

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A61K 8/66 (2006.01)

A61K 8/97 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98801462.9

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250196C

[22] 申请日 1998.9.22 [21] 申请号 98801462.9

[30] 优先权

[32] 1997.10.3 [33] FR [31] 97/12356

[86] 国际申请 PCT/FR1998/002024 1998.9.22

[87] 国际公布 WO1999/017721 法 1999.4.15

[85] 进入国家阶段日期 1999.6.2

[71] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 R·德拉梅特里 J·科特雷

A·德拉拜尔 M·马布鲁

审查员 李晓林

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 吴大建

权利要求书 4 页 说明书 16 页

## [54] 发明名称

氧化组合物及其在角蛋白纤维染色、长效整形或漂白中的应用

## [57] 摘要

本发明涉及一种用于处理角蛋白纤维的美容和/皮肤学用组合物，在适合角蛋白纤维的载体中，该组合物含有：(a) 在至少一种所述酶的供体存在下的至少一种 2-电子氧化还原酶型酶；(b) 至少一种非离子瓜耳胶；本发明还涉及一种用该组合物处理角蛋白纤维的方法，尤其是用于头发染色、长效整形或漂白的方法。

1. 用于人体角蛋白纤维的美容和/或皮肤学用组合物, 在适合角蛋白纤维的载体中, 该组合物含有:

5 (a) 在至少一种 2-电子氧化还原酶型酶的供体存在下的至少一种所述的酶;

(b) 至少一种非离子瓜耳胶。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述 2-电子氧化还原酶选自动物、微生物或生物工程学原料的尿酸酶。

10 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其特征在于 2-电子氧化还原酶是该组合物总重量的 0.01% 至 20% (重量)。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其特征在于 2-电子氧化还原酶是该组合物总重量的 0.1% 至 5% (重量)。

5. 根据权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于所述 2-电子氧化还原酶的供体选自尿酸及其盐。

15 6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其特征在于所述供体是该组合物总重量的 0.01% 至 20% (重量)。

7. 根据权利要求 5 的组合物, 其特征在于所述供体是该组合物总重量的 0.01% 至 20% (重量)。

20 8. 根据权利要求 6 所述的组合物, 其特征在于所述供体是该组合物总重量的 0.1% 至 5% (重量)。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其特征在于所述非离子瓜耳胶用 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 羟烷基改性。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于所述羟烷基选自羟甲基、羟乙基、羟丙基和羟丁基。

25 11. 根据权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于非离子瓜耳胶具有的羟烷基化程度在 0.4 至 1.2 之间。

12. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其特征在于非离子瓜耳胶具有的羟烷基化程度在 0.4 至 1.2 之间。

30 13. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其特征在于非离子瓜耳胶的浓度是该组合物总重量的 0.01% 至 10% (重量)。

14. 根据权利要求 13 所述的组合物, 其特征在于非离子瓜耳胶的浓度是该组合物总重量的 0.1% 至 5% (重量)。

15. 根据权利要求9所述的组合物,其特征在于非离子瓜耳胶的浓度是该组合物总重量的0.01%至10%(重量)。

16. 根据权利要求10所述的组合物,其特征在于非离子瓜耳胶的浓度是该组合物总重量的0.01%至10%(重量)。

5 17. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于适合角蛋白纤维的载体是由水或水与至少一种有机溶剂的混合物组成。

18. 根据权利要求17所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂可以以一定比例存在,并且它是该组合物总重量的1%至40%。

10 19. 根据权利要求18所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂是该组合物总重量的5%至30%。

20. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于其pH在5至11。

21. 根据权利要求20所述的组合物,其特征在于其pH在6.5至10。

15 22. 现成组合物,该组合物用于人体角蛋白纤维氧化染色,该组合物含有权利要求1至16任一项所述的组合物,且是在适合角蛋白纤维的介质中,该组合物还含有至少一种氧化染色碱和任选地一种或多种成色剂。

20 23. 根据权利要求22所述的组合物,其特征在于所述氧化染色碱选自对-苯二胺、二元染色碱、邻-或对-氨基酚和杂环染色碱以及这些化合物的酸加成盐。

24. 根据权利要求22所述的组合物,其特征在于所述氧化染色碱的浓度是该组合物总重量的0.0005%至12%(重量)。

25 25. 根据权利要求22所述的组合物,其特征在于所述成色剂选自间-苯二胺、间-氨基酚、间-二元酚和杂环成色剂以及这些化合物的酸加成盐。

26. 根据权利要求22所述的组合物,其特征在于所述成色剂的浓度是该组合物总重量的0.0001%至10%(重量)。

30 27. 根据权利要求23所述的组合物,其特征在于所述氧化染色碱和成色剂的酸加成盐选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

28. 根据权利要求25所述的组合物,其特征在于所述氧化染色碱

和成色剂的酸加成盐选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

29. 根据权利要求 22 所述的组合物，其特征在于还含有直接染料。

5           30. 根据权利要求 1 至 29 任一项所述的组合物，其特征在于还含有至少一种常用于头发染色、长效整形或漂白组合物中的美容辅剂，它选自阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或其混合物；阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子聚合物或其混合物；无机或有机增稠剂；抗氧化剂；除本发明所用 2-电子氧化还原酶以外的酶；渗透剂；多价螯合剂；香料；缓冲剂；分散剂；调理剂；成膜剂；防腐剂和遮光剂。

