



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101326244 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200680046202. 3

奥洛夫·沃尔奎斯特

(22) 申请日 2006. 09. 27

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(30) 优先权数据

11105

05109292. 2 2005. 10. 06 EP

代理人 封新琴

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2008. 06. 06

C09B 11/04 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C09B 49/12 (2006. 01)

(续)

PCT/EP2006/066775 2006. 09. 27

(56) 对比文件

(87) PCT申请的公布数据

W0 03/099242 A1, 2003. 12. 04, 全文.

W02007/039528 EN 2007. 04. 12

Vargas-Baca. Linear and nonlinear

(73) 专利权人 西巴特殊化学制品控股公司

optical responses of a dye anchored to

(续)

地址 瑞士巴塞尔

审查员 曲在丹

(72) 发明人 克里斯琴·克里默

权利要求书1页 说明书24页

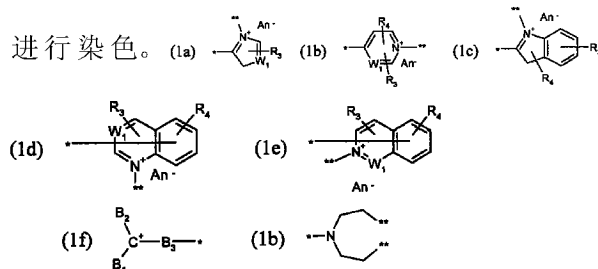
(54) 发明名称

三芳基甲烷染料

(57) 摘要

本发明披露式 (1) $D_1-(Z_1)_r-Y_1-S-A$ 的三芳基甲烷染料, 其中 A 是氢、式 (1b) $*-S-Y_2-(Z_2)_r-D_2$ 的基团, 或式 (1c) $*-S-Y_3$ 的基团; Y_1 和 Y_2 各自独立地为未取代的或取代的、直链的或支化的、隔断的或未隔断的 C_1-C_{10} 亚烷基、 C_5-C_{10} 亚环烷基、 C_5-C_{10} 亚芳基或 $-C_5-C_{10}$ 亚芳基 $-(C_1-C_{10}$ 亚烷基); Y_3 是未取代的或取代的、直链的或支化的、隔断的或未隔断的 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_5-C_{10} 芳基或 $-C_5-C_{10}$ 芳基 $-(C_1-C_{10}$ 烷基); Z_1 和 Z_2 各自独立地为 $*(CH_2)_p-C(O)-**$ 、 $*(CH_2CH_2-O)_s-**$ 、 $*(CH_2)_p-C(O)O-**$ 、 $*(CH_2)_p-OCO-**$ 、 $*(CH_2)_p-N(R_1)-**$ 、 $*(CH_2)_p-CON(R_1)-**$ 、 $*(CH_2)_p-(R_1)NC(O)-**$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 或式 (1a)、(1b)、(1c)、(1d) 或 (1e) 的取代的或未取代的芳族或杂芳族化合物的阳离子二价基团; 其中星号 * 表示与 D_1 和 / 或 D_2 连接; 星号 ** 表示与 Y_1 和 / 或 Y_2 连接; W_1 是 N 或基团 CR_5 ; R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地为氢、 C_1-C_{14} 烷基、 C_2-C_{14} 烯基、 C_5-C_{10} 芳基、 C_5-C_{10} 芳基 $-(C_1-C_{10}$ 烷基) 或 $-C_1-C_{10}$ 烷基 (C_5-C_{10} 芳基); D_1 和 D_2 各自独立地为氢或

选自式 (1f) 基团的有机染料残基, 式 (1f) 中 B_1 和 B_2 各自独立地为 C_6-C_{10} 芳基或 5-7- 元杂环基团, 所述 C_6-C_{10} 芳基或 5-7- 元杂环基团任选被 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯基、羟基、卤素、磺酸酯基、羧酸酯基取代或被基团 $-NR_6R_7$ 或 $-OR_6$ 取代; B_3 是 5-7- 元杂环化合物的二价基团或 C_6-C_{10} 亚芳基, 所述二价基团或 C_6-C_{10} 亚芳基任选被 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯基、羟基、卤素、磺酸酯基、羧酸酯基取代或被基团 $-NR_6R_7$ 或 $-OR_6$ 取代; R_6 和 R_7 各自独立地为氢或任选被羟基或 C_6-C_{10} 芳基取代的 C_1-C_{12} 烷基; 或 R_6 和 R_7 与所述的连接氮原子一起形成 5 至 7 元杂环; 或 R_6 和 R_7 与所述的连接氮原子一起形成式 (1b) 的哌啶环, 式 (1b) 中星号 (*) 表示分别与 Z_1 或 Z_2 连接; 星号 (**) 表示与所述的连接氮原子连接; 其中 D_1 和 D_2 之一不是氢; An 是阴离子; p 是 0 至 5 的数; r 是 0 或 1; 和 s 是 1 至 5 的数。该化合物用于对有机物, 例如角蛋白纤维, 优选人类毛发进行染色。



[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

A61Q 5/10 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

(56) 对比文件

gold nanoparticles dispersed in liquid and polymeric matrixes. 《Canadian Journal of Chemistry》.2002, 第 80 卷 (第 11 期), 1625-1633.

