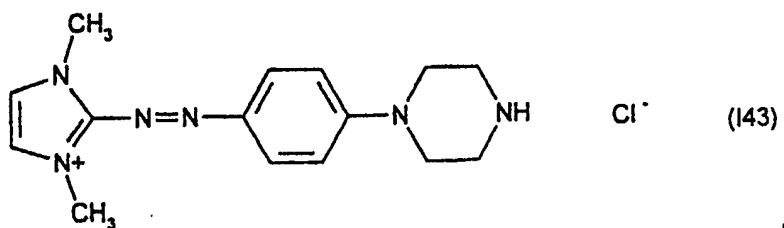
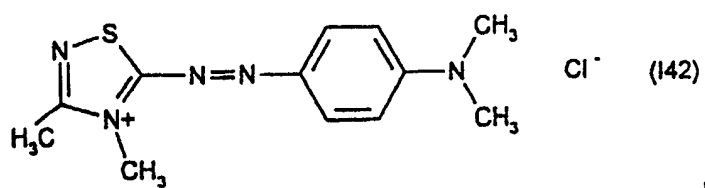


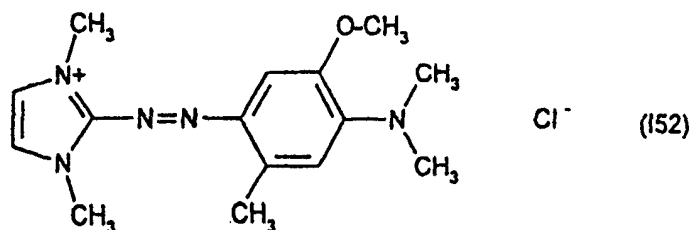
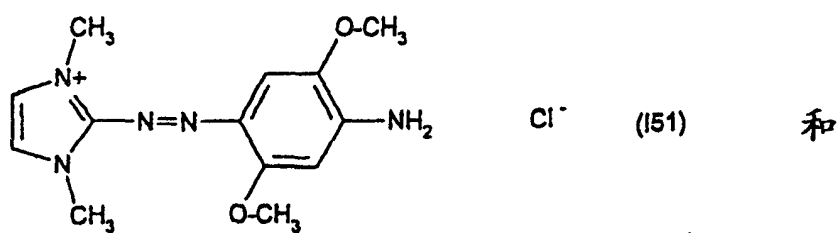
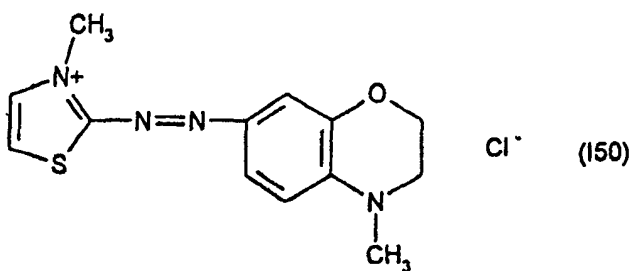
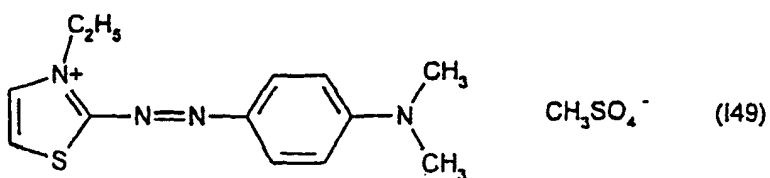
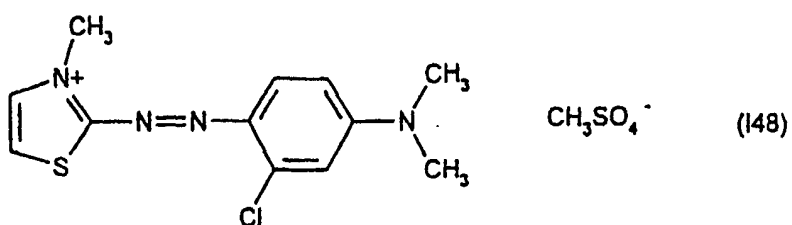
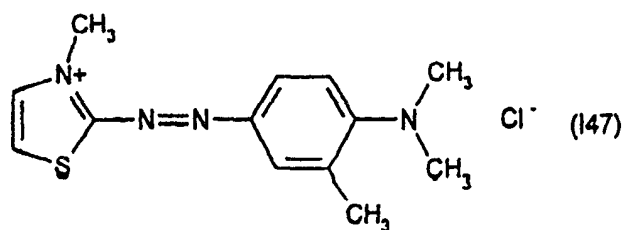