31. 人体角蛋白纤维的染色方法，其特征在于将权利要求 22 至 29 任一项所述的组合物涂敷在该纤维上并保持足够的时间以使显色达到所预期的颜色。

15           32. 根据权利要求 31 的方法，其特征在于人体角蛋白纤维是人体头发。

33. 根据权利要求 31 或 32 所述的方法，其特征在于该方法的第一步是分别储存组合物(A)和组合物(B)，组合物(A)在适合染色的介质中含有权利要求 22 至 30 任一项所述组合物中定义的至少一种所述氧化染色碱和任选地至少一种成色剂；组合物(B)在适合角蛋白纤维的载体中，含有在权利要求 1-30 任一项所述组合物中定义的至少一种所述 2-电子氧化还原酶型酶的供体存在条件下的至少一种所述的酶；下一步骤是在使用时将上述物质混合，随后将该混合物涂敷在角蛋白纤维上；组合物(A)或组合物(B)含有权利要求 1-30 任一项所述组合物中定义的非离子瓜耳胶。

25           34. 多室染色装置或“染色盒”，其特征在于其第一室中装有权利要求 33 所述方法中定义的组合物(A)并且第二室内装有权利要求 33 所述方法中定义的组合物(B)。

30           35. 一种人体角蛋白纤维的处理方法，由此可以使所述纤维获得持久的发型，该方法包括下列步骤：(i) 将还原组合物涂敷在待处理角蛋白纤维上，在涂敷前、涂敷中或涂敷后均可以将角蛋白基质置于机械张力下；(ii) 将角蛋白物质任选地漂洗，(iii) 将权利要求 1 至 16

和 17 至 21 以及 30 中任一项所述的组合物涂敷在任选地漂洗的角蛋白物质上, (iv) 再将角蛋白物质任选地漂洗。

36. 根据权利要求 35 的方法, 其特征在于人体角蛋白纤维是人体头发。

5        37. 根据权利要求 35 的方法, 其特征在于持久的发型是持久的卷发形。

38. 一种漂白人体角蛋白纤维的处理方法, 该方法包括: 涂敷权利要求 1 至 16 和 17 至 21 和 30 任一项所述的组合物, 并且该组合物任选性含有辅助氧化剂; 和漂洗该角蛋白纤维的第二步。

10       39. 根据权利要求 38 的方法, 其特征在于人体角蛋白纤维是人体头发。

氧化组合物及其在角蛋白纤维染色、  
长效整形或漂白中的应用

5 本发明涉及一种用于处理角蛋白纤维的氧化组合物，该组合物含有在至少一种所述酶的供体存在下的至少一种 2-电子氧化还原酶型的酶以及至少一种非离子瓜尔胶；本发明还涉及该组合物在角蛋白纤维染色、长效整形或漂白中的应用，尤其是在人体头发中的应用。

10 已知用于角蛋白纤维，尤其是人类头发染色的染料组合物中含有氧化染料前体，特别是对-苯二胺、邻-或对-氨基酚以及杂环染色碱，所述氧化染料前体通常被称作氧化染色碱。氧化染料前体，或氧化染色碱是无色或浅色的化合物，当与氧化产物结合时，可以生成有色化合物，并且通过氧化缩合作用进行染色。

15 另外已知，通过与成色剂或助色剂的结合，可以改变上述氧化染色碱所产生的色泽，所述染发辅助剂选自特定形式的芳香性间-二元酚、间-二胺、间-氨基酚、间-二元酚以及某些杂环化合物。

用作氧化染色碱和成色剂的不同化合物能够产生丰富的色彩。

20 上述氧化染料所谓的“长效”着色必须满足若干必要条件。因为，它必须不具有毒理学缺陷，还须提供所需强度的色泽，并且须能耐受外部作用(光、恶劣的气候、洗涤、电烫、汗液、磨损)。

染料还必须能够掩盖住白发，最后，它们应尽可能地没有选择性，也就是说，它们在同一根角蛋白纤维上须产生尽可能小的颜色差异，这种差异事实上是由于染料在角蛋白纤维尖部至根部之间的敏化(即损伤)差别所造成。

25 角蛋白纤维的氧化染色一般是在过氧化氢存在下的碱性介质中进行。然而，使用有过氧化氢存在下的碱性介质的缺陷在于，它会引起可见的角蛋白纤维降解以及明显漂白，这种漂白并不总是有益的。

30 角蛋白纤维的氧化染色还可以利用除过氧化氢以外的其它氧化体系，例如酶体系。因此，据推荐，尤其是在专利申请 EP-A-0,310,675 中，用于角蛋白纤维染色的组合物含有与酶(例如吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶和尿酸酶)相结合的氧化染料前体，并且同时存在上述酶的供体。虽然按照如此条件使用不会导致在过氧化氢条件下染料对角蛋白

纤维的降解，但上述染料制剂的染色仍有不足，这表现在颜色沿纤维分布的均匀性(“一致性”)和色度(“光度”)、染色粉末以及对头发所受各种侵害因素的耐受性。

5 绝大多数用于头发长效整形的常规技术包括：第一阶段，用含有适当还原剂的组合物打开角蛋白的-S-S-二硫(半胱氨酸)键(还原步骤)，将由此处理的头发进行漂洗；第二阶段，将上述二硫键重组，这是通过在首先拉紧的头发(上卷以及类似方式)上涂敷氧化组合物(氧化步骤，也称作定型步骤)来完成，从而得到最终所需的发型。这种技术可以使头发呈波状或弄直或去除卷曲。通过化学处理方法，例如通过  
10 上述方法得到的新发型可以长期保持，特别是可以耐受水或香波的洗涤，这与用于临时整形的简单标准方法，例如头发固定相反。

