



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1835730 B

(45) 授权公告日 2011.03.16

(21) 申请号 200480023515.8

(22) 申请日 2004.06.16

(30) 优先权数据

03/07186 2003.06.16 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.02.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2004/001517 2004.06.16

(87) PCT申请的公布数据

W02004/112738 FR 2004.12.29

(73) 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 H·萨马恩 L·赫考伊特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 段晓玲

(51) Int. Cl.

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6416770 B1, 2002.07.09, 实施例、权利要求书.

EP 1133975 A2, 2001.09.19, 全文.

US 2001044975 A1, 2001.11.29, 实施例.

US 5708151 A, 1998.01.13, 实施例 3、7、9-18.

FR 2825625 A, 2002.12.13, 说明书 5-11 页、实施例、权利要求书.

W0 03006554 A1, 2003.01.23, 实施例、权利要求书.

W0 0230374 A1, 2002.04.18, 实施例.

王培义. 化妆品 - 原理配方生产工艺
1. 化学工业出版社, 1998, 184-193.

审查员 林瀚云

权利要求书 3 页 说明书 21 页

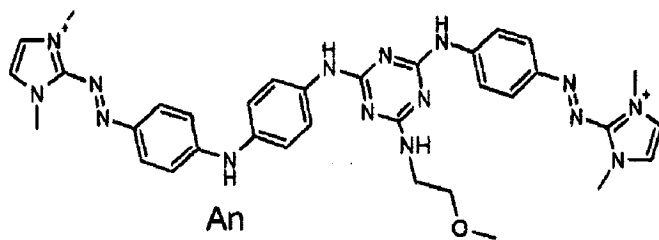
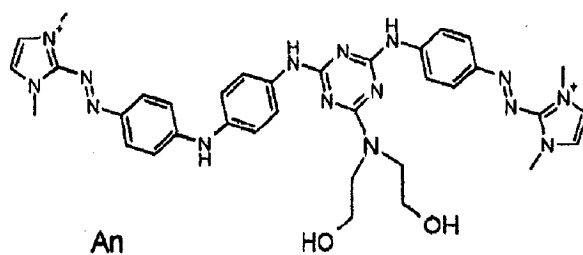
(54) 发明名称

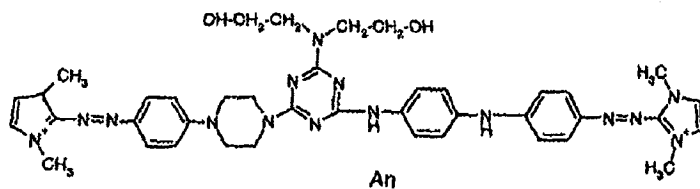
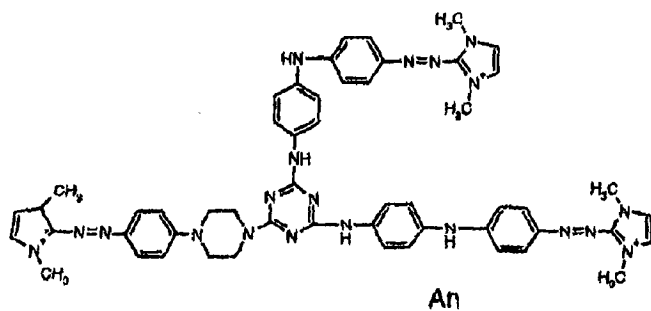
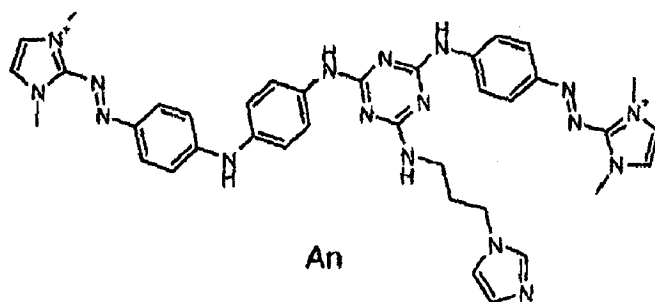
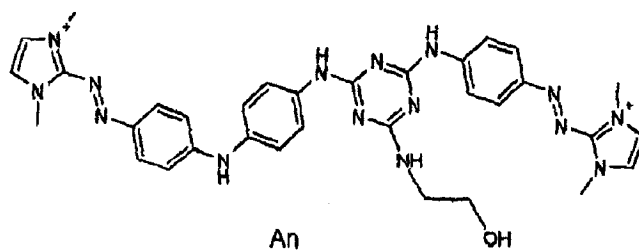
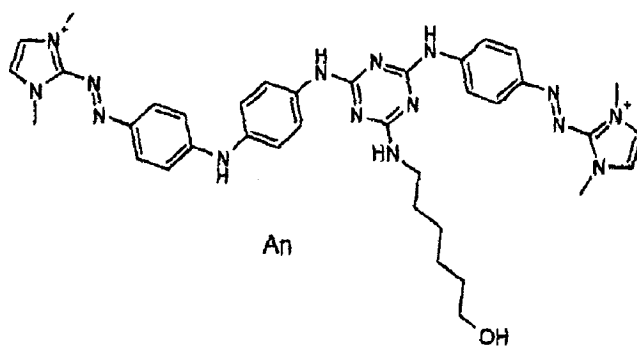
包含至少一种具有混合生色团的直接阳离子染料的着色增亮组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含在合适的染色介质中的氧化剂、碱化剂和阳离子混合染料,其中碱化剂的用量为使得该组合物 pH 大于 7 的量,该阳离子混合染料包含多种经连接体连接在一起的生色团,其中至少两种生色团是不同,该生色团在 400-800nm 具有吸收。本发明可以获得特别牢固的染色。

1. 增亮染料组合物,其包含在合适的染色介质中的氧化剂、碱化剂和阳离子混合染料,其中碱化剂的用量为使得该组合物 pH 大于 7 的量,该阳离子混合染料对应于如下的结构:





其中的阴离子 An 是有机或无机阴离子,选自卤素阴离子;氢氧根;硫酸根;硫酸氢根;C₁-C₆ 烷基硫酸根;磷酸根;碳酸根;碳酸氢根;高氯酸根;乙酸根;酒石酸根;柠檬酸根;草酸根;C₁-C₆ 烷基磺酸根;任选用 C₁-C₄ 烷基取代的芳基磺酸根。

2. 如权利要求 1 的组合物, 其中相对于组合物的总重量, 混合染料的量为 0.005% -10%。

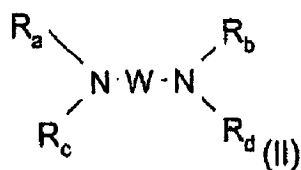
3. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 还包含一种或多种权利要求 1 或 2 定义的混合染料以外的直接染料。

4. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 包含选自对苯二胺类、二苯基亚烷基二胺类、对氨基苯酚类、邻氨基苯酚类和杂环碱类及其加成盐的氧化显色碱。

5. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 包含选自间苯二胺类、间氨基苯酚类、间二酚类、萘基成色剂和杂环成色剂及其加成盐的成色剂。

6. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其中 pH 为 8-11。

7. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述碱化剂选自氨水、碱性碳酸盐类、单-、二-和三-乙醇胺, 氢氧化钠、氢氧化钾和下述式 (II) 化合物:



其中 W 是未取代的或被羟基或 C₁-C₄ 烷基取代的亚丙基; 相同或不同的 R_a、R_b、R_c 和 R_d 代表氢原子、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 羟基烷基。

8. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述氧化剂是过氧化氢。

9. 氧化染色角蛋白纤维的方法, 特征在于施加权利要求 1-6 任一项所定义的染料组合物到纤维上, 并停留足以产生期望的增亮和染色的时间。

10. 如权利要求 9 的方法, 其包括氧化剂, 其中所述氧化剂被包含在不同于权利要求 1 或 2 所定义的包含混合染料的组合物的组合物中。

11. 多隔室装置, 其中第一隔室包含权利要求 1 的染料组合物和第二隔室包含氧化剂, 其中染料组合物包含碱化剂和混合染料。

12. 权利要求 1 的增亮染料组合物用于增亮染色角蛋白纤维的用途。

13. 权利要求 12 的用途, 得到良好的洗发剂牢度。

14. 权利要求 12 的用途, 得到良好的染色相对于时间的牢度。

15. 权利要求 12 的用途, 得到随时间推移是稳定的染料组合物。

包含至少一种具有混合生色团的直接阳离子染料的着色增亮组合物

[0001] 本发明涉及包含含有不同生色团的直接阳离子染料的染料组合物,尤其是用于角蛋白纤维增亮(lightening)染色的组合物。本发明还涉及使用该组合物的染色方法,以及涉及该组合物用于角蛋白纤维增亮的用途。