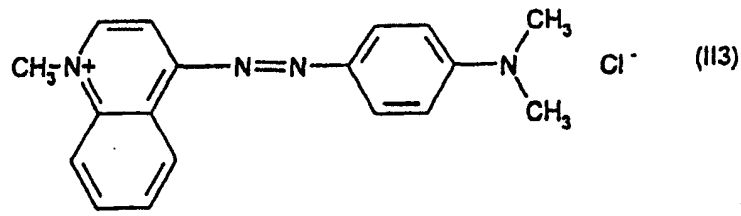
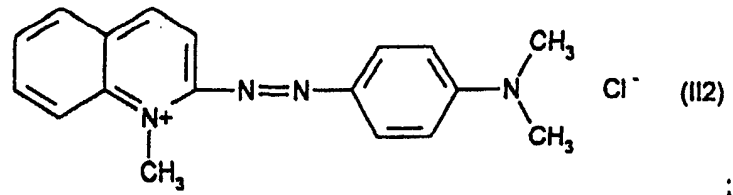
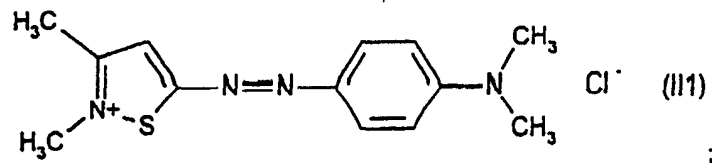


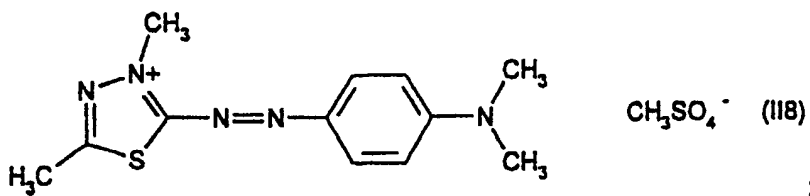
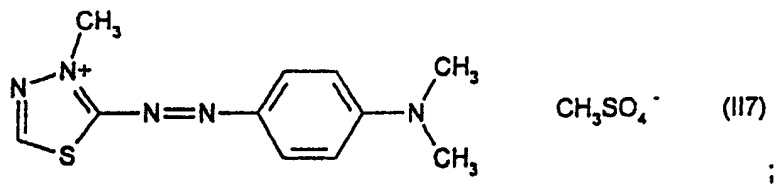
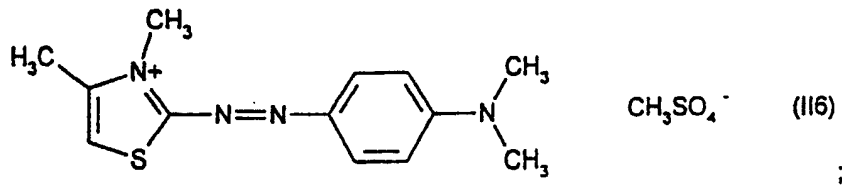
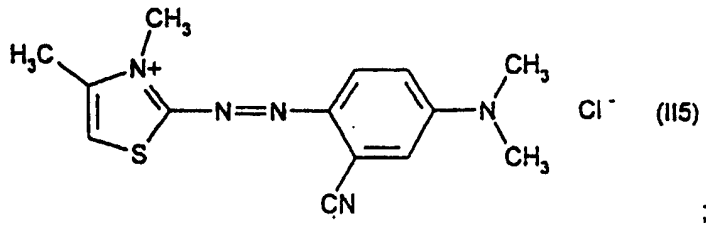
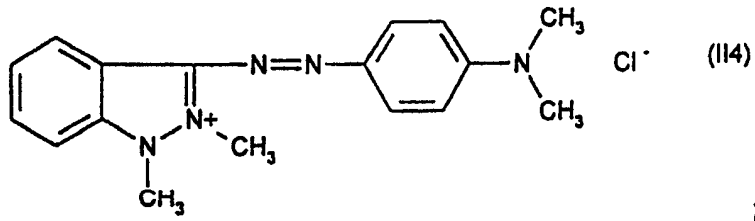