在第一步长效卷发的制作中，所使用的还原组合物一般含有作为还原剂的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、烷基膦或优选的硫醇。在硫醇类物质中，常用的是半胱胺酸及其多种衍生物、半胱胺及其衍生物、硫羟  
15 乳酸或氢硫基醋酸及其盐或酯，优选氢硫基醋酸甘油酯。

因为在固定步骤中需采用氧化组合物，实际上经常利用基于过氧化氢、溴酸钠或过酸盐过(例如硼酸钠)水溶液的组合物，这会出现损伤头发的缺陷。

20 现有长效卷发处理技术的问题在于，将它们涂敷在头发上将会使发质发生长期不利的改变。引起上述发质不利变化的主要原因是其美容性质的降低，例如其光泽和发质感，以及机械性能的劣化，特别是机械强度的劣化，这归因于在还原步骤和氧化步骤之间的漂洗过程中角蛋白纤维溶胀，因而导致多孔性增加。头发在随后的处理(例如吹干)中变得脆弱。

25 在头发漂白过程中，也遇到同样的使角蛋白纤维产生不利变化的问题。

可以用除过氧化氢以外的氧化体系，例如酶体系进行角蛋白纤维的长效整形或漂白。因此，角蛋白纤维长效整形或漂白的的方法业已公开，尤其是在专利申请 EP-A-0,310,675 中，处理中采用含有酶，例  
30 如吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶或尿酸酶的组合物，并且同时存在上述酶的供体。虽然按照如此条件使用不会产生常规长效卷发或漂白方法所致的角蛋白纤维降解，但这些氧化制剂的效果仍有不足，这表现

在卷发的保持性、长效卷发或头发漂白与后续处理的相容性、长效卷发机械性能的降低，尤其是头发多孔性的降低，以及美容性能(例如发质感)的降低和漂白角蛋白纤维的不均匀性。

本发明的目标是解决上述问题。

5 本申请人惊奇地发现了新的组合物，该组合物含有在至少一种所述酶的供体存在下的至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶以及至少一种非离子瓜耳胶；在氧化染料前体(氧化染色碱)和任选性成色剂存在的条件下，该组合物可以组成现成染料制剂，这种制剂提供了更均匀、更致密且更光泽的着色，并且不产生任何明显的降解作用。这样  
10 的着色相对无选择性，并且显示出对头发所受多种侵害因素的耐受性。

本申请人还意外地发现，在角蛋白纤维长效整形的过程中采用含有在至少一种所述酶的供体存在下的至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶以及至少一种非离子瓜耳胶的组合物可以解决上述技术问题。  
15 特别是，此类氧化组合物改善了卷发的保持性，本质上降低了长效卷发的多孔性，而且改善了长效卷发在后续处理中的适应性。

本申请人吃惊地发现，在角蛋白纤维的漂白方法中采用含有在至少一种所述酶的供体存在下的至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶以及至少一种非离子瓜耳胶的组合物可以解决上述技术问题，尤其是，  
20 改善了长效卷发在后续处理中的适应性。此类氧化组合物提供更均匀皮肤漂白作用，并且改善了美容性质，例如发质感。

上述发现构成本发明的基础。

因此，本发明的主题首先是一种用于处理角蛋白纤维，优选人体角蛋白纤维，更优选人体头发的美容和/或皮肤学用组合物，该组合物  
25 在载体中含有适用于角蛋白纤维的：

(a) 在至少一种所述酶的供体的存在下，至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶；

(b) 至少一种非离子瓜耳胶。

用于本发明所述氧化组合物的 2-电子氧化还原酶(类)可以选自  
30 吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶、甘油氧化酶、乳酸盐氧化酶、丙酮酸盐氧化酶和尿酸酶。

在本发明中，2-电子氧化还原酶优选是动物、微生物或生物工程

学物质的尿酸酶。

可列举的有：从野猪肝脏提取的尿酸酶、从球形节杆菌 (*Arthrobacter globiformis*) 获得的尿酸酶以及从黄色曲霉 (*Aspergillus flavus*) 获得的尿酸酶。

5 所用 2-电子氧化还原酶可以是纯的结晶体，或者是由不与该 2-电子氧化还原酶相互反应的稀释剂稀释的形式。

本发明的 2-电子氧化还原酶优选是组合物总重量的约 0.01 至 20%，更优选约 0.1 至 5%。

10 在本发明中，术语“供体”是指所述 2-电子氧化还原酶作用时所必需的多种底物。

所述酶的供体(或底物)的性质随所用 2-电子氧化还原酶的性质而改变。例如，作为吡喃糖氧化酶的供体，可提及的供体有 D-葡萄糖、L-山梨糖和 D-木糖；作为葡萄糖氧化酶的供体，可提及的有 D-葡萄糖；作为甘油氧化酶的供体，可提及的有甘油和二羟基丙酮；作为乳酸盐氧化酶的供体，可提及的有乳酸及其盐；作为丙酮酸盐氧化酶的供体，可提及的有丙酮酸及其盐；作为尿酸酶的供体，可提及的有尿酸及其盐。

