



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511945 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200780018565. 0

A61Q 5/10(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 03. 23

A61Q 5/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

0651035 2006. 03. 24 FR

(56) 对比文件

60/792, 941 2006. 04. 19 US

WO 2006/134043 A2, 2006. 12. 21, 权利要求
1-19.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 2904385 A, 1959. 09. 15, 权利要求 1-15.
WO 03/028685 A1, 2003. 04. 10, 权利要求
1-28.

2008. 11. 21

WO 2004/091473 A2, 2004. 10. 28, 权利要求
1-15.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2007/051008 2007. 03. 23

审查员 杨杰

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2007/110542 FR 2007. 10. 04

(73) 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 N·多布雷斯 A·格里夫斯

H·萨马因

(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 林森

(51) Int. Cl.

C09B 23/14(2006. 01)

权利要求书11页 说明书41页

A61K 8/49(2006. 01)

C09B 49/12(2006. 01)

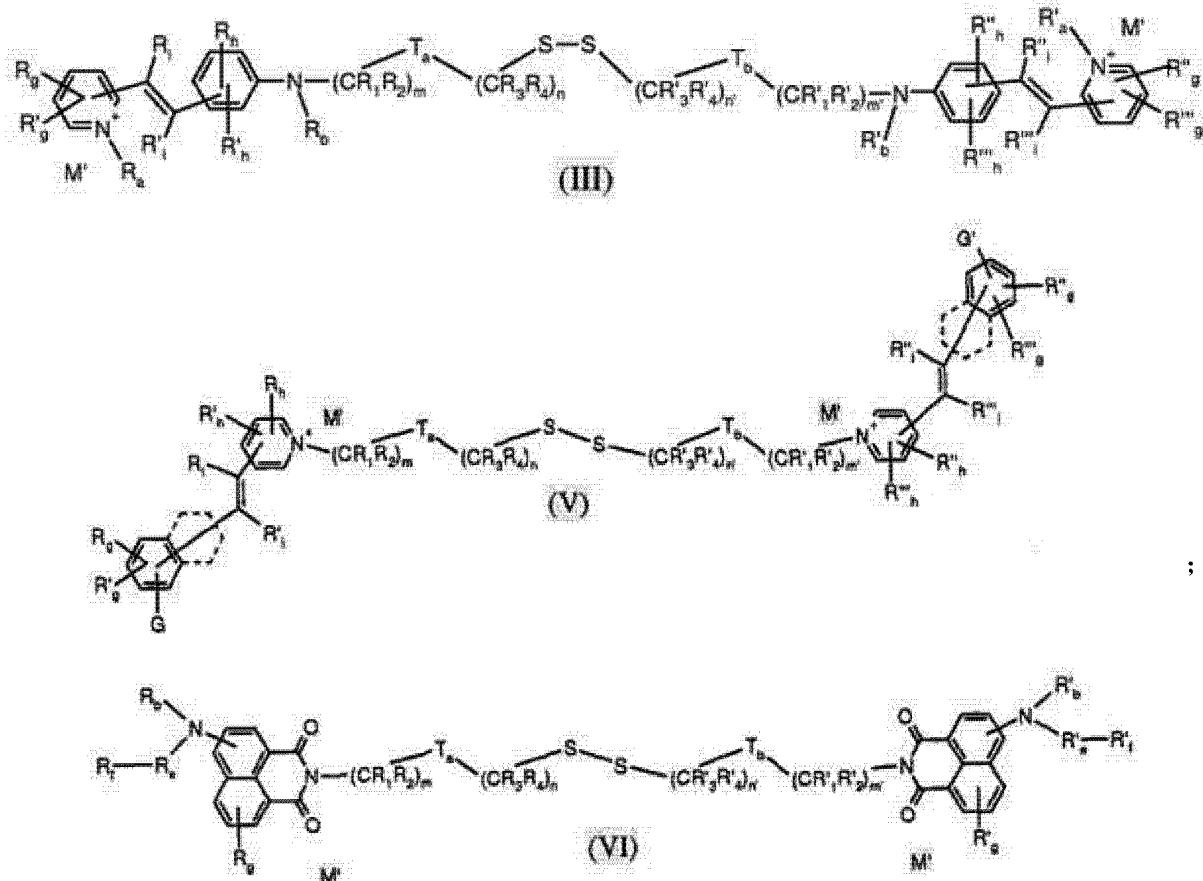
(54) 发明名称

在包含荧光二硫化物染料的还原剂存在下染色和增亮角蛋白物质的方法

(57) 摘要

本发明的目的是包括荧光二硫化物染料的染料组合物，具有增亮角蛋白物质效果的使用所述组合物的染色方法。本发明还有一个目的是新的荧光二硫化物染料和它们在增亮角蛋白物质的用途。这种组合物可以获得特别增亮的染色效果。

1. 深色角蛋白纤维的染色方法, 特征在于在还原剂的同时将至少一种荧光二硫化物染料施用在所述纤维上, 其中所述荧光二硫化物染料选自化合物 (III)、(V) 和 (VI) :



其中

- G 和 G', 是相同或不同的, 表示 $-NR_cR_d$, $-NR'_cR'_d$ 或 C_1-C_6 烷氧基 ;
- R_a 和 R'_a , 是相同或不同的, 表示 C_1-C_6 烷基 ;
- R_b 和 R'_b , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_6 烷基 ;
- R_c 、 R'_c 、 R_d 和 R'_d , 是相同或不同的, 表示氢原子或任选地被取代的 C_1-C_6 烷基 ;
- R_e 和 R'_e , 是相同或不同的, 表示二价的、直链或支链的 C_1-C_6 亚烷基烃链 ;
- R_f 和 R'_f , 是相同或不同的, 表示季铵基团 $(R'') (R''') (R''') N^+$, 其中 R'' , R''' 和 R'''' , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基 ;
- R_g , R'_g , R''_g , R''''_g , R_h , R'_h , R''_h 和 R''''_h , 是相同或不同的, 表示氢原子、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基、 C_1-C_4 二烷基氨基、羟基、 C_1-C_4 烷氧基、羟基 C_2-C_4 烷氧基或 C_1-C_8 烷基 ;
- R_i , R'_i , R''_i 和 R''''_i , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基 ;
- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 和 R'_4 , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基 ;
- T_a 和 T_b , 是相同或不同的, 表示 i) 共价键 σ , 或 ii) 一个或多个选自以下基团或它们的组合的基团 : $-N(R)-$, $-CO-$, 其中 R 和 R° , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基 ;

- 苯环上不存在

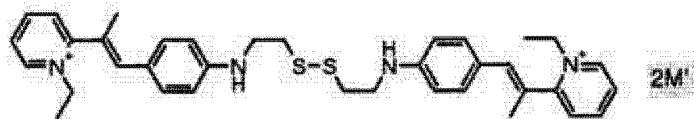
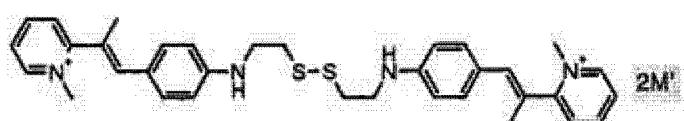
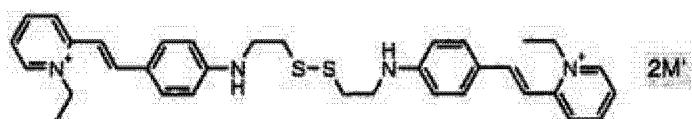
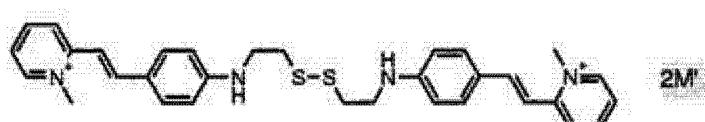
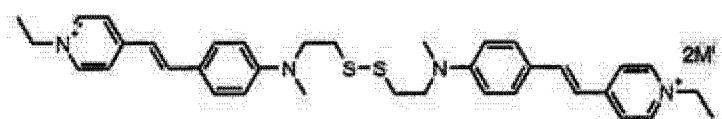
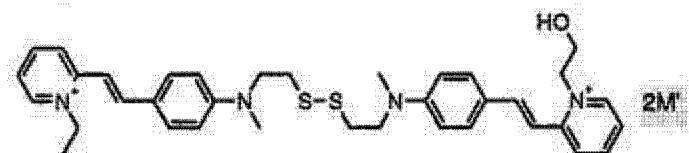
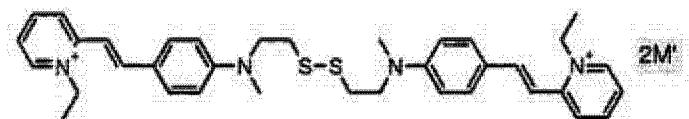
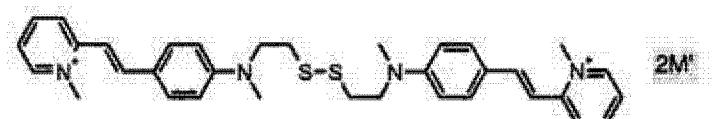
- m 、 m' 、 n 和 n' , 是相同或不同的, 表示 0-6 之间的整数, 包括端值, 同时 $m+n$ 和 $m'+n'$ 是相同或不同的, 表示 1-10 之间的整数, 包括端值 ;

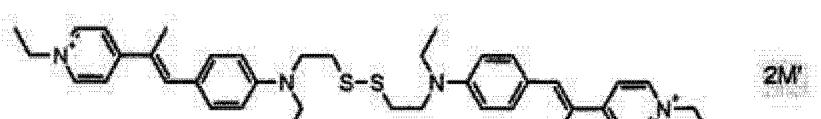
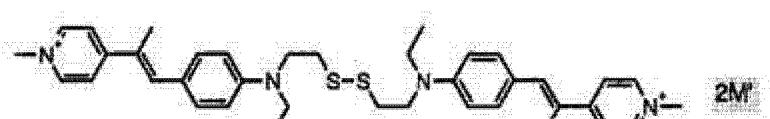
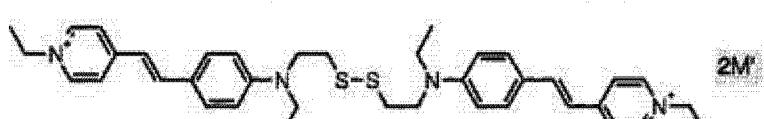
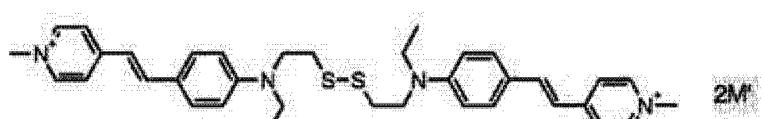
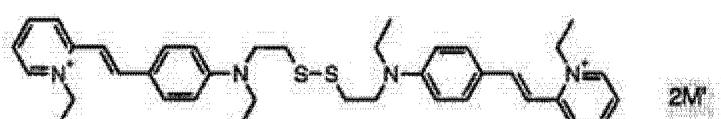
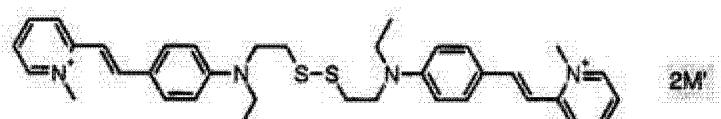
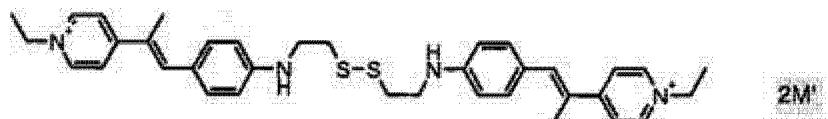
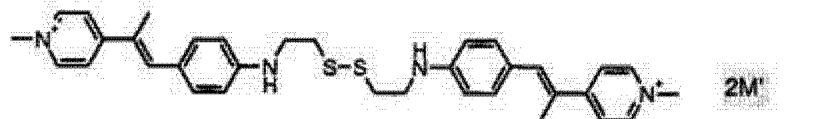
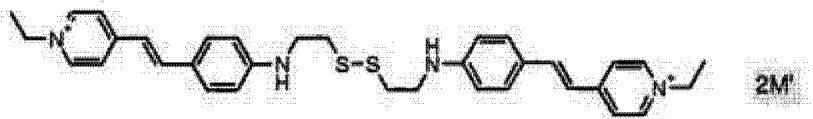
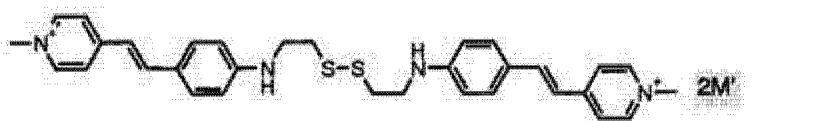
M' 表示平衡离子或有机或无机酸盐。

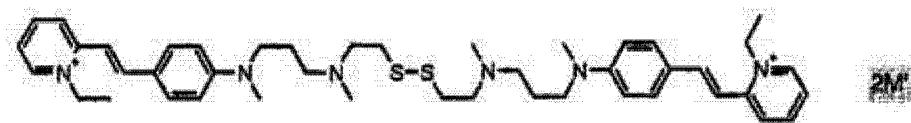
2. 根据前述权利要求的方法，特征在于在还原剂存在下，施用染料组合物，该组合物在合适的化妆介质中包含至少一种荧光二硫化物染料。

3. 根据权利要求 1 的方法，特征在于 G 和 G' 表示 $-NR_cR_d$ 和 $-NR'_cR'_d$ 。

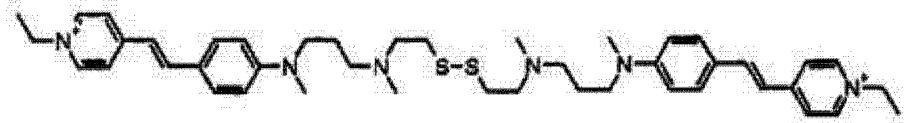
4. 根据权利要求 1-2 任一项的方法，特征在于该荧光二硫化物染料选自：



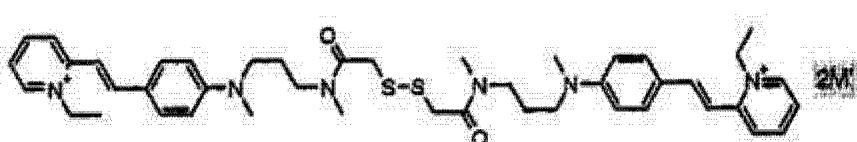




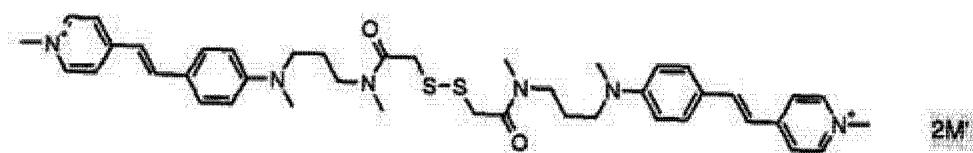
2M



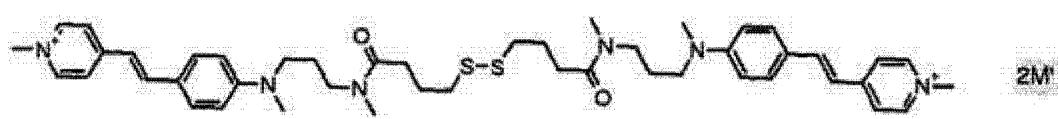
2M'



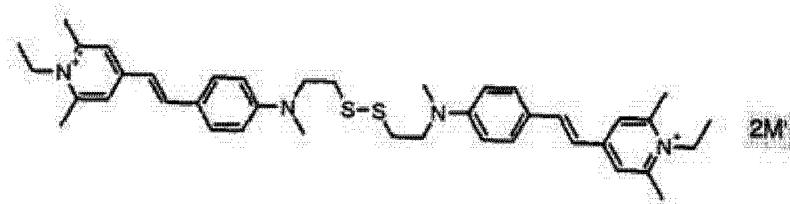
2M''



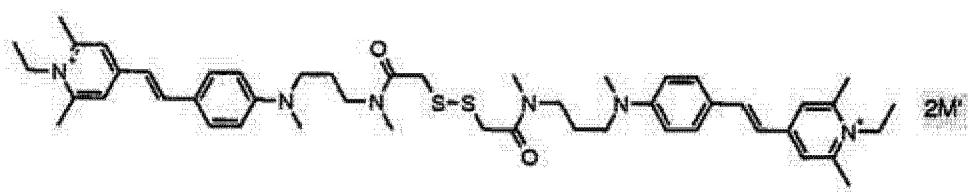
2M'''



