[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 200480007278.6

[51] Int. Cl.
C07D 213/42 (2006.01)
C07D 233/88 (2006.01)
A61K 8/40 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
C09B 44/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347159C

[22] 申请日 2004.3.8
[21] 申请号 200480007278.6
[30] 优先权
[32] 2003.3.18 [33] EP [31] 03405185.4
[86] 国际申请 PCT/EP2004/050268 2004.3.8
[87] 国际公布 WO2004/083312 英 2004.9.30
[85] 进入国家阶段日期 2005.9.19
[73] 专利权人 西巴特殊化学制品控股公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 维克托·P·埃利厄 比特·弗罗林
[56] 参考文献
CN1265307A 2000.9.6
WO9920234A 1999.4.29
CN1117265A 1996.2.21
WO9920235A 1999.4.29
CN1236609A 1999.5.25
永久性染发剂的研究进展. 仝毅. 化工时刊. 1999
审查员 刘洪尊
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴 巫肖南

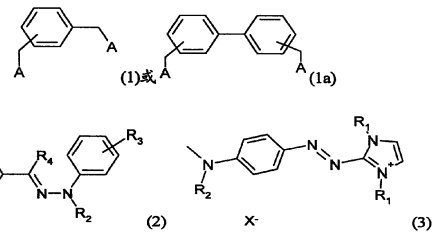
权利要求书 7 页 说明书 42 页

[54] 发明名称

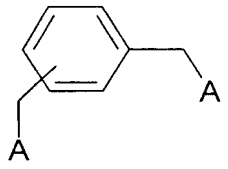
阳离子二聚体染料

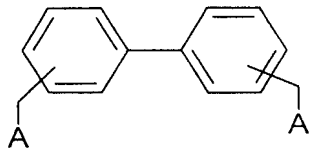
[57] 摘要

本发明涉及一种新型的式(1)和(1a)的阳离子染料，其中 A 为式(2)或(3)的有机残基，其中 R_1 和 R_2 各自相互独立地为未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基或芳基，R_3 为氢、未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基、未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷氧基、氰基或卤化物，R_4 为氢、未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基或芳基，和 X^- 为阴离子。本发明还涉及其组合物，尤其是包含其它染料的组合物、其制备方法和其在有机材料染色方面的应用，所述的有机材料为，例如角蛋白、羊毛、皮革、纸、丝、纤维素或聚酰胺，优选为人类毛发。



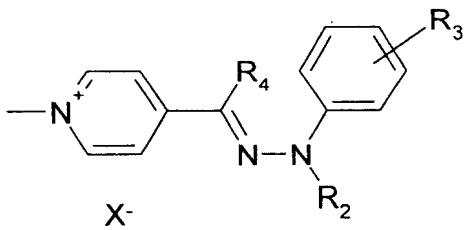
1. 式(1)或(1a)的阳离子染料，

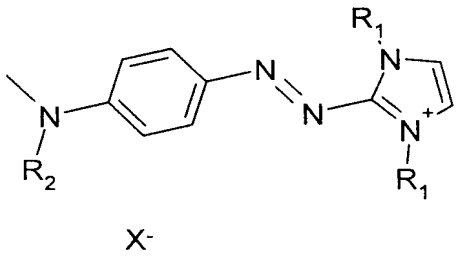

(1)


(1a)

其中

A 为式(2)或(3)的有机残基


(2)


(3)

其中

R_1 和 R_2 各自相互独立地为未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基或芳基，

R_3 为氢、未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基、未取代的 C_1-C_{14} 烷氧基、氰基或卤化物，

R_4 为氢、未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基或芳基，

其中，所述取代的 C_1-C_{14} 烷基和取代的芳基的取代基为羟基、C_1-C_8 烷基、C_1-C_8 烷氧基、氰基、卤化物或 NR_5R_6，其中 R_5 和 R_6 各自相互独立地为氢、芳基或 C_1-C_6 烷基，和

X^- 为阴离子。

2. 权利要求 1 的阳离子染料，其中

R_1 和 R_2 各自相互独立地为未取代的或取代的 C_1-C_6 烷基或未取代的或取代的苄基，

R_3 为氢、未取代的或取代的 C_1-C_6 烷基、未取代的 C_1-C_6 烷氧基、氰基或氯化

物，

R_4为氢、未取代的或取代的C_1-C_6烷基或未取代的或取代的苄基，

其中所述取代的C_1-C_6烷基和取代的苄基的取代基为羟基、C_1-C_8烷基、C_1-C_8烷氧基、氰基、卤化物或NR_5R_6，其中R_5和R_6各自相互独立地为氢、芳基或C_1-C_6烷基，和

X^-为阴离子。

3. 权利要求1或2的阳离子染料，其中

R_1和R_2各自相互独立地为未取代的或取代的C_1-C_6烷基或未取代的或取代的苄基，

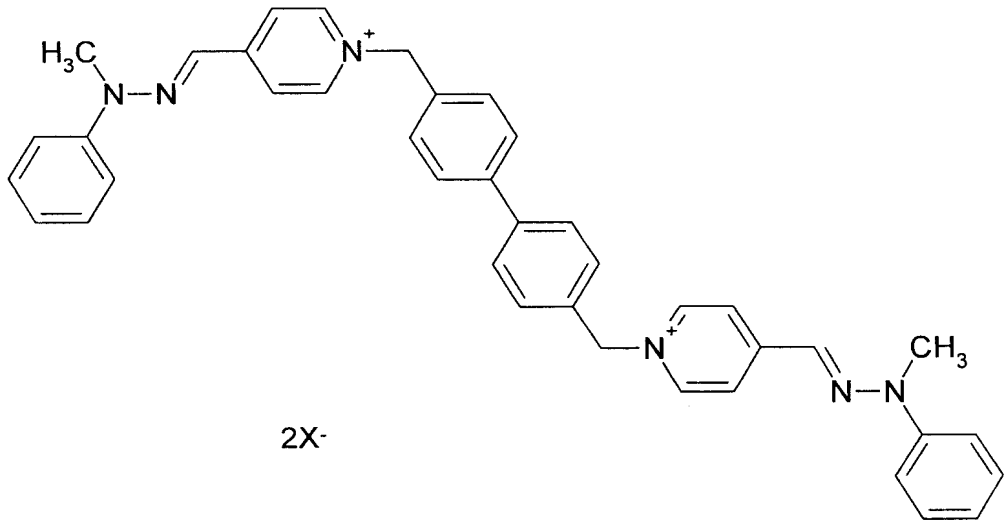
R_3为氢，

R_4为氢、未取代的或取代的C_1-C_6烷基或未取代的或取代的苄基，

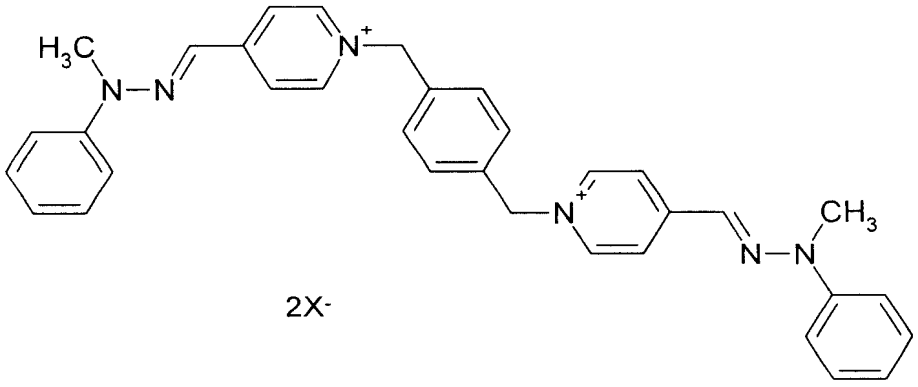
其中所述取代的C_1-C_6烷基和取代的苄基的取代基为羟基、C_1-C_8烷基、C_1-C_8烷氧基、氰基、卤化物或NR_5R_6，其中R_5和R_6各自相互独立地为氢、芳基或C_1-C_6烷基，和

X^-为阴离子。

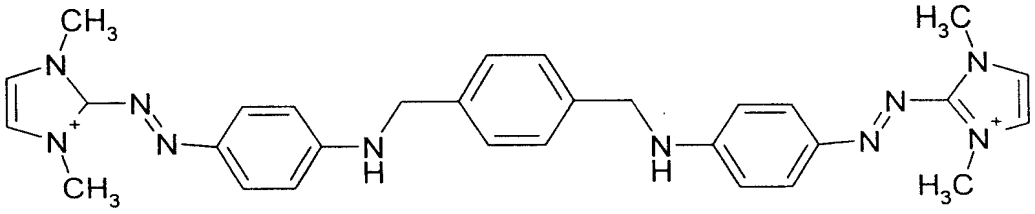
4. 权利要求1-3中任一项的阳离子染料，其为式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)或(12)的染料



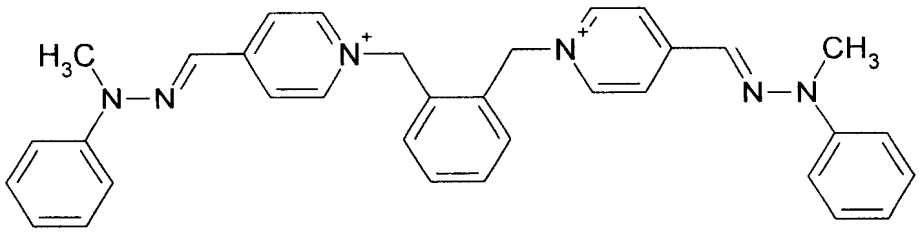
(4)，


H3C
N
N
N+
N+
CH3
N
N
2X-

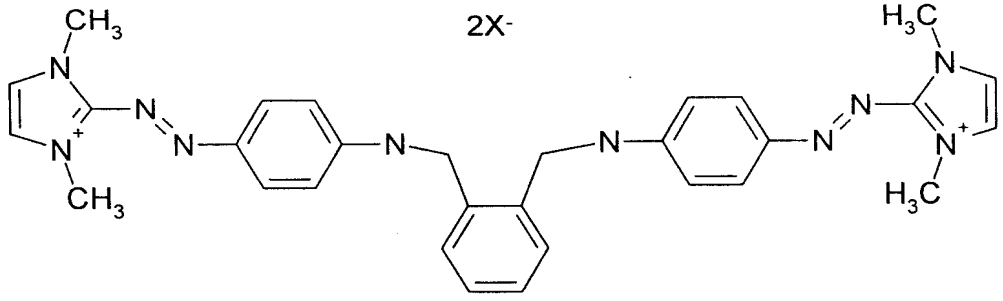
(5),


CH3
N
N+
CH3
N
N
N
H
N
H
N
N
H3C
N
N+
H3C
2X-

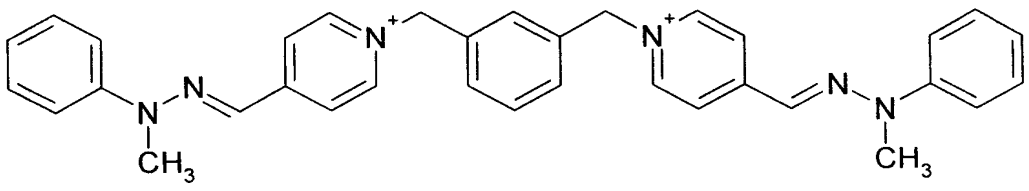
(6),


H3C
N
N
N+
N+
CH3
N
N
2X-

(7),

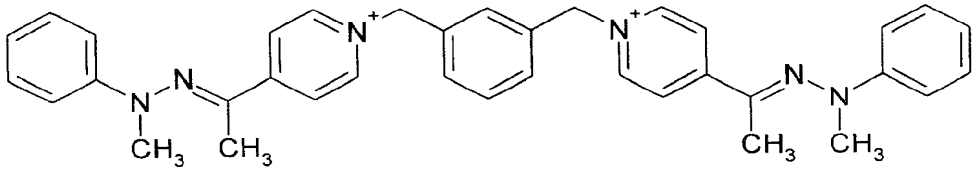

CH3
N
N
N+
CH3
N
N
N
N
N
N
H3C
N
N+
H3C
2X-

(8),

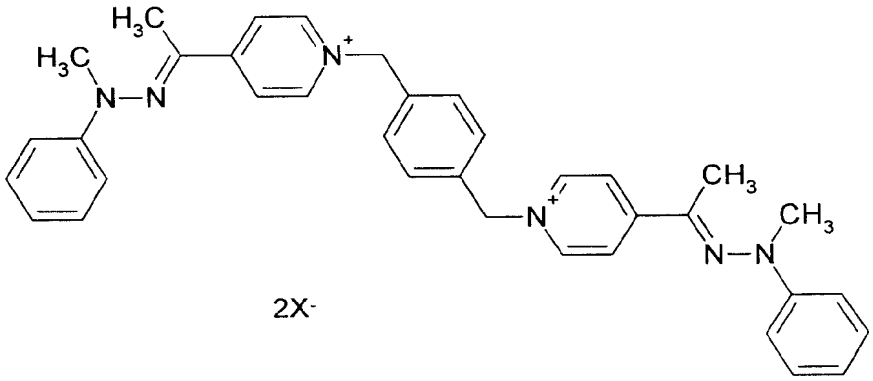

N+
N+
N
N
N
N
CH3
CH3
2X-

(9),

2X-



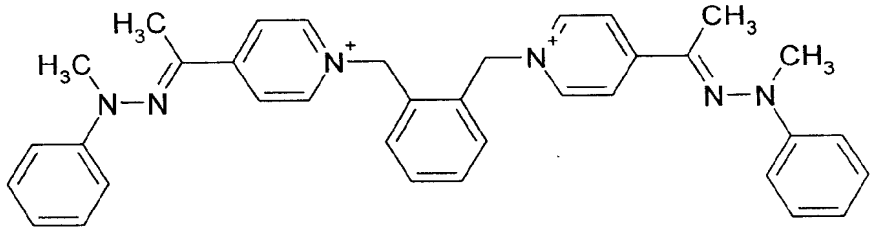
(10),



2X-

(11),

2X-



(12),

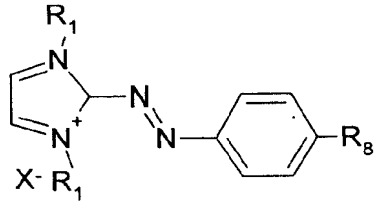
其中

X^-为阴离子。

5. 权利要求 1 和 4 任一项的阳离子染料，其中的阴离子为卤化物、硫酸盐、硫酸氢盐、磷酸盐、四氟化硼、碳酸盐、碳酸氢盐、草酸盐、C_1-C_8烷基硫酸盐、乳酸盐、甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐或络阴离子。

6. 权利要求 1 的阳离子染料的制备方法，其包含:

使式(13)的化合物与式(14)或(15)的化合物进行反应，



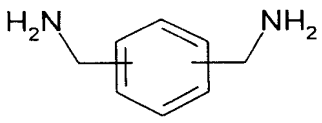
(13)

式(13)中

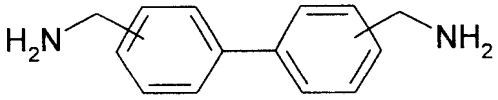
R_1 如权利要求 1 中所定义，

R_8 为 C_1-C_6 烷氧基或卤化物，和

X^- 为阴离子，



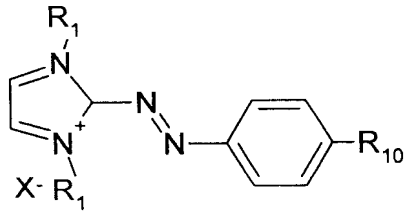
(14)



(15)

或者

使式(21)的化合物与式(19)或(20)的化合物进行反应，



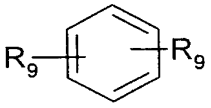
(21)

