

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510052466.7

[51] Int. Cl.

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100376227C

[22] 申请日 2005.2.28

[21] 申请号 200510052466.7

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 27 [33] FR [31] 0450382

[32] 2004. 6. 25 [33] FR [31] 0407020

[73] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 A·格里夫斯 H·戴维 H·萨曼

[56] 参考文献

US5214140A 1993.5.25

US5139997A 1992.8.18

US6485527B1 2002.11.26

审查员 李风云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张轶东 段晓玲

权利要求书 12 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

包括基于至少一种杂芳族硝基或环状吡嗪型发色团的混合染料的组合物、染色方法及混合染料

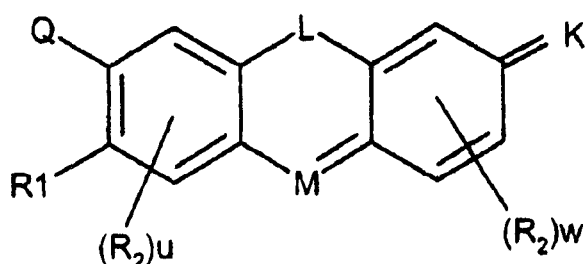
[57] 摘要

包括基于至少一种杂芳族硝基或环状吡嗪型发色团的混合染料的组合物、染色方法及混合染料本发明涉及一种包括至少一种混合染料的染料组合物, 该混合染料包括至少一种环状吡嗪型发色团和/或任选地与至少一种次甲基发色团和/或羰基型发色团缔合的(杂)芳族硝基型发色团。 本发明还涉及一种使用所述组合物对角质蛋白纤维, 尤其是人类角质蛋白纤维, 如头发进行染色的方法, 以及一种适当的装置。 最后, 本发明涉及上述的混合染料。

1. 一种染料组合物，它包括存在于适于对人类角蛋白纤维进行染色的介质中的至少一种混合染料，该混合染料包括两种不同的发色团，所述发色团的至少一种发色团含有一个或多个阳离子电荷，其是季氮；所述发色团在 400-800nm 可见光范围内有吸收；至少一种发色团选自下述族的发色团：

环状吡嗪族

其为衍生自下式 (I) 的染料的基团及其互变异构体形式：



式中：

L 代表杂原子、NH 基团、N-R₃ 基团；

M 代表杂原子、N⁺-R₃ 基团、CH 基团、C-R₄ 基团；

Q 和 K 可以相同或不同，代表羟基；氨基；被一个或多个直链或支链 C₁-C₈ 烷基取代的氨基，该烷基可以相同或不同，并任选地带有至少一个羟基、任选被取代的芳基、任选被取代的 (C₁-C₈) 烷基芳基；N⁺(R₅)_t 型铵基基团，并且对于 K，t 等于 2，对于 Q，t 等于 3；每个 R₅ 可以相同或不同，代表氢原子；直链或支链 C₁-C₈ 烷基，其任选地带有至少一个羟基；任选被取代的芳基、(C₁-C₈) 烷基芳基，并且其芳基部分任选是被取代的；任选被取代的直链或支链 C₁-C₈ 烷基，任选被取代的直链或支链 C₁-C₈ 烷氧基；

条件是 Q 和 K 不同时代表 N⁺(R₅)_t 型的铵基基团；

R₁ 和 R₂ 可以相同或不同，代表氢原子；任选被取代的直链或支链 C₁-C₈ 烷基；氨基；任选被一个或多个基团取代的氨基，该取代基可相同或不同，并选自直链或支链的，任选被取代的 C₁-C₈ 烷基基团、任选被取代的苯基；卤素原子；

当 Q 代表取代或未取代的氨基或羟基时，R₁ 可代表烷基氨基或烷氧基，

其与基团 J 的氮或氧原子一起形成 6-元环，并任选地与芳香族基团稠合，所述芳香族基团任选地被至少一个氨基取代，或任选地被至少一个未取代的或被一个或多个基团取代的氨基取代，该氨基所带的取代基可相同或不同，并选自任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基和任选被取代的苯基；

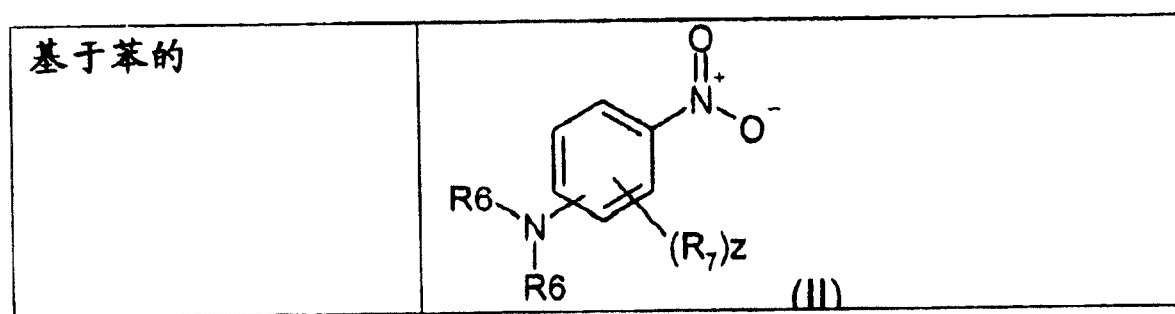
R_3 和 R_4 可相同或不同，代表任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基；至少一个直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链的 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该取代基可相同或不同，并任选地带有至少一个羟基；

R_3 和 R_4 可相同或不同，其还可代表任选被下列取代的芳基：至少一个羟基；至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该烷基可相同或不同，并任选地带有至少一个羟基；卤素原子；至少一个硝基；至少一个氰基；优选 R_3 和 R_4 可相同或不同，并且代表直链 C_1-C_4 烷基或任选被取代的芳基；

系数 u 等于 2； w 等于 3；

和/或(杂)芳族硝基化合物

其是衍生自下式 (II) 及其互变异构体的染料的基团：



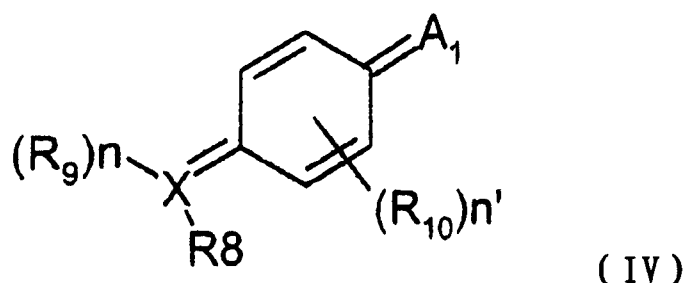
式中

每个 R_6 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链 C_1-C_8 烷基，其任选地带有至少一个羟基；任选被取代的芳基； (C_1-C_8) 烷基芳基，其芳基部分任选是被取代的；直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_8 烷基；直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；

每个 R_7 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_4

烷基；直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；任选被取代的 C_6 芳基；氨基；被一个或多个基团取代的氨基，所述取代基团选自直链或支链的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基，该烷基可相同或不同，并任选被取代，优选被至少一个羟基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 硫代烷基、直链或支链 C_1-C_4 烷基磺酰胺基取代；该氨基上的取代基团还选自任选被取代的 C_6 芳基和任选被取代的 5-至 6-元杂芳基；羟基；硝基；氰基；

并任选地与至少一个次甲基族发色团缔合，所述次甲基族发色团是衍生自下式 (IV) 的发色团及其互变异构体：



式 (IV) 中

- R_8 和 R_9 可相同或不同，代表氢原子； C_6-C_{30} 芳基、 (C_1-C_8) 烷基芳基，其芳基部分任选被一个或多个相同或不同的杂环基团取代；

- R_8 和 R_9 还不能同时代表芳香族基团或杂芳族基团；

每个 $-R_{10}$ 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基；任选被取代的 C_6-C_{30} 芳基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基，该烷基任选地带有至少一个羟基；羟基；直链或支链 C_1-C_8 烷氧基，并任选地带有至少一个羟基、 C_1-C_4 烷氧基；和卤素原子；

- X 代表氮原子或碳原子；

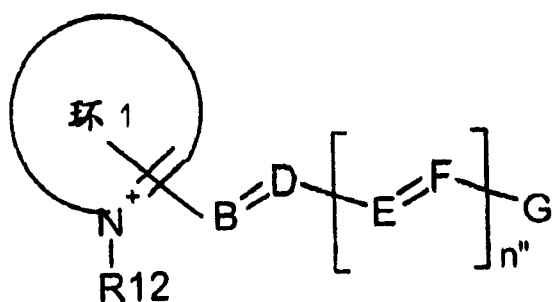
- 当 X 为氮原子时，系数 n 代表 0，而当 X 为碳原子时，n 代表 1；

- 系数 n' 等于 4；

- A_1 代表氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该烷基可相同或不同，任选地带有至少一个羟基、氨基 $N^+(R_{11})_2$ ； R_{11} 可相同或不同，代表任选被取代的 C_1-C_8 烷基、任选被下列取代基取代的 C_6 芳基：卤素原子、硝基、氰基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链

或支链 C_1-C_4 单羟基烷氧基、直链或支链 C_2-C_4 多羟基烷氧基、未取代或被相同或不同的一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基或羟基烷基取代的氨基；

所述次甲基族发色团还衍生自下式 (V) 的发色团及其互变异构体：



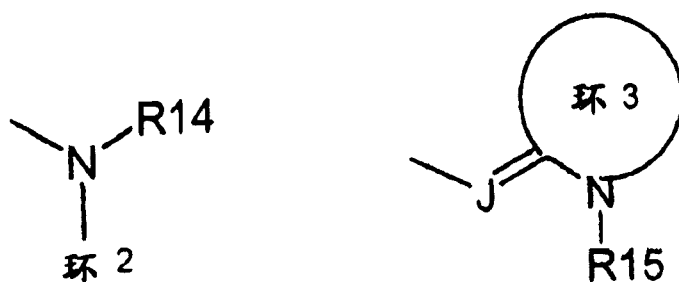
式中

B、D、E 和 F 可相同或不同，代表氮原子或基团 C-R₁₃，

每个 R₁₃ 可相同或不同，代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基；直链或支链 C_1-C_4 烷氧基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基，该烷基可相同或不同，并任选地带有至少一个羟基；任选被取代的 C_6 芳基；任选被取代的 5-至 12-元杂芳基；

$n'' = 0$ 或 1；

G 代表环 4 或下面的残基：



式中

R₁₂ 和 R₁₅ 彼此独立地代表直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基；任选被取代的苺基；

R₁₄ 代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基、任选被取代的 C_6 芳基、任选被取代的 C_2-C_{12} 杂芳基；

J 代表氮原子或基团 $C-R_{16}$; R_{16} 与 R_{13} 的意义相同;

环 1 选自 5-至 12-元杂芳基, 在一个氮原子上含有至少一个阳离子电荷, 并任选地包括至少一个选自氮、氧和/或硫的其它杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 至少一个 C_5-C_6 芳基; 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基羰基; 至少一个硝基; 至少一个氰基; 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); C_1-C_{12} 直链或支链烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$);

环 2 选自 C_6-C_{12} 芳基; 5-至 12-元杂芳基, 其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 至少一个 (杂) 芳基, 并且优选为 5-至 6-元 (杂) 芳基; 至少一个羟基。优选地, 环 2 代表 C_6-C_{30} 芳基, 并任选地按照上述方式进行取代;

环 3 选自 5-或 6-元杂芳基, 其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 至少一个 C_5-C_6 芳基; 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基羰基; 硝基; 氰基; 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$);

环 4 选自 C_6-C_{12} 芳基; 5-至 12-元杂芳基, 该杂芳基包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基、至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基、至少一个氨基、至少一个被一个或多个相同或不同的直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基任选地带有至少一个羟基; 至少一个杂芳基或至少一个羟基;

条件是当 n'' 为 1, 并且 G 代表环时, 则 B、D、E 和 F 不能同时代表氮原子; 当为 n'' 0, 并且 G 代表环时, 则 B 和 D 不同时代表氮原子;

所述发色团通过至少一个使各发色团电子的离域作用终止的连接基团连接在一起;