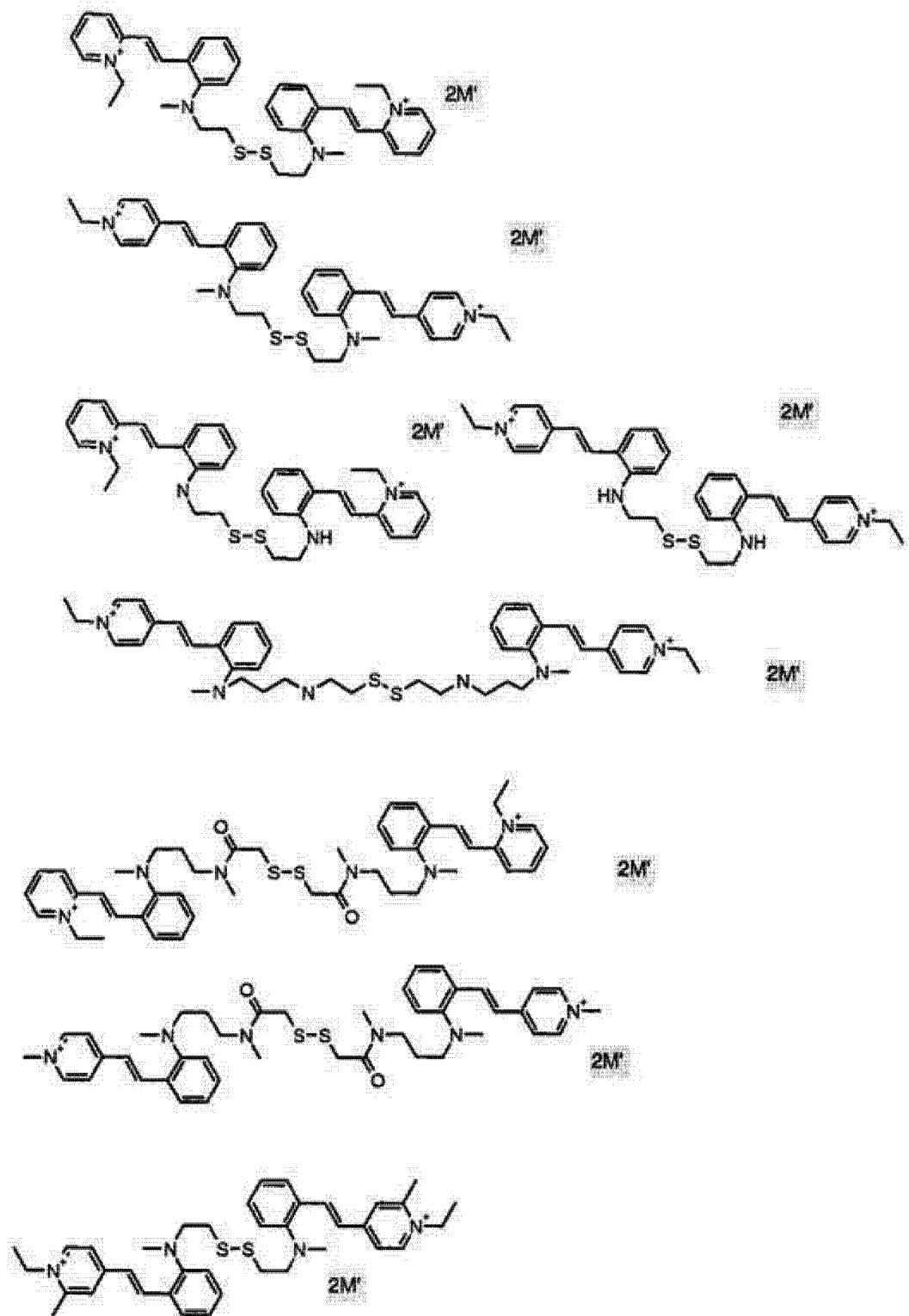
2M''''

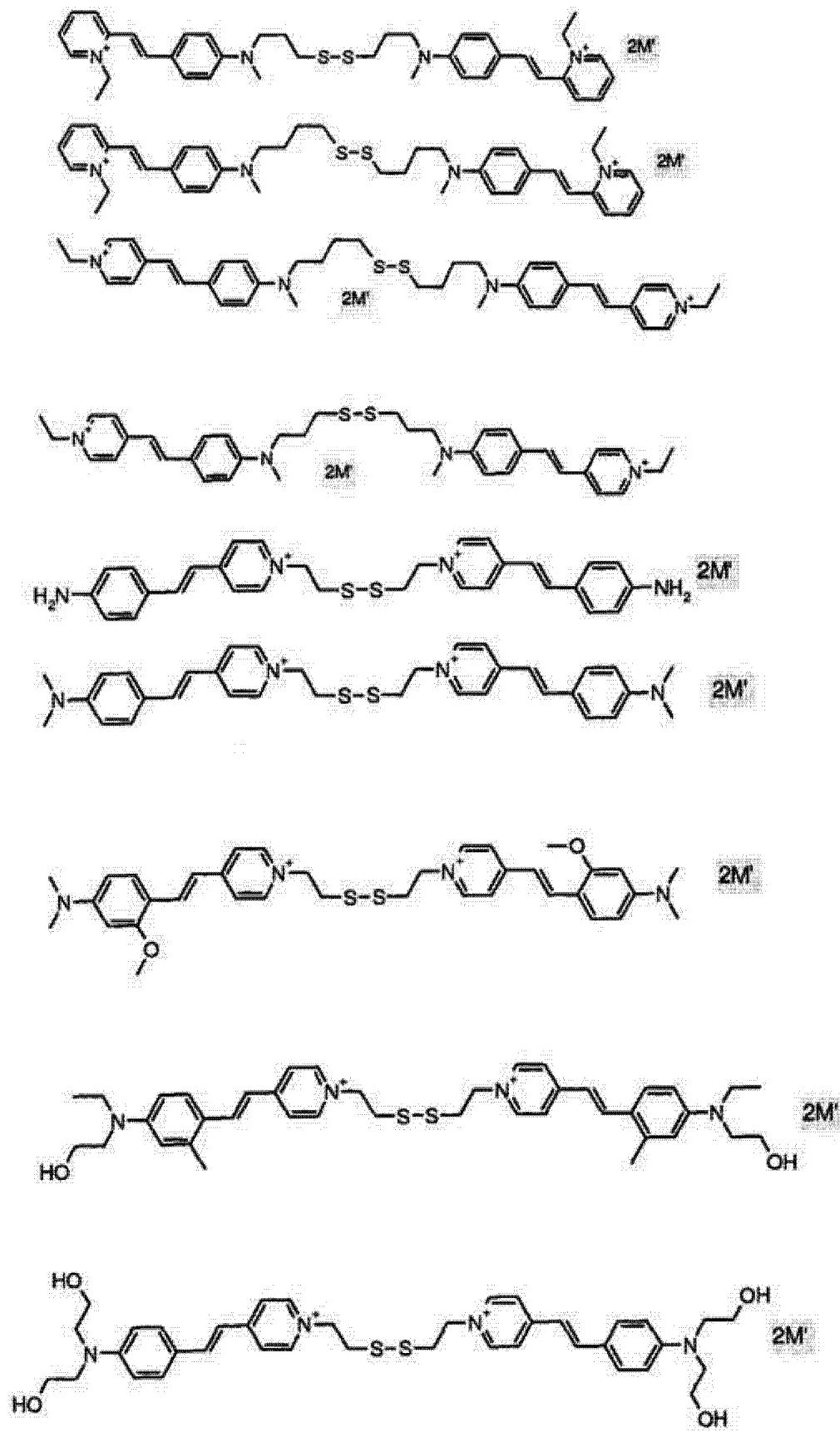


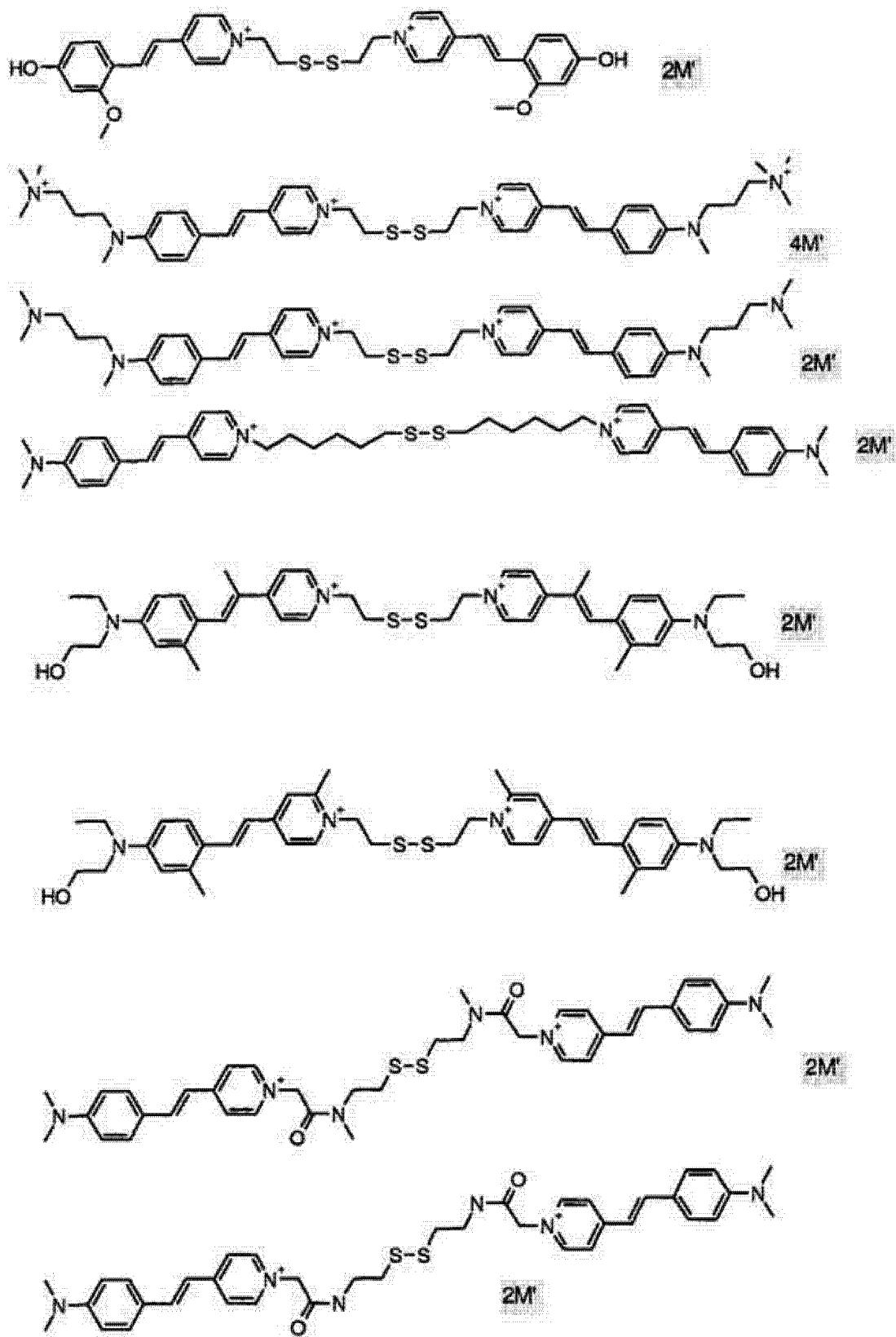
2M

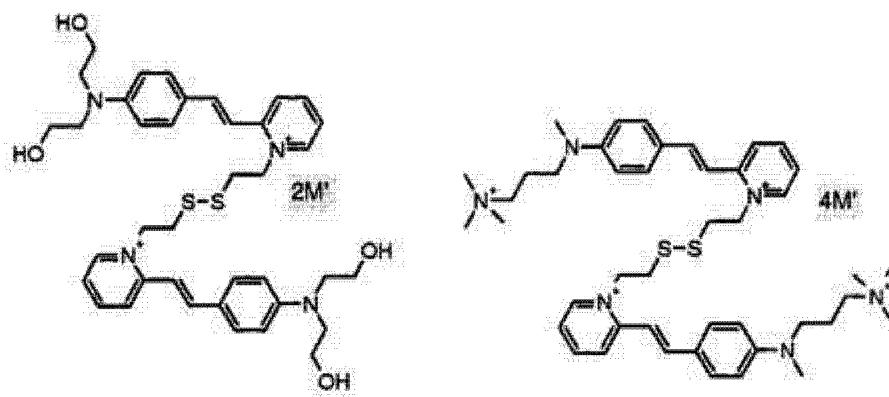
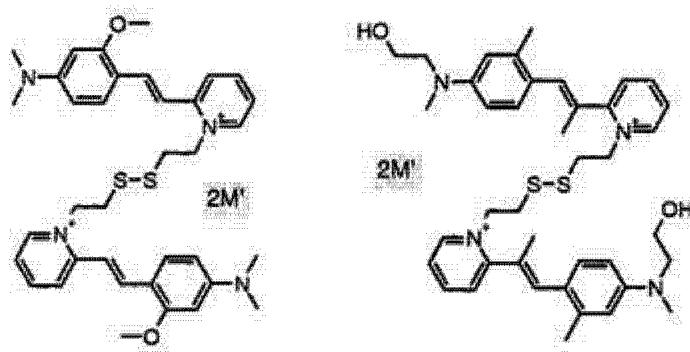
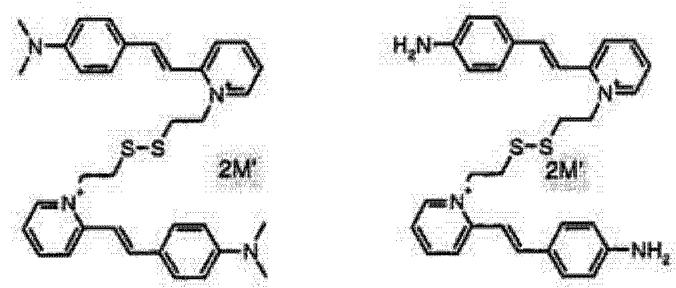