式(21)中

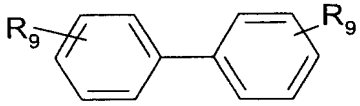
R_1 如权利要求 1 中所定义，

R_{10} 为-NH_2，和

X^- 为阴离子，



(19)



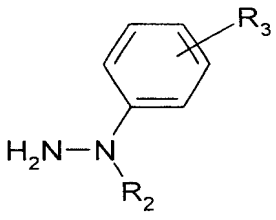
(20)

其中

R_9 为 C_1-C_6 烷氧基或卤化物。

7. 权利要求 1 的阳离子染料的制备方法，其包含:

a)在酸的存在下，使式(16)的苯肼与式(17)的 4-吡啶酰基化合物进行反应而形成式(18)的腙，

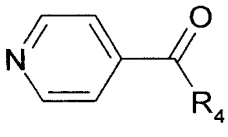


(16)

其中

R_2 如权利要求 1 中所定义，和

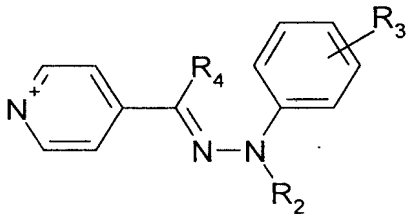
R_3 如权利要求 1 中所定义；



(17)

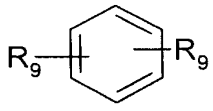
其中

R_4 为如权利要求 1 中所定义；

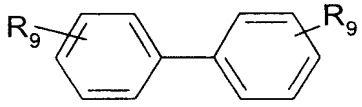


(18)

b)然后，将式(18)的腙与式(19)或(20)的化合物进行反应，



(19)



(20)

其中

R_9 为 C_1-C_6 烷氧基或卤化物。

8. 一种着色组合物，其包含至少一种权利要求 1 所定义的或根据权利要求 6 和 7 中任一项的方法制备的式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料。

9. 权利要求 8 的着色组合物，另外还包含至少一种单一的直接染料和/或氧化剂。

10. 权利要求 8 和 9 中任一项的着色组合物，另外还包含至少一种单一的氧化染料，或至少一种单一的氧化染料及氧化剂。

11. 权利要求 8、9 或 10 中任一项的着色组合物，其形式为香波、凝胶或乳液。

12. 一种对人类毛发进行染色的方法，其包含使人类毛发与以下成分进行接触：至少一种权利要求 1-5 中式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料、或权利要求 8-11 的着色组合物、或按照权利要求 6 和 7 制备的阳离子染料，以及任选的其它染料。

13. 权利要求 12 的用于对人类毛发进行染色的方法，其包含使毛发与至少一种权利要求 1 中定义的式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料、氧化剂及任选的其它直接染料进行接触。

14. 权利要求 12-13 中任一项的用于对人类毛发进行染色的方法，其包含使毛发与至少一种权利要求 1 中定义的式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料及至少一种单一氧化染料进行接触；或使毛发与权利要求 1 中定义的式(1)和/或(1a)的阳离子染料、至少一种单一氧化染料及氧化剂进行接触。

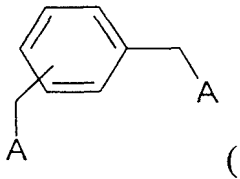
阳离子二聚体染料

本发明涉及新型阳离子染料、其组合物、其制备方法和其在有机材料染色方面的应用，所述的有机材料为，例如角蛋白纤维、羊毛、皮革、丝(silk)、纸、纤维素或聚酰胺，尤其是含角蛋白的纤维、棉花或尼龙，优选为毛发，更优选为人类毛发。

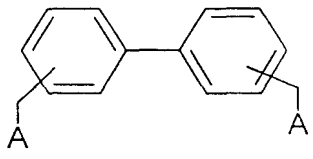
例如，从WO 95/01772，WO 95/15144，EP 714 954 和 EP 318 294 可知，阳离子可以用来对有机材料进行染色，所述有机材料为，例如角蛋白、丝、纤维素或纤维素衍生物以及合成纤维，如聚酰胺。阳离子染色剂表现了非常鲜明的色调。缺点是其耐水解性及耐光性不令人满意、在还原或氧化条件下常常不够稳定以及贮存稳定性往往不令人满意(参见: John F. Corbert: "The Chemistry of Hair-care Products", JSCD AugUS t 1976, 第 290 页)。

本发明的实际技术问题是提供鲜明的染料，其特征在于其对有机材料染色的深染性具有对洗涤、光、洗发和摩擦的良好坚牢性。

因此，发明人已经发现了式(1)或(1a)的阳离子染料:



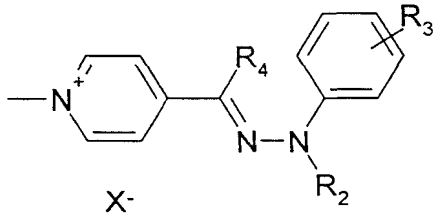
(1)



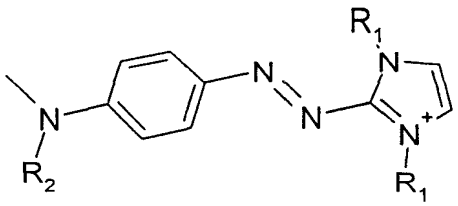
(1a)

其中

A 为式(2)或(3)的有机残基(organic radical):



(2)



X^- (3)

其中

R_1和R_2各自相互独立地为未取代的或取代的C_1-C_{14}烷基或芳基，

R_3为氢、未取代的或取代的C_1-C_{14}烷基、未取代的或取代的C_1-C_{14}烷氧基、氰基或卤化物(halogenid)，

R_4为氢、未取代的或取代的C_1-C_{14}烷基或芳基，和

X^-为阴离子。

优选的是式(1)和/或(1a)的阳离子染料，其中

R_1和R_2各自相互独立地为未取代的或取代的C_1-C_6烷基或未取代的或取代的苄基，

R_3为氢、未取代的或取代的C_1-C_6烷基、未取代的或取代的C_1-C_6烷氧基、氰基或氯化物(chlorid)，

R_4为氢、未取代的或取代的C_1-C_6烷基或未取代的或取代的苄基，和

X^-为阴离子。

更优选的是式(1)和/或(1a)的阳离子染料，其中

R_1和R_2各自相互独立地为未取代的或取代的C_1-C_6烷基或未取代的或取代的苄基，

R_3为氢，

R_4为氢、未取代的或取代的C_1-C_6烷基或未取代的或取代的苄基，和

X^-为阴离子。

在本发明中，C_1-C_{14}烷基、C_1-C_6烷基、芳基或苄基的取代基为，例如羟基、NR_5R_6，其中

R_5和R_6各自相互独立地为氢、未取代的或取代的芳基或C_1-C_6烷基；或C_1-C_8烷基、C_1-C_8烷氧基、氰基(cyanide)和/或卤化物。

C_1-C_{14}烷基为，例如C_1-C_8烷基、C_1-C_6烷基，优选为C_1-C_4烷基，并且可以是直链的、支化的、取代的或未取代的、或C_5烷基以上的单环或多环，也可以是未

被杂原子隔断的或被杂原子隔断的，例如-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3 或-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3 或-CH_2CH_2-O-CH_3 或-CH_2-O-CH_3，所述的杂原子为，例如 O、S、CO、N、NH、NR_5。

C_1-C_{14} 烷基为，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2'-二甲基丙基、环戊基、环己基、正己基、正辛基、1,1',3,3'-四甲基丁基或 2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基。

C_1-C_8 烷基为，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2'-二甲基丙基、环戊基、环己基、正己基、正辛基、1,1',3,3'-四甲基丁基或 2-乙基己基。

C_1-C_6 烷基为，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2'-二甲基丙基、环戊基、环己基、正己基。

C_1-C_{14} 烷氧基为，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2'-二甲基丙氧基、环戊氧基、环己氧基、正己氧基、正辛氧基、1,1',3,3'-四甲基丁氧基或 2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基。

C_1-C_6 烷氧基为 O-C_1-C_6 烷基，优选为 O-C_1-C_4 烷基。

芳基为，例如取代的或未取代的苯基、苄基或甲苯基，优选为苄基。

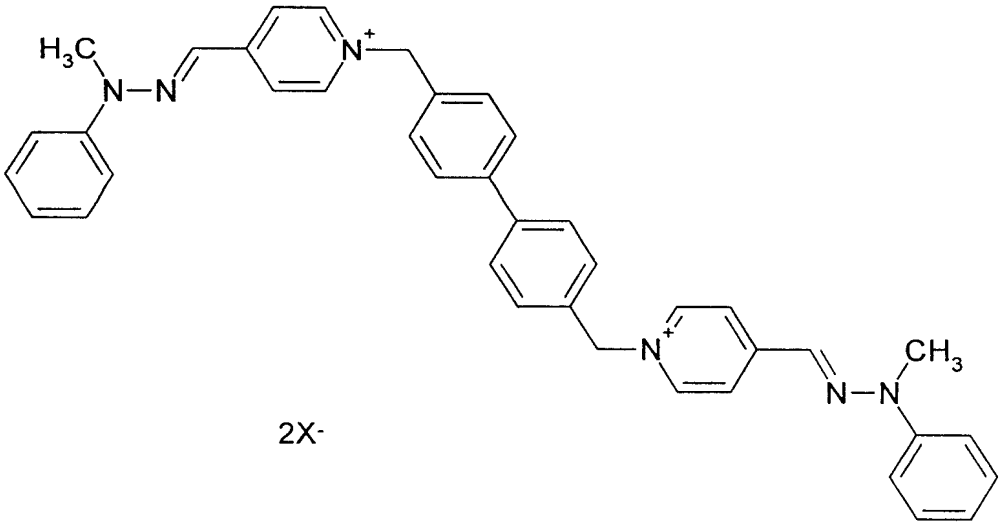
卤化物(halide or halogenid)为，例如氟化物、氯化物、溴化物或碘化物，尤其是氯化物、溴化物和氟化物。

"阴离子"是指例如有机或无机阴离子，如卤化物，优选为氯化物、溴化物和氟化物；硫酸盐、硫酸氢盐、磷酸盐、四氟化硼、碳酸盐、碳酸氢盐、草酸盐或 C_1-C_8 烷基硫酸盐，尤其是甲基硫酸盐或乙基硫酸盐；阴离子还指乳酸盐、甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐或络阴离子，如氯化锌复盐。

阴离子特别是卤化物，优选为氯化物、溴化物和氟化物；硫酸盐、硫酸氢盐、甲基硫酸盐、磷酸盐、甲酸盐、乙酸盐或乳酸盐。

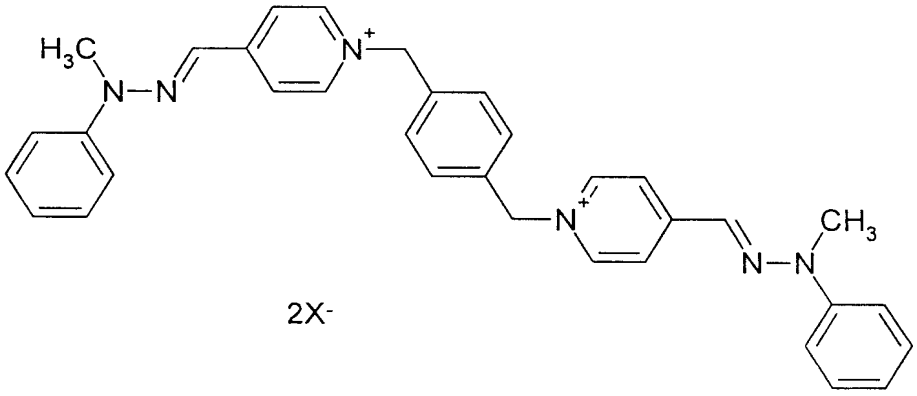
阴离子更特别是氯化物、溴化物、碘化物、甲基硫酸盐、甲酸盐或乙酸盐。

最优选的是式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)或(12)的阳离子染料:



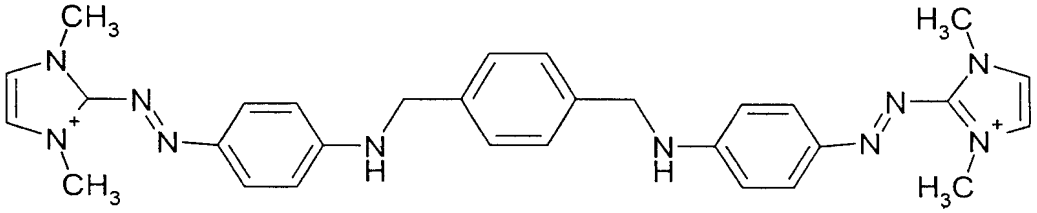
2X-

(4)



2X-

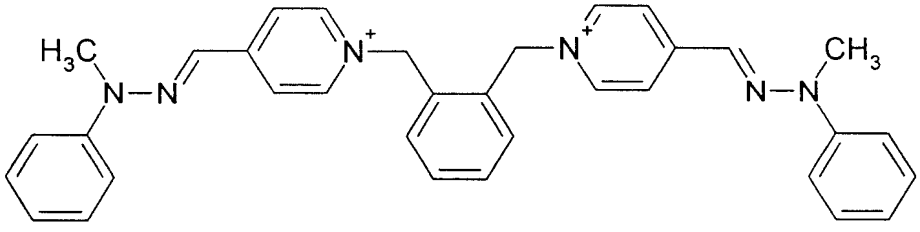
(5)



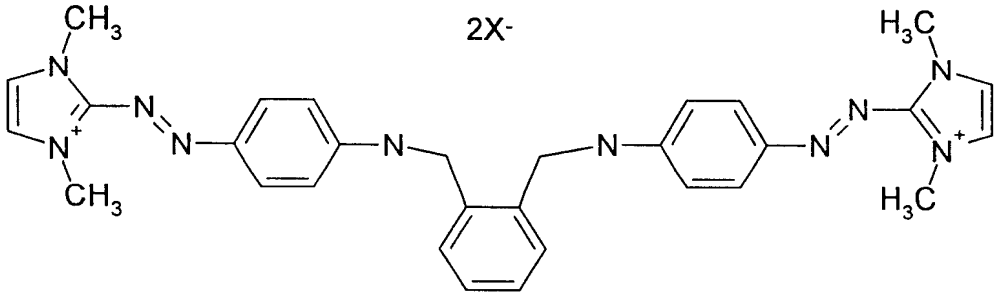
2X-

(6)

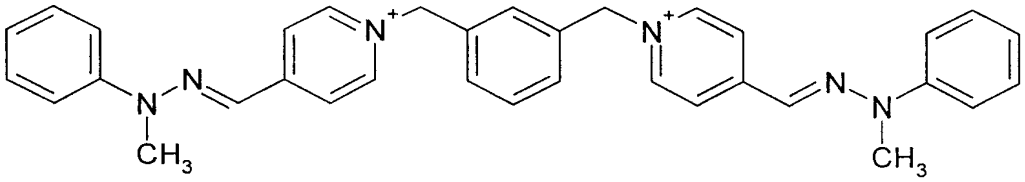
2X-



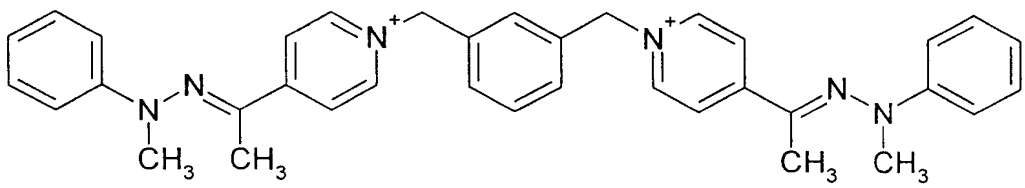
(7)