本发明所用供体(或底物)优选占本发明组合物总重量的约 0.01 至 20% (重量)，更优选约 0.1 至 5% (重量)。

20 根据本发明，可以采用未改性或化学改性的非离子瓜耳胶。

未改性非离子瓜耳胶是，例如，Unipeptine 公司以商品名 Vidogum GH 175 出售的产品和 Meyhall 公司以 Jaguar C 出售的产品。

本发明所用的非离子瓜耳胶优选用 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 羟烷基改性。

25 在羟烷基中，可提及的有，例如，羟甲基、羟乙基、羟丙基和羟丁基。

这些瓜耳胶是本领域所熟知的，并且其制备是通过相应氧化烯，例如环氧丙烷与瓜耳胶的反应，从而制得用羟丙基改性的瓜耳胶。

羟烷基化度是氧化烯分子的数量与瓜耳胶上自由羟基官能团数量的比例，羟烷基化度优选在 0.4 至 1.2 的范围内。

30 这种被羟烷基任选性改性的非离子瓜耳胶有市售，例如 Rhone-Poulenc (Meyhall) 公司以商品名称 Jaguar HP8、Jaguar HP60 和 Jaguar HP120、Jaguar DC293 和 Jaguar HP 105 出售的产品和 Aqualon

公司以商品名称 Galactasol 4H4FD2 出售的产品。

非离子瓜耳胶的浓度可以是该组合物总重量的约 0.01 至 10%，优选约 0.1 至 5%。

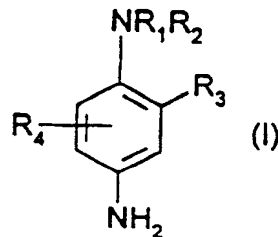
5 本发明的主题还在于一种用于角蛋白纤维，尤其是人体角蛋白纤维(例如头发)氧化染色的现成组合物，该组合物含有处于适合染色的介质中的至少一种氧化染色碱以及一种或多种成色剂，其特征在于，该组合物含有：

(a) 在至少一种所述酶的供体存在的条件下，至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶；

10 (b) 至少一种非离子瓜耳胶。

现成染料组合物所用氧化染色碱的性质并无苛刻的因素。它们可选自，尤其是，对-苯二胺、二元染色碱(double base)、对-氨基酚、邻-氨基酚和杂环氧化染色碱。

15 对于本发明染料组合物中用作氧化染色碱的对-苯二胺，应特别提及的是下式 (I) 所示的化合物及其酸加成盐：



其中：

20 - R<sub>1</sub> 代表氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 单羟基烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 多元羟基烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基、由含氮基团取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、苯基或 4'-氨基苯基；

- R<sub>2</sub> 代表氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 单羟基烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 多元羟基烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基或由含氮基团取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

25 - R<sub>3</sub> 代表氢原子、卤素原子(例如氯、溴、碘或氟原子)，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 单羟基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 单羟基烷氧基、乙酰基氨基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 甲磺酰基氨基烷氧基或氨基甲酰基氨基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基；

- R<sub>4</sub> 代表氢原子或卤素原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基。

在上式 (I) 所示含氮基团中，可特别提及的有：氨基、单 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

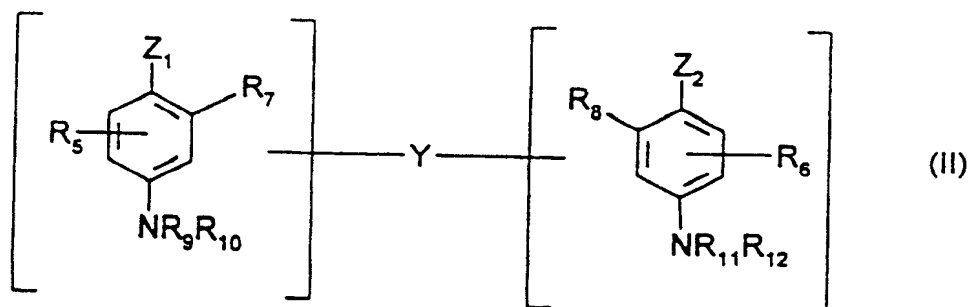
烷基氨基、二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基、三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基、单羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基。

在上式(I)的对-苯二胺中,可优选提及的有:对-苯二胺、对-甲代苯二胺、2-氯-对-苯二胺、2,3-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,5-二甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-对-苯二胺、N,N-二乙基-对-苯二胺、N,N-二丙基-对-苯二胺、4-氨基-N,N-二乙基-3-甲苯胺、N,N-双(β-羟乙基)-对-二乙基-苯二胺、4-氨基-N,N-双(β-羟乙基)-2-甲苯胺、4-氨基-2-氯-N,N-双(β-羟乙基)苯胺、2-β-羟乙基-对-苯二胺、2-氟-对-苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、N-(β-羟丙基)-对-苯二胺、2-羟甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对-苯二胺、N,N-(乙基-β-羟乙基)-对-苯二胺、N-(β,γ-二羟丙基)-对-苯二胺、N-(4'-氨基苯基)-对-苯二胺、N-苯基-对-苯二胺、2-β-羟基-乙氧基-对-苯二胺、2-β-乙酰氨基-乙氧基-对-苯二胺和N-(β-甲氧基乙基)-对-苯二胺以及它们的酸加成盐。