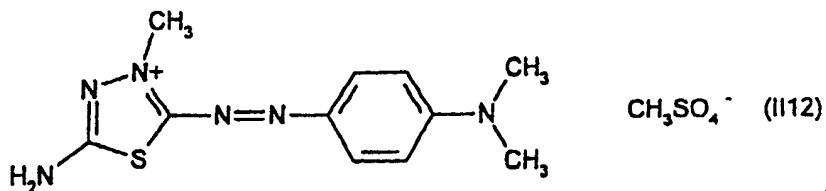
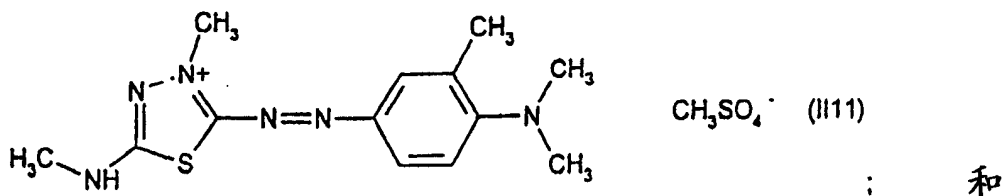
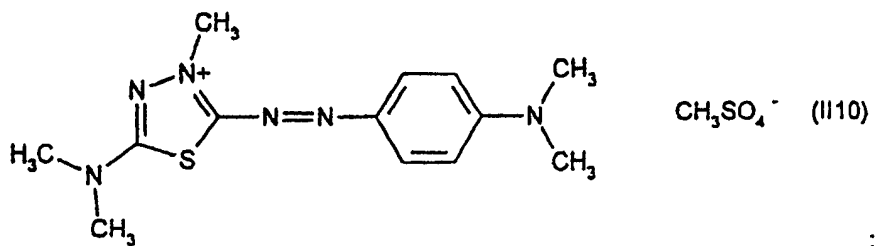
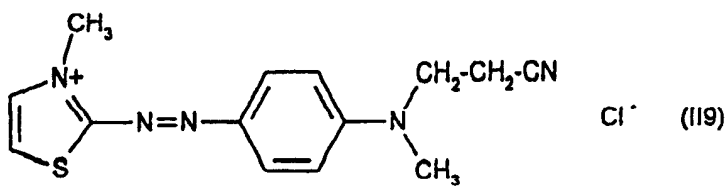


在上述结构 (I1) 至 (I52) 的化合物中，特别可取的是满足结构 (I1)、(I2)、(I14) 与 (I31) 的化合物。

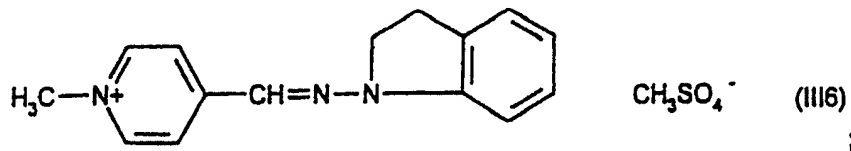
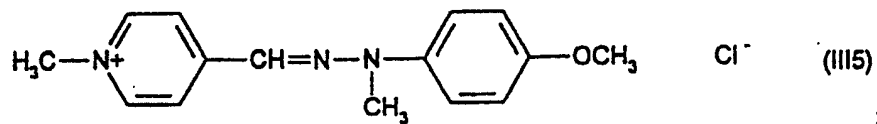
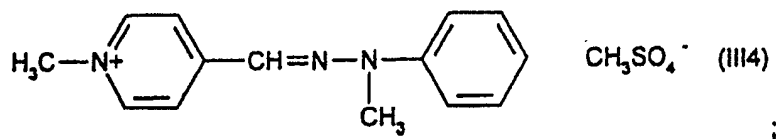
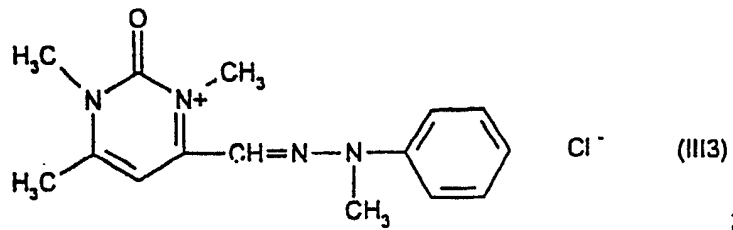
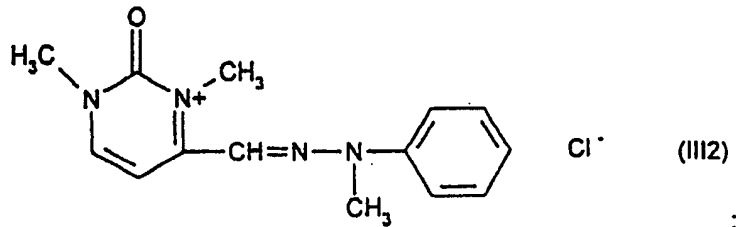
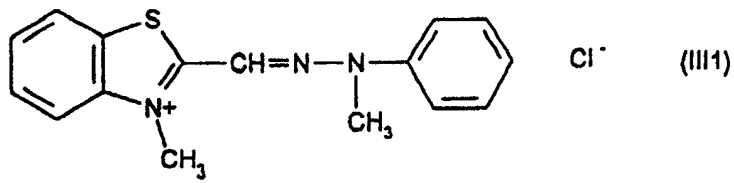
在本发明备用染色组合物中可使用的化学式(II)阳离子直接染料中,更具体地可以列举满足下述结构(III1)至(III2)的化合物:

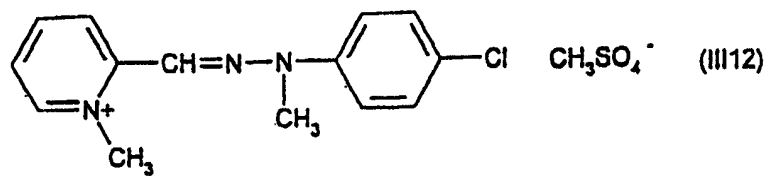
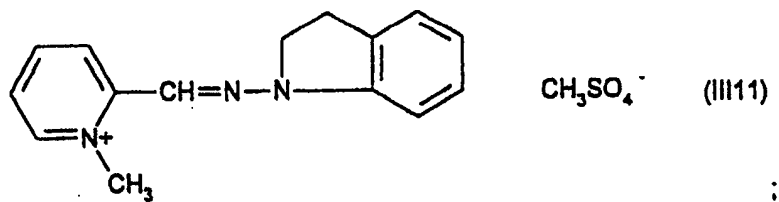
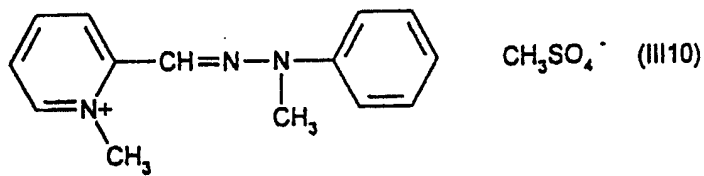
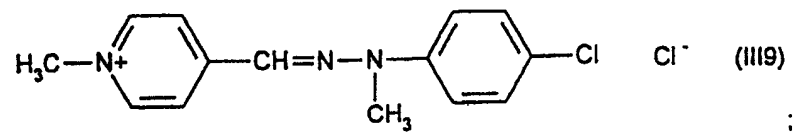
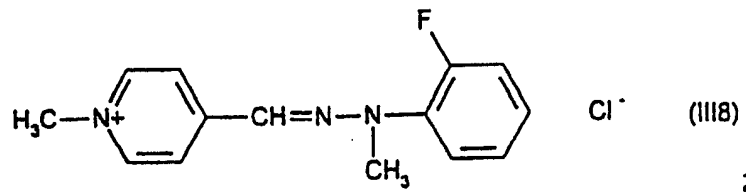
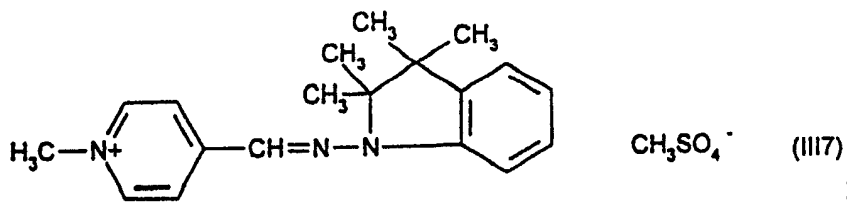


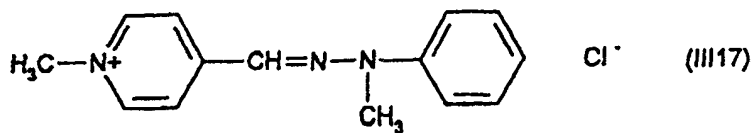
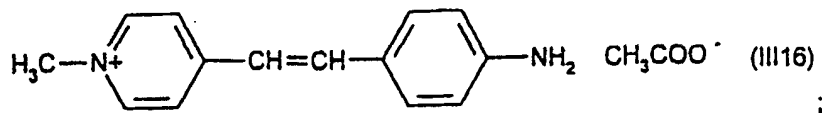
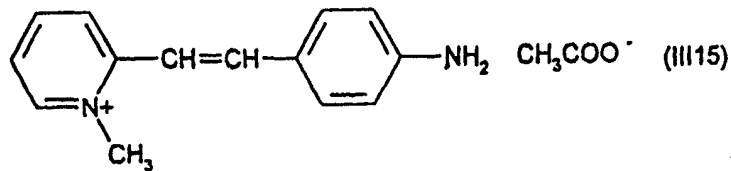
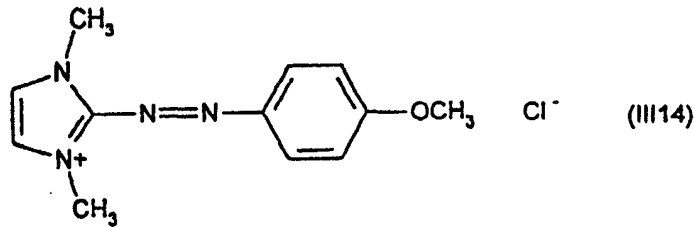
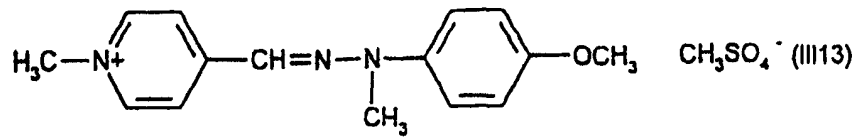