所述的连接基团为阳离子或非离子性的, 选自基于直链或支链 C_1-C_{20} 烃基链, 所述烃基链的一个或多个碳原子各自可以被杂原子硫、氮或氧代替, 或可以被饱和或不饱和 5-或 6-元杂环代替; 所述的烃基链可为不饱和的或含有亚芳基; 所述的连接基团还选自亚芳基、二价的对苯二甲酸酰胺基;

所述的混合染料的含量相对于组合物的总重量为 0.001% - 20% 重量。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于: 其包括一种或多种不同于所述混合染料的附加的直接染料。

3. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于: 其包括至少一种氧化显色碱, 该氧化显色碱选自对-苯二胺、双(苯基)亚烷基二胺、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚和杂环显色碱及其加成盐。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于: 其包括至少一种偶联剂, 该偶联剂选自间-苯二胺、间-氨基苯酚、间-联苯酚、基于萘的偶联剂和杂环偶联剂, 及其加成盐。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于: 该组合物包括至少一种氧化剂。

6. 染色人类角蛋白纤维的方法, 其包括进行下列步骤:

a) 将根据权利要求 1-5 中任一项的组合物施用于湿润或干燥的纤维上, 任选地在至少一种氧化剂存在下施用;

b) 使组合物作用足够的时间, 以获得希望的着色;

c) 任选地漂洗纤维;

d) 洗涤并漂洗纤维;

e) 干燥纤维或放置纤维使其干燥。

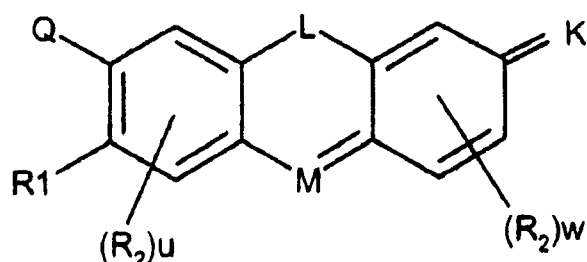
7. 一种多室装置, 其中至少一个第一室含有染料组合物, 该染料组合物包括至少一种权利要求 1-5 中任一项的混合染料, 并任选地包括至少一种不同于该混合染料的附加的直接染料, 任选地包括至少一种氧化显色碱和任选地包括至少一种偶联剂, 而另一个室含有氧

化剂。

8. 一种混合染料, 该混合染料包括两种不同的发色团, 所述发色团的至少一种发色团含有一个或多个阳离子电荷, 其是季氮; 所述发色团在 400-800nm 可见光范围内有吸收; 至少一种发色团选自下述族的发色团:

环状吡嗪族

其为衍生自下式 (I) 的染料的基团及其互变异构体形式:



式中:

L 代表杂原子、NH 基团、N-R₃ 基团;

M 代表杂原子、N⁺-R₃ 基团、CH 基团、C-R₄ 基团;

Q 和 K 可以相同或不同, 代表羟基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C₁-C₈ 烷基取代的氨基, 该烷基可以相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基、任选被取代的芳基、任选被取代的 (C₁-C₈) 烷基芳基; N⁺(R₅)_t 型铵基基团, 并且对于 K, t 等于 2, 对于 Q, t 等于 3; 每个 R₅ 可以相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链 C₁-C₈ 烷基, 其任选地带有至少一个羟基; 任选被取代的芳基、(C₁-C₈) 烷基芳基, 并且其芳基部分任选是被取代的; 任选被取代的直链或支链 C₁-C₈ 烷基, 任选被取代的直链或支链 C₁-C₈ 烷氧基;

条件是 Q 和 K 不同时代表 N⁺(R₅)_t 型的铵基基团;

R₁ 和 R₂ 可以相同或不同, 代表氢原子; 任选被取代的直链或支链 C₁-C₈ 烷基; 氨基; 任选被一个或多个基团取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并选自直链或支链的, 任选被取代的 C₁-C₈ 烷基基团、任选被取代的苯基; 卤素原子;

当 Q 代表取代或未取代的氨基或羟基时, R₁ 可代表烷基氨基或烷氧基, 其与基团 J 的氮或氧原子一起形成 6-元环, 并任选地与芳香族基团稠

合, 所述芳香族基团任选地被至少一个氨基取代, 或任选被至少一个未取代的或被一个或多个基团取代的氨基取代, 该氨基所带的取代基可相同或不同, 并选自任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基和任选被取代的苯基;

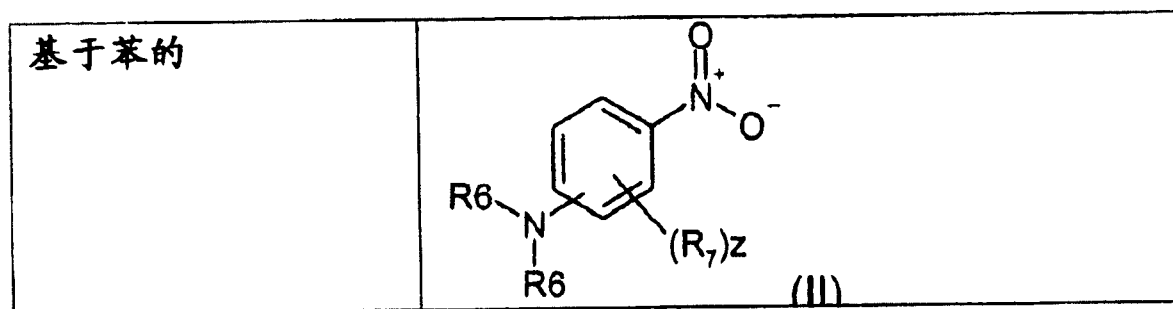
R_3 和 R_4 可相同或不同, 代表任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链的 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基;

R_3 和 R_4 可相同或不同, 其还可代表任选被下列取代的芳基: 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 卤素原子; 至少一个硝基; 至少一个氰基; 优选 R_3 和 R_4 可相同或不同, 并且代表直链 C_1-C_4 烷基或任选被取代的芳基;

系数 u 等于 2; w 等于 3;

和/或(杂)芳族硝基化合物

其是衍生自下式 (II) 及其互变异构体的染料的基团:



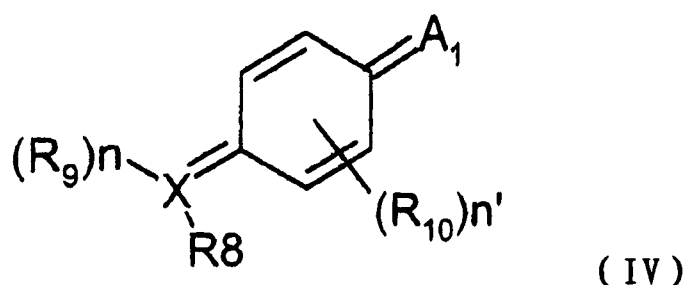
式中

每个 R_6 可相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链 C_1-C_8 烷基, 其任选地带有至少一个羟基; 任选被取代的芳基; (C_1-C_8) 烷基芳基, 其芳基部分任选是被取代的; 直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基;

每个 R_7 可相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_4 烷基; 直链或支链的、任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基; 任选被取代的 C_6

芳基；氨基；被一个或多个基团取代的氨基，所述取代基团选自直链或支链的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基，该烷基可相同或不同，并任选被取代，优选被至少一个羟基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 硫代烷基、直链或支链 C_1-C_4 烷基磺酰胺基取代；该氨基上的取代基团还选自任选被取代的 C_6 芳基和任选被取代的 5-至 6-元杂芳基；羟基；硝基；氰基；

并任选地与至少一个次甲基族发色团缔合，所述次甲基族发色团是衍生自下式 (IV) 的发色团及其互变异构体：



式 (IV) 中

- R_8 和 R_9 可相同或不同，代表氢原子； C_6-C_{30} 芳基、 (C_1-C_8) 烷基芳基，其芳基部分任选被一个或多个相同或不同的杂环基团取代；

- R_8 和 R_9 还不能同时代表芳香族基团或杂芳族基团；

每个 $-R_{10}$ 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基；任选被取代的 C_6-C_{30} 芳基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基，该烷基任选地带有至少一个羟基；羟基；直链或支链 C_1-C_8 烷氧基，并任选地带有至少一个羟基、 C_1-C_4 烷氧基；和卤素原子；

- X 代表氮原子或碳原子；

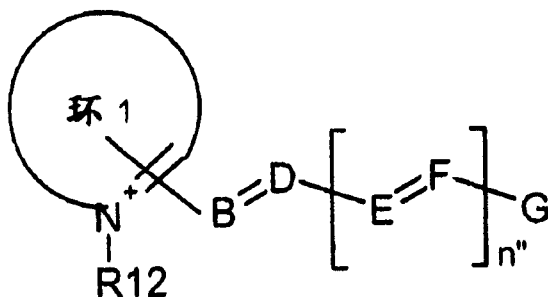
- 当 X 为氮原子时，系数 n 代表 0，而当 X 为碳原子时，n 代表 1；

- 系数 n' 等于 4；

- A_1 代表氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该烷基可相同或不同，任选地带有至少一个羟基、氨基 $N^+(R_{11})_2$ ； R_{11} 可相同或不同，代表任选被取代的 C_1-C_8 烷基、任选被下列取代基取代的 C_6 芳基：卤素原子、硝基、氰基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 单羟基烷氧基、直链或支链 C_2-C_4 多羟基烷氧基、未取代

或被相同或不同的一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基或羟基烷基取代的氨基；

所述次甲基族发色团还衍生自下式 (V) 的发色团及其互变异构体：



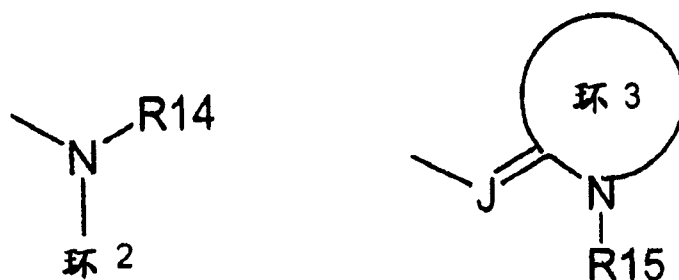
式中

B、D、E 和 F 可相同或不同，代表氮原子或基团 $C-R_{13}$ ，

每个 R_{13} 可相同或不同，代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基；直链或支链 C_1-C_4 烷氧基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基，该烷基可相同或不同，并任选地带有一个或多个羟基；任选被取代的 C_6 芳基；任选被取代的 5-至 12-元杂芳基；

$n'' = 0$ 或 1；

G 代表环 4 或下面的残基：



式中

R_{12} 和 R_{15} 彼此独立地代表直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基；任选被取代的苄基；

R_{14} 代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基、任选被取代的 C_6 芳基、任选被取代的 C_2-C_{12} 杂芳基；

J 代表氮原子或基团 $C-R_{16}$ ； R_{16} 与 R_{13} 的意义相同；

环 1 选自 5-至 12-元杂芳基, 在一个氮原子上含有至少一个阳离子电荷, 并任选地包括至少一个选自氮、氧和/或硫的其它杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 至少一个 C_5-C_6 芳基; 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基羰基; 至少一个硝基; 至少一个氰基; 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); C_1-C_{12} 直链或支链烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$);

环 2 选自 C_6-C_{12} 芳基; 5-至 12-元杂芳基, 其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 至少一个 (杂) 芳基, 并且优选为 5-至 6-元 (杂) 芳基; 至少一个羟基。优选地, 环 2 代表 C_6-C_{30} 芳基, 并任选地按照上述方式进行取代;

环 3 选自 5-或 6-元杂芳基, 其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 至少一个 C_5-C_6 芳基; 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基羰基; 硝基; 氰基; 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$);

环 4 选自 C_6-C_{12} 芳基; 5-至 12-元杂芳基, 该杂芳基包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基、至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基、至少一个氨基、至少一个被一个或多个相同或不同的直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基任选地带有至少一个羟基; 至少一个杂芳基或至少一个羟基;