在式(I)的对-苯二胺中,最优选对-苯二胺、对-甲代苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、2-β-羟乙基-对-苯二胺、2-β-羟基乙氧基-对-苯二胺、2,6-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,3-二甲基-对-苯二胺、N,N-双(β-羟乙基)-对-苯二胺、2-氯-对-苯二胺和2-β-乙酰氨基-对-苯二胺及其酸加成盐。

根据本发明,术语“二元染色碱(double base)”是指至少含有两个带有氨基和/或羟基的芳香环的化合物。

在本发明染料组合物中用作氧化染色碱的二元染色碱中,可优选提及的是下式(II)所示的化合物及其酸加成盐:



其中:

-  $Z_1$  和  $Z_2$  可以相同或不同并且代表羟基或  $-NH_2$  基, 它们可以被  $C_1-C_4$  烷基或连接臂 Y 取代;

5 - 连接臂 Y 代表含有 1 至 14 个碳原子的直链或支链亚烷基, 它可以被一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子间隔开或以它们为末端, 所述杂原子可例如是氧、硫或氮, Y 可以任选性地被一个或多个羟基或  $C_1-C_4$  烷氧基取代;

-  $R_5$  和  $R_6$  代表氢原子或卤素原子、 $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  单羟基烷基、 $C_2-C_4$  多元羟基烷基、 $C_1-C_4$  氨基烷基或连接臂 Y;

10 -  $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  可以不同或不同, 并且代表氢原子、连接臂 Y 或  $C_1-C_4$  烷基;

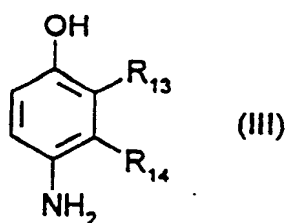
应该知道, 每分子式 (II) 化合物中仅含有一个连接臂 Y。

在式 (II) 所示含氮基团中, 可优选提及的是: 氨基、单 ( $C_1-C_4$ ) 烷基氨基、二 ( $C_1-C_4$ ) 烷基氨基、三 ( $C_1-C_4$ ) 烷基氨基、单羟基 ( $C_1-C_4$ ) 15 烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基。

在上式 (II) 的二元染色碱中, 更优选提及的是:  $N, N'$ -双 ( $\beta$ -羟乙基)- $N, N'$ -双 (4'-氨基苯基)-1, 3-二氨基丙醇、 $N, N'$ -双 ( $\beta$ -羟乙基)- $N, N'$ -双 (4'-氨基苯基) 乙二胺、 $N, N'$ -双 (4'-氨基苯基) 四亚甲二胺、 $N, N'$ -双 ( $\beta$ -羟乙基)- $N, N'$ -双 (4'-氨基苯基) 四亚甲二胺、 $N, N'$ -双 (4'-20 甲氨基苯基) 四亚甲二胺、 $N, N'$ -双-(乙基)- $N, N'$ -双 (4'-氨基-3'-甲苯基) 乙二胺和 1, 8-双 (2, 5-二氨基苯氧基)-3, 5-二氧辛烷及其酸加成盐。

在式 (II) 的二元染色碱中, 更优选  $N, N'$ -双 ( $\beta$ -羟乙基)- $N, N'$ -双 (4'-氨基苯基)-1, 3-二氨基丙醇和 1, 8-双 (2, 5-二氨基苯氧基)-3, 5-25 二氧辛烷或它们的酸加成盐。

在本发明染料组合物中用作氧化染色碱的对-氨基酚中, 可优选提及的是下式 (III) 所示化合物及其酸加成盐:



其中:

- R<sub>13</sub> 代表氢原子或卤素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 单羟基烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 氨基烷基或羟基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基氨基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基;

- R<sub>14</sub> 代表氢原子或卤素原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 单羟基烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 多元羟基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 氨基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 氰基烷基或 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基;

应该了解, R<sub>13</sub> 或 R<sub>14</sub> 中至少一个代表氢原子。

在上式 (III) 所示对-氨基酚中, 更优选提及的是: 对-氨基酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基本发明、4-氨基-2-氨基乙基苯酚、4-氨基-2-(β-羟乙基氨基乙基) 苯酚和 4-氨基-2-氟苯酚以及它们的酸加成盐。

对于在本发明染料组合物中用作氧化染色碱的邻-氨基酚, 更优选提及的是 2-氨基酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚和 5-乙酰胺基-2-氨基苯酚以及它们的酸加成盐。

对于在本发明染料组合物中用作氧化染色碱的杂环染色碱, 更优选的是: 吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物和吡唑并嘧啶衍生物以及它们的酸加成盐。

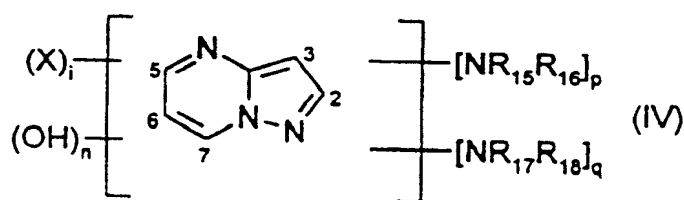
在吡啶衍生物中, 优选提及的化合物是, 例如, 在 GB1, 026, 978 和 GB1, 153, 196 中公开的那些, 例如, 2, 5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基) 氨基-3-氨基吡啶、2, 3-二氨基-6-甲氧基吡啶、2-(β-甲氧基乙基) 氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶和 3, 4-二氨基吡啶及其酸加成盐。