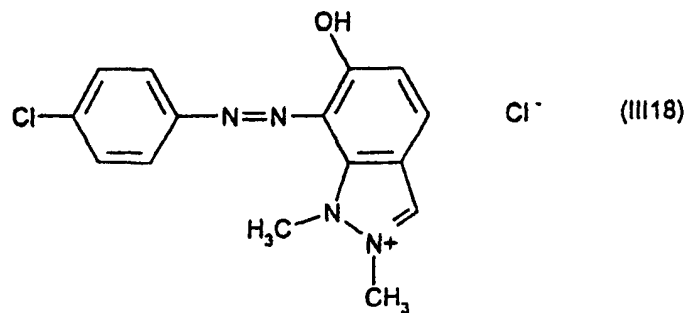
在本发明备用染色组合物中可使用的化学式(III)阳离子直接染料中,更具体地可以列举满足下述结构(III1)至(III18)的化合物:





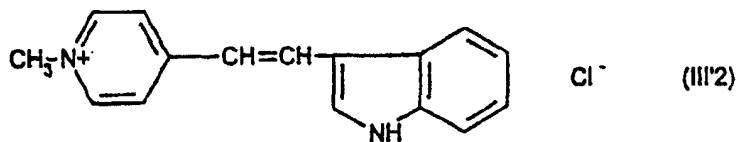
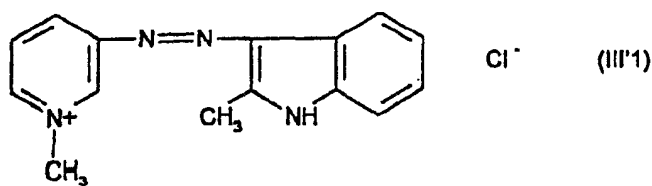


和

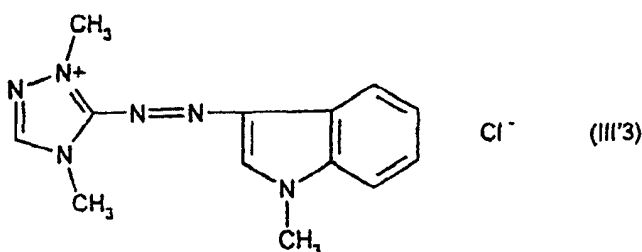


在上述结构(III1)至(III18)的化合物中,特别可取的是满足结构(III4)、(III5)与(III13)的化合物。

在本发明备用染色组合物中可使用的化学式(III')阳离子直接染料中,更具体地可以列举满足下述结构(III'1)至(III'3)的化合物:

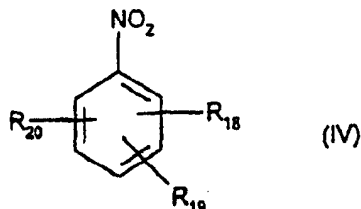


和



本发明使用的一种或多种阳离子直接染料优选地是，以该备用染色组合物总重量计为 0.001-10%(重量)，更优选地是 0.05-5%(重量)。

在本发明备用染色组合物中可以使用的一种或多种苯的含氮直接染料优选地选自下述化学式 (IV) 化合物：



式中：

- R₁₈ 代表氨基；被下述基团单取代或双取代的氨基：C₁-C₄ 烷基、单羟基 C₁-C₄ 烷基、多羟基 C₂-C₄ 烷基、氨基 C₁-C₄ 烷基、单 C₁-C₄ 烷基氨基 C₁-C₄ 烷基、二 C₁-C₄ 烷基氨基 C₁-C₄ 烷基、脲基 C₁-C₄ 烷基、芳基、其芳环被一个或多个羟基、羧基、氨基或二 C₁-C₄ 烷基氨基取代的芳基。

-R₁₉ 代表氢原子；氨基；羟基；C₁-C₄ 烷基；C₁-C₄ 烷氧基、单羟基 C₁-C₄ 烷基、多羟基 C₂-C₄ 烷基、单羟基 C₁-C₄ 烷氧基；多羟基 C₂-C₄ 烷氧基、氨基 C₁-C₄ 烷氧基；被下述基团单取代或双取代的氨基：C₁-C₄