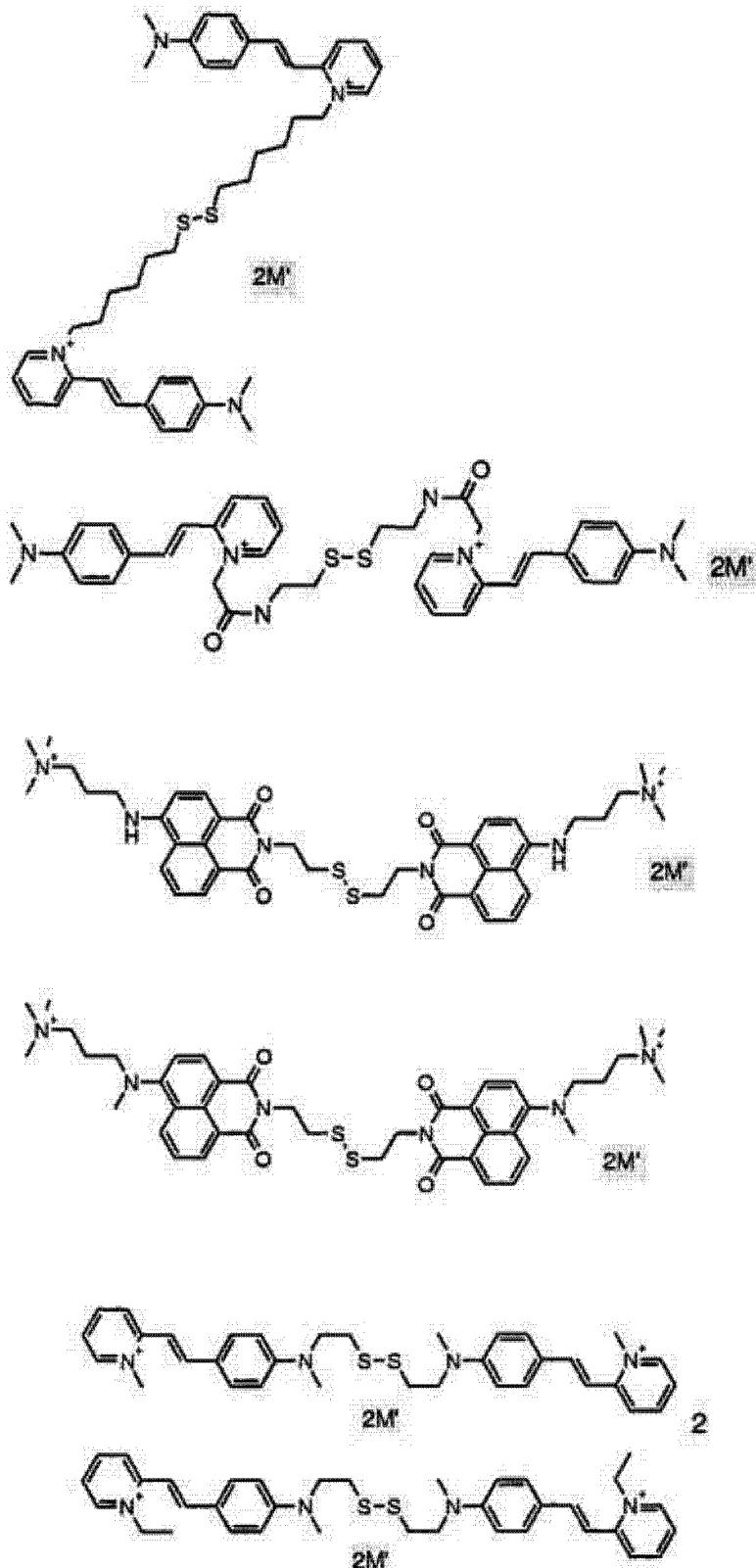
2M

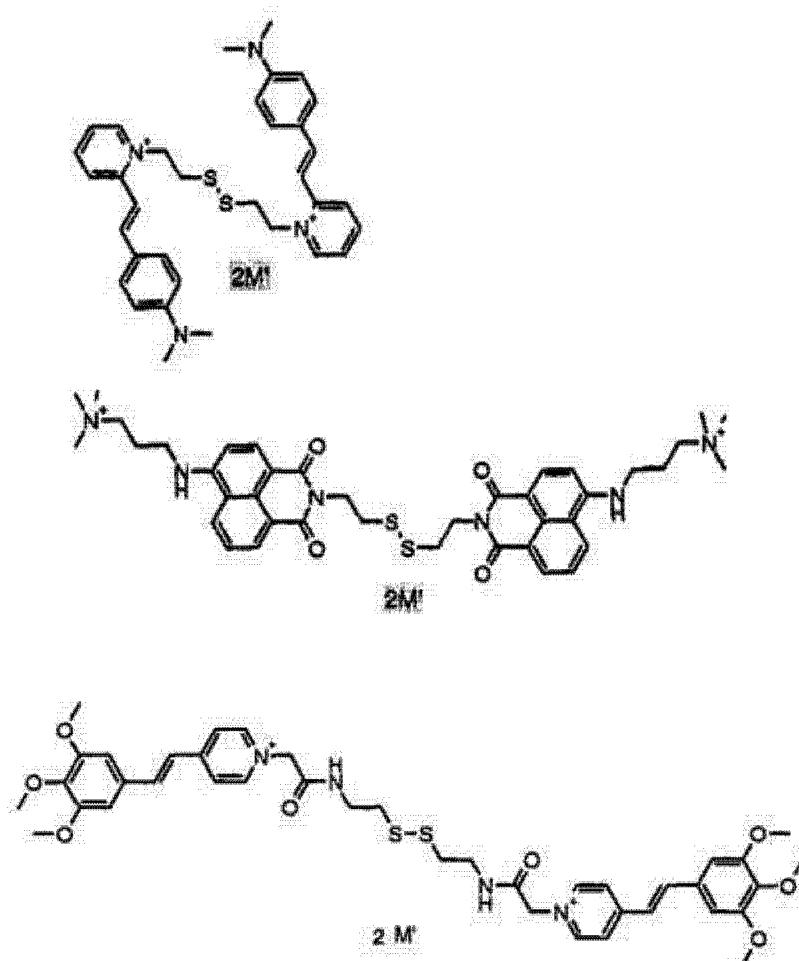












其中 M' 是阴离子平衡离子。

5. 根据权利要求 1-2 任一项的方法, 特征在于还原剂选自半胱氨酸, 高半胱氨酸, 硫羟乳酸, 半胱氨酸、高半胱氨酸和硫羟乳酸的盐, 脲, 亚硫酸氢盐, 亚硫酸盐, 疏基乙酸以及巯基乙酸的酯。

6. 根据权利要求 1-2 任一项的方法, 特征在于深色角蛋白纤维是角蛋白纤维, 其色调深度小于或等于 6。

7. 根据权利要求 6 的方法, 特征在于深色角蛋白纤维是角蛋白纤维, 其色调深度小于或等于 4。

8. 根据权利要求 1-2 任一项的方法, 其包括附加步骤, 该附加步骤在于将氧化剂施用于角蛋白纤维上。

9. 根据权利要求 1-2 任一项的方法, 其中相对于染料组合物的总重量, 该荧光二硫化物染料以 0.001-50 重量 % 的量存在。

10. 根据权利要求 9 的方法, 特征在于相对于染料组合物的总重量, 该荧光二硫化物染料以 0.005-20 重量 % 的量存在。

11. 根据权利要求 10 的方法, 特征在于相对于染料组合物的总重量, 该荧光二硫化物染料以 0.01-5 重量 % 的量存在。

12. 如在权利要求 1-2 任一项所定义的荧光二硫化物染料用于增亮深色角蛋白纤维的

用途。

13. 根据权利要求 12 的用途,其中所述深色角蛋白纤维是色调深度小于或等于 6 的角蛋白纤维。

14. 根据权利要求 12 的用途,其中所述深色角蛋白纤维是色调深度小于或等于 4 的角蛋白纤维。

在包含荧光二硫化物染料的还原剂存在下染色和增亮角蛋白物质的方法

[0001] 本发明的目的是在还原剂存在下染色 (coloration) 和增亮 (éclaircissement) 角蛋白物质的方法。

[0002] 人们已知通过直接染色来着色 (teindre) 角蛋白纤维, 特别是人的角蛋白纤维。通常用于直接染色的方法在于将直接染料施用于角蛋白纤维 (所述染料是染色的和有色的分子, 这些分子对纤维具有亲合力), 使所述染料扩散, 然后冲洗所述纤维。

[0003] 通常使用的直接染料是, 例如, 硝基苯型染料、蒽醌类染料、硝基吡啶类染料或偶氮、咕吨、吖啶、吖嗪或三芳基甲烷类染料。

[0004] 由于使直接染料与角蛋白纤维结合的相互作用的性质, 使用直接染料形成的染色是短暂或半永久性染色, 并且它们从角蛋白纤维的表面和 / 或其核心上的解吸附导致纤维的低染色能力, 和它们差的耐洗牢度或耐出汗牢度。

[0005] 此外, 使用传统的直接染料来染色角蛋白纤维不能显著地增亮角蛋白纤维。

[0006] 任选地通过改变角蛋白纤维的色度, 使角蛋白纤维, 更特别是深色角蛋白纤维的颜色向更亮的色度增亮构成一个主要需求。

[0007] 通常, 为了获得更亮的染色, 人们使用了化学漂白法。这种方法在于通过强氧化体系处理角蛋白物质, 如角蛋白纤维, 特别是毛发, 所述氧化体系通常由最常见地在碱性介质中的与过酸盐结合或不结合的过氧化氢组成。

[0008] 这种漂白体系显示出损坏纤维和损害它们的化妆品性能的缺点。这是因为这些纤维易于变得粗糙、更难松解开和更脆。最后, 使用氧化剂增亮或脱色角蛋白纤维与改变所述纤维的外形的处理是不相容的, 在拉直处理时尤其如此。

[0009] 另一种增亮技术在于将直接荧光染料应用于深色毛发。这种技术特别地描述于文献 FR2830189 中, 它能够在处理期间保持角蛋白纤维的质量, 但使用的荧光染料没有令人满意的抗洗发性。

[0010] 为了提高直接染色的黏性 (ténacité), 人们知道通过共价键把直接染料固定在毛发上。例如, 知道让具有活性基团的染料与角蛋白纤维中的大量胱氨酸或半胱氨酸残基进行反应。于是描述了一些带 Bunte 和异硫脲鎓盐官能或其它硫醇保护基团的染料。但是, 染料活性形态的得到通常需要使用强碱性介质。此外, 通常产生过量的硫醇官能, 这使得在染色后需要有一个后中和步骤。

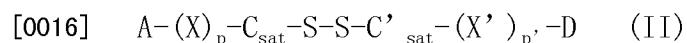
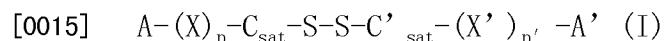
[0011] 已知的用于染色角蛋白纤维的其它二硫化物染料是由氨基硫代苯酚衍生物的二硫化物衍生物。例如这样一些染料被描述在专利 FR1156407 中。这些染料可以在相对温和的条件下, 在弱还原性介质存在下或在毛发还原预处理后使用。但是, 这些染料在施用时可能发生颜色变色。

[0012] 最后, 文件 WO2005/097051 描述了用于角蛋白纤维的直接染色的氮杂咪唑鎓二硫化物的染料。

[0013] 本发明的目的是提供使角蛋白物质, 特别是人的角蛋白纤维, 尤其是毛发具有增亮的效果的新染色体系, 这些体系没有现有的脱色方法的缺陷。特别地, 本发明的其中一个

目的是提供直接染色体系，该体系尤其在深色的天然或人工的角蛋白纤维上能够获得增亮效果，耐连续的洗发操作，并且该体系不损坏角蛋白纤维和不损害它们的化妆性能。

[0014] 使用本发明可以达到这个目的，本发明的目的是对深色的角蛋白物质的染色方法，该方法在于在这些角蛋白纤维上施用染料组合物，这种组合物在适合的化妆介质中含有至少一种选自下面式 (I) 和 (II) 的染料的荧光二硫化物染料：



[0017] 它们的有机或无机酸盐、光学异构体、几何异构体和溶剂化物，例如水合物；

[0018] 在式中：

[0019] • A 和 A' ，相同或不同的，表示含有至少一个阳离子或非阳离子的荧光生色团的基团；

[0020] • X 和 X' ，相同或不同的，表示饱和或不饱和的、直链或支链的 C_1-C_{30} 烃链，任选地被一个或多个二价基团或其组合中断或在一个或两个端封端，所述二价基团选自：

[0021] $--N(R)-$ 、 $-N^+(R)(R')-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ ，其中 R, R' ，相同或不同的，选自氢、 C_1-C_4 烷基、羟基烷基、氨基烷基，

[0022] - 缩合或非缩合的、饱和或不饱和的芳族或非芳族的（杂）环基团，它任选地含有一个或多个相同或不同的杂原子，任选地被取代；

[0023] • 系数 p 和 p' ，相同或不同的，表示等于 0 或 1 的整数；

[0024] • C_{sat} 、 C'_{sat} ，相同或不同的，表示直链或支链的 C_1-C_{18} 亚烷基链，其任选地被取代，任选地是环状的；

[0025] • D 相应于选自羟基、羟基烷基、烷氧基、羧基、羧酸酯基、氨基、烷基氨基、或二烷基氨基的基团，这种施用是在还原剂存在下进行。

[0026] 这种还原剂可以选自硫醇，例如半胱氨酸、高半胱氨酸、硫羟乳酸、这些硫醇的盐、膦、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、巯基乙酸以及它的酯，特别地是单巯基乙酸甘油酯和硫代甘油。

[0027] 这种还原剂还可以选自硼氢化物和它们的衍生物，如硼氢化物、氰基硼氢化物、三乙酰氧基硼氢化物和三甲氧基硼氢化物的盐：钠、锂、钾、钙、季铵（四甲基铵、四乙基铵、四正丁基铵和苄基三乙基铵）的盐；和儿茶酚硼烷。

[0028] 本发明的方法可以获得深色角蛋白物质的增亮。特别地，本发明的方法可以达到角蛋白纤维（如毛发）的增亮，它们耐洗发、耐常见的侵蚀（阳光、出汗）和耐其他的毛发处理，而不损坏该角蛋白纤维。

[0029] 从本发明意义来说，“深色角蛋白物质”应当理解为在 C. I. E. L*a*b* 体系中，如果 $L^* = 0$ 相当于黑色，而 $L^* = 100$ 相当于白色时，数字表示的亮度 L^* 小于或等于 45，优选地小于或等于 40。

[0030] 从本发明意义来说，“深色天然的或人工的毛发”应当理解为其色调深度 (hauteur de ton) 小于或等于 6（暗金黄色），优选地小于或等于 4（褐色）的毛发。

[0031] 毛发增亮可采用“色调深度”进行评价，其表征增亮的程度或水平。“色调”概念基于自然色度 (nuance) 的分类，色调可将每个色度与其邻接后面的或前面的色度分开。发型专家熟知这种自然色度定义与分类，并且公布在公开物 Charles Zviak 的“Science des traitements capillaires”，1988, Masson 出版社，第 215 页和第 278 页中。

[0032] 色调深度在 1(黑色) 到 10(浅亮金黄色) 进行标度,一个单位相应于一种色调 ; 数字越高,色度也越亮。

[0033] 人工染色的毛发是其颜色已通过染色处理 (例如, 使用直接染料或氧化染料的染色) 进行改变的毛发。

[0034] 优选地,在将组合物施用到例如褐色毛发上后,该组合物应该带来下述结果 :

[0035] - 用 400-700nm 的波长范围内的可见光照射时,主要关心毛发的反射性能。

[0036] - 因此,比较用本发明组合物处理过的毛发与未经处理的毛发的反射率随波长变化的曲线。

[0037] - 经处理的毛发所对应的曲线应该表明,在 450-700nm 的波长范围内的反射率高于未经处理的毛发所对应的曲线。

[0038] - 这意味着,在 450-700nm 的波长范围内存在至少一个范围,在这个范围内经处理的毛发所对应的反射率曲线高于未经处理的毛发所对应的反射率曲线。“高于”应当理解为反射率的差为至少 0.05%, 优选地至少 0.1%。这并不妨碍在 450-700nm 的波长范围内可以存在至少一个这样范围,在该范围中经处理的毛发所对应的反射率曲线与未经处理的毛发所对应的反射率曲线可重叠,或低于未经处理的毛发所对应的反射率曲线。

[0039] 优选地,经处理的毛发的反射率曲线与未经处理的毛发的反射率曲线之间的差为最大时的波长在 450-650nm 的波长范围内,优选地在波长范围 450-620nm 范围内。

[0040] 在本发明的意义上,除非另有说明,否则 :

[0041] 荧光二硫化物染料是包含至少一个如以下所定义的荧光生色团和在两碳原子之间包含一个或多个二硫键 S-S 的荧光化合物,该键直接地或间接地与该化合物的一个或多个荧光生色团连接,优选地该二硫键在化妆可接受的介质中能够被还原 ;

[0042] - “芳基”或“杂芳基”或基团的芳基或杂芳基部分可以用至少一个由碳原子携带的取代基取代,该取代基选自 :

[0043] • C₁-C₁₆ 烷基, 优选地 C₁-C₈ 烷基, 其任选地被一个或多个选自以下的基团取代 : 羟基、C₁-C₂ 烷氧基、(多)- 羟基 (C₂-C₄) 烷氧基、酰基氨基, 被两个烷基取代的氨基, 其中所述两个烷基, 相同或不同的, 是 C₁-C₄ 烷基, 任选地带有至少一个羟基, 或这两个烷基与跟它们连接的氮原子一起可以形成杂环, 该杂环有 5-7 个, 优选地 5 或 6 个链节, 其是饱和或未饱和的, 任选被取代, 任选地含有其他的与氮相同或不同的杂原子 ;

[0044] • 卤素原子, 例如氯、氟或溴 ;

[0045] • 羟基基团 ;

[0046] • C₁-C₂ 烷氧基 ; (多)- 羟基 (C₂-C₄) 烷氧基 ;

[0047] • 氨基 ;

[0048] • 具有 5 或 6 个链节的杂环烷基 ;

[0049] • 具有 5 或 6 个链节的杂芳基, 其任选地是阳离子的, 优选地是咪唑鎓, 并且任选地被 C₁-C₄ 烷基取代, 该烷基优选地是甲基 ;

[0050] • 被一个或两个相同或不同的 C₁-C₆ 烷基取代的氨基, 所述烷基任选地带有至少 :

[0051] (i) 一个羟基,

[0052] (ii) 一个任选地被一个或两个任选被取代的 C₁-C₃ 烷基取代的氨基, 所述烷基与跟其连接的氮原子一起可以形成杂环, 该杂环含有 5-7 个链节, 该杂环是饱和或未饱和, 任

任选地被取代，任选地含有至少一个其它的与氮相同或不同的杂原子；

[0053] (iii) 一个季铵基团 $-N^+R' R'' R''' M^-$ ，其中 R', R'' 和 R''' 是相同或不同的，表示氢原子或 C_1-C_4 烷基基团； M^- 表示相应的有机酸、无机酸或卤化物的平衡离子；