[0002] 用含有氧化染料前体的染料组合物染色角蛋白纤维尤其是人类的头发,是已知的实践,所述氧化染料前体通常称为氧化显色碱,例如邻或对苯二胺、邻或对氨基苯酚和杂环化合物。这些氧化显色碱是无色的或浅颜色的化合物,当与氧化产品结合时,可通过氧化缩合过程产生有色化合物。

[0003] 还已知通过使这些氧化显色碱与成色剂或染色调节剂结合,由这些氧化显色碱得到的色调可能会发生变化,成色剂或染色调节剂特别是选自芳香族间二胺类、间氨基苯酚类、间二酚类和某些杂环化合物例如吡啶化合物。

[0004] 用作氧化显色碱和成色剂的各种分子使得可以得到各种颜色。

[0005] 这个氧化染色方法在于向角蛋白纤维施加显色碱或显色碱和成色剂的混合物,并使用过氧化氢水溶液作为氧化剂,使混合物在纤维上发生作用然后漂洗纤维。由上述方法得到的染色是永久的、浓厚的和耐外部因素的,特别是耐光、恶劣天气、洗涤、汗水和摩擦。通常在碱性 pH 进行的这个方法使得染色和增亮纤维可以同时进行,这在实践中由可以得到比原始颜色更亮(lighter)的最终染色反应出来。此外,纤维增亮具有在灰色毛发的情况下产生一致颜色的有利效果和在天然颜色毛发的情况下显示颜色也就是使显示颜色的可能性更高的有利效果。

[0006] 通过直接染色来染色角蛋白纤维也是已知的实践。通常用于直接染色的方法在于向角蛋白纤维施加直接染料,所述直接染料是对纤维具有亲和力的有色的染色用分子,使所述染料在纤维上发生作用然后漂洗纤维。

[0007] 使用例如硝基苯类、蒽醌染料、硝基吡啶类的直接染料或者偶氮、咕吨、吡啶、吡嗪或三芳基甲烷类染料是已知的实践。

[0008] 这些直接染料可以由一种或多种生色团组成,这些生色团可以是相同的或不同的。由几个生色团组成的染料例如描述于文献 FR1540423、EP1133975、EP1133976、US5708151 和 WO 02/078596 中。

[0009] 使用直接染料得到的染色是暂时的或半永久的染色,因为将直接染料结合到角蛋白纤维上的相互作用的本质和直接染料从纤维表面和/或纤维芯解吸,是直接染色力差以及耐洗牢度和耐汗牢度差的原因。

[0010] 某些直接染料可以结合有氧化剂,从而可以在染色的时候实现纤维的增亮。例如,专利申请 EP 810851 描述了含有直接染料的染料组合物,所述直接染料含有至少一个偶氮或甲亚胺类型的季铵化氮原子,所述染料组合物可以在碱性 pH 与氧化组合物即时混合。

[0011] 但是,所得颜色在色彩的牢度方面不总是令人满意的。它们在洗发剂的作用下消失,在增亮的角蛋白纤维上隐约可见。此外,当染料组合物包含直接染料混合物时,颜色随时间的推移而发生变化,这种改变是每种染料对于角蛋白纤维的不同亲和力和抵御外部试

剂（如洗发剂）造成的。

[0012] 本发明的目标是提供不存在直接染料缺点的可用于增亮染色的直接染料。特别地，本发明的目标之一是提供直接染料，所述直接染料在氧化剂和 / 或碱化剂的存在下仍然足够稳定，同时可获得所述纤维的增亮和染色。本发明的另一个目标是提供直接染料，所述直接染料可以变化所需色调，而不存在随时间推移颜色发生改变的问题，而且所述直接染料可使待染色的角蛋白纤维被染得和用氧化染料一样浓厚，其对光、对恶劣天气、洗涤和汗水的耐性和所述氧化染料一样稳定，而且持久。

[0013] 本发明实现了上述目标，本发明的一个主题是在合适的染色介质中包含氧化剂、碱化剂和阳离子混合染料的增亮染料组合物，其中所述碱化剂的用量是使得该组合物 pH 大于 7 的量，所述阳离子混合染料包含通过连接体 (linker) 连接在一起的几个生色团，这些生色团中的至少两个是不同的，所述生色团表现出至少一个在 400-800nm 之间的最大吸收。

[0014] 本发明主题还涉及使用该组合物的染色方法。

[0015] 本发明另一主题涉及本发明组合物用于染色角蛋白纤维，尤其是人角蛋白纤维（如头发）的用途，尤其涉及获得好的耐洗发剂的牢度 (fastness)。

[0016] 特别地，本发明组合物可以获得角蛋白纤维的增亮和染色，其中该增亮和染色相对于各种外部试剂是牢固的，特别是对于洗发剂是牢固的。此外，该组合物还可以避免随时间推移颜色发生改变的问题。

[0017] 所述用于本发明的阳离子混合直接染料尤其在增亮组合物中是稳定的，该增亮组合物包含碱化剂（如氨水）和 / 或氧化试剂（如过氧化氢）。特别的，当该混合染料用于非增亮组合物（即不包含碱化剂或任何增亮试剂的组合物）中时，和当该混合染料与包含碱化剂（如氨水）或氧化剂（如过氧化氢水溶液）时，或同时包含碱化剂和氧化剂的组合物一起使用时，发络的着色基本上不变化。

[0018] 本发明中，用于本发明的阳离子混合染料是其阳离子电荷可形成生色团的主要部分和 / 或连接体的主要部分的染料，或其阳离子电荷通过取代基在生色团和 / 或在连接体上存在的染料。

[0019] 根据本发明，术语“生色团”是指衍生自染料的基团，即衍生自在可见辐射范围 (400-800nm) 有至少一个最大吸收的分子的基团，该吸收要求没有在先的氧化作用或其它任何化学物质的组合。

[0020] 对于本发明的目的，当生色团的化学结构不同时，将认为所述生色团是不同的。这些生色团可以是衍生自不同种类或衍生自相同种类的生色团，只要它们具有不同的化学结构即可。例如，生色团可以选自偶氮染料种类，但是组成它们的基团化学结构不一样。

[0021] 根据本发明一种特殊实施方案，该混合染料包含至少一种阳离子生色团和优选至少两种阳离子生色团，该连接体可能是阳离子或非阳离子的。

[0022] 作为在本发明中有用的生色团，可以提及衍生自如下染料的基团：吡啶类、吡啶酮类、anthranthrones、葱素嘧啶类、葱醌类、吡嗪类、偶氮类、甲亚胺类、苯并葱酮类、苯并咪唑类、苯并咪唑酮类、苯并吡啶类 (benzindoles)、苯并噻唑类、苯并吡喃类、苯并噻唑类、苯醌类、双 - 吡嗪类 (bis-azines)、双 - 异二氢吡啶类 (bis-isoindolines)、苯胺基甲酰类 (carboxanilides)、香豆素类、花青苷类（氮杂羰基花青苷，二氮杂羰基花青苷，二氮杂

半花青苷 (diazahemicyanin), 半花青苷 (hemicyanin) 和四氮杂羰基花青苷)、二嗪类、二酮基吡咯并吡咯类、二噁嗪类、二苯胺类、二苯甲烷类、二噻嗪类、类黄酮例如黄烷士酮类和黄酮类、fluorindines、甲腈类、脞类特别是芳基脞类、羟基酮类、吲达胺类、阴丹酮类、靛类 (indigoids) 和假靛类、靛酚类、靛苯胺类、异吲哚啉类、异吲哚啉类、异吲哚啉酮类、异宜和蓝酮类 (isoviolanthrones)、内酯类、甲川类 (methines)、萘二甲酰亚胺类、萘甲酰苯胺类、naphtholactams、萘醌类、硝基染料特别是硝基 (杂) 芳香族染料、噁二唑类、噁嗪类、perilones、perinones、茈类、吩嗪类、吩噻嗪类、酞菁类、多烯类 / 类胡萝卜素类、卟啉类、皮葱酮类、吡唑葱酮类 (pyrazolanthrones)、吡唑啉酮类、pyrimidinoanthrones、焦宁类、喹吡啶酮类、喹啉类、喹酞酮类 (quinophthalones)、squaranes、均二苯代乙烯类、四唑鎓类、噻嗪类、硫靛类、硫代焦宁类、三芳基甲烷类、咕吨类。

[0023] 作为在本发明中有用的生色团, 更加特别地可以提及衍生自如下染料的基团: 吡啶类、吡啶酮类、anthranthrones、葱醌类、吡嗪类、偶氮类、甲亚胺类、苯并葱酮类、苯醌类、双 - 吡嗪类、花青苷类 (氮杂羰基花青苷, 二氮杂羰基花青苷, 二氮杂半花青苷 (diazahemicyanin), 半花青苷 (hemicyanin) 和四氮杂羰基花青苷)、二嗪类、二酮基吡咯并吡咯类、二噁嗪类、二苯甲烷类、二噻嗪类、类黄酮例如黄烷士酮类和黄酮类、甲腈类、脞类特别是芳基脞类、吲达胺类、阴丹酮类、靛类和假靛类、靛酚类、靛苯胺类、异宜和蓝酮类、甲川类、萘二甲酰亚胺类、naphtholactams、萘醌类、硝基染料特别是硝基 (杂) 芳香族染料、吩嗪类、吩噻嗪类、酞菁类、多烯类 / 类胡萝卜素类、卟啉类、皮葱酮类、喹吡啶酮类、喹酞酮类 (quinophthalones)、四唑鎓类、噻嗪类、硫靛类、硫代焦宁类、三芳基甲烷类、咕吨类。

