

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680049360.4

[51] Int. Cl.

A61Q 5/10 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/25 (2006.01)

A61K 8/35 (2006.01)

A61K 8/58 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 101346160A

[22] 申请日 2006.10.16

[21] 申请号 200680049360.4

[30] 优先权

[32] 2005.10.26 [33] EP [31] 05109984.4

[86] 国际申请 PCT/EP2006/067417 2006.10.16

[87] 国际公布 WO2007/048722 英 2007.5.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.26

[71] 申请人 西巴控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 克里斯琴·克里默

安德烈亚斯·米勒巴克

奥洛夫·沃尔奎斯特

托马斯·吉森伯格 比特·弗罗林

理查德·L·里格斯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 陈 桢 封新琴

权利要求书 6 页 说明书 57 页

[54] 发明名称

包括施用复合颜料的毛发染色方法

[57] 摘要

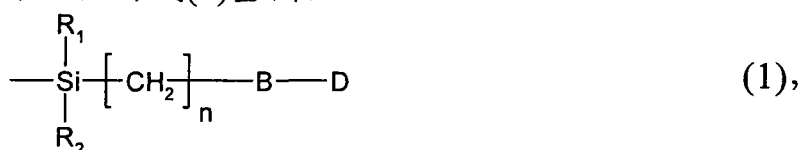
本发明披露了对含角蛋白的纤维进行染色的方法，所述包括用至少一种官能化粒子处理所述纤维，所述官能化粒子在其表面上具有经桥连部分连接的有机发色团，其中所述粒子是基于 SiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物的，并且所述官能化粒子带有正电荷。

1. 对含角蛋白的纤维进行染色的方法, 所述方法包括用至少一种官能化粒子处理所述纤维, 所述官能化粒子在其表面上具有经桥连部分连接的有机发色团, 其中

所述粒子是基于 SiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物的, 并且

所述官能化粒子带有正电荷。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述官能化粒子包括与其表面上的氧原子共价键合的式(1)基团,



其中

R_1 和 R_2 各自独立地为氢、粒子表面-O-, 或取代基,

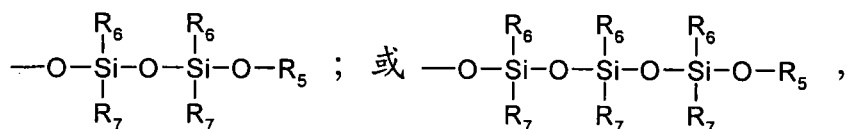
B 是直接键或桥连部分,

D 是有机发色团的基团, 和

n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中

R_1 和 R_2 各自独立地为氢; $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 所述 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基任选被-O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 烯基; 苯基; $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基; $-\text{OR}_5$; $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_6)(\text{R}_7)-\text{O}-\text{R}_5$;



R_5 是氢; $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 所述 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基任选被-O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 烯基; 苯基; $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基; $-\text{Si}(\text{R}_8)(\text{R}_9)-\text{R}_{10}$; 或者粒子表面,

R_6 和 R_7 各自独立地为氢; $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 所述 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基任选被-O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 烯基; 苯基; $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基; 或 $-\text{OR}_5$, 并且

R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地为氢; $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 所述 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基任选被-O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 烯基; 苯基; 或 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基, 并且其中

R_3 是氢, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基。

4. 权利要求 2 或 3 的方法, 其中

n 是 1、2、3、4、5、6、7 或 8, 优选 3。

5. 权利要求 2~4 中任一项的方法, 其中

B 是直接键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_3)-$ 或式 $-A_1-C_1-C_{25}$ 亚烷基- A_2- 、 $-A_1-C_1-C_{25}$ 亚烷基-亚苯基- A_2- 或 $-A_1-$ 亚苯基- C_1-C_{25} 亚烷基- A_2- 的桥连部分, 其中

A_1 和 A_2 为直接键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-N(R_3)-CO-$ 或 $-CO-N(R_3)-$,

所述 C_1-C_{25} 亚烷基基团是未被隔断的或被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_3)-$ 、 $-N^+(R_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-N(R_3)-CO-$ 、 $-CO-N(R_3)-$ 和亚苯基中的至少一个基团所隔断, 和

其中 R_3 是氢、 C_1-C_{12} 烷基或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基。

6. 权利要求 2~5 中任一项的方法, 其中

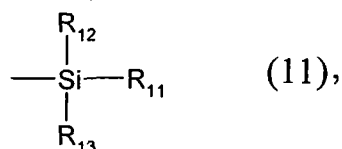
D 是吡啶染料、蒽醌染料、偶氮甲碱染料、单偶氮染料、双偶氮染料、多偶氮染料、苯并二呋喃酮染料、香豆素染料、二酮基吡咯并吡咯染料、二噁嗪染料、二苯甲烷染料、甲臍染料、靛青类染料、次甲基染料、多次甲基染料、萘二甲酰亚胺染料、萘醌染料、硝基芳基染料、噁嗪染料、吡啶酮染料、二萘嵌苯染料、吩嗪染料、酞菁染料、茋醌染料、喹吡啶酮染料、醌亚胺染料、喹酞酮染料、1,2-二苯乙烯染料、苯乙烯基染料、噻嗪染料、噻吨染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料或金属络合染料的基团。

7. 权利要求 2~6 中任一项的方法, 其中

D 是蒽醌染料、单偶氮染料、偶氮甲碱染料、苯乙烯基染料、次甲基染料、多次甲基染料、三芳基甲烷染料或金属络合染料的基团。

8. 权利要求 1~7 中任一项的方法, 其中

所述官能化粒子还包括与其表面上的氧原子共价键合的式(11)基团,



其中

R_{12} 和 R_{13} 具有权利要求 2 中 R_1 和 R_2 的意义,

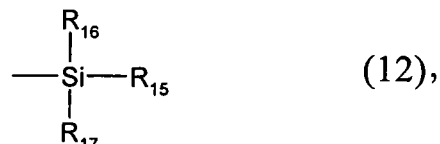
R_{11} 是 C_1-C_{25} 烷基或 C_2-C_{24} 烯基, 所述 C_1-C_{25} 烷基或 C_2-C_{24} 烯基各自为未取代的或被氨基、巯基、苯基或羟基取代, 并且是未被隔断的或被 $-O-$ 、 $-S-$ 、

-N(R₁₄)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₁₄)-CO-、-CO-N(R₁₄)- 或亚苯基所隔断；C₅-C₁₂ 环烷基；C₅-C₁₂ 环烯基；或各自任选经桥连部分连接的可聚合基团或聚合物，和

R₁₄ 是氢或未取代的或取代的 C₁-C₁₂ 烷基。

9. 权利要求 1~8 中任一项的方法，其中

所述官能化粒子还包括与其表面上的氧原子共价键合的式(12)的基团，



其中

R₁₆ 和 R₁₇ 具有权利要求 2 中 R₁ 和 R₂ 的意义，

R₁₅ 是 C₁-C₂₅ 烷基或 C₂-C₂₄ 烯基，所述 C₁-C₂₅ 烷基或 C₂-C₂₄ 烯基各自为未取代的或被氨基、巯基、苯基或羟基取代，并且是未被隔断的或被-O-、-S-、-N(R₁₈)-、-N⁺(R₁₈)₂-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₁₈)-CO-、-CO-N(R₁₈)-或亚苯基所隔断；C₅-C₁₂ 环烷基；C₅-C₁₂ 环烯基；或各自任选经桥连部分连接的可聚合基团或聚合物，

R₁₈ 是氢或未取代的或取代的 C₁-C₁₂ 烷基，和

其中 R₁₅ 或 R₁₈ 还包括阳离子基团，优选阳离子铵基。

10. 权利要求 1~9 中任一项的方法，其中

所述官能化粒子带有至少一个式-N(R₁^{*})₃ 的阳离子铵基，其中所述的三个 R₁^{*}基团可具有相同或不同的意义，并且

R₁^{*}是氢；C₁-C₁₂ 烷基，所述 C₁-C₁₂ 烷基任选被-O-所隔断，并且任选被羟基或苯基取代，其中所述苯基还任选被 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 烷氧基或卤素取代；或者苯基，所述苯基任选被 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 烷氧基或卤素取代。

11. 权利要求 10 的方法，其中 R₁^{*}是氢或 C₁-C₁₂ 烷基。

12. 权利要求 1~11 中任一项的方法，其中所述官能化粒子为球形。

13. 权利要求 1~12 中任一项的方法，其中所述官能化粒子的平均粒度为 1~1000 nm，优选为 1~600 nm。

14. 权利要求 1~13 中任一项的方法，其中所述官能化粒子的平均粒度为 1~200 nm，优选为 1~100 nm。

15. 权利要求 1~14 中任一项的方法，其中所述官能化的纳米粒子是基

于 SiO₂ 的。

16. 权利要求 1~15 中任一项的方法，其中用至少一种权利要求 1 所定义的官能化粒子和氧化剂以及任选的另外直接染料处理所述含角蛋白的纤维。

17. 权利要求 1~16 中任一项的方法，其中用至少一种权利要求 1 中所定义的官能化粒子和至少一种氧化染料处理所述角蛋白纤维，或者用至少一种权利要求 1 中所定义的官能化粒子和至少一种氧化染料以及氧化剂处理所述含角蛋白的纤维。

18. 权利要求 1~17 中任一项的方法，其中所述含角蛋白的纤维是人类毛发。

19. 官能化粒子，其包括与其表面上的氧原子共价键合的式(1')基团，



其中

所述粒子是基于 SiO₂、Al₂O₃ 或其混合物的，

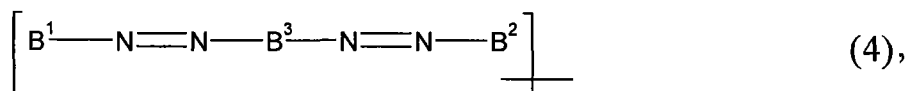
所述官能化粒子带有正电荷，

R₁ 和 R₂ 各自独立地为氢，粒子表面-O-，或取代基，

B 是直接键或桥连部分，

n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12，和

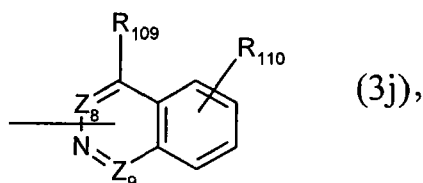
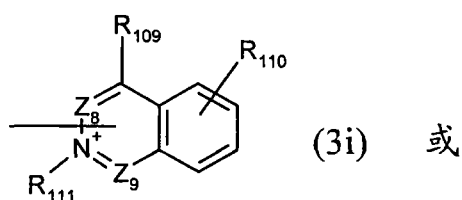
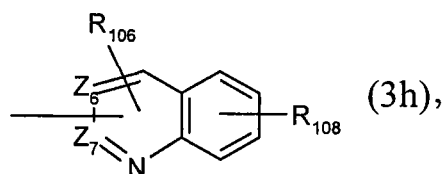
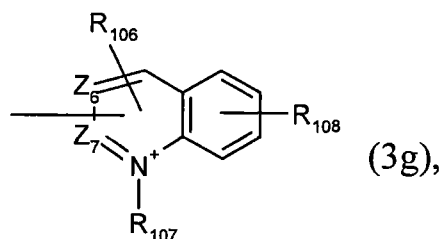
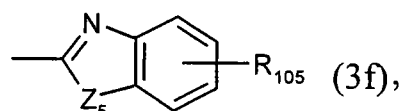
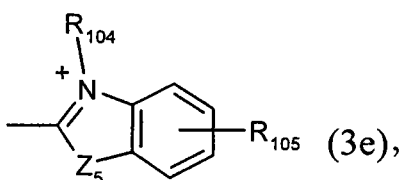
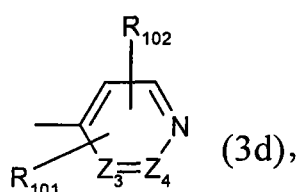
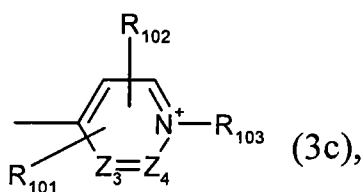
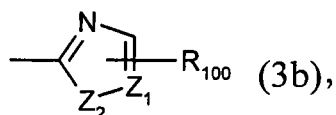
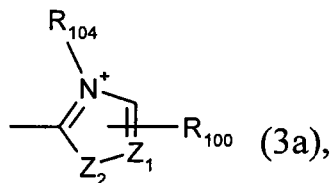
D 是式(2)、(4)、(5)、(6)或(7)的基团，



其中

B^3 是未取代的或取代的亚苯基或亚萘基, 并且

B^1 和 B^2 各自独立地为任选取代的苯基, 萘基或式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)、(3e)、(3f)、(3g)、(3h)、(3i)或(3j)的杂环基团,



其中

Z_2 和 Z_5 是 -O-; -S-; 或基团 NR_{112} ,

Z_1 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 和 Z_9 各自独立地为 N 或基团 CR_{113} ;

R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{105} 、 R_{106} 、 R_{108} 、 R_{109} 、 R_{110} 和 R_{113} 各自独立地为氢; 卤素; 羟基; 未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 未取代的或取代的苯基; 氰基;

C₂-C₄烷酰基氨基；氨甲酰基；脲基；磺酰氨基；C₁-C₁₂烷基硫基；或式 -N(R₁₁₄)R₁₁₅、-N(R₁₁₄)(R₁₁₅)R₁₁₆ 或-OR₁₁₄ 的基团；

其中 R₁₀₃、R₁₀₄、R₁₀₇、R₁₁₁ 和 R₁₁₂ 各自独立地为氢；未取代的或取代的 C₁-C₁₂ 烷基；或未取代的或取代的苯基；和

R₁₁₄、R₁₁₅ 和 R₁₁₆ 各自独立地为氢；未取代的或取代的 C₁-C₁₂ 烷基；或未取代的或取代的三嗪基或苯基。

20. 根据权利要求 19 的官能化粒子，其中

基团 B¹ 和 B² 中的至少一个是选自式(3a)~(3j)的杂环基团。

21. 根据权利要求 19 或 20 的官能化粒子，其中 R₁₀₃、R₁₀₄、R₁₀₇、R₁₁₁ 和 R₁₁₂ 为 C₁-C₁₂ 烷基，优选为 C₁-C₄ 烷基。

包括施用复合颜料的毛发染色方法

本发明涉及对含角蛋白的纤维，尤其是人类毛发进行染色的方法，其中具体地使用官能化粒子(functionalized particles)作为染料。

例如从 WO 95/01772 可知，阳离子染料可用于对含角蛋白的纤维进行染色。这类染料显示出非常亮的色调。但是，缺点是它们对水解和光的牢固度不令人满意，它们常常在还原和氧化条件下稳定性不够，以及它们的存储稳定性常常不令人满意(参见: John F. Corbett: "The Chemistry of Hair-Care Products", JSCD August 1976, p. 290)。皮肤着色(skin staining)也常常是个问题。此外，需要使用能够容易地获得整个色彩谱系(spectrum of color)的化合物对毛发进行染色。

本发明的目的是提供对含角蛋白的纤维进行染色的染料，该染料的特征在于：具有深度染色并且同时具有良好的耐洗涤、耐光、耐香波洗和耐摩擦性，所述染料优选在还原和氧化染色条件下的稳定性呈现出令人满意的，并且导致较少的皮肤着色。

本发明的主题是基于以下想法：使用至少经化学键合的染料表面改性的二氧化硅或氧化铝纳米粒子、亚微米粒子或微米粒子，如果还需要的话，还可使用化学键合的阳离子基团进行表面改性，以及如果需要使它们与溶剂相容的话，使用增容剂基团进行表面改性。借助于这种方法和使用不同颜色的染料，可合成具有任何所需颜色的更加均匀分散的粒子。此外，阳离子电荷不是必须地为染料的一部分；阳离子电荷也可由其它的另外基团引入，这也使得可将电荷调节到所需的水平。

因此，本发明涉及对含角蛋白的纤维进行染色的方法，所述包括用至少一种官能化粒子处理所述纤维，所述官能化粒子在其表面上具有经桥连部分(bridging member)连接的有机发色团(organic chromophore)，其中

所述粒子是基于 SiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物的，并且

所述官能化粒子带有正电荷。

包含共价键合的有机发色团的官能化粒子带有正电荷(例如以氮、硫或磷作为带电原子)。阳离子基团的实例是阳离子的铵、磷或铈基团。优选所

述粒子包括阳离子铵基。

阳离子铵基的实例是式- $N(R_1^*)_3$ 的那些,其中所述的三个 R_1^* 基团可具有相同或不同的意义,并且 R_1^* 是氢; C_1 - C_{12} 烷基,所述 C_1 - C_{12} 烷基任选被-O-隔断,并且任选被羟基或苯基取代,并且其中所述苯基还任选被 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或卤素取代;或者苯基,所述苯基任选被 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或卤素取代。优选的是, R_1^* 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 羟基烷基,更优选氢或 C_1 - C_{12} 烷基,尤其是 C_1 - C_{12} 烷基。

阳离子的磷基团的实例是式- $P(R_1^*)_3$ 的那些,其中所述的三个 R_1^* 基团可具有相同或不同的意义,并且如上所定义。

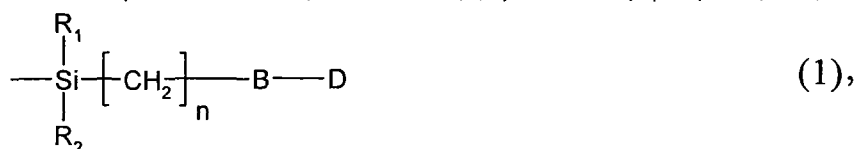
铈基团的实例是式- $S(R_1^*)_2$ 的那些,其中所述的两个 R_1^* 基团可具有相同或不同的意义,并且如上所定义。

在本发明的上下文中,应该理解,阳离子基团(cationic group)也可包括相应的阴离子抗衡离子。

阴离子抗衡离子是指,例如,有机或无机阴离子,例如卤素离子,优选氯离子和氟离子、硫酸根、硫酸氢根、磷酸根、四氟化硼离子(boron tetrafluoride)、碳酸根、碳酸氢根、草酸根或 C_1 - C_8 烷基硫酸根,特别是甲基硫酸根(methyl sulfate)或乙基硫酸根(ethyl sulfate);阴离子抗衡离子也是指乳酸根、甲酸根、乙酸根、丙酸根或络合阴离子(complex anion)如氯化锌复盐。阴离子抗衡离子尤其为卤离子,优选氯离子、氟离子或碘离子、硫酸根、硫酸氢根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、磷酸根、甲酸根、乙酸根或乳酸根。阴离子抗衡离子更加尤其是氟离子、氯离子、碘离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根、甲酸根或乙酸根。

至于有机发色团,其定义和优选项适用以下对D的定义和优选项。

优选地,官能化粒子其包括与其表面上的氧原子共价键合的式(1)基团,



其中

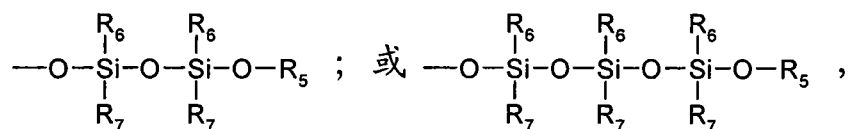
R_1 和 R_2 各自独立地为氢、粒子表面-O-,或取代基,

B是直接键或桥连部分,

D 是有机发色团的基团, 和

n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12。

R_1 和 R_2 各自独立地为例如氢; C_1 - C_{25} 烷基, 所述 C_1 - C_{25} 烷基任选被 -O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; C_2 - C_{24} 烯基; 苯基; C_7 - C_9 苯基烷基; -OR₅; $-\text{O}-\overset{\text{R}_6}{\underset{\text{R}_7}{\text{Si}}}-\text{O}-\text{R}_5$;



R_5 是氢; C_1 - C_{25} 烷基, 所述 C_1 - C_{25} 烷基任选被 -O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; C_2 - C_{24} 烯基; 苯基; C_7 - C_9 苯基烷基; $-\overset{\text{R}_8}{\underset{\text{R}_{10}}{\text{Si}}}-\text{R}_9$; 或者粒子表面,

R_6 和 R_7 各自独立地为氢; C_1 - C_{25} 烷基, 所述 C_1 - C_{25} 烷基任选被 -O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; C_2 - C_{24} 烯基; 苯基; C_7 - C_9 苯基烷基; 或 -OR₅, 和

R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地为氢; C_1 - C_{25} 烷基, 所述 C_1 - C_{25} 烷基任选被 -O-、-S-或-N(R_3)-所隔断; C_2 - C_{24} 烯基; 苯基; 或 C_7 - C_9 苯基烷基。