1. 对含角蛋白纤维进行染色的方法,包括用至少一种式 (1) $D_1-(Z_1)_r-Y_1-s-A$ 的化合物处理该纤维,其中:

A 是氢;式 (1b) $*-s-Y_2-(Z_2)_r-D_2$ 的基团;或式 (1c) $*-S-Y_3$ 的基团;

Y_1 和 Y_2 各自独立地为 C_1-C_{10} 亚烷基;

Y_3 是未取代的或取代的 C_5-C_{10} 芳基;

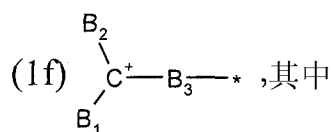
Z_1 和 Z_2 各自独立地为 $*(CH_2)_p-C(O)O-*$;或 $*(CH_2)_p-N(R_1)-*$;其中

星号 * 表示与 D_1 和 / 或 D_2 连接;

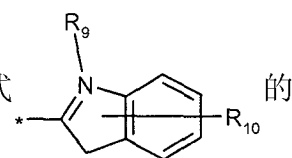
星号 ** 表示与 Y_1 和 / 或 Y_2 连接;

R_1 为 C_1-C_{14} 烷基;

D_1 和 D_2 各自独立地为选自式 (1f) 基团的有机染料残基,



B_1 和 B_2 各自独立地为苯基,所述苯基被基团 $-NR_6R_7$ 取代;或为式



杂环基团,其中 R_9 和 R_{10} 彼此独立地为 C_1-C_{12} 烷基;

B_3 是 C_6-C_{10} 亚芳基,所述 C_6-C_{10} 亚芳基任选被 C_1-C_{12} 烷基取代;

R_6 和 R_7 各自独立地为氢;或 C_1-C_{12} 烷基;

其中在 A 为式 (1b) 基团的情况下, D_1 和 D_2 之一不是氢;

An 是阴离子;

p 是 0 至 5 的数;和

r 是 0 或 1。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述染色是在存在还原剂的情况下进行的。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述还原剂选自巯基乙酸或其盐、甘油单巯基乙酸酯、半胱氨酸、2-巯基丙酸、2-巯基乙胺、硫羟乳酸、硫甘油、亚硫酸钠、连二亚硫酸盐、亚硫酸铵、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠和氢醌。

4. 权利要求 2 或 3 的方法,其包括如下处理含角蛋白的纤维:

(a) 任选地用还原剂处理,和

(b) 用至少一种权利要求 1 中定义的式 (1) 的单一染料处理,和

(c) 任选地用氧化剂处理。

5. 一种组合物,包括

0.001-5wt% 的权利要求 1 中定义的式 (1) 化合物;

0.5-30% 的乳化剂;和

0.1-25wt% 的增稠剂。

6. 根据权利要求 5 的组合物,其为香波、调理剂、凝胶或乳液的形式。

7. 权利要求 5 或 6 的组合物,其包括至少一种权利要求 1 中所定义的式 (1) 的单一染料,和直接染料和 / 或活性染料。

三芳基甲烷染料

[0001] 本发明涉及新的三芳基甲烷染料,其组合物,它们的制备方法以及它们用于对有机物质进行染色的用途,所述有机物质例如是角蛋白纤维、羊毛、皮革、丝、纤维素或聚酰胺,特别是含角蛋白的纤维、棉或尼龙,优选为毛发,更优选为人类毛发。

[0002] 例如由 WO 95/01772 已知,阳离子染料可以用于对有机物质进行染色,所述有机物质例如是角蛋白、丝、纤维素或纤维素衍生物,还有合成纤维,例如聚酰胺。阳离子染料表现出非常亮的色调。缺点是它们的耐洗性(fastness to washing)不能令人满意。

[0003] 本发明的技术问题是提供以具有良好的耐洗涤、耐光、耐香波洗和耐摩擦的深度染色为特征的染料。

[0004] 因此,本发明涉及式(1)化合物,

[0005] (1) $D_1 - (Z_1)_r - Y_1 - S - A$, 其中

[0006] A 是氢;式 (1b)*-S-Y₃-(Z₉)_r-D₉ 的基团;或式 (1c)*-S-Y₃ 的基团;

[0007] Y_1 和 Y_2 各自独立地为未取代的或取代的、直链的或支化的、隔断的或未隔断的 C_1 - C_{10} 亚烷基; C_5 - C_{10} 亚环烷基; C_5 - C_{10} 亚芳基; 或 $-C_5$ - C_{10} 亚芳基 $-(C_1$ - C_{10} 亚烷基);

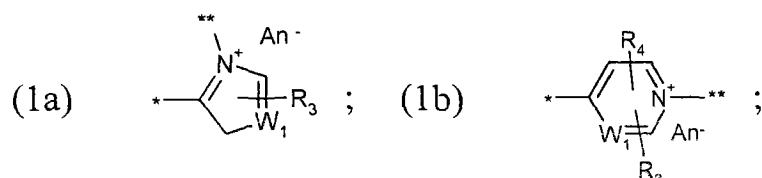
[0008] Y₃ 是未取代的或取代的、直链的或支化的、隔断的或未隔断的 C₁-C₁₀ 烷基；

[0009] C_5-C_{10} 环烷基; C_5-C_{10} 芳基; 或 $-C_5-C_{10}$ 芳基- $(C_1-C_{10}$ 烷基);

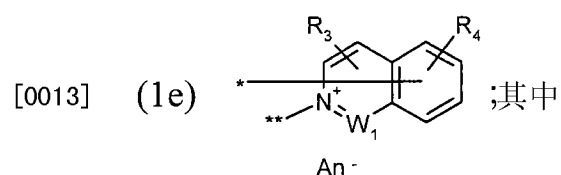
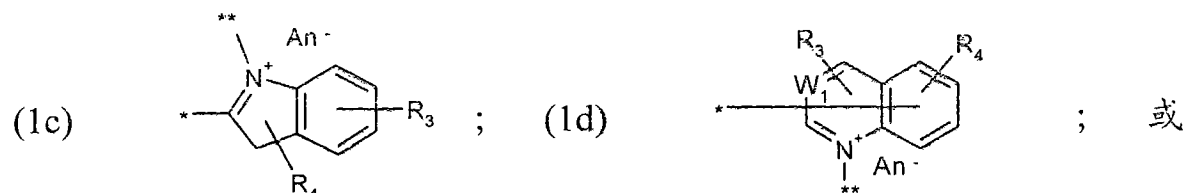
[0010] Z_1 和 Z_2 各自独立地为 $-(CH_2)_n-C(=O)-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_s-$ 、 $-(CH_2)_n-C(=O)O-$ 、

$$[0011] \quad *-(CH_2)_p-OCO-** ; *-(CH_2)_p-N(R_1)-** ; \quad *-(CH_2)_p-\overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{N^+}}-** ; *-(CH_2)_p-CON(R_1)-** ;$$