[0024] 在根据本发明可以使用的硝基生色团之中, 以非限制性方式可以提及衍生自如下化合物的基团:

[0025] -1,4- 二氨基 -2- 硝基苯

[0026] -1- 氨基 -2- 硝基 -4-(β - 羟基乙基氨基) 苯

[0027] -1- 氨基 -2- 硝基 -4- 二 (β - 羟基乙基) 氨基苯

[0028] -1,4- 二 (β - 羟基乙基氨基) -2- 硝基苯

[0029] -1- β - 羟基乙基氨基 -2- 硝基 -4- 二 - (β - 羟基乙基 - 氨基) 苯

[0030] -1- β - 羟基乙基氨基 -2- 硝基 -4- 氨基苯

[0031] -1- β - 羟基乙基氨基 -2- 硝基 -4-(乙基) (β - 羟基乙基) 氨基苯

[0032] -1- 氨基 -3- 甲基 -4- β - 羟基乙基氨基 -6- 硝基苯

[0033] -1- 氨基 -2- 硝基 -4- β - 羟基乙基氨基 -5- 氯苯

[0034] -1,2- 二氨基 -4- 硝基苯

[0035] -1- 氨基 -2- β - 羟基乙基氨基 -5- 硝基苯

[0036] -1,2- 二 (β - 羟基乙基氨基) -4- 硝基苯

[0037] -1- 氨基 -2-[三 (羟基甲基) 甲基氨基] -5- 硝基苯

[0038] -1- 羟基 -2- 氨基 -5- 硝基苯

[0039] -1- 羟基 -2- 氨基 -4- 硝基苯

[0040] -1- 羟基 -3- 硝基 -4- 氨基苯

- [0041] -1- 羟基 -2- 氨基 -4,6- 二硝基苯
- [0042] -1- β - 羟基乙氧基 -2- β - 羟基乙基氨基 -5- 硝基苯
- [0043] -1- 甲氧基 -2- β - 羟基乙基氨基 -5- 硝基苯
- [0044] -1- β - 羟基乙氧基 -3- 甲基氨基 -4- 硝基苯
- [0045] -1- β , γ - 二羟基丙氧基 -3- 甲基氨基 -4- 硝基苯
- [0046] -1- β - 羟基乙基氨基 -4- β , γ - 二羟基丙氧基 -2- 硝基苯
- [0047] -1- β , γ - 二羟基丙基氨基 -4- 三氟甲基 -2- 硝基苯
- [0048] -1- β - 羟基乙基氨基 -4- 三氟甲基 -2- 硝基苯
- [0049] -1- β - 羟基乙基氨基 -3- 甲基 -2- 硝基苯
- [0050] -1- β - 氨基乙基氨基 -5- 甲氧基 -2- 硝基苯
- [0051] -1- 羟基 -2- 氯 -6- 乙基氨基 -4- 硝基苯
- [0052] -1- 羟基 -2- 氯 -6- 氨基 -4- 硝基苯
- [0053] -1- 羟基 -6- 二 (β - 羟基乙基) 氨基 -3- 硝基苯
- [0054] -1- β - 羟基乙基氨基 -2- 硝基苯
- [0055] -1- 羟基 -4- β - 羟基乙基氨基 -3- 硝基苯。
- [0056] 在根据本发明可以使用的偶氮生色团之中,可以提及衍生自描述于专利申请 WO 95/15144、WO 95/01772 和 EP-714954 中的阳离子偶氮染料的基团。
- [0057] 在衍生自下述偶氮染料的基团中还可以提及的是描述于 ColorIndex International 第三版中的下列物质:
- [0058] - 分散红 17
- [0059] - 酸性黄 9
- [0060] - 酸性黑 1
- [0061] - 碱性红 22
- [0062] - 碱性红 76
- [0063] - 碱性黄 57
- [0064] - 碱性棕 16
- [0065] - 酸性黄 36
- [0066] - 酸性橙 7
- [0067] - 酸性红 33
- [0068] - 酸性红 35
- [0069] - 碱性棕 17
- [0070] - 酸性黄 23
- [0071] - 酸性橙 24
- [0072] - 分散黑 9。
- [0073] 还可以提及 1-(4'-氨基二苯基偶氮)-2-甲基-4-[二(β - 羟基乙基) 氨基] 苯和 4-羟基-3-(2-甲氧基苯基偶氮)-1-萘磺酸。
- [0074] 在醌生色团中可以提及的是衍生自下列染料的基团:
- [0075] - 分散红 15
- [0076] - 溶剂紫 13

- [0077] - 酸性紫 43
- [0078] - 分散紫 1
- [0079] - 分散紫 4
- [0080] - 分散蓝 1
- [0081] - 分散紫 8
- [0082] - 分散蓝 3
- [0083] - 分散红 11
- [0084] - 酸性蓝 62
- [0085] - 分散蓝 7
- [0086] - 碱性蓝 22
- [0087] - 分散紫 15
- [0088] - 碱性蓝 99
- [0089] 和以下的化合物：
- [0090] -1-N- 甲基吗啉鎓丙基氨基 -4- 羟基蒽醌
- [0091] -1- 氨基丙基氨基 -4- 甲基氨基蒽醌
- [0092] -1- 氨基丙基氨基蒽醌
- [0093] -5- β - 羟基乙基 -1,4- 二氨基蒽醌
- [0094] -2- 氨基乙基氨基蒽醌
- [0095] -1,4- 二 (β , γ - 二羟基丙基氨基) 蒽醌。
- [0096] 在吖嗪 (azine) 生色团中可以提及的是衍生自下列化合物的基团：
- [0097] - 碱性蓝 17
- [0098] - 碱性红 2。
- [0099] 在根据本发明可以使用的 indoamine 生色团之中,可以提及的是衍生自下列化合物的基团：
- [0100] -2- β - 羟基乙基氨基 -5-[二 (β -4' - 羟基乙基) 氨基]- 苯胺基 -1,4- 苯醌；
- [0101] -2- β - 羟基乙基氨基 -5-(2' - 甲氧基 -4' - 氨基) 苯胺基 -1,4- 苯醌；
- [0102] -3-N(2' - 氯 -4' - 羟基) 苯基乙酰氨基 -6- 甲氧基 -1,4- 苯醌亚胺；
- [0103] -3-N(3' - 氯 -4' - 甲基氨基) 苯基脒基 -6- 甲基 -1,4- 苯醌亚胺；
- [0104] -3-[4' -N-(乙基氨基甲酰甲基) 氨基] 苯基脒基 -6- 甲基 -1,4- 苯醌亚胺。
- [0105] 还可以提及描述于文献 US 5888252, EP 1133975, W003/029359, EP 860636, W0 95/01772, W0 95/15144 和 EP 714954 中的生色团。还可以提及描述于百科全书 " The chemistry of synthetic dye " , K.Venkataraman,1952, Academic Press,第 1-7 卷,百科全书 " Kirk-Othmer " " Chemical Technology " , " Dyes and Dye Intermediate " 章,1993, Wiley&Sons, 以及百科全书 " Ullmann ' s Encyclopedia of Industrial Chemistry " 第七版, Wiley&Sons 各章中的生色团。
- [0106] 优选地,生色团选自偶氮、咕吨、腈特别是芳基腈、吩噻嗪、吖啶、花青苷例如四氮杂羰基花青苷、蒽醌、甲川、甲亚胺、二酮基吡咯并吡咯、靛和硝基特别是硝基 (杂) 芳香族生色团。
- [0107] 根据一个甚至更多个特定实施方案,生色团选自偶氮、腈特别是芳基腈、花青苷例

如四氮杂羰基花青苷、葱醌、甲川、甲亚胺和硝基特别是硝基（杂）芳香族生色团。

[0108] 该混合阳离子染料优选包含 2-4 种不同生色团,和优选两种或三种不同的生色团。

[0109] 根据一个特定实施方案,混合染料是至少双阳离子的,阳离子填充物 (cationic filler) 由生色团和 / 或由连接体携带。根据该实施方案的变化形式,至少两个生色团是阳离子生色团,连接体可以是阳离子化的。