[0054] (iv) 或一个具有 5 或 6 个链节的杂芳基团，该链节任选地是阳离子的，优选地是咪唑鎓，并且任选地被 C_1-C_4 烷基，优选地被甲基取代；

[0055] • 酰基氨基 ($-NR-CO-R'$)，其中 R 基是氢原子、任选地带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基，和 R' 基是 C_1-C_2 烷基；氨基甲酰基 ($(R)_2N-CO-$)，其中 R 基，相同或不同，表示氢原子、任选地带有至少一个羟基基团的 C_1-C_4 烷基；烷基磺酰氨基 ($R' SO_2-NR-$)，其中 R 基表示氢原子、任选地带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基和 R' 基表示 C_1-C_4 烷基、苯基；氨基磺酰基 ($(R)_2N-SO_2-$)，其中 R 基，相同或不同的，表示氢原子、任选地带有至少一个羟基基团的 C_1-C_4 烷基；

[0056] • 呈酸或成盐化（优选地与碱金属或铵，取代或未取代的）形式的羧基；

[0057] • 氰基团 (CN)；

[0058] • 多卤代烷基基团，优选地是三氟甲基基团 (CF_3)；

[0059] - 非芳基的环或杂环部分可以被至少一个由选自下述基团的碳原子所携带的取代基取代：

[0060] • 羟基，

[0061] • C_1-C_4 烷氧基、(多)-羟基 (C_2-C_4) 烷氧基；

[0062] • 烷基羰基氨基 ($RCO-NR'-$)，其中 R' 基是氢原子、任选地带有至少一个羟基基团的 C_1-C_4 烷基， R 基是 C_1-C_2 烷基、被两个相同或不同的 C_1-C_4 烷基取代的氨基，所述烷基任选地带有至少一个羟基基团，所述烷基与其连接的氮原子一起可以形成杂环，该杂环含有 5-7 个任选被取代的饱和或未饱和的链节，任选地含有至少一个与氮相同或不同的其它杂原子；

[0063] • 烷基羰氧基 ($RCO-O-$)，其中 R 基是 C_1-C_4 烷基、被两个相同或不同的 C_1-C_4 烷基取代的氨基，所述烷基任选地携带至少一个羟基，所述烷基可能与跟其连接的氮原子形成包含 5-7 链节的杂环，该杂环是饱和或不饱和的，任选地被取代，和任选地包含至少一个其他的与氮相同或不同的杂原子；

[0064] • 烷氧基羰基 ($RO-CO-$)，其中基团 R 是 C_1-C_4 烷基、被两个相同或不同的 C_1-C_4 烷基取代的氨基，所述烷基任选地携带至少一个羟基，所述烷基可以和与其连接的氮原子形成包含 5-7 链节的杂环，该杂环是饱和或不饱和的，任选地被取代和任选地包含至少一个与氮相同或不同的其他的杂原子；

[0065] - 环基、杂环基或芳基或杂芳基的非芳香部分也可以被一个或多个氧化基 (groupements oxo) 取代；

[0066] - 当烃链包含一个或多个双键和 / 或一个或多个三键时，该烃链是不饱和的；

[0067] - “芳基”基团表示缩合或非缩合的单 - 或多环基基团，其包含 6-22 个碳原子，并且其中至少一个环是芳环；优选地芳基是苯基、联苯基、萘基、茚基、蒽基或四氢萘基；

[0068] - “杂芳基”表示缩合或非缩合的单 - 或多环基基团，任选地是阳离子的，包括 5-22 个链节，1-6 个选自氮原子、氧原子、硫原子和硒原子的杂原子，并且其中至少一个环是芳环；优选地，杂芳基选自：吖啶基、苯并咪唑基、苯并双三唑基、苯并吡唑基、苯并哒嗪基、苯

并喹啉基、苯并噻唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、吡啶基、四唑基、二氢噻唑基、咪唑并吡啶基、咪唑基、吲哚基、异喹啉基、萘并咪唑基、萘并噁唑基、萘并吡唑基、噁二唑基、噁唑基、噁唑并吡啶基 (oxazolopyridyle)、吩嗪基、酚噁唑基 (phenoxyazoly1)、吩嗪基、吡唑基、pyrily1、吡唑基三唑基 (pyrazoyltriazyle)、吡啶基、吡啶并咪唑基、吡咯基、喹啉基、四唑基、噁二唑基、噻唑基、噻唑并吡啶基、噻唑基咪唑基、硫代吡喃基 (thiopyryly1)、三唑基、咕吨基和它们的铵盐；

[0069] “环基”是缩合或非缩合的、单环或多环的非芳香族环烷基基团，其包含 5-22 个碳原子和可以包含 1 个至多个不饱和键 (insaturations)；

[0070] “杂环基”是缩合或非缩合的、单环或多环的非芳基，其包含 5-22 个链节和包含 1-6 个选自氮、氧、硫和硒原子的杂原子；

[0071] “烷基基团”是直链或支链的 C₁-C₁₆ 烃基，优选地是 C₁-C₈ 烃基；

[0072] 用于烷基基团的表述“任选地被取代”意思指所述烷基可以被一个或多个选自以下的基团取代：i) 羟基、ii) C₁-C₄ 烷氧基、iii) 酰基氨基、iv) 氨基，其任选地被一个或两个相同或不同的 C₁-C₄ 烷基取代，所述烷基可以与携带它们的氮原子形成杂环，该杂环包含 5-7 个链节和任选地包含其他的与氮相同或不同的杂原子；v) 或季铵基 -N⁺R' R''R'''M⁻，其中 R'、R'' 和 R''' 是相同或不同的，表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基基团，或 -N⁺R' R''R''' 形成杂芳基如咪唑鎓，其任选地被 C₁-C₄ 烷基取代，M⁻ 表示相应的有机酸、无机酸或卤化物的平衡离子。

[0073] “烷氧基”是烷基 - 氧基基团，其中烷基是直链或支链的 C₁-C₁₆ 烃基，优选地是 C₁-C₈ 烃基；当烷氧基任选地被取代时，这表明烷基任选地如上所定义地被取代。

[0074] 而且，除非另有说明，否则限定数值范围大小的上下限值被包括在所述数值范围之内。

[0075] 根据本发明，“荧光生色团”应当理解为来自荧光化合物的基团。荧光化合物是能够吸收 UV 射线或具有在 250 和 800nm 之间波长范围内的 λ_{abs} 的可见光射线并且能够在该可见光范围内再发射在 400 和 800nm 之间的发射波长 λ_{em} 的化合物。

[0076] 优选地，荧光化合物是能够吸收在 400 和 800nm 之间可见光区中的 λ_{abs} 的并且再发射在 400 和 800nm 之间的可见光区的 λ_{em} 的染料。更优选地，荧光染料是能够吸收在 420nm 和 550nm 之间的 λ_{abs} 并且再发射在 470 和 600nm 之间可见光区的 λ_{em} 的染料。

[0077] I. 式 (I) 和 (II) 的染料

[0078] 式 (I) 和 (II) 中的 A 和 A' 基团可以含有一个或多个相同或不同的荧光生色团。

I.1. 生色团

[0080] 在本发明的意义上，这些生色团在其化学结构方面不同时被认为是不同的。这样一些生色团可以是来自不同类或相同类的生色团，其条件是具有不同的化学结构。例如，这些生色团可以在（多）次甲基染料的种类中进行选择，但其差别在于构成其生色团的基团的化学结构或这些基团的各自位置。

[0081] 作为在本发明中有用的生色团，可以列举来自下述染料的基团：吖啶类、吖啶酮类、苯并蒽酮类、苯并咪唑类、苯并咪唑酮类、苯并吲哚类 (benzindoles)、苯并噁唑类、苯并吡喃类、苯并噻唑类、香豆素类、二氟 {2-[2H- 吡咯-2- 亚基-kN) 甲基]-1H-pyrrolato-kN} 硼 (BODIPY ②)、二吡啶酮类 (dipyrrinones)、二酮吡咯并吡咯

类、fluorindines、(多)次甲基类(特别是花青类和苯乙烯基类 / 半花青类))、萘二甲酰亚胺类(naphthalimides)、萘甲酰苯胺类(naphthanilides)、萘胺(如,丹磺酰基类(dansyles))、噁二唑类、噁嗪类、périlones、périnones、茋、多烯类 / 类胡萝卜素类、方形烷(squaranes)、茋、咕吨类。

[0082] 还可以列举在文件EP1133975、W003/029359、EP860636、W095/01772、W095/15144、EP714954中描述的荧光生色团和在百科全书“*The chemistry of synthetic dye*”, K. VENKATARAMAN, 1952年, Academic出版社, 第1-7卷中; 在百科全书“*Kirk Othmer*”“*Chemical technology*”, “*Dyes and dye intermediates*”章, 1993年, Wiley and sons; 以及在百科全书“*ULLMANN’s ENCYCLOPEDIA of industrial chemistry*”的各章中, 第7版, Wiley and sons; 和在手册—*A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 第10版, MolecularProbes/Invitrogen-Oregon2005(其通过网络发行或在以前印刷的版本中)列出的那些荧光生色团。

[0083] 优选地,这些生色团选自来自香豆素、(多)次甲基(尤其是花青类和苯乙烯基类 / 半花青类)和萘二甲酰亚胺类染料的那些生色团。

[0084] 根据一个方案,式(I)或(II)的A和/或A'基团含有由至少一个生色团携带的或至少一个生色团包含的至少一个阳离子基。

[0085] 优选地,阳离子基是季铵。

[0086] 这些阳离子基例如是烷基铵、吖啶鎓、苯并咪唑鎓、苯并双三唑鎓、苯并吡唑鎓、苯并哒嗪鎓、苯并喹啉鎓、苯并噻唑鎓、苯并三唑鎓、苯并噁唑鎓、双-吖啶鎓、双-四唑鎓、二氢噻唑鎓、咪唑并吖啶鎓、咪唑鎓、吲哚鎓、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、噁唑并吖啶鎓、氧鎓、吩嗪鎓、酚噁唑鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、吡唑基三唑鎓、吖啶鎓、吖啶并咪唑鎓、吡咯鎓、吡喃鎓、喹啉鎓、四唑鎓、噁二唑鎓、噻唑鎓、噻唑并吖啶鎓、噻唑基咪唑鎓、硫代吡喃鎓(thiopyrylium)、三唑鎓或咕吨鎓。

[0087] I. 2. C_{sat} 和 C'_{sat}:

[0088] 正如前面所指出的,在式(I)或(II)中,C_{sat} 和 C'_{sat} 彼此独自表示直链或支链的C₁-C₁₈亚烷链,它任选地被取代,任选地是环状的。作为取代基,可以列举氨基、(C₁-C₄)烷基氨基、(C₁-C₄)二烷基氨基或R^a-Z^a-C(Z^b)-(其中Z^a和Z^b,相同或不同的,表示氧原子或硫原子或NR^a’,和R^a基团表示碱金属、氢原子或(C₁-C₄)烷基和R^a’表示氢原子或(C₁-C₄)烷基)优选地表示在硫原子β或γ位的碳上。

[0089] 优选地,在式(I)或(II)的情况下,C_{sat} 和 C'_{sat} 表示-(CH₂)_k-链,其中k是1-8的整数,包括端值。

[0090] I. 3. X 和 X’:

[0091] 根据一种本发明的特定实施方式,在上述的式(I)或(II)中,当p等于1时,X和X’,相同或不同的,表示下述序列:

[0092] -(T)t-(Z)_z-(T')_{t'}-

[0093] 所述序列在式(I)或(II)中按以下对称连接:

[0094] -C_{sat}(或C'_{sat})-(T)_t-(Z)_z-(A或A'):其中:

[0095] T和T’,相同或不同的,表示一个或多个选自以下的基或它们的组合:-SO₂-;-O-;-S-;-N(R)-;-N⁺(R)(R^o)-;-CO-;其中R,R^o,相同或不同的,表示氢原子、

C_1-C_4 烷基或羟基 C_1-C_4 烷基或芳基 (C_1-C_4) 烷基 ; 和阳离子的或非阳离子的杂环烷基或杂芳基基团, 优选地是单环, 优选地包含两个杂原子 (更优选地两个氮原子) 和优选地包含 5-7 个链节, 更优选地是咪唑鎓 ;

[0096] 系数 t 和 t' , 相同或不同的, 是 0 或 1 ;

[0097] Z 表示 :

[0098] $--(CH_2)_m-$ 其中 m 是 1-8 的整数

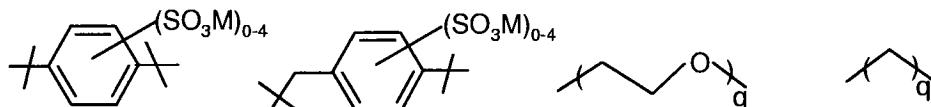
[0099] $--(CH_2CH_2O)_q-$ 或 $-(OCH_2CH_2)_q-$, 其中 q 是 1-15 之间的整数

[0100] - 芳基、烷基芳基或芳基烷基基团, 其中烷基是 C_1-C_4 和芳基优选地是 C_6 , 这种基团任选地被至少一个基团 SO_3M 取代, 其中 M 表示氢原子、碱金属或铵基团, 该铵基团被一个或多个相同的或不同的直链或支链的 C_1-C_{18} 烷基取代, 该烷基任选地携带至少一个羟基 ;

[0101] z 是 0 或 1。

[0102] 而且, 根据本发明的一个特定的实施方式, Z 表示 :

[0103]



[0104] I. 4. 荧光二硫化物染料

[0105] 根据本发明的一个优选的实施方案, 二硫化物染料是阳离子荧光染料, 其包含至少一个季铵基团, 如在式 (I) 中, p 是 1 :

[0106] A 和 A' , 是 相 同 或 不 同 的, 更 优 选 地 是 相 同 的, 表 示 $W-C(R^c) = C(R^d)-Ar-$ 或 $-W-C(R^c) = C(R^d)-Ar$, 其中 W 表示包含季铵的杂环或杂芳基; Ar 表示具有 5 或 6 个链节的苯基或吡啶鎓型的 (杂) 芳基, 或萘基型、苯并吡啶鎓型 (benzopyrydinium)、二氢吲哚基型或苯并二氢吲哚型的 (杂) 芳二环体系, 其任选地被以下取代 : 一个或多个卤原子 (优选氯、氟)、一个或多个烷基基团 (优选地是 C_1-C_4)、一个或多个羟基基团、一个或多个烷氧基基团、一个或多个羟基烷基、一个或多个氨基或 (二) 烷基氨基基团 (优选地具有 C_1-C_4 烷基部分)、一个或多个酰基氨基、一个或多个具有 5 或 6 个链节的杂环烷基或杂芳基, 所述杂环烷基或杂芳基优选地选自 : 吡咯烷基、哌嗪基、哌啶基和咪唑啉基; R^c 和 R^d , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基。

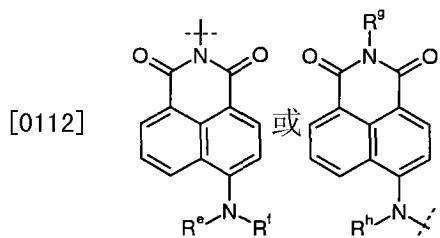
[0107] 根据一个优选的实施方案, $p, p' = 1; z = 0; t' = 0$ 和 $t = 1$, 和 T 表示 $-N(R)-$, 优选地在 Ar 上相对于烯官能 $-C(R^c) = C(R^d)-$ 的对位上。

[0108] 根据另一个优选的实施方案, $p, p' = 1; z = 0; t, t' = 1; T$ 表示 $-N(R)-$, 优选地在 Ar 上相对于烯官能 $-C(R^c) = C(R^d)-$ 的对位上和 T' 表示基团 $-N(R)-, -N^+(R)(R^o)-$ 或咪唑鎓。

[0109] 优选地, W 是咪唑鎓、吡啶鎓、苯并吡啶鎓、苯并咪唑鎓、喹啉鎓和吡唑鎓, 它们任选地被一个或多个相同或不同的 C_1-C_4 烷基取代。

[0110] 根据另一个优选的实施方案, 二硫化物染料是阳离子荧光染料, 其包含至少一种季铵基团, 如在式 (I) 中, p 是 1 :

[0111] A 表示具有下式的 naphthalimidyl 基团 :