R_3 是氢或任选取代的 C_1 - C_{12} 烷基。作为烷基基团, R_3 可被前述阳离子基团, 尤其是阳离子铵基取代。优选地, R_3 是氢或 C_1 - C_{12} 烷基, 尤其是氢或 C_1 - C_4 烷基。高度优选的是, R_3 是氢。

作为 C_1 - C_{25} 烷基, R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可为支化的或未支化的基团, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。烷基可以是未被隔断的或被 -O-、-S-或-N(R_3)-所隔断。被 -O-或-S-隔断的烷基基团如 C_2 - C_{25} 烷基, 尤其是 C_3 - C_{25} 烷基, 例如为 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 或 $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 。

优选的是 C_1 - C_{12} 烷基, 尤其是 C_1 - C_8 烷基, 所述烷基基团可为未被隔断

的或被-O-所隔断。

作为具有 2~24 个碳原子的烯基, R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可为支化的或未支化的基团, 例如乙烯基, 丙烯基, 2-丁烯基, 3-丁烯基, 异丁烯基, 正-2,4-戊二烯基, 3-甲基-2-丁烯基, 正-2-辛烯基, 正-2-十二碳烯基, 异-十二碳烯基, 油基, 正-2-十八碳烯基或正-4-十八碳烯基。优选为具有 3~18, 尤其是 3~12, 例如 3~6, 尤其是 3~4 个碳原子的烯基。

作为 C_7 - C_9 苳基烷基, R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 是例如, 苳基、 α -甲基苳基、 α,α -二甲基苳基或 2-苳基乙基。优选为苳基。

R_5 优选是氢、 C_1 - C_4 烷基, 或者粒子表面, 尤其是诸如 Al_2O_3 表面或 SiO_2 表面等粒子表面。高度优选地, R_5 是 SiO_2 表面。

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 优选是 C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基。

优选地, R_1 和 R_2 是 $-OR_5$; $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -O-Si-O-R_5 \\ | \\ R_7 \end{array}$; $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -O-Si-O-Si-O-R_5 \\ | \quad | \\ R_7 \quad R_7 \end{array}$; 或

$\begin{array}{c} R_6 \quad R_6 \quad R_6 \\ | \quad | \quad | \\ -O-Si-O-Si-O-Si-O-R_5 \\ | \quad | \quad | \\ R_7 \quad R_7 \quad R_7 \end{array}$, 尤其是式 $-OR_5$ 的基团, 其中对于 R_5 、 R_6 和 R_7

适用上述意义和优选项。

更优选地, R_1 和 R_2 是式 $-OR_5$ 的基团, 其中 R_5 是粒子表面, 如 Al_2O_3 表面或 SiO_2 表面, 尤其是 SiO_2 表面。

N 优选为 1、2、3、4、5、6、7 或 8, 优选 2、3 或 4, 尤其是 3。

B 为例如直接键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_3)-$ 、 $-NH-SO_2-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-NH-CO-$ 或 C_1 - C_{25} 亚烷基, 所述亚烷基任选地与选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_3)-$ 、 $-N^+(R_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-N(R_3)-CO-$ 、 $-CO-N(R_3)-$ 和亚苳基中的至少一个基团键合和/或被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_3)-$ 、 $-N^+(R_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-N(R_3)-CO-$ 、 $-CO-N(R_3)-$ 和亚苳基中的至少一个基团所隔断, 其中 R_3 为氢或任选取代的 C_1 - C_{12} 烷基。所述 C_1 - C_{25} 亚烷基基团可为未取代的或例如被上述阳离子基团或羟基取代, 优选被羟基取代。上述亚苳基基团可为未取代的, 或者例如被羟基、卤素、羧基、磺酸酯基(sulfonato)、氨基、乙酰氨基、单-或二(C_1 - C_8 烷基)氨基或上述阳离子基团取代。作为烷基基团, R_3 可被上述阳离子基团, 尤其是阳离子铵基取代。优选地, R_3 是氢或 C_1 - C_{12} 烷基, 尤其是氢或 C_1 - C_4 烷基。高度优选地, R_3 是氢。

优选地, B 是直接键、-O-、-S-、-N(R₃)-或式-A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-、-A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基-亚苯基-A₂-或-A₁-亚苯基-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-的桥连部分, 其中所述 C₁-C₂₅ 亚烷基可为未被隔断的或如上所述被隔断, A₁ 和 A₂ 是直接键或上述基团。A₁ 和 A₂ 的优选意义是直接键、-O-、-S-、-N(R₃)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₃)-CO-、-CO-N(R₃)-, 尤其是-N(R₃)-、-O-或-S-, 其中 R₃ 如上所定义。高度优选地, A₁ 和 A₂ 是直接键或-N(R₃)-, 尤其是直接键或-NH-。关于 C₁-C₂₅ 亚烷基, 优选的是, 它是未被隔断的或被选自-O-、-N(R₃)-、-N⁺(R₃)₂-、-CO-、-CO-O-、-CO-N(R₃)-和亚苯基所隔断, 尤其是被-O-、-NH-、-CO-O-、-CO-NH-和亚苯基所隔断, 更优选-CO-O-、-CO-NH-和亚苯基中的至少一个基团所隔断。C₁-C₂₅ 亚烷基和亚苯基可如上所述被取代, 或者优选是未取代的。通常, 对于 C₁-C₂₅ 亚烷基基团, 优选为 C₂-C₂₅ 亚烷基, 尤其是 C₂-C₁₆ 亚烷基。

更优选地, B 是直接键、-O-、-S-、-N(R₃)-或式-A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-、-A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基-亚苯基-A₂-或-A₁-亚苯基-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-的桥连部分, 其中

A₁ 和 A₂ 是直接键、-O-、-S-、-N(R₃)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₃)-CO-或-CO-N(R₃)-,

所述 C₁-C₂₅ 亚烷基基团是未被隔断的或被选自-O-、-S-、-N(R₃)-、-N⁺(R₃)₂-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₃)-CO-、-CO-N(R₃)-和亚苯基中的至少一个基团所隔断, 和

其中 R₃ 如上所定义。

B 的重要意义是直接键、-O-、-S-、-N(R₃)-或式-A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-、-A₁-C₁-C₂₅ 亚烷基-亚苯基-A₂-或-A₁-亚苯基-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-的桥连部分, 其中

A₁ 和 A₂ 是直接键-N(R₃)-、-O-或-S-, 其中 R₃ 如上所定义, 和

所述 C₁-C₂₅ 亚烷基基团是未被隔断的或被选自-O-、-S-、-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-、-CO-NH-和亚苯基中的至少一个基团所隔断。

B 的非常重要的意义是直接键、-O-、-S-、-NH-或式-NH-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-、-NH-C₁-C₂₅ 亚烷基-亚苯基-A₂-或-NH-亚苯基-C₁-C₂₅ 亚烷基-A₂-的桥连部分, 其中

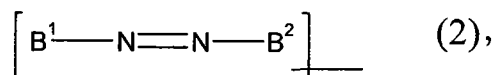
A₂ 是直接键或-NH-, 和

所述 C_1-C_{25} 亚烷基基团是未被隔断的或被选自 $-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 和亚苯基中的至少一个基团所隔断。

C_1-C_{25} 亚烷基和亚苯基可如上所述被取代, 或者优选为未取代的。

D 优选是吡啶染料、蒽醌染料、偶氮甲碱染料、单偶氮染料、双偶氮染料、多偶氮染料、苯并二呋喃酮染料、香豆素染料、二酮基吡咯并吡咯染料、二噁嗪染料、二苯甲烷染料、甲臍染料、靛青类染料、次甲基染料、多次甲基染料、萘二甲酰亚胺染料、萘醌染料、硝基芳基染料、噁嗪染料、吡啶酮染料、二萘嵌苯染料、吩嗪染料、酞菁染料、茈醌染料、喹吡啶酮染料、醌亚胺染料、喹酞酮染料、1,2-二苯乙烯染料、苯乙烯基染料、噻嗪染料、噻吨染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料或金属络合染料的基团, 更优选为蒽醌染料、单偶氮染料、偶氮甲碱染料、次甲基染料、多次甲基染料、苯乙烯基染料、三芳基甲烷染料或金属络合染料的基团。高度优选的是蒽醌染料、单偶氮染料、偶氮甲碱染料或金属络合染料的基团, 尤其是单偶氮染料或偶氮甲碱染料的基团。

优选的单偶氮染料的基团 D 如下:

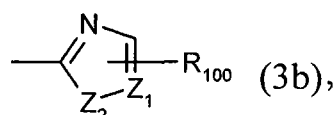
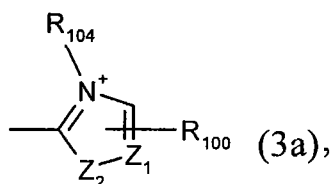


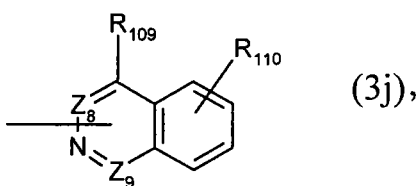
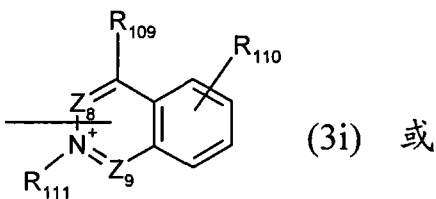
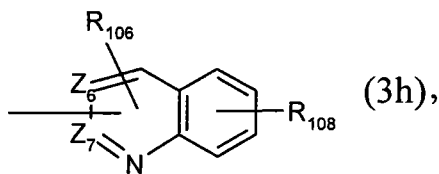
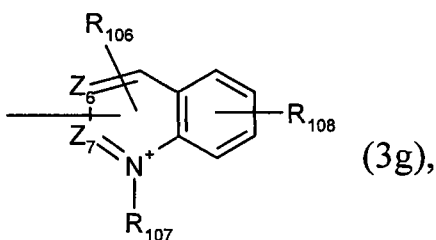
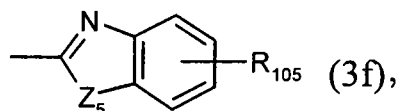
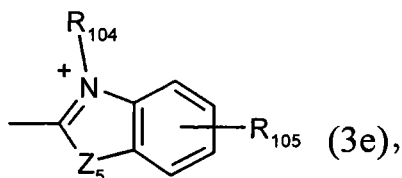
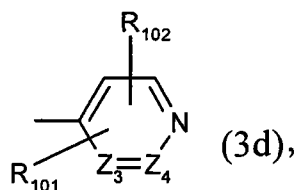
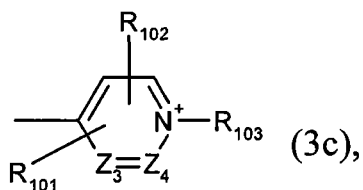
其中

B^1 和 B^2 各自独立地为任选取代的苯基、萘基或杂环基团。

作为芳族基团对应的杂环基团, 如咪唑、三唑、噻唑、苯并噻唑和吡啶基团是优选的。

尤其优选的是, 作为杂环基团的 B^1 或 B^2 是式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)、(3e)、(3f)、(3g)、(3h)、(3i)或(3j)的取代的或未取代的芳族杂环基团,





其中

Z_2 和 Z_5 是 -O-; -S-; 或基团 NR_{112} ,

Z_1 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 和 Z_9 各自独立地为 N 或基团 CR_{113} ;

R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{105} 、 R_{106} 、 R_{108} 、 R_{109} 、 R_{110} 和 R_{113} 各自独立地为氢; 卤素; 羟基; 未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 未取代的或取代的苯基; 氰基; C_2 - C_4 烷酰基氨基; 氨基甲酰基; 脲基; 磺酰氨基; C_1 - C_{12} 烷基硫基; 或式 $-N(R_{114})R_{115}$ 、 $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 或 $-OR_{114}$ 的基团;

R_{103} 、 R_{104} 、 R_{107} 、 R_{111} 和 R_{112} 各自独立地为氢; 未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 或未取代的或取代的苯基; 和

R_{114} 、 R_{115} 和 R_{116} 各自独立地为氢; 未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 或未取代的或取代的三嗪基或苯基。

上述式(3a)~(3j)中所提及的苯基和三嗪基, 以及作为苯基或萘基的 B_1 和 B_2 可为未取代的或被例如如下基团取代: C_1 - C_8 烷基; C_1 - C_8 羟基烷基;

C₁-C₈ 烷氧基; C₁-C₈ 羟基烷氧基; 羟基; 卤素; 或式-N(R₁₁₄)R₁₁₅、
-N(R₁₁₄)(R₁₁₅)R₁₁₆ 或-OR₁₁₄ 的基团, 其中 R₁₁₄、R₁₁₅ 和 R₁₁₆ 如上所定义。

上述式(3a)~(3j)中所提及的 C₁-C₁₂ 烷基基团可为未取代的或被例如如下基团取代: C₁-C₈ 烷氧基; C₁-C₈ 羟基烷氧基; 苯基, 所述苯基任选地为未取代的或如上所述被取代; 羟基; 卤素; 或式-N(R₁₁₄)R₁₁₅、-N(R₁₁₄)(R₁₁₅)R₁₁₆ 或-OR₁₁₄ 的基团, 其中 R₁₁₄、R₁₁₅ 和 R₁₁₆ 如上所定义。

R₁₀₀、R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₅、R₁₀₆、R₁₀₈、R₁₀₉、R₁₁₀ 和 R₁₁₃ 优选各自独立地为氢; 卤素; 羟基; C₁-C₁₂ 烷基; 苯基; C₂-C₄ 烷酰基氨基; 或式-N(R₁₁₄)R₁₁₅、-N(R₁₁₄)(R₁₁₅)R₁₁₆ 或-OR₁₁₄ 的基团。所述意义高度优选是氢; 卤素; 羟基; C₁-C₁₂ 烷基; 或式-N(R₁₁₄)R₁₁₅、-N(R₁₁₄)(R₁₁₅)R₁₁₆ 或-OR₁₁₄ 的基团, 尤其是氢。

R₁₀₃、R₁₀₄、R₁₀₇、R₁₁₁ 和 R₁₁₂ 优选各自独立地为未取代的或取代的 C₁-C₁₂ 烷基; 或未取代的或取代的苯基; 尤其是 C₁-C₁₂ 烷基或苯基, 和更优选 C₁-C₁₂ 烷基, 尤其是 C₁-C₄ 烷基。

关于 R₁₁₄、R₁₁₅ 和 R₁₁₆, 这些基团的定义和优选项优选适用对以上 R₁^{*} 的定义和优选项。

Z₁、Z₃、Z₄、Z₆、Z₇、Z₈ 和 Z₉ 优选为基团 CR₁₁₃。关于 R₁₁₃, 意义优选为氢或 C₁-C₁₂ 烷基, 尤其是氢。

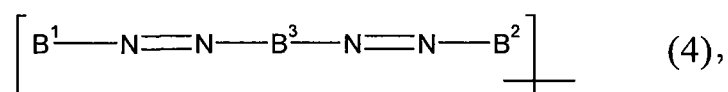
Z₂ 优选为-S-或基团 NR₁₁₂, 尤其是基团 NR₁₁₂。关于 R₁₁₂, 意义优选为 C₁-C₁₂ 烷基, 尤其是 C₁-C₄ 烷基。

Z₅ 优选为-S-或基团 NR₁₁₂, 尤其是-S-。关于 R₁₁₂, 意义优选为 C₁-C₁₂ 烷基, 尤其是 C₁-C₄ 烷基。

B¹ 或 B² 作为杂环基团更优选为式(3a)、(3c)、(3e)、(3g)或(3i)的基团, 尤其是式(3a)、(3c)或(3e)的基团。高度优选的是式(3a)或(3c)的基团, 尤其是式(3a)的那些。

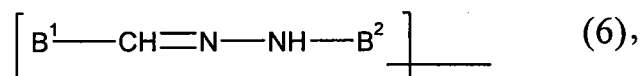
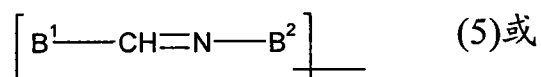
此外, 优选的是, B¹ 和 B² 的至少之一是苯基或萘基, 尤其是苯基。

优选的重氮染料的基团 D 如下:



其中 B¹ 和 B² 如以上式(2)中所定义, B³ 是亚苯基或亚萘基, 所述亚苯基或亚萘基各自可如式(2)中对于 B¹ 和 B² 作为苯基或萘基的意义所述被取代。

优选的偶氮甲碱染料的基团 D 如下:



其中 B^1 和 B^2 如以上式(2)中所定义。优选 B^1 是苯基或萘基，尤其是苯基。

优选的苯乙烯基染料的基团 D 如下：



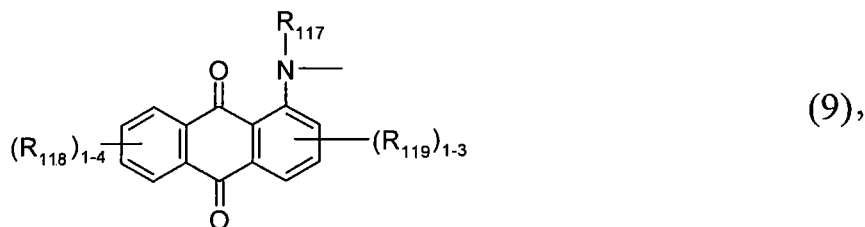
其中 B^1 和 B^2 如以上式(2)中所定义。优选 B^1 是苯基或萘基，尤其是苯基。

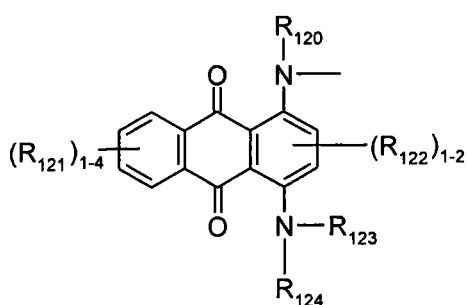
优选的三芳基甲烷染料的基团 D 是式(8)的那些：



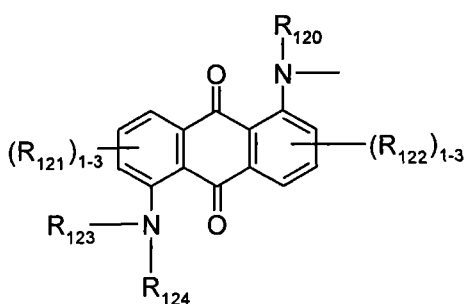
其中 B^4 、 B^5 和 B^6 各自独立地为苯基、萘基或杂环基团。关于 B^4 、 B^5 和 B^6 ，其定义和优选项适用以上式(2)中对 B^1 和 B^2 的定义和优选项。优选地， B^4 、 B^5 和 B^6 是相应的苯基。高度优选的是，所述式(8)的三芳基甲烷染料含有至少一个式 $-\text{N}(\text{R}_{114})\text{R}_{115}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{114})(\text{R}_{115})\text{R}_{116}$ 的基团，尤其是至少三个基团式 $-\text{N}(\text{R}_{114})\text{R}_{115}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{114})(\text{R}_{115})\text{R}_{116}$ 的基团，其中 R_{114} 、 R_{115} 和 R_{116} 如以上式(2)中所定义。

优选的蒽醌染料的基团 D 如下：





(10a), 或



(10b),

其中

R_{117} 、 R_{120} 和 R_{123} 是氢；或未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基，

R_{118} 、 R_{119} 、 R_{121} 和 R_{122} 是氢；未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基；

C_2 - C_4 烷酰基氨基；卤素；羧基；磺酸酯基；脲基；氨甲酰基；氰基；硝基；羟基或式- $N(R_{114})R_{115}$ 、- $N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 或- OR_{114} 的基团，其中 R_{114} 、 R_{115} 和 R_{116} 如上所定义；和

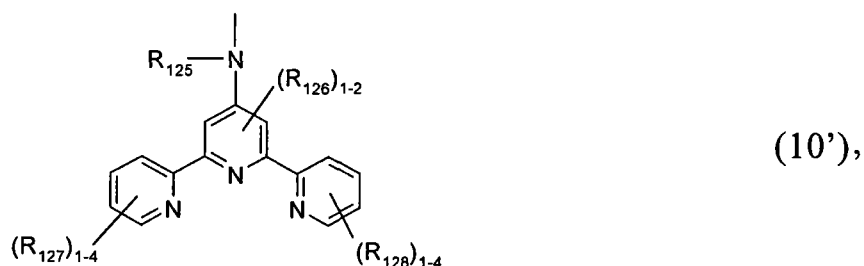
R_{124} 是氢；未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基；或未取代的或取代的苯基。

以上式(9)、(10a)和(10b)中所述的苯基基团可为未取代的或被例如如下基团取代： C_1 - C_8 烷基； C_1 - C_8 羟基烷基； C_1 - C_8 烷氧基； C_1 - C_8 羟基烷氧基；羟基；卤素；磺酸酯基；羧基；或式- $N(R_{114})R_{115}$ 、- $N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 或- OR_{114} 的基团，其中 R_{114} 、 R_{115} 和 R_{116} 如上所定义。