*-(CH₂)_p-(R₁)NC(O)-** ; -O- ; -S- ; -S(O)- ; -S(O)₂- ; 或式 (1a)、(1b)、(1c)、(1d) 或 (1e) 的取代的或未取代的芳族或杂芳族化合物的阳离子二价基团 (cationic biradical),



[0012]



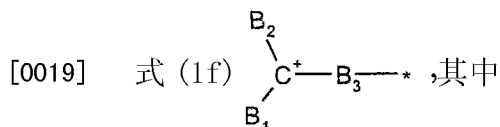
[0014] 星号*表示与D₁和/或D₂连接;

[0015] 星号**表示与Y₁和/或Y₂连接;

[0016] W_1 是 N 或基团 CR_5 ;

[0017] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地为氢； C_1 - C_{14} 烷基； C_2 - C_{14} 烯基； C_5 - C_{10} 芳基； C_5 - C_{10} 芳基-(C_1 - C_{10} 烷基)；或 $-C_1$ - C_{10} 烷基 (C_5 - C_{10} 芳基)；

[0018] D_1 和 D_2 各自独立地为氢；或选自式 (1f) 基团的有机染料残基，



[0020] B_1 和 B_2 各自独立地为 C_6 - C_{10} 芳基；或 5-7-元杂环基团 (5-7-membered heterocyclic compound)，所述 C_6 - C_{10} 芳基或 5-7-元杂环基团任选被 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、苯基、羟基、卤素、磺酸酯基 (sulfonic acid)、羧酸酯基 (carboxylate) 取代或被基团 $-NR_6R_7$ 或 $-OR_6$ 取代；

[0021] B_3 是 C_6 - C_{10} 亚芳基，或 5-7-元杂环化合物的二价基团，所述 C_6 - C_{10} 亚芳基，或 5-7-元杂环化合物的二价基团任选被 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、苯基、羟基、卤素、磺酸酯基、羧酸酯基取代，或被基团 $-NR_6R_7$ 或 $-OR_6$ 取代；

[0022] R_6 和 R_7 各自独立地为氢；或任选被羟基或 C_6 - C_{10} 芳基取代的 C_1 - C_{12} 烷基；或

[0023] R_6 和 R_7 与所述的连接氮原子一起形成 5 至 7 元杂环；或

[0024] R_6 和 R_7 与所述的连接氮原子一起形成式 (1b) 的哌啶环，其中

[0025] 星号 (*) 表示分别与 Z_1 或 Z_2 连接；以及

[0026] 星号 (**) 表示与所述的连接氮原子连接；

[0027] 其中 D_1 和 D_2 之一不是氢；

[0028] An 是阴离子；

[0029] p 是 0 至 5 的数；

[0030] r 是 0 或 1；以及

[0031] s 是 1 至 5 的数；

[0032] C_1 - C_{12} 烷基例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2'-二甲基丙基、环戊基、环己基、正己基、正辛基、1,1', 3,3'-四甲基丁基或 2-乙基己基、壬基、癸基。

[0033] C_1 - C_{12} 亚烷基例如为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚仲丁基、亚叔丁基、亚正戊基、2-亚戊基、3-亚戊基或 2,2'-二甲基亚丙基、亚正己基、亚正辛基、1,1', 3,3'-四甲基亚丁基、2-乙基亚己基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基或亚十二烷基。

[0034] 亚烷基可为直链的、支化的，或者 C_5 烷基以上的，单环的或多环的，并且可被杂原子例如 O、S、 $-CO-$ 、N、NH、 NR_{54} 、 $-OCO-$ 、 $-CO(OR_4)-$ 、 $-CONR_4-$ 、 $-(R_5)NC(O)-$ 所隔断；例如 C_1 - C_{10} 亚烷基可为基团例如：

[0035] $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-CH(N(CH_3)_2)-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NHCH_3-CH_2CH_2-$ 、 $-CO-CH_2-$ 、 $-CH_2CO-$ 、 $-CH_2CH_2-NHCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-CONH-CH_3-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NHCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-CONHCH_3-CH_3-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-NHCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NHCO-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-CONH-CH_2-$ 或 $-CH_2-CONH-CH_2CH_2-$ 。

[0036] C_5 - C_{10} 亚环烷基例如亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基、亚环壬基或亚环

癸基。

[0037] C_5-C_{10} 亚芳基为例如亚苯基或亚萘基。

[0038] 芳基-亚烷基为例如 C_5-C_{10} 芳基- C_1-C_{10} 亚烷基。

[0039] 烷基-亚芳基为例如 C_1-C_{10} 烷基- C_5-C_{10} 亚芳基。

[0040] 优选的是式 (1) 化合物, 其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地为 C_5-C_{10} 亚环烷基; 或 C_1-C_{10} 亚烷基;

[0041] 以及更优选地, 其中 Y_1 和 Y_2 为 C_1-C_5 亚烷基。

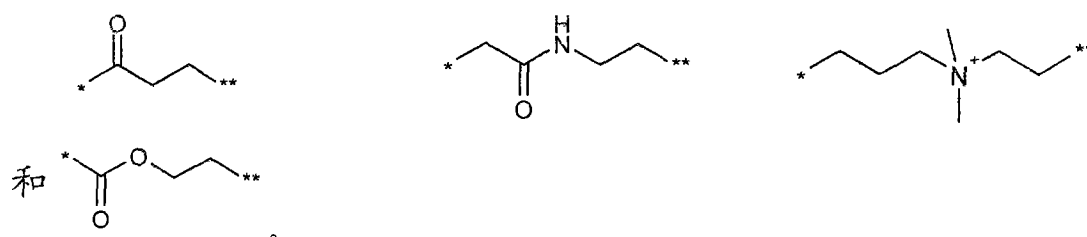
[0042] 还优选的是式 (1) 化合物, 其中 Z_1 和 Z_2 各自独立地为 $-CO-$;