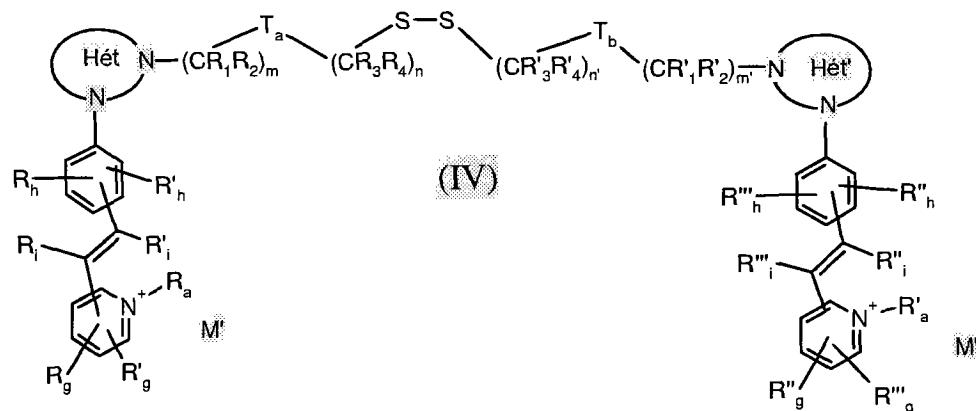
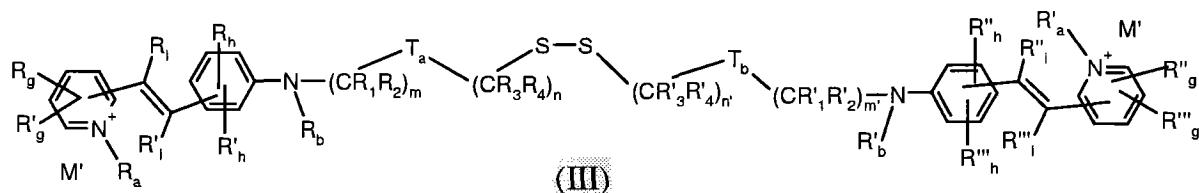


[0113] 其中 + 表示与基团 X 或 X' , C_{sat} 或 C'_{sat} 的键

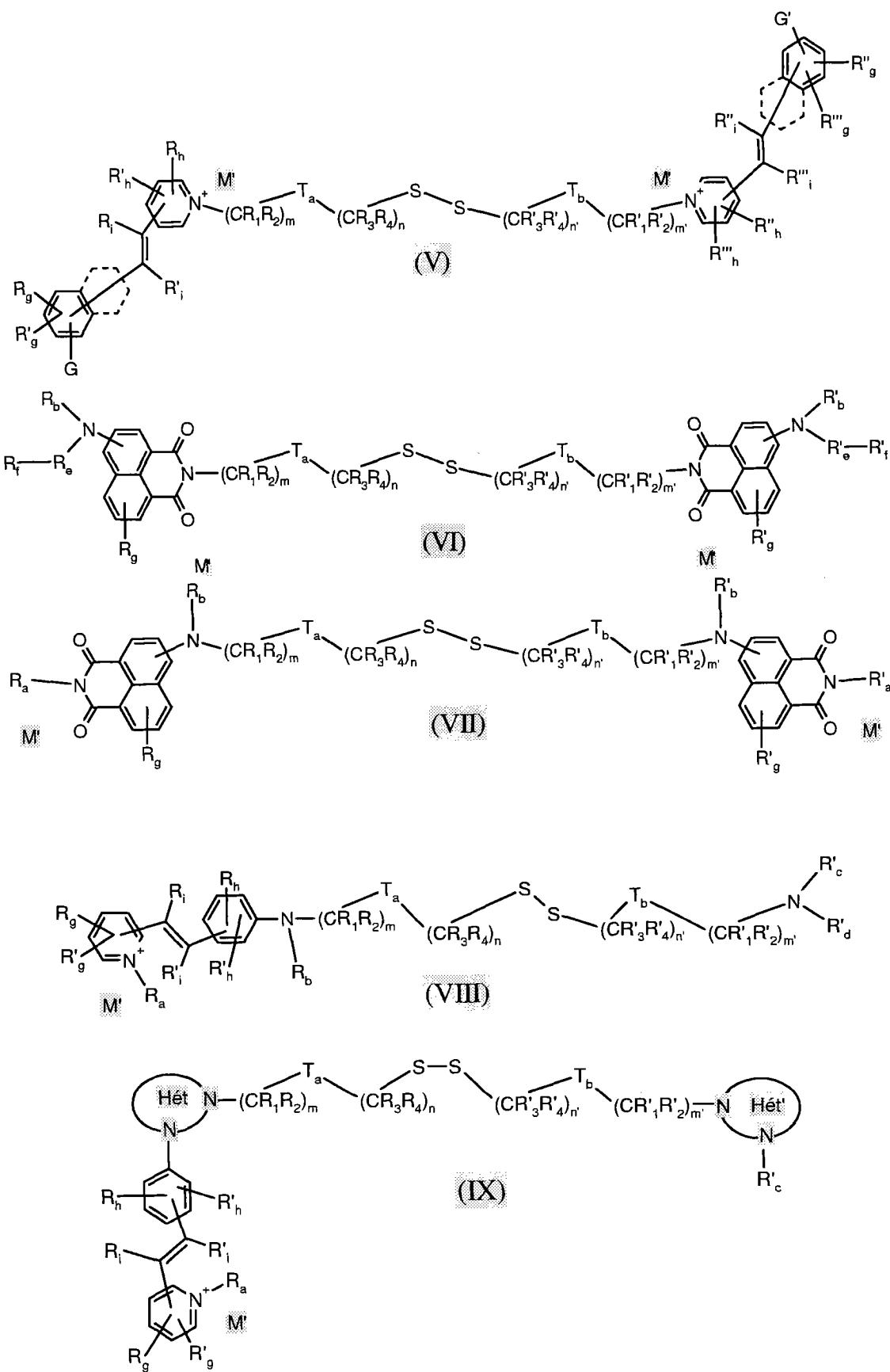
[0114] 其中 R^e , R^f , R^g 和 R^h , 相同或不同的, 表示氢原子或任选被取代的 C_1-C_6 烷基。

[0115] 更优选地, 二硫化物染料是荧光染料, 其选自 :

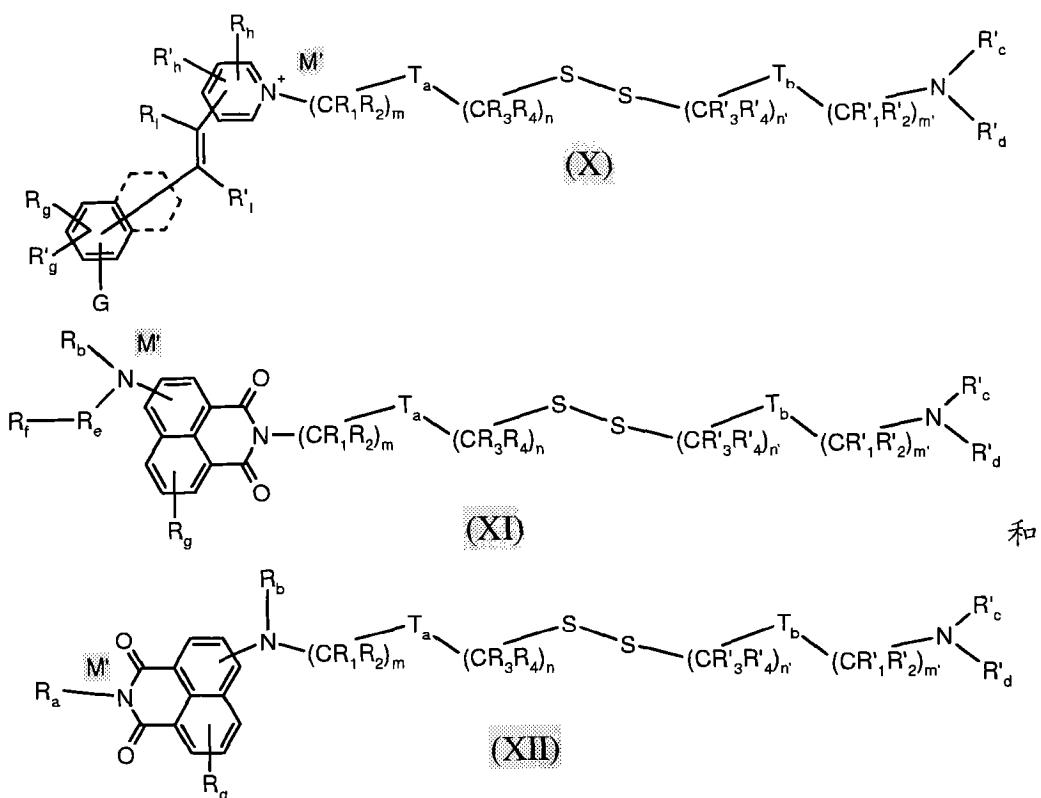
[0116]



[0117]



[0118]



[0119] 其中

[0120] • G 和 G'，是相同或不同的，表示 $-NR_cR_d$ ， $-NR'_cR'_d$ 或任选被取代的 C₁–C₆ 烷氧基，优选地未被取代；优选地 G 和 G' 分别表示 $-NR_cR_d$ 和 $-NR'_cR'_d$ ；

[0121] • R_a 和 R'_a，是相同或不同的，表示芳基 (C₁–C₄) 烷基或任选地被羟基或氨基取代的 C₁–C₆ 烷基，C₁–C₄ 烷基氨基、C₁–C₄ 二烷基氨基，所述烷基可以与携带他们的氮原子形成杂环，该杂环有 5–7 个链节，任选地含有与氮相同或不同的其它杂原子；优选地 R_a 和 R'_a 表示 C₁–C₃ 烷基，该烷基任选地被羟基或苄基取代；

[0122] • R_b 和 R'_b，是相同或不同的，表示氢原子、芳基 (C₁–C₄) 烷基或任选地被取代的 C₁–C₆ 烷基；优选地 R_b 和 R'_b 表示氢原子或 C₁–C₃ 烷基或苄基；

[0123] • R_c、R'_c、R_d 和 R'_d，是相同或不同的，表示氢原子、芳基 (C₁–C₄) 烷基、C₁–C₆ 烷氧基或任选地被取代的 C₁–C₆ 烷基；R_c、R'_c、R_d 和 R'_d 优选地表示氢原子、羟基、C₁–C₃ 烷氧基、氨基或 C₁–C₃ (二) 烷基氨基或任选地被以下取代的 C₁–C₃ 烷基：i) 羟基、ii) 氨基、iii) C₁–C₃ (二) 烷基氨基或 iv) 季铵 (R") (R'"') (R""") N⁺–；

[0124] 或被同一个氮原子携带的两个相邻的基团 R_c 和 R_d 或 R'_c 和 R'_d 一起形成杂环基或杂芳基基团；优选地该杂环或杂芳基是单环的，并且包含 5–7 个链节；更优选地上述基团选自咪唑基和吡咯烷基；

[0125] • R_e 和 R'_e，是相同或不同的，表示二价的、直链或支链的、任选地不饱和的 C₁–C₆ 亚烷基 (alkylène) 烷链；

[0126] • R_f 和 R'_f，是相同或不同的，表示季铵基团 (R") (R'"') (R""") N⁺–，其中 R"，R'" 和 R""，是相同或不同的，表示氢原子或 C₁–C₄ 烷基，或 (R") (R'"') (R""") N⁺– 表示任选地被取代的阳离子杂芳基基团，优选地为任选地被 C₁–C₃ 烷基取代的咪唑啉鎓基团 (imidazolinium)；

[0127] • $R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h$ 和 R'''_h , 是相同或不同的, 表示氢原子、卤原子、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基、 C_1-C_4 二烷基氨基、氰基、羧基、羟基或三氟甲基基团、酰基氨基、 C_1-C_4 烷氧基、(多) 羟基 C_2-C_4 烷氧基、烷基羧基、烷氧基羧基或烷基羧基氨基基团、酰基氨基、氨基甲酰基或烷基磺酰氨基基团、氨基-磺酰氨基基团或任选地被选自以下的基团取代的 C_1-C_{16} 烷基 : C_1-C_{12} 烷氧基、羟基、氰基、羧基、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基和 C_1-C_4 二烷基氨基, 或者由氨基的氮原子携带的两个烷基形成杂环, 该杂环包含 5-7 个链节和任选地包含其他的与氮原子相同的或不同的杂原子; 优选地 $R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h$ 和 R'''_h 表示氢或卤原子或 C_1-C_3 烷基;

[0128] • 或由两个相邻碳原子携带的两个基团 R_g 和 $R'_g; R''_g$ 和 $R'''_g; R_h$ 和 $R'_h; R''_h$ 和 R'''_h , 一起形成苯并环或茚并环或稠合杂环烷基或稠合杂芳基基团, 苯并环、茚并环、杂环烷基或杂芳基环任选地被以下基团取代: 卤原子、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基、 C_1-C_4 二烷基氨基、硝基、氰基、羧基、羟基或三氟甲基基团、酰基氨基、 C_1-C_4 烷氧基、(多) 羟基 C_2-C_4 烷氧基、烷基羧基、烷氧基羧基或烷基羧基氨基基团、酰基氨基、氨基甲酰基或烷基磺酰氨基基团、氨基-磺酰氨基基团、或任选地被以下基团取代的 C_1-C_{16} 烷基 : C_1-C_{12} 烷氧基、羟基、氰基、羧基、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基和 C_1-C_4 二烷基氨基, 或由氨基的氮原子携带的两个烷基形成杂环, 该杂环包含 5-7 个链节并任选地包含其他的与氮原子相同的或不同的杂原子; 优选地 R_g 和 R'_g, R''_g 和 R'''_g 一起形成苯并基团;

[0129] • 或当 G 表示 $-NR_cR_d$ 和 G' 表示 $-NR'_cR'_d$ 时, 两个基团 R_c 和 $R'_c; R''_c$ 和 $R'''_c; R_d$ 和 R_g ; 或 R'_d 和 R'''_g 一起形成杂芳基或饱和杂环, 其任选地被一个或多个 C_1-C_6 烷基取代, 优选地杂环包含一个或两个选自氮和氧的杂原子, 和包含 5-7 个链节; 更优选地该杂环选自吗啉基、哌嗪基、哌啶基和吡咯烷基基团;

[0130] • R_i, R'_i, R''_i 和 R'''_i , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基;

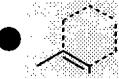
[0131] • $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ 和 R'_4 , 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、羟基、氰基、羧基、氨基、 C_1-C_4 烷基氨基或 C_1-C_4 二烷基氨基基团, 所述烷基可以与携带它们的氮原子形成包含 5-7 个链节的杂环, 该杂环任选地包含其他的与氮不同或相同的杂原子; 优选地 $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ 和 R'_4 是氢原子或氨基基团; 更优选地 $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ 和 R'_4 表示氢原子;

[0132] • T_a, T_b , 是相同或不同的, 表示 i) 共价键 σ , 或 ii) 一个或多个选自以下基团或它们的组合的基团 : $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^\circ)-$, $-CO-$, 其中 R 和 R° , 是相同或不同的, 表示氢原子、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 羟基烷基; 或芳基 (C_1-C_4) 烷基, 优选地 T_a 与 T_b 是相同的并表示共价键 σ 或选自以下的基团 : $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$

[0133] 和 $-N^+(R)(R^\circ)-$, 其中 R 和 R° 是相同或不同的, 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基; 更优选地 T_a 和 T_b 表示键 σ ; 或 iii) 或阳离子或非阳离子的杂环烷基或杂芳基, 优选地是单环的, 优选地是相同的, 优选地包含两个杂原子 (更优选地是两个氮原子) 和优选地包含 5-7 个链节, 如咪唑鎓;

[0134] ●  是相同或不同的, 表示任选地被取代的杂环基团; 优选地

这些杂环基是相同, 单环的、饱和的, 并且总共包含两个氮原子和 5-8 个链节;