[0110] 优选地,本发明的混合染料对应于下面的结构式

[0111] 染料 1-L- 染料 2

[0112] 其中 L 是阳离子或非阳离子连接体,染料 1 和染料 2 是不同的生色团。

[0113] 阳离子生色团通常是含有季氮 (quaternized nitrogen) 原子的生色团。

[0114] 这些阳离子生色团是,例如直接或作为取代基包含如下基团的生色团:烷基铵、咪唑鎓、吡啶鎓、喹啉鎓、吡啶鎓、苯并咪唑鎓、苯并双三唑鎓 (benzobistriazolium)、苯并吡唑鎓 (benzopyrazolium) (或吡唑鎓)、benzopyridazinium、benzoquinolium、苯并噻唑鎓、苯并三唑鎓、苯并噁唑鎓、联吡啶鎓、双四唑鎓、二氢噻唑鎓、咪唑并吡啶鎓、吡啶鎓、异喹啉鎓、萘并咪唑鎓、萘并噁唑鎓、萘并吡唑鎓、噁二唑鎓、噁唑鎓、噁唑并吡啶鎓、吩嗪鎓、吩噁唑鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、吡唑基三唑鎓、吡啶并咪唑鎓、喹啉鎓 (quinolium)、四唑鎓、噻二唑鎓、噻唑鎓、噻唑并吡啶鎓 (thiazolopyridinium)、噻唑基咪唑鎓、thiopyrylium、三唑鎓或咕吨鎓基团。

[0115] 优选地,这些生色团直接或作为取代基包含烷基铵、咪唑鎓、吡啶鎓、吡啶鎓、苯并咪唑鎓、苯并吡唑鎓 (benzopyrazolium) (或吡唑鎓)、benzopyridazinium、联吡啶鎓、双四唑鎓、咪唑并吡啶鎓、吡啶鎓、萘并咪唑鎓、萘并吡唑鎓、吩嗪鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、吡啶并咪唑鎓、四唑鎓或咕吨鎓基团。

[0116] 在本发明中有用的阳离子生色团的例子已经在前面进行了描述。

[0117] 在专利申请 WO 95/01772、WO 95/15144、EP714954、EP 318294 和 W003/029359 中给出了其它例子。

[0118] 根据一种变化形式,混合染料包含阳离子偶氮生色团。这些生色团描述于例如

[0119] EP 0 850 636,

[0120] FR 2 788 433, EP 920 856, WO 99/48465, FR 2 757 385,

[0121] EP-850 637, EP 918 053, WO 97/44004, FR 2 570 946,

[0122] FR 2 285 851, DE 2 538 363, FR 2 189 006, FR 1 560 664,

[0123] FR 1 540 423, FR 1 567 219, FR 1 516 943, FR 1 221 122,

[0124] DE 4 220 388, DE 4 137 005, WO 01/66646, US 5 708 151,

[0125] WO 95/01772, WO 95/15144, GB 1 195 386, US 3 524 842,

[0126] US 5 879 413, EP 1 062 940, EP 1 133 976, GB 738 585,

[0127] DE 2 527 638, FR 2 275 462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52, Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5, Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202, Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14, Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998), 45(1), 209-211, Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83, Text.

[0128] Res. J. (1984), 54(2), 105-7, Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3, Khim.

Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53, Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8, MRLBull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7, Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4, Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14, Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79, Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72

[0129] 在本发明中,术语连接体是指将生色团从混合染料分开的原子或一组原子。连接体的原子必须满足如下条件:组成混合染料的生色团的最大吸收在波长范围上的位置,相对于各个生色团单独测量即没有通过连接体连接在一起时的最大吸收,改变不超过 30 纳米,更加特别的不超过 15 纳米,优选不超过 10 纳米。连接体可以是阳离子化的或非阳离子的。优选地,该连接体是非阳离子的。

[0130] 根据一种变化形式,连接体是分开每个生色团从而阻止每个生色团的电子离域的原子或一组原子。

[0131] 连接体是例如 C_1-C_{20} 、优选 C_1-C_{14} 和甚至更特别的 C_1-C_6 , 直链、支链或环状的任选取代的基于烃的链,所述基于烃的链的一个或多个碳原子可以被至少一个杂原子例如硫、氮或氧代替和 / 或被至少一个含有杂原子的基团例如羰基代替,所述基于烃的链可以是不饱和的或含有至少一个任选取代的亚烷基;任选取代的亚芳基;任选取代的二价对苯二酰胺基;任选取代的二价杂环基例如二价三嗪基,或 $-NH-CO-$ 基团。

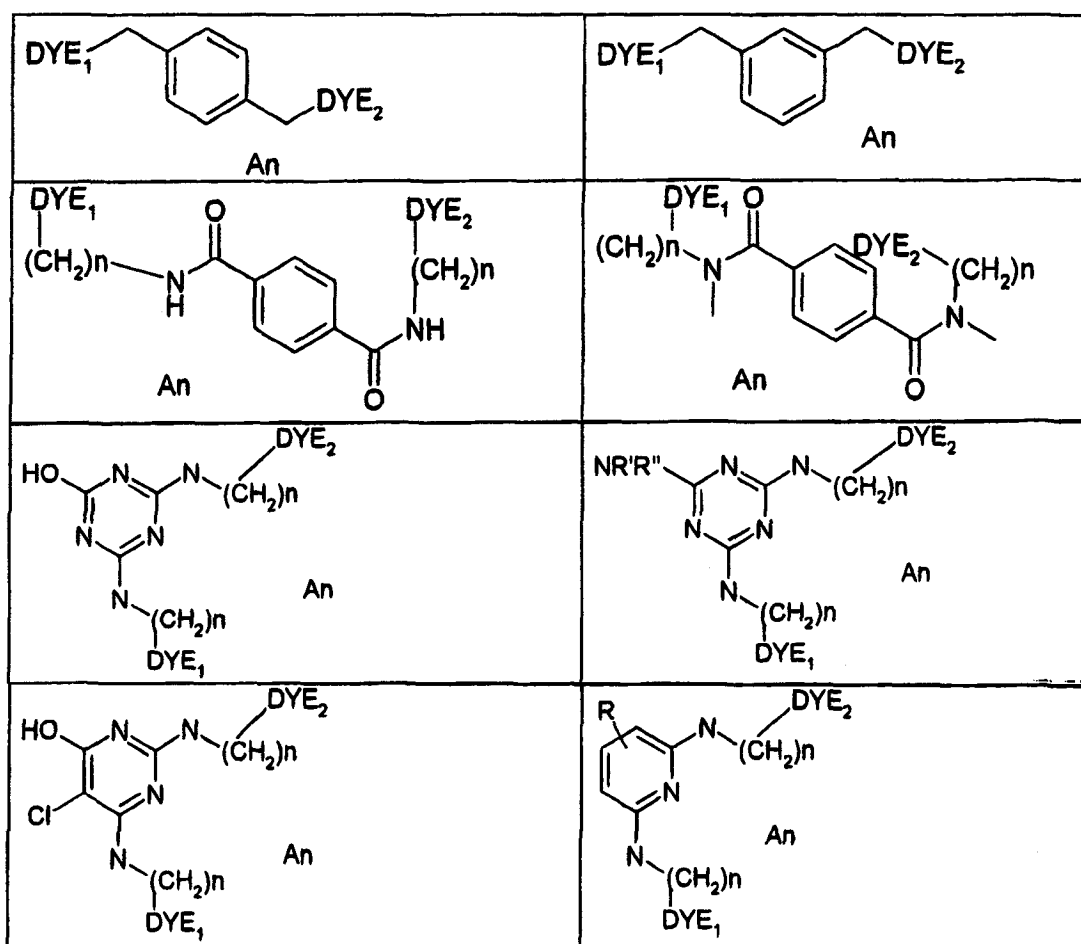
[0132] 所述基于烃的链,以及(亚)烷基,可以是取代的,例如被至少一个羟基、烷氧基特别是 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 (多)羟基烷氧基、氨基、烷基氨基取代,所述烷基氨基包含一个或多个任选带有至少一个羟基、至少一个卤素等的相同或不同的 C_1-C_6 烷基。

[0133] 可以提及的连接体的例子包括亚烷基(C_nH_{2n}),更特别的含有 1-14 个碳原子并优选 1-6 个碳原子,例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等,任选如上所述被取代,任选被至少一个杂原子例如硫、氮或氧间断和 / 或被含有杂原子的基团例如羰基间断;任选取代的(杂)亚芳基,例如亚苯基或亚萘基、亚菲基、三嗪基、嘧啶基、吡啶基、哒嗪基或喹啉基,其是任选取代的;烷基-芳基-烷基基团或烷基-杂芳基-烷基基团,这些基团的烷基部分更特别的包含 1-6 个碳原子。

[0134] 上述(杂)亚芳基可以被一个或多个如下的基团取代: C_1-C_6 烷基; C_1-C_6 烷氧基; C_2-C_6 (多)羟基烷氧基;氨基;用一个或多个相同或不同 C_1-C_6 烷基和 / 或 C_6 芳基取代的氨基,所述烷基任选带有至少一个羟基,所述 C_6 芳基任选被一个或多个 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_2-C_6 (多)羟基烷氧基或氨基取代,或者被一个或多个任选带有至少一个羟基的相同或不同 C_1-C_6 烷基取代的氨基;三氟甲基;氰基;烷基酰氨基,特别是 C_1-C_6 的烷基酰氨基;R 表示 C_1-C_6 烷基的 $RCOO-$ 。