烷基、单羟基 C_1-C_4 烷基、多羟基 C_2-C_4 烷基、氨基 C_1-C_4 烷基、单 C_1-C_4 烷基氨基 C_1-C_4 烷基、二 C_1-C_4 烷基氨基 C_1-C_4 烷基、脲基 C_1-C_4 烷基、芳基、其芳环被一个或多个羟基、羧基、氨基或二 C_1-C_4 烷基氨基取代的芳基；

5 $-R_{20}$ 代表氢原子或卤素原子、 C_1-C_4 烷基或硝基。

在上述化学式 (IV) 苯的含氮染料中，更具体地可以列举：

- 2-氨基-4-甲基-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 4-N-(β -脲基乙基)氨基硝基苯，
- 4-(N-乙基-N- β -羟乙基)氨基-1-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 10 - 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-甲基硝基苯，
- 5-氯-3-N-(乙基)氨基-4-羟基硝基苯，
- 5-氨基-3-氯-4-羟基硝基苯，
- 2-N-(γ -羟丙基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 5-羟基-2-N-(γ -羟丙基)氨基氨基硝基苯，
- 15 - 1,3-双-(β -羟乙基)氨基-4-氯-6-硝基苯，
- 2,4-二氨基硝基苯，
- 3,4-二氨基硝基苯，
- 2,5-二氨基硝基苯，
- 3-氨基-4-羟基硝基苯，
- 20 - 4-氨基-3-羟基硝基苯，
- 5-氨基-2-羟基硝基苯，
- 2-氨基-5-羟基硝基苯，
- 4-氨基-3-羟基硝基苯，
- 5-氨基-2-羟基硝基苯，
- 25 - 2-氨基-3-羟基硝基苯，
- 2-氨基-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 2-氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 2,5-N,N'-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 30 - 2-氨基-5-N-(甲基)氨基硝基苯，
- 2-N-(甲基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯，
- 2-N-(甲基)氨基-5-(N-甲基-N- β -羟乙基)氨基硝基苯，

- 2,5-N,N'-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-羟基硝基苯,
- 3-甲氧基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(甲基)氨基-4- β -羟基乙氧基硝基苯,
- 5 - 2-氨基-3-甲基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-氯-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-甲基-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-甲基-5-N-(甲基)氨基硝基苯,
- 10 - 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-甲氧基硝基苯,
- 2-氨基-5- β -羟基乙氧基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 3-氨基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 3- β -羟基乙氧基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 15 - 2-N-(甲基)氨基-4- β , γ -二羟基丙氧基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5- β -羟基乙氧基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5- β , γ -二羟基丙氧基硝基苯,
- 2-羟基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(甲基)氨基-4-甲基-5-氨基硝基苯,
- 20 - 2-氨基-4-异丙基-5-N-(甲基)氨基硝基苯,
- 2-N-(甲基)氨基-5-(N-甲基-N- β , γ -二羟基丙基)氨基硝基苯,
- 3-N-(β -羟乙基)氨基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-甲基-5-N-(β , γ -二羟基丙基)氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-甲基-5-羟基硝基苯,
- 25 - 2-N-(β -羟乙基)氨基-4-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-氨基-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5-甲氧基硝基苯,
- 2-N-(甲基)氨基-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-4-N,N-(二甲基)氨基硝基苯,
- 30 - 3-氨基-4-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-氨基-4-甲基-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,

- 3- β -氨基乙氧基-4-氨基硝基苯,
 - 2-N-(甲基)氨基-5-(N- δ -氨基-n-丁基)氨基硝基苯,
 - 2-N-(γ -氨基-n-丙基)氨基-5-N,N-(二甲基)氨基硝基苯,
 - 3-甲氧基-4-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
 - 5 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5-氨基硝基苯,
 - 2-氨基-4-氯-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-4-甲氧基硝基苯,
 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
 - 10 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-4- β -羟基乙氧基硝基苯,
 - 3- β -羟基乙氧基-4-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
 - 2-氨基-5-氨基乙氧基硝基苯,
 - 3-羟基-4-N-(β -氨基乙基)氨基硝基苯,
 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5- β -羟基乙氧基硝基苯,
 - 15 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-4-羟基硝基苯,
 - 2-[2-羟基-3-N-(β -羟乙基)氨基-6-硝基]苄氧基]乙胺, 与
 - 2-[2-羟基-3-N-(β -羟丙基)氨基-6-硝基]苄氧基]乙胺.
- 在上述化学式(IV)苯的含氮染料中, 特别可取的是:
- 2-氨基-4-甲基-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
 - 20 - 4-N-(β -脲基乙基)氨基硝基苯,
 - 4-(N-乙基-N- β -羟乙基)氨基-1-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
 - 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-甲基硝基苯,
 - 5-氯-3-N-(乙基)氨基-4-羟基硝基苯,
 - 5-氨基-3-氯-4-羟基硝基苯,
 - 25 - 2-N-(γ -羟丙基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
 - 5-羟基-2-N-(γ -羟丙基)氨基硝基苯,
 - 1,3-双-(β -羟乙基)氨基-4-氯-6-硝基苯,
 - 3,4-二氨基硝基苯,
 - 2-氨基-5-羟基硝基苯,
 - 30 - 2-氨基-3-羟基硝基苯,
 - 2-氨基-5-N-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
 - 2-氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,

- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-N,N-双-(β -羟乙基)氨基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-羟基硝基苯,
- 2-N-(β -羟乙基)氨基-5-氨基硝基苯,
- 2-N-(β -氨基乙基)氨基-4-甲氧基硝基苯, 和
- 5 - 2-N-(β -氨基乙基)氨基-5- β -羟基乙氧基硝基苯.

一种或多种苯的含氮染料优选地是本发明备用染色组合物总重量的 0.0005-15%(重量), 更优选地是 0.005-10%(重量).

10 本发明的备用染色组合物还可以含有一种或多种氧化显色碱和/或一种或多种成色剂. 这些氧化显色碱具体可以选自对苯二胺、对-氨基苯酚、邻苯二胺与杂环碱, 例如像吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物与吡唑并-嘧啶衍生物. 这些成色剂具体可选自间苯二胺、间氨基苯酚、间二苯酚、杂环成色剂, 例如像吲哚衍生物、二氢吲哚衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并吗啉衍生物、芝麻酚衍生物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物与吡唑衍生物, 以及它们与酸的加成盐.

15 当有氧化显色碱时, 一种或多种氧化显色碱优选地是本发明备用染色组合物总重量的约 0.0005-12%(重量), 更优选地是约 0.005-8%(重量).

当有成色剂时, 一种或多种成色剂优选地是备用染色组合物总重量的约 0.0001-10%(重量), 更优选地是约 0.005-5%(重量).

20 一般地, 在本发明染色组合物范围内可使用的与酸的加成盐(氧化显色碱与成色剂)具体选自氯化物、溴化物、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐与乙酸盐.

25 当使用一种或多种氧化显色碱和/或一种或多种成色剂时, 则备用染色组合物还可以含有至少一种氧化剂, 例如选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐, 过酸盐, 例如过硼酸盐与过硫酸盐, 酶, 例如过氧化物酶与具有 2 个电子的氧化-还原酶.

在本发明备用染色组合物中可以作为氧化剂使用的具有 2 个电子的氧化-还原酶中, 更具体地可以列举吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶、甘油氧化酶、乳酸氧化酶、丙酮酸氧化酶与尿酸酶.

30 根据本发明, 使用动物、微生物或生物技术来源的尿酸酶是特别优选的.

作为实例, 具体可以列举由野猪肝提取的尿酸酶、globiformis

节杆菌尿酸酶以及黄曲霉尿酸酶。

一种或多种所述具有2个电子的氧化-还原酶可以纯晶体形式使用，或以在所述具有2个电子的氧化-还原酶的情性稀释剂中的稀释形式使用。

- 5 当使用本发明的具有2个电子的氧化-还原酶时，一种或多种所述具有2个电子的氧化-还原酶优选地是，以该备用组合物总重量计为约0.01-20%(重量)，更优选地是约0.1-5%(重量)。

当根据本发明使用具有2个电子的氧化-还原酶类的酶时，备用染色组合物还可以含有一种或多种所述酶的给体。

- 10 根据本发明，给体应当理解是参与一种或多种具有2个电子的氧化-还原酶作用的不同酶作用物。

- 所使用给体(酶作用物)的性质随所使用的具有2个电子的氧化-还原酶的性质而改变。例如，作为吡喃糖氧化酶的给体，可以列举D-葡萄糖、L-山梨糖与D-木糖；作为葡萄糖氧化酶给体，可以列举D-葡萄糖；
15 作为甘油氧化酶给体，可以列举甘油和二羟基丙酮；作为乳酸氧化酶给体，可以列举乳酸及其盐；作为丙酮酸氧化酶给体，可以列举丙酮酸及其盐；最后，作为尿酸酶给体，可以列举尿酸及其盐。

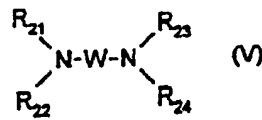
- 当使用给体时，一种或多种所述给体(酶作用物)优选地是，以本发明备用染色组合物总重量计为约0.01-20%(重量)，更优选地是约
20 0.1-5%(重量)。