以上式(9)、(10a)和(10b)中所述的 C_1 - C_{12} 烷基可为未取代的或被例如如下基团取代： C_1 - C_8 烷氧基； C_1 - C_8 羟基烷氧基；苯基，所述苯基可为未取代的或如上所述被取代；羟基；卤素；或式- $N(R_{114})R_{115}$ 、- $N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 或- OR_{114} 的基团，其中 R_{114} 、 R_{115} 和 R_{116} 如上所定义。

优选的金属络合染料的基团 D 是包括三联吡啶配体(terpyridine ligand)的那些。优选的金属是铁，尤其是 Fe^{2+} 。

优选的三联吡啶配体是式(10')的那些，



其中

R_{125} 是氢或 C_1 - C_{12} 烷基;

R_{126} 、 R_{127} 和 R_{128} 各自独立地为氢; C_1 - C_{12} 烷基; C_1 - C_{12} 烷氧基; 羟基; 苯基, 所述苯基是未取代的或被 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、苯基或羟基取代; 胍基; 氨基; N-单- C_1 - C_4 烷基氨基或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基, 其为未取代的或烷基部分被羟基取代; 或者未取代的或 C_1 - C_8 烷基-取代的吡咯烷, 哌啶, 哌嗪, 吗啉或氮杂环庚烷基(azepane ring)。

R_{125} 优选是 C_1 - C_{12} 烷基, 更优选 C_1 - C_4 烷基。 R_{126} 、 R_{127} 和 R_{128} 优选为氢。

根据本发明的另一实施方式, 所述官能化粒子除了包括与其表面上的氧原子共价键合的式(1)基团之外, 还可包括式(11)基团,



其中

R_{12} 和 R_{13} 具有以上式(1)中 R_1 和 R_2 的意义,

R_{11} 是 C_1 - C_{25} 烷基或 C_2 - C_{24} 烯基, 所述 C_1 - C_{25} 烷基或 C_2 - C_{24} 烯基各自是未取代的或被氨基、巯基、苯基或羟基取代, 以及是未被隔断的或被-O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R_{14})-CO-、-CO-N(R_{14})-或亚苯基所隔断; C_5 - C_{12} 环烷基; C_5 - C_{12} 环烯基; 或各自可经桥连部分连接的可聚合基团或聚合物, 和

R_{14} 是氢或未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基, 优选氢、 C_1 - C_{12} 烷基或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基, 更优选氢或 C_1 - C_4 烷基。

为了增加粒子和分散介质之间的相容性, 例如可将式(11)基团引入到粒子上。

至于 R_{12} 和 R_{13} , 其定义和优选项适用于本申请前面对 R_1 和 R_2 的定义和

优选项。

R_{14} 优选为氢或甲基，尤其是氢。

当 R_{11} 为 C_1 - C_{25} 烷基和 C_2 - C_{24} 烯基时，其定义和优选项适用前面对 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 所给出的定义和优选项。 R_{11} 的优选定义是 C_2 - C_{12} 烷基，尤其是 C_2 - C_8 烷基。

作为羟基取代的 C_1 - C_{25} 烷基， R_{11} 是支化的或未支化的基团，其优选含有 1~3 个，尤其是 1 或 2 个羟基，例如，羟基乙基、3-羟基丙基、2-羟基丙基、4-羟基丁基、3-羟基丁基、2-羟基丁基、5-羟基戊基、4-羟基戊基、3-羟基戊基、2-羟基戊基、6-羟基己基、5-羟基己基、4-羟基己基、3-羟基己基、2-羟基己基、7-羟基庚基、6-羟基庚基、5-羟基庚基、4-羟基庚基、3-羟基庚基、2-羟基庚基、8-羟基辛基、7-羟基辛基、6-羟基辛基、5-羟基辛基、4-羟基辛基、3-羟基辛基、2-羟基辛基、9-羟基壬基、10-羟基癸基、11-羟基十一烷基、12-羟基十二烷基、13-羟基十三烷基、14-羟基十四烷基、15-羟基十五烷基、16-羟基十六烷基、17-羟基十七烷基、18-羟基十八烷基、20-羟基二十烷基或 22-羟基二十二烷基。 R_{11} 的优选定义是羟基取代的 C_2 - C_{12} 烷基，尤其是羟基取代的 C_4 - C_8 烷基。

作为被 -O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 隔断的烷基， R_{11} 是对应的 C_2 - C_{25} 烷基基团，例如 CH_3 -O- CH_2CH_2 -， CH_3 -NH- CH_2CH_2 -， CH_3 -N(CH_3)- CH_2CH_2 -， CH_3 -S- CH_2CH_2 -， CH_3 -O- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -， CH_3 -O- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -， CH_3 -(O- CH_2CH_2 -)₂O- CH_2CH_2 -， CH_3 -(O- CH_2CH_2 -)₃O- CH_2CH_2 -， CH_3 -(O- CH_2CH_2 -)₄O- CH_2CH_2 -， CH_3 -(O- CH_2CH_2 -)₄O- CH_2CH_2 -O(CO)- CH_2CH_2 -， CH_3CH_2 -(O- CH_2CH_2 -)₄O- CH_2CH_2 -O(CO)- CH_2CH_2 - 或 CH_3 -(CH_2)₁₁-O(CO)- CH_2CH_2 -。

作为被羟基取代的并且被 -O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 隔断的烷基， R_{11} 是对应的 C_2 - C_{25} 烷基基团，例如 - CH_2 -CH(OH)- CH_2 -O- CH_3 、- CH_2 -CH(OH)- CH_2 -O- CH_2CH_3 、- CH_2 -CH(OH)- CH_2 -O-CH(CH_3)₂ 或 - CH_2CH_2 -CO-O- CH_2CH_2 -O-CO-(CH_2)₅-O-CO-(CH_2)₅-OH。

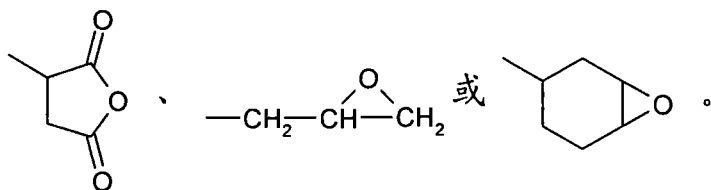
作为被氨基-、巯基-或羟基取代的并且被 -O-、-S-、-N(R_{14})-、-CO-、-O-CO- 或 -CO-O- 隔断的烷基， R_{11} 是相应的 C_2 - C_{25} 烷基基团，例如 HO- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -、 $H_2NCH_2CH_2$ -NH- CH_2CH_2 -、

HOCH₂CH₂-NH(CH₃)-CH₂CH₂-、HOCH₂CH₂-S-CH₂CH₂-、
H₂NCH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、HOCH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、
HSCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂-、
H₂NCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂-、
H₂NCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-、
HSCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-O(CO)-CH₂CH₂-或
HOCH₂CH₂CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-O(CO)-CH₂CH₂-。

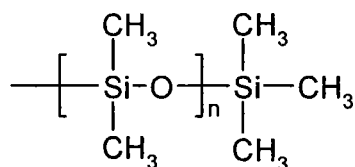
作为 C₅-C₁₂ 环烷基, R₁₁ 为例如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基或环十二烷基。优选环己基。

作为 C₅-C₁₂ 环烯基, R₁₁ 为例如环戊烯基, 环己烯基, 环庚烯基, 环辛烯基, 环壬烯基, 环癸烯基, 环十一碳烯基或环十二碳烯基。优选环己烯基。

作为可聚合的基团, R₁₁ 为例如 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\underset{\text{CH}_3}{\text{C=CH}_2}$ 、



作为聚合物, R₁₁ 是对例如以上所列的可聚合基团聚合而得到的聚合产物。此外, 对于作为聚合物的 R₁₁, 可考虑聚有机硅氧烷, 如聚二甲基硅氧烷。优选为下式的聚二甲基硅氧烷,



其中 n 是 1~100, 尤其是 10~80, 更优选为 40~70 的数。

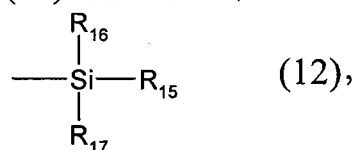
聚合物 R₁₁ 可经桥连基团连接。至于该桥连基团, 其定义和优选项适用以上对 B 的定义和优选项。

R₁₁ 优选为 C₁-C₂₅ 烷基, 所述 C₁-C₂₅ 烷基是未取代的或被羟基取代, 乙基是未被隔断的或被 -O-、-S-、-N(R₁₄)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₁₄)-CO-或 -CO-N(R₁₄)- 所隔断, 尤其是被 -N(R₁₄)-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₁₄)-CO-或 -CO-N(R₁₄)- 所隔断, 或者 R₁₁ 是聚乙二醇、聚丙二醇或聚丙烯酸酯基, 所述基团经由 C₁-C₂₅ 亚烷基连接, 而所述 C₁-C₂₅ 亚烷基又可经由选自 -O-、-S-、

-N(R₁₄)、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₁₄)-CO-或-CO-N(R₁₄)-(尤其是-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-)中的至少一个基团连接和/或可被选自-O-、-S-、-N(R₁₄)、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₁₄)-CO-或-CO-N(R₁₄)-(其是-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-)中的至少一个基团所隔断。

更优选地, R₁₁ 为 C₁-C₁₂ 烷基; 羟基取代的 C₁-C₁₂ 烷基; 被可聚合基团(如如上所述的可聚合基团)取代的 C₁-C₁₂ 烷基; 被-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-隔断并且任选地被羟基取代的 C₂-C₂₅ 烷基; 或聚乙二醇、聚丙二醇或聚丙烯酸酯基团, 所述基团经由 C₁-C₂₅ 亚烷基连接, 所述 C₁-C₂₅ 亚烷基又可经由选自-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-中的至少一个基团连接和/或被选自-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-中的至少一个基团所隔断。优选的是, 所述聚合物经由-O-CO-或-CO-O-与所述亚烷基连接。至于亚烷基, 所述亚烷基优选地与式(11)中所示的 Si 原子直接连接。此外, 所述亚烷基优选被-O-、-S-、-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-中的至少一个所隔断, 尤其是被-NH-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-中的至少一个所隔断, 更优选被-NH-、-O-CO-、-CO-O-、-NH-CO-或-CO-NH-中的至少一个所隔断。

根据本发明的另一实施方式, 官能化粒子除了包括与其表面上的氧原子共价键合的式(1)基团之外或者除了包括与其表面上的氧原子共价键合的式(1)和(11)的基团之外, 还可包括式(12)的基团



其中

R₁₆ 和 R₁₇ 具有式(1)中 R₁ 和 R₂ 的意义,

R₁₅ 是 C₁-C₂₅ 烷基或 C₂-C₂₄ 烯基, 所述 C₁-C₂₅ 烷基或 C₂-C₂₄ 烯基各自为未取代的或被氨基、巯基、苯基或羟基取代, 以及是未被隔断的或被-O-、-S-、-N(R₁₈)-、-N⁺(R₁₈)₂-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-、-N(R₁₈)-CO-、-CO-N(R₁₈)-或亚苯基所隔断; C₅-C₁₂ 环烷基; C₅-C₁₂ 环烯基; 或各自任选经桥连部分连接的可聚合基团或聚合物,

R₁₈ 是氢或未取代的或取代的 C₁-C₁₂ 烷基, 和

其中 R_{15} 或 R_{18} 还包括阳离子基团, 尤其是阳离子铵基, 如式 $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 的基团, 其中 R_{114} 、 R_{115} 和 R_{116} 如上所定义。

为了给粒子提供期望的电荷, 可将式(12)的基团引入到粒子中。在已存在提供电荷的基团如基团 D 的情况下, 可引入式(12)的基团, 以将电荷调节到理想的水平。

至于 R_{16} 和 R_{17} , 其定义和优选项适用本申请前面对 R_1 和 R_2 的定义和优选项。

作为烷基基团, R_{18} 可为被上述阳离子基团, 尤其是阳离子铵基, 如式 $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 的基团取代。优选地, R_{18} 是氢或 C_1 - C_{12} 烷基, 尤其是氢或 C_1 - C_4 烷基。高度优选地, R_{18} 是氢。

至于 R_{15} , 其定义和优选项适用本申请前面对 R_{11} 的定义和优选项。应该理解, R_{15} 可被前述式(12)中提及的阳离子基团取代。优选地, R_{15} 还包括阳离子铵基, 如式 $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 的基团。

本发明的官能化粒子优选为球形。

优选地, 粒子的平均粒度为 1~1000 nm, 尤其是 1~600 nm, 更优选为 1~400 nm。优选地, 平均粒度为 1~300 nm, 尤其是 1~200 nm。平均粒度为 1~100 nm 的粒子是重要。作为平均粒度的下限, 优选为 10 nm, 尤其是 20 nm。粒度例如可由电子显微镜测定。

本发明的粒子的有机含量为例如 5~90wt%, 尤其是 20~90wt%, 更优选为 40~90wt%, 基于粒子的总重量。

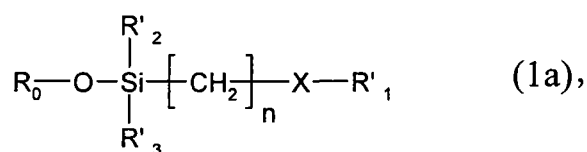
粒子通常是二氧化硅、氧化铝, 上述物质的非均相混合物或混合氧化物形式的氧化硅铝(silicon aluminum oxide)。根据本发明, 氧化硅铝粒子显示出硅含量可为 1~99 金属原子百分比。

优选地, 官能化粒子是二氧化硅(SiO_2)或氧化铝(Al_2O_3)粒子, 尤其是二氧化硅粒子。

未改性的粒子, 尤其是未改性的纳米粒子, 可以由粉末或分散体的形式购自不同的供应商, 例如 Degussa, Hanse Chemie, Nissan Chemicals, Clariant, H.C. Starck, Nanoproducts 或 Nyacol Nano Technologies。可商购的二氧化硅纳米粒子的实例是得自 Degussa 的 Aerosil[®]、得自 DuPont 的 Ludox[®]、得自 Nissan Chemical 的 Snowtex[®]、得自 Bayer 的 Levasil[®], 或得自 Fuji Silysia Chemical 的 Sylsilia[®]。可商购的 Al_2O_3 纳米粒子的实例是得自 Nyacol Nano

Technologies Inc.的 Nyacol®产品, 或得自 Sasol 的 Disperal®产品。技术人员知道不同的成熟工艺能够得到不同物理性质和不同组成的不同尺寸的粒子, 例如火焰-水解(flame-hydrolysis)(Aerosil-Process), 等离子体方法(plasma-process), 用于气相或固相反应的电弧法和热壁反应器法, 或用于基于溶液的反应的离子交换方法和析出法。可参考详细描述该方法的几篇参考文献, 例如 EP-A-1 236 765、US-B-5,851,507、US-B-6,719,821、US-A-2004-178530 或 US-B-2,244,325、WO-A-05/026068、EP-A-1 048 617。

在表面上具有至少一种式(1)基团的官能化粒子的制备优选通过使相应的粒子(如未官能化的二氧化硅或氧化铝粒子)与式(1a)的化合物反应而制备,



其中

X 是基团如氧、硫或 $\text{N-R}'_4$,

R_0 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基,

R'_1 是氢,

R'_2 和 R'_3 各自独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基、被氧或硫或 $\text{-N(R}_3\text{)-}$ 隔断的 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 烯基、苯基、 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基或 $\text{-OR}'_5$,

R'_4 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基或被氧或硫或 $\text{-N(R}_3\text{)-}$ 隔断的 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷基;

R'_5 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 和

n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12。

式(1a)的化合物与粒子的反应可由类似于已知的方法进行。反应可在例如有机介质, 优选水与有机介质的混合物中进行。可使用有机介质溶剂如醇, 尤其是甲醇或乙醇。优选在如 $20\sim 90^\circ\text{C}$, 尤其是 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度进行反应。至于式(1a)的化合物, 优选其中 R_0 、 R'_2 和 R'_3 的至少之一是甲氧基或乙氧基的那些式(1a)的化合物, 尤其是其中 R_0 、 R'_2 和 R'_3 是甲氧基或乙氧基的那些式(1a)的化合物。高度优选的是, R_0 、 R'_2 和 R'_3 是甲氧基。如果期望的话, 可将得到的产物再分散到合适的介质中, 如水、乙醇、甲苯或二甲苯(xylol)中。

在另一步骤中, 利用已知的方法例如酯化反应、酰胺化反应、迈克尔加

成或环氧化物的开环,可容易地对所述粒子与式(1a)的化合物的反应产物进行衍生,得到包括式(1)基团的粒子。

下面,概括地给出这些反应的实例:

a) 使用带有例如酯基、环氧基、羧基、羰基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、烷基卤化物、烷基硫酸酯基、酸酐基团、末端的双键-、氰基-和例如 α,β -不饱和羰基-基团的游离物(educt)能够容易地对显示活性连接基团例如-SH 或-NH₂ 的粒子进行表面改性。这些物质的化学性质和分子有机合成(如亲核取代、亲核加成、迈克尔加成、开环反应、自由基加成(radical addition)等)是已知的,并且能够容易地适合于固相有机化学。

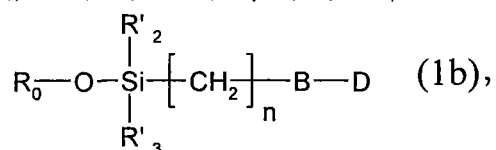
b) 在表面上显示出官能团例如酯基、环氧基、羧基、羰基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、烷基卤化物-、烷基硫酸酯基、酸酐基团、末端的双键-、氰基-和例如 α,β -不饱和羰基-基团的粒子可容易地使用上述 a 中所述的化学反应,进一步与带有-SH、-RNH (R = 有机基团)或-NH₂ 基团的游离物进行反应)。

c) 在游离物如染料中,可通过使用含氟染料作为起始化合物,通过类似于 WO-A-04/076564 (参见尤其是其第 5~8 页)中所述的方法来引入官能团。

d) 可通过使用丙烯酰氯在碱性条件下将显示出-OH、-RNH (R = 有机基团)或-NH₂ 基团的游离物活化,以产生游离物丙烯酸酯(酰化反应),它可容易地通过迈克尔加成与带有-SH 或-NH₂ 基团的粒子反应。生成 a)和 b)中所述的官能团的其它合成是已知的。

e) 可通过使用显示出 a)、b)或 d)中所提及的官能团和机理的反应性烷氧基硅烷将游离物官能化,然后可使用现有技术中的硅烷化反应将其接枝到粒子表面。

根据包括式(1)基团的官能化粒子的可供选择的制备方法,可使对应的未官能化粒子如可商购的二氧化硅或 Al₂O₃ 粒子与式(b)的化合物反应,

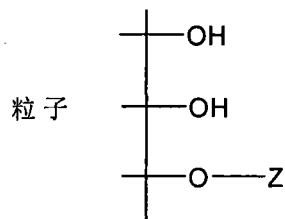


其中 R₀、R'₂ 和 R'₃ 如以上式(1a)中所定义, n、B 和 D 如以上式(1)中所定义。通过这种途径,可直接获得包括式(1)基团的粒子,而不需要进一步的衍生化。反应条件可选择为以上对未官能化粒子与式(1a)的化合物反应所给

出的反应条件。反应可例如类似于 WO-A-03/002652 中所述的制备方法进行。

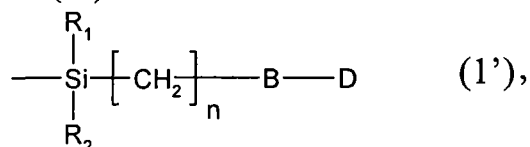
可通过类似于以上制备方法引入式(11)和(12)的基团。这些反应可与引入式(1)基团的反应同时进行，或者逐步进行。

至于以上所列的制备方法，应该注意，未官能化粒子(如二氧化硅或氧化铝粒子)在表面具有游离的羟基基团。对这些基团进行反应，得到本发明所使用的官能化粒子，本发明的官能化粒子也可由下式描述：



其中 Z 是式(1)基团，垂直线对应于粒子表面。此外，式(11)和/或(12)的基团可以以与以上对 Z 相同的方式与羟基连接。

本发明的另一目的是新的官能化粒子，其包括与其表面上的氧原子共价键合的式(1')基团



其中

所述粒子是基于 SiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物的，

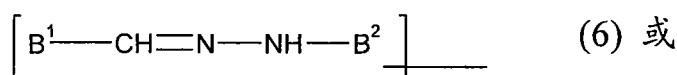
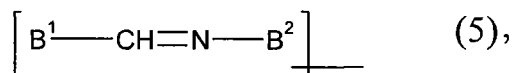
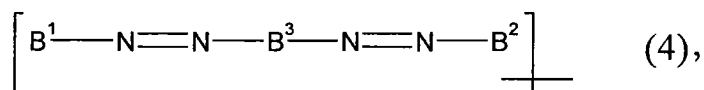
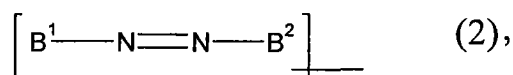
所述官能化粒子带有正电荷，