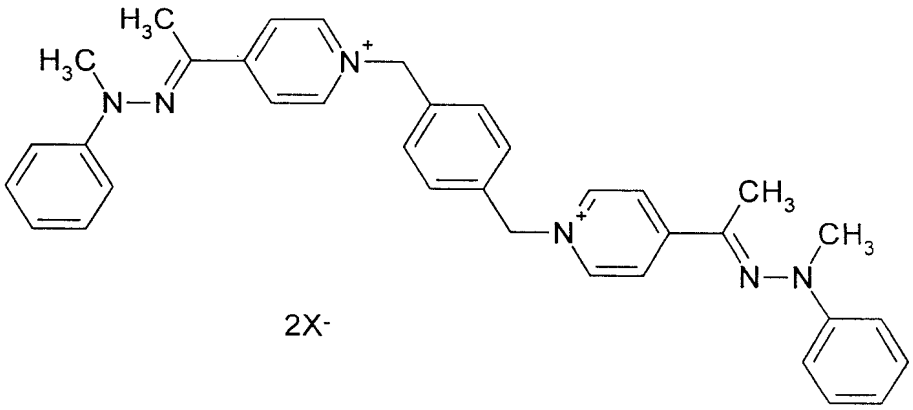
(8)



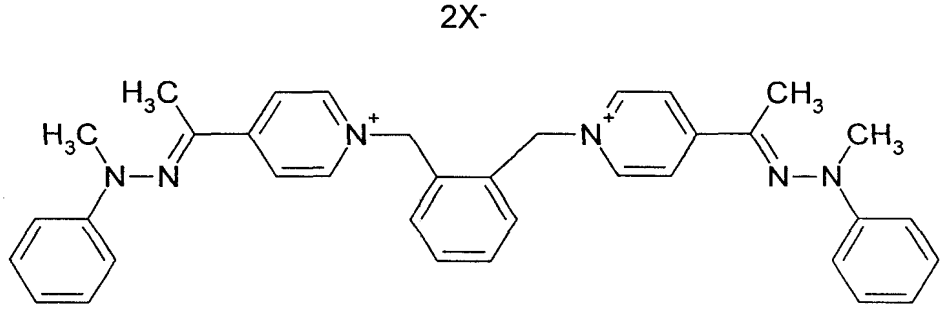
(9)



(10)



(11)



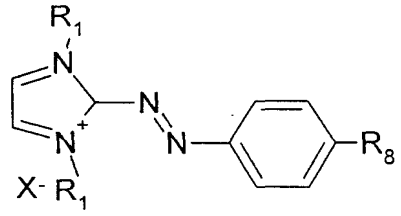
(12)

其中

X^-为阴离子，其具有上述含义及优选情况。

本发明还涉及式(1)和/或(1a)的染料的制备方法，优选涉及式(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)和(12)的染料的制备方法。

其中 A 为式(3)的有机残基的式(1)或(1a)化合物的制备方法包含：使式(13)的化合物与式(14)或(15)的化合物进行反应，其中式(13)的化合物可按照已知的方法获得，例如 T. Deligeorgiev 等人在"Dyes and Pigments", Vol. 31(3), 第 219-224 页, 1996 中描述的方法，



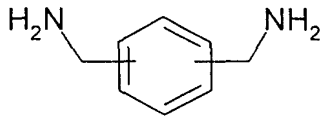
(13)

其中

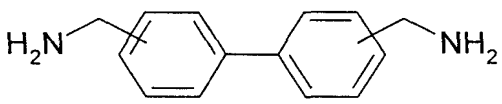
R_1具有上述含义及优选情况，

R_8为 C_1-C_6烷氧基或卤化物，优选的卤化物为氯化物或氟化物，和

X^-为阴离子，其具有上述含义及优选情况；



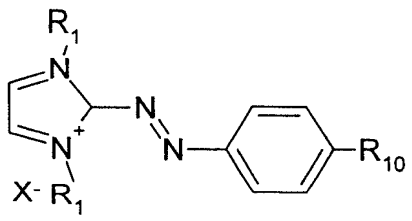
(14)



(15)

或者，

使式(21)的化合物与式(19)或(20)的化合物进行反应；



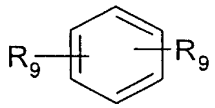
(21)

其中

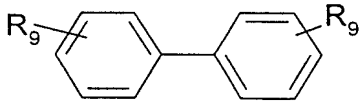
R_1具有上述含义及优选情况，

R_{10}为-NH_2，和

X^-为阴离子，其具有上述含义及优选情况；



(19)



(20)

其中

R_9为 C_1-C_6烷氧基或卤化物，优选的卤化物为氯化物、溴化物或氟化物。

该反应通常是通过使式(13)和式(14)或(15)的化合物，或者式(21)和式(19)或(20)的化合物进行接触而引发的；例如通过将原料化合物混合在一起或通过将一种原料化合物滴加到另一种化合物中。

通常，原料化合物混合期间的温度在 290 至 300K 的范围内。

式(13)的化合物与式(14)或(15)的化合物的摩尔比，或式(21)的化合物与式(19)或(20)的化合物的摩尔比通常为 10:1 至 2:1，尤其是 5:1 至 2:1，更特别是 3:1 至 2:1。

反应的持续时间通常取决于原料化合物的反应性、所选择的反应温度及所需的转化率。所选择的持续时间通常为 1 小时至 3 天。

反应混合物通常是在 293 至 363K，特别是 323 至 355K，更特别是 325 至 355K 的温度下搅拌 1 至 24 小时。

所选择的反应压力通常为 70kPa 至 10MPa，特别是 90kPa 至 5MPa，更特别是大气压。

反应可以在有溶剂或没有溶剂的情况下进行，但优选在有溶剂的情况下进行。优选的是有机溶剂或溶剂混合物。

在本发明的范围内，溶剂为有机溶剂和水，或有机溶剂的混合物或有机溶剂

和水的混合物。

有机溶剂为，例如质子或非质子极性溶剂，如醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇或二醇，尤其是异丙醇；或腈，如乙腈或丙腈；或酰胺，如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或N-甲基吡啶；或亚砜，如二甲基亚砜，或它们的混合物。优选地，该有机溶剂为异丙醇。

式(13)或(21)的化合物与溶剂的重量比通常为 20-90%重量，特别是 30-60%重量。

可有利地对制备地产物进行加工(work up)和分离，如果需要可以进行纯化。

通常，将反应混合物的温度降低到 280 至 300K 的范围内，特别是 290 至 300K 的范围内，开始加工。

可有利地，在几个小时的时间内缓慢地降低温度。

一般来说，反应产物通常要进行过滤和水洗或溶剂洗涤，随后通常进行干燥。

过滤通常是在标准过滤装置上进行的，例如布式漏斗、压滤机、加压吸滤器，优选在真空下进行过滤。

干燥温度取决于所施加的压力。干燥通常在 50-200mbar 的真空下进行。

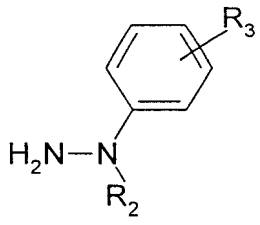
干燥通常在 313 至 363K，特别是 323 至 353K，更特别是 328 至 348K 的温度下进行。

经证明，使产品在分离后进行重结晶纯化是有利的。

有机溶剂和溶剂混合物对于重结晶是适宜的。优选醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇，特别是异丙醇。

另外，本发明涉及式(1)和(1a)的化合物的制备方法，式(1)和(1a)中的 A 为式(2)的有机残基，该制备方法包含:

a)将式(16)的苯肼与式(17)的 4-吡啶酰基化合物进行反应而形成式(18)的腙化合物，



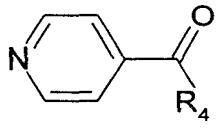
(16)

其中

R_2 为未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基或芳基，和

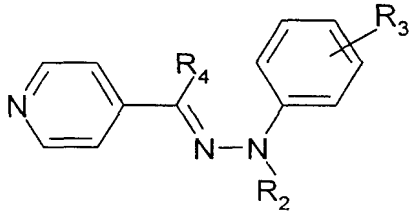
R_3 为氢、未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷基、未取代的或取代的 C_1-C_{14} 烷氧基、

氰基或卤化物;

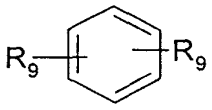

(17)

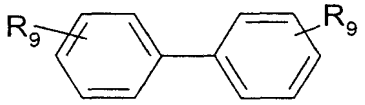
其中

R_4为氢、未取代的或取代的C_1-C_{14}烷基或芳基;


(18)

b)然后将式(18)的化合物与式(19)或(20)的化合物进行反应,


(19)


(20)

其中

R_9为C_1-C_6烷氧基或卤化物,优选的卤化物为氯化物、溴化物或氟化物。

该反应通常是通过使苯肼和 4-吡啶酰基化合物按本身已知的方法进行接触而引发的,例如通过将原料化合物混合在一起或通过将一种原料化合物滴加到另一种化合物中。优选将苯肼引入到容器中并滴加 4-吡啶酰基化合物。

4-吡啶酰基化合物和苯肼的摩尔比通常选定为 0.5:1 至 3:1,尤其是 1:1 至 2:1,更特别是 1:1 至 1:1.5。

特别适当的是将 4-吡啶酰基化合物和苯肼的反应温度选定为 273K 至 303K,特别是 283K 至 295K,更特别是 288K 至 295K。

所选择的反应压力通常为 70kPa 至 10MPa,特别是 90kPa 至 5MPa,更特别是大气压。

向苯肼中滴加4-吡啶酰基化合物的持续时间通常取决于原料化合物的反应性、所选择的反应温度及所需的转化率。滴加操作的持续时间通常选定为 15 分钟至 2 天。

建议在向苯肼中滴加 4-吡啶酰基化合物后,接着对得到的反混合物进行搅拌。

所选定的随后搅拌的持续时间通常为 1 到 24 小时。

反应的持续时间通常取决于原料化合物的反应性、所选择的反应温度及所需的转化率。所选择的反应持续时间通常为 15 分钟至 2 天。

另外，反应可以在有溶剂或没有溶剂的情况下进行，但优选在有溶剂的情况下进行。优选的是有机溶剂或溶剂混合物，而水是特别优选的。

在本发明的范围内，溶剂为有机溶剂和水，或有机溶剂的混合物或有机溶剂和水的混合物。

有机溶剂为，例如醇，如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇或二醇，尤其是异丙醇。

苯肼与溶剂的重量比通常为 20-60%重量，特别是 30-60%重量。

可以通过添加碱将在工艺步骤 a)中得到的反应混合物调节到 pH 值为 1 至 4，特别是 2 至 3，更特别是 2.1 至 2.3。

建议在进行其它处理之前而进行腙(18)的进行加工和分离。

通常向反应产物中加入盐进行加工操作。

添加盐时的温度通常为 313 至 353K，特别是 323 至 343K，更特别是 328 至 338K。

当添加盐结束时，通常在添加盐的温度下再搅拌 1 小时至 2 天。

通常通过过滤及随后干燥所得到的含反应产物的滤饼来分离腙(18)。

过滤通常是在标准过滤装置上进行的，例如布式漏斗、压滤机、加压吸滤器，优选在真空下进行过滤。

干燥温度取决于所施加的压力。干燥通常在 50-200mbar 的真空下进行。

干燥通常在 313 至 363K，特别是在 323 至 353K，更特别是在 328 至 348K 的温度下进行。

在本发明的范围内，酸为例如硫酸、氢氯酸、乙酸、甲酸且优选为硫酸。

“盐”是指例如碱金属卤化物，如氯化钠或氯化钾、硫酸钠、硫酸钾。

该反应通常是通过使苯腙(18)和(19)或(20)的化合物按本身已知的方法进行接触而引发的，例如通过将原料化合物混合在一起或通过将一种原料化合物滴加到另一种化合物中。优选将苯腙(18)引入容器中并滴加(19)或(20)的化合物。

式(19)或(20)的化合物与苯腙(18)的摩尔比通常选定为 0.5:1 至 3:1，尤其是 1:1 至 2:1，更特别是 1:1 至 1:1.5。

特别适当的是，将反应(19)或(20)的化合物与苯腙(18)的反应温度选定为 310 至 353K，特别是 320 至 350K，更特别是 333 至 345K。

所选择的反应压力通常为 70kPa 至 10MPa，特别是 90kPa 至 5MPa，更特别是大气压。

向苯腙(18)中滴加(19)或(20)的化合物的持续时间通常取决于原料化合物的反应性、所选择的反应温度及所需的转化率。滴加操作的持续时间通常为 15 分钟至 2 天。

建议在向苯腙(18)中滴加(19)或(20)的化合物后，接着对得到的反混合物进行搅拌。反应的持续时间通常取决于原料化合物的反应性、所选择的反应温度及所需的转化率。所选择的反应持续时间通常为 15 分钟至 2 天。

另外，反应可以在有溶剂或没有溶剂的情况下进行，但优选在有溶剂的情况下进行。优选的是有机溶剂或溶剂混合物，而水是特别优选的。

苯腙(18)与溶剂的重量比通常为 20-60%重量，特别是 30-60%重量。

如果需要，可以对得到的反应产物进行纯化和分离。

通常，所获得的式(1)或(1a)的化合物会在反应过程中结晶，式(1)或(1a)中 A 为式(2)的有机残基。

通常通过过滤及随后干燥所得到的含所需产物的滤饼来分离结晶产物。

过滤通常是在标准过滤装置上进行的，例如布式漏斗、压滤机、加压吸滤器，优选在真空下进行过滤。

干燥温度取决于所施加的压力。干燥通常在 50-200mbar 的真空下进行。

干燥通常在 313 至 363K，特别是在 323 至 353K，更特别是在 338 至 348K 的温度下进行。

有机溶剂和溶剂的混合物适合于进行重结晶。优选的是醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇，尤其是异丙醇。

本发明的式(1)和(1a)的化合物适合于对有机材料进行染色，所述有机材料为，例如角蛋白、羊毛、皮革、丝、纸、纤维素或聚酰胺，尤其是含角蛋白的纤维、棉花或尼龙，优选人类毛发。

可以通过与其它染料的组合来提高按本发明的方法得到的染料的色调多样性。本发明还涉及用本发明的式(1)和(1a)的染料及至少一种其它单一染料(single further dye)进行组合来对毛发进行着色。

可以将本发明式(1)和/或(1a)的染料与同类或不同类的染料进行组合，特别是与直接染料、氧化染料；偶联剂化合物和重氮化化合物(diazotized compound)的染料前体组合物、或封端的重氮化化合物；和/或阳离子活性染料组合。

直接染料是天然或合成的；它们是不带电荷的、阳离子或阴离子的，例如酸性染料。

本发明的一个优选实施方案是至少一种式(1)和/或(1a)的单一化合物与直接染料的组合，该直接染料描述于下述资料中："Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 7 章, 第 248-250 页和 The Eropean Commission 出版的 "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe ", 1996，可以软盘的形式从 the Bundesverband der deutschen indUS trie-und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim 获得。

氧化染料还指氧化染料前体，其选自显色剂和偶联剂化合物。其中偶联剂化合物还指用酸形成的其加成盐。

在本发明的范围内，单一类别的染料包含纺织化学家和着色师协会的颜色索引(Color Index of the Society of Textile Chemist and Colorist)中所定义的染料。

另外，在本发明的范围内，组合、组合物、配制剂(formulation)、方法和工艺包含至少一种式(1)和/或(1a)的单一化合物。

本发明的一个优选实施方案是至少一种式(1)和/或(1a)的单一化合物与直接染料的组合。

本发明涉及包含至少一种式(1)和/或(1a)的或按本发明的方法制备的单一阳离子染料的组合物；优选为另外还包含至少一种其它单一直接染料和/或氧化剂的组合物。本发明的其它实施方案为包含至少一种式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料和另外至少一种单一氧化染料；和/或至少一种单一氧化染料和和氧化剂的组合物。