本发明备用染色组合物的适合染色的介质(或载体)通常由水或由水与至少一种溶解在水中不能充分溶解的化合物的有机溶剂的混合物组成。作为有机溶剂，例如可以列举C1-C4链烷醇，如乙醇和异丙醇，与芳族醇，如苜基醇或苯氧基乙醇，以及类似产品与它们的混合物。

- 25 本发明备用组合物的pH通常是约5-11，优选地约6.5-10。可借助在角蛋白纤维染色时通常使用的酸化剂或碱化剂能够将其pH调整到期望值。

作为实例，在酸化剂中可以列举无机或有机酸，例如盐酸、正磷酸、硫酸、如乙酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、磺酸之类的羧酸。

- 30 作为实例，在碱化剂中可以列举氨水、碱金属碳酸盐、如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺，2-甲基-2-氨基丙醇之类的链烷醇胺以及它们的衍生物、氢氧化钠、氢氧化钾和下述化学式(V)的化合物：



式中W是被羟基或C1-C4烷基任选取代的亚丙基残基；R21、R22、R23和R24，相同或不同，它们代表氢原子或C1-C4烷基或羟基C1-C4烷基。

5 本发明的备用染色组合物还可以含有在头发染色组合物中通常使用的各种添加剂，例如像抗氧化剂、渗透剂、多价整合剂、香料、缓冲剂、分散剂、成膜剂、防腐剂和遮光剂。

当然，本技术领域的技术人员应当注意选择这种或这些任选的补充化合物，以使本发明组合物所固有的有利性质不会或基本上不会被
10 所希望加入的一种或多种添加剂所改变。

本发明备用染色组合物能够呈多种不同的形式，例如呈任选地被增压的液体、膏或凝胶状，或呈适合进行角蛋白纤维，具体地人的头发染色的任何其他形式。

当本发明备用染色组合物含有至少一种氧化显色碱和/或至少一种成色剂和至少一种氧化剂时，该组合物这时应该没有气态氧，以便
15 避免一种或多种氧化染料任何过早氧化。

本发明还有一个目的在于使用如上述定义的备用染色组合物，对
角蛋白纤维，具体地如头发之类的人的角蛋白纤维进行染色的方法。

根据该方法，将至少一种如上定义的备用染色组合物涂到纤维
20 上，其保留时间足以显出所期望的染色，之后冲洗纤维，任选地用香波洗涤，再冲洗并干燥。

在角蛋白纤维上显色所必需的时间通常是3-60分钟，更确切地是
5-40分钟。

根据本发明的一个特定实施方案，当本发明染色组合物含有至少
25 一种氧化显色碱和/或至少一种成色剂时，该方法包括预备步骤，该步骤在于分别储存组合物(A)和组合物(B)，一方面，组合物(A)在适于染色的介质中含有如上定义的至少一种阳离子直接染料、至少一种苯的含氮直接染料和至少一种氧化显色碱和/或至少一种成色剂，另一方面，组合物(B)在适于染色的介质中含有在至少一种氧化剂，然后在使

用时把它们混合在一起，之后将该混合物涂用到角蛋白纤维上。

- 本发明的另一个目的是有多个格子的染色设备，即染色“箱”或任何其他具有多个格子的包装系统，其第一个格子装有如上述定义的组合物(A)，第二个格子装有如上述定义的组合物(B)。这些设备可配有把期望的混合物放到头发上的工具，例如以申请人的名义申请的专利FR-2 586 913中描述的设备。

下面的实施例用于说明本发明而不限制其保护范围。

实施例

染色实施例 1 与 2

- 10 制备下述备用染色组合物(含量以克表示):

组成	1	2
2-氨基-5-羟基硝基苯(苯的含氮直接染料)	0.35	-
2-N-(β-羟乙基)氨基-5-氨基硝基苯(苯的含氮直接染料)	-	0.25
具有结构(I4)的橙色阳离子直接染料	0.065	-
具有结构(I1)的红色阳离子直接染料	-	0.04
通常的染色载体(*)	(*)	(*)
软化水 适量至	100克	100克

(*): 通常的染色载体:

- 乙醇 20克
- 具有9摩尔环氧乙烷的氧乙烯化壬基苯酚，由 RHODIA CHEMIE 公司以商品名 IGEPAL NR 9 OR 销售的产品 8.0克
- 15 - 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 适量 pH=7.5

将上述每种备用染色组合物涂在多绺有90%白发的自然灰头发上达30分钟。然后冲洗这些头发，用标准香波洗涤，再干燥。

染色头发的色调列于下表中。

实施例	得到的色调
1	铜色
2	红棕色