[0135] 可以提及的更加特别的例子包括:

[0136]



[0137] 其中 R 可以是 H、CF₃、CO₂Me、CO₂Et、CN 或 CONH₂，R' 表示氢原子，任选被一个或多个羟基、C₁-C₂ 烷氧基、C₂-C₄ (多) 羟基烷氧基、氨基、C₁-C₂ (二) 烷基胺取代的 C₁-C₈ 烷基或任选取代的芳基，R'' 表示氢原子，任选被一个或多个羟基、C₁-C₂ 烷氧基、C₂-C₄ (多) 羟基烷氧基、氨基、C₁-C₂ (二) 烷基氨基取代的 C₁-C₄ 烷基或任选取代的芳基，n 大于 0，更加特别的在 1-10 之间并优选在 1-5 之间；通过一个或多个化妆品可接收的阴离子 An 保证化合物的电中性。

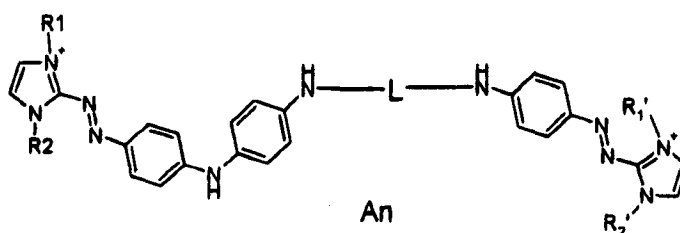
[0138] 可以提及的连接体包括描述于 WO 03/029359 中的三嗪类，在 US5708151 中提及的亚烷基和在 US 5708151 中提及的烷基-芳基-烷基。

[0139] 应注意，为本发明的目的在主链连接染料 1/ 染料 2 的任何亚烷基都被考虑为连接体。

[0140] An 是有机或无机阴离子，选自例如卤素阴离子如氯、溴、氟或碘阴离子；氢氧根，硫酸根；硫酸氢根；(C₁-C₆) 烷基硫酸根例如甲基硫酸根或乙基硫酸根；磷酸根；碳酸根；碳酸氢根；高氯酸根；乙酸根；酒石酸根；柠檬酸根；草酸根；(C₁-C₆) 烷基磺酸根例如甲磺酸根；任选用 C₁-C₄ 烷基取代的芳基磺酸根，例如 4- 甲苯磺酸根。

[0141] 以举例方式，混合染料可以通过下式表示：

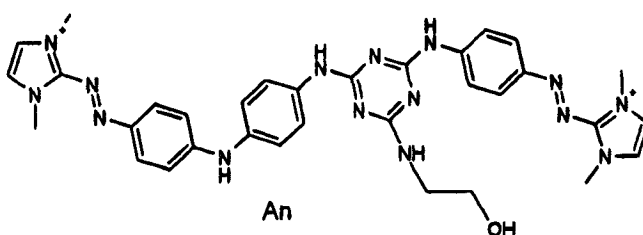
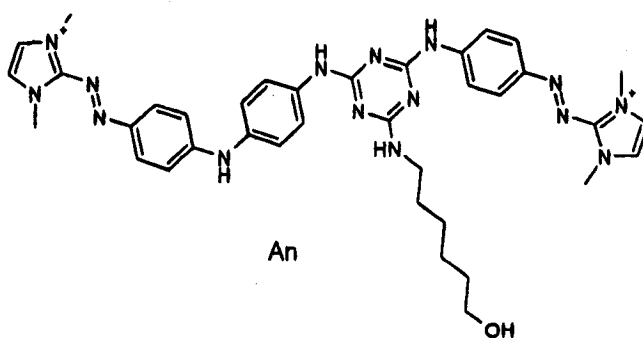
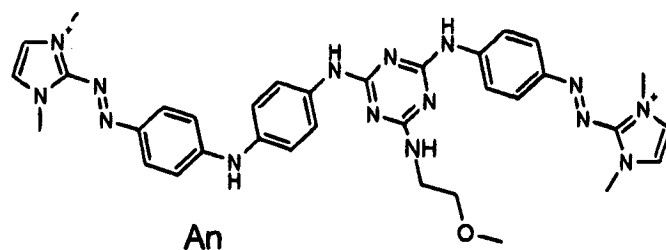
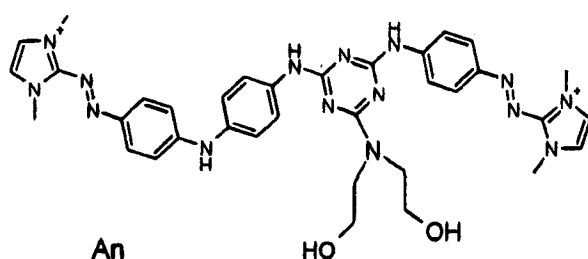
[0142]



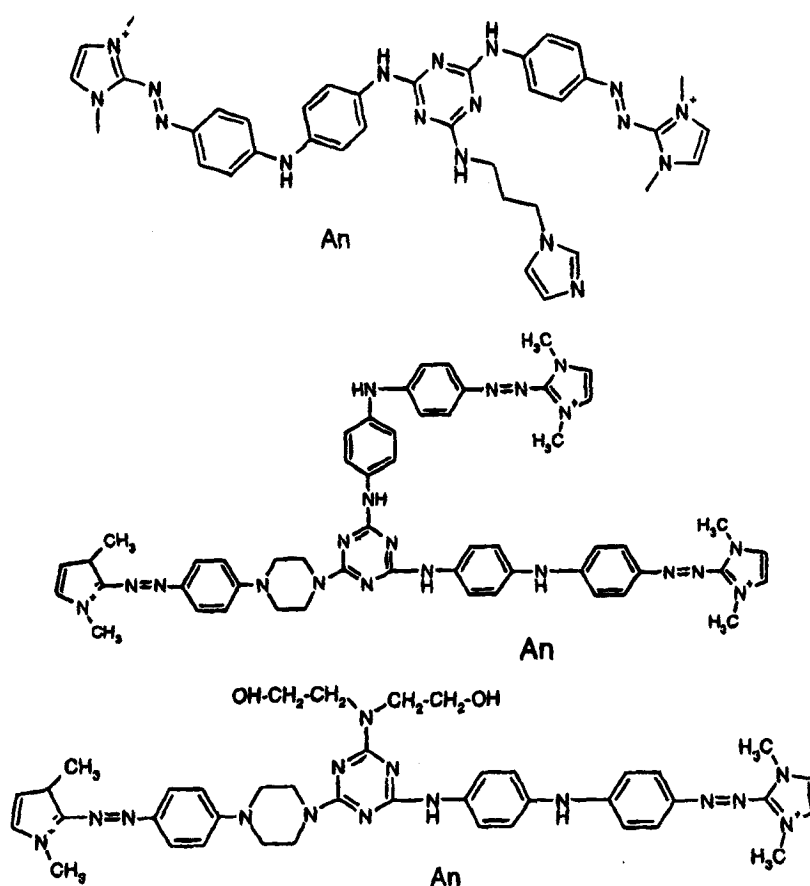
[0143] 其中 L 是如上所述的连接体, R1 和 R1' 独立地选自烷基, 优选 C1-C6 烷基, 任选被一个或多个羟基、C₁-C₂ 烷氧基、C₂-C₄ (多) 羟基烷氧基、氨基、C₁-C₂ (二) 烷基氨基或者任选取代的芳基取代, 和 R2 和 R2' 独立地选自 C1-C6 烷基, 任选被一个或多个羟基、C₁-C₂ 烷氧基、C₂-C₄ (多) 羟基烷氧基、氨基或 C₁-C₂ (二) 烷基氨基取代; 任选取代的苯基; An 表示一个或多个相同或不同的、单价或多价阴离子, 如上面所定义。

[0144] 可以提及的对应于上式的阳离子直接染料的例子包括:

[0145]



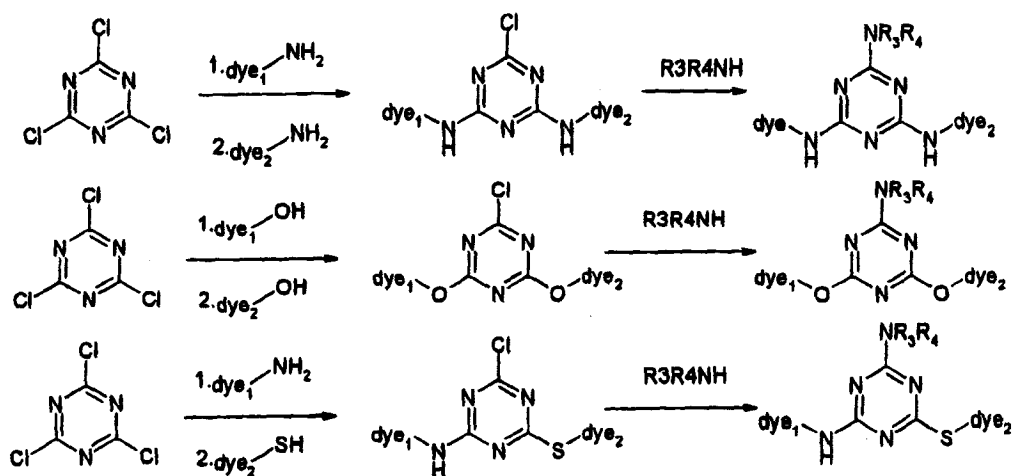
[0146]