在嘧啶衍生物中, 优选提及的化合物可例如是公开在德国专利 DE 2, 359, 399 和日本特许公开 JP 88-169, 571 和国际专利申请 WO 96/15765 中的那些化合物, 例如: 2, 4, 5, 6-四氨基嘧啶、4-羟基-

2,5,6-三氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶、2,4-二羟基-5,6-二氨基嘧啶和2,5,6-三氨基嘧啶及其酸加成盐。

在吡唑衍生物中，优选提及的化合物例如是 DE 3,843,892、DE 4,133,957、WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2,733,749 和 DE 195 43 988 中公开的那些化合物，例如：4,5-二氨基-1-甲基-吡唑、3,4-二氨基吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基)吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基-吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苄基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苄基吡唑、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡唑、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(β-羟乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苄基)吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑、3,4,5-三氨基吡唑、1-甲基-3,4,5-三氨基吡唑、3,5-二氨基-1-甲基-4-甲氨基吡唑和 3,5-二氨基-4-(β-羟乙基)氨基-1-甲基吡唑及其酸加成盐。

在吡唑并嘧啶衍生物中，优选提及的是下式 (IV) 所示吡唑并 [1,5-a] 嘧啶及其酸加成盐或其碱加成盐以及它们的互变异构体，而其互变异构平衡表现为：



其中：

- R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 可以相同或不同，并且代表氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 羟烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 多元羟基烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 氨基烷基 (可以用乙酰基、脲基或磺酰基保护其中的氨基)、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基氨基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基、二[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基]氨基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基 (其中二烷基基团可以形成 5 元或 6 元的碳骨架环或杂环)、羟基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基或二

[羟基-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基]氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基;

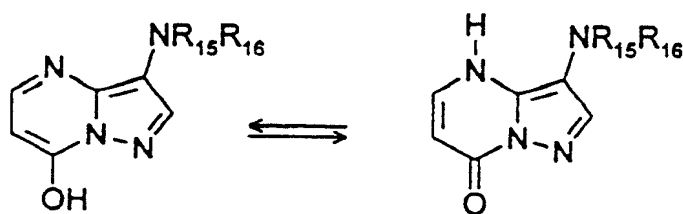
- 基团 X 可以相同或不同, 并且代表氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>羟烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>多元羟基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>氨基烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、二[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基]氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(其中二烷基基团可以形成 5 元或 6 元碳骨架环或杂环)、羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基-或二[羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基]氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、氨基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基或二[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基]氨基、卤素原子、羧酸基或磺酸基;
- i 等于 0、1、2 或 3;
- p 等于 0 或 1;
- 10 - q 等于 0 或 1;
- n 等于 0 或 1;

条件是:

- p+q 之和不为 0
- 当 p+q 等于 2 时, n 等于 0 并且 NR<sub>15</sub>R<sub>16</sub> 和 NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub> 处于 (2, 3); (5, 6); 15 (6, 7); (3, 5) 或 (3, 7) 位;
- 当 p+q 等于 1 时, n 等于 1 并且 NR<sub>15</sub>R<sub>16</sub> (或 NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>) 和羟基处于 (2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5) 或 (3, 7) 位;

当式 (IV) 所示吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶为那些羟基处于就氮原子而言的 2、5 或 7 $\alpha$  位置上的化合物时, 其互变异构平衡例如下式所示:

20



在上式 (IV) 所示吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶中, 可特别提及的是:

- 吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶-3, 7-二胺;
- 2, 5-二甲基吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶-3, 7-二胺;
- 25 - 吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶-3, 5-二胺;
- 2, 7-二甲基吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶-3, -二胺;
- 3-氨基吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶-7-醇;

- 3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-5-醇;
  - 2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇;
  - 2-(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇;
  - 2-[(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基)-(2-羟乙基)氨基]乙醇;
  - 5 - 2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基)-(2-羟乙基)氨基]乙醇;
  - 5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺;
  - 2,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺;
  - 2,5,N7,N7-四甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺;
- 及其加成盐, 并且当互变异构平衡存在时, 及其互变异构体。

10 上式(IV)所示吡唑并[1,5-a]嘧啶的制备可以从环化氨基吡唑开始, 所采用的合成方法如下列参考文献所述:

- EP 628559, Beiersdorf-Lilly;
- R. Vishdu, H. Navedul, 印度化学杂志, 34b(6), 514, 1995;
- N. S. Ibrahim, K. U. Sadek, F. A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320,
- 15 240, 1987;
- R. H. Springer, M. B. Scholten, D. E. O'Brien, T. Novinson, J. P. Miller, R. K. Robins, 医学化学杂志, 25.235.1982;
- T. Novinson, R. K. Robins, T. R. Matthews, 医学化学杂志, 20, 296, 1977;

20 - US 3907799 ICN Pharmaceuticals

式(IV)所示吡唑并[1,5-a]嘧啶的制备也可以从环化胍开始, 所采用的合成方法如下列参考文献所述:

- A. Mckillop & R. J. Kobilecki, 杂环, 6(9), 1355, 1977;
- E. Alcade, J. De Mendoza, J. M. Marcia- Marquina, C. Almera,
- 25 J. Elguero, 杂环化学杂志, 11(3), 423, 1974;
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

本发明所用氧化染色碱优选是本发明现成染料组合物总重量的约0.0005至12%(重量), 更优选约0.005至6%(重量)。

30 所述成色剂可采用在氧化染料组合物中常用的那些, 即间-苯二胺、间-氨基酚和间-二元酚、单-或多元羟基化萘衍生物、芝麻酚及其衍生物; 以及杂环化合物, 例如, 吡啶衍生物、二氢吡啶衍生物、苯