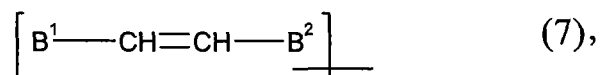
R_1 和 R_2 各自独立地为氢、粒子表面-O-，或取代基，

B 是直接键或桥连部分，

n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12，和

D 是式(2)、(4)、(5)、(6)或(7)的基团，

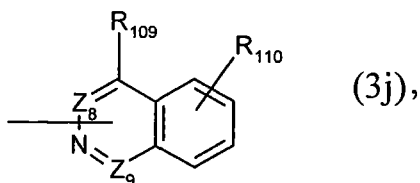
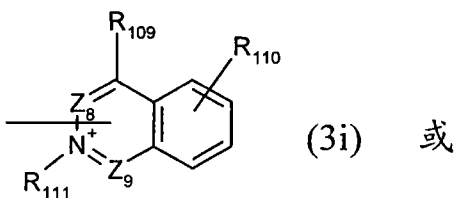
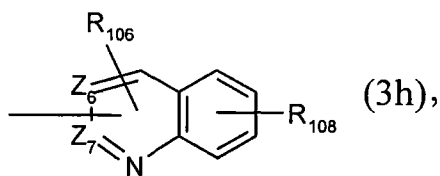
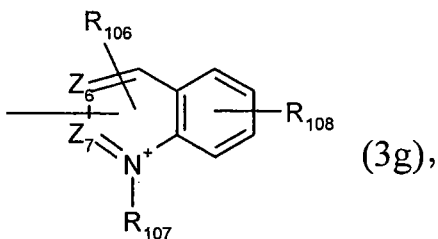
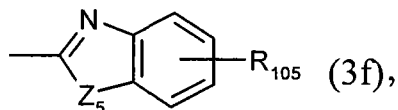
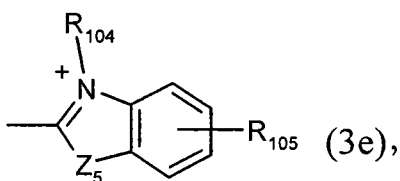
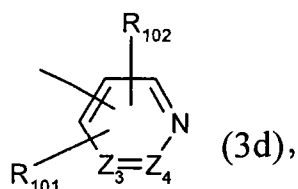
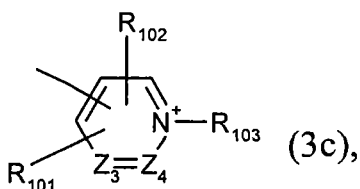
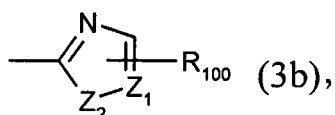
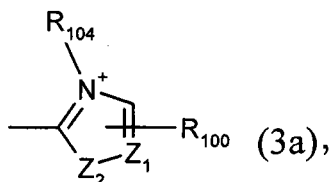




其中

B^3 是未取代的或取代的亚苯基或亚萘基, 和

B^1 和 B^2 各自独立地为任选取代的苯基、萘基或式(3a)、(3b)、(3c)、(3d)、(3e)、(3f)、(3g)、(3h)、(3i)或(3j)的杂环基团,



其中

Z_2 和 Z_5 是 -O-; -S-; 或基团 NR_{112} ,

Z_1 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 和 Z_9 各自独立地为N或基团 CR_{113} ;

R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{105} 、 R_{106} 、 R_{108} 、 R_{109} 、 R_{110} 和 R_{113} 各自独立地为氢; 卤素; 羟基; 未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 未取代的或取代的苯基; 氰基; C_2 - C_4 烷酰基氨基; 氨甲酰基; 脲基; 磺酰氨基; C_1 - C_{12} 烷基硫基; 或式 $-N(R_{114})R_{115}$ 、 $-N(R_{114})(R_{115})R_{116}$ 或 $-OR_{114}$ 的基团;

R_{103} 、 R_{104} 、 R_{107} 、 R_{111} 和 R_{112} 各自独立地为氢; 未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 或未取代的或取代的苯基; 和

R_{114} 、 R_{115} 和 R_{116} 各自独立地为氢; 未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 或未取代的或取代的三嗪基或苯基。

至于包括共价键合的式(1')基团的新官能化粒子, 其定义和优选项适用以上所给的定义和优选项。优选的是, 在对D而定义的每个基团中, 基团 B^1 和 B^2 中的至少一个是选自式(3a)~(3j)的杂环基团。此外, 优选的是, 基团 B^1 和 B^2 的另一个是未取代的或取代的苯基。

本发明的官能化粒子适合对含角蛋白的纤维, 优选人类毛发进行染色。所获得的染色以其色度和其良好的牢固性(例如耐洗涤、耐光、耐香波洗和耐摩擦)为特征。本发明的官能化粒子的稳定性, 尤其储藏稳定性是优良的。

通常, 可将合成的毛发染色剂分成三组:

- 暂时性染色剂
- 半长效染色剂, 和
- 长效染色剂(permanent dyeing agent)。

所述染料可与其它染料结合, 以增加其色调多样性。

因此, 可将本发明的官能化粒子与以下物质结合: 相同或其它类型的染料, 尤其是直接染料、氧化染料; 偶合剂化合物以及重氮化化合物, 或封端的重氮化化合物的染料前体组合; 和/或阳离子活性染料。

直接染料是天然的或可通过合成来制备。它们通常是不带电荷的, 阳离子或阴离子染料, 例如酸性染料。

本发明的官能化粒子可与不同于本发明的官能化粒子的至少一种单一直接染料结合使用。

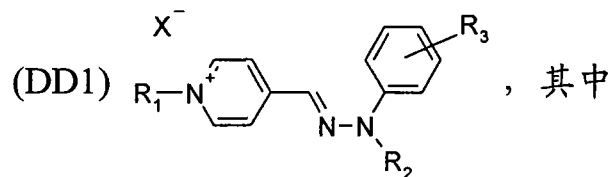
直接染料不需要加入任何氧化剂来使它们的染色效果呈现。因此, 染色效果没有用长效染色组合物获得的效果持久。因此直接染料优选用于半长效毛发染料。

直接染料的实例描述于 Ch. Culnan, H. Maibach 编著的“Dermatology”, Verlag Marcel Dekker Inc, New York, Basle, 1986 年, 第 7 卷, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 7 章第 248-250 页, 和在“Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe”, 1996, The European Commission 出版, 可以以磁盘形式从 Bundesverband der deutschen Industrie-und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim 得到。

用于与至少一种本发明的官能化粒子组合尤其是用于半长效染色 (semi-permanent dyeing) 的更优选直接染料有 2-氨基-3-硝基苯酚、2-氨基-4-羟乙基氨基-苯甲醚硫酸盐、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、2-氯-5-硝基-N-羟基亚乙基-对苯二胺、2-羟乙基-苦氨酸、2,6-二氨基-3-((吡啶-3-基)-偶氮基)吡啶、2-硝基 5-甘油基-甲基苯胺、3-甲氨基-4-硝基-苯氧乙醇、4-氨基-2-硝基二亚苯基胺-2'-羧酸(4-Amino-2-nitrodiphenyleneamine-2'-carboxylic acid)、6-硝基-1,2,3,4,-四氢喹啉、4-N-乙基-1,4-双(2'-羟乙基氨基)-2-硝基苯盐酸盐、1-甲基-3-硝基-4-(2'-羟乙基)-氨基苯、3-硝基-对-羟乙基-氨基苯酚、4-氨基-3-硝基苯酚、4-羟基丙氨基-3-硝基苯酚、羟基蒽基氨基丙基甲基吗啉代甲基硫酸盐(Hydroxyanthrylaminopropylmethyl morpholino methosulfate)、4-硝基苯基-氨基乙基脲、6-硝基-对甲苯胺、酸性蓝 62、酸性蓝 9、酸性红 35、酸性红 87(曙红)、酸性紫 43、酸性黄 1、碱性蓝 3、碱性蓝 6、碱性蓝 7、碱性蓝 9、碱性蓝 12、碱性蓝 26、碱性蓝 99、碱性棕 16、碱性棕 17、碱性红 2、碱性红 22、碱性红 76、碱性紫 14、碱性黄 57、碱性黄 9、分散蓝 3、分散橙 3、分散红 17、分散紫 1、分散紫 4、分散黑 9、坚牢绿 FCF、HC 蓝 2、HC 蓝 7、HC 蓝 8、HC 蓝 12、HC 橙 1、HC 橙 2、HC 红 1、HC 红 10-11、HC 红 13、HC 红 16、HC 红 3、HC 红 BN、HC 红 7、HC 紫 1、HC 紫 2、HC 黄 2、HC 黄 5、HC 黄 5、HC 黄 6、HC 黄 7、HC 黄 9、HC 黄 12、HC 红 8、羟乙基-2-硝基-对甲苯胺、N,N-双-(2-羟乙基)-2-硝基-对苯二胺、HC 紫 BS、苦氨酸、溶剂绿(Solvent Green)7。

此外, 可将本发明的官能化粒子与至少一种阳离子偶氮染料, 例如 GB-A-2 319 776 中披露的化合物以及 DE-A-299 12 327 中所述的噁嗪染料, 以及它们与其中所提及的其它直接染料的混合物结合, 甚至更优选与阳离子染料如碱性黄 87、碱性橙 31 或碱性红 51 结合, 或与 WO 01/66646 中, 尤其是实施例 4 中所述的阳离子染料结合, 或与 WO 02/31056 中, 尤其是实施

例6(式106的化合物)中所述的阳离子染料结合;或与EP-A-714,954中所述的式(3)的阳离子染料结合,或与式(DD1)的黄色阳离子染料结合,



R_1 和 R_2 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基;或未取代的或取代的苄基;

R_3 是氢; C_1 - C_8 烷基; C_1 - C_8 烷氧基; 氰基; 或卤素; 优选氢; 和

X^- 是阴离子;

优选式(DD1)化合物, 其中

R_1 是甲基; R_2 为苄基; R_3 是氢; 和 X^- 是阴离子; 或其中

R_1 是苄基; R_2 是苄基; R_3 是氢; 和 X^- 是阴离子; 或其中

R_1 是苄基; R_2 是甲基; R_3 是氢; 和 X^- 是阴离子。

此外, 阳离子硝基苯胺和蒽醌染料可用于与本发明的官能化粒子结合, 例如以下专利说明书中所述的染料: US-5 298 029, 尤其是第2栏第33行至第5栏第38行; US-5 360 930, 尤其是第2栏第38行至第5栏第49行; US-5 169 403, 尤其是第2栏第30行至第5栏第38行; US-5 256 823, 尤其是第4栏第23行至第5栏第15行; US-5 135 543, 尤其是第4栏第24行至第5栏第16行; EP-A-818 193, 尤其是第2页第40行至第3页第26行; US-5 486 629, 尤其是第2栏第34行至第5栏第29行; 和 EP-A-758 547, 尤其是第7页第48行至第8页第19行。

也可将本发明的官能化粒子与酸性染料, 例如国际名称(Color Index)或商品名已知的那些染料结合。

美国专利 6,248,314 中描述了可用于与本发明的官能化粒子结合的优选酸性染料。它们包括 Red Color No. 120、Yellow Color No. 4、Yellow Color No. 5、Red Color No. 201、Red Color No. 227、Orange Color No. 205、Brown Color No. 201、Red Color No. 502、Red Color No. 503、Red Color No. 504、Red Color No. 506、Orange Color No. 402、Yellow Color No. 402、Yellow Color No. 406、Yellow Color No. 407、Red Color No. 213、Red Color No. 214、Red Color No. 3、Red Color No. 104、Red Color No. 105(1)、Red Color No. 106、Green Color No. 2、Green Color No. 3、Orange Color No. 207、Yellow Color No. 202(1)、Yellow Color No. 202(2)、Blue Color No. 202、Blue Color No. 203、Blue Color

No. 205、Blue Color No. 2、Yellow Color No. 203、Blue Color No. 201、Green Color No. 201、Blue Color NO. 1、Red Color No. 230(1)、Red Color No. 231、Red Color No. 232、Green Color No. 204、Green Color No. 205、Red Color No. 401、Yellow Color No. 403(1)、Green Color No. 401、Green Color No. 402、Black Color No. 401 和 Purple Color No. 401，尤其是 Black Color No. 401、Purple Color 401、Orange Color No. 205。

这些酸性染料可以以单一组分或其任何组合的方式使用。

包括酸性染料的毛发染色组合物是已知的。例如，它们描述于 Ch. Culnan, H. Maibach 编著的“Dermatology”, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, 第 7 卷, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 7 章, 第 248-250 页，尤其是在第 253 和 254 页。

包括酸性染料的毛发染色组合物的 pH 为 2-6，优选为 2-5，更优选为 2.5-4.0。

也可容易地将本发明的官能化粒子与酸性染料和/或助剂结合使用，例如：

- 酸性染料和碳酸亚烃酯，如美国专利 6,248,314 中，尤其是实施例 1 和 2 中所述；
- 酸性毛发染色组合物，其包括各种类型的有机溶剂，代表性的有苧醇，因为作为渗透剂对毛发具有良好的渗透性，如日本专利申请公开 210023/1986 和 101841/1995 中所述；
- 具有水溶性聚合物等的酸性毛发染料组合物，其用于防止毛发染色组合物垂落，例如如日本专利申请公开 87450/1998、255540/1997 和 245348/1996 中所述；
- 具有芳族醇、碳酸低级亚烃酯等的水溶性聚合物的酸性毛发染料组合物，如日本专利申请公开 53970/1998 和日本专利发明 23911/1973 中所述。

本发明的官能化粒子也可与不带电荷的染料结合，所述不带电荷的染料例如选自硝基苯胺、硝基苯二胺、硝基氨基苯酚、蒽醌、靛酚、吩嗪、吩噻嗪、双吡唑啉酮、双吡唑氮杂衍生物(bispyrazol aza derivative)和次甲基染料。

此外，本发明的官能化粒子也可与氧化染料体系结合使用。

最初状态并不是染料而是染料前体的氧化染料根据它们的化学性质分

成显色剂和偶合剂化合物。

合适的氧化染料例如在以下文献中有描述:

- DE 19 959 479, 尤其是第 2 栏第 6 行至第 3 栏第 11 行;
- Ch. Culnan, H. Maibach 编著的 "Dermatology", Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, 第 7 卷, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 8 章, 第 264-267 页(氧化染料)。

优选的显色剂化合物例如是芳族伯胺(primary aromatic amines), 其在对位或邻位上被以下基团取代: 取代的或未取代的羟基-或氨基; 或二氨基吡啶衍生物; 杂环胺; 4-氨基吡啶衍生物; 2,4,5,6-四氨基嘧啶衍生物; 或不饱和醛, 如 DE 19 717 224 中, 尤其是第 2 页第 50 行至第 66 行和第 3 页第 8 行至第 12 行中所述; 或阳离子显色剂化合物, 如 WO 00/43367 中, 尤其是第 2 页第 27 行至第 8 页第 24 行, 尤其是第 9 页第 22 行至第 11 页第 6 行所述。

此外, 可使用生理相容的酸加成盐形式(例如盐酸盐或硫酸盐)的显色剂化合物。具有芳族 OH 基团的显色剂化合物也是合适的, 它们的合适形式是与碱一起形成的盐的形式, 例如碱金属酚盐。

优选的显色剂化合物披露于 DE 19959479 第 2 页第 8-29 行中。

更优选的显色剂化合物是对苯二胺、对甲苯二胺(p-toluyldiamine)、对-氨基苯酚、间-氨基苯酚、邻-氨基苯酚、N,N-双-(2-羟基乙基)-对苯二胺硫酸盐、2-氨基-4-羟基乙基氨基苯甲醚硫酸盐、羟基乙基-3,4-亚甲基二氧苯胺、1-(2'-羟基乙基)-2,5-二氨基苯、2,6-二甲氧基-3,5-二氨基-吡啶、羟基丙基-双-(N-羟基乙基-对苯二胺)盐酸盐、羟基乙基-对苯二胺硫酸盐、4-氨基-3-甲基苯酚、4-甲基氨基苯酚硫酸盐、2-氨基甲基-4-氨基苯酚、4,5-二氨基-1-(2-羟基乙基)-1H-吡啶、4-氨基-间甲酚、6-氨基-间甲酚、5-氨基-6-氯-甲酚、2,4,5,6-四氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶或 4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶硫酸盐。

优选的偶合剂化合物是间苯二胺衍生物; 萘酚、间苯二酚和间苯二酚衍生物; 吡啶啉酮和间氨基苯酚衍生物; 最优选是 DE 19959479 中第 1 页第 33 行至第 3 页第 11 行中披露的偶合剂化合物。

本发明的官能化粒子也可与 DE 19 717 224(第 2 页第 50 至 66 行和第 3 页第 8 至 12 行中)中披露的可用作直接染料的不饱和醛一起使用, 或者与氧化染料前体一起使用。

还优选的是，与本发明的官能化粒子组合的氧化染料前体如下：

- 用于评价红色色调的显色剂/-偶合剂组合 2,4,5,6-四氨基嘧啶和 2-甲基间苯二酚；
- 用于评价蓝色-紫色色调的对甲苯二胺和 4-氨基-2-羟基甲苯；
- 用于评价蓝色色调的对甲苯二胺和 2-氨基-4-羟基乙基氨基苯甲醚；
- 用于评价蓝色色调的对甲苯二胺和 2,4-二氨基-苯氧基乙炔醇 (2,4-diamino-phenoxyethynol)；
- 用于评价橙色色调的甲基-4-氨基苯酚和 4-氨基-2-羟基甲苯；
- 用于评价棕色-绿色色调的对甲苯二胺和间苯二酚；
- 用于评价蓝色-紫色色调的对甲苯二胺和 1-萘酚，或
- 用于评价棕色-金色色调的对甲苯二胺和 2-甲基间苯二酚。

此外，可将可自氧化的化合物与本发明的官能化粒子结合使用。

可自氧化的化合物是芳环上具有不止两个取代基的芳族化合物，其具有非常低的氧化还原电位，因此当暴露于空气时会被氧化。借助于这些化合物获得的染料是非常稳定的并且是耐香波洗涤的。

可自氧化的化合物例如苯、吲哚或二氢吲哚，尤其是 5,6-二羟基吲哚或 5,6-二羟基吲哚的衍生物，如 WO 99/20234 中，尤其是第 26 页第 10 行至第 28 页第 15 行中，或 WO 00/28957 的第 2 页的第三段所述。

优选的可自氧化的苯衍生物是 1,2,4-三羟基苯、1-甲基-2,4,5-三羟基苯、2,4-二氨基-6-甲基苯酚、2-氨基-4-甲基氨基苯酚、2,5-二氨基-4-甲基-苯酚、2,6-二氨基-4-二乙基氨基苯酚、2,6-二氨基-1,4-二羟基苯、以及这些化合物与酸获得的盐。

优选的可自氧化的吲哚衍生物是 5,6-二羟基吲哚、2-甲基-5,6-二羟基吲哚、3-甲基-5,6-二羟基吲哚、1-甲基-5,6-二羟基吲哚、2,3-二甲基-5,6-二羟基吲哚、5-甲氧基-6-羟基吲哚、5-乙酰氧基-6-羟基吲哚、5,6-二乙酰氧基吲哚、5,6-二羟基吲哚-2-碳酸的酸，以及这些化合物与酸获得的盐。

本发明的官能化粒子还可与天然存在的染料结合使用，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)、坎佩切木(campeche wood)、茜草根(madder root)、儿茶(catechu)、sedre 和紫草根(alkanet root)。这些染料例如

描述于 EP-A-404 868 中, 尤其是第 3 页第 55 行至第 4 页第 9 行中。

另外, 本发明的官能化粒子还可与封端的重氮化化合物结合使用。

合适的重氮化化合物例如 WO2004/019897(第 1 和 2 页)中的式(1)-(4)化合物以及同一参考文献第 3ff 页中披露的相应水溶性偶合成分(I)-(IV)。

与本发明的官能化粒子结合使用的其它优选染料或染料组合描述在:

(DC-01): WO 95/01772, 其中披露至少两种阳离子染料的混合物, 尤其第 2 页第 7 行至第 4 页第 1 行, 优选第 4 页 35 第行至第 8 页第 21 行; 制剂, 第 11 页, 最后一段-第 28 页第 19 行;