[0147] 本发明的组合物相对于组合物总重量通常含有 0.001-20% 的混合染料。优选地，相对于组合物总重量，混合染料数量在 0.005-10%，甚至更优选在 0.01-5%。

[0148] 本发明的染料可以从能够和选定的连接体反应的官能化的生色团开始根据本身已知的化学反应制备。例如，当连接体是三嗪基团时，那么生色团应含有反应性氨基、OH 或 SH 基，合成可以根据如下方案进行。

[0149]



[0150] 根据第一步骤，将第一生色团与形成或能够形成连接体的化合物例如氰尿酸氯混合。当这个反应完成后，向反应介质中加入第二生色团。这个次序可以重复和形成或能够形成连接体的化合物上的反应性基团数目相同的次数。

[0151] 对于制备混合染料染料 1-L-染料 2, 连接体对染料 1 的摩尔比例通常在 10 : 1-0.5 : 1 之间, 并优选等于 1 : 1。当使用多于一个连接体或几个生色团时这个比例可以变化。

[0152] 反应温度通常在 -10°C $\rightarrow$ $+130^{\circ}\text{C}$, 优选 -5°C $\rightarrow$ $+100^{\circ}\text{C}$ 。反应时间取决于存在的反应物的反应性和反应温度。通常, 反应时间为 10 分钟 -8 小时, 优选 30 分钟 -4 小时。

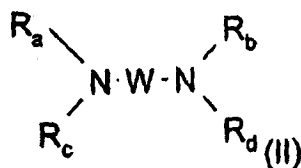
[0153] 反应的 pH 通常为 3-10, 优选 4-8。

[0154] 反应可以在单独或作为混合物的水和 / 或有机溶剂中进行。几种出版物描述了两个相同生色团之间化学结合的反应。可以提及的例子包括文献 ISBN 0901956759, WO 02/78596, DE 19845640, WO 03/029359 和 US 5708151。

[0155] 此外, 上述反应或连接体与可以是染料也可以不是染料的两种不同化合物的反应, 已经在文献例如 WO 03/029359, DE 3335956, WO03/30909, WO 03/18021, Journal of Medicinal Chemistry 43(9), 2000, 1892-97; Chemiker Zeitung 117(7-8), 1987, 241-5 中进行了描述。

[0156] 本发明组合物包含碱化剂, 该碱化剂可以是任何通常用于化妆品的碱化剂。这些可以提及的碱化剂例如是氨水、碱性碳酸盐类、链烷醇胺类, 如单 -、二 - 和三 - 乙醇胺及其衍生物, 氢氧化钠、氢氧化钾和下述式 (II) 化合物:

[0157]



[0158] 其中 W 是未取代的或被羟基或 C_1 - C_4 烷基取代的亚丙基; 可相同或不同的 R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 代表氢原子、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 羟基烷基。

[0159] 本发明染料组合物的 pH 优选在 8-11。

[0160] 本发明组合物包含氧化剂。该氧化剂是通常用于角蛋白纤维氧化染色的氧化剂, 它们是例如过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐、过酸盐如过硼酸盐和过硫酸盐、过酸以及氧化醇, 在氧化酶中可提及过氧化物酶、2- 电子氧化还原酶如尿酸酶 (uricases), 和 4- 电子加氧酶如漆酶。特别优选过氧化氢。

[0161] 本发明的染料组合物也可以包含一种或多种通常用于角蛋白纤维染色领域的直接染料。在这方面, 特别可以提及硝基苯染料、偶氮直接染料和甲川直接染料。这些直接染料可以是非离子性的、阴离子性的或阳离子性的。优选地, 这些额外的直接染料是阳离子性的。

[0162] 本发明的染料组合物可以含有通常用于角蛋白纤维染色的一种或多种氧化显色碱和 / 或一种或多种成色剂。

[0163] 氧化显色碱中可以提及的是对苯二胺类、二苯基亚烷基二胺类、对氨基苯酚类、二对氨基苯酚类 (bis-para-aminophenols)、邻氨基苯酚类和杂环碱类, 及其加成盐。

[0164] 成色剂中可特别提及的是间苯二胺类、间氨基苯酚类、间二酚类 (meta-diphenols)、萘基成色剂和杂环成色剂, 及其加成盐。

[0165] 在本发明的组合物中, 相对于染料组合物的总重量, 成色剂各自存在的量通常为约 0.001-10%, 优选约 0.005-6%。

[0166] 存在于本发明组合物中的氧化显色碱,相对于染料组合物的总重量,各自存在的量通常为约 0.001-10%,优选约 0.005-6%。

[0167] 通常,可用于本发明中的氧化显色碱和成色剂的加成盐特别选自与酸的加成盐,例如盐酸化物、氢溴化物、硫酸盐、烷基硫酸盐例如甲基或乙基硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、磷酸盐和乙酸盐,和与碱的加成盐,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氨、胺或链烷醇胺类。

[0168] 适合于染色的介质,也称为染料载体,是化妆介质,通常由水或水和至少一种有机溶剂的混合物组成,所述有机溶剂用于溶解在水中溶解度不足的化合物。作为有机溶剂可以提及例如 C₁-C₄ 低级链烷醇例如乙醇和异丙醇;多元醇和多元醇醚例如 2-丁氧基乙醇、丙二醇、丙二醇单甲醚、二甘醇单乙醚和单甲醚,以及芳香族醇例如苄醇或苯氧基乙醇,或其混合物。

[0169] 相对于染料组合物总重量,溶剂优选存在的比例为约 1-40%,甚至更优选约 5-30%。

[0170] 本发明的染料组合物还可包含通常用于头发染色组合物中的多种助剂,例如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或其混合物,阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子聚合物或其混合物,无机或有机增稠剂,特别是阴离子、阳离子、非离子和两性缔合聚合增稠剂,抗氧剂、渗透剂、螯合剂、芳香剂、缓冲剂、分散剂、填充剂,例如可为挥发或不挥发的或改性的硅酮、成膜剂、神经酰胺、防腐剂和遮光剂。

[0171] 相对于组合物的重量,上述助剂各自通常以 0.01-20 重量%的量存在。

[0172] 不必说,本领域的技术人员将会小心的选择这种或这些种任选的额外化合物,使得本发明的氧化染料组合物固有的有利性质不受或基本不受这些额外化合物加入的不利影响。

[0173] 根据本发明的染色组合物可为多种形式,例如为液体、乳剂或凝胶形式,或为适合染色角蛋白纤维,特别是人毛发的任何其他形式。

[0174] 本发明的方法是其中本发明的如上所定义的组合物被施加到纤维上的方法。该氧化剂可以在使用时加入该组合物中,或者可以从含有它的氧化组合物开始,同时或相继将其加入包含该混合染料的组合物中。在该情况下,所述氧化剂被包含在除了包含该混合染料的一种之外的组合物中。

[0175] 根据一个特定实施方案,包含混合染料的本发明组合物优选在使用的时候与在适合于染色的介质中包含至少一种氧化剂的组合物混合,所述氧化剂的存在量是足以得到期望的增亮的量。然后将得到的混合物施加到角蛋白纤维上。在约 3-50 分钟的作用时间后,优选约 5-30 分钟,漂洗角蛋白纤维、用洗发剂洗涤、再次漂洗然后干燥。

[0176] 氧化组合物还可以含有通常用于毛发染色组合物中并如以上所定义的各种助剂。

[0177] 包含氧化剂的氧化组合物的 pH 为在与染料组合物混合后,施加到角蛋白纤维上的所得组合物的 pH 优选在约 7-12,更优选在 8-11。可借助通常用于角蛋白纤维染色中并如以上所定义的酸化剂或碱化剂调节到期望值。

[0178] 最终施加到角蛋白纤维上的即用组合物可为多种形式,例如为液体、乳剂或凝胶的形式,或者为适用于染色角蛋白纤维特别是人毛发的其他任何形式。

[0179] 本发明的另一个主题是多隔室染色装置或试剂盒,其中第一隔室包含上述本发明

的如上述定义的包含该混合阳离子染料的增亮染料组合物和第二隔室包含氧化剂。所述装置可装配有用于施加期望混合物到毛发上的装置,例如本申请人的专利 FR-2586913 中描述的装置。