[0043] $^*-CH_2-CO-NH-^{**}$; 或 $^*-(CH_2)_3-N^+(CH_3)(CH_3)-^{**}$; 或 $^{**}-(CO)-O-^*$ 。

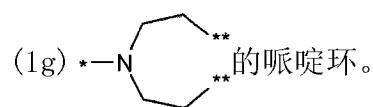
[0044] 最优选的是式 (1) 化合物, 其中

[0045] (Y_1 和 Z_1 一起) 和 / 或 (Y_2 和 Z_2 一起) 形成选自以下的二价基团:

[0046]

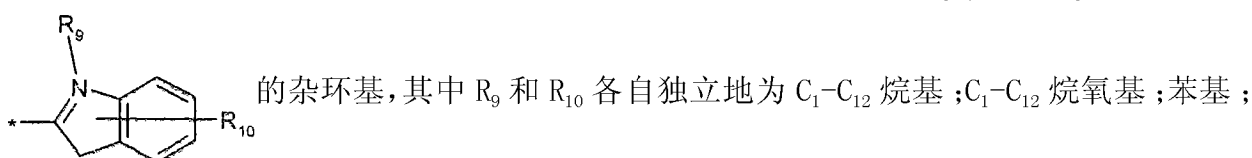


[0047] 还优选的是式 (1) 化合物, 其中 R_6 和 R_7 与所述的连接氮原子一起形成式



[0048] 优选地, 在式 (1) 中

[0049] B_1 和 B_2 各自独立地为苯基或萘基, 所述苯基或萘基任选被 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯基、羟基、卤素、磺酸酯基、羧酸酯基取代或被基团 $-NR_6R_7$ 或 $-OR_6$ 取代; 或式



羟基; 卤素; 磺酸酯基; 羧酸酯基; $-NR_6R_7$ 或 $-OR_6$; 以及

[0050] R_6 和 R_7 如式 (1) 中所定义。

[0051] 最优选的是式 (1) 化合物, 其中

[0052] A 是式 (1b) 的基团; 并且尤其是式 (1) 化合物, 其中

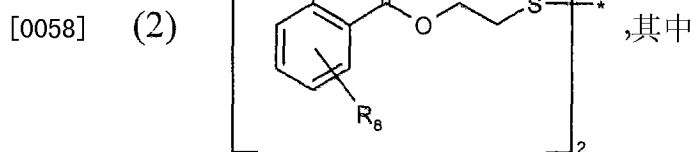
[0053] D_1 与 D_2 相同;

[0054] Y_1 与 Y_2 相同;

[0055] Z_1 与 Z_2 相同; 以及

[0056] r 是 0; 或 1。

[0057] 最优选的化合物对应于式 (2),

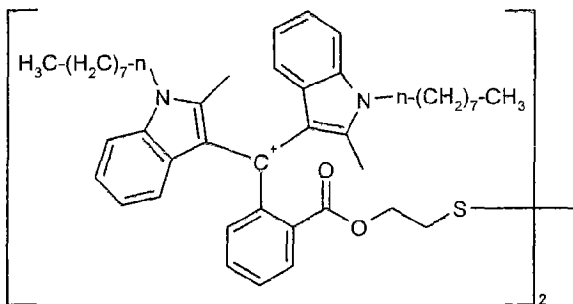
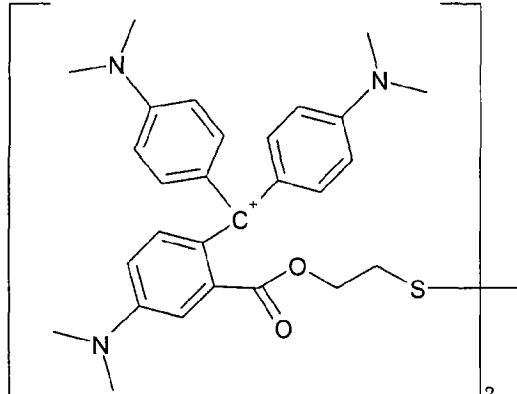
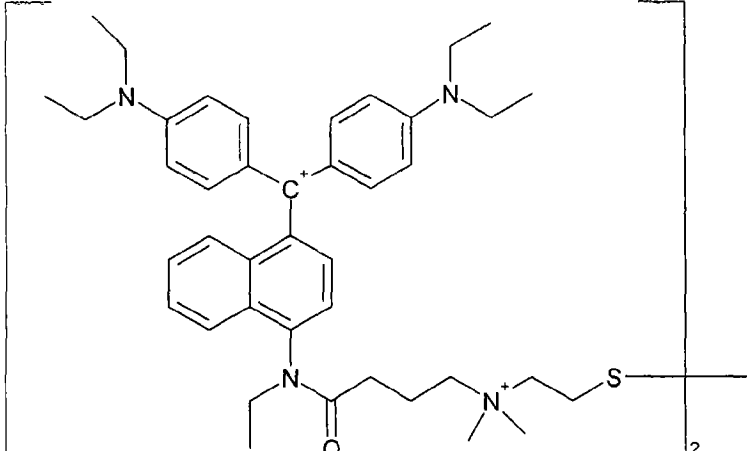


[0059] R_6 是 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、苯基、羟基、卤素、磺酸酯基、羧酸酯基或基团 $-NR_6R_7$ 或 $-OR_6$;以及

[0060] R_6 、 R_7 、 B_1 和 B_2 如式 (1) 中所定义。

[0061] 根据本发明的化合物的实例列于下表 1 :

[0062]

(3)	
(4)	
(5)	

[0063] 根据本发明的染料能够以水合物或溶剂化物的形式存在。

[0077] 本发明的染料适合于对有机物质进行染色,所述有机物如含角蛋白的纤维、羊毛、皮革、丝、纤维素或聚酰胺、棉花或尼龙,优选人类毛发。所获得的染色以其色度 (depth of shade) 和其良好的牢固性 (fastness) (例如耐洗性、耐光、耐香波洗和耐摩擦) 为特征。本发明的染料和染料制剂的稳定性,尤其储藏稳定性是优良的。