更优选的是与阳离子偶氮染料，例如 GB-A-2 319 776 中的偶氮染料、以及描述于 DE-A-299 12 327 中的噁嗪染料(oxazine dye)及其混合物及其与本文提到的其它直接染料的组合。

用于与至少一种式(1)和/或(1a)的单一化合物进行组合或用于至少一种式(1)和/或(1a)的单一化合物与氧化染料和氧化剂进行组合的，且特别用于半永久染色和永久染色的优选直接染料为：

分散紫 4、苦氨酸、N,N'-双-(2-羟乙基)-2-硝基-对苯二胺、HC 黄 No.5、HC 蓝 No.2、HC 黄 No.2、2,2-氯-5-硝基-N-羟乙基-对苯二胺、HC 红 No.3、4-氨基-3-硝基苯酚、碱性蓝 99、2-羟乙基苦氨酸、HC 黄 No.6、羟乙基-2-硝基-对甲苯胺、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、4-羟丙基氨基-3-硝基苯酚、碱性红 2、HC 红 No.16 和 HC

蓝 No.16。

用于与本发明式(1)和/或(1a)的化合物进行组合的其它优选阳离子染料描述于以下的参考文献中：WO 95/01772，尤其是第 2 页第 7 行至第 4 页第 1 行，和尤其是第 4 页第 35 行至第 8 页第 21 行和第 11-27 页，或 WO 01/66646，尤其是第 1 页第 18 行至第 3 页第 16 行，且优选第 16 页第 20 行至第 22 页，和第 10-17 页所述的阳离子染料，或 EP 970 685，尤其是第 2 页第 44 行至第 9 页第 56 行且优选第 9 页第 58 行至第 48 页第 12 行，或 DE-A-19 713 698 中所述的直接染料，尤其是第 2 页第 61 行至第 3 页第 43 行，或 WO 97/20545 中所述的直接染料和氧化剂，尤其是第 1 页第 4-10 行，特别是第 3 页第 24-32 行和第 11 页第 6 行至第 13 页第 19 行，尤其是第 5 页第 28 行至第 8 页第 20 行所述的直接染料，或描述于 EP 166752 的阳离子染料和阴离子紫外线吸收剂，特别是第 3 页第 20 行至第 4 页第 21 行，尤其是第 4 页第 26-3 行，尤其是第 7 页第 47 行至第 9 页第 56 行的紫外线吸收剂。

用于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的更优选染料是阳离子染料，例如碱性黄 87、碱性橙 31 或碱性红 51、或描述于 WO 01/66646 中的阳离子染料，尤其是实施例 4 的阳离子染料，或描述于 WO 02/31056 中的阳离子染料，尤其是实施例 6、式 106 的化合物，或描述于 EP-A-714,954 中的式 3 阳离子染料，或描述于 WO 03/060015 中的阳离子染料。

用于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的其它优选方案是用阳离子硝基苯胺和蒽醌染料与本发明式(1)和/或(1a)的化合物进行组合。

另外，优选的是本发明式(1)和/或(1a)的化合物与其它阳离子染料或与其它染料的组合。优选的是下述参考文献中给出的混合物，条件是一种阳离子染料被本发明式(1)和/或(1a)的化合物代替：

描述于 WO 95/01772 中的至少两种阳离子染料的混合物，尤其是第 8 页第 34 行至第 10 页第 22 行的特定优选情况，或

描述于 EP 998,908 中，尤其是第 2 页第 34-42 行的吡唑并-[1,5-a]-嘧啶与至少一种阳离子染料的组合，优选的吡唑并-[1,5-a]-嘧啶特别描述于 EP 998,908 第 2 页第 48 行至第 4 页第 3 行，优选的阳离子直接染料特别描述于 EP 998,908 第 4 页第 22 行至第 47 页第 24 行，或

描述于 FR-2788432 中，尤其是第 53 页第 1 行至第 63 页第 23 行的阳离子染料的组合，尤其是 FR-2788432 中，特别是第 51-52 页的阳离子染料与 Arianors 的组合，或尤其是与至少一种碱性棕 17、碱性棕 16、碱性红 76 和碱性红 118、和/

或至少一种碱性黄57、和/或至少一种碱性蓝99的组合，或

以烫发定型溶液(permanent-wave fixing solution)形式的直接染料和/或氧化染料与氧化剂的组合，特别是与描述于DE-A-19 713 698中，尤其是第4页第65行至第35页第59行的直接染料的组合，或

描述于EP 850 638中的阳离子染料和显色剂化合物型氧化染料和氧化剂的组合物，尤其是在第2页第27行至第7页第46行，优选在第7页第20行至第9页第26行。

组合物(A)、组合物(B)和组合物(C)的临时混合物(extemporaneous mixture)的组合，组合物(A)含有一种或更多种氧化染料前体和任选的一种或更多种偶联剂，组合物(B)呈粉末状且含有一种或更多种任选地分散在有机粉状赋形剂和/或无机粉状赋形剂中的直接染料，优选为阳离子染料，组合物(C)含有一种或更多种描述于US 6,190,421中，尤其是第2栏第2-1行的氧化剂，优选为描述于第2栏第35行至第5栏第13行的氧化染料，优选为描述于第5栏第30行至第7栏第14行的直接染料，或

描述于US 6,228,129中，尤其是第26栏第26行至第27栏第9行的现成型(ready-to-use)组合物，其包含至少一种氧化显色碱(oxidation base)、至少一种阳离子直接染料和至少一种2-电子氧化还原酶型酶，同时存在有所述酶的至少一个供体，阳离子直接染料描述于第8栏第17行至第13栏第65行，特别是那些描述于第20栏第11-19行、第23栏第61行至第24栏第25行的阳离子直接染料，或，

描述于WO 99/20235中第2页第1行至第7页第9行和第39页第1行至第40b页第11行的含有至少一种直接阳离子染料和至少一种硝基苯染料的组合物，阳离子直接染料描述于第8页第12行至第25页第6行，硝基苯直接染料描述于第26页第7行至第30页第15行，或

描述于WO 99/20234中的含有至少一种直接阳离子染料和至少一种可自动氧化的氧化染料，尤其是苯、吲哚和二氢吲哚衍生物的组合物，其中优选的直接染料是在第2页第17行至第26页第4行给出的，可自动氧化的氧化染料特别描述于第26页第10行至第28页第15行，或

描述于EP 850,636中，尤其是第5页第41行至第7页第52行且优选描述于第19页第50行至第22页第12行的含有至少一种直接染料和至少一种间氨基苯酚衍生物和至少一种显色剂化合物和一种氧化剂的氧化染色组合物，优选的直接染料描述于第18页第1-2行及第7页第53行至第17页第55行，优选的间氨基苯

酚衍生物描述于第 7 页第 47-52 行，优选的显色剂化合物描述于第 6 页第 10 行至第 7 页第 46 行，或

描述于 EP-A-850,637 中，尤其是第 6 页第 50 行至第 8 页第 44 行的含有至少一种直接染料和选自对苯二胺衍生物和二苯基亚烷基二胺中的至少一种显色剂化合物和选自间二苯酚和氧化剂的至少一种偶联剂化合物的氧化染色组合物，

描述于 WO 99/48856 中，尤其是第 9 页第 16 行至第 13 页第 8 行和第 11 页第 20 行至第 12 页第 13 行的含有阳离子偶联剂的氧化染色组合物，或描述于 EP 998,908 中，尤其是第 2 页第 34 行至第 4 页第 23 行的阳离子染料，且例如为吡唑并-[1,5-a]-嘧啶衍生物，或

描述于 FR-2 788 432 中，尤其是第 2 页第 16 行至第 3 页第 16 行和第 5 页第 19 行至第 14 页第 8 行的 arianoren 和/或氧化染料，以及与描述于第 14 页第 23 行及随后部分的阳离子染料的组合，或

描述于德国专利申请 197 172 24 中的氧化染料前体(不饱和醛和偶联剂化合物)，尤其是描述于第 2 页第 50-66 行和第 3 页第 8-12 行的不饱和醛用作显色剂化合物，描述于第 3 页第 42 行至第 5 页第 25 行的伯氨基和仲氨基化合物、含氮杂环化合物、氨基酸、低聚肽、芳族羟基化合物、CH-活性化合物用作显色剂化合物。

用于与式(1)和/或(1a)的化合物进行组合的其它优选物质是阳离子偶氮染料，例如 GB-A-2 319 776 中记载的、以及描述于 DE-A-29 912 327 中的噁嗪染料及它们与本文中所述的其它直接染料的混合物。

用于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的更优选物质是阳离子染料，如碱性黄 87、碱性橙 31 或碱性红 51 或描述于 WO 01/66646 中，尤其是实施例 4 的阳离子染料、或描述于 WO 02/31056 中，尤其是实施例 6、式 106 化合物的阳离子染料。

用于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的特别优选物质是包含 WO 01/66646 中的式(1)和/或(1a)的染料，尤其是实施例 4 的直接染料、和/或 WO 02/31056 中的式(2)染料，尤其是实施例 6 的直接染料、和/或碱性黄 87、和/或碱性红 51、和/或碱性橙 31 的直接染料混合物。

本发明的酸性染料没有特别的限制，只要其为水溶性的酸性染料。

本发明的另一实施方案涉及本发明式(1)和/或(1a)的化合物与酸性染料的组合，所述酸性染料例如为通过国际名称(颜色索引)或商品名已知的化合物。

这些酸性染料可以单独使用或以任意组合使用。

本发明的另一个实施方案涉及本发明式(1)和/或(1a)的化合物与不带电染料的组合，所述不带电染料例如为硝基苯胺、硝基苯二胺、硝基氨基苯酚、蒽醌、靛酚、吩嗪、酚噻嗪、双吡唑啉酮(bispyrazolons)或双吡唑氮杂衍生物(bispyrazolaza derivative)或次甲基染料。

另外，本发明还涉及本发明式(1)和/或(1a)的化合物与氧化染料的组合。

适宜的氧化染料例如描述于:

-德国专利申请 19 94 450 中，尤其是第 6 页第 6-64 行，或

-德国专利申请 19 959 479 中，尤其是第 2 栏第 6 行至第 3 栏第 11 行，或

-"Dermatology"系列, Ch. Culnan, H. Maibach 编辑的, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 8 章, 第 264-267 页的(氧化染料)中，或

-德国专利申请 19 717 224 中；描述于第 2 页第 50-66 行和第 3 页第 8-12 行的不饱和醛用作显色剂化合物，描述于第 3 页第 42 行至第 5 页第 8 行的伯氨基和仲氨基化合物、含氮杂环化合物、氨基酸、低聚肽、芳族羟基化合物、CH-活性化合物用作偶联剂化合物。

用于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的显色剂型的优选的氧化染料前体为，例如在对位或邻位取代有取代的或未取代的羟基或氨残基的芳族伯胺、或二氨基吡啶衍生物、杂环脲、4-氨基吡唑衍生物、2,4,5,6-四氨基嘧啶衍生物、或描述于德国专利申请 19 717 224 中，尤其是第 2 页第 50-66 行和第 3 页第 8-12 行的不饱和醛、或描述于 WO 00/43367 中，尤其是第 2 页第 27 行至第 8 页第 24 行，特别是第 9 页第 22 行至第 11 页第 6 行的阳离子显色剂化合物。

也非常适合于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的是呈生理相容酸加成盐形式的显色剂染料，如氯化氢或硫酸。带有芳羟基的显色剂染料在其与碱形成的盐形式下也是适宜的，如碱金属酚盐。

用于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的偶联剂型的优选的氧化染料前体为，例如间苯二胺衍生物、萘酚、间苯二酚和间苯二酚衍生物、吡唑啉酮和间氨基苯酚衍生物。

另外，用于与式(1)和/或(1a)的阳离子染料进行组合的优选物质为:

-用于评定红色调的显色剂/-偶联剂组合 2,4,5,6-四氨基嘧啶和 2-甲基间苯二酚是优选的，或

-用于评定蓝-紫色调的对甲苯二胺和 4-氨基-2-羟基甲苯是优选的，或

-用于评定蓝色调的对甲苯二胺和2-氨基-4-羟乙基氨基茴香醚是优选的，或

-用于评定蓝色调的对甲苯二胺和2,4-二氨基-苯氧乙炔醇(2,4-diamino-phenoxyethynol)是优选的，或

-用于评定橙色调的3-甲基-4-氨基苯酚和4-氨基-2-羟基甲苯是优选的，或

-用于评定棕-绿色调的对甲苯二胺和间苯二酚是优选的，或

-用于评定蓝-紫色调的对甲苯二胺和1-萘酚是优选的，或

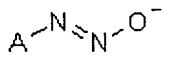
-用于评定棕-金黄色调的对甲苯二胺和2-甲基间苯二酚是优选的。

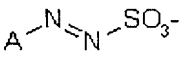
另外，本发明的一个优选实施方案涉及本发明式(1)和/或(1a)的化合物与可自动氧化的化合物的组合，所述的可自动氧化的化合物为，例如苯、吲哚或二氢吲哚，尤其描述于WO 99/20234中，尤其是第26页第10行至第28页第15行的，或描述于WO 00/28957中的第2页第3段的5,6-二羟基吲哚或5,6-二羟基二氢吲哚。

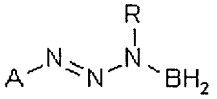
另外，也可以将本发明式(1)和/或(1a)的化合物与天然存在的染料进行组合，所述天然存在的染料为，例如指甲花红(henna red)、指甲花中间色(henna neutral)、指甲花黑(henna black)、甘菊粉(camomile blossom)、檀香木(sandalwood)、红茶(black tea)、药炭鼠李树皮(Rhamnus frangula bark)、鼠尾草绿(sage)、campeche wood、茜草根(madder root)、儿茶(catechu)、sedre和紫草根(alkanet root)。这些着色方法描述于，例如EP-A-404 868中，尤其是第3页第55行至第4页第9行。

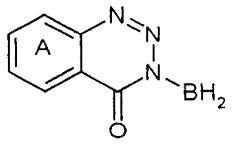
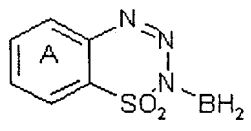
另外，也可以将式(1)和/或(1a)的化合物与封端的重氮化化合物进行组合。

可以考虑使用的封端的重氮化化合物包括，例如，

式  (22)的反重氮酸盐，

式  (23)的重氮磺酸盐，

式  (24) 的三氮烯，

以及式  或  (25)的环三氮烯。

在式(22)至(25)中：

A为未取代的或取代的、芳族或杂环芳基，

B为未取代的或取代的、水溶性的、脂肪族或芳族芳基和

R为未取代的或取代的烷基，

必须使其中的至少一个基团含有水溶性基团。

作为水溶性基团，可以考虑例如 SO_3H、COOH、OH 或季铵基团。

烷基可以被例如羟基、羧基、卤素、氰基或 C_1-C_4 烷氧基单取代或多取代的；优选烷基是未取代的且含有 1-4 个，尤其是 1 或 2 个碳原子。

作为阴离子 A，可以考虑无机和有机阴离子，例如卤化物，如氯化物、溴化物或碘化物、硫酸盐、氢硫酸盐、甲基硫酸盐、甲酸盐、乙酸盐或乳酸盐。制备方法通常决定了阴离子。优选其为氯化物、氢硫酸盐、硫酸盐、甲基硫酸盐或乙酸盐。