并咪唑衍生物、苯并吗啉衍生物、芝麻酚衍生物、吡唑并吡咯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、咪唑并吡咯衍生物、吡唑并嘧啶衍生物、吡唑啉-3,5-二酮衍生物、吡咯并[3,2-d]噁唑衍生物、吡咯并[3,4-d]噻唑衍生物、噻唑并吡咯 S-氧化物的衍生物以及噻唑并吡咯 S,S-二氧化物的衍生物及其酸加成盐。

5 这些成色剂可优选自：2-甲基-5-氨基酚、5-N-(β-羟乙基)氨基-2-甲基苯酚、3-氨基苯酚、1,3-二羟基苯、1,3-二羟基 2-甲基苯、4-氯-1,3-二羟基苯、2,4-二氨基-1-(β-羟基乙氧基)苯、2-氨基-4-(β-羟基乙氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、α-萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-羟基-N-甲基吲哚、6-羟基二氢吲哚、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1H-3-甲基吡唑-5-酮和 1-苯基-3-甲基吡唑-5-酮以及它们的酸加成盐。

当它们存在时，这些成色剂优选约是所述现成染料组合物总重量的 0.0001 至 10% (重量)，更优选约是 0.005 至 5% (重量)。

15 通常，本发明染料组合物组成(氧化染色碱和成色剂)中所用的酸加成盐选自特定形式的盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

本发明染料组合物除含有上述氧化染色碱和任选性合用的成色剂之外，还可以含有直接染料，以加重色泽至发光。这些直接染料可以选自特定形式的硝基染料、偶氮染料或蒽醌染料。

20 本发明的目的还在于一种用上述现成染料组合物将角蛋白纤维，尤其是人体角蛋白纤维(例如头发)染色的方法。

在该染色方法中，将至少一种上述现成组合物置于纤维上并且保持足够长的时间，以显色达到所需的色彩，漂洗该纤维并且漂洗可以使用或不使用香波洗涤，随后再次漂洗，干燥。

25 角蛋白纤维上显色所需的时间一般在 3 至 60 秒之间，更优选在 5 至 40 秒之间。

在本发明第一个特定实施方案中，该方法包括：第一步，分别储存组合物(A)和组合物(B)，组合物(A)在适合染色的介质中含有至少一种氧化染色碱和至少一种任选性的成色剂；组合物(B)在适于染色的介质中，含有在至少一种所述酶的供体存在下的至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶和至少一种非离子瓜耳胶，该非离子瓜耳胶含有至少

一个亲水性单位和至少一个脂肪链；下一步骤是在使用时将它们混合，随后将该混合物涂敷在角蛋白纤维上。

在本发明的另一个特定实施方案中，非离子瓜耳胶被混合在组合物(A)中。

- 5 本发明的另一目的在于一种多室染色装置或“染色盒”或任何其他多室包装体系，第一室装有上述组合物(A)，第二室装有上述组合物(B)。这些装置可以安装有将所需混合物涂敷在头发上的工具，例如本申请人在专利FR-2,586,913中公开的装置。

10 本发明的目的也在于一种新的角蛋白质，特别是头发的处理方法，由此可以使头发获得长久的发型，尤其是成为长久的卷发型，该方法包括下列步骤：(i)将还原组合物涂敷在待处理角蛋白纤维上，在涂敷前、涂敷中或涂敷后均可以将角蛋白质置于机械张力下；(ii)将角蛋白质选择性漂洗，(iii)将上述氧化组合物涂敷在选择性漂洗的角蛋白质上，(iv)再将角蛋白质选择性漂洗。

- 15 组成该方法第一步(i)的是在头发上涂敷还原组合物。该涂敷步骤既可以是一缕头发一缕头发的进行，也可以整体方式进行。

还原组合物含有例如至少一种还原剂，它可选自特定形式的氢硫基醋酸、半胱氨酸、半胱胺、氢硫基醋酸甘油酯、硫羟乳酸、硫羟乳酸盐或氢硫基醋酸盐。

- 20 可以采用适当的装置将头发在张力作用下做成最终所需发型(例如卷发)的形状的常规步骤，尤其是机械装置，这些装置是将头发保持在张力下的已知装置，例如发辊、发卷等。

也可以不借助外用装置而只用手指将头发做成一定形状。

- 25 在进行选择性漂洗步骤(ii)前，通常是将涂敷有还原组合物的头发静置若干分钟，一般在5分钟至1小时之间，优选10分钟至3分钟，从而使还原剂有充分的时间来改变头发。这个等待阶段适合在35℃至45℃下进行，而且还应采用发罩保护头发。

在该方法任选进行的第二步(步骤(ii))中，随后用含水组合物将浸渗有还原组合物的头发彻底漂洗。

- 30 此后，在第三步(步骤(iii))中，将本发明氧化组合物涂敷在如此漂洗过的涂敷上，目的是将新发型固定住。

在涂敷还原组合物的情况下，涂敷有氧化组合物的头发一般应保

持或等待若干分钟，通常是3至30分钟，优选5至15分钟。

若头发是利用外加装置保持张力的，那么可以在固定步骤前或后去除头发上的这些装置(发辊、发卷等)。

此后，在本发明所述方法任选进行的最后一步(步骤(iv))中，通常是用水将浸渍有氧化组合物的头发彻底漂洗。

最后得到柔软和松散的头发。头发是卷曲的。

本发明所述漂白方法包括：第一步，将本发明氧化组合物在可有可无的辅助氧化剂条件下涂敷在角蛋白纤维上。通常，本发明所述漂白方法的第二步是漂洗角蛋白纤维。

对于被本发明所述角蛋白纤维长久整形或漂白的现成染料组合物及氧化组合物处理的角蛋白纤维(或基质)，适用的介质通常由水或水和至少一种有机溶剂的混合物组成，使用有机溶剂的目的是将未充分溶于水的化合物溶解。对于有机溶剂，可提及的有，例如，