(DC-02): US6,843,256, 其中披露阳离子染料, 尤其是式(1)、(2)、(3)和(4)化合物(第 1 栏第 27 行至第 3 栏第 20 行), 并优选按实施例 1-4 中制备的化合物(第 10 栏第 42 行至第 13 栏第 37 行); 制剂, 第 13 栏第 38 行至第 15 栏第 8 行;

(DC-03): EP 970 685, 其中描述了直接染料, 尤其第 2 页第 44 行至第 9 页第 56 行中, 优选在第 9 页第 58 行至第 48 页第 12 行中; 含角蛋白的纤维的染色方法, 尤其是第 50 页第 15-43 行; 制剂, 第 50 页第 46 行至第 51 页第 40 行;

(DC-04): DE-A-19713698, 其中描述了直接染料, 尤其是第 2 页第 61 行至第 3 页第 43 行; 制剂, 第 5 页第 26-60 行;

(DC-05): US6,368,360, 其中披露直接染料(第 4 栏第 1 行至第 6 栏第 31 行)和氧化剂(第 6 栏第 37-39 行); 制剂, 第 7 栏第 47 行至第 9 栏第 4 行;

(DC-06): EP 1 166 752, 其中披露阳离子染料(第 3 页第 22 行至第 4 页第 15 行)和阴离子紫外线吸收剂(第 4 页第 27-30 行); 制剂, 第 7 页第 50 行至第 9 页第 56 行;

(DC-07): EP 998,908, 其中披露包括阳离子直接染料和吡唑并-[1,5-a]-嘧啶的氧化染料(第 2 页第 48 行至第 4 页第 1 行); 染色制剂, 第 47 页第 25 行至第 50 页第 29 行;

(DC-08): FR-2788432, 其中披露阳离子染料和 Arianors 的结合, 尤其第 53 页第 1 行至第 63 页第 23 行, 更尤其在第 51-52 页, 最尤其为碱性棕 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, 或 arianoren 和/或氧化染料

- 的结合, 尤其第 2 页第 16 行至第 3 页第 16 行; 染色制剂, 第 53 页第 1 行至第 63 页第 23 行;
- (DC-09): DE-A-19713698, 其中披露直接染料和包括氧化剂、氧化染料和直接染料的烫发定型剂(permanent-wave fixing)的结合, 尤其第 4 页第 65 行至第 5 页第 59 行;
- (DC-10): EP 850 638, 其中披露显色剂化合物和氧化剂, 尤其第 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; 染色制剂, 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; 优选第 30 页第 25 行至第 32 页第 30 行;
- (DC-11): US 6,190,421, 其中披露包含一种或多种氧化染料前体和任选一种或多种偶合剂的组分(A)、包含一种或多种直接染料(第 5 栏第 40 行至第 7 栏第 14 行)粉末形式的组分(B)(其任选地分散在有机粉状赋形剂和/或矿物粉状赋形剂中)和包含一种或多种氧化剂的组合物(C)的临时混合物(extemporaneous mixture), 制剂, 第 8 栏第 60 行至第 9 栏第 56 行;
- (DC-12): US 6,228,129, 其中披露一种即用型组合物, 包括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-电子氧化还原酶型的酶, 并存在至少一种所述酶的供体; 尤其是第 8 栏第 17 行至第 13 栏第 65 行; 第 2 栏第 16 行至第 25 栏第 55 行中的染色制剂; 第 26 栏第 13-24 行中描述了多隔室染色设备;
- (DC-13): WO 99/20235, 其中描述了至少一种阳离子染料和至少一种硝基苯染料与阳离子直接染料和硝基苯直接染料的组合物; 在第 2 页第 1 行至第 7 页第 9 行, 和第 39 页第 1 行至第 40 页第 11 行, 优选第 8 页第 12 行至第 25 页第 6 行, 第 26 页第 7 行至第 30 页第 15 行; 第 1 页第 25 行至第 8 页第 5 行; 第 30 页第 17 行至第 34 页第 25 行, 第 8 页第 12 行至第 25 页第 6 行, 第 35 页第 21-27 行, 尤其第 36 页第 1 行至第 37 页;
- (DC-14): WO 99/20234, 其中描述了包括至少一种阳离子直接染料和至少一种可自氧化染料尤其是苯、吲哚和吲哚衍生物的组合物, 优选在第 2 页第 19 行至第 26 页第 4 行的直接染料, 和尤其在第 26 页第 10 行至第 28 页第 15 行公开的可自氧化染料; 尤其在第 34 页第

5 行至第 35 页第 18 行的染色制剂;

(DC-15): EP 850 636, 其中披露一种氧化染色组合物, 包括至少一种直接染料和至少一种间氨基苯酚衍生物作为偶合剂组分和至少一种显色剂化合物和氧化剂, 尤其是第 5 页第 41 行至第 7 页第 52 行; 染色制剂, 第 19 页第 50 行至第 22 页第 12 行;

(DC-16): EP-A-850 637, 其中披露氧化染色组合物, 包括选自对苯二胺和双(苯基)亚烷基二胺以及它们的酸加成盐中的至少一种氧化显色碱(oxidation base), 选自间二苯酚类及其酸加成盐中的至少一种偶合剂, 至少一种阳离子直接染料, 和至少一种氧化剂, 尤其第 6 页第 50 行至第 8 页第 44 行; 染色制剂, 第 21 页第 30 行至第 22 页第 57 行;

(DC-17): WO 99/48856, 其中披露包括阳离子偶合剂的氧化染色组合物, 尤其第 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; 染色制剂, 第 36 页第 7 行至第 39 页第 24 行;

(DC-18): DE 197 172 24, 其中披露染色剂, 包括不饱和醛和偶合剂化合物和伯氨基化合物和仲氨基化合物、含氮杂环化合物、氨基酸、寡肽、芳族羟基化合物和/或至少一种 CH-活性化合物, 第 3 页第 42 行至第 5 页第 25 行; 染色制剂, 第 8 页第 25 行至第 9 页第 61 行。

在以上参考文献(DC-01 至 DC-18)中披露的染料组合物中, 可将本发明的官能化粒子加至该染料组合或染料制剂中, 或者可被至少一种本发明的官能化粒子代替。

本发明也涉及用于对含角蛋白的纤维, 最优选人类毛发进行染色的制剂, 其包括至少一种本发明的官能化粒子。

可将本发明的官能化粒子以制剂总重量的 0.001-5wt%(下文中仅用"%"表示), 尤其是 0.005-4wt%, 更加尤其是 0.2-3 wt%的量加到制剂中。

可将制剂以不同的技术形式施用于含角蛋白的纤维, 优选人类毛发上。制剂的技术形式例如有溶液, 尤其是增稠的水溶液或含醇的水溶液、霜膏(cream)、泡沫、香波、粉末、凝胶或乳液(emulsion)。

通常, 将染色组合物以 50 至 100 g 的量施用于含角蛋白的纤维。

优选的制剂形式是即用型组合物(ready-to-use composition)或多隔室染

色设备或‘试剂盒(kit)’，或任何具有隔室的多隔室包装系统(packaging systems)，例如如 US 6,190,421，第 2 栏第 16 至 31 行中所述。

即用型染色组合物的 pH 值通常为 2 至 11，优选为 5 至 10。

优选在染色过程即将开始之前用不含氧化剂的组合物制备对还原不稳定的染色组合物。

本发明的一种优选实施方式涉及染色制剂，其中本发明的官能化粒子是粉末形式。

如 DE 197 13 698，第 2 页第 26 至 54 行，和第 3 页第 51 行至第 4 页第 25 行，和第 4 页第 41 行至第 5 页第 59 行中所述，如果存在稳定性和/或溶解性问题，则优选使用粉末制剂。

合适的化妆用毛发护理制剂是毛发处理制品，如香波和调理剂形式的毛发洗涤制剂；护发制品，如预处理制品或免洗产品(leave-on product)例如喷雾剂、霜膏、凝胶、洗剂、摩丝(mousses)和油、生发油(hair tonics)、造型霜膏(styling cream)、造型凝胶(styling gels)、润发脂(pomade)、发用漂洗剂、处理包、深入型头发处理剂；头发结构化制剂，如用于烫发(热烫、温烫、冷烫)的烫发制剂、直发剂、液体头发定型制剂、头发泡沫、头发喷雾剂；漂发剂，如过氧化氢溶液、光亮洗发剂、漂白霜膏、漂白粉末、漂白糊剂或油；暂时、半长效或长效染发剂，包含自氧化染料、或天然头发着色剂如指甲花染料或甘菊的制剂。

对于人类毛发应用，通常可将本发明的染色组合物加至含水化妆品载体中。合适的含水化妆品载体包括例如 W/O、O/W、O/W/O、W/O/W 或 PIT 乳液和各种微乳液、霜膏、喷雾剂、乳液、凝胶、粉末以及含表面活性剂的发泡溶液，例如香波或其它制剂，它们适用于含角蛋白的纤维。Research Disclosure 42448(1999 年 8 月)中详细描述了这类应用形式。如果需要，还可以将染色组合物加至无水载体中，如例如在 US-3369970 中所述，尤其是第 1 栏第 70 行至第 3 栏第 55 行。本发明的染色组合物还很好地适合于 DE-A-3829870 中描述的使用染色梳或染色刷的染色方法。

在本发明的染色组合物中存在常用量的含水载体成分；例如，以全部染色组合物重量计，在染色组合物中可存在浓度为 0.5-30wt%的乳化剂和浓度为 0.1-25wt%的增稠剂。

用于染发组合物的其它载体例如描述于 Ch. Culnan, H. Maibach 编著的

“Dermatology”, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, 第7卷, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第7章, 第248-250页, 尤其第243页第1行至第244页第12行。

香波具有例如以下组成:

0.01 至 5wt%本发明的官能化粒子;

8wt%月桂基聚乙二醇(5)柠檬酸磺基琥珀酸二钠(disodium PEG-5 laurylcitrate Sulfosuccinate)、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠(Sodium Laureth Sulfate);

20wt% 椰油基两性乙酸钠(sodium cocoamphoacetate);

0.5wt%甲氧基 PEG(7)/PPG(3)氨基丙基二甲聚硅氧烷;

0.3wt%羟丙基瓜尔羟丙基三甲基氯化铵(hydroxypropyl guar hydroxypropyltrimonium chloride);

2.5wt% PEG-200 氯化甘油醚棕榈酸酯; PEG-7 甘油醚椰油酸酯;

0.5wt%二硬脂酸聚乙二醇(150)酯(PEG-150 distearate);

2.2wt%柠檬酸;

香料、防腐剂; 和

余量的水。

可将本发明的官能化粒子以液体至糊状制品(含水或不含水)的形式或干粉的形式储存。

当将本发明的官能化粒子和助剂以液体制品的形式储存在一起时, 该制品应该是基本上无水的, 以减少化合物的反应。

本发明的染色组合物可包括已知用于这种制品的任何活性成分、添加剂或助剂, 如表面活性剂、溶剂、碱、酸、香料、聚合物助剂、增稠剂和光稳定剂(light stabilizers)。

下述助剂优选地用于本发明的毛发染色组合物中:

- 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基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物以及聚硅氧烷;
- 阳离子聚合物, 例如季铵化的纤维素醚(quaternised cellulose ether)、含有季铵基团(quaternary group)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和丙烯酸的共聚物, 其可在名称 Merquat® 280 下商购获得以及其在头发染色中的应用描述于例如

DE-A-4421031, 尤其在 2 页 20-49 行, 或者 EP-A-953334;

- 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的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物、乙烯基吡咯烷酮/咪唑啉鎓甲基氯化物共聚物 (vinylpyrrolidone/imidazolium methochloride copolymer);
- 季铵化的聚乙烯醇;
- 两性离子聚合物和两性聚合物, 例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/甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯/甲基丙烯酸 2-羟丙酯共聚物;
- 阴离子聚合物, 例如聚丙烯酸、交联的聚丙烯酸、乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙烯酯共聚物、乙酸乙烯酯/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-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物(terpolymer);
- 增稠剂, 例如琼脂(agar)、瓜尔胶、藻酸盐、黄原胶、阿拉伯树胶、刺梧桐树胶、槐豆粉、亚麻子树胶、葡聚糖(dextran)、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, 淀粉级分和衍生物例如直链淀粉、支链淀粉和糊精, 粘土例如斑脱土, 或者完全合成的水解胶体例如聚乙烯醇;
- 结构剂, 例如葡萄糖和马来酸;
- 毛发调理化合物, 例如磷脂如大豆磷脂、卵磷脂和脑磷脂, 硅油以及调理化合物, 例如如描述于 DE-A-19729080, 尤其在第 2 页第 20-49 行、EP-A-834303, 尤其在第 2 页第 18 行-第 3 页第 2 行, 或者 EP-A-312343, 尤其在第 2 页第 59 行-第 3 页第 11 行中的那些;
- 蛋白水解物, 尤其是弹性蛋白、胶原、角蛋白、乳蛋白、大豆蛋白和小麦蛋白水解物、它们与脂肪酸的缩合产物以及季铵化的蛋白水解物;
- 芳香油、二甲基异山梨糖醇和环糊精;
- 增溶剂, 例如乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇;
- 去头皮屑的活性成分, 例如羟甲辛吡酮(piroctones)、环匹罗司乙醇胺(olamines)和硫氧吡啶锌(zinc Omadine),
- 调节 pH 值的物质;

- 泛醇、泛酸、尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐，植物提取物和维生素；
- 胆固醇；
- 光稳定剂和紫外线吸收剂，如下表所列：

表 1: 可在本发明的染色组合物中使用的紫外线吸收剂		
序号	化学名	CAS 号
1	(+/-)-1,7,7-三甲基-3-[(4-甲基苯基)亚甲基]二环[2.2.1]庚-2-酮	36861-47-9
2	1,7,7-三甲基-3-(苯基亚甲基)二环[2.2.1]庚-2-酮	15087-24-8
3	(2-羟基-4-甲氧基苯基)(4-甲基苯基)甲酮	1641-17-4
4	2,4-二羟基二苯甲酮	131-56-6
5	2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮	131-55-5
6	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	131-57-7
7	2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮	131-54-4
8	2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮	131-53-3
9	1-[4-(1,1-二甲基乙基)苯基]-3-(4-甲氧基苯基)丙-1,3-二酮	70356-09-1
10	3,3,5-三甲基环己基 2-羟基苯甲酸酯	118-56-9
11	对甲氧基肉桂酸异戊酯	71617-10-2
12	邻氨基苯甲酸薄荷酯	134-09-8
13	水杨酸薄荷酯	89-46-3
14	2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯	6197-30-4
15	4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-乙基己酯	21245-02-3
16	4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	5466-77-3
17	水杨酸 2-乙基己酯	118-60-5
18	4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三亚氨基)三-苯甲酸三(2-乙基己基)酯；2,4,6-三苯胺基-(对-2'-乙基己基-1'-氧羰基)-1,3,5-三嗪	88122-99-0
19	4-氨基-苯甲酸乙基酯与环氧乙烷的聚合物	113010-52-9
20	N-[[4-[(4,7,7-三甲基-3-氧代二环[2.2.1]庚-2-亚基)甲基]苯基]甲基]-2-丙烯酰胺(2-Propenamide)均聚物	147897-12-9
21	水杨酸三乙醇胺(Triethanolamine salicylate)	2174-16-5
22	2,2'-亚甲基-双-[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚]	103597-45-1
23	2,4-双{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-(1,3,5)-三嗪 (Tinosorb S)	187393-00-6
24	4,4'-[[6-[[[4-[(1,1-二甲基乙基)氨基]羰基]苯基]氨基]1,3,5-三嗪-2,4-二基]二亚氨基]双-苯甲酸双(2-乙基己基)酯	154702-15-5
25	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-[2-甲基-3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基]丙基]-苯酚	155633-54-8
26	二甲聚硅氧烷基二乙基亚苄基丙二酸酯	207574-74-1
27	2-[4-(二乙基氨基)-2-羟基苯甲酰基]-苯甲酸己基酯	302776-68-7
28	2,4,6-三(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪	7753-12-0
29	2,4,6-三[4-(2-乙基己基)氧基]苯基]-1,3,5-三嗪	208114-14-1
30	3-(1H-咪唑-4-基)-2-丙烯酸	104-98-3
31	2-羟基-苯甲酸[4-(1-甲基乙基)苯基]甲基酯	94134-93-7
32	1-(4-氨基苯甲酸酯)1,2,3-丙三醇	136-44-7
33	3,4-二甲氧基-a-氧代-苯乙酸	4732-70-1
34	2-氰基-3,3-二苯基-2-丙烯酸乙基酯	5232-99-5
35	蒽林酸(Anthralinic acid)对薄荷-3-基酯	134-09-8
36	N,N'-双[4-[5-(1,1-二甲基丙基)-2-苯并噁唑基]苯基]-N''-(2-乙基己基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺或 Uvasorb K2A	288254-16-0
37	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸	4065-45-6

表 1: 可在本发明的染色组合物中使用的紫外线吸收剂		
序号	化学名	CAS 号
38	α -(2-氧代苄烷-3-亚基)甲苯-4-磺酸及其盐	56039-58-8
39	N,N,N-三甲基-4-[(4,7,7-三甲基-3-氧代双环[2,2,1]庚-2-亚基)甲基]苯胺(正离子)甲基硫酸盐	52793-97-2
40	4-氨基苯甲酸	150-13-0
41	2-苯基-1H-苯并咪唑-5-磺酸	27503-81-7
42	3,3'-(1,4-亚苯基二亚甲基)双[7,7-二甲基-2-氧代-二环[2.2.1]庚烷-1-甲磺酸]	90457-82-2
43	2,2'-(1,4-亚苯基)双-1H-苯并咪唑-4,6-二磺酸二钠盐	180898-37-7
44	3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基-5-(1-甲基丙基)-苯磺酸单钠盐	92484-48-5
45	N-[3-[[4-(二甲基氨基)苯甲酰基]氨基]丙基]-N,N-二甲基-1-十二基铵与 4-甲基苯磺酸 (1:1) 的盐	156679-41-3
46	N,N,N-三甲基-3-[(1-氧代-3-苯基-2-丙烯基)氨基]-1-丙基铵氯化物	177190-98-6
47	2,2'-(1,4-亚苯基)双-1H-苯并咪唑-4,6-二磺酸	170864-82-1
48	3-[[3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基]氨基]-N,N-二乙基-N-甲基-1-丙基铵甲基硫酸盐(盐)	340964-15-0
49	2,2'-双(1,4-亚苯基)-1H-苯并咪唑-4,6-二磺酸单钠盐或苯基二苯并咪唑四磺酸二钠或 Neoheliopan AP	349580-12-7,

使用紫外线吸收剂能够有效地保护天然和染过色的毛发不受太阳的有害射线的影响, 并增加染过色的毛发的耐洗性。

此外, 可将以下的紫外线吸收剂或组合用于本发明的染色组合物中:

- 如 WO 01/36396, 尤其是第 1 页第 20 行至第 2 页第 24 行, 优选第 3 至 5 页和第 26 至 37 页所述的阳离子苯并三唑紫外线吸收剂;
- 如 WO 01/36396, 尤其是第 11 页第 14 行至第 18 页所述的阳离子苯并三唑紫外线吸收剂与抗氧化剂的组合;
- 如美国专利 5 922 310, 尤其是第 2 栏第 1 至 3 行所述的紫外线吸收剂与抗氧化剂的组合;
- 如美国专利 4 786 493, 尤其是第 1 栏第 42 行至第 2 栏第 7 行, 优选第 3 栏第 43 行至第 5 栏第 20 行所述的紫外线吸收剂与抗氧化剂的组合;
- 如美国专利 5 830 441, 尤其是第 4 栏第 53 至 56 行所述的紫外线吸收剂的组合;
- 如 WO 01/36396, 尤其是第 11 页第 9 至 13 行的紫外线吸收剂的组合; 或
- 如 WO 98/22447, 尤其是第 1 页第 23 行至第 2 页第 4 行, 优选第 2 页第 11 行至第 3 页第 15 行, 最优选第 6 至 7 页和第 12 至 16 页所述的三嗪衍生物。