A 为未取代的或取代的芳族或杂环芳基。适宜的基团包括，例如未取代的或取代的苯基、1-或者 2-位的萘基、2-位的噻吩基、2-位的噻唑基、5-位的 1,2-噻唑基、2-位的 1,3-苯并噻唑基、1-位的 2,3-苯并噻唑基、2-位的氨基咪唑基、2-位的 1,3,4-噻二唑基、2-位的 1,3,5-噻二唑基、2-位的 1,3,4-三唑基、3-、7-或 8-位的吡唑基、2-位的苯并咪唑基、2-位的苯并吡唑基、2-或 4-位的吡啶基、2-、3-、4-、7-或 8-位的喹啉基、2-位的氨基吡啶基和 3-位的氨基异噁唑基、5-位的氨基喹啉基、4-位的氨基二苯胺基、2-位的氨基二苯基醚基和 4-位的氨基偶氮苯基。

这些基团可以是被下述基团单取代或多取代的：例如 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 烷氧基、C_1-C_4 烷硫基、卤素，例如氟、溴或氯、硝基、三氟甲基、CN、SCN、C_1-C_4 烷基磺酰基、苯磺酰基、苄磺酰基、二-C_1-C_4 烷基氨基磺酰基、C_1-C_4 烷基羰基氨基、C_1-C_4 烷氧基磺酰基或二羟基-C_1-C_4 烷基氨基磺酰基。

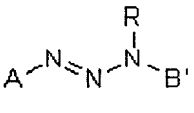
B 为未取代的或取代的、水溶性的、脂肪族或芳族芳基，适宜的脂肪族芳基尤其包括那些带有羧酸或磺酸基团的物质，例如用于 B 基团的原料为：甲基氨基乙酸(肌氨酸)、甲基氨基丁酸、甲基氨基丙酸、乙基氨基乙酸、乙基氨基丁酸、1-甲基氨基乙烷-2-磺酸、1-乙基氨基乙烷-2-磺酸和 1-甲基氨基丙烷-3-磺酸。

作为于 B 基团的原料，可以特别考虑苯胺化合物和氨基萘化合物，尤其是那些带有羧酸或磺酸基团的物质。这些化合物的氨基可以是未取代的，但优选是被下述基团取代的：例如未取代的或取代的 C_1-C_4 烷基，其适宜的取代基特别是羟基或羧基。

适宜的偶联组分包括，例如常规用于偶氮染料且可从相关文献获知的偶联组分，例如那些苯系列物质、萘系列物质、开链亚甲基活性化合物(例如酰基乙酰胺，acylacetarylamide)和杂环系列物质。

式(22)、(23)、(24)和(25)的化合物可以通过本身已知的方法制备。

其中的B为脂肪族芳基的式(23)化合物同样是已知的，或可以通过本身已知的方法制备。

式(27)  同样可以通过本身已知的方法制备，

其中 A 为未取代的或取代的、水溶性的、芳族或杂环芳基，B'为未取代的或取代的、水溶性的、脂肪族或芳族芳基，R 为未取代的或取代的烷基。

对于 A 和 R，式(22)至(25)中所指定的定义和优选含义是适用的，对于 B'，式(22)至(25)中所指定的 B 的定义和优选含义是适用的，只要它们涉及芳胺。

式(27)的化合物可以按例如以下方式制备：通过按常规的方法重氮化式 A-NH_2 的胺并使其与式 B'-NHR 的胺进行偶联，可以考虑的胺 B'-NHR 只是那些在氮原子上而不是在芳环的碳原子上进行偶联的化合物。这些化合物优选为在 4 位被取代的苯胺衍生物。

本发明还描述一种配制剂，该配制剂用于角蛋白纤维的着色，尤其是人类毛发的着色。

该配制剂可以采用不同的技术方式应用于人类毛发。具体的技术形式可以根据所面向的用途和/或染料或染料组合物进行选择。配制剂的技术形式为，例如溶液，尤其是增稠水溶液或水性醇溶液、油膏、泡沫、香波、粉末、凝胶或乳液。

本发明还涉及香波、凝胶或乳液形式的组合物，其至少包含一种式(1)或(1a)的阳离子染料。

有利的是在即将实施染色工艺之前制备染料组合物，所述组合物在不含氧化剂时不稳定、易还原。

本发明的一个优选实施方案涉及染料配制剂，尤其是粉末形式的式(1)或(1a)化合物的配制剂。

本发明的着色组合物可以进一步包含用于这种制备方法的已知的任何活性成分、添加剂或辅剂。

适合于这种配制剂的辅剂通常在毛发着色领域中是常规性的，例如表面活性剂或去污粉(tensides)、溶剂、碱、酸、香料、聚合物辅剂、增稠剂和光稳定剂。

本发明着色组合物与用于毛发着色的辅剂的优选的组合为：

直接染料与氧化剂的组合以获得光亮的着色；其中氧化剂是特别描述于 WO 97/20545 中，尤其是第 9 页第 5-9 行中，

以烫发定型溶液形式的直接染料和/或氧化染料及氧化剂的组合，氧化剂特别

描述于DE-A-19 713 698中，尤其是第4页第52-55行，或描述于DE-A-1 062 940中，尤其是第6页第41-47行，(和在等价的WO 99/40895中)，

存在有氧化还原酶时的氧化染料描述于WO 99/17730中，尤其是第4页第11行至第13页第28行，和WO 99/36034中，尤其是第3-15页，

阳离子染料与多元醇或聚醚的组合；多元醇或聚醚描述于EP-A-962 219中，尤其是第27页第14-38行。

增稠聚合物，描述于EP-A-970 684中，尤其是第48页第16行至第51页第4行，

含糖聚合物，描述于EP-A-970 687中，尤其是第28页第17行至第29页第23行，

季铵盐，描述于WO 00/10517中，尤其是第44页第16行至第46页第23行，

阴离子表面活性剂，描述于WO 00/10518中，尤其是第45页第11行至第48页第3行，

非离子表面活性剂，描述于WO 00/10519中，尤其是第45页第11行至第50页第12行，或

硅酮，描述于WO 00/12057中，尤其是第45页第9行至第55页第2行，

氧化剂或激光及直接染料，描述于EP-920 856中，尤其是第2页第31行至第53页第36行，和第49页第38行至第50页第41行，直接染料描述于第3页第54行至第48页第52行，或

存在有阳离子两性元素、直接染色的聚合物(substantive polymer)时的直接染料描述于EP-953 334中，尤其是第2页第39行至第7页第44行，直接染料描述于第8页第54行至第27页第16行，聚合物描述于第27页第17行至第30页第14行，或

含有基于丙烯酸的增稠剂的直接染料描述于EP-970 685中，尤其是第2页第39行至第10页第1行，直接染料描述于第10页第7行至第48页第15行，聚合物描述于第48页第17行至第49页第28行。

本发明的着色组合物在任何情况下都包含至少一种表面活性剂。适宜的表面活性剂为阴离子的、两性离子的、两性的、非离子的和阳离子表面活性剂。但是在许多情况下，已经证明从阴离子、两性离子和非离子表面活性剂中选择表面活性剂是有利的。

适用于本发明的着色组合物的阴离子表面活性剂包括适用于人体的所有阴离

子表面活性剂。这些物质的特征是阴离子基团赋予水溶性，例如羧酸根、硫酸根、磺酸根或磷酸根，并且亲脂性烷基具有大约 10-20 个碳原子。另外，分子中还存在有二醇或聚乙二醇醚基团、酯、醚和酰胺基团以及羟基。以下是适宜的阴离子表面活性剂的例子，每个例子均为钠、钾、铵盐的形式或单-、二-或三-链烷醇铵盐形式，其中链烷醇基团具有 2 或 3 个碳原子:

-具有 10-22 个碳原子的直链脂肪酸(皂)，

-式 R-O-$(CH_2-CH_2-O)_x$-CH_2-COOH 的醚羧酸，其中 R 是具有 10-22 个碳原子的直链烷基且 x=0 或 1-16，

-在酰基上具有 10-18 个碳原子的酰基肌氨酸金属盐(sarcoside)，

-在酰基上具有 10-18 个碳原子的酰基氨基牛磺酸盐(tauride)，

-在酰基上具有 10-18 个碳原子的酰基异硫代硫酸盐，

-在烷基上具有 8-18 个碳原子的磺基琥珀酸单和二烷基酯以及在烷基上具有 8-18 个碳原子且具有 1-6 个氧乙基的磺基琥珀酸单烷基聚氧乙基酯，

-具有 12-18 个碳原子的直链链烷磺酸盐，

-具有 12-18 个碳原子的直链 α-烯烃磺酸盐，

-烷基硫酸盐和式 R'-O$(CH_2-CH_2-O)_x$-SO_3H 的烷基聚乙二醇硫酸盐，其中 R'优选为具有 10-18 个碳原子且 x'=0 或 1-12 的直链烷基，

-DE-A-3 725 030 中，尤其是第 3 页第 40-55 行的表面活性羟基磺酸盐的混合物，

-DE-A-3 723 354 中，尤其是第 4 页第 42-62 行的硫酸化羟基烷基聚乙烯和/或羟基亚烷基丙二醇醚，

-DE-A-3 926 344 中，尤其是第 2 页第 36-54 行的具有 12-24 个碳原子和 1-6 个双键的磺酸盐或不饱和脂肪酸，

-酒石酸和柠檬酸与醇的酯，其为大约 2-15 分子的氧化乙烯和/或氧化丙烯与具有 8-22 个碳原子的脂肪醇的加成产物。

-描述于 WO 00/10518 中，尤其是第 45 页第 11 行至第 48 页第阴离子表面活性剂。

优选的阴离子表面活性剂是烷基具有 10-18 个碳原子且分子中具有高达 12 个的乙二醇醚基团的烷基硫酸盐、烷基聚乙二醇醚硫酸盐和醚羧酸，以及尤其是饱和和特别是不饱和的 C_8-C_{22} 的羧酸，如油酸、硬脂酸、异硬脂酸和棕榈酸。

分子中带有至少一个季铵基团和至少一个-$COO^{(-)}$或-$SO_3^{(-)}$基团的表面活性化

合物被称为两性离子表面活性剂。特别适宜的两性离子表面活性剂是所谓甜菜碱，如N-烷基-N,N-二甲基甘氨酸铵，例如椰油烷基二甲基甘氨酸铵、N-酰基氨基丙基-N,N-二甲基甘氨酸铵，例如椰油酰基氨基丙基二甲基甘氨酸铵和在烷基或酰基上具有8-18个碳原子的2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉，以及椰油酰基氨基乙基羟乙基羧甲基甘氨酸盐。优选的两性离子表面活性剂是硬脂酸酰胺或衍生物，其以CTFA的名称为人所知。

两性表面活性剂应理解为是指除了 C_8-C_{18} 烷基或酰基外分子中还包含至少一个氨基和至少一个-COOH 或-SO_3H 且能够形成内盐的化合物。适宜的两性表面活性剂的例子包括N-烷基亚甘氨酸、N-烷基丙酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基氨基二丙酸、N-羟基乙基-N-烷基氨基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸，每种物质的烷基均带有8-18个碳原子。特别优选的两性表面活性剂为N-椰油烷基氨基丙酸盐、椰油酰氨基乙氨基丙酸盐和 C_{12}-C_{18} 酰基肌氨酸。

非离子表面活性剂描述于WO 00/10519中，尤其是第45页第11行至第50页第12行。

非离子表面活性剂含有亲水基团，例如多羟基、聚烷撑二醇醚基团或多羟基与聚二醇醚基团的组合。

这种化合物为，例如

- 2-30mol 环氧乙烷和/或 0-5mol 环氧丙烷与具有8-22个碳原子的直链脂肪醇的加成产物，其中脂肪酸具有12-22个碳原子，烷基酚的烷基具有8-15个碳原子，
- 1-30mol 环氧乙烷与甘油的加成产物的 C_{12}-C_{22} 脂肪酸单酯或二酯，
- 其 C_8-C_{22} 烷基单苷或低聚苷及乙氧化类似物，
- 5-60mol 环氧乙烷与蓖麻油和氢化蓖麻油的加成产物，
- 环氧乙烷与山梨糖醇酐脂肪酸酯的加成物，
- 环氧乙烷与脂肪酸链烷醇酰胺的加成物。

可用于本发明的着色组合物的阳离子表面活性剂的例子特别是季铵化合物。优选的是卤化铵，例如烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵和三烷基甲基氯化铵，例如鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵和三鲸蜡基甲基氯化铵。其它可用于本发明的着色组合物的阳离子表面活性剂为季铵化蛋白质水解产物。

还适用于本发明的是阳离子硅油，如可商购产品 Q2-7224(制造商：Dow

Corning; 一种稳定化的三甲基甲硅烷基酰氨基聚二甲基硅氧烷(trimethylsilylamodimethicone))、Dow Corning 929 乳液(包含羟氨基改性的硅酮，也被称为酰氨基聚二甲基硅氧烷(amodimethicone))、SM-2059(制造商: Gerneral Electric)、SLM-55067(制造商: Wacker)以及 Abil®-Quat 3270 和 3272(制造商: Th. Goldschmidt; 双季铵盐聚甲基硅烷，季铵(quaternium)-80)、或描述于 WO 00/12057 中，尤其是第 45 页第 9 行至第 55 页第 2 行的硅酮。

烷基酰氨基胺，尤其是脂肪酸酰氨基胺，如硬脂酰氨基丙基二甲胺可按 Tego Amid®18 的名称获得，其特征不仅是具有良好的调理作用，而且特别是其良好的可生物降解性。

季铵酯化合物，所谓的"酯季铵(esterquats)"也是非常易于生物降解的，如甲基羟基烷基二 alkoyloxy 铵甲基硫酸盐，是以商标 StEP antex®进行销售的。

可用作阳离子表面活性剂的季铵糖衍生物的一个例子是商业产品 Glucquat®100，根据 CTFA 命名为"月桂基甲基葡萄糖聚醚-10 羟丙基二甲基氯化铵(lauryl methyl gluceth-10 hydroxypropyl dimonium chloride)"。

用作表面活性剂的含烷基的化合物可以是单一的物质，但制备这些物质时优选使用植物源或动物源性天然原料，从而使得所获得的物质混合物根据所使用的特定原料而具有不同的烷基链长度。

属于环氧乙烷和/或环氧丙烷与脂肪醇的加成物或这些加成物的表面活性剂可以是具有"正常"的同系物分布的产物或具有限定的同系物分布的产物。"正常"的同系物分布应当被理解成是指由使用碱金属、碱金属氢氧化物或碱金属醇盐作为催化剂使脂肪醇与环氧烷烃进行反应所获得的同系物的混合物。另一方面，限定的同系物分布是在使用例如水滑石、醚羧酸的碱金属盐、碱金属氧化物、氢氧化物或醇盐作为催化剂时而获得的。可以优选使用具有限定的同系物分布的产物。

本发明配制剂的其它优选的活性成分、辅剂和添加剂如下:

-非离子聚合物，例如乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙烯酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮和乙烯吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物和聚硅氧烷，

-阳离子聚合物，如季铵化纤维素醚、具有季铵基团(quaternary groups)的聚硅氧烷、二甲基二烯丙基氯化铵聚合物、二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酸的共聚物，可商购的产品名称为 Merquat®280，并且其在染发上的应用描述于例如 DE-A-4 421 031 中，尤其是第 2 页第 20-49 行或 EP-A-953 334 中，尤其是第 27 页第 17 行至第 30 页第 11 行，丙烯酰胺/二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、二乙基-硫酸盐-季铵化二

甲氨基乙基甲基丙烯酸酯/乙烯吡咯烷酮共聚物、乙烯吡咯烷酮/甲基氯化咪唑鎓共聚物，

-季铵化聚乙烯醇，

-两性离子或两性聚合物，如丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵/丙烯酸酯共聚物和辛基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯/2-羟丙基甲基丙烯酸酯共聚物，