条件是当 n'' 为 1, 并且 G 代表环时, 则 B、D、E 和 F 不能同时代表

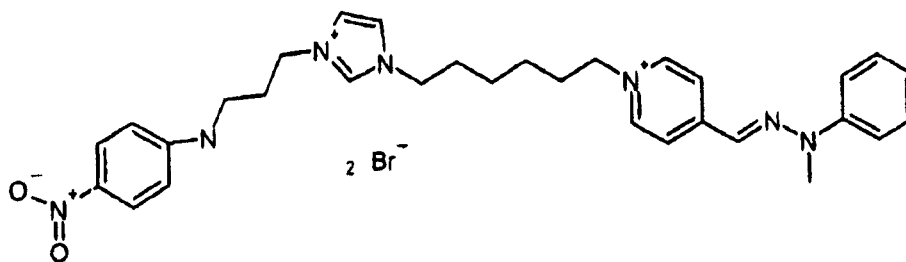
氮原子；当为 $n'' = 0$ ，并且 G 代表环时，则 B 和 D 不同时代表氮原子；

所述发色团通过至少一个使各发色团电子的离域作用终止的连接基团连接在一起；

所述的连接基团为阳离子或非离子性的，选自基于直链或支链 C_1-C_{20} 烃基链，所述烃基链的一个或多个碳原子各自可以被杂原子硫、氮或氧代替，或可以被饱和或不饱和 5-或 6-元杂环代替；所述的烃基链可为不饱和的或含有亚芳基；所述的连接基团还选自亚芳基、二价的对苯二甲酸酰胺基；

所述的混合染料的含量相对于组合物的总重量为 0.001% - 20% 重量。

9. 根据权利要求 8 的混合染料，其特征在于：它对应于下式的化合物及其加成盐：



包括基于至少一种杂芳族硝基或环状吡嗪型发色团的
混合染料的组合物、染色方法及混合染料

技术领域

本发明涉及一种包括一种或多种混合染料的染料组合物，该混合染料包括至少一种环状吡嗪型发色团和/或（杂）芳族硝基型发色团，本发明还涉及一种使用所述组合物对角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维进行染色的方法。类似地，本发明还涉及所述的混合染料本身。

背景技术

使用含有直接染料的染料组合物对角蛋白纤维，尤其是人类头发进行染色的方法为已知方法。这些化合物为有色和着色分子，其对纤维具有亲合力。例如，使用硝基苯型直接染料、蒽醌染料、硝基吡啶或偶氮染料、氧杂蒽、吡啶、吡嗪或三芳基甲烷型染料是已知方法。

通常将这些染料施用于纤维上，如果希望同时增加纤维的亮度，则任选在氧化剂存在下进行。作用时间一过就对纤维进行漂洗，任选地洗涤，并干燥。

使用直接染料所得的着色是暂时性的，或为半-永久性的着色，这是由于将直接染料结合至角蛋白纤维中的相互作用的性质，以及其从纤维表面和/或中心的脱附决定其具有微弱的着色力和相对较差的耐洗涤性或耐汗性。

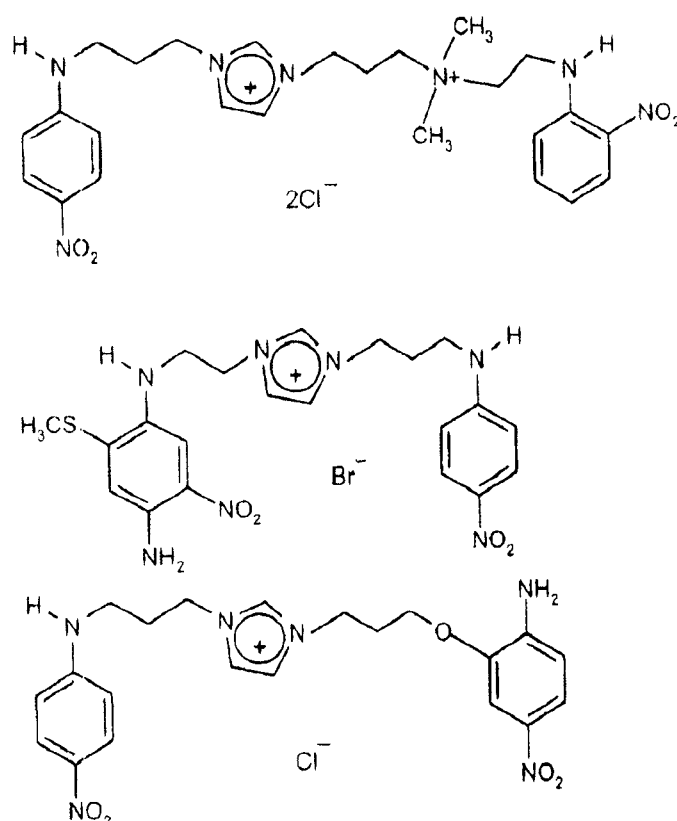
此外，还带来了另外的不利性，在需要获得特定颜色的情况下，即使不是对于所有情况，在大部分情况下也都需要将若干种颜料混合起来。但是，每种颜料对纤维的亲合力不同，例如，在纤维经一次或多次洗涤、暴露于阳光下后等情况下，会由不均匀着色，或颜色随时间发生变化而反映出来。

发明内容

本发明的目的是提供一种直接染料，其不具有现存的直接染料所具有的缺点。

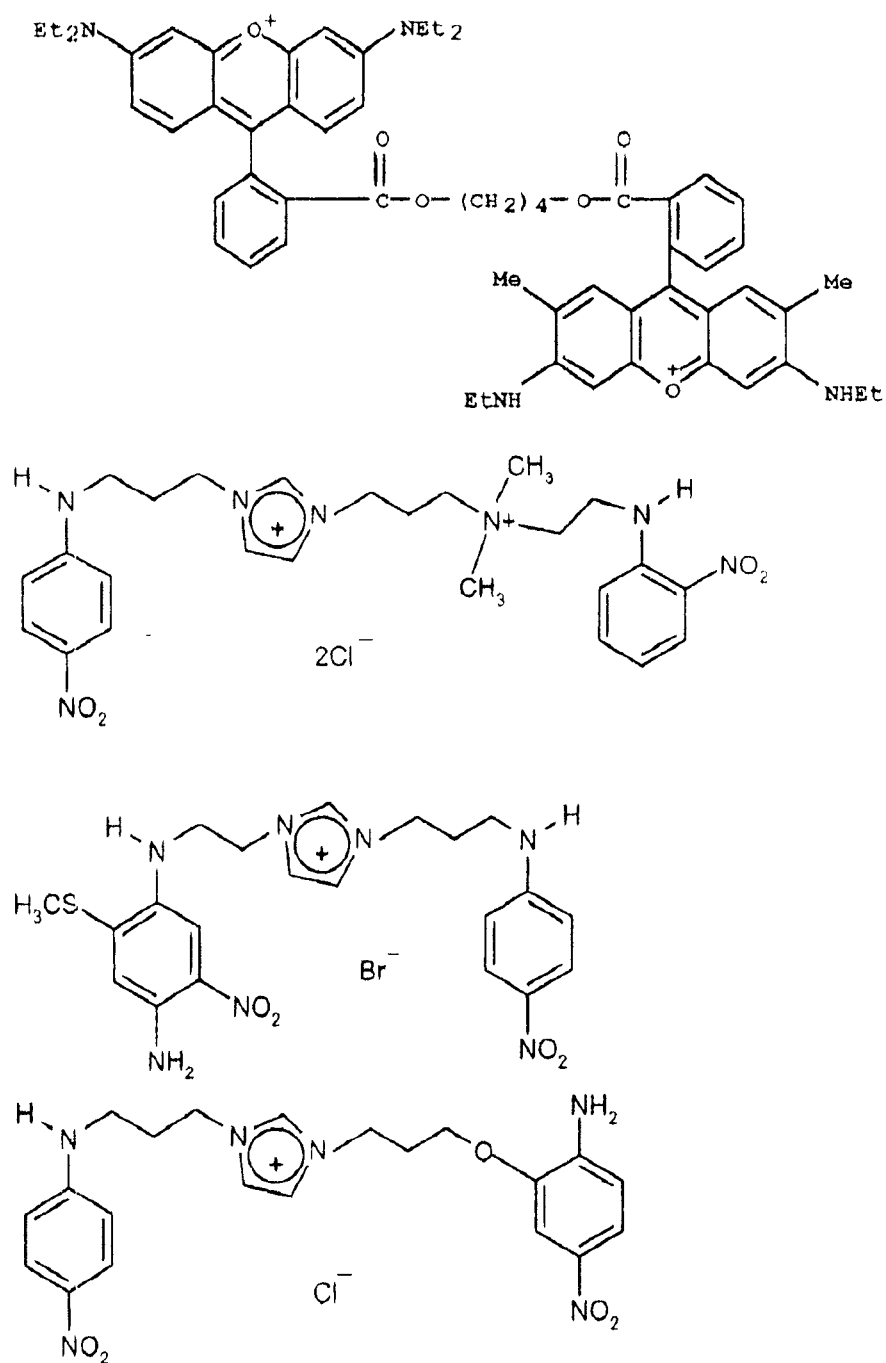
特别地，本发明的一个目的是提供一种直接染料，其可提供各种色调，而不存在颜色随时间变化的问题。

通过本发明可实现这些以及其它一些目的，本发明的一个主题是一种染料组合物，其包括至少一种存在于适于对角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维进行染色的介质中的混合染料，该混合染料包括至少两种不同的发色团；至少一个发色团选自环状吡嗪族发色团和/或（杂）芳族硝基化合物或任选地与至少一个次甲基和/或羰基族发色团连接；该发色团通过至少一个使各发色团电子的离域作用终止的连接基团连接在一起；但排除这样的组合物：其包括具有两个发色团的混合染料，其中一个发色团为苯硝基化合物，另一个发色团为蒽醌或苯硝基化合物；这两个发色团通过连接基团连接，该连接基团由任选被氮原子间断的烷基组成，并且氮原子可带有一个或两个选自氢、 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 羟烷基的基团；并排除下式的化合物：



类似地，本发明的一个主题是一种染色角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维的方法，其中使用上述的染料组合物，并任选地在至少一种氧化剂存在下进行该染色，使染料组合物作用足够长的时间以获得希望的着色，并任选对纤维进行漂洗，任选地对其进行洗涤和漂洗，然后进行干燥或放置使其干燥。

最后，本发明的一个主题是一种混合染料，其包括至少两个不同发色团；至少一个发色团选自环状吡嗪族发色团和/或（杂）芳族硝基化合物，任选地与至少一个次甲基和/或羰基族发色团连接；该发色团通过至少一个使各发色团电子的离域作用终止的连接基团而连接在一起；但排除这样的组合物：其包括具有两个发色团的混合染料，其中一个发色团为苯硝基化合物，另一个发色团为蒽醌或苯硝基化合物；这两个发色团通过连接基团连接，该连接基团由任选被氮原子间断的烷基组成，并且氮原子可带有一个或两个选自氢、 C_1-C_4 烷基和 C_1-C_4 羟烷基的基团，并且排除下式化合物：



已经发现根据本发明的染料组合物可获得浓厚的、光稳定性的颜色，其耐恶劣气候、耐洗涤并且耐汗，并且随时间流逝显示出良好的不褪色性。

但是，通过阅读下面提供的说明书和实施例可使本发明的其它特征和优点更加清楚。

在下文中，除非另外指出，则表述“取代的烷基、取代的芳基（或芳香烃的）或取代的杂芳基（或杂芳烃的）基团”是指含有一个或多个选自下列基团的烷基、芳基或杂芳基：羟基；卤素原子，优选氯和

氟；直链或支链的，取代或未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷氧基；直链或支链的，取代或未取代的单羟基烷氧基，其中烷基部分为 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基；直链或支链的，取代或未取代的 C_2-C_8 ，优选 C_2-C_4 多羟基烷氧基；被一个或多个直链或支链的，取代或未取代的，相同或不同的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_6 烷基取代的氨基基团，和/或被一个或多个任选被取代的，优选被 C_6 芳基取代的氨基基团；硫醇基团；直链或支链的，取代或未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基硫基；酸或成盐形式（优选与碱金属或取代或未取代的铵的成盐形式）的羧酸基团；直链或支链的，取代或未取代的烷氧基羰基，其中烷基部分为 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基；烷基酰胺基，其中烷基部分为直链或支链的，取代或未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基；烷基氨基甲酰基，其中烷基部分为直链或支链的，取代或未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基；硝基；磺酰基；直链或支链的，取代或未取代 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基磺酰基；磺酰胺基；烷基磺酰胺基，其中烷基部分为直链或支链的，取代或未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基。