[0078] 通常,可将基于合成的毛发染色剂分成三组:

[0079] - 暂时性染色剂

[0080] - 半长效染色剂,和

[0081] - 长效染色剂 (permanent dyeing agent)。

[0082] 所述染料可与其它染料结合,以增加其色调多样性。

[0083] 因此,可将本发明式 (1) 染料与以下物质结合: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。

[0084] 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。

[0085] 式 (1) 染料可与不同于式 (1) 染料的至少一种单一直接染料结合使用。

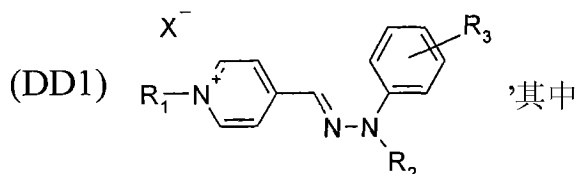
[0086] 直接染料不需要加入任何氧化剂来使它们的染色效果呈现。因此,染色效果没有用长效染色组合物获得的效果持久。因此直接染料优选用于半长效毛发染料。

[0087] 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 für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim 得到。

[0088] 用于与至少一种式 (1) 的单一染料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-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-nitrodi phenyleneamine-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。

[0089] 此外,可将式 (1) 染料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 W0 01/66646 中,尤其是实施例 4 中所述的阳离子染料结合,或与 W0 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,



[0090] 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;

[0091] 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

[0092] X^- 是阴离子;

[0093] 优选式 (DD1) 的化合物,其中

[0094] R_1 是甲基; R_2 为苄基; R_3 是氢;和 X^- 是阴离子;或其中

[0095] R_1 是苄基; R_2 是苄基; R_3 是氢;和 X^- 是阴离子;或其中

[0096] R_1 是苄基; R_2 是甲基; R_3 是氢;和 X^- 是阴离子。

[0097] 此外,阳离子硝基苯胺和蒽醌染料可用于与式 (1) 染料结合,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 169403,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 486629,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。

[0098] 也可将式 (1) 染料与酸性染料,例如国际名称 (Color Index) 或商品名已知的那些染料结合。

[0099] 美国专利 6,248,314 中描述了可用于与式 (1) 染料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。

[0100] 这些酸性染料可以以单一组分或其任何组合的方式使用。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 也可容易地将本发明的式 (1) 染料与酸性染料和 / 或助剂结合使用, 例如:

[0104] - 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;

[0105] - 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;

[0106] - 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;

[0107] - 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。

[0108] 式 (1) 染料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、萘酚、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。

[0109] 此外, 式 (1) 染料也可与氧化染料体系结合使用。

[0110] 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。

[0111] 合适的氧化染料例如在以下文献中有描述:

[0112] -DE 19 959 479, 尤其是第 2 栏第 6 行至第 3 栏第 11 行;

[0113] -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)。

[0114] 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; 或二氨基吡啉衍生物; 杂环脲; 4-氨基吡啉衍生物; 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。

[0115] 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。

[0116] 优选的显色剂化合物披露于 DE 19959479 第 2 页第 8-29 行中。

[0117] 更优选的显色剂化合物是对苯二胺、对甲苯二胺 (p-toluylendiamine)、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-吡唑、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。

[0118] 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；吡唑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。

[0119] 式 (1) 染料也可与 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。

[0120] 还优选的是,与式 (1) 染料组合的氧化染料前体如下:

[0121] -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;

[0122] -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;

[0123] -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;

[0124] -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);

[0125] -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;

[0126] -用于评价棕色-绿色色调的对甲苯二胺和间苯二酚;

[0127] -用于评价蓝色-紫色色调的对甲苯二胺和 1-萘酚,或

[0128] -用于评价棕色-金色色调的对甲苯二胺和 2-甲基间苯二酚。

[0129] 此外,可将可自氧化的化合物与式 (1) 染料结合使用。

[0130] 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的。

[0131] 可自氧化的化合物例如苯、吡啶或二氢吡啶,尤其是 5,6-二羟基吡啶或 5,6-二羟基二氢吡啶的衍生物,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。

[0132] 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。

[0133] 优选的可自氧化的吡啶衍生物是 5,6-二羟基吡啶、2-甲基-5,6-二羟基吡啶、3-甲基-5,6-二羟基吡啶、1-甲基-5,6-二羟基吡啶、2,3-二甲基-5,6-二羟基吡啶、5-甲氧基-6-羟基吡啶、5-乙酰氧基-6-羟基吡啶、5,6-二乙酰氧基吡啶、5,6-二羟基吡啶-2-碳酸的酸,以及这些化合物与酸获得的盐。

[0134] 式 (1) 染料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 (madderroot)、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。

[0135] 另外,式 (1) 染料还可与封端的重氮化化合物结合使用。

[0136] 合适的重氮化化合物为例如 W02004/019897 (第 1 和 2 页) 中的式 (1)-(4) 的化合物以及同一参考文献中披露的相应水溶性偶合成分 (I)-(IV)。

[0137] 与本发明的式 (1) 染料结合使用的其它优选染料或染料组合描述在:

[0138] (DC-01):W0 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;

[0139] (DC-02):US6,843,256,其中披露阳离子染料,尤其是式 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的化合物 (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;

[0140] (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;

[0141] (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;

[0142] (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;

[0143] (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;

[0144] (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;

[0145] (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;

[0146] (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;

[0147] (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;

[0148] (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 ;

[0149] (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 ;

[0150] (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 ;

[0151] (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、吡啶和吡啶衍生物的组合物, 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 ;

[0152] (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 ;

[0153] (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 ;

[0154] (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 ;

[0155] (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。

[0156] 在以上参考文献 (DC-01 至 DC-18) 中披露的染料组合物中, 可将本发明的式 (1) 染料加至该染料组合或染料制剂中, 或者可被至少一种式 (1) 染料代替。