-阴离子聚合物，如聚丙烯酸、交联聚丙烯酸、醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、乙烯吡咯烷酮/丙烯酸乙烯酯共聚物、醋酸乙烯酯/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片酯共聚物、甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物和丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三聚物，

-增稠剂，如糖、瓜尔胶、藻酸盐、黄原胶、阿拉伯树胶、刺梧桐树胶、槐豆粉、亚麻籽胶、右旋糖酐、纤维素衍生物，例如甲基纤维素、羟烷基纤维素和羧甲基纤维素、淀粉级分和衍生物，如直链淀粉、支链淀粉和糊精、粘土，例如膨润土或全合成的水状胶体，如聚乙烯醇，

-构造剂(structuring agent)，如葡萄糖和马来酸，

-毛发调理化合物，如磷脂例如大豆磷脂、卵磷脂、和脑磷脂、硅油以及调理化合物，例如描述于以下文献中的那些化合物：DE-A-19 729 080，尤其是第二页第 20-49 行，EP-A-834 303 中，尤其是第 2 页第 18 行至第 3 页第 2 行，或 EP-A-312 343 中，尤其是第 2 页第 59 行至第 3 页第 11 行。

-蛋白质水解产物，尤其是弹性蛋白、胶原蛋白、角蛋白、乳蛋白质、大豆蛋白和小麦蛋白水解产物，它们与脂肪酸的缩合产物以及季铵化的蛋白质水解产物，

-芳香油，二甲基异山梨糖醇和环糊精，

-增溶剂，如乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇，

-去头屑活性成分，如羟甲辛吡酮(piroctone)、环匹罗司乙醇胺(olamines)和巯氧吡啶锌(Zinc Omadine)，

-用于调节 pH 值的其它物质，

-活性成分，如泛酰醇、泛酰酸、尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐、植物提取物和维生素，

-胆甾醇，

-光稳定剂和紫外线吸收剂，其描述于例如 EP-A-819 422 中，尤其是第 4 页第 34-37 行，

稠度调节剂(consistency regulator)，如糖酯、多元醇酯或多元醇烷基酯，

脂肪和蜡，如鲸蜡、蜂蜡、褐煤蜡、石蜡、脂肪醇和脂肪酸酯，

-脂肪链烷醇酰胺，

-分子量为150至50000的聚乙二醇和聚丙二醇，例如那些描述于EP-A-801 942中，尤其是第3页第44-55行的，

-配位剂，如EDTA、NTA和磷酸，

-溶胀和渗透物质，如多元醇和多元醇醚，其广泛地描述于例如EP-A-962 219中，尤其是第27页第18-38行，例如甘油、丙二醇、丙二醇单乙基醚、丁二醇、苄醇、碳酸酯、氢碳酸酯、脲、脲以及伯磷酸酯、仲磷酸酯和叔磷酸酯、咪唑、鞣酸、吡咯，

-遮光剂、如乳胶，

-珠光剂(pearlising agent)，如单和二硬脂酸乙二醇酯，

-推进剂(propellant)，如丙烷-丁烷混合物、N_2O、二甲基醚、CO_2和空气以及

-抗氧剂，

-多元醇或聚醚，其描述于EP-A-962 219，尤其是第27页第14-38行，

-增稠聚合物，其描述于EP-A-970 684中，尤其是第48页第16行至第51页第4行，

-含糖聚合物，其描述于EP-A-970 687中，尤其是第28页第17行至第29页第23行，

-季铵盐，其描述于WO 00/10517中，尤其是第44页第16行至第46页第23行。

在本发明的范围内，氧化剂被理解为任何常用于氧化性毛发染色的氧化剂，例如过氧化氢稀释溶液、过氧化氢乳液或过氧化氢凝胶、碱土金属过氧化物、有机过氧化物，如过氧化脲、过氧化三聚氰胺，或者在使用基于半永久性直接毛发染料的遮光粉时还可以使用碱金属溴酸盐定色剂(alkalimetal bromat fixation)。

优选的氧化剂是过氧化氢、用量优选为约2-30%重量、更优选为3-20%重量，最优选为6-12%重量，基于水性组合物(如溶液、分散体、凝胶或乳液)的总重量。

水性组合物可以包含所有的常规组分，这些组分用于描述于 K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989), 第832-840页中的不同用途的氧化剂组合物。

其它优选的氧化剂为:

用于获得光亮着色的氧化剂，其描述于 WO 97/20545 中，尤其是第 9 页第 5-9 行，

呈永久烫发定型溶液形式的氧化剂，其描述于 DE-A-19 713 698 中，尤其是第 4 页第 52-55 行和第 60-61 行，或 EP-A-1 062 940 中，尤其是第 6 页第 41-47 行(和等价的 WO 99/40895 中)。

氧化剂在本发明的着色组合物中的存在量优选为 0.01%-6%，尤其是 0.01%-01%，基于染料的总重量。

优选的催化剂是金属离子，如 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Mn^{3+}、Li^{+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}和 Al^{3+}，优选为 Zn^{2+}、Cu^{2+}和 Mn^{2+}。

金属离子可以按任何的生理适用盐的形式使用。优选的盐为乙酸盐、硫酸盐、卤化物、乳酸盐和酒石酸盐。

碱金属亚硫酸盐，如钠、钾、锂的亚硫酸盐、抗坏血酸、叔丁基氢醌(tert-Butylhydrochinon)和硫代乳酸铵。

酸为无机或有机酸，如氯化氢、酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸和磷酸。

使用紫外线吸收剂可以有效地保护天然的和被染色毛发免受阳光的损害并提高被染色毛发的耐洗涤性。

当紫外线吸收剂与抗氧剂组合使用时可观察到协同效应。可使用的氧化剂可从 WO 01/36396(第 11-18 页)、美国专利 5 922 310 和美国专利 4 786 493 中获知。

适宜的化妆制剂通常可以含有 0.05-40%重量，优选 0.1-20%重量的一种或更多种紫外线吸收剂，所述含量是基于组合物的总重量。

本发明的另一个实施方案涉及微粉化的紫外线吸收剂，例如:

-使用硬质研磨介质，如硅酸锆和保护性表面活性剂或保护性聚合物在水中或适宜的溶剂中进行湿研磨;

-从适宜的溶剂，如水性悬浮液或含有有机溶剂的悬浮液、或水、乙醇、二氯乙烷、甲苯或 N-甲基吡咯烷酮的真溶液中喷雾干燥;

-按照超临界液体(例如，CO_2)的 RESS 工艺(超临界溶液的快速溶胀 Rapid Expansion of Supercritical Solutions)进行溶胀，其中的超临界液体中溶解有 UV 过滤剂，或使液态二氧化碳与一种或更多种 UV 过滤剂在适当有机溶剂中的溶液进行溶胀;

-从适宜的溶剂中再沉淀，所述溶剂包括超临界液体(GASR 工艺=气体反溶剂重结晶，Gas Anti-Solvent Recrystallisation/PCA 工艺=压缩反溶剂的沉淀，

Precipitation with Compressed Anti-solvents)。

这样获得的微粉化紫外线吸收剂通常具有以下的平均颗粒尺寸：0.02-2μm，优选为 0.05-1.5μm，更优选为 0.1-1.0μm。

紫外线吸收剂也可以以干粉的形式使用。

本发明的着色组合物可以进一步包含抗菌剂。

本发明还涉及一种对有机材料进行染色的方法，其包含使有机材料与以下成分进行接触：至少一种式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料、或本发明的组合物、或按照本发明制备的阳离子染料和任选的一种其它染料；进一步优选为用于对人类毛发进行染色或着色的优选方法，更优选为一种用于对人类毛发或毛发束进行染色的方法，其包含使毛发与至少一种式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料和氧化剂及任选的一种其它直接染料进行接触；另外还优选为一种用于对人类毛发进行染色的方法，其包含使毛发与至少一种式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料和至少一种单一氧化染料进行接触；或使毛发与至少一种式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料和至少一种单一氧化染料和一种氧化剂进行接触。

本发明的另一个实施方案涉及用于对人类毛发进行染色的方法，其包含使毛发与 a)至少一种式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料和至少一种单一显色剂化合物、偶联剂化合物及氧化剂进行接触，然后

b)使毛发与酸或任选地与至少一种式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料和至少一种单一显色剂化合物、偶联剂化合物及至少一种单一的氧化剂进行接触。

本发明的另一实施方案涉及一种通过使纸与至少式(1)和/或(1a)的单一阳离子染料进行接触而对纸染色的方法。

在用于人类毛发时，染色组合物通常可掺入到水性化妆品载体中。适宜的水性化妆品载体包括，例如油膏、喷雾剂、乳液、凝胶、粉剂以及含有表面活性剂的泡沫溶液中，例如香波或适用于含角蛋白的纤维的其它制剂中。这些使用形式详细地描述于 Research Disclosure 42448(1999 年 8 月)中。如果需要，也可以在无水载体中掺入染料组合物，其描述于例如 US-3 369 970 中，尤其是第 1 栏第 70 行至第 3 栏第 55 行。本发明的染料组合物也极优选地适用于描述于 DE-A-3 829 870 中的着色方法，该方法使用着色梳或着色刷。

用于干燥组合物的其它载体例如描述于"Dermatology", Ch. Culnan, H. Maibach 编辑的, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 7 章, 第 248-250 页，尤其是第 243 页第 1 行至第 244 页第

12 行。

可用于本发明的着色组合物的适宜阳离子染料配制剂描述于例如 WO 95/01772 中，尤其是第 11 页第 29 行至第 12 页第 7 行，或 WO 01/66646 中，尤其是第 7 页第 1 行至第 22 页，且优选从第 16 页第 20 行至第 22 页，或

直接染料，其描述于 DE-A-19 713 698 中，尤其是第 3 页第 51 行至第 4 页第 29 行和第 4 页第 65 行至第 5 页第 60 行，或

直接染料和氧化剂，其描述于 WO 97/20545 中，尤其是第 9 页第 1 行至第 11 页第 4 行，特别是第 11 页第 6 行至第 13 页第 19 行。

可用于本发明的着色组合物的阳离子染料与其它染料的优选配制剂为:

吡唑并-[1,5-a]-嘧啶和至少一种阳离子染料的组合物，其描述于 EP 998,908 中，尤其是第 47 页第 3 行至第 49 页第 26 行，优选第 51 页第 4 行至第 52 页第 5 行，或

描述于 FR-2788432 中，尤其是第 53 页第 1 行至第 63 页第 23 行的阳离子染料的组合，尤其是与 FR-2788432 中，特别是第 51-52 页的 Arianors 与阳离子染料的组合，或尤其是与至少一种碱性棕 17，碱性棕 16、碱性红 76 和碱性红 118、和/或至少一种碱性黄 57 和/或至少一种碱性蓝 99 的组合。

呈永久烫发定型溶液形式的直接染料和/或氧化染料和氧化剂的组合，其中直接染料特别描述于 DE-A-19 713 698 中，尤其是第 4 页第 65 行至第 35 页第 59 行，或

阳离子染料与显色剂化合物型氧化染料及氧化剂的组合描述于 EP 850 638 中，尤其是第 2 页第 3-12 行和第 30 行至第 14 页，和第 28 页第 35 行至第 30 页第 20 行，优选在第 30 页第 25 行到第 32 页第 30 行。

用于对角蛋白纤维进行染色的现成型染料组合物和多隔间设备(multicompartment device)包含组合物(A)和组合物(B)与组合物(C)的临时混合物的组合，组合物(A)含有一种或更多种氧化染料前体和任选的一种或更多种偶联剂，组合物(B)呈粉末形态且含有任选地分散在有机粉状赋形剂或无机粉状赋形剂中的一种或更多种，优选为阳离子的直接染料，组合物(C)含有一种或更多种氧化剂，其描述于 US 6,190,421 中，尤其是第 2 栏第 20-31 行、至 7 栏第 15 行至第 8 栏第 43 行，且优选第 8 栏第 55 行至第 9 栏第 56 行，优选含有描述于第 5 栏第 30 行至第 7 栏第 14 行的直接染料，或

一种现成型组合物，其包含至少一种氧化显色碱、至少一种阳离子直接染料

和至少一种 2 电子氧化还原酶型酶，并存在有至少一种所述酶的供体，其描述于 US 6,228,129 中，尤其是第 2 栏第 16 行至第 25 栏第 55 行，以及一种多隔间染色设备，其描述于第 26 栏第 13-24 行，尤其是第 26 栏第 26 行至第 27 栏第 9 行，或

一种现成型组合物，其包含至少一种直接阳离子染料和至少一种硝化苯染料的组合物，其描述于 WO 99/20235 中，尤其是第 1 页第 25 行至第 8 页第 5 行，和第 30 页第 17 行至第 34 页第 25 行，阳离子直接染料描述于第 8 页第 12 行至第 25 页第 6 行，以及一种多隔间染色设备，其描述于第 35 栏第 21-27 行，尤其是第 36 栏第 1-37 行，或

一种现成型组合物或多隔间染色设备，其包含至少一种直接阳离子染料和至少一种可可自动氧化的氧化染料，尤其是苯、吲哚和氢化吲哚衍生物的组合物，其描述于 WO 99/20234 中，尤其是第 26 页第 5 行至第 32 页第 18 行，或

至少一种直接染料和至少一种间氨基苯酚衍生物及至少一种显色剂化合物和氧化剂的氧化染料组合物，其描述于 EP 850 636 中，尤其是第 18 页第 1 行至第 22 页第 11 行，或

至少一种直接染料和至少一种选自对苯二胺衍生物和双苯基亚烷基二胺的显色剂及至少一种选自间二苯酚和氧化剂的偶联剂化合物的氧化染料组合物，其描述于 EP-A-850 637 中，尤其是第 19 页第 24 行至第 22 页第 57 行。

阳离子染料和例如吡唑并-[1,5a]-嘧啶衍生物，其描述于 EP 998 908 中尤其是第 47 页第 25 行至第 50 页第 29 行，或

氧化染料前体(不饱和醛和偶联剂化合物)，其描述于德国专利申请 197 172 24 中，尤其是第 3 页第 36 行至第 9 页第 64 行。

阳离子染料，尤其是式(1)和/或式(1a)的化合物可以按下述量存在于本发明的着色组合物中：优选为 0.001%-5%，尤其是 0.01%-1%，基于整个染料组合物。

现成型染色制剂的 pH 值通常为 2-11，优选为 5-10。

水性载体成分通常按此种用途的常规用量用于本发明的着色组合物中；例如乳化剂的使用浓度可为 0.5-30%重量，增稠剂的浓度为 0.1-25%重量，基于整个染色组合物。

如果直接染料，尤其是式(1)和/或式(1a)的化合物与氧化染料和/或其酸的加成盐一起使用，并同时使用酸，则它们可以分别贮存或一起贮存。优选分别贮存氧化染料和直接染料，两者均对还原不稳定。它们可以以液体或糊状(水性的或非水性的)制剂形式或以干粉形式贮存。当染料和助剂在液体制剂的形式贮存在一起时，

制剂应该是基本上是无水的以减少化合物的反应。当它们分别贮存时，在即将使用前将反应成分彼此均匀地混合在一起。在干燥贮存的情况下，使用前通常加入确定量的热(50-80℃)水，从而制成均相混合物。

对毛发施加含有所述配制剂的直接染料的一种优选方法是使用多隔间染色设备或"套件"或任何其它的多隔间包装系统，其描述于例如 WO 97/20545 中的第 4 页第 19-27 行。