应该强调的是，杂芳烃基团或杂芳基是指芳香烃基团中至少一个碳原子被杂原子，更尤其是氮、氧或硫代替的芳香烃基团。

而且还指出，当烷基或芳基基团，或取代另一个基团的基团的烷基或芳基部分自身被取代时，则意指其包括一个或多个取代基，该取代基选自羟基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基，该烷基可相同或不同，并且任选含有至少一个羟基；任选地含有一个或多个羟基的直链或支链 C_1-C_4 烷氧基。

当提及含有两个选自任选被取代的烷基作为取代基的氨基时，其应被理解为所述烷基还可与跟其相连接的氮原子一起形成 5-或 6-元环，其中至少一个碳原子可被一个或多个氮、氧或硫原子代替。

而且，除非另外指出，则确定范围值的界限也包括在该值的范围之内。

此外，由于根据本发明的混合染料为阳离子性的，因此其平衡离子选自化妆品中可接受的阴离子，其具有无机或有机性质。可提及的具有无机性质的阴离子的例子特别包括卤化物离子，例如氯或溴离子；氢氧根；硫酸根；硫酸氢根；碳酸根；碳酸氢根。

适当的具有有机性质的阴离子的例子包括，例如，醋酸根；柠檬

酸根；酒石酸根；烷基硫酸根，其中直链或支链烷基部分为 C_1-C_6 烷基，例如，甲基硫酸根或乙基硫酸根离子；烷基磺酸根，其中直链或支链烷基部分为 C_1-C_6 烷基；芳基磺酸根，其中芳基部分，优选苯基任选地被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代。

首先描述根据本发明的组合物中存在的混合染料。

如前所述，混合染料包括至少两个不同的发色团；至少一个发色团选自环状吡嗪族发色团和/或任选地与至少一个次甲基和/或羰基族发色团连接的（杂）芳族硝基化合物；该发色团通过至少一个使各发色团电子的离域作用终止的连接基团连接在一起。

优选，混合染料的至少一个发色团带有一个或多个阳离子电荷。

术语“发色团”是指衍生自染料的基团，即，在 400-800 nm 的可见光范围内有吸收的分子的基团。还应进一步注意的是，染料的这种吸收不需要对染料进行任何预先氧化，也不需要与其它（另一种）化学物质进行任何缔合。

当提及到发色团彼此不同时，是指发色团中至少两个，优选全部发色团的化学结构都不同。这种发色团可为衍生自不同族或相同族的发色团，条件是其具有不同的化学结构。例如，发色团可选自相同的染料族，但组成基团的化学结构不同。

根据本发明的一个特殊实施方案，混合染料包括 2-4 个发色团，有利的是包括 2-3 个发色团。

应该注意的是，当染料包括两个以上发色团时，这些发色团中的至少一个发色团与其它发色团不同。

根据本发明的一个优选实施方案，混合染料包括两个发色团。

根据本发明的一个特殊变型，阳离子发色团为包括至少一个季氮原子的发色团。

此外，阳离子电荷可参与到环中，或者还可不参与到环中。

而且，如上所述，混合染料的至少一个发色团含有至少一个阳离子电荷，更尤其只含有一个阳离子电荷。

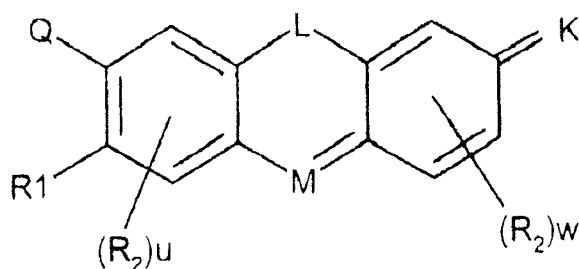
优选地，根据此变型，各发色团包括至少一个阳离子电荷，并且非常有利的是只包括一个阳离子电荷。

根据本发明的一个特殊实施方案，混合染料在其使用条件下在整体上具有阳离子电荷。

如上所述, 本发明的混合染料可包括至少一个环状吡嗪族发色团。

更尤其, 环状吡嗪族发色团选自衍生自吡嗪、咕吨、噻吨、氟吡啶、吡啶、(二)噁嗪、(二)噻嗪和派若宁的基团。

在环状吡嗪族发色团中, 可提及的发色团是下式(I)的化合物, 还有其互变异构体形式:



式中:

L 代表优选选自氧和硫的杂原子; NH 基团; $N-R_3$ 基团,

M 代表优选选自氧、硫和氮的杂原子; N^+-R_3 基团; CH 基团; $C-R_4$ 基团;

Q 和 K 可相同或不同, 代表羟基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基、任选被取代的芳基、任选被取代的 (C_1-C_8) 烷基芳基; $N^+(R_5)_t$ 型铵基基团, 并且对于 K, t 等于 2, 对于 Q, t 等于 3; R_5 可相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链 C_1-C_8 烷基, 并且其任选地带有至少一个羟基; 任选被取代的芳基、 (C_1-C_8) 烷基芳基, 并且其芳基部分任选是被取代的; 任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基, 任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷氧基;

条件是 Q 和 K 不同时代表 $N^+(R_5)_t$ 型铵基基团;

R_1 和 R_2 可相同或不同, 代表氢原子; 任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基; 氨基; 任选被一个或多个基团取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并选自直链或支链的, 任选被 C_1-C_8 烷基取代的基团、任选被取代的苯基; 卤素原子, 优选氯或氟;

当 Q 代表取代或未取代的氨基或羟基时, R_1 可代表烷基氨基或烷氧基, 其与基团 J 的氮或氧原子一起形成 6-元环, 并任选地与芳香族基团稠合, 所述芳香族基团任选地被至少一个氨基取代, 或任选地被至少一

个未取代或被一个或多个基团取代的氨基取代, 该烷基取代基可相同或不同, 并选自任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基和任选被取代的苯基;

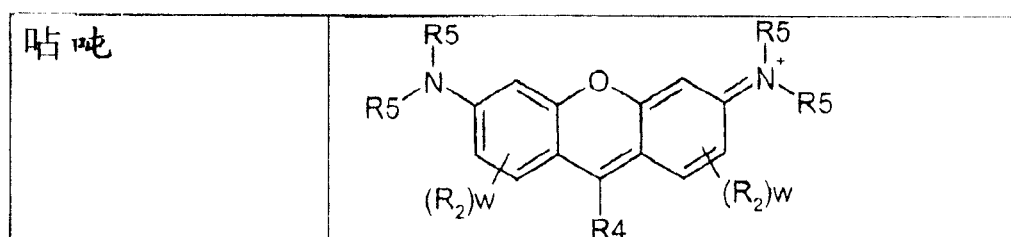
R_3 和 R_4 可相同或不同, 代表任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基, 并优选被下列基团取代: 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基;

R_3 和 R_4 可相同或不同, 其还可代表任选被取代的芳基, 优选 C_6 芳基, 并优选地被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个羟基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 卤素原子, 优选氯或氟; 至少一个硝基; 至少一个氰基。 R_3 和 R_4 可相同或不同, 优选地代表直链 C_1-C_4 烷基, 或任选地被取代的芳基;

系数 u 等于 2; w 等于 3。

而且, 更尤其的是, 发色团通过 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 或 R_5 中的一个基团, 或通过环与连接基团相连接。在这种情况下, 由环提供的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

根据一个优选实施方案, 环状吡嗪族发色团由下式表示, 以及如果适当的话, 还可由其互变异构体形式表示:



噻吨	
吡啶	
噻嗪	
二噻嗪	
噻嗪	
吩嗪	

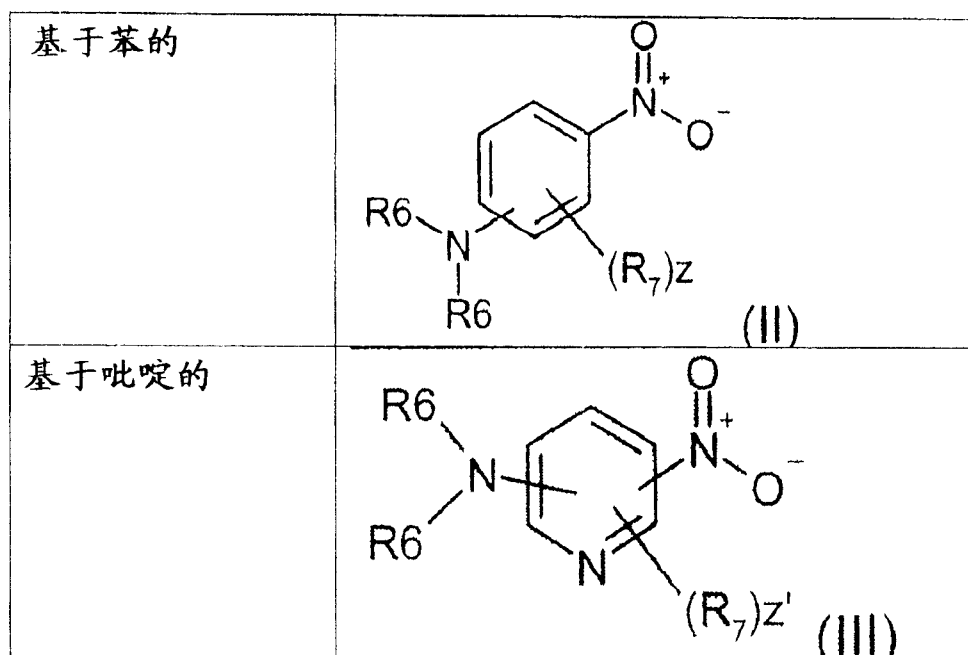
式中，基团和系数 u 和 w 已在前面有所定义。

发色团还通过 R_2 、 R_3 、 R_4 或 R_5 中的一个基团，或通过环进一步与连接基团连接。在这种情况下，由环提供的基团代表发色团和连接基

团之间的单键。

通过可能的发色团，混合染料可包括至少一个（杂）芳族硝基化合物族发色团。

更尤其，可提及的例子包括对应于下式（II）和（III）的化合物，还有其互变异构体形式：



式中

R_6 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链 C_1-C_8 烷基，其任选地带至少一个羟基；任选被取代的芳基、 (C_1-C_8) 烷基芳基，其芳基部分任选是被取代的；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基，直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；

R_7 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_4 烷基；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；任选被取代的 C_6 芳基；氨基；被一个或多个选自直链或支链 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基的基团取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选被取代，并且优选被至少一个羟基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 硫烷基、直链或支链 C_1-C_4 烷基磺酰胺基取代，该氨基上的取代基团还选自任选被取代的 C_6 芳基和任选被取代的 5-至 6-元杂芳基；羟基；硝基；氰基；

z 等于 4； z' 等于 3。

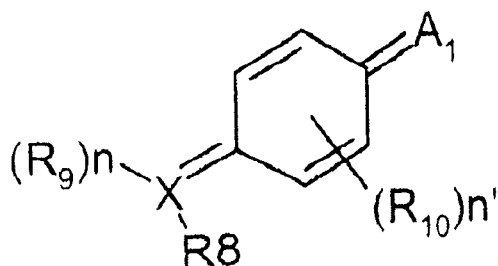
此外,发色团通过 R_6 和 R_7 或通过环与连接基团连接。在这种情况下,由环提供的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

如上所述,根据本发明的混合染料可包括至少一个次甲基族发色团。

更尤其,这些发色团化合物包括至少一个选自 $>C=C<$ 和 $-N=C<$ 的序列,其中的两个原子不同时参与到环中。但要指出的是,该序列的氮或碳原子中的一个可参与到环中。

更尤其,该族的发色团衍生自次甲基、甲亚胺、单-和二-芳基甲烷、吲达胺(或二苯胺)、靛酚、靛苯胺(indoaniline)、羰花青(carbocyanin)、氮杂羰花青及其异构体、二氮杂羰花青及其异构体、四氮杂羰花青或半花青(hemicyanin)型发色团。