合适的化妆品制剂常常可能含有 0.05 至 40wt%, 优选 0.1 至 20wt% 的

一种或多种紫外线吸收剂，基于组合物的总重量；

另外的成分可为：

- 稠度调节剂，例如糖酯、多元醇酯或多元醇烷基醚；
- 脂肪和蜡，例如鲸蜡、蜂蜡、褐煤蜡、石蜡、脂肪醇和脂肪酸酯；
- 脂肪醇酰胺；
- 分子量为 150-50000 的聚乙二醇和聚丙二醇，例如为描述于 EP-A-801942，尤其在 3 页 44-55 行中的那些；
- 络合剂，例如 EDTA、NTA 和膦酸；
- 溶胀和渗透物质，例如广泛地列举于，例如 EP-A-962219，尤其在 27 页 18-38 行中的多元醇和多元醇醚，例如为甘油、丙二醇、丙二醇单乙醚、丁二醇、苄醇、碳酸酯、碳酸氢酯、胍、脲以及伯磷酸酯、仲磷酸酯和叔磷酸酯、咪唑、丹宁(tannins)和吡咯；
- 遮光剂，例如胶乳；
- 珠光剂，例如乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯；
- 推进剂，例如丙烷-丁烷混合物、N₂O、二甲醚、CO₂ 和空气；
- 抗氧化剂，优选为 ip.com (IPCOM # 000033153D)中披露的酚类抗氧化剂和位阻硝酰基化合物；
- 含糖聚合物，如 EP-A-970 687 描述的含糖聚合物；
- 季铵盐，如在 WO 00/10517 描述的季铵盐；
- 抑菌剂(Bacteria inhibiting agents)，如对革兰氏阳性细菌具有特异性作用的防腐剂，如 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚、洗必太(1,6-二(4-氯苯基-二胍基)己烷)或 TCC(3,4,4'-三氯 N-碳酰苯胺)。大量的芳族化合物和醚油也具有抗微生物性能。典型实例是丁香油、薄荷油和百里香油中的活性成分丁子香酚、薄荷醇和百里酚。关注的天然除臭剂是存在于莱檬花油中的萜烯醇金合欢醇(3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇(3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol))。甘油单月桂酸酯也被证实为是一种抑菌剂。所存在的其他细菌抑制剂的用量通常基于所述制剂的固含量是 0.1-2 重量%；

本发明的染色组合物通常包括至少一种表面活性剂。

合适的表面活性剂是两性离子或两性表面活性剂，或更优选阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂和/或阳离子表面活性剂。

本发明的染色组合物中合适的阴离子表面活性剂包括适合用于人体的所有阴离子表面活性物质。这种物质的特征在于阴离子基团赋予水溶性，例如羧酸根、硫酸根、磺酸酯基或磷酸根离子和具有约 10 至 22 个碳原子的亲脂性烷基。此外，二醇或聚二醇醚基团、酯、醚和酰胺基团以及羟基也可存在于该分子中。以下是合适的阴离子表面活性剂的实例，其各自都是钠、钾或铵盐或烷醇基中具有 2 或 3 个碳原子的单-、二-或三-烷醇铵盐

(alkanolammonium salts):

- 具有 10 至 22 个碳原子的直链脂肪酸(肥皂),
- 式 $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ 的醚羧酸, 其中 R 是具有 10 至 22 个碳原子的直链烷基, $x=0$ 或 1 至 16,
- 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基肌氨酸盐,
- 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基牛磺酸盐,
- 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基羟乙磺酸盐(acyl isothionates),
- 烷基中具有 8 至 18 个碳原子的磺基琥珀酸单-和二-烷基酯, 和具有 1 至 6 个乙氧基和烷基上具有 8 至 18 个碳原子的磺基琥珀酸单烷基多乙氧基酯,
- 具有 12 至 18 个碳原子的直链烷基磺酸酯,
- 具有 12 至 18 个碳原子的直链 α -烯烴磺酸酯,
- 具有 12 至 18 个碳原子的脂肪酸的 α -磺基脂肪酸甲酯,
- 烷基硫酸盐和式 $R'-O(CH_2-CH_2-O)_{x'}-SO_3H$ 的烷基聚乙二醇醚硫酸盐, 其中 R' 优选为具有 10 至 18 个碳原子的直链烷基, $x'=0$ 或 1 至 12,
- 根据 DE-A-3 725 030 的表面活性的羟基磺酸盐的混合物;
- 根据 DE-A-3 723 354, 尤其是第 4 页第 42 至 62 行的硫酸化的羟基烷基聚乙烯和/或羟基亚烷基丙二醇醚;
- 根据 DE-A-3 926 344, 尤其是第 2 页第 36 至 54 行, 具有 12 至 24 个碳原子和 1 至 6 个双键的不饱和脂肪酸的磺酸盐;
- 酒石酸和柠檬酸与醇的酯, 其为约 2 至 15 分子的环氧乙烷和/或环氧丙烷与具有 8 至 22 个碳原子的脂肪醇的加成产物, 或者
- 阴离子表面活性剂, 如 WO 00/10518, 尤其是第 45 页第 11 行至第 48 页第 3 行所述。

优选的阴离子表面活性剂是分子中具有至多 12 个二醇醚基团(glycol

ether group)和烷基中具有 10 至 18 个碳原子的烷基硫酸酯、烷基聚二醇醚硫酸酯和醚羧酸, 并且尤其是饱和的和尤其是不饱和的 C_8 - C_{22} 羧酸例如油酸、硬脂酸、异硬脂酸和棕榈酸的盐。

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是端接的两性离子表面活性剂。优选为所谓的甜菜碱, 例如 N-烷基-N,N-二甲基铵甘氨酸盐, 例如椰油烷基二甲基铵甘氨酸盐; N-酰基氨基丙基-N,N-二甲基铵甘氨酸盐, 例如椰油酰基氨基丙基二甲基铵甘氨酸盐; 和烷基或酰基上具有 8 至 18 个碳原子的 2-烷基-3-羧基甲基-3-羟基乙基咪唑以及椰油酰基氨基乙基羟基乙基羧甲基甘氨酸盐。优选的两性离子表面活性剂是 CTFA 名称为椰油酰胺基丙基甜菜碱的脂肪酰胺衍生物。

两性表面活性剂是表面活性化合物, 其除了含有 C_8 - C_{18} -烷基或-酰基之外, 还在分子中含有至少一个游离的氨基和至少一个 $-COOH$ 或 $-SO_3H$ 基团, 并且能够形成内盐。合适的两性表面活性剂的实例包括 N-烷基甘氨酸、N-烷基丙酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基亚胺基二丙酸、N-羟基乙基-N-烷基酰胺基丙基甘氨酸、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, 其各自在烷基上具有约 8 至 18 碳原子。特别优选的两性表面活性剂是 N-椰油烷基氨基丙酸盐、椰油酰基氨基乙基氨基丙酸盐和 C_{12} - C_{18} 酰基肌氨酸。

合适的非离子表面活性剂在 WO 00/10519, 尤其是第 45 页第 11 行至第 50 页第 12 行有描述。非离子表面活性剂具有亲水基团例如多元醇基团、聚亚烷基二醇醚基团或多元醇和聚二醇醚基团的组合。这种化合物的实例是:

- 2 至 30 mol 环氧乙烷和/或 0 至 5 mol 环氧丙烷与具有 8 至 22 个碳原子的直链脂肪醇的加成产物, 2 至 30 mol 环氧乙烷和/或 0 至 5 mol 环氧丙烷与具有 12 至 22 个碳原子的脂肪酸的加成产物, 以及 2 至 30 mol 环氧乙烷和/或 0 至 5 mol 环氧丙烷与烷基中具有 8 至 15 个碳原子的烷基苯酚的加成产物,
- 1 至 30 mol 环氧乙烷与甘油的加成产物的 C_{12} - C_{22} 脂肪酸单酯和 C_{12} - C_{22} 脂肪酸二酯,
- C_8 - C_{22} 烷基-单糖苷和 C_8 - C_{22} 烷基-低聚-糖苷及其乙氧基化的类似物,
- 5 至 60 mol 环氧乙烷与蓖麻油和氢化蓖麻油的加成产物,
- 环氧乙烷与失水山梨糖醇脂肪酸酯的加成产物,

- 环氧乙烷与脂肪酸烷醇酰胺的加成产物。

作为环氧乙烷和/或环氧丙烷与脂肪醇的加成产物或者这些加成产物的衍生物的表面活性剂可以是具有“正态(normal)”同系物分布的产物或者具有受限的同系物分布的产物。“正态”同系物分布将被理解成是指在脂肪醇和环氧烷烃的反应中使用碱金属、碱金属氢氧化物或者碱金属醇化物作为催化剂而得到的同系物混合物。另一方面, 当将例如水滑石(hydrotalcites)、醚羧酸的碱金属盐、碱金属氧化物、氢氧化物或者醇化物用作催化剂时, 得到了受限的同系物分布。

可以优选使用具有受限的同系物分布的产物。

可用于本发明染色组合物中的阳离子表面活性剂的实例尤其是季铵化合物。优选卤化铵, 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, 如鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵(stearyltrimethylammonium chloride)、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。可根据本发明使用的其它阳离子表面活性剂是季铵化的蛋白水解物(quaternised protein hydrolysates)。

根据本发明同样合适的是阳离子硅油, 例如可商购获得的产品 Q2-7224(制造商: Dow Corning; 一种稳定的三甲基甲硅烷基氨基二甲基硅油)、Dow Corning 929 乳液(包括羟氨基改性的硅酮, 其也称作氨二甲基硅油)、SM-2059(制造商: General Electric)、SLM-55067(制造商: Wacker)以及 Abil®-Quat 3270 和 3272(制造商: Th.Goldschmidt; 二-四元聚二甲基硅氧烷(diquaternary polydimethylsiloxanes), 季铵-80)或 WO 00/12057, 尤其是第 45 页第 9 行至第 55 页第 2 行中描述的硅氧烷。

烷基酰氨基胺, 尤其是脂肪酸酰氨基胺例如以名称 Tego Amid® 18 获得的硬脂酰氨基丙基二甲胺也优选作为本发明染色组合物中的表面活性剂。它们的特征不仅在于良好的调理作用, 而且尤其在于它们优良的生物降解能力。

四元酯化合物-所谓的“季酯(esterquats)”, 例如以商品名 Stepantex®销售的甲基羟烷基二烷酰氧基烷基铵甲硫酸盐, 也是非常容易可生物降解的。

可用作阳离子表面活性剂的季铵糖衍生物(quaternary sugar derivative)的实例是根据 CTFA 命名为“月桂基甲基葡萄糖苷聚氧乙烯醚-10 羟丙基二甲基氯

化铵(lauryl methyl gluceth-10 hydroxypropyl dimonium chloride)的商业产品 Glucquat® 100。

用作表面活性剂的含有烷基的化合物可以是单一的物质,但在这些物质的制备中通常优选使用植物或动物源的天然原料,以及结果取决于所使用的特定起始原料,得到的材料混合物具有不同的烷基链长。

通常,将染色组合物以 50~100g 的量施用至含角蛋白的纤维。

本发明的官能化粒子适合于毛发的完全染色(all-over dyeing)(也就是说第一次染色毛发时的情况),也适合于随后的再染色,或染色毛发的几缕或一部分。

例如,可通过用手按摩、梳子、刷子或瓶子或结合有梳子或喷嘴的瓶子将本发明的官能化粒子施加至毛发上。

在本发明的染色方法中,是否要在另外的染料存在下进行染色将取决于要获得的色调。

另一优选的是对含角蛋白的纤维进行染色的方法,所述包括用至少一种本发明的官能化粒子、碱和氧化剂处理含角蛋白的纤维。

氧化染色方法通常包括使色彩变淡(lightening)的过程,即它包括在碱性 pH 下,将碱和过氧化氢的水溶液的混合物施加于含角蛋白的纤维,让所施加的混合物在毛发上停留,然后冲洗毛发。尤其在染色毛发的情况下,这使得黑色素变淡,并对头发染色。

使黑色素变淡具有以下优点:在白发的情况下形成均匀的染色,在天然着色的毛发的情况下,使所述色彩显现,也就是说使得染色更加明显。

通常,使含氧化剂的组合物在 15 至 45°C 在纤维上保持 0 至 15 分钟,尤其是 0 至 5 分钟,通常的用量为 30 至 200 g。

氧化剂为例如过硫酸盐或过氧化氢稀溶液、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,或如果使用基于半长效性的直接毛发染料的色调粉末,则碱金属溴酸盐固色剂(alkali metal bromat fixations)也是适用的。

还优选的氧化剂是

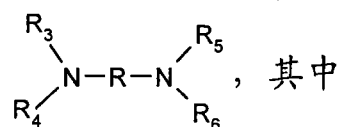
- 用来获得淡化颜色的氧化剂,如 WO 97/20545,尤其是第 9 页第 5 至 9 行所述,
- 烫发定型溶液形式的氧化剂,如 DE-A-19 713 698,尤其是第 4 页第

52至55行, 和第60和61行, 或EP-A-1062940, 尤其是第6页第41至47行(以及等同专利申请WO 99/40895)所述。

作为氧化剂, 最优选的是过氧化氢, 优选以相应组合物的约2至30wt%, 更优选约3至20wt%, 最优选6至12wt%的浓度使用。

本发明的染色组合物中, 氧化剂的存在量优选为0.01%至6%, 尤其是0.01%至1%, 基于总的染色组合物。

通常, 使用氧化剂的染色在碱存在下进行, 所述碱例如氨水、碱金属碳酸盐(碳酸钾或碳酸锂)、碱土金属碳酸盐、烷醇胺, 例如单-、二-或三乙醇胺、碱金属氢氧化物(氢氧化钠)、碱土金属氢氧化物或下式的化合物:



R是亚丙基残基, 其可取代有OH或C₁-C₄烷基,

R₃、R₄、R₅和R₆各自独立地或彼此依赖地为氢, C₁-C₄烷基或羟基-(C₁-C₄)烷基。

含氧化剂的组合物的pH值通常为约2至7, 尤其是约2至5。

将包括本发明的官能化粒子的制剂施加至含角蛋白的纤维(优选人类毛发)上的另一优选的方法是使用多隔室染色设备或“试剂盒(kit)”或任何其它的多隔室包装系统, 如WO 97/20545第4页第19行至第27行所述。

第一隔室含有例如至少一种本发明的官能化粒子和任选的其它直接染料和碱化剂, 第二隔室含有氧化剂; 或第一隔室含有至少一种本发明的官能化粒子和任选的其它直接染料, 第二隔室含有碱化剂, 以及第三隔室含有氧化剂。

通常在使用染色溶液和/或长效烫发溶液处理之后对毛发进行漂洗。

本发明另一优选的实施方式涉及用氧化性染料对毛发进行染色的方法, 所述包括

- (a) 混合至少一种本发明的官能化粒子、任选的至少一种偶合剂化合物和至少一种显色剂化合物, 以及任选地含有至少一种其它染料的氧化剂, 和
- (b) 使含角蛋白的纤维与步骤a)中制备的混合物接触。

不含氧化剂的组合物的pH值通常为3-11, 尤其是5-10, 最尤其是约9-10。

优选地, 根据第一优选的实施方式, 通过下述方法制备即用型组合物,

该方法包括：涉及储存的预备步骤(preliminary step)，一方面包括单独储存组分(A)，另一方面包括单独储存组分(B)，以及在即将将该混合物施用到含角蛋白的纤维之前，将(A)和(B)混合到一起，所述的组分(A)包括在适合于染色的介质中的至少一种显色剂化合物(其尤其是选自对苯二胺和双(苯基)亚烷基二胺，及其酸加成盐)、至少一种偶合剂(其尤其选自间苯二胺及其酸加成盐)和至少一种本发明的官能化粒子，所述的组分(B)包括在适合于染色的介质中的至少一种氧化剂。

根据制备即用型染料组合物的第二优选的实施方式，该方法包括：涉及储存的预备步骤，一方面包括单独储存组分(A)，另一方面包括单独储存组分(A')，以及最后包括单独储存组分(B)，以及在即将将该混合物施用至含角蛋白的纤维之前，将组分(A)、(A')和(B)混合到一起，所述组分(A)包括在适合于染色的介质中的至少一种显色剂化合物(其尤其是选自对苯二胺和双(苯基)亚烷基二胺，及其酸加成盐)、至少一种偶合剂化合物(其尤其选自间苯二胺及其酸加成盐)；所述组分(A')包括在适合于染色的介质中的至少一种本发明的官能化粒子；所述组分(B)包括在适合于染色的介质中的至少一种如上所定义的氧化剂。

根据该第二实施方式使用的组分(A')可任选地为粉末形式，在这种情况下，本发明的官能化粒子(本身)构成组分(A')的全部，或任选地被分散在有机和/或无机粉状赋形剂中。

当存在于组合物 A' 中时，有机赋形剂可为合成的或天然生成的，并且尤其是选自交联的和非交联的合成聚合物、多糖例如纤维素和变性淀粉或未变性淀粉，以及天然产物例如锯屑和植物胶(瓜尔胶、卡罗布胶、黄原胶，等)。

当存在于组分(A')中时，无机赋形剂可含有金属氧化物，例如氧化钛、氧化铝、高岭土、滑石、硅酸盐、云母和硅酸盐。

本发明染色组合物中非常合适的赋形剂是锯屑。

粉状的组分(A')也可含有粘合剂或涂层产物，其量相对于组分(A')的总重量优选不超过约 3wt%。这些粘合剂优选选自无机的、合成的、动物或植物来源的油和液态脂肪物质。

此外，本发明涉及用本发明的官能化粒子与可自氧化的化合物及任选的另外染料对含角蛋白纤维进行染色的方法。

此外，本发明涉及利用本发明的官能化粒子和封端的重氮化合物对含

角蛋白纤维进行染色的方法,所述包括,

(a).在碱性条件下,以及任选地在其它染料存在下,用至少一种封端的重氮化合物和偶合剂化合物,和任选的显色剂化合物和任选的氧化剂,和任选地用至少一种本发明的官能化粒子处理含角蛋白的纤维;和

(b).任选地在其它染料,和任选的至少一种本发明的官能化粒子存在下,通过用酸处理将 pH 调节为 6 至 2 的范围,

条件是至少在步骤(a)或(b)的至少一个步骤中存在至少一种本发明的官能化粒子。

可以以任何期望的顺序连续施用封端的重氮化合物和偶合剂化合物和任选的氧化剂和显色剂化合物,或者同时施用上述物质。

优选以单一组合物同时施用封端的重氮化合物和偶合剂化合物。

"碱性条件"是指 pH 为 8 至 10,优选为 9-10,尤其是 9.5-10,这通过添加碱例如碳酸钠、氨水或氢氧化钠来获得。

可将碱加至毛发上,加至染料前体中,封端的重氮化合物中和/或水溶性偶合组分中,或加至包括该染料前体的染色组合物中。

酸例如是酒石酸或柠檬酸、柠檬酸凝胶、任选地具有酸性染料合适缓冲溶液。

第一阶段中施加的碱性染色组分的量与第二阶段中施加的酸性染色组分的量之比优选为约 1:3 至 3:1,尤其是约 1:1。

以下实施例用于说明本发明,但本发明并不限于此。除非另外具体指出,份数和百分比是基于重量的。所指定的染料的量是相对于被着色的物质而言的。

实施例 A-制备方法

实施例 A1: 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子

将 510 g Ludox TMA (Helm AG, 34% 纳米二氧化硅(nanosilica)的水分散体)与 2490 g 乙醇(EtOH)混合。将 345 g 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷(Fluka purum)逐滴加至所得的均质混合物中。添加之后,将混合物加热至 50°C 并保持 18 小时。然后混合物的体积通过旋转蒸发仪蒸发出 EtOH/H₂O,从而减少至约 1 升。总共加入 4 升己烷,剧烈摇动混合物,并在分液漏斗中分离两相,除去未反应的氨基硅烷。将下层水/乙醇相在旋转蒸发仪中真空浓缩,形成湿

糊状物(wet paste), 然后将其再悬浮到 1 升乙醇中。一共得到 1199 g 溶液, 固含量为 27.3 wt.%。

分析:

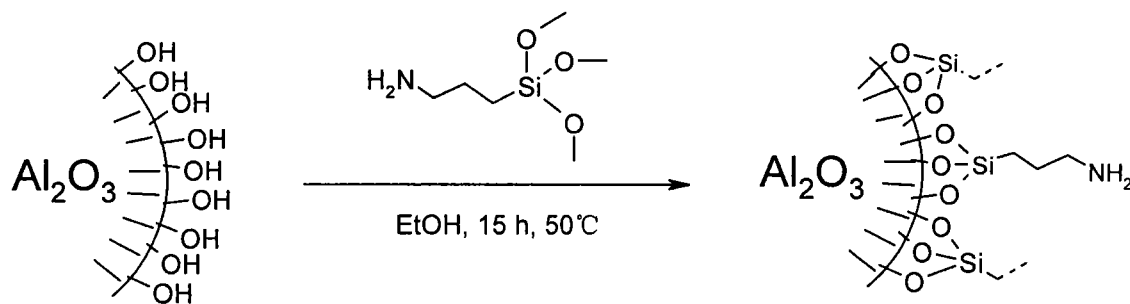
热重分析(TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 到 600°C): 失重: 相当于有机物质的 25.2%。

元素分析, 测量值: C: 17.68%, H: 4.65%, N: 6.73%: 相当于有机含量为 28.1%, 相对较好地与 TGA 值相符。

透射电子显微镜法(TEM): 测得单个纳米粒子的平均直径为 35-40 nm。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d = 90-110$ nm。