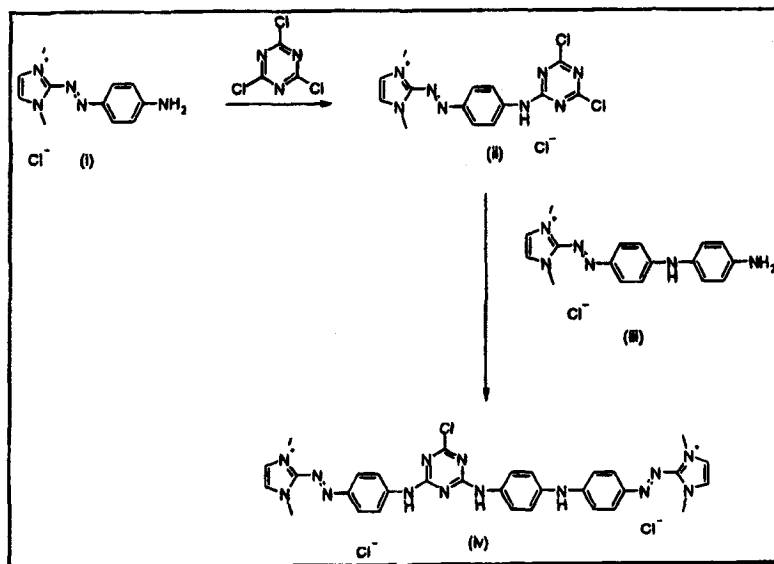
[0180] 下面的实施例用于说明本发明而不是限制本发明的范围。

[0181] 实施例

[0182] 合成实施例

[0183] 步骤 1:

[0184]



[0185] 在室温在搅拌下将在 50ml 丙酮中的 2.4g 氰尿酰氯加入 500ml 三口烧瓶中。反应介质是透明的。加入比例分别为 50ml 和 100ml 的水和冰的混合物,并将反应介质在 0℃ 放置于冰域中。

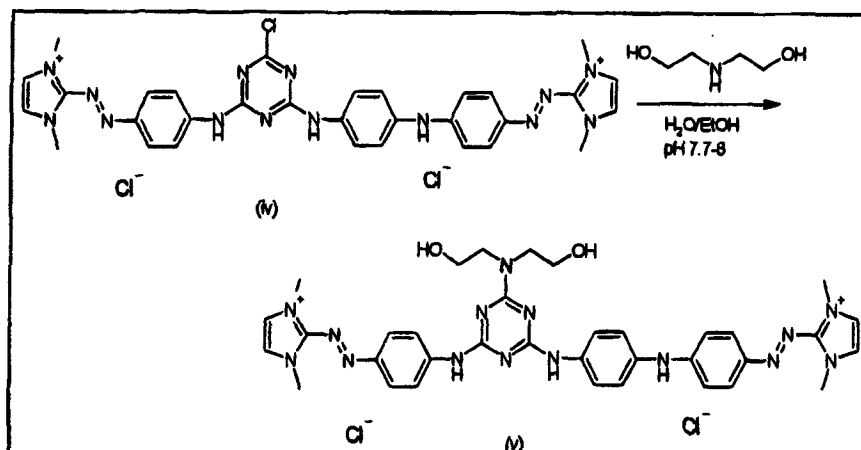
[0186] 在搅拌几秒钟之后,得到白色悬浮体。pH 值是 2.8。使用滴液漏斗加入 3.2g (i) 溶于 100ml 水中的溶液,通过饱和 K_2CO_3 溶液小心保持反应介质的 pH 在 4-6,并保持反应介质在低于 5℃ 的温度。

[0187] 在此次加料结束后,通过均匀加入饱和 K_2CO_3 溶液稳定 pH 至 4.8。然后将混合物恢复至室温。HPLC (相对纯度:94%) 和对比质谱 (m/z :363-365-367) 表明基本上排他性的形成反应产物 (ii)。

[0188] 然后包含预先溶于 50ml $H_2O/EtOH$ 混合物 (1/1) 中的 3.42g (iii) 的溶液被加入上述反应介质中,小心保持 pH 在 4-6。加入完毕后,保持 pH 在 4.9-5 之间 15 分钟。然后在 44℃ 加热反应介质 2.5 小时。将反应介质冷却至室温,然后倒入含有 1 升异丙醇和丙酮溶液的锥形烧瓶中。出现沉淀。过滤沉淀在干燥器中干燥并进行分析。得到 6.08g (产率=86%) 纯度等于 98% (相对纯度, HPLC) 的棕色粉末 (产品 (iv))。

[0189] 步骤 2:

[0190]



[0191] 将 9g 溶于 300ml 水中的 (iv) 放置于装配有冷凝器、pH 探针和含有 1N 氢氧化钠溶液的加料漏斗的三口烧瓶中。然后将反应介质加热到 85℃ (油浴温度 :96℃) 并且使用氢氧化钠溶液将 pH 调至 7.7-8。然后非常缓慢地加入稀释于 20ml 水中的胺 (3ml), 小心监控 pH (pH < 8)。一旦加料完成, 就将反应介质加热到 92℃ (油浴温度 :118℃) 并进行搅拌直到 pH 稳定在 7.7-8。

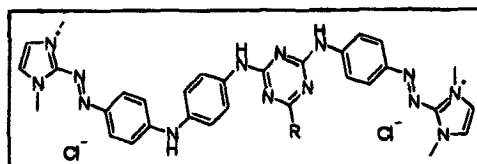
[0192] 在反应 1 个小时以后, 冷却反应介质然后倒入含有 1 升丙酮的锥形烧瓶中。产物沉淀出来。然后过滤, 在干燥器中干燥并分析。得到 7.1g 棕色粉末 (化合物 v) (产率 = 82%, HPLC 纯度 :92%)。

[0193] 质谱 (ESI+) :m/z = 352

[0194] NMR (¹H, 400MHz, MeOD) :3.86-3.87ppm (宽 s, 4H), 4.05ppm (s, 6H), 4.12ppm (s, 6H), 4.88ppm (宽 s, 4H), 7.10-7.12ppm (d, 2H), 7.28-7.26ppm (d, 2H), 7.55ppm (s, 2H), 7.69ppm (s, 2H), 7.77-7.79ppm (d, 2H), 7.97-7.95ppm (d, 2H), 8.09-8.04ppm (m, 4H)

[0195] 通过使用下面所示的试剂实施步骤 2 合成了如下的化合物。

[0196]



[0197]

R的结构	使用的试剂	质谱 (ESI +) m/z	HPLC 纯度 (%)	产率 (%)
		329	95	48
		337	97	73
		358	97	61
		362	97	82
		330	98	94
		349	98	71
		342	95	56
		371	74	66

[0198] 染色实施例

[0199] 由染料 C1-C5 (用量: 4.7×10^{-4} mol) 和下述染料组合物制备表 1 中所述染料组合物:

[0200] 组合物 A

[0201]

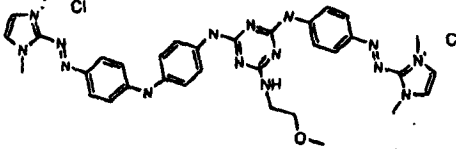
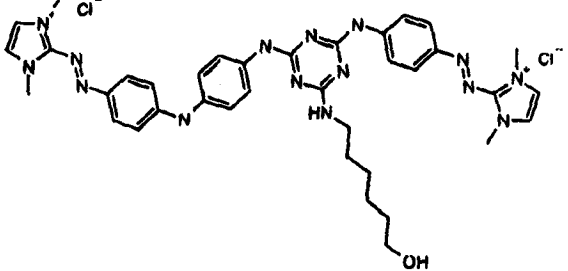
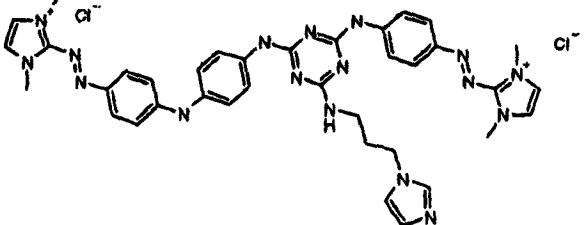
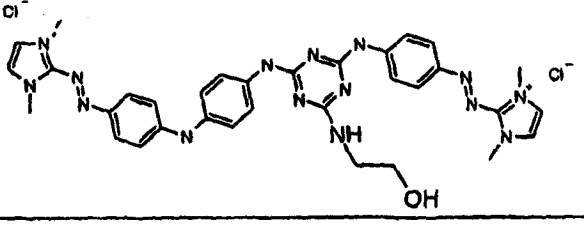
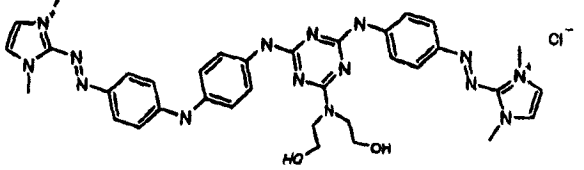
作为 60% 缓冲水溶液的 (50/50C8/C10) 烷基聚葡萄糖苷, 由 SEPPIC 公司以名称 Oramix 销售	10g
苯醇	10g
含有 8 个环氧乙烷单元的聚乙二醇 400	12g
混合染料 C1-C5	4.7×10^{-4} mol
20.5% 氨水	13g
软化水	加至 100g