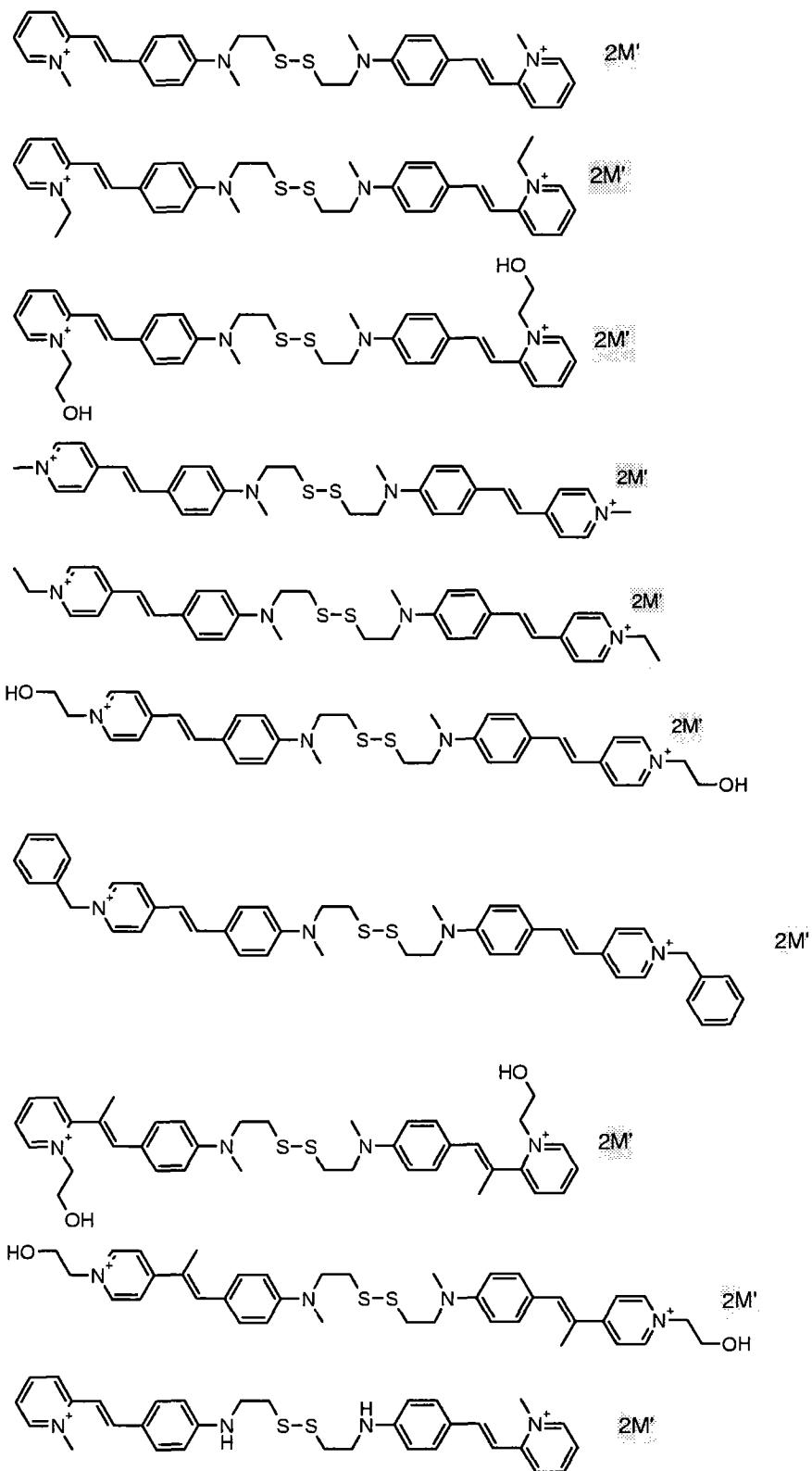
[0135] ●  表示稠合到苯环的芳基或杂芳基基团 ; 或没有苯环 ; 优选地当该环存在时, 该环是苯并环 (benzo) ;

[0136] • m、m'、n 和 n'，是相同或不同的, 表示 0–6 之间的整数, 包括端值, 同时 $m+n$ 和 $m'+n'$ 是相同或不同的, 表示 1–10 之间的整数, 包括端值 ; 优选地 $m+n = m'+n' =$ 在 2–4 之间的整数, 包括端值 ; 更优选地 $m+n = m'+n' =$ 等于 2 的整数 ;

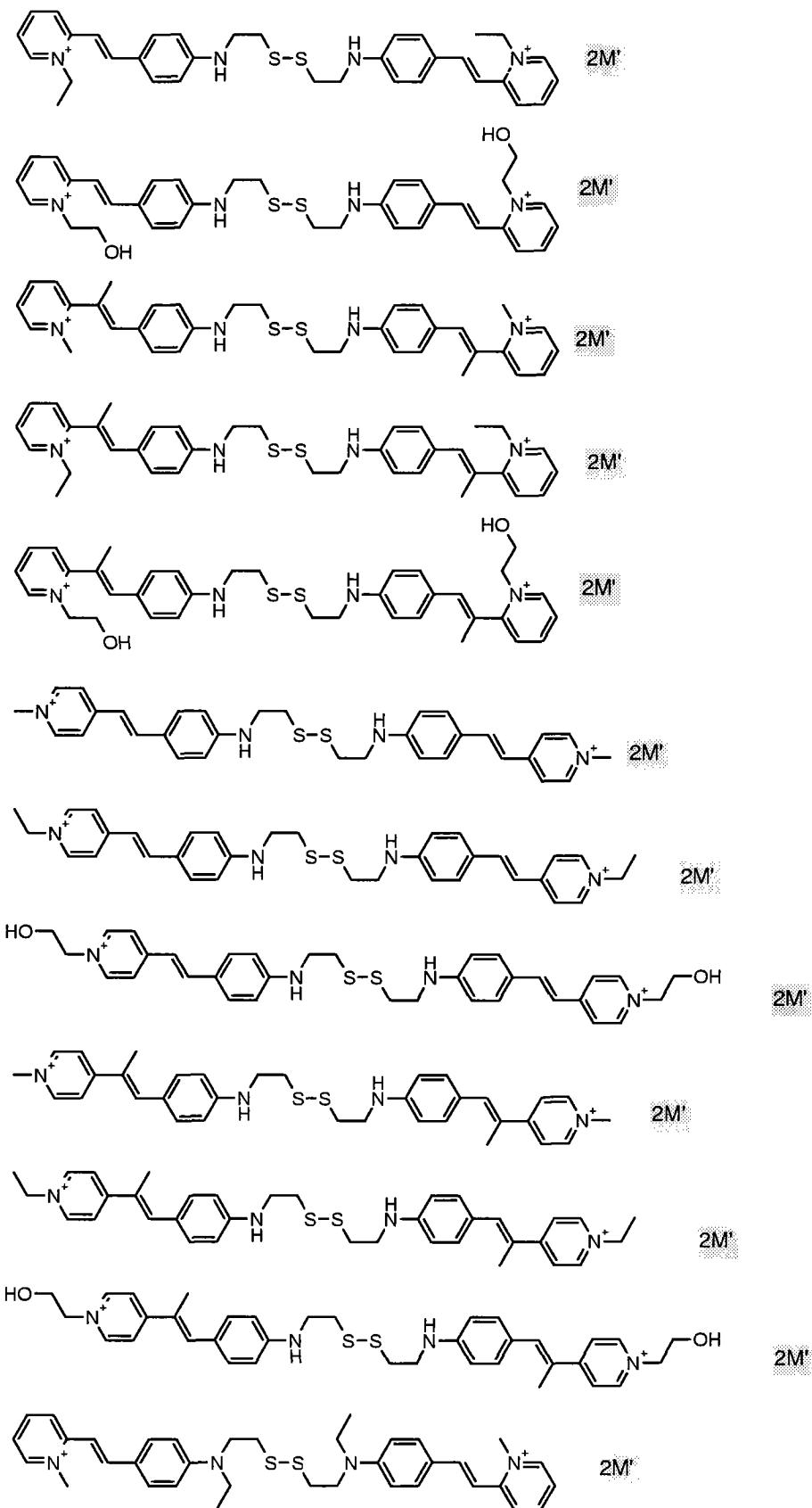
[0137] M' 表示平衡离子或有机或无机酸的盐。

[0138] 荧光二硫化物染料的实例, 特别地可以提及以下化合物 :

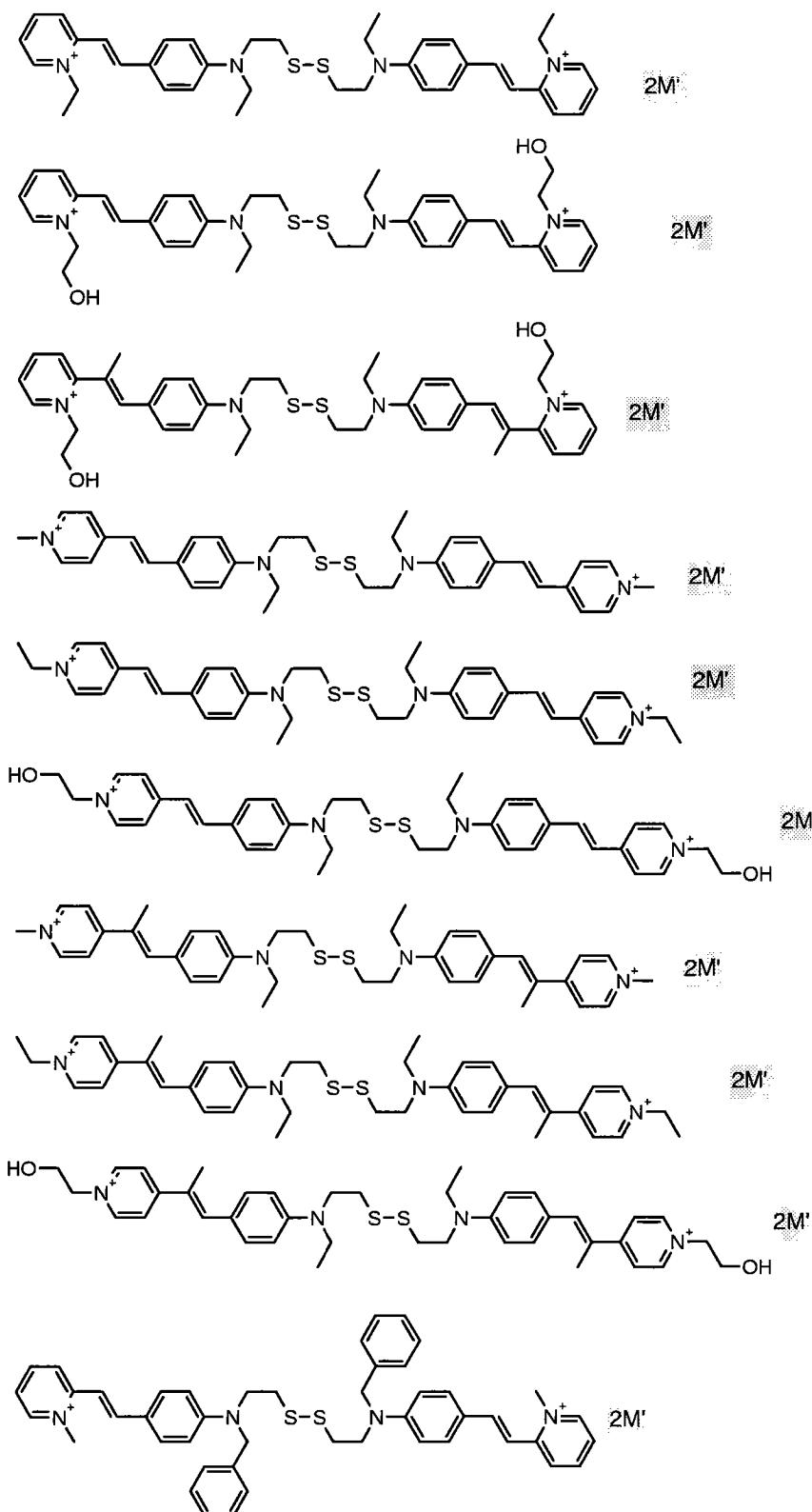
[0139]



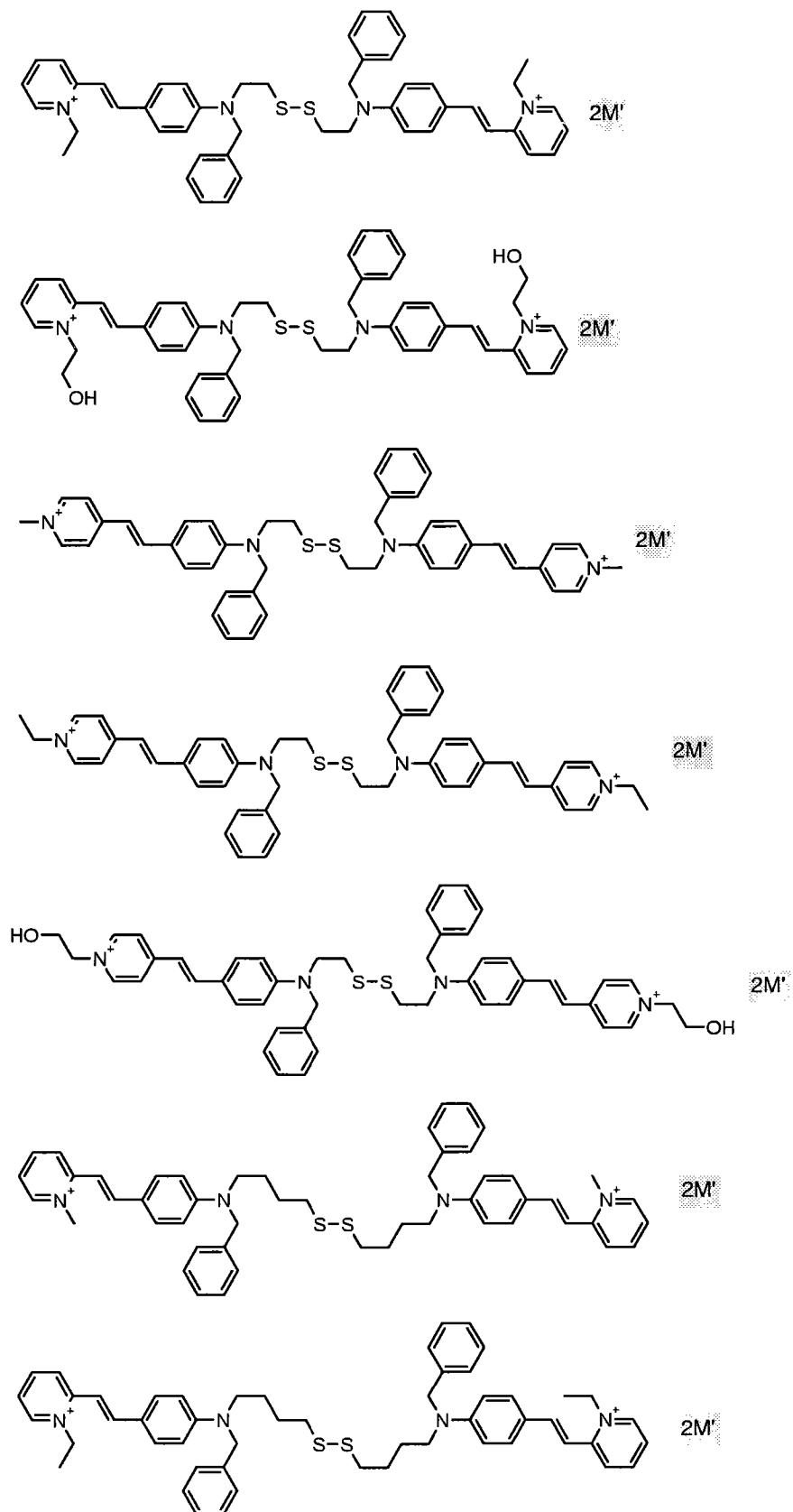
[0140]