实施例 A2: 3-氨基丙基硅烷改性的氧化铝纳米粒子



将 150 g 氧化铝纳米粒子(Nyacol Corp., Nyacol Al20 DW, 22% 纳米氧化铝的水分散体)与 250 ml 乙醇(EtOH)混合。将 27 g 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Fluka purum)逐滴加至所得的均质混合物中。添加之后, 将混合物加热至 50°C 并保持 15 小时。然后混合物的体积通过旋转蒸发仪蒸发出 EtOH/ H_2O , 从而减少至约 1 升。将得到的固体再分散到 EtOH 中, 得到 11.4 wt.%的不透明分散体(opaque dispersion)。

分析:

热重分析 (TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 到 800°C): 失重: 相当于有机物质的 27.9 wt.%。

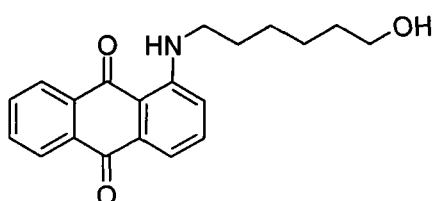
元素分析, 测量值: N: 4.16 wt.%: 相当于有机含量为 17.3 wt.%。无机基质中的水的损失和热处理过程中表面上的浓缩过程产生的水的损失使得 TGA 和 EA 结果不同。

透射电子显微镜法(TEM): 测得单个初级纳米粒子的平均直径为 50~60 nm。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d = 164\text{nm}$ 。

实施例 A3:

a) 式(101)的蒽醌染料[前体]的制备



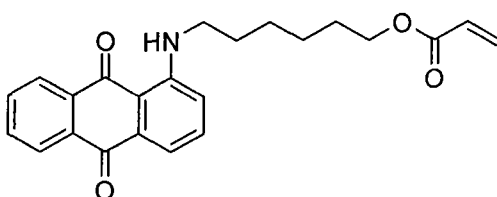
(101)

将 6.0 g 1-氟-蒽醌、3.4 g 己醇胺(FLUKA)和 4.0 g 碳酸钾的混合物在搅拌下加热至 95°C 并保持 25 小时,直到初始氟化物消耗完为止。然后对反应混合物进行过滤。将红色残余物吸收在乙酸乙酯中,并用 1 N 氯化氢(3 次)、饱和的氯化氢和氯化钠溶液和盐水连续萃取。蒸发溶剂,得到红色残余物,使该红色残余物经短硅胶柱(230-400 目, FLUKA)和洗脱液(己烷-乙酸乙酯 10:2 (v/v))纯化,得到 6.3 g 期望的式(101)的红色醇。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.40-1.81 (m, 8 H); 3.26 (ddd, 2 H); 3.66 (t, 2 H); 6.98 (dd, 1 H); 7.45 (ddd, 1 H); 7.50 (dd, 1 H); 7.62-7.73 (m, 2 H); 8.15-8.22 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 25.85; 27.29; 29.34; 32.79; 43.06; 62.70; 112.94; 115.76; 118.11; 126.78; 126.83; 133.05; 133.13; 134.13; 134.74; 135.18; 135.45; 151.78; 184.06; 184.99.

b) 式(102)的蒽醌染料的制备



(102)

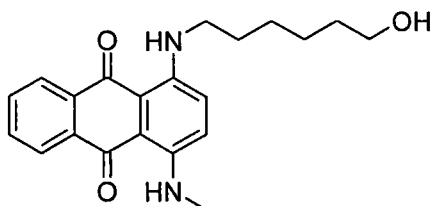
在生物催化剂 NOVO 435(Novozymes, Denmark)的存在下酯化式(101)的化合物。在 50°C 和约 450 mbar 的真空,使 10.0 g 式(101)的化合物、22.2 ml 丙烯酸甲酯和 5.0 g 生物催化剂在 75 ml 甲苯中反应 24 小时,直到消耗掉所有的起始式(101)的化合物。然后对混合物进行过滤,用二氯甲烷洗涤,并蒸发溶剂。真空干燥之后,得到 11.5 g 期望的式(102)的红色丙烯酸酯。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.35-1.77 (m, 8 H); 3.25 (dt, 2 H); 4.10 (t, 2 H); 5.73 (dd, 1 H); 6.04 (dd, 1 H); 6.28 (dd, 1 H); 6.96 (dd, 1 H); 7.44 (dd, 1 H); 7.50 (dd, 1 H); 7.60 dt, 1 H); 7.66 (dt, 1 H); 8.14 (m, 2 H); 9.64 (宽峰, t, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 26.15; 27.23; 28.93; 29.40; 43.19; 64.77; 113.11; 115.77; 117.98; 126.83; 126.88; 128.78; 130.67; 133.04; 133.22; 134.06; 134.87; 135.22; 135.43; 151.90; 166.40; 183.87; 185.04.

实施例 A4:

a) 式(103)的蒽醌染料[前体]的制备



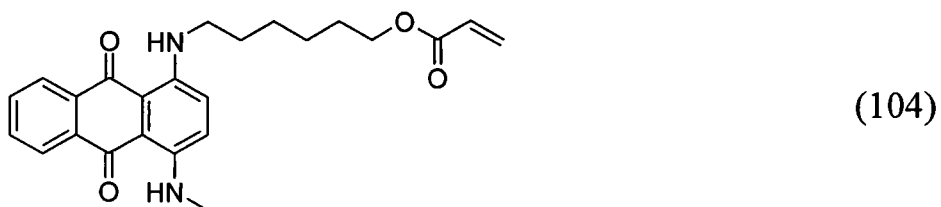
(103)

1.0 g 1-N-甲基氨基-4-溴蒽醌、1.0 g 6-氨基己醇(FLUKA)、0.6 g 碳酸钾和 0.2 g 铜粉末在 5 ml 甲苯中加热至 100°C 并保持 26 小时。对混合物进行过滤,用丙酮洗涤,并将残余物溶解到二氯甲烷中。将蓝色溶液施加到硅胶(230-400 目, FLUKA)柱上并用二氯甲烷-甲醇 10:2 (v/v)洗脱,得到 0.5 g 期望的式(103)的蓝色醇。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.32-1.61 (m, 6 H); 1.69 (五重峰(quint.), 2 H); 2.99 (d, 3 H); 3.29 (q, 2 H); 3.58 (t, 2 H); 7.10 (dd, 2 H); 7.60 (dd, 2 H); 8.21 (dd, 2 H); 10.51 (宽峰, 1 H); 10.64 (宽峰 t, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 25.86; 27.27; 29.83; 29.88; 32.95; 43.11; 63.04; 109.90; 110.09 123.24; 123.69; 126.17 (2 x C); 132.10 (2 x C); 134.03; 134.68; 146.34; 147.03; 182.35 (2 x C).

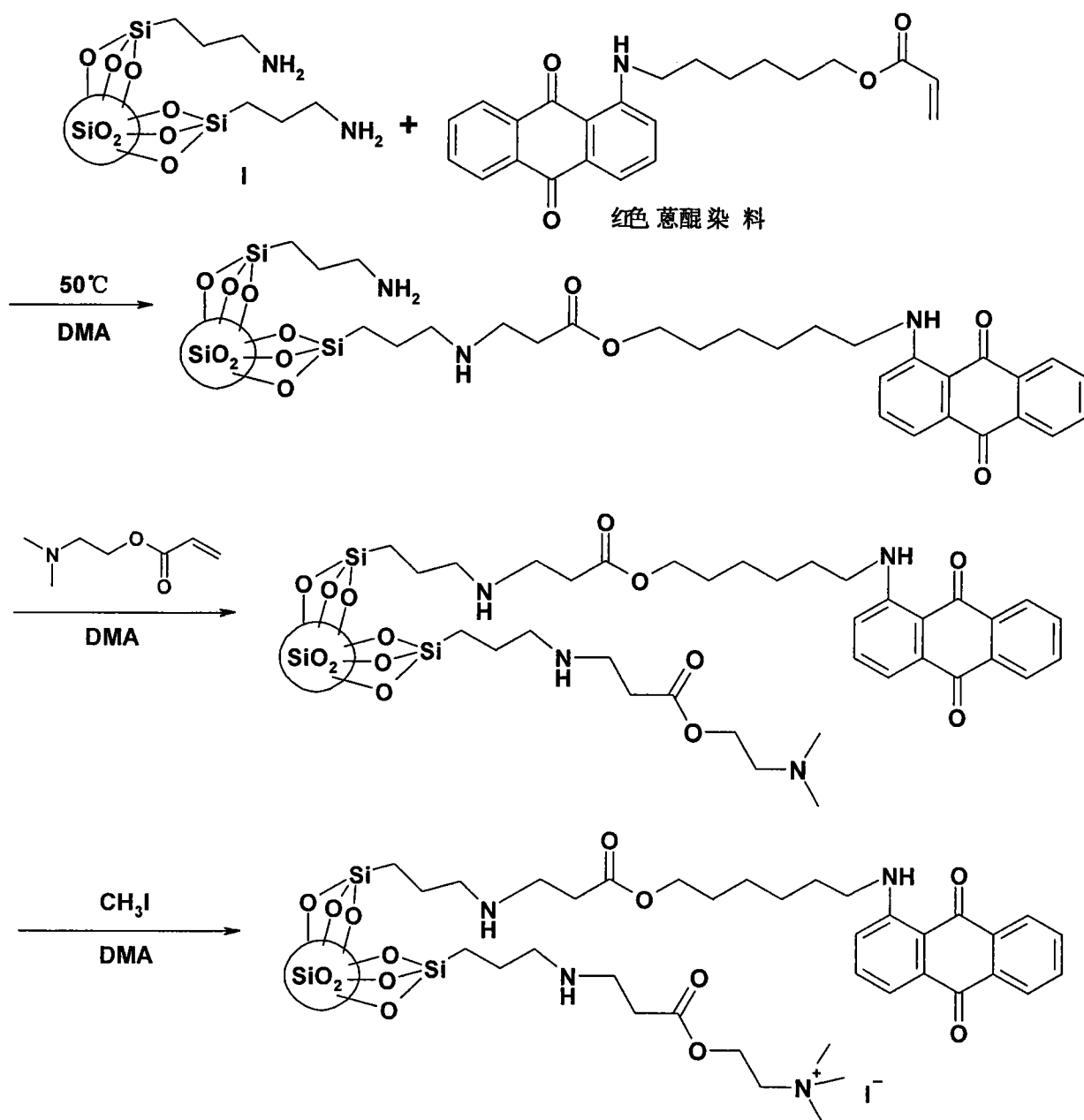
b) 式(104)的蒽醌染料的制备



类似于实施例 A3 b), 将 5.0 g 式(103)的醇在 4.0 g 生物催化剂和甲基丙烯酸甲酯的存在下转化成式(104)的酯。过滤与催化剂分开, 并且用二氯甲烷洗涤该生物催化剂之后, 得到 5.8g 式(104)的酯。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.35-1.76 (m, 8 H); 3.02 (d, 3 H); 3.32 (dt, 2 H); 4.09 (t, 2 H); 5.74 (dd, 1 H); 6.04 (dd, 1 H); 6.28 (dd, 1 H); 7.15 (s, 2 H); 7.61 (m, 2 H); 8.23 (m, 2 H); 10.53 (宽峰 q, 1 H); 10.66 (宽峰 t, 1 H).

实施例 A5: 具有阳离子表面基团的蒽醌改性的二氧化硅纳米粒子
反应方案:



合成在圆底烧瓶中进行。将 3.25g 二甲基乙酰胺(DMA)分散体(含有 26.2 wt.% 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子(根据上述实施例 A1 得到, N: 6.73 wt.%))与 0.775g 式(102)的蒽醌在 10g DMA 中的溶液混合。将反应混合物在 50℃ 搅拌 15 小时。然后, 将 0.59g 丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯加到反应分散体中, 然后再次在 50℃ 搅拌 15 小时。在该时间之后, $^1\text{H-NMR}$ 分析没有检测到丙烯酸基团。然后, 将 0.6g 碘甲烷缓慢加到该分散体中, 并在 50℃ 进行反应 15 小时。冷却之后, 使用旋转蒸发器蒸发红色反应分散体的溶剂。得到深红色树脂, 其在水中可容易地再分散。

分析:

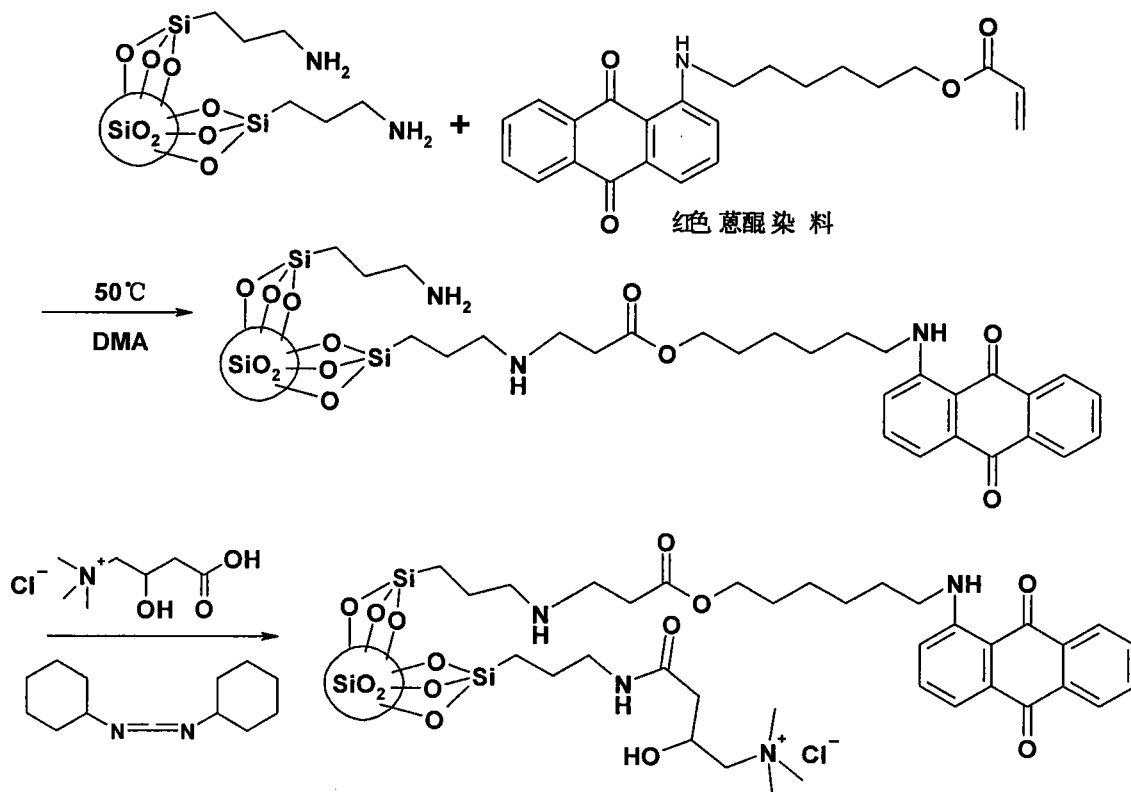
热重分析 (TGA; 加热速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 从 50°C 到 800°C): 失重: 相当于有机物质的 85.1 wt.%。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d = 65\text{nm}$ 。

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 549\text{nm}$

实施例 A6: 具有阳离子表面基团的蒽醌改性的二氧化硅纳米粒子

反应方案:



合成在圆底烧瓶中进行。将 3.25g 的 DMA 分散体(含有 26.2 wt.% 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子(根据上述实施例 A1 得到, N: 6.73 wt.%))与 0.775g 式(102)的蒽醌在 10g DMA 中的溶液混合。将反应混合物在 50°C 搅拌 15 小时。然后, 使用冰/水浴将反应混合物冷却至 0°C 。然后, 将 0.405g 下式(105)的化合物



和 0.43g 1,3-二环己基碳二亚胺加到反应分散体中, 并在 0°C 搅拌 5 小时。

在该时间之后,将反应分散体升温至室温。得到红色分散体。在用旋转蒸发器蒸发溶剂之后,将得到的树脂再分散到 50 ml 1:1 水/丙酮混合物中,并以 2000 rpm 离心 20 分钟。将固体与溶剂分开,加入新鲜溶剂。通过使用离心法将该清洗过程重复 5 次。然后,将红色产物再分散到水中,得到固含量为 5 wt.% 的分散体。

分析:

热重分析(TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 到 800°C): 失重: 相当于有机物质的 60 wt.%。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d = 127\text{nm}$ 。

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 547\text{nm}$

实施例 A7: 具有阳离子表面基团的蒽醌改性的二氧化硅纳米粒子

将 1.12 g 的分散体(含有 26.2 wt.% 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子(根据实施例 A1 得到, N: 6.73 wt.%))与 1.9 g MPEG(8)丙烯酸酯(=聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯, CAS 32171-39-4, Aldrich, MW=454)和 0.3 g 式(104)的蒽醌染料丙烯酸酯(根据实施例 A4 获得)在 30 ml 乙醇中的溶液混合。将反应混合物在 50°C 搅拌 15 小时。然后,将反应混合物冷却至室温。在该时间之后,¹H-NMR 分析得到与丙烯酸基团相关的小信号。通过在 3000 rpm 离心 15 分钟来洗涤该分散体。用乙醇洗涤蓝色固体,将其再分散到水/乙醇中,并再次离心。重复该洗涤过程,直到¹H-NMR 分析中没有观察到游离的丙烯酸键为止。然后将产物再分散到水中,加入 1ml 2 mol/l 的 HCl 溶液。最终的蓝色分散体的 pH 为 2。

分析:

热重分析(TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 到 800°C): 失重: 相当于有机物质的 59 wt.%。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d = 225\text{ nm}$ 。

实施例 A8: 具有阳离子表面基团的蒽醌改性的二氧化硅纳米粒子

将 3.25 g 的分散体(含有 26.2 wt.% 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳

米粒子(根据实施例 A1 得到, N: 6.73 wt.%)与 0.93 g MPEG(8)丙烯酸酯(=聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯, CAS 32171-39-4, Aldrich, MW=454)和 0.78 g 式(102)的蒽醌染料丙烯酸酯(根据实施例 A3 获得)在 40 ml 乙醇中的溶液混合。将反应混合物在 50°C 搅拌 15 小时。然后, 将反应混合物冷却至室温。在该时间之后, $^1\text{H-NMR}$ 分析得到与丙烯酸基团相关的小信号。通过在 3000 rpm 离心 15 分钟来洗涤该分散体。用乙醇洗涤红色固体, 将其再分散到水/乙醇中, 并再次离心。重复该洗涤过程, 直到 $^1\text{H-NMR}$ 分析中没有观察到游离的丙烯酸键为止。然后将产物再分散到水中, 加入 2 mol/l 的 HCl 溶液, 以将 pH 值调节为 2。

分析:

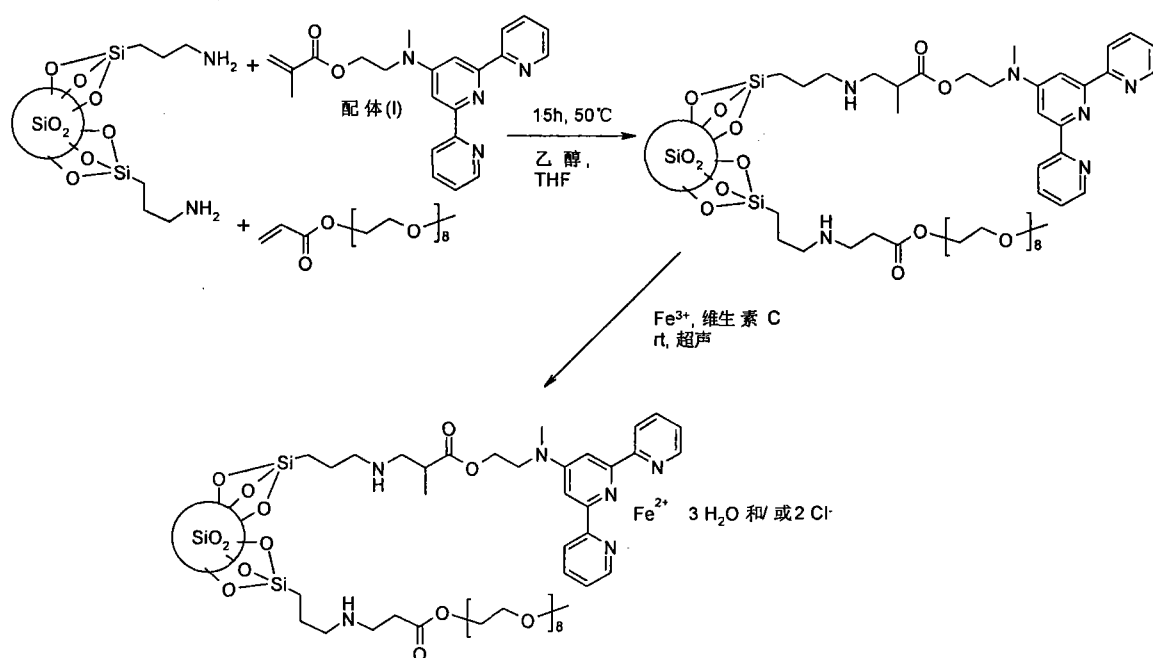
热重分析(TGA; 加热速度: 10°C/min, 从 50°C 到 800°C): 失重: 相当于有机物质的 62 wt.%。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d = 180 \text{ nm}$ 。