更尤其,在次甲基族发色团中,可提及对应于下式(IV)的发色团,还有其互变异构体:



式中:

- R_8 和 R_9 可相同或不同,代表氢原子; C_6-C_{30} 芳基、 (C_1-C_8) 烷基芳基,其芳基部分任选地被一个或多个基团取代,该取代基团可相同或不同,优选选自羟基、直链或支链的,取代或未取代的 C_1-C_4 烷氧基、氨基、被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基,该烷基取代基可相同或不同,并任选地带有至少一个羟基、卤素原子,优选氯;杂环基团,尤其选自噻吩、呋喃、3,4-亚甲二氧苄基、吲哚、二氢吲哚(indoline)、吡啶、吡唑、脱氢喹啉和色酮杂环;

- R_8 和 R_9 还不能同时代表芳香族基团或杂芳族基团;

- R_{10} 可相同或不同,代表氢原子;直链或支链的,任选被取代的 C_1-C_8 烷基;任选被取代的 C_6-C_{30} 芳基;氨基;被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基,该烷基取代基任选地带有至少一个羟基;羟基;

直链或支链 C_1-C_8 烷氧基, 并任选地带有至少一个羟基、 C_1-C_4 烷氧基; 卤素原子, 优选氯;

- X 代表氮原子或碳原子;

- 当 X 为氮原子时, 系数 n 代表 0, 而当 X 为碳原子时, n 代表 1;

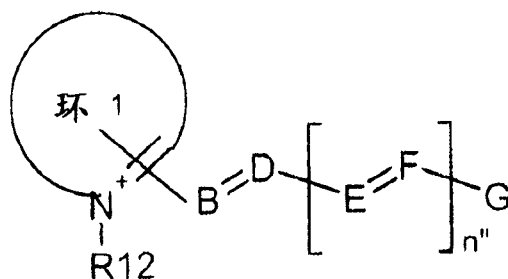
- 系数 n' 等于 4;

- A_1 代表氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基、氨基 $N'(R_{11})_2$; R_{11} 可相同或不同, 代表任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 任选被取代的 C_6 芳基, 优选被一个或多个下列基团取代: 羟基、卤素原子, 优选氯或氟、硝基、氰基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 单羟基烷氧基、直链或支链 C_2-C_4 多羟基烷氧基、未取代或被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基或羟基烷基取代的氨基, 并且这些取代基可相同或不同。

而且, 发色团通过基团 A_1 或通过基团 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 中的一个基团与连接基团连接, 或直接与 (杂) 芳环连接。在后一种情况下, 则涉及到的基团 R_{10} 代表发色团和连接基团之间的单键。

优选, 当 R_8 或 R_9 代表 C_6 芳基时, 此基团可任选地被取代, 优选被下列基团取代: 至少一个羟基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 一个或多个卤素原子; 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); 至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$); 至少一个酰氧基, 该酰氧基中的直链或支链烷基部分为 C_1-C_{12} 烷基; 烷氧基羰基, 该烷氧基羰基中的直链或支链烷基部分为 C_1-C_{12} 烷基; 至少一个羧基。

还适宜的发色团为下式 (V) 的那些发色团:



以及, 如果适当的话, 还可是其互变异构体;

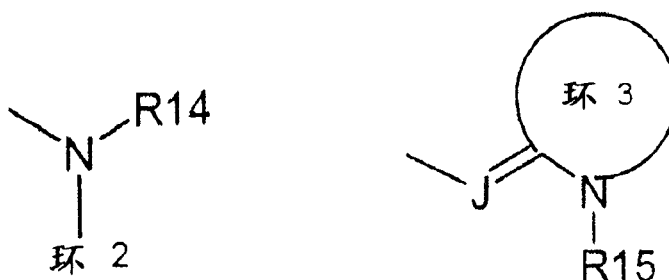
式中

B、D、E 和 F 可相同或不同, 代表氮原子或基团 $C-R_{13}$,

R_{13} 可相同或不同, 代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基, 并优选地被至少一个羟基取代; 直链或支链 C_1-C_4 烷氧基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 任选被取代的 C_6 芳基; 任选被取代的 5-至 12-元杂芳基;

$n'' = 0$ 或 1;

G 代表环 4, 或下面的残基:



式中:

R_{12} 和 R_{15} 彼此独立地代表直链或支链的, 任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 任选被取代的苄基;

R_{14} 代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基, 优选被至少一个羟基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、氨基、被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基取代, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 任选被取代的 C_6 芳基; 任选被取代的 C_2-C_{12} 杂芳基;

J 代表氮原子或基团 $C-R_{16}$; R_{16} 与 R_{13} 意义相同;

环 1 选自 5-至 12-元杂芳基, 在氮原子上含有至少一个阳离子电荷, 并任选地包括至少一个选自氮、氧和/或硫的其它杂原子; 所述基团任选地被下列基团取代: 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 至少一个 C_5-C_6 芳基; 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基羰基;

至少一个硝基；至少一个羟基；至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基（烷基-SO₂-NH-）； C_1-C_{12} 直链或支链烷基氨基磺酰基（烷基-NH-SO₂-）；

环 2 选自 C_6-C_{12} 芳基；5-至 12-元杂芳基，其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子；所述基团任选被下列基团取代：至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基；至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选地带有至少一个羟基；至少一个（杂）芳基，优选为 5-至 6-元（杂）芳基；至少一个羟基。优选地，环 2 代表 C_6-C_{30} 芳基，并任选地按照上述方式进行取代；

环 3 选自 5-或 6-元杂芳基，其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子；所述基团任选地被下列基团取代：至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代；至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选地带有至少一个羟基；至少一个 C_5-C_6 芳基；至少一个羟基；至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基羰基；硝基；氰基；至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基（烷基-SO₂-NH-）；至少一个直链或支链 C_1-C_{12} 烷基氨基磺酰基（烷基-NH-SO₂-）；

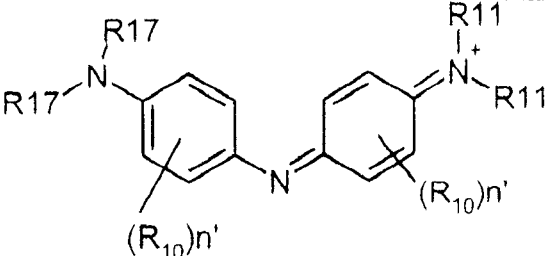
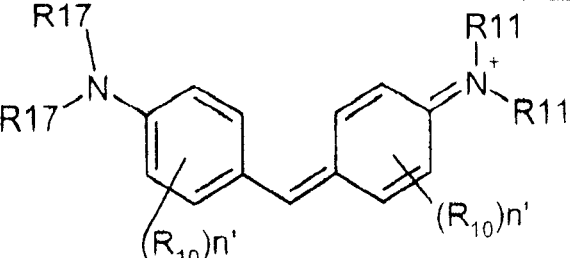
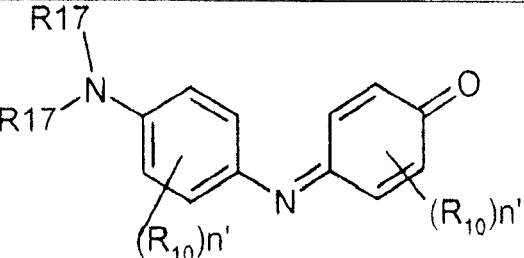
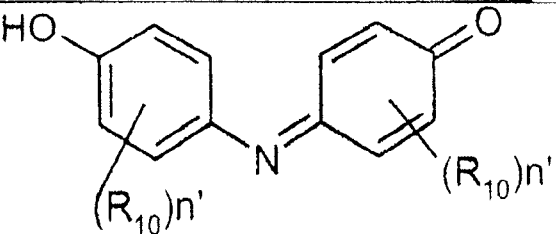
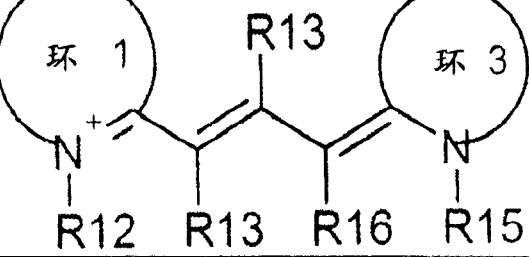
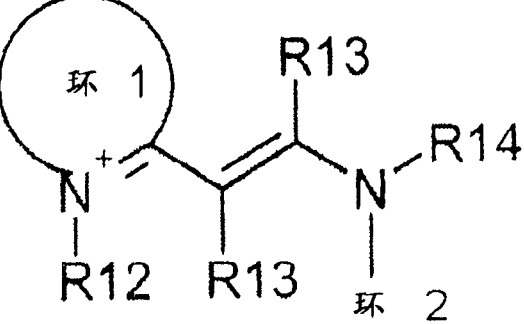
环 4 选自 C_6-C_{12} 芳基；5-至 12-元杂芳基，该杂芳基包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子；所述基团任选被下列基团取代：至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基；至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选地带有至少一个羟基；至少一个（杂）芳基，优选为 5-或 6-元（杂）芳基；至少一个羟基；

条件是当 n'' 为 1，并且 G 代表环时，则 B、D、E 和 F 不能同时代表氮原子；当为 n'' 为 0，并且 G 代表环时，则 B 和 D 不同时代表氮原子。

而且，发色团通过基团 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 中的一个基团或环与连接基团连接。在这种情况下，由环提供的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

式（V）包括对应于相对于季氮原子环 1 上的，插入 B 键的各种可能性的位置异构体。

根据本发明的一个特别有利的实施方案，次甲基族发色团选自下式的化合物及其互变异构体形式：

吲达胺 (二苯基胺)	
二苯基甲烷	
吲哚苯胺	
靛酚	
羰花青	
氮杂羰花青	

氮杂羧花青异构体	
二氮杂羧花青	
二氮杂羧花青异构体	
四氮杂羧花青	
半花青	

式中：

R_{17} 可相同或不同，代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基；任选被取代的 C_6 芳基，并优选被下列基团取代：一个或多个羟基、卤素原子，优选氯或氟、硝基、氰基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 单羟基烷氧基、直链或支链 C_2-C_4 多羟基烷氧基、未取代或被一个

或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基或羟基烷基取代的氨基，并且该取代基可相同或不同；

基团和自由基 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、环₁、环₂、环₃和环₄如前面所定义。

优选地，环₁基团代表咪唑鎓、吡啶鎓或二氢吲哚鎓(indolinium)环，并任选地按照上述方式进行取代。

优选地，环₃基团代表咪唑、吡啶或二氢吲哚环，并任选地按照上述方式进行取代。

优选地，环₂基团代表 C_6 芳基，并任选地按照上述方式进行取代。

优选地，环₄基团代表 C_6 芳基，并任选地按照上述方式进行取代。

应该指出的是，发色团可通过基团 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 中的一个基团或通过芳族或杂芳族环与连接基团连接。在通过环进行连接的情况下，在所述环上提供的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

根据本发明的一个特殊实施方案，发色团选自式(V)的化合物，优选选自二氮杂蒽花青及其异构体，和半花青。 R_{13} 可相同或不同的，更尤其其代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基，并优选被至少一个羟基取代；任选被取代的 C_6 芳基； $n=0$ ；G代表环₄，或代表 $-N(R_{14})-$ 环₂，并且 R_{14} 代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基，并优选被至少一个羟基取代；环₂和环₄可相同或不同，代表任选被取代的 C_6 芳基。

根据本发明的此特殊实施方案，发色团和连接基团通过基团 R_{12} 连接。

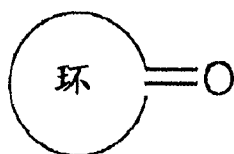
应该注意的是，上述发色团可根据下列专利申请和专利中的教导进行制备：GB 822 846；DE 1 254 118；GB 1 047 796；US 3 652 556；US 3 423 427；BE 702 239；GB 702 240；US 3 995 088；US 4 054 718；US 4 670 385；US 5 094 688；US 5 097 034。