本发明的染料的特征是具有鲜明的色调。它们适用于对有机材料进行染色，所述有机材料为，例如角蛋白、羊毛、皮革、丝、纸、纤维素或聚酰胺，尤其是含角蛋白的纤维、棉花或尼龙，优选人类毛发。所获得的染色的特征是它们的色调深度及良好的耐洗涤性能，如耐光性、耐洗发性及耐摩擦性。本发明的染料的稳定性及贮存稳定性是优异的。因而其特别适合于在氧化及还原条件下进行染色。本发明的新型染料，尤其是式(4)、(5)或(6)的那些染料的优点是它们对还原剂的稳定性，所述还原剂为，例如亚硫酸钠和抗坏血酸。因此，它们可以在乳液中与氧化染料进行结合。

以下的实施例是用来对着色工艺进行说明，而不是对其进行限定。除非另有说明，份数和百分率是按重量计的。所述染料的量是相对于着色材料的。

实施例:

实施例 36:

用柠檬酸将非离子表面活性剂(Plantaren 2000, Henkel)的 10%强碱性溶液的 pH 值调节为 9.5。向其中溶解 0.1%的本申请实施例 56 中的式(41)的染料，并在 293K 下用该染料溶液处理一束漂白的人类毛发。仅在短时间过后，该发束已被染成橙色，即使在进行 10 次洗发后颜色仍很浓。染料对未损伤的毛发也有强烈的亲合性。在这种情况下，耐洗涤性也非常好。受损伤或未损伤的毛发的耐光性是优异的。受损伤或未损伤的毛发的耐烫发性(perm fastness)也很好。

实施例 37:

用柠檬酸将非离子表面活性剂(Plantaren 2000，Henkel)的 10%溶液的 pH 值调节为 5.5。向其中溶解 0.1%上述给出的实施例 54 的式(39)染料，并在室温下用该染料溶液处理一束中等金黄色(middle blonde)的未损伤人类毛发。仅在短时间过后，该发束已被染成红色，其具有良好的耐洗涤性、耐烫发性及耐光性。

实施例 38:

在室温下对漂白的人类毛发施加染料乳液30分钟，并进行漂洗。结果得到非常有吸引力的鲜明红色染色效果，并具有良好的牢固度。所述染料乳液含有：

0.1%的本申请实施例56中的式(41)染料，

3.5%鲸蜡硬脂醇，

1.0% 鲸蜡硬脂醇聚醚 80，

0.5%单二硬脂酸甘油酯，

3.0%硬脂酰胺，

1.0%硬脂两性基丙基磺酸酯

0.5% 聚季铵(polyquarternium)-6 和

水，加至 100%。

实施例 39:

将 pH=9.8 的染料乳液与同样重量的 6%过氧化氢溶液进行混合，并将混合物立即施加到一绺棕色毛发上。30 分钟后对该绺毛发进行漂洗、洗发、漂洗和干燥。所得到的颜色是极鲜明的红色。所述的染料乳液含有：

本申请实施例 56 中的式(41)染料	1.0
鲸蜡硬脂醇	11.0
油醇聚醚-5	5.0
油酸	2.5
硬脂酸单乙醇酰胺	2.5
椰油脂肪酸单乙醇酰胺	2.5
月桂基硫酸钠	1.7
1,2-丙二醇	1.0
氯化铵	0.5
EDTA，四钠盐	0.2
香料	0.4
玉米蛋白水解产物	0.2
二氧化硅	0.1

实施例 40:

将 pH9.8 的染料乳液与同样重量的 6%过氧化氢溶液进行混合，并将混合物立即施加到一绺棕色毛发上。30 分钟后对该绺毛发进行漂洗、洗发、漂洗和干燥。所得到的颜色是极鲜明的红宝石色。所述的染料乳液含有：

本申请实施例56中的式(41)的染料	0.5
鲸蜡硬脂醇	11.0
油醇聚醚-5	5.0
油酸	2.5
硬脂酸单乙醇酰胺	2.5
椰油脂肪酸单乙醇酰胺	2.5
月桂基硫酸钠	1.7
亚硫酸钠	1.0
抗坏血酸	0.5
1,2-丙二醇	1.0
氯化铵	0.5
EDTA，四钠盐	0.2
香料	0.4
玉米蛋白水解产物	0.2
二氧化硅	0.1
甲苯-2,5-二胺硫酸盐	0.07
间苯二酚	0.02
2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚	0.01
4-氨基-间甲酚	0.03
2-氨基-3-羟基吡啶	0.001

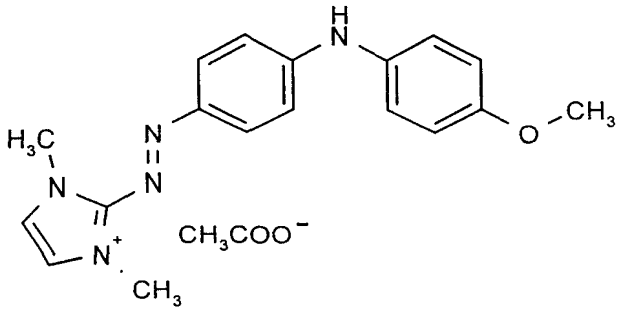
实施例41:

用柠檬酸将非离子表面活性剂(Plantaren 2000, Henkel)的10%强碱性溶液的pH值调节为9.5。向其中溶解0.2%的本申请实施例46中的式(30)染料和0.1%的本申请实施例50中的式(34)染料，并在室温下用该染料溶液处理一束中等金黄色的未损伤人类毛发。仅在10分钟过后，该发束已被染成浓橙色，其具有良好的耐洗涤性、耐烫发性及耐光性。

实施例42:

用柠檬酸将非离子表面活性剂(Plantaren 2000, Henkel)的10%强碱性溶液的pH值调节为9.5。向其中溶解0.2%的本申请实施例56中的式(41)的染料和0.1%的下

式的染料，



并在室温下用该染料溶液处理一束深金黄色的未损伤人类毛发。20 分钟过后，该发束已被染成浓红铜色，其具有良好的耐洗涤性、耐烫发性及耐光性。

实施例 43:

用 10g pH=9.8 的染料组合物处理一束漂白的人类毛发，所述染料组合物包含 5g 6%的过氧化氢溶液和 5g 下述组合物 A:

组合物 A

油酸	10.0
甲苯-2,5-二胺硫酸盐	0.07
间苯二酚	0.02
2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚	0.01
4-氨基-间甲酚	0.03
2-氨基-3-羟基吡啶	0.001
亚硫酸钠	1.0
抗坏血酸	0.5
水	添加至 100

15 分钟后，将 10g 包含有本申请实施例 56 中的式(41)染料的 12.5%柠檬酸凝胶施加到毛发上并进行梳理，使得毛发的 pH 值为 7。15 分钟后用水洗涤、漂洗和干燥。发束已被染成浓红色，具有良好的耐洗涤性及耐光性。

实施例 44:

用 10g pH=9.8 的染料组合物处理一束漂白的人类毛发，所述染料组合物包含 5g 6%的过氧化氢溶液和 5g 下述组合物 A:

组合物 A

油酸	10.0
甲苯-2,5-二胺硫酸盐	0.07
间苯二酚	0.02
2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚	0.01
4-氨基-间甲酚	0.03
2-氨基-3-羟基吡啶	0.001
亚硫酸钠	1.0
抗坏血酸	0.5
水	添加至 100

15 分钟后，将 5g pH 为 5 的上述组合物 A 和 5g 包含有本申请实施例 56 中的式(41)的染料的 12.5%柠檬酸凝胶和 10g 6%的过氧化氢溶液施加到毛发上并进行梳理，使得毛发的 pH 值为 7。15 分钟后用水洗涤、漂洗和干燥。发束已被染成浓色，具有良好的耐洗涤性及耐光性。

实施例 45:

用 10g pH=9.8 的染料组合物处理一束漂白的人类毛发，所述染料组合物包含 5g 6%的过氧化氢溶液和 5g 下述组合物 A:

组合物 A

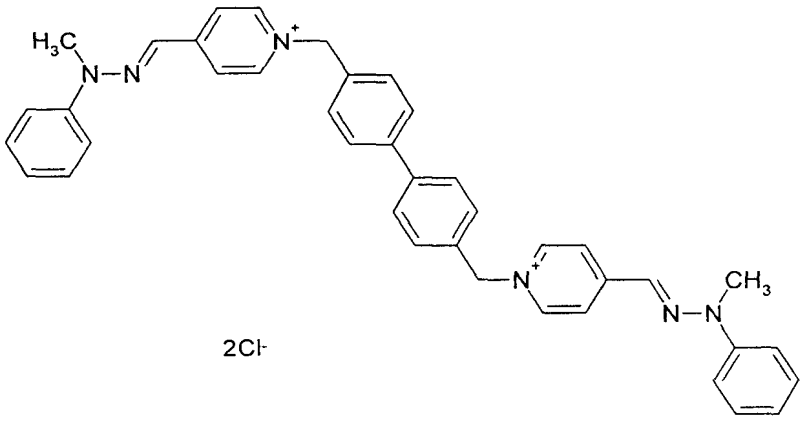
油酸	10.0
甲苯-2,5-二胺硫酸盐	0.07
间苯二酚	0.02
2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚	0.01
4-氨基-间甲酚	0.03
2-氨基-3-羟基吡啶	0.001
亚硫酸钠	1.0
抗坏血酸	0.5
水	添加至 100

15 分钟后，将 5g 上述组合物 A 和 5g 包含 1%的本申请实施例 56 中的式(41)染料的溶液进行混合，得到的 pH 值为 9.8。将该混合物施加到毛发上并进行梳理。

15 分钟后用水洗涤、漂洗和干燥。发束已被染成浓色，具有良好的耐洗涤性及耐光性。

实施例 46:

式(30)化合物的制备

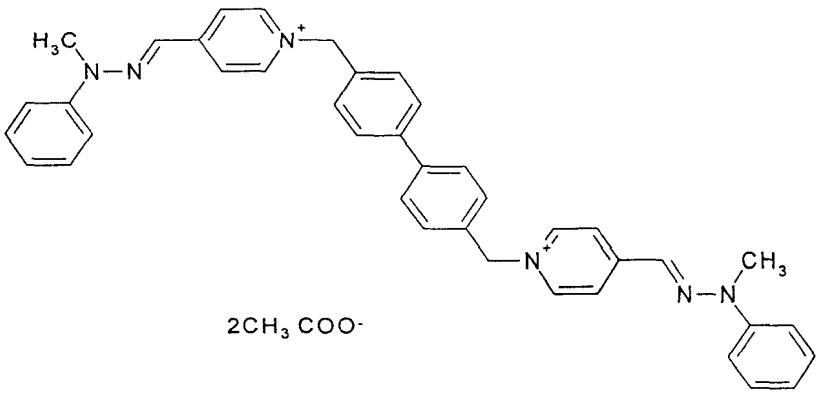


(30)

将 14g 硫酸添加到 42g 水中并冷却到 293K。然后在搅拌的情况下加入 16.2g 的 100%N-甲基-苯肼。在 15 分钟内滴加 16.5g 的 4-吡啶-醛并连续搅拌 1 小时。通过添加 36%的氢氧化钠水溶液将 pH 值升高到 2.2。在 333K 下加入 2.7g 氯化钠，在此温度下再搅拌一小时。通过过滤分离淤浆，在 342K 的真空中干燥滤饼，得到 39.3g 橙色粉末状的腙 。然后，将腙溶解在 200g 异丙醇中。在含有该腙的混合物中加入 27.0g 双氯甲基联苯(bis chloromethyl-diphenyl)。加热使温度升至 338K 并搅拌 5 小时。对结晶分离出的产物进行过滤，在真空下干燥而得到 68g 棕色固体产物。将该产物从异丙醇中重结晶两次。然后，过滤重结晶混合物。化合物(30)作为过滤残留物而被分离，在 333K 的真空下进行干燥。根据 ^{1}H-NMR 分析，获得了式(30)的纯净化合物。

实施例 47:

式(31)化合物的制备

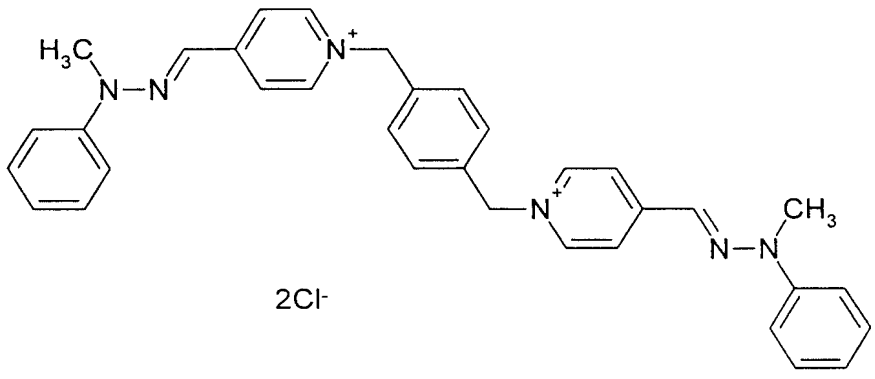


(31)

将按照本申请实施例 46 制备的式(30)化合物悬浮在异丙醇中。然后在 333K 下加入醋酸钾。60 分钟后通过热过滤分离化合物(31)。将残留的滤液冷却至 293K。使化合物(31)在该温度下结晶。然后，过滤重结晶混合物，化合物(31)作为过滤残留物而被分离，在 333K 的真空下进行干燥。根据 ^{1}H-NMR 分析，获得了式(31)的纯净化合物。

实施例 48:

式(32)化合物的制备

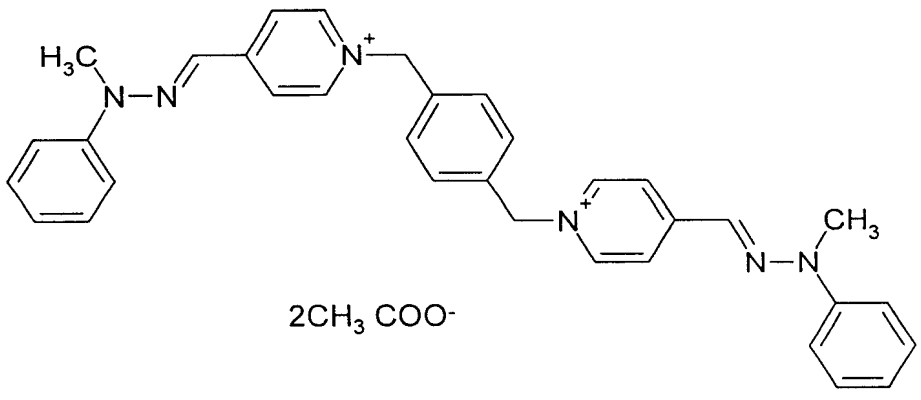


(32)

在搅拌的情况下向 400ml 异丙醇中加入 125g 的 100%N-甲基-苯肼。在 15 分钟内滴加 16.5g 的 4-吡啶-醛。然后使温度升至 345K，并在此温度下搅拌该混合物 6 小时。此时间过后，加入 75.3g 的 α,α'-二-氯-对二甲苯。在此后的 8 小时内保持温度为 345K 并对混合物进行搅拌。然后，使溶液缓慢降温直至晶种开始结晶，然后通过冷却至室温而加速结晶。通过过滤分离淤浆。用 3×50ml 异丙醇洗涤过滤残留物，然后在真空下干燥而获得 254g 橙色固体的式(32)产物。将该产物从异丙醇中重结晶两次。然后，过滤重结晶混合物。化合物(32)作为过滤残留物而被分离，在 333K 的真空下进行干燥。根据 ^{1}H-NMR 分析，获得了 234g 的式(32)的纯净化合物。

实施例 49:

式(33)化合物的制备

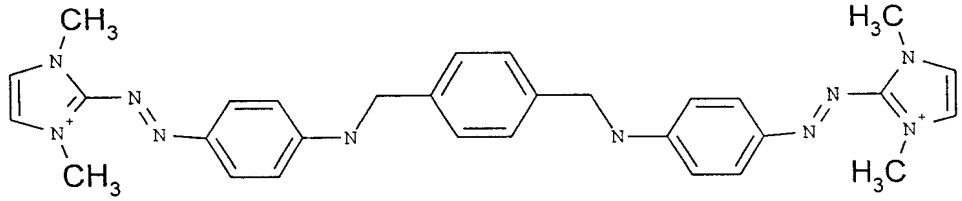


(33)

将按照本申请实施例 48 制备的式(32)化合物悬浮在异丙醇中。然后在 333K 下加入醋酸钾。60 分钟后通过热过滤分离化合物(33)。将残留的滤液冷却至 293K。使化合物(33)在该温度下结晶。然后，过滤重结晶混合物，化合物(33)作为过滤残留物而被分离，在 333K 的真空下进行干燥。根据 ^{1}H-NMR 分析，获得了式(33)的纯净化合物。

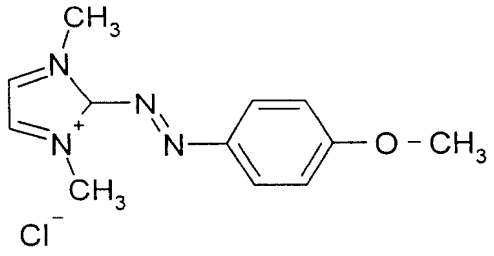
实施例 50:

式(34)化合物的制备



(34)

在 293K 下和氮气氛中边搅拌边向 100g 异丙醇和 62g 85%重量的下式(35)的化合物中加入 27g α,α'-二氨基-对二甲苯，式(35)的化合物是按照本申请实施例 57 而制备的。



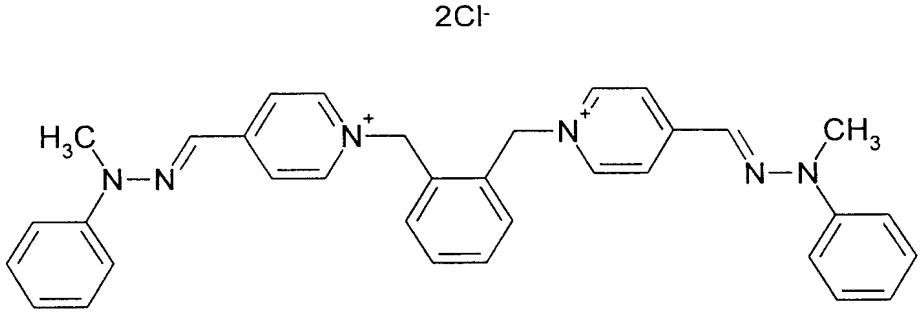
(35)

然后，将温度升高到 333K，反应混合物的粘度降低。在此温度下将反应混合物搅拌 28 小时。然后将反应物质搅拌 4 小时，而温度下降至 295K。过滤反应物

质，用 45ml 异丙醇洗涤过滤残留物并再次过滤。然后向湿过滤残留物中加入 300ml 水并在 353K 下搅拌该混合物 3 小时。然后使温度降低至 295K 并过滤混合物。用 100ml 水洗涤过滤残留物，过滤并在 333K 的真空下进行干燥，从而得到 57.6g 的式(34)化合物。

实施例 51:

式(36)化合物的制备

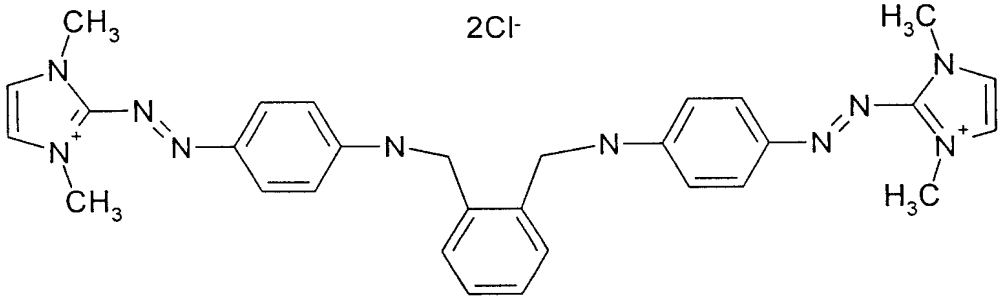


(36)

在搅拌的情况下向 400ml 异丙醇中加入 125g 的 100%N-甲基-苯肼。在 5 分钟内滴加 104g 的 4-吡啶醛。然后使温度升至 345K，并在此温度下搅拌该混合物 6 小时。此时间过后，加入 77g 的 α,α'-二氯-邻二甲苯。在此后的 15 小时内保持温度为 345K 并对混合物进行搅拌。然后，使溶液缓慢降温直至晶种开始结晶，然后通过冷却至室温而加速结晶。通过过滤分离淤浆。用 3×50ml 异丙醇洗涤过滤残留物，然后在真空下干燥而获得 254g 橙色固体产物。将该产物从异丙醇中重结晶两次。然后，过滤重结晶混合物。化合物(36)作为过滤残留物而被分离，在 333K 的真空下进行干燥。获得了 234g 经 ^{1}H-NMR 分析证实的纯净产物(36)。

实施例 52:

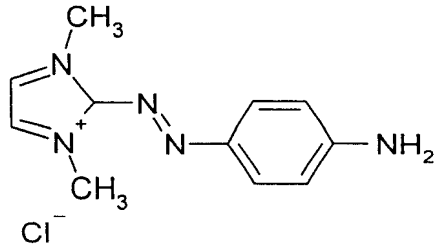
式(37)化合物的制备



(37)

在 293K 下和氮气氛中边搅拌边向 100g 异丙醇、20g 碳酸钠和 60g 的下式化合物中加入 27g α,α'-二氯-邻二甲苯，下式的化合物是按照本申请实施例 57 而制备

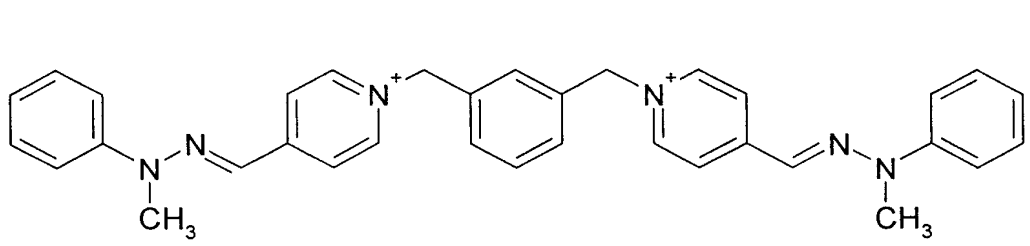
的。



然后，将温度升高到333K，反应混合物的粘度降低。在此温度下将反应混合物搅拌8小时。然后将反应物质搅拌4小时，而温度下降至295K。过滤反应物质，用45ml异丙醇洗涤过滤残留物并再次过滤。然后向湿过滤残留物中加入300ml 水并在353K下搅拌该混合物3小时。然后使温度降低至295K并过滤混合物。用100ml水洗涤过滤残留物，过滤并在333K的真空下进行干燥，从而得到57.6g经 ^{1}H-NMR分析证实的产品(37)。

实施例53:

式(38)化合物的制备

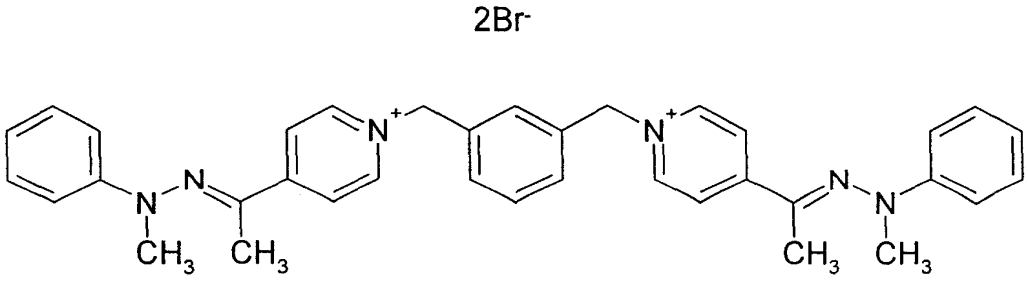


(38)

在搅拌的情况下向400ml异丙醇中加入125g 的100%N-甲基-苯肼。在5分钟内滴加 108g 的 4-吡啶醛。然后使温度升至345K，并在此温度下搅拌该混合物 6小时。此时间过后，加入130g 的α,α'-二溴-间二甲苯。在此后的15小时内保持温度为345K并对混合物进行搅拌。然后，使溶液缓慢降温直至晶种开始结晶，然后通过冷却至室温而加速结晶。通过过滤分离淤浆。用3×50ml 的2-丙醇洗涤过滤残留物，然后在333K的真空下干燥而获得304g橙色固体产物。将该产物从异丙醇中重结晶两次。然后，过滤重结晶混合物，并在333K的真空下进行干燥，获得了264g经 ^{1}H-NMR分析证实的纯净产品(38)。

实施例54:

式(39)化合物的制备

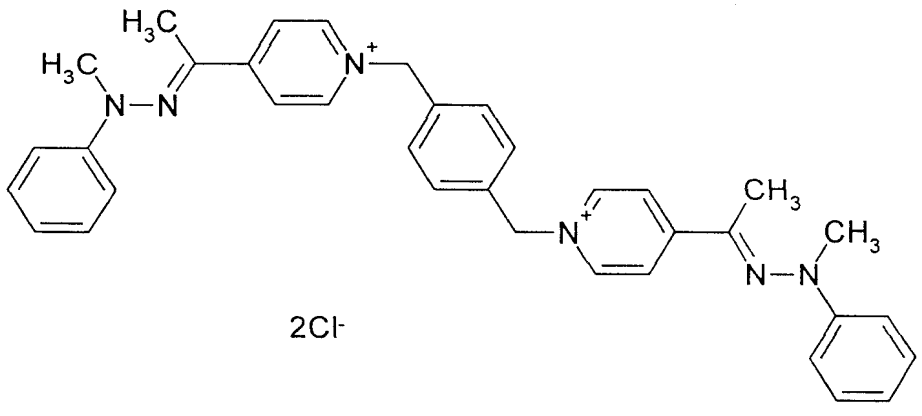


(39)

在搅拌的情况下向400ml异丙醇中加入125g 的100%N-甲基-苯肼。在5分钟内滴加124g 的4-乙酰基吡啶。然后使温度升至345K，并在此温度下搅拌该混合物6小时。此时间过后，加入130g 的α,α'-二溴-间二甲苯。在此后的15小时内保持温度为345K并对混合物进行搅拌。然后，使溶液缓慢降温直至晶种开始结晶，然后通过冷却至室温而加速结晶。通过过滤分离淤浆。用3×50ml的异丙醇洗涤过滤残留物，然后在333K的真空下干燥而获得314g橙色固体产物(39)。将该产物从异丙醇中重结晶两次，过滤并在333K的真空下进行干燥过滤残留物，获得了284g经 ^{1}H-NMR分析证实的纯净产品(39)。

实施例55:

式(40)化合物的制备



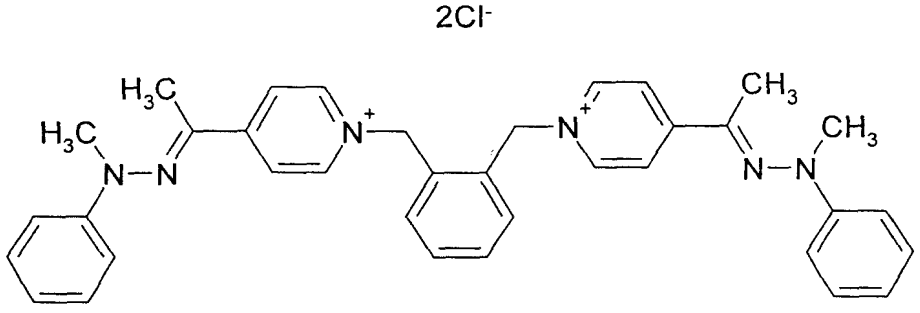
(40)

在搅拌的情况下向400ml异丙醇中加入125g 的100%N-甲基-苯肼。在5分钟内滴加124g 的4-乙酰基吡啶。然后使温度升至345K，并在此温度下搅拌该混合物6小时。此时间过后，加入75.3g 的α,α'-二氯-对二甲苯。在此后的8小时内保持温度为345K并对混合物进行搅拌。然后，使溶液缓慢降温直至晶种开始结晶，然后通过冷却至室温而加速结晶。通过过滤分离淤浆。用3×50ml的异丙醇洗涤过滤残留物，然后在333K的真空下干燥而获得304g橙色固体产物(40)。将该产物从异丙醇中重结晶两次，过滤并在333K的真空下干燥过滤残留物，获得了274g经

^{1}H-NMR 分析证实的纯净产品(40)。

实施例 56:

式(41)化合物的制备



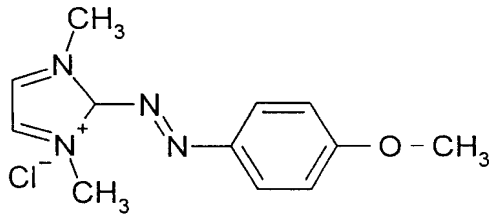
(41)

在搅拌的情况下向 400ml 异丙醇中加入 125g 的 100%N-甲基-苯肼。在 5 分钟内滴加 124g 的 4-乙酰基吡啶。然后使温度升至 345K，并在此温度下搅拌该混合物 6 小时。此时间过后，加入 75.3g 的 α,α'-二氯-对二甲苯。在此后的 8 小时内保持温度为 345K 并对混合物进行搅拌。然后，使溶液缓慢降温直至晶种开始结晶，然后通过冷却至室温而加速结晶。通过过滤分离淤浆。用 3×50ml 的异丙醇洗涤过滤残留物，然后在 333K 的真空下干燥而获得 304g 橙色固体产物(40)。将该产物从异丙醇中重结晶两次，过滤并在 333K 的真空下干燥过滤残留物，获得了 271g 经 ^{1}H-NMR 分析证实的纯净产品(41)。

实施例 57:

在 295K 下将 12.4g 4-甲氧基苯胺加入到 25ml 水和 25ml 的 32%氢氯酸的搅拌溶液中。然后将反应混合物冷却至 273K 并滴加 19ml 的 36%亚硝酸钠溶液，滴加速率要使得混合物的温度保持在 273-276K。滴加亚硝酸钠溶液后，搅拌混合物 1 小时。如果在 1 小时内检测不到过量亚硝酸钠（用碘化钾/淀粉试纸检测），再加入剩余量的亚硝酸钠溶液。在该一小时过后，用氨基磺酸除去残留的亚硝酸盐。然后，将获得的重氮溶液滴到 7.4g 咪唑在 30ml 水中的 273K 冷溶液中，通过添加 36%的氢氧化钠溶液将上述溶液的 pH 值保持在 10-11 的范围内。添加重氮完成后，将得到的悬浮液加热到 295K，用 36%的氢氧化钠溶液将 pH 值调节到 10.5。在该 pH 值和温度下搅拌 1 小时后，过滤悬浮液，然后用 50ml 水洗涤两次，从而得到 55g 湿产物。将该湿产物添加到 500ml 水中，通过搅拌形成悬浮。然后加入 0.3mol 二甲基硫酸盐和氢氧化钠，添加速率使得 pH 值保持在 10-10.3、温度保持在

298-303K。添加后，再搅拌混合物 1 小时以完成剩余二甲基硫酸盐的水解。然后在 273K 下加入 100g 氯化钠和 50g 氯化钾。16 小时后过滤分离反应产物并用氯化钠/氯化钾冷溶液洗涤。得到约 20g 含有 0.07mol 下式（35）产品的化合物。



(35)