[0157] 本发明也涉及用于对于有机物质, 优选含角蛋白的纤维, 最优选人类毛发进行染色的制剂, 其包括至少一种式 (1) 染料。

[0158] 优选将式 (1) 染料加至组合物中用于处理有机物质, 优选用于染色, 其加入量为该组合物总重量的 0.001-5wt% (下文中仅用 " %" 表示), 尤其是 0.005-4wt%, 更加尤其是 0.2-3wt%。

[0159] 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。

[0160] 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)。

[0161] 通常将染色组合物以 50 至 100g 的量施用于含角蛋白的纤维。

[0162] 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 (packagingsystems)，例如如 US 6, 190, 421, 第 2 栏第 16 至 31 行中所述。

[0163] 即用型染色组合物的 pH 值通常为 2 至 11，优选为 5 至 10。

[0164] 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。

[0165] 本发明的一种优选实施方式涉及染色制剂，其中式 (1) 染料是粉末形式。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 对于人类毛发应用, 通常可将本发明的染色组合物加入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入至无水载体中, 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。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 香波具有例如以下组成:

[0172] 0.01 至 5wt% 式 (1) 染料;

[0173] 8wt% 月桂基聚乙二醇 (5) 柠檬酸磺基琥珀酸二钠 (disodium PEG-5laurylcitrate Sulfosuccinate)、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 (Sodium LaurethSulfate);

[0174] 20wt% 椰油基两性乙酸钠 (sodium cocoamphoacetate);

- [0175] 0.5wt% 甲氧基 PEG (7) /PPG (3) 氨基丙基二甲聚硅氧烷；
- [0176] 0.3wt % 羟丙基瓜尔羟丙基三甲基氯化铵 (hydroxypropyl guarhydroxypropyltrimonium chloride)；
- [0177] 2.5wt% PEG-200 氢化甘油醚棕榈酸酯；PEG-7 甘油醚椰油酸酯；
- [0178] 0.5wt% 二硬脂酸聚乙二醇 (150) 酯 (PEG-150 distearate)；
- [0179] 2.2wt% 柠檬酸；
- [0180] 香料、防腐剂；和
- [0181] 余量的水。
- [0182] 可将式 (1) 染料以液体至糊状制品 (含水或不含水) 的形式或干粉的形式储存。
- [0183] 当将染料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。
- [0184] 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)。
- [0185] 下述助剂优选地用于本发明的毛发染色组合物中：
- [0186] - 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；
- [0187] - 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 中；
- [0188] - 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/imidazoliummethochloride copolymer)；
- [0189] - 季铵化的聚乙烯醇；
- [0190] - 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；
- [0191] - 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-叔丁基丙烯酰胺三聚物 (terpolymer)；
- [0192] - 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；
- [0193] - 结构剂，例如葡萄糖和马来酸；
- [0194] - 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；

[0195] - 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;

[0196] - 芳香油、二甲基异山梨糖醇和环糊精;

[0197] - 增溶剂,例如乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇;

[0198] - 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),

[0199] - 调节 pH 值的物质;

[0200] - 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;

[0201] - 胆固醇;

[0202] - 光稳定剂和紫外线吸收剂,如下表所列:

[0203]

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

[0204]

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
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-氨基-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- α -氧代-苯乙酸	4732-70-1
34	2-氨基-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-苯并咪唑基]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
38	α -(2-氧代苄基-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-丙基铵氧化物	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,

[0205] 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。

- [0206] 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;
- [0207] - 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;
- [0208] - 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;
- [0209] - 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;
- [0210] - 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;
- [0211] - 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;
- [0212] - 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;
- [0213] 或
- [0214] - 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。
- [0215] 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;
- [0216] - 稠度调节剂,例如糖酯、多元醇酯或多元醇烷基醚;
- [0217] - 脂肪和蜡,例如鲸蜡、蜂蜡、褐煤蜡、石蜡、脂肪醇和脂肪酸酯;
- [0218] - 脂肪烷醇酰胺;
- [0219] - 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;
- [0220] - 络合剂,例如 EDTA、NTA 和膦酸;
- [0221] - 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;
- [0222] - 遮光剂,例如胶乳;
- [0223] - 珠光剂,例如乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯;
- [0224] - 推进剂,例如丙烷-丁烷混合物、N₂O、二甲醚、CO₂ 和空气;
- [0225] - 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;
- [0226] - 含糖聚合物,如 EP-A-970 687 描述的含糖聚合物;
- [0227] - 季铵盐,如在 WO 00/10517 描述的季铵盐;
- [0228] - 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-2,6,10-十二烷三烯-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体含量是 0.1-2 重量%；

[0229] 本发明的染色组合物通常包括至少一种表面活性剂。

[0230] 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。

[0231] 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、磺酸根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 (alkanol ammonium salts)：

[0232] - 具有 10 至 22 个碳原子的直链脂肪酸 (肥皂)，

[0233] - 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，

[0234] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基肌氨酸盐，

[0235] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基牛磺酸盐，

[0236] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基羟乙磺酸盐 (acyl isothionates)，

[0237] - 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，

[0238] - 具有 12 至 18 个碳原子的直链烷基磺酸酯，

[0239] - 具有 12 至 18 个碳原子的直链 α - 烯基磺酸酯，

[0240] - 具有 12 至 18 个碳原子的脂肪酸的 α - 磺基脂肪酸甲酯，

[0241] - 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 碳原子的直链烷基， $x' = 0$ 或 1 至 12，

[0242] - 根据 DE-A-3 725 030 的表面活性的羟基磺酸盐的混合物；

[0243] - 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；

[0244] - 根据 DE-A-3 926 344，尤其是第 2 页第 36 至 54 行，具有 12 至 24 碳原子和 1 至 6 个双键的不饱和脂肪酸的磺酸盐；

[0245] - 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

[0246] - 如 WO 00/10518，尤其是第 45 页第 11 行至第 48 页第 3 行所述的阴离子表面活性剂。

[0247] 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 (glycolether 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。

[0248] 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- 羟基乙基咪唑啉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。