类似地，混合染料可包括至少一个蒽基族发色团。

在此类型的发色团中，可提及的例子包括衍生自选自下列染料的发色团：吡啶酮、苯醌、蒽醌、茶醌、苯并蒽酮、蒽并蒽酮(anthranthrone)、皮蒽酮、吡唑蒽酮(pyrazolanthrone)、嘧啶酮并蒽酮(pyrimidinoanthrone)、黄烷士酮、阴丹酮(idanthrone)、黄酮、(异)紫蒽酮、异吲哚啉酮(isoindolinone)、苯并咪唑酮、异

喹啉酮 (isoquinolinone)、蒽并吡啶酮 (anthrapyridone)、吡唑并喹唑啉酮 (pyrazoloquinazolone)、紫环酮 (perinone)、喹吖啶酮、喹诺酞酮 (quinophthalone)、靛青、硫靛蓝、萘二甲酰亚胺 (naphthalimide)、蒽并嘧啶 (anthrapyrimidine)、二酮吡咯并吡咯 (diketopyrrolopyrrole) 和香豆素。

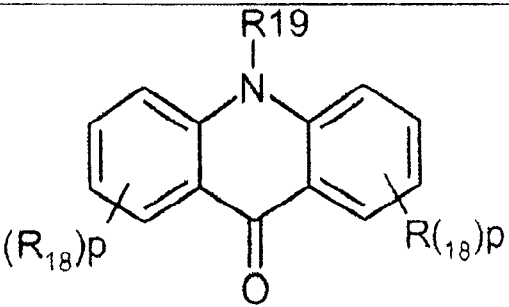
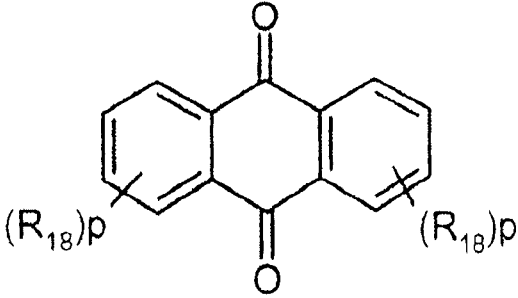
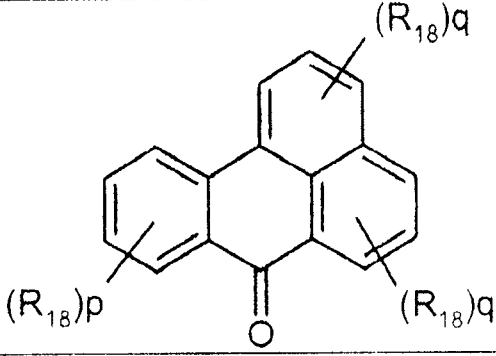
更尤其，羰基族发色团由下式 (VI) 所代表：

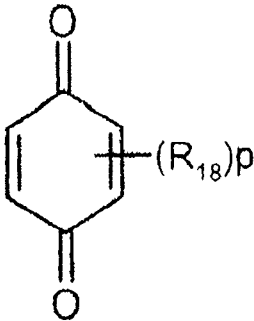
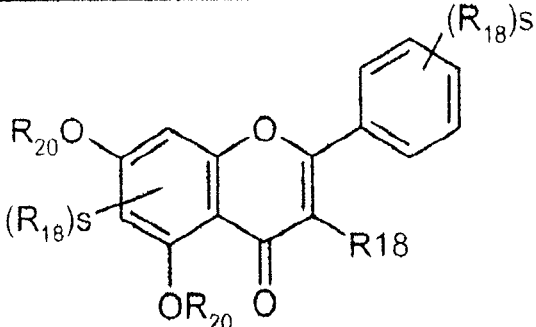
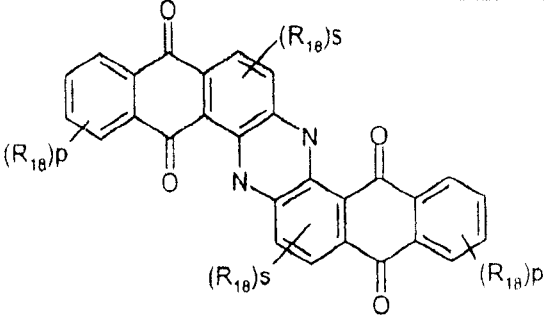
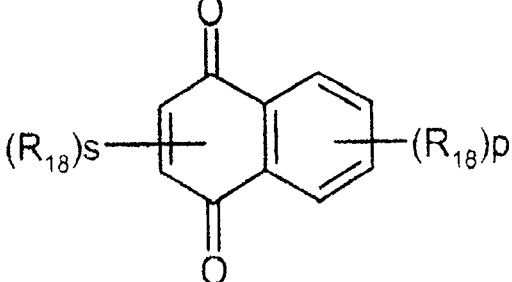
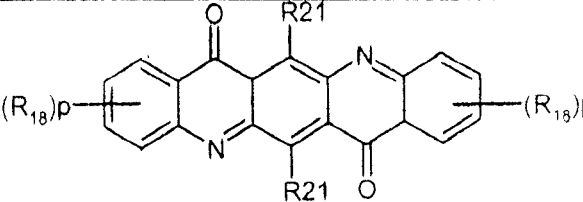
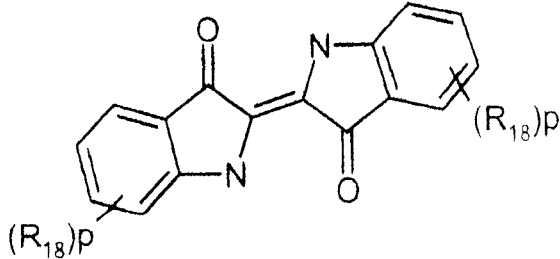


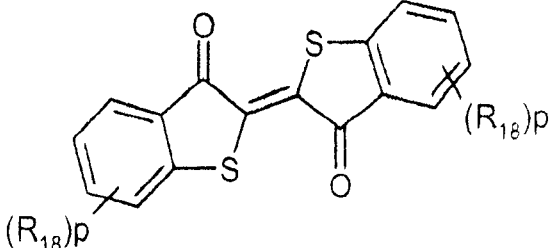
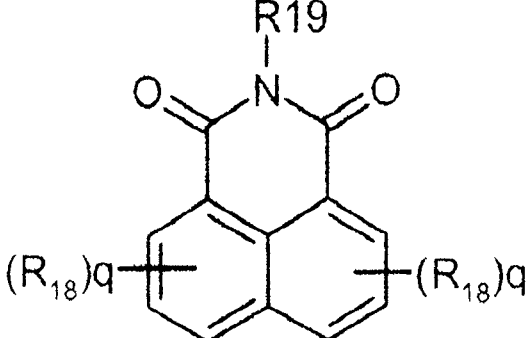
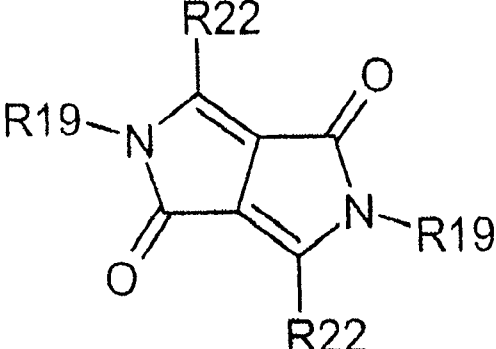
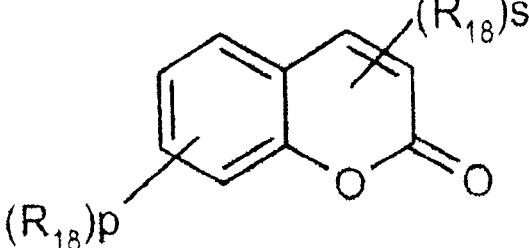
其中，环代表 5-或 6-元环，至少其中的一个环原子任选被选自氧、氮和硫的杂原子代替，或被另外的羰基官能团代替；所述环任选地被下列基团取代：一个或多个选自任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基的基团；一个或多个羟基；卤素原子，优选如氯；硝基、氰基、氨基或烷基氨基；所述环任选地与一个或多个 C_6 芳环稠合，这个或这些环本身可与一个或多个芳环稠合，并且其中的至少一个碳原子被一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子代替。

而且，发色团通过取代该环的基团或通过环与连接基团连接。在后一种情况下，由环提供的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

根据本发明的一个优选实施方案，羰基族发色团由下式之一和其互变异构体代表：

吡啶酮	
蒽醌	
苯并蒽酮	

苯醌	
黄酮	
靛葱醌	
萘醌	
喹吡二酮	
靛青	

硫靛蓝	
萘二甲酰亚胺	
二酮吡咯并吡咯	
氧杂萘邻酮	

式中：

R_{18} 、 R_{19} 、 R_{21} 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基；羟基；直链或支链 C_1-C_8 烷氧基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该取代基可相同或不同，并任选地带有一个或多个羟基；卤素原子，优选氯或氟；硝基；氰基；

R_{20} 代表氢原子，或直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基；

R_{22} 可相同或不同，代表任选被取代的 C_6 芳基，并优选被下列基团取代：至少一个羟基、至少一个氨基、至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选地带有一个或多个羟基；

有至少一个羟基、至少一个任选地带有至少一个羟基的直链或支链 C_1-C_8 烷氧基、至少一个卤素原子，优选氯或氟、至少一个硝基或至少一个氰基；

p 等于 4；q 等于 3；r 等于 5；s 等 2。

发色团可通过基团 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 或 R_{22} 中的一个基团，或通过芳族或杂芳族环与连接基团连接。在这种情况下，由环提供的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

因此，作为包括两种发色团的混合染料的例子可提及下列混合染料：

吡嗪 - 连接基团 - 吡嗪
吡嗪 - 连接基团 - 次甲基
吡嗪 - 连接基团 - 羰基
吡嗪 - 连接基团 - 硝基
硝基 - 连接基团 - 硝基
硝基 - 连接基团 - 次甲基
硝基 - 连接基团 - 羰基

如上所述，混合染料的发色团通过至少一个使各发色团电子的离域作用终止的连接基团连接在一起。

因此，连接基团包括使混合染料的各发色团彼此分隔的原子或原子团。

优选地，基团和连接基团之间的键通过氮或氧原子产生。

还应注意的是，连接基团还可为阳离子或非离子性的。

此外，连接基团可为二价、三价或四价的。

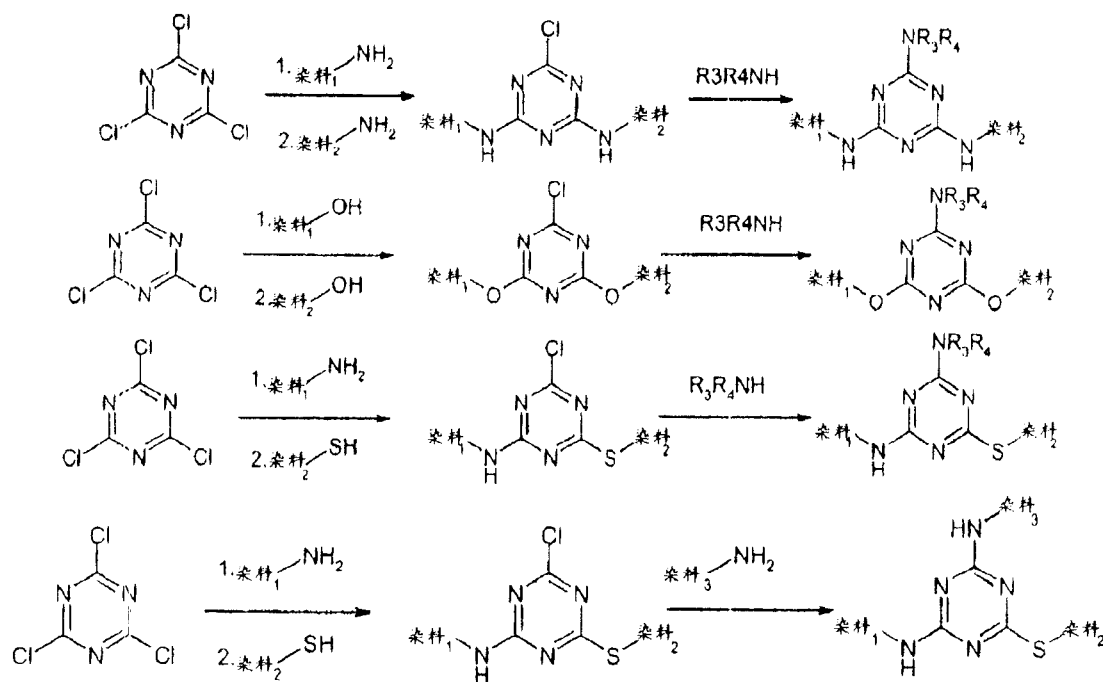
根据本发明的一个有利的实施方案，连接基团选自直链或支链 C_1-C_{20} ，优选 C_1-C_{12} 烃-基链，优选烷基链，所述链的一个或多个碳原子各自可以被杂原子，如硫、氮或氧代替，条件是链不包括两个相邻的杂原子；可以被饱和或不饱和 5-或 6-元杂环代替，优选被包括至少两个氮原子的杂环代替；所述基于烃的链可以是不饱和的或含有亚芳基；连接基团还选自亚芳基；选自二价对苯二甲酰胺基；选自二价或三价基团，例如三嗪型基团。