UV/VIS (水): $\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}$ (pH 2), 524 nm (pH 5)。

实施例 A9: 用阳离子表面基团和 Fe^{2+} 络合基团表面改性的二氧化硅纳米粒子

反应方案:



下述的合成在圆底烧瓶中进行。将 3 g 的分散体含有 26.2 wt.% 3-氨基

丙基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子(根据实施例 A1 得到, N: 6.73 wt.%)与 1.2 g MPEG(8)丙烯酸酯(=聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯, CAS 32171-39-4, Aldrich, MW=454)和 0.425 g 配体(I) [关于该配体的结构, 参见上述反应方案]在 30 g THF 中的溶液混合。将反应在 50°C 搅拌 15 小时。然后, 将反应混合物冷却至室温。在此时间之后, $^1\text{H-NMR}$ 分析没有发现丙烯酸基团。在用旋转蒸发仪蒸发溶剂之后, 将得到的树脂再分散到 85 g 水和 3 g 乙醇的混合物中。

同时, 使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 制备了新鲜的 60 mmol Fe^{3+} 的溶液 A。此外, 制备了新鲜的 60 mmol 维生素 C 的溶液 B。

分别将 18ml 的溶液 A 和 B 加到纳米粒子分散体中之后, 颜色立即从乳白色变成紫色。使用超声处理, 使得发生反应并形成络合物, 导致深紫色的纳米粒子分散体。

分析:

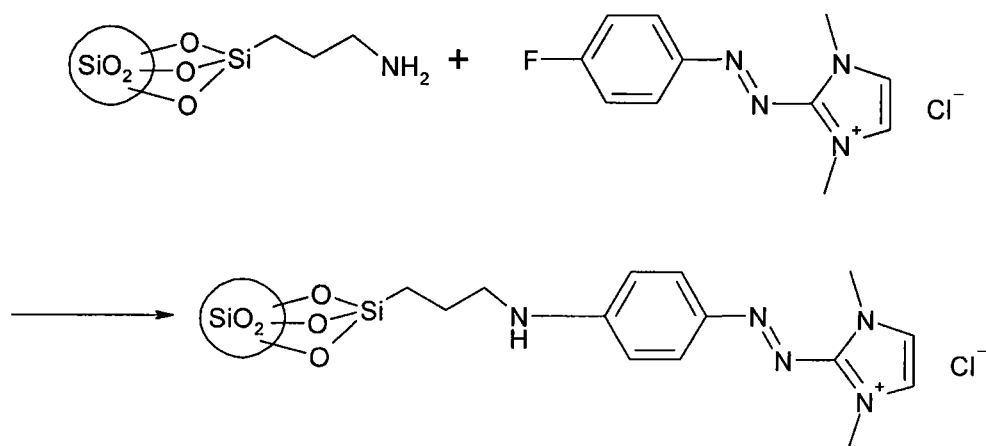
热重分析(TGA; 加热速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 从 50°C 到 800°C): 失重: 相当于有机物质的 79 wt.%。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d=91 \text{ nm}$ 。

UV/VIS (水): $\lambda_{\text{max}}=571 \text{ nm}$ 。

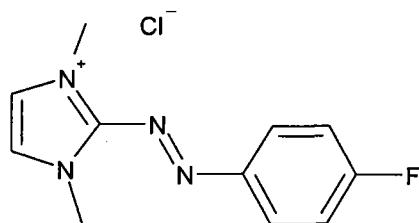
实施例 A10: 偶氮染料改性的二氧化硅纳米粒子

反应方案:



将根据实施例 A1 获得的乙醇悬浮液真空浓缩干燥, 并将其再悬浮于异丙醇中, 得到固含量为 27.8 wt.% 的悬浮液。在安装有回流冷凝器和滴液漏

斗的圆底烧瓶中, 将 5 g 该悬浮液加热至回流温度。然后, 在回流温度加入历时 6 小时加入 1.0 g 式(106)的化合物[根据 WO 2004/076564 中所述制备]在 40 ml 异丙醇中的溶液,



(106)。

滤出得到的红色沉淀, 并用 50ml 异丙醇回流 2 小时。过滤之后, 真空干燥产物, 得到 2.7 g 红色粉末, 其可再分散到水中。

分析:

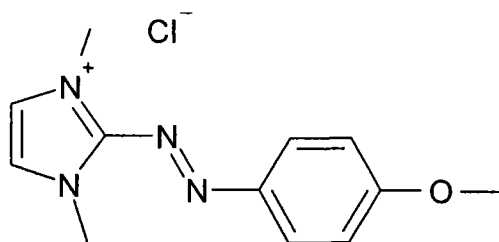
元素分析, 测量值: C: 33.22 wt.%, H: 4.57 wt.%, N: 12.75 wt.%, 相当于有机含量为 50.54 wt.%。

动态光散射(DLS): 平均直径 $d = 69$ nm。

扫描电子显微镜(SEM): 测定的粒度为 30~70 nm。

UV/VIS (水): $\lambda_{\max}$ 505 nm。

在实施例 A10 中, 在相同的反应条件下用式(107)的甲氧基-取代的染料(如 US2004187231 中制备)代替式(106)的氟-取代的染料, 得到相同的产物。



(107)

在实施例 A5~A10 中, 使用 3-氨基丙基硅烷改性的氧化铝纳米粒子(根据实施例 A2 获得), 而不使用 3-氨基丙基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子, 获得相应的官能化的氧化铝纳米粒子。

实施例 A11:

将四乙氧基硅烷(18 g)、氨水(25 %的水溶液, 8.9 g)和乙醇(210 g)的混合物在室温搅拌过夜。然后将(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(5.20 g)加到 110 g 初始分散体中, 然后将混合物加热至 55 °C 过夜。然后将混合物冷却至室温,

并蒸发 $\frac{3}{4}$ 的溶剂。加入等体积的己烷，并对混合物进行离心。倾析掉得到的母液，并再次用己烷洗涤白色固体。然后将这些官能化的二氧化硅粒子再分散到乙醇中。将该分散体(10 ml, 0.17 g 固体物质)和式(106)的化合物(0.2 g)以及异丙醇(10 ml)的混合物加热至回流过夜。然后将该混合物冷却至室温，过滤红色沉淀，并用乙醇洗涤，接着用丙酮洗涤，得到阳离子染料官能化的纳米粒子，为红色粉末(0.155 g)。DLS 和 SEM 显示为平均直径分别为 90 nm 和约 70nm 的单分散粒子。TGA 显示失重相当于有机物质的 44.065 %，元素分析得到：27.71 % (C, H, N)。

UV/VIS (水): $\lambda_{\max}$ 505 nm。

实施例 A12~A16:

改变以上实施例 A11 的方法中硅烷/氨/乙醇的比例，得到不同的二氧化硅纳米粒子尺寸。这些不同尺寸的粒子以与以上实施例 A11 中相同的方式反应，得到具有以下近似直径的阳离子染料官能化的纳米粒子：

实施例	Si(OEt) ₄	NH ₃	乙醇	DLS	TGA	EA
A12	6.22 g	2.5g	100 ml	53nm	45.56	36.26
A13	12.63 g	11.38 g	250ml	170 nm	14.469	10.41
A14	18 g	8.9 g	266 ml*	190nm	28.93	22.94
A15	37.89 g	11.38 g**	250ml	300nm	10.426	7.29
A16	9.34 g	19.11 g	100 ml	350nm	9.408	6.23

* 使用工业级乙醇

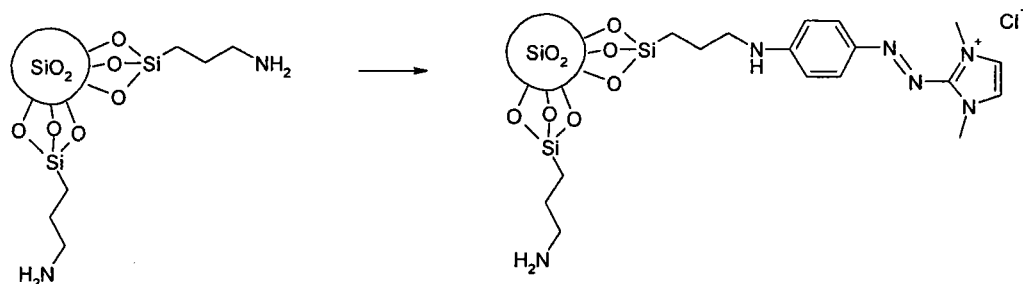
**也加入了 18.75 ml H₂O

EA = 总的 C、H 和 N 的元素分析，以 wt% 计，基于产物的重量。

实施例 A17~A18:

改变实施例 A10 中所用的式(106)染料的量，得到了同时具有氨基丙基基团和阳离子染料取代的粒子。

反应方案：

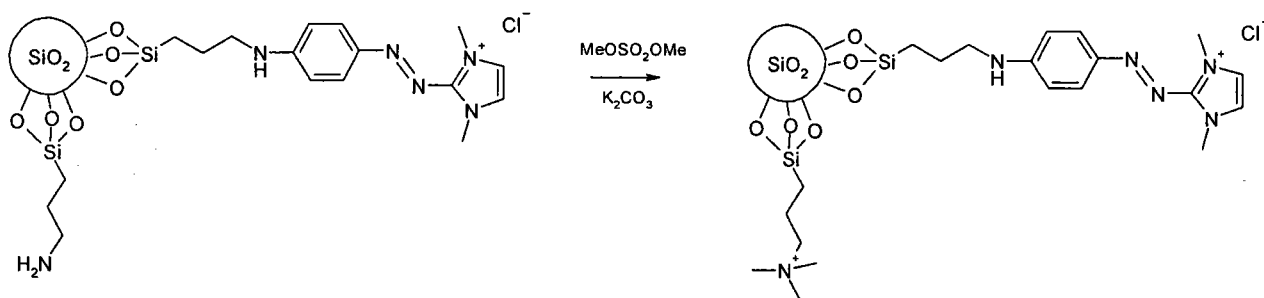


将根据实施例 A1 获得的氨基丙基-取代的纳米粒子、式(106)的染料和异丙醇的混合物加热至回流过夜。然后将混合物冷却至室温，过滤并用异丙醇洗涤。再将该固体在异丙醇中加热至回流 1 小时，然后冷却至室温，过滤，并用异丙醇洗涤，接着用乙醚洗涤。得到产物，为深红色固体。

实施例	根据实施例 A1 的分 散体的量	式(106)的染 料的量	DLS	TGA	EA
A17	4.75 g	0.802 g	51 nm	46.96	38.17
A18	4.79 g	0.482 g	52 nm	22.154	20.50

实施例 A19:

反应方案:



将根据实施例 A10 获得的阳离子染料和氨基-取代的纳米粒子(250 mg)、硫酸二甲酯(1.715 g)、碳酸钾 (2.257 g)和甲醇(100 ml)加热至回流过夜。然后将混合物冷却至室温，并滤出白色沉淀。然后加入乙醚(200 ml)，并再次滤出白色沉淀。静置 1 小时之后，滤液形成深红色沉淀，将其过滤并用乙醚洗涤，得到产物，为深红色固体(170 mg)。

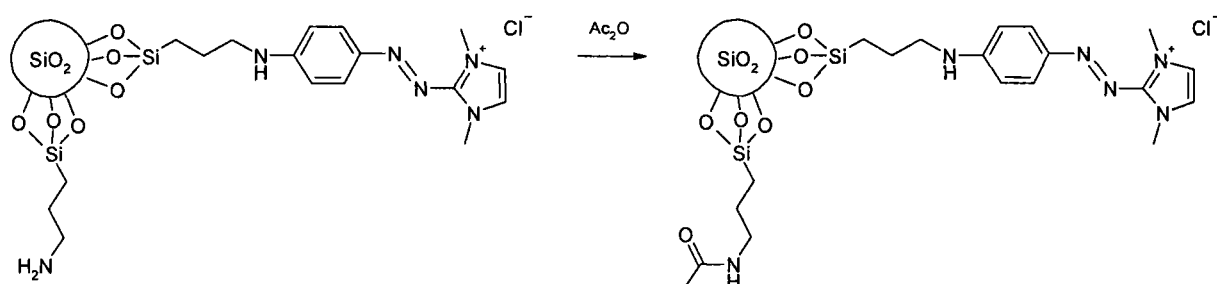
实施例 A20 和 A21:

在与实施例 A19 相同的反应条件下,用硫酸二甲酯(DMS)处理根据实施例 A17 和 A18 获得的产物。

实施例	实施例的起始物料	TGA	EA (总的 C、H、N)
A20	A18	36.89	19.27
A21	A17	48.48	29.97

实施例 A22:

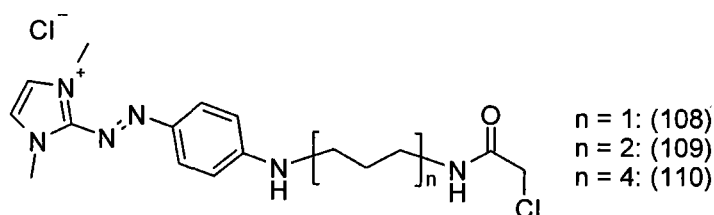
反应方案:



将根据实施例 A10 (300 mg)获得的产物和乙酸酐(10 ml)的混合物加热至 110 °C 并保持 2 小时。然后将混合物冷却至室温,加入丙酮(30 ml),并过滤形成的沉淀,用更多的丙酮洗涤,接着用乙醚洗涤,得到产物,为红色固体(240mg)。元素分析显示 C, 27.68; H, 4.31; N, 10.54 %。

实施例 A23:

步骤 1: 式(108)~(110)的化合物的制备

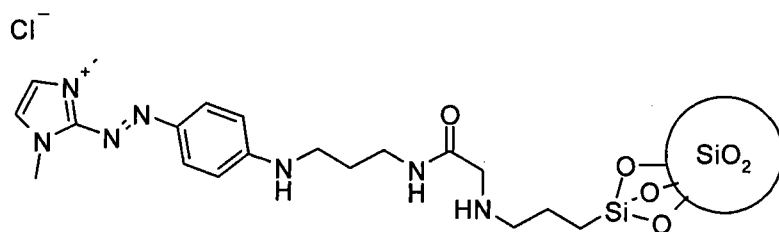


将式(107)的染料(2.0 g)、1,3-二氨基丙烷(2.22 g)和乙腈(15 ml)的混合物加热至 55 °C 并保持 3 小时。然后将混合物冷却至室温, 加入 50 ml 乙醚, 并过滤红色沉淀, 用更多的乙醚洗涤, 得到氨基丙基取代的染料。然后用氯代乙酰氯(220 mg)和三乙胺(327 mg)在乙腈 (10 ml)中的溶液处理该氨基丙基-取代的染料(500 mg), 并在室温搅拌过夜。蒸发溶剂, 接着通过柱色谱(SiO₂, 洗脱液 H₂O/EtOAc/n-BuOH/HCO₂H)纯化, 得到式(108)的氯代乙酰胺,

为红色固体(320 mg)。

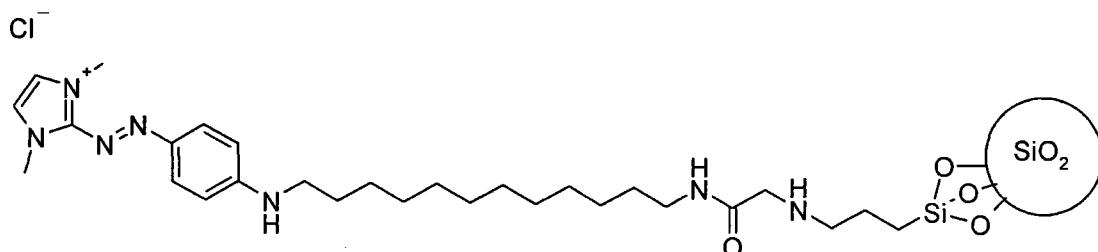
以类似的方式制备分别具有 C₆ 和 C₁₂ 链的式(109)和(110)的化合物。

步骤 2: 下式的化合物的制备



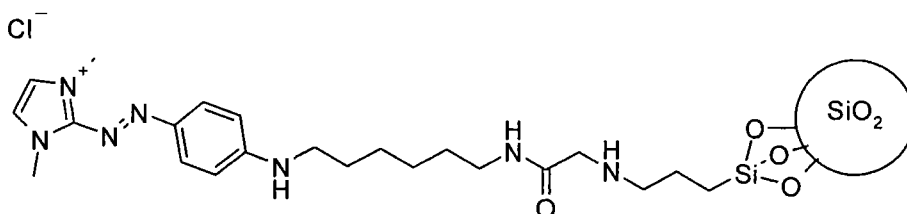
将根据实施例 A1 获得的氨基丙基-取代的纳米粒子(0.4 g, 26.2 %的乙醇分散体)、式(108)的氯代乙酰胺(200 mg)、碳酸钾 (72 mg)和异丙醇(15 ml)的混合物加热至 90°C 过夜。然后将混合物冷却至室温, 过滤沉淀, 并用异丙醇、丙酮洗涤, 然后用水洗涤。得到上式的连接的粒子, 为红色固体(189 mg)。TEM 显示为平均直径为约 40 nm 的单分散粒子。TGA 显示失重为相当于有机物质的 47.46 %, 元素分析得到 C, 24.59; H, 3.68; N, 9.68 %。

实施例 A24:



类似于实施例 A23, 使用式(110)的化合物制备以上合物。TGA 显示失重为相当于有机物质的 41.74 %。元素分析显示 C, 22.93; H, 3.05; N, 4.13。进一步用水洗涤时, 元素分析显示 C, 36.54; H, 4.89; N, 6.72%。TEM 分析显示为直径为 30-40 nm 的均匀的球。

实施例 A25:



类似于实施例 A23, 使用式(109)的化合物制备以上化合物。TGA 显示失重为相当于有机物质的 38.44 %。元素分析显示 C, 29.62; H, 4.22; N, 8.70 %。TEM 显示为 30-40 nm 的均匀的球。

实施例 B /应用

根据 Industrial organic pigments (Herbst&Hunger, 2nd ed. engl. p. 61, No. 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993), 以灰度等级(Grey scale)分析染色毛发的耐洗性。

实施例 B1:

将 50 mg 根据以上实施例 A6 获得的官能化粒子分散到 50 g 水中。将该红色染色剂施用至干毛发(两束淡黄色、两束中度淡黄色和两束受损的发缕)上, 并使其在室温保持 20 分钟。然后, 用自来水冲洗该发缕并干燥 12 小时。

耐洗性: 用香波洗涤 10 次。

结果

发缕	着色结果	耐洗性
淡黄色	红色/良好	4-5
中度淡黄色	红色/良好	3-4
受损的	红色/良好	4

以相同的方式, 给毛发施用以下染料得到以下结果:

实施例 B2: 来自实施例 A10 的染料

发缕	着色结果	耐洗性
淡黄色	红色/良好	3-4
中度淡黄色	红色/良好	3-4
受损的	红色/良好	3

实施例 B3: 来自实施例 A11 的染料

发缕	着色结果	耐洗性
淡黄色	红色/良好	3-4

中度淡黄色	红色/良好	3-4
受损的	红色/良好	3

实施例 B4: 来自实施例 A14 的染料

发缕	着色结果	耐洗性
淡黄色	红色/良好	3
中度淡黄色	红色/良好	3-4
受损的	红色/良好	3

实施例 B5: 来自实施例 A17 的染料

发缕	着色结果	耐洗性
淡黄色	红色/良好	3-4
中度淡黄色	红色/良好	4
受损的	红色/良好	3

实施例 B6: 来自实施例 A21 的染料

发缕	着色结果	耐洗性	dE
淡黄色	红色/良好	2-3	22.1
中度淡黄色	红色/良好	3	6.5
受损的	红色/良好	3-4	9.1

实施例 B7: 来自实施例 A20 的染料

发缕	着色结果	耐洗性	dE
淡黄色	红色/良好	2-3	23.7
中度淡黄色	红色/良好	3	11.2
受损的	红色/良好	3	13.3

实施例 B8: 来自实施例 A22 的染料

发缕	着色结果	耐洗性	dE
淡黄色	红色/良好	3	17.1
中度淡黄色	红色/良好	4	3.6
受损的	红色/良好	3-4	11.4