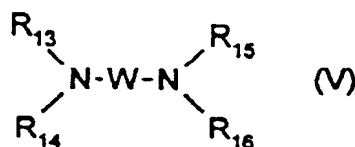
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷醇，例如乙醇和异丙醇；甘油；二元醇或二元醇醚，例如2-丁氧基乙醇，丙二醇、丙二醇单乙醚、二甘醇的单乙醚和单甲醚；和芳香醇，例如苜醇或丙氧基乙醇；以及类似物质及其混合物。

所述溶剂可以以一定比例存在，并且优选是染料组合物总重量的约1至40%(重量)，更优选约5至30%(重量)。

本发明用于角蛋白纤维长效整形或漂白的现成染料组合物以及氧化组合物的pH需选择在不对2-电子氧化还原酶的酶促活性产生不利影响的范围内。通常约在5至11，优选在约6.5至10之间。角蛋白纤维染色所常用的酸化剂或碱化剂可以将pH调节至所需值。

在酸化剂中，可提及的有，例如，无机酸或有机酸，例如盐酸、正磷酸、硫酸；羧酸，例如，乙酸、酒石酸、柠檬酸或乳酸；和磺酸。

在碱化剂中，可提及的有，例如，氨水，碱性碳酸盐、烷醇胺(例如单-、二-和三-乙醇胺)、2-甲基-2-氨基丙醇及其衍生物、氢氧化钠、氢氧化钾以及下式(V)所示化合物：



其中 W 是亚丙基，它任选性地被羟基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代；R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub> 和 R<sub>16</sub> 可以相同或不同，并且代表氢原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 羟烷基。

5 本发明用于角蛋白纤维长效整形或漂白的现成染料组合物和氧化组合物还可以含有多种辅剂，这些辅剂是头发染色、长效整形或漂  
白组合物中常用的辅剂，例如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性  
离子表面活性剂或其混合物；阴离子、阳离子、非离子、两性或两性  
离子聚合物或其混合物；无机或有机增稠剂；抗氧剂；除本发明所用  
2-电子氧化还原酶以外的酶，例如过氧化物酶；渗透剂；多价整合剂；  
香料；缓冲剂；分散剂；调理剂，例如聚硅氧烷；成膜剂；防腐剂和  
10 遮光剂。

无需指出，本领域人员应对这种或这些任选性补充化合物作出谨慎选择，以使本发明组合物的本质优越性不受到或基本上不受到上述加料的不良影响。

15 本发明用于角蛋白纤维长效整形或漂白的现成染料组合物及氧化组合物可以是多种形式，例如液体、膏霜或凝胶的形式，它们可选择性耐压，以及任何其它适合角蛋白纤维，尤其是人体头发的染色、长效整形或漂白的形式。

20 在现成染料组合物中，氧化染料和 2-电子氧化还原酶同时存在于该组合物中，因此该组合物一定不能含有氧气，以避免氧化染料的预先氧化。

下文将给出本发明的具体例子。

在本申请的上下文中，除非另有说明，否则所示百分比均是基于重量而言。

下列实施例用于说明本发明但不对本发明构成约束。

#### 25 实施例 1: 染料组合物

制备下列现成染料组合物(组分以克计):

- 来自球形节杆菌的尿酸酶，其浓度是 20 国际单位(I.U.)/mg，由 Sigma 公司出售	1.5g
- 尿酸	1.5g
- (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) 烷基多聚葡糖苷，是含有 60% 活性材料的水溶液(A.M.)，由 SEPPIC 公司以商品名称 Oramix CG110 出售	8.0g

- 对-苯二胺	0.3 24g
- 间苯二酚	0.32g
-羟丙基瓜耳胶, 由 Mayhall 公司以商品名 Jaguar HP 60 出售	1.6g
-乙醇	20.0g
-单乙醇胺	适量, pH 9.5
- 软化水 适量	100g

将该现成染料组合物涂敷在天然灰色头发绺上并保持 30 分钟, 所用灰发中包含 90% 的白发。随后漂洗、用标准香波洗涤并干燥。

得到无光泽的深黄色头发绺。

#### 实施例 2: 用于长效卷发或漂白的氧化组合物

- 来自球形节杆菌的尿酸酶, 其浓度是 20 国际单位 (I. U.)/mg, 由 Sigma 公司出售	1.8g
- 尿酸	1.65g
- 乙醇	20.0g
- (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) 烷基多聚葡糖苷, 是含有 60% 活性材料的水溶液 (A. M.), 由 SEPPIC 公司以商品名称 Oramix CG110 出售	8.0g
-羟丙基瓜耳胶, 由 Mayhall 公司以商品名 Jaguar HP 60 出售	0.25g
-2-甲基-2-氨基-1-丙醇	适量, pH 9.5
- 软化水 适量	100g