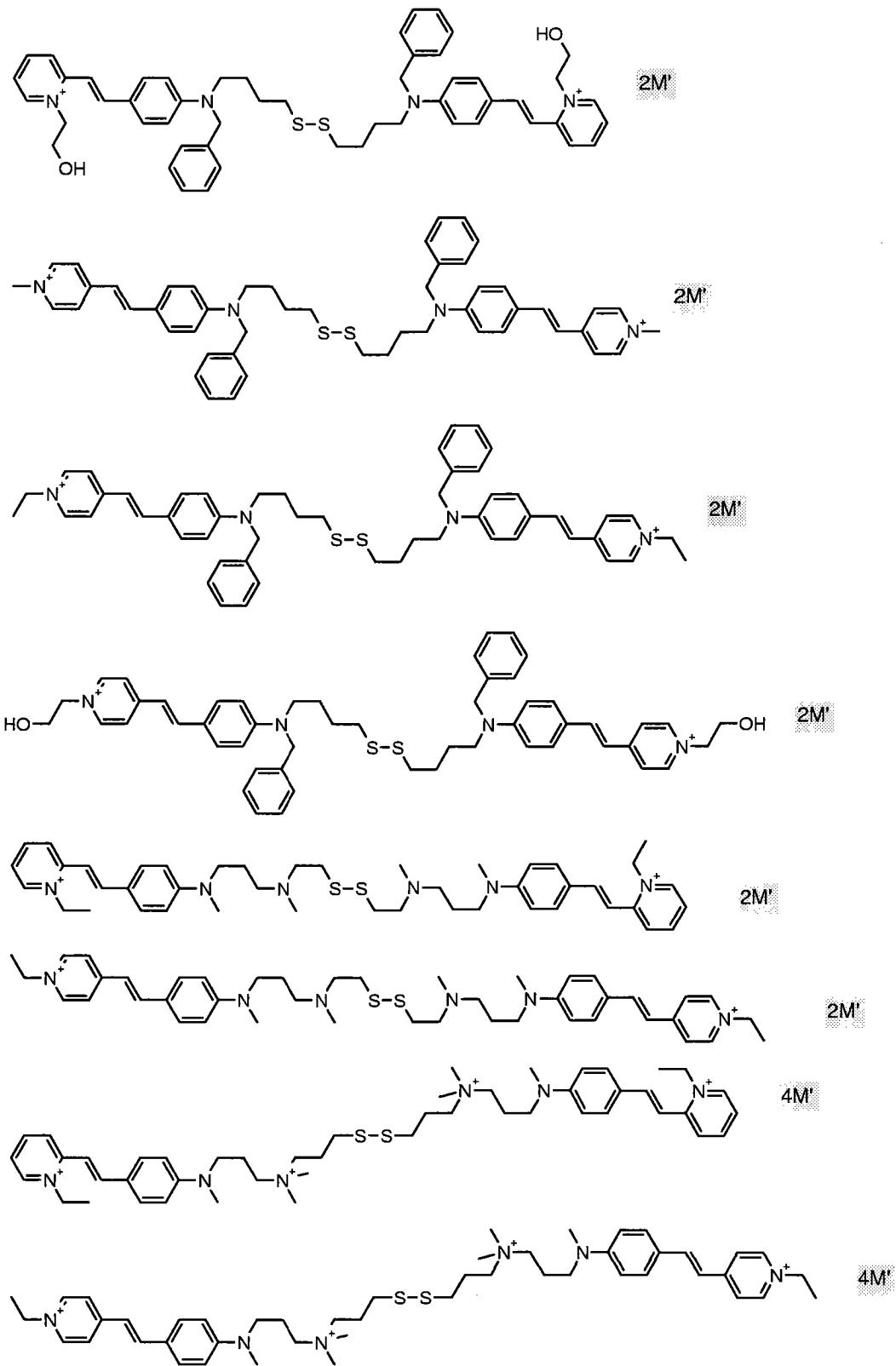
[0141]



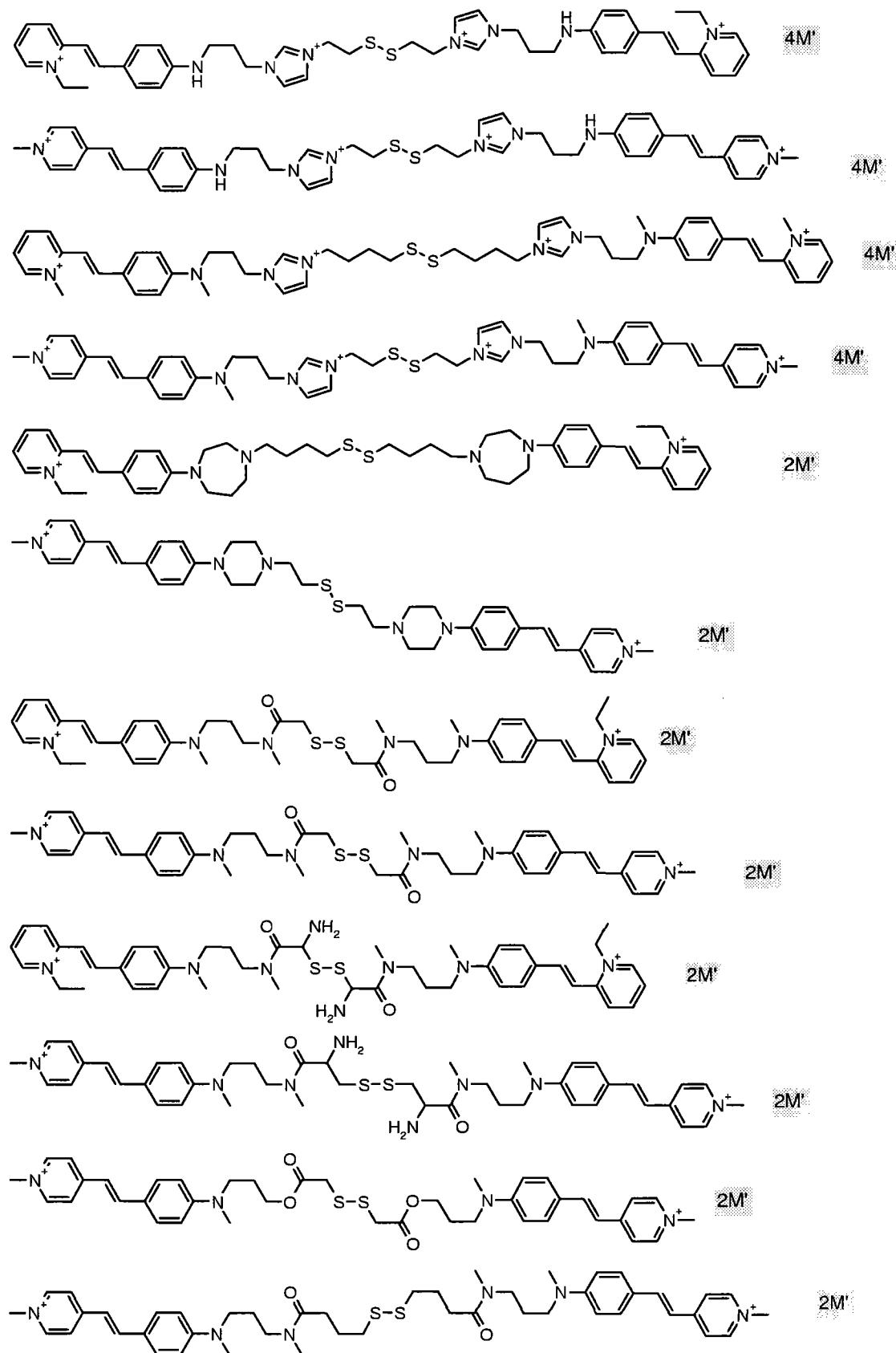
[0142]



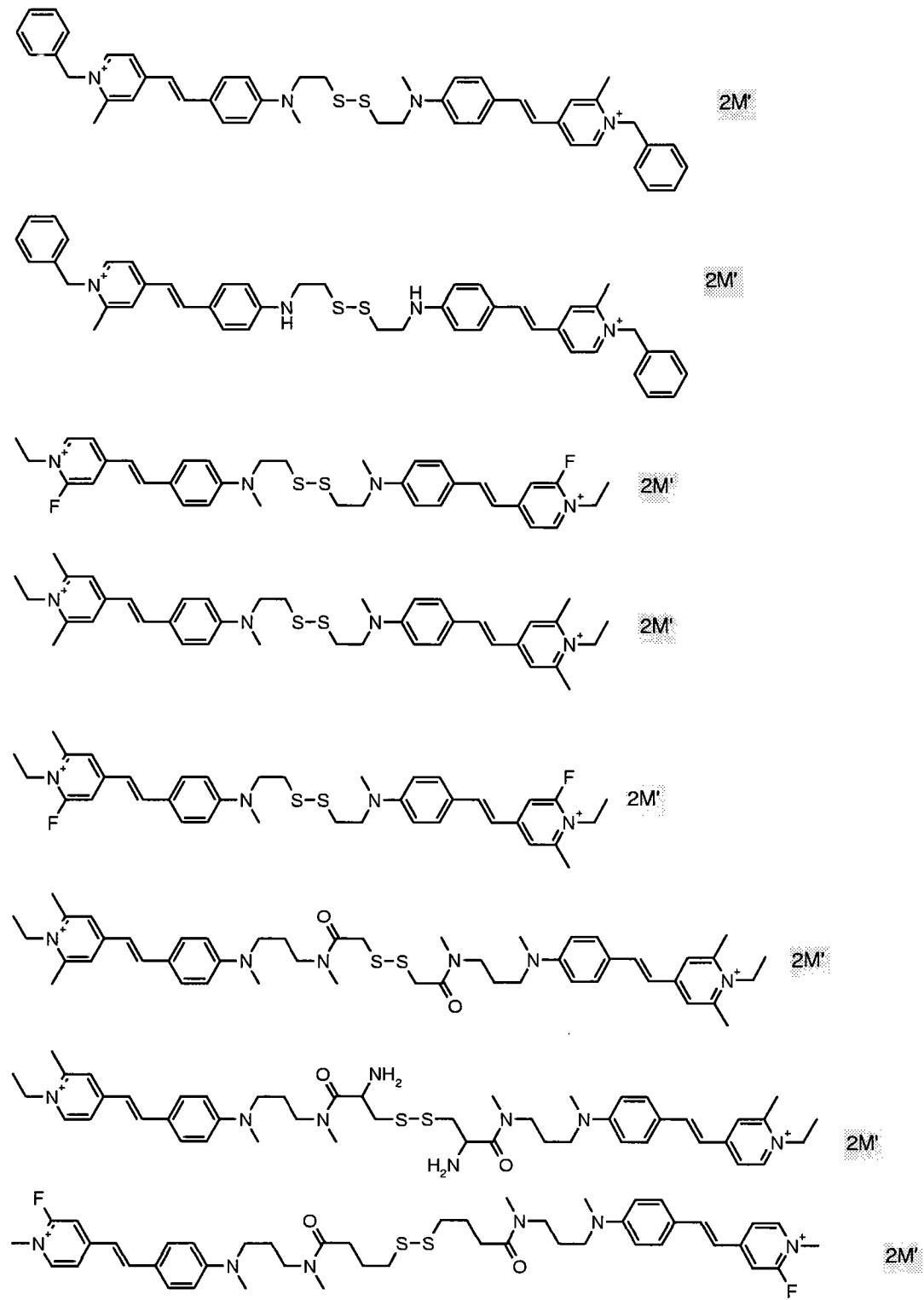
[0143]



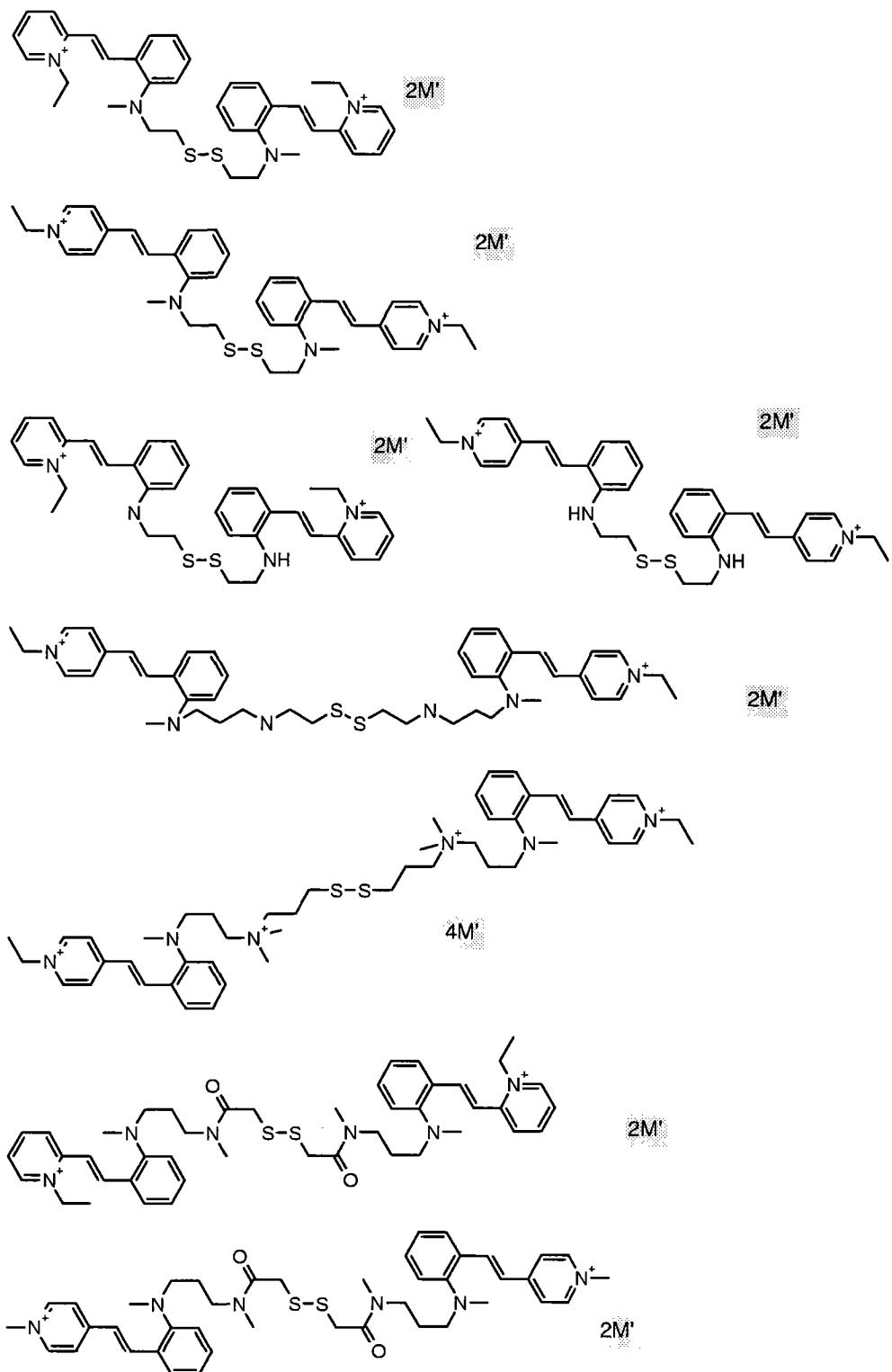
[0144]



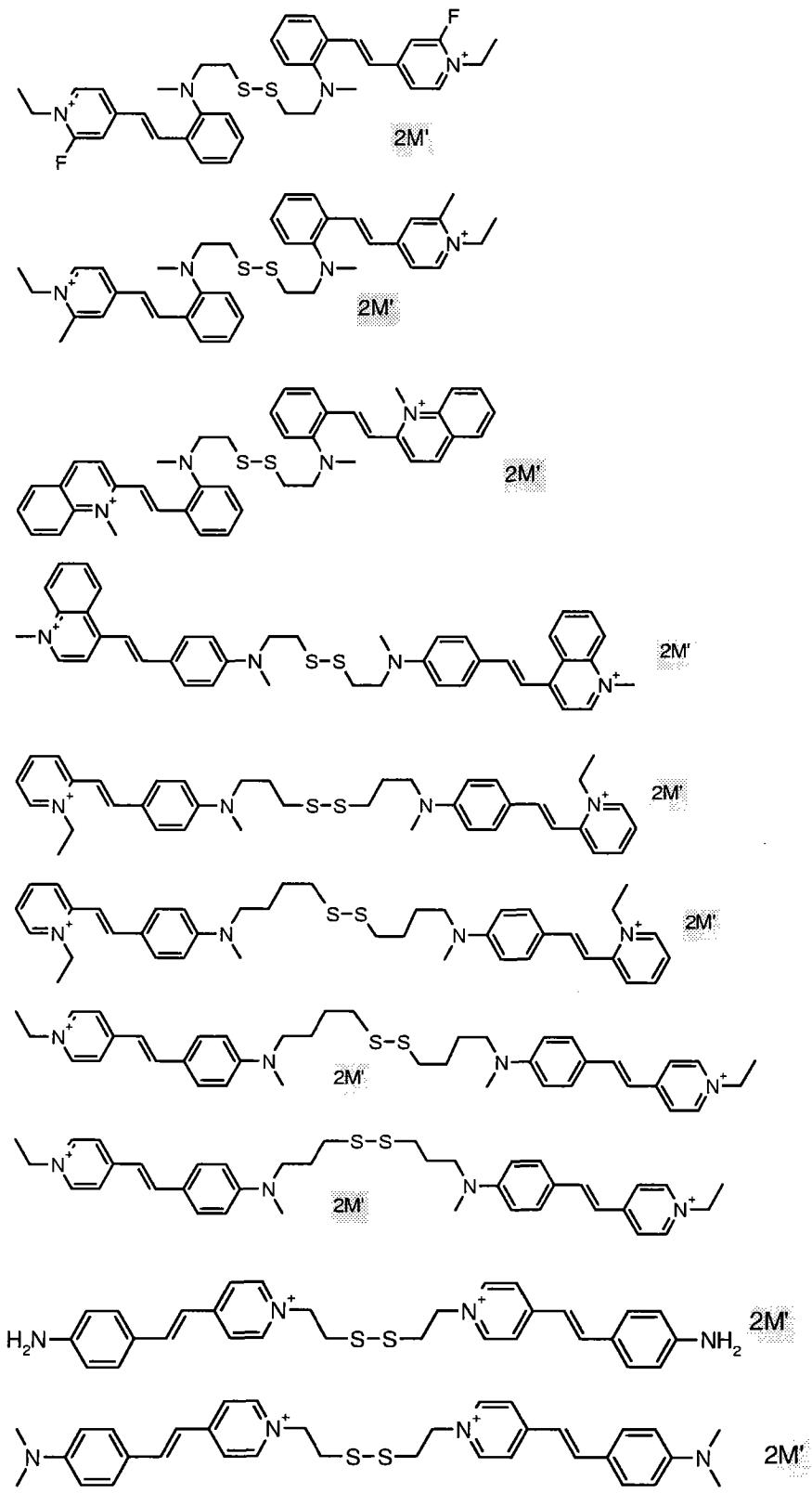
[0145]