[0202] 组合物 B

[0203]

作为 60%缓冲水溶液的 (50/50C8/C10) 烷基聚葡萄糖苷,由 SEPPIC 公司以名称 Oramix 销售	10g
苾醇	10g
含有 8 个环氧乙烷单元的聚乙二醇 400	12g
混合染料 C1-C5	$4.7 \times 10^{-4} \text{mol}$
氨基甲基丙醇	适量至 pH10.5
软化水	加至 100g

[0204]

染料	化学结构
C1	
C2	
C3	
C4	
C5	

[0205] 在使用的時候,將上述組合物與 40V(重量對重量, pH = 3.5) 过氧化氢水溶液或

与酸化水 (pH = 3.5) 混合。

[0206] 该染料组合物在混合后的 pH 为 9.5-10。

[0207] 将混合物施加到含 90% 白发的天然灰色 (NG) 或烫发 (permanent-waved) 灰色 (PG) 的头发缕上。在头发缕上的停留时间是在室温 20 分钟。然后用洗发剂洗涤所述头发缕。

[0208] 干燥后,通过视觉和通过测量 $L^*a^*b^*$ (CM 2002 色度计、光源 D65-10CSI) 评价颜色吸收情况。

[0209] 结果整理于下面的表 1 中。

[0210] 表 1

[0211]

头发类型	组合物	L^*	a^*	b^*	增亮 / 非增亮染料 组合物
NG	C1+A+H ₂ O ₂	36.7	3.0	2.5	
	C1+A+ 酸化水	37.7	3.0	3.0	
	C1+B+H ₂ O ₂	36.5	3.1	1.0	
	C1+B+ 酸化水	37.2	3.4	1.4	1.3
PG	C1+A+H ₂ O ₂	34.5	2.0	2.5	
	C1+A+ 酸化水	35.6	2.5	2.2	
	C1+B+H ₂ O ₂	35.2	2.4	2.0	
	C1+B+ 酸化水	35.5	2.7	1.4	1.6
NG	C2+A+H ₂ O ₂	36.2	3.5	1.2	
	C2+A+ 酸化水	36.4	3.3	2.5	
	C2+B+H ₂ O ₂	36.3	4.0	0.2	
	C2+B+ 酸化水	37.6	4.0	0.0	1.9
PG	C2+A+H ₂ O ₂	33.9	3.0	0.7	
	C2+A+ 酸化水	36.2	3.5	0.9	

	C2+B+H ₂ O ₂	36.1	4.2	-0.4	
	C2+B+ 酸化水	36.6	3.8	0.6	2.8
NG	C3+A+H ₂ O ₂	35.6	3.3	0.9	
	C3+A+ 酸化水	36.5	3.1	1.5	
	C3+B+H ₂ O ₂	36.9	4.1	0.0	
	C3+B+ 酸化水	36.3	3.1	1.5	0.9
PG	C3+A+H ₂ O ₂	34.2	2.4	1.5	
	C3+A+ 酸化水	35.1	2.5	1.3	
	C3+B+H ₂ O ₂	33.5	2.4	1.1	
	C3+B+ 酸化水	34.6	2.7	1.1	0.6
NG	C4+A+H ₂ O ₂	36.0	3.7	1.0	
	C4+A+ 酸化水	37.7	3.8	1.0	
	C4+B+H ₂ O ₂	36.4	3.5	1.3	
	C4+B+ 酸化水	37.4	4.0	0.9	1.4
PG	C4+A+H ₂ O ₂	34.1	2.0	2 : 3	
	C4+A+ 酸化水	34.7	2.5	1.5	
	C4+B+H ₂ O ₂	34.8	2.9	1.5	
	C4+B+ 酸化水	35.5	3.1	0.9	2.3
NG	C5+A+H ₂ O ₂	36.2	3.2	-0.2	
	C5+A+ 酸化水	38.4	3.3	0.0	

	C5+B+H ₂ O ₂	37.0	3.5	0.2	
	C5+B+ 酸化水	36.7	3.2	0.5	0.6
PG	C5+A+H ₂ O ₂	33.5	2.8	0.7	
	C5+A+ 酸化水	35.4	2.9	0.2	
	C5+B+H ₂ O ₂	34.4	3.0	0.9	
	C5+B+ 酸化水	36.5	3.5	-0.1	3.2

[0212] 以下述方式计算增亮和非增亮条件之间的比较：

$$[0213] \quad \Delta E = \sqrt{(L_l^* - L_{nl}^*)^2 + (a_l^* - a_{nl}^*)^2 + (b_l^* - b_{nl}^*)^2}$$

[0214] 其中, L_l^* , a_l^* , b_l^* 代表在增亮条件下的色度值, 和 L_{nl}^* , a_{nl}^* , b_{nl}^* 代表在非增亮条件下的色度值。

[0215] 这些结构表明所得到的强烈的着色对于染料介质的组成是不敏感的。特别地, 在增亮条件下 (介质 A+H₂O₂) 和在非增亮条件下 (介质 B+ 酸化水), 获得相近的着色。

[0216] 洗发剂牢度

[0217] 下述染料组合物是从染料 C1-C5 (4.7×10^{-4} mol) 和染料载体 A 制备得到的。

[0218] 在染色时, 将上述组合物与 40V (重量对重量, pH = 3.5) 过氧化氢水溶液混合。该染料组合物在混合后的 pH 为 9.5-10。

[0219] 然后将染色的头发缕用洗发剂洗涤 6 次, 两次洗发剂洗涤之间染色。将 6 次洗发剂洗涤之后的颜色与染色头发缕的起始颜色通过视觉和通过色度测量进行比较。该洗发剂牢度 (shampoo fastness) 是在染色的天然头发和染色的烫发上根据下式 ΔE 测量得到的, 其使用了用洗发剂洗涤 6 次前 L_0^* , a_0^* , b_0^* 数值和用洗发剂洗涤 6 次后 L_1^* , a_1^* , b_1^* 数值的每种类型的发缕上 L^* , a^* , b^* 数值进行测量：

$$[0220] \quad \Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

[0221] 该色度测量结果总结在下述表 2 中。

[0222] 表 2

头发类型	组合物	L*	a*	b*	洗发剂 牢度
NG/使用洗发剂前	C1+A+H ₂ O ₂	37.1	3.2	1.9	2.8
NG/使用洗发剂后	C1+A+H ₂ O ₂	34.4	2.4	2.2	
PG/使用洗发剂前	C1+A+H ₂ O ₂	34.9	1.8	3.1	2.4
PG/使用洗发剂后	C1+A+H ₂ O ₂	36.5	3.2	2.0	
NG/使用洗发剂前	C2+A+H ₂ O ₂	36.1	3.4	1.2	3.4
NG/使用洗发剂后	C2+A+H ₂ O ₂	38.2	5.0	-1.0	
PG/使用洗发剂前	C2+A+H ₂ O ₂	35.0	2.8	1.5	2.1
PG/使用洗发剂后	C2+A+H ₂ O ₂	35.5	3.8	-0.3	
NG/使用洗发剂前	C3+A+H ₂ O ₂	36.6	3.0	1.6	3.1
NG/使用洗发剂后	C3+A+H ₂ O ₂	38.3	4.2	-0.5	
PG/使用洗发剂前	C3+A+H ₂ O ₂	34.6	2.5	1.8	1.6
PG/使用洗发剂后	C3+A+H ₂ O ₂	34.9	2.5	0.3	
NG/使用洗发剂前	C4+A+H ₂ O ₂	36.3	3.4	1.6	2.0
NG/使用洗发剂后	C4+A+H ₂ O ₂	37.8	4.0	0.4	
PG/使用洗发剂前	C4+A+H ₂ O ₂	33.7	1.7	2.3	2.3

[0223]

[0224]

PG/使用洗发剂后	C4+A+H ₂ O ₂	35.3	2.5	0.9	
NG/使用洗发剂前	C5+A+H ₂ O ₂	37.1	3.4	-0.4	3.3
NG/使用洗发剂后	C5+A+H ₂ O ₂	40.2	3.9	-1.1	
PG/使用洗发剂前	C5+A+H ₂ O ₂	34.5	3.2	0.5	2.3
PG/使用洗发剂后	C5+A+H ₂ O ₂	36.3	3.2	-0.9	

[0225] 这些结果表明本发明增亮组合物显示出非常好的洗发剂牢度和非常小的天然头发和烫发之间的选择性。