优选地，连接基团对应于直链或支链 C_1-C_{20} ，优选 C_1-C_{12} 烷基链，其中至少一个碳原子可被饱和或不饱和 5-或 6-元杂环代替，该杂环

优选包括至少两个氮原子。

本发明的混合染料可根据本领域已知的化学反应，由能够与所选连接基团反应的官能化发色团为起始物质进行制备。

例如，当连接基团为三嗪时，则发色团包括反应性氨基、OH 或 SH 基团，例如，根据下列方案进行合成：



根据第一步，使第一个发色团与能够形成连接基团的化合物，例如三氯三嗪混合。在反应结束时，向反应介质中加入第二个发色团。可多次重复此顺序，只要在能够形成连接基团的化合物上有反应性基团。

对于混合染料染料 1 - 连接基团 - 染料 2 的制备，连接基团与染料 1 的摩尔比通常为 10: 1 - 0.5: 1，优选等于 1: 1。当使用一种以上的连接基团或几种发色团时，可以改变此比例。

反应温度通常为 -100℃ - +130℃，优选为 -5℃ - 100℃。反应时间取决于所存在的物质的反应性和反应温度。通常，反应时间为 10 分钟 - 8 小时，优选为 30 分钟 - 4 小时。

有利地，反应混合物的 pH 为 2 - 12。

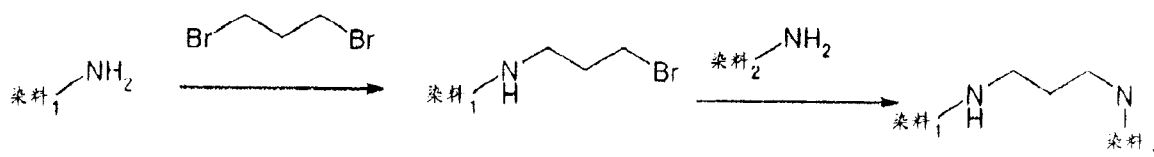
反应还可在水中和/或一种或多种有机溶剂中进行。

在若干种出版物中描述了两种相同的发色团之间的化学结合反

应。可提及的例子包括文献 ISBN 0901956759、WO 02/78596、DE 198 45 640 和 US 5 708 151。

此外，连接基团与两种不同化合物（其可为染料，也可不是染料）之间的反应在文献中也有描述，例如 WO 03/029359、DE 3 335 956、WO 03/30909、WO 03/18021、Journal of Medicinal Chemistry 43 (9), 2000, 1892-97; Chemiker Zeitung 117 (7-8), 1987, 241-5。

根据另一种可能性，混合染料还可根据下列反应方案得到：



根据第一步，使第一个发色团与能够形成连接基团的化合物，例如二溴丙烷混合。在反应结束时，向反应介质中加入第二个发色团。可多次重复此顺序，只要在能够形成连接基团的化合物上有反应性基团。

对于混合染料染料 1 - 连接基团 - 染料 2 的制备，连接基团与染料 1 的摩尔比通常为 10: 1 - 0.1: 1，优选等于 0.5: 1。当使用一种以上的连接基团或几种发色团时，可以改变此比例。

反应温度通常为 -100°C - $+30^{\circ}\text{C}$ ，优选为 -5°C - 100°C 。反应时间取决于存在的物质的反应性和反应温度。通常，反应时间为 10 分钟 - 24 小时，优选为 30 分钟 - 4 小时。

反应可在水中和/或一种或多种有机溶剂中进行。

有利地，反应混合物的 pH 为 2 - 12。

相对于组合物的总重量，根据本发明的组合物通常包括的混合染料的含量为 0.001% - 20% 重量，更尤其 0.005% - 10% 重量，并且优选 0.01% - 5% 重量。

根据本发明的染料组合物可含有一种或多种附加的、不同于上文描述的混合染料的直接染料。

可以使用本领域中常用的对角蛋白纤维，特别是人类角蛋白纤维进行染色的直接染料。

在这方面，尤其可提及的是硝基苯染料、偶氮附加直接染料和次

甲基直接染料。这些直接染料可为非离子、阴离子或阳离子性质的。这些附加的直接染料优选为阳离子性质的。

根据本发明的一个特殊实施方案，染料组合物包括的各种直接染料的含量相对于染料组合物的总重量为 0.001% - 10% 重量。

本发明的染料组合物还可含有一种或多种氧化显色碱和/或一种或多种染色角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维，例如头发时常用的偶联剂。

可提及的氧化显色碱包括对-苯二胺、双(苯基)亚烷基二胺、对-氨基苯酚、双-对氨基苯酚、邻-氨基苯酚和杂环显色碱及其加成盐。

相对于染料组合物的总重量，在本发明的组合物中存在的各氧化显色碱的常用量为 0.001% - 10% 重量，优选 0.005% - 6% 重量。

在可使用的偶联剂中，可特别提及的是间-苯二胺、间-氨基苯酚、间-二苯酚、基于萘-的偶联剂和杂环偶联剂，及其加成盐。

相对于染料组合物的总重量，本发明的组合物中，各偶联剂的常用量为 0.001% - 10% 重量，优选为 0.005% - 6% 重量。

通常，可在本发明的范围内使用的，尤其是氧化显色碱和偶联剂的加成盐选自，例如与酸的加成盐，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、磷酸盐和醋酸盐，以及与碱的加成盐，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、胺或烷醇胺。

适用于染色的介质（还已知为染料载体）为化妆品介质，其通常由水或水与至少一种有机溶剂的混合物组成，该有机溶剂用于溶解不能充分溶于水的化合物。

可提及的有机溶剂的例子包括直链或支链的，优选含有 2 - 10 个碳原子的饱和单醇，例如乙醇和异丙醇；芳香族醇，例如苄醇或苯乙醇；多元醇或多元醇醚，例如，乙二醇单甲醚、单乙醚或单丁基醚，丙二醇或其醚，例如，丙二醇单甲基醚，丁二醇，二丙二醇，己二醇（2-甲基-2,4-戊二醇），新戊二醇和 3-甲基-1,5-戊二醇；还有二乙醇烷基醚，尤其是 C_1 - C_4 烷基醚，例如二乙二醇单乙醚或单丁基醚，并且可为单一物质或混合物。

相对于染料组合物的总重量，优选溶剂的存在比例约为 1% - 40% 重量，更优选约为 5% - 30% 重量。

根据本发明的染料组合物还可含有各种染色角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维，特别是头发的组合物中常用的助剂，例如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子型表面活性剂或其混合物；阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子型聚合物或其混合物；无机或有机增稠剂，尤其是阴离子、阳离子、非离子和两性联合的聚合增稠剂；抗氧化剂；渗透剂；螯合剂；香味剂；缓冲剂；分散剂；调节剂，例如挥发性和非挥发性、改性或未改性的硅氧烷；成膜剂；神经酰胺、假神经酰胺；防腐剂；遮光剂等。

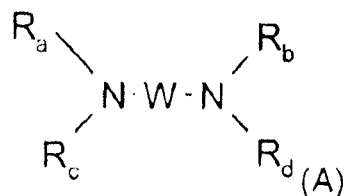
相对于组合物的重量，上述各种助剂的常用量为 0.01% - 20% 重量。

本发明的组合物还可包含至少一种氧化剂。

常用于使角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维的氧化染色的氧化剂为，例如，过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或氰铁酸盐、过酸盐，例如碱金属或碱土金属，例如钠、钾或镁的过硼酸盐和过硫酸盐，其单一物质或混合物，过酸和氧化酶，其中可提及的是过氧化物酶、二-电子氧化还原酶，例如尿酸酶，以及四-电子加氧酶，例如漆酶。特别优选过氧化氢。

本发明的组合物还可进一步包括至少一种碱性试剂，其可选自化妆品中常用的那些试剂。

在这些碱性试剂中，可提及的例子包括氨水溶液、碱式碳酸盐、烷醇胺，如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物、氢氧化钠、氢氧化钾，以及下式 (A) 的化合物：



其中，W 为任选被羟基或 C_1 - C_4 烷基取代的亚丙基残基； R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 可相同或不同，代表氢原子或 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 羟烷基。

本发明的染料组合物的 pH 优选为 8 - 11。

毋庸置疑，本领域熟练技术人员自然会选择这种或这些任选的附

加化合物，而使本发明组合物固有的优越性质没有或基本上没有受到所要添加的物质的不利影响。

根据本发明的染料组合物可为各种形式，例如为液体、膏状或凝胶形式，或为适用于对角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维，更尤其是头发进行染色的其它形式。

本发明的方法是将根据本发明的上述组合物施用于湿润或干燥的纤维的方法。

根据第一种变型，施用于角蛋白纤维的组合物不包括任何氧化剂。当染料组合物包括至少一种根据本发明的混合染料，并包括任选的至少一种附加的直接染料时，此变型特别适用。

根据本发明的第二种变型，使用至少一种氧化剂进行本发明的方法。此第二种变型不论对何种存在的染料（混合染料、附加的直接染料、氧化显色碱和/或偶联剂）均适合。这种方法还可使所得的经处理的纤维的亮度增加。

根据该第二种变型，使用时可将氧化剂加至染料组合物中，或在一开始时就使用包括氧化剂的氧化组合物，将该组合物与包括混合染料的染料组合物同时施用，或依次施用于包括混合染料的染料组合物。在后一种情况下，氧化剂存在于组合物中，该组合物并不是所述的包括混合染料的组合物。

根据一个特殊的实施方案，将包括混合染料的组合物与另一种组合物混合。并优选在使用时混合，该另一种组合物含有存在于适于染色的介质中的至少一种氧化剂，该氧化剂的存在量要足以获得希望的亮度。

然后将所得混合物施用于角蛋白纤维。

在经过足以获得希望的着色的作用时间（该时间通常约为 3 - 50 分钟，优选约为 5 - 30 分钟）之后，优选再对角蛋白纤维进行漂洗，然后用洗发水洗涤，再次漂洗，之后干燥或放置干燥。

而且，通常让该组合物在 15 - 80℃，优选 15 - 40℃ 的温度下进行作用。

氧化组合物还可含有常用于染色角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维的组合物中的各种助剂，正如上文所述。