[0249] 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。

[0250] 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：

[0251] -2 至 30mol 环氧乙烷和 / 或 0 至 5mol 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 30mol 环氧乙烷和 / 或 0 至 5mol 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 30mol 环氧乙烷和 / 或 0 至 5mol 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，

[0252] -1 至 30mol 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，

[0253] $-C_8-C_{22}$ 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，

[0254] -5 至 60mol 环氧乙烷与蓖麻油和氢化蓖麻油的加成产物，

[0255] - 环氧乙烷与失水山梨糖醇脂肪酸酯的加成产物，

[0256] - 环氧乙烷与脂肪酸烷醇酰胺的加成产物。

[0257] 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。

[0258] 可以优选使用具有受限的同系物分布的产物。

[0259] 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 proteinhydrolysates)。

[0260] 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 (diquatery 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。

[0261] 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。

[0262] 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。

[0263] 可用作阳离子表面活性剂的季铵糖衍生物 (quatery 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。

[0264] 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。

[0265] 式 (1) 染料适合用于对有机物质, 优选含角蛋白的纤维进行染色。

[0266] 本发明另一优选的实施方式涉及用式 (1) 染料处理含角蛋白的纤维的方法。

[0267] 该方法包括

[0268] (a) 使至少一种式 (1) 化合物与角蛋白纤维接触,

[0269] (b) 静置该纤维, 和

[0270] (c) 然后冲洗纤维。

[0271] 例如, 染色的方法如 WO 01/66646 第 15 页第 32 行至第 16 页第 2 行中所述。

[0272] 另一优选的方法包括在还原剂存在下处理毛发。

[0273] 优选的还原剂为例如巯基乙酸或其盐、甘油单巯基乙酸酯、半胱氨酸、2-巯基丙酸、2-巯基乙胺、硫羟乳酸、硫甘油、亚硫酸钠、连二亚硫酸盐、亚硫酸铵、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、氢醌、磷、硼氢化物 (borhydride)、氰基硼氢化物、三乙酰氧基硼氢化物、三甲氧基硼氢化物盐 (钠盐、锂盐、钾盐、钙盐、季铵盐)。

[0274] 此外, 本发明涉及一种方法, 其包括如下处理毛发:

[0275] (a) 任选地用还原剂处理,

[0276] (b) 用如上所定义的本发明的染料混合物处理, 和

[0277] (c) 用氧化剂处理。

[0278] 在使用上述还原剂的情况下, 步骤 (a) 进行的时限可短, 为 0.1 秒至 30 分钟, 例如为 0.1 秒至 10 分钟。

[0279] 染料混合物施用到毛发上, 可以在 15 至 100°C 的温度范围内进行。通常, 在室温进行施用。

[0280] 反应步骤的顺序通常不是重要的, 可首先施用还原剂或在最后的步骤中施用还原剂。

[0281] 通常, 将氧化剂与酸或碱一起施用。

[0282] 所述酸为例如柠檬酸、磷酸或酒石酸。

[0283] 所述碱为例如氢氧化钠、氨水或单乙醇胺。

[0284] 式 (1) 染料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。

[0285] 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式(1)染料施加至毛发上。

[0286] 进一步优选的是,对含角蛋白的纤维进行染色的方法,其包括用至少一种式(1)染料、碱和氧化剂处理含角蛋白的纤维。

[0287] 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,让所施加的混合物保持在毛发上,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,并对毛发进行染色。

[0288] 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。

[0289] 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200g。

[0290] 氧化剂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,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)或酶也是适用的。

[0291] 还优选的氧化剂是

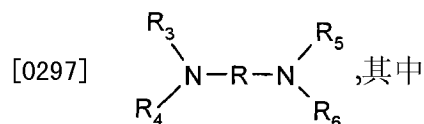
[0292] - 用来获得淡化颜色的氧化剂,如W0 97/20545,尤其是第9页第5至9行所述,

[0293] - 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W0 99/40895)所述。

[0294] 最优选的氧化剂是过氧化氢,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。

[0295] 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。

[0296] 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:



[0298] R是亚丙基残基,其可取代有OH或C₁-C₄烷基,

[0299] 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。

[0300] 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。

[0301] 将包括式(1)染料的制剂施加至含角蛋白的纤维(优选毛发)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W0 97/20545第4页第19行至第27行所述。

[0302] 第一隔室含有例如至少一种式(1)染料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式(1)染料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。

[0303] 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,其包括

[0304] (a) 混合至少一种式 (1) 染料、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

[0305] (b) 使含角蛋白的纤维与步骤 a) 中制备的混合物接触。

[0306] 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。

[0307] 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) 和至少一种式 (1) 染料,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。

[0308] 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式 (1) 染料;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。

[0309] 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,式 (1) 染料 (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。

[0310] 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)。

[0311] 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。

[0312] 本发明染色组合物中非常合适的赋形剂是锯屑。

[0313] 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。

[0314] 此外,本发明涉及式 (1) 染料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。

[0315] 此外,本发明涉及用式 (1) 染料和封端的重氮化合物对含角蛋白纤维进行染色的方法,其包括,

[0316] (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式 (1) 染料处理含角蛋白的纤维;和

[0317] (b). 任选地在其它染料, 和任选的至少一种式 (1) 染料存在下, 通过用酸处理将 pH 调节为 6 至 2 的范围,

[0318] 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式 (1) 染料。

[0319] 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。

[0320] 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。

[0321] “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。

[0322] 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。

[0323] 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的合适缓冲溶液。

[0324] 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。

[0325] 此外, 本发明涉及用式 (1) 染料和至少一种酸性染料对含角蛋白纤维进行染色的方法。

[0326] 以下实施例用于说明染色的方法, 该方法并不限于此。除非具体指出, 份数和百分比是基于重量的。指定的染料的量是相对于被着色的物质的。

[0327] t、s、d、q 和 J 定义 NMR 光谱值, 其中 t 是三重峰, s 是单峰, d 是二重峰 (duplet), q 是四重峰 (quartett), J 是偶合常数 (coupling constant)。