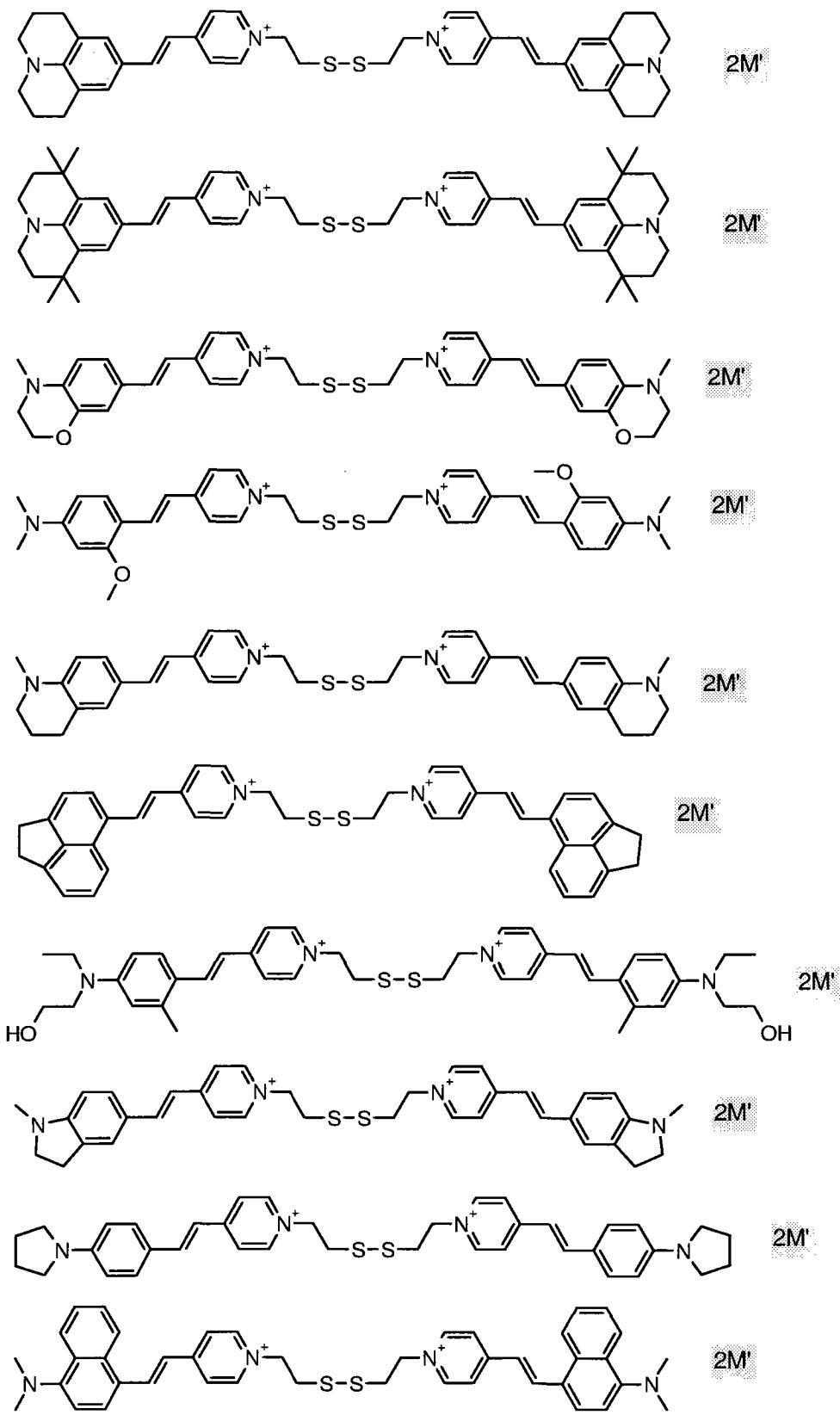
[0146]



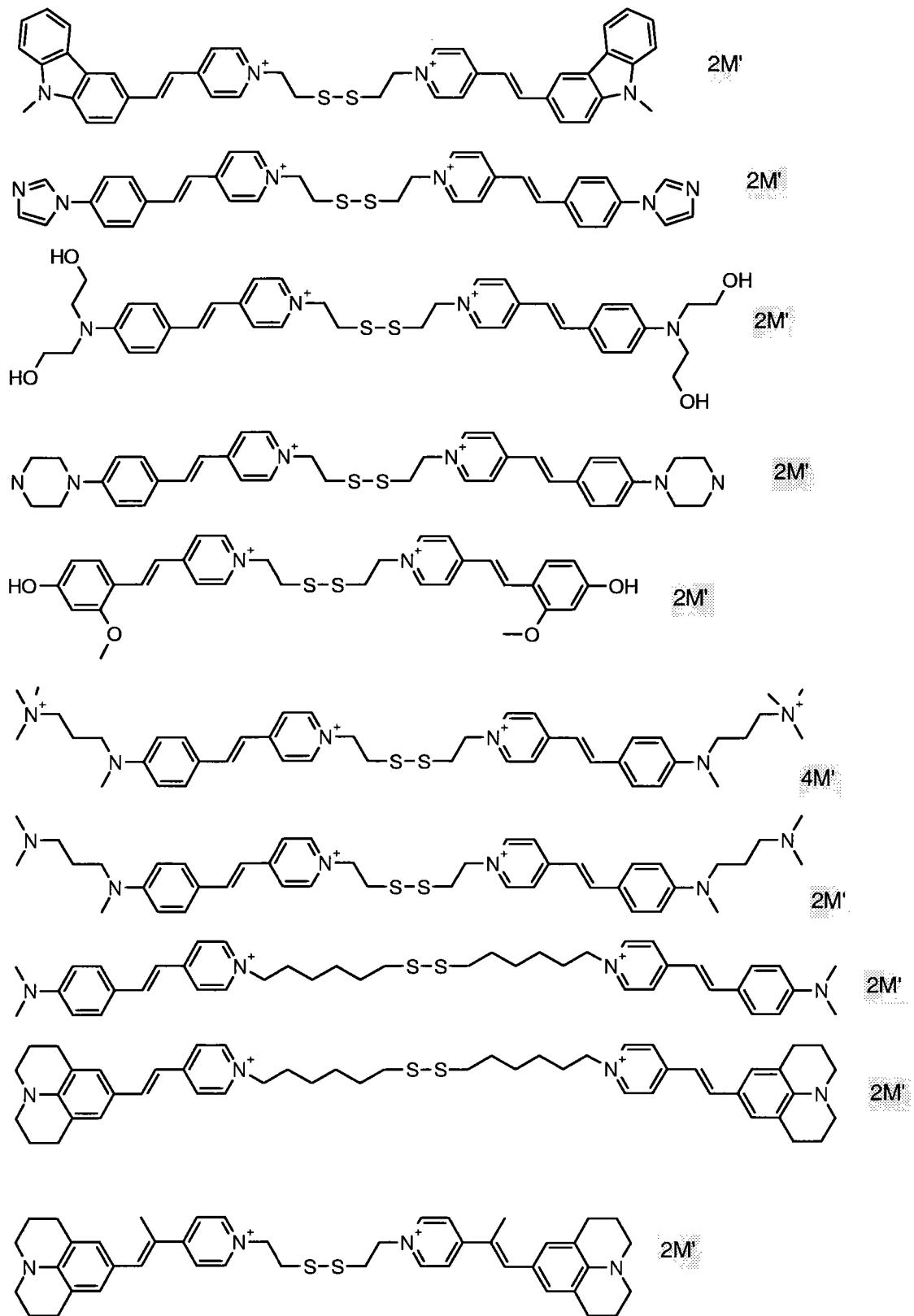
[0147]

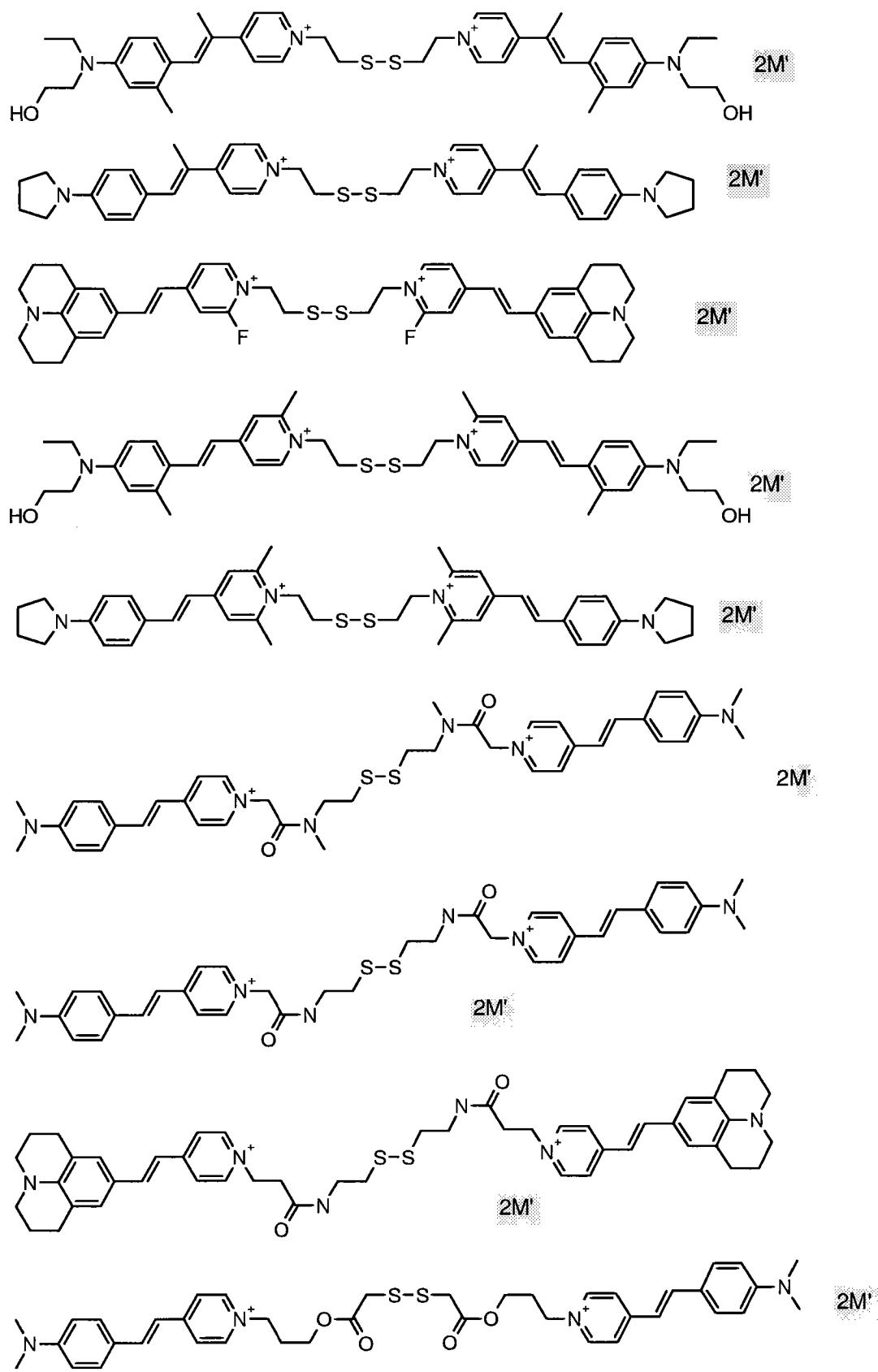


[0148]

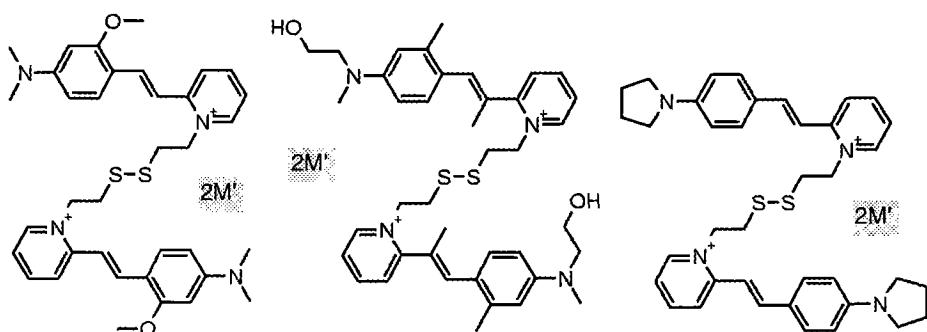
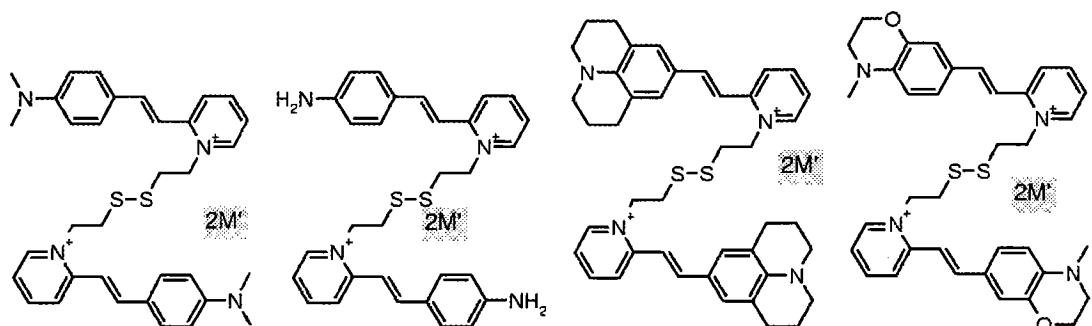
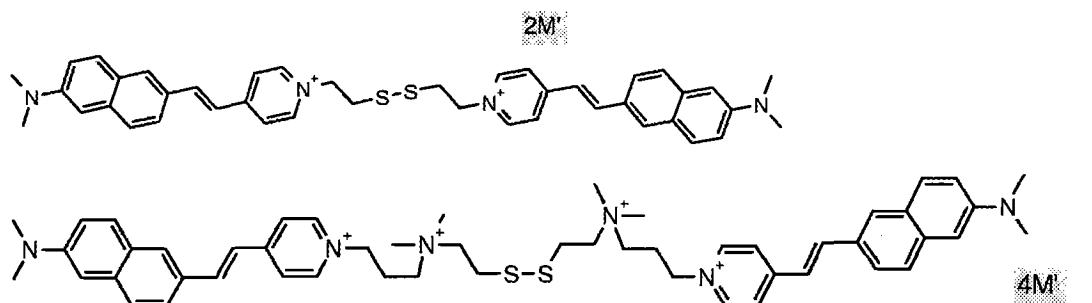
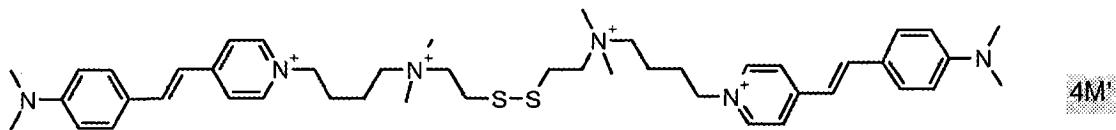
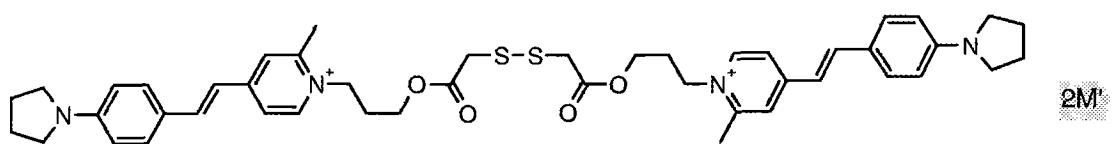


[0149]