含有氧化剂的氧化组合物的 pH 应为：其与染料组合物混合后，

所得的施用于角蛋白纤维（即，换句话说即将使用的组合物）的组合物的 pH 范围优选为 8 - 11。通过加入酸化或碱化试剂可将其调节至希望的值。

在酸化试剂中，可提及的例子包括无机或有机酸，例如盐酸、正磷酸、硫酸或醋酸。

对于碱化化合物，可参考上文列出的物质。

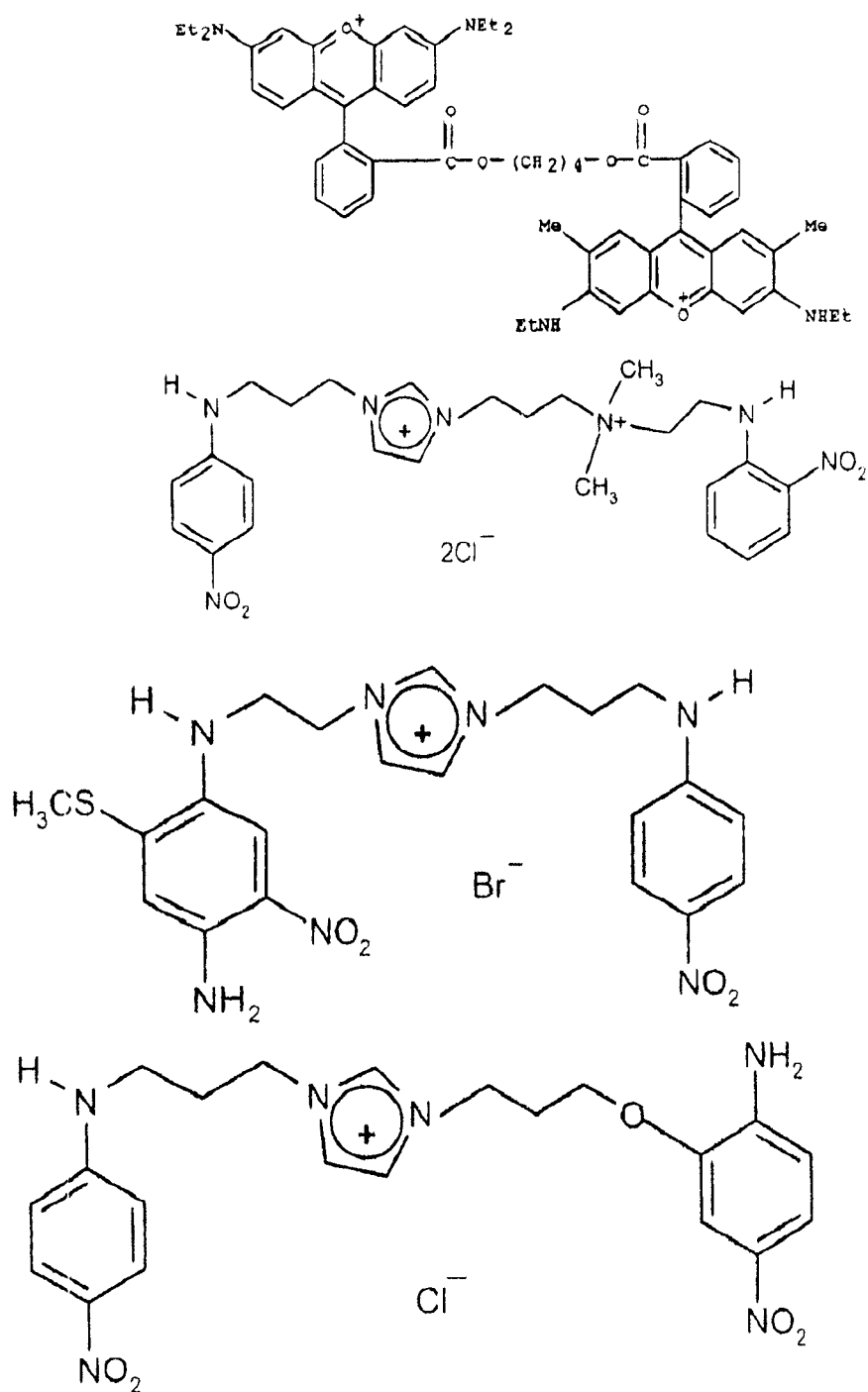
形成备用的组合物，即，换句话说，最终要施用于角蛋白纤维的组合物可为各种形式，例如液体、膏状或凝胶形式，或为适用于对角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维，更尤其是头发进行染色的其它形式。

本发明的主题还涉及一种多室装置，其中至少一个室包括染料组合物，该染料组合物包括至少一种上述混合染料，并任选地包括至少一种不同于混合染料的直接染料，任选地包括至少一种氧化显色碱，任选地包括至少一种偶联剂，而另一室包括氧化剂。

应当注意的是，混合染料、任选地附加的直接染料、氧化显色碱和偶联剂可存在于同一个室中，或存在于几个室中；在同一个室中可只包括一种染料（混合染料、附加的直接染料或氧化染料）或这几种染料的组合。

可给此装置配备一种用于将希望的混合物施用于欲处理的纤维上的装置，如专利 FR 2 586 913 中所描述的装置。

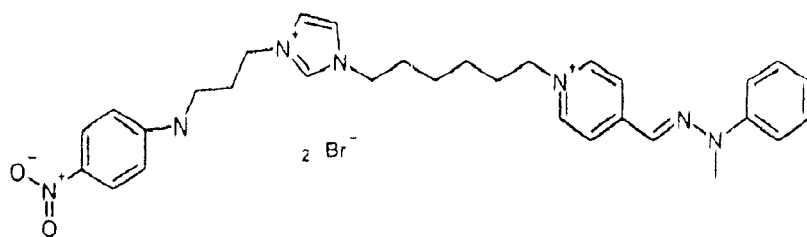
本发明的最后一个主题为如前面所描述的混合染料本身以及其加成盐，但排除这样的混合染料：其具有两个发色团，其中一个为苯硝基化合物，另一个为蒽醌或苯硝基化合物；两个发色团通过连接基团连接，该连接基团由任选地被氮原子间断的烷基组成，并且该氮原子带有一个或两个选自氢、 C_1-C_4 烷基和 C_1-C_4 羟烷基的基团，还排除下列的化合物：



还应特别强调，根据本发明的染料组合物优选不包括上述化合物。

优选根据本发明的混合染料不对应于包括两个苯硝基化合物的二发色团，或苯硝基化合物和蒽醌化合物。

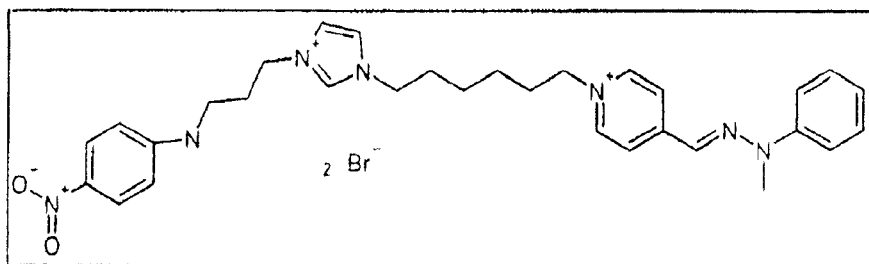
可提及的根据本发明的特殊混合染料为下列化合物，及其加成盐：



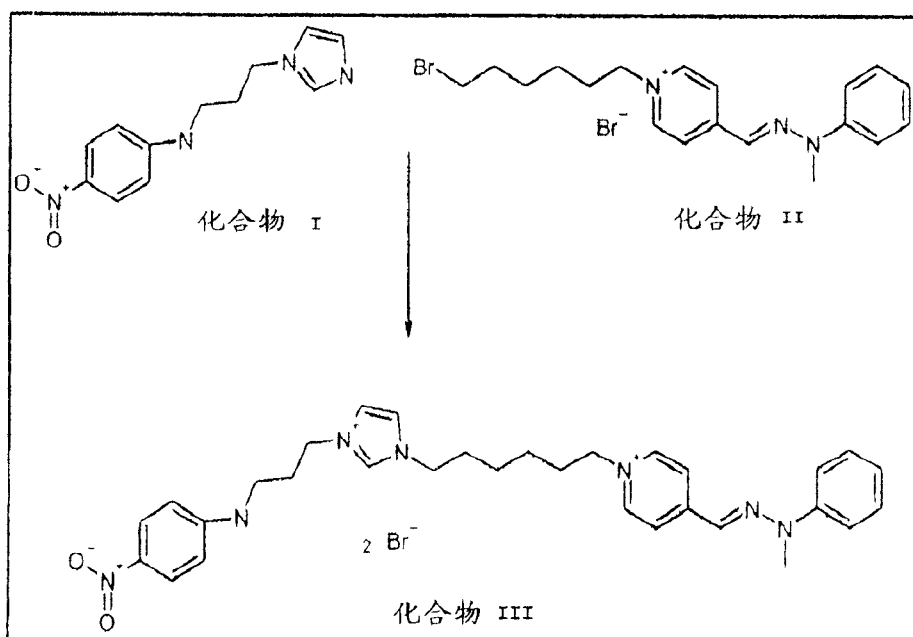
具体实施方式

下面将给出本发明的具体的但非限制性的实施例。

实施例 1: 混合染料的制备



反应方案:



将化合物 I (3.33 g) 和 II (6.16 g) 混合在二甲基甲酰胺 (DMF)

(100 ml) 中, 在 90℃ 下搅拌 18 小时。

将混合物倾入醋酸乙酯 (300 ml) 中, 得到胶状物质。

将该胶状物质浸取在甲醇 (100 ml) 中, 过滤并蒸发干燥。得到薄片物质 (6.0 g)。

NMR 和质谱与预计产物的结构一致。

染色实施例

1 - 染料组合物

将前述实施例中得到的混合染料按照 $5.7 \times 10^{-4} \text{ mol } \%$ 配制在染料组合物 A 中。

组合物 A

(50/50 C ₈ /C ₁₀) 烷基聚葡萄糖甙作为 60% 的缓冲水溶液	10 g
苯醇	10 g
含 8 个环氧乙烷单元的聚乙二醇 400	12 g
实施例 1 的混合染料	$5.7 \times 10^{-4} \text{ mol}$
20.5% 氨水	10 g
去离子水	加适量至 100 g

在使用时, 将组合物 A 与 20 体积的过氧化氢水溶液 (重量/重量, pH = 3.5) 混合。

混合后染料组合物的 pH 为 9.5-10。

然后将混合物施用于几缕含 90% 白发, 经严重漂白的天然灰发上 (碱溶解度 (AS) = 83%)。

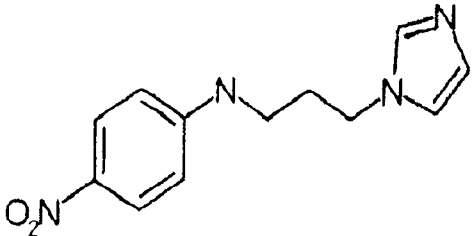
室温下在该几缕头发上的作用时间为 20 分钟。

得到了染色的几缕头发。

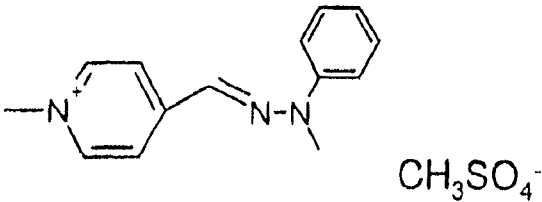
2 / 洗发剂不退色性

对含 90% 白发并且严重漂白的天然灰发 (碱溶解度 (AS) = 83%) 进行染色, 一方面使用根据本发明的组合物 (见前段) 染发, 另一方面使用对比组合物染发, 该对比组合物包括染料 I 和 II 的等摩尔混合物, 其组成了该混合染料:

黄色硝基染料 (I):



黄色胍染料 (II):



使用洗发剂洗涤染色的几缕头发，在两次洗涤之间进行干燥。

通过视觉和比色计量度法 (Minolta CM2002 比色计，光源 D65-10° CSI)，对六次洗涤后的颜色与染色后的初始颜色进行比较。

根据如下的 ΔE 公式，使用 6 次洗发剂洗涤前 ($L_0^*a_0^*b_0^*$) 后 ($L_1^*a_1^*b_1^*$) 测得的 $L^*a^*b^*$ 值来测定洗发剂不退色性。

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

因此， ΔE 越低，耐重复洗涤的性能越好。

将比色结果对照于下表 1 和表 2 中。

表 2
根据本发明的组合物

头发类型	L*	a*	b*	降低 (ΔE)
洗涤前的混合染料	63.81	7.04	73.39	3.23
洗涤后的混合染料	65.78	4.50	73.07	

对比组合物

头发类型	L*	a*	b*	降低 (ΔE)
洗涤前染料 I 和 II 的混合物	65.45	1.88	70.41	19.29
洗涤后染料 I 和 II 的混合物	68.85	-2.47	51.93	

此表表明：与两种染料的物理混合物相比，混合染料对于重复洗发显示出更好的耐受性。