[0328] 实施例

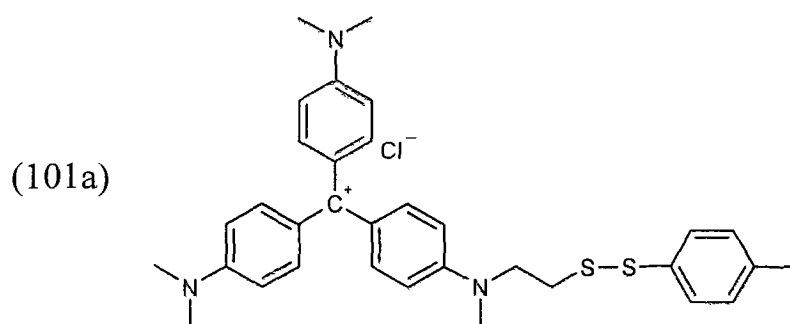
[0329] A. 制备实施例

[0330] 实施例 A1:

[0331] 式 (101a) 的化合物如文献 (Vargas-Baca et al. Can. J. Chem. (2002), 80(11), 1625-1633) 中所述制备。

[0332] 该化合物本身可用于对含角蛋白的纤维进行还原性染色。

[0333]

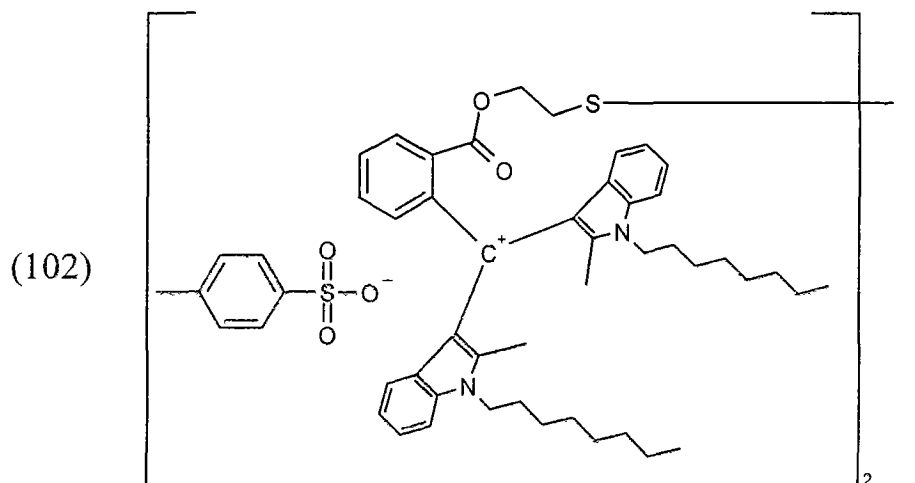


[0334] 实施例 A2:

[0335] 用水分离器 (water separator), 使将 10.00g 颜料 I-6B (Pergascript I-6B) (RN 50292-95-0)、1.259g 二巯基二乙醇 (dithiodiethanol) 和 3.95g 甲苯磺酸一水合物在 100ml 氯仿中的溶液回流 4 天。此后不再观察到水的分离。真空除去溶剂, 粗产物经柱色谱 (硅胶、甲苯 / 丙酮梯度洗脱) 纯化。

[0336] 产量: 1.78g 式 (102) 的化合物,

[0337]

[0338] MS (ES⁺) : m/z = 677 (M²⁺) ; UV/VIS : $\lambda_{\max} = 531\text{nm}$ 。

[0339] B. 应用实施例

[0340] 实施例 B1:

[0341] 使用以下组合物处理毛发:

[0342]

组合物(B-1)	
长效-制剂	
(含量以重量百分比计)	
巯基乙酸铵(71%)	21.6
碳酸氢铵	5.00
聚季铵-11	1.00
氢化蓖麻油聚醇酯 (Hydrogenated Ricinus Oil Polyolester)	0.80
乙氧基二甘醇(Ethoxy Diglycol)	1.50
叶绿酸(Chlorophyllin)	0.05
香料	0.2
氨水	pH 8.5
水	加至100.00

[0343]

组合物(B-2)	
染色-制剂	
(含量以重量百分比计)	
根据实施例A1或A2制备的染料	1.0
鲸蜡硬脂醇(cetyl stearyl alcohol)	11.00
油基聚氧乙烯(5)醚(Oleth-5)	5.0
油酸	2.5
硬脂酸单乙醇酰胺	2.5
椰油脂肪酸单乙醇酰胺	2.5
月桂基硫酸钠	1.7
1,2-丙二醇	1.0

[0344]

氯化铵	0.5
EDTA 四钠盐	0.2
香料	0.4
小麦蛋白水解物	0.2
二氧化硅	0.1
氨水 (25%)	9.2
组合物的 pH	9.8
水	加至 100

[0345]

组合物(B-3)	
长效固定剂-制剂 (含量以重量百分比计)	
过氧化氢	2.5
鲸蜡硬脂醇	2.0
月桂基醚硫酸钠	1.2
C ₁₂ -C ₁₄ -烷基聚二醇醚 (C ₁₂ -C ₁₄ -alkyl polyglycoether)	1.0
香料	0.2
水	加至100.0

[0346] 根据以下的一般步骤将三种组合物 (B-1)-(B-3) 施用至毛发：

[0347] 用香波洗涤一络漂白的人类毛发。然后将毛巾干燥的发络置于玻璃板上。将溶液 (B-1) (长效溶液) 施用至湿润的发络。10min 之后, 在室温用自来水冲洗该发络, 并用纸巾压紧 (pressed out)。然后用含有表 2 中所述的染料混合物的溶液 (B-2) 处理该发络 20min, 并在室温用水冲洗。

[0348] 然后将溶液 (B-3) (长效固定剂) 施用至该毛巾干燥的发络。10min 之后, 再次在室温用自来水冲洗该发络, 并干燥。

[0349] 用根据实施例 1 和 2 制备的化合物处理的所有发络都显示出浓的着色 (intense coloration) 和良好的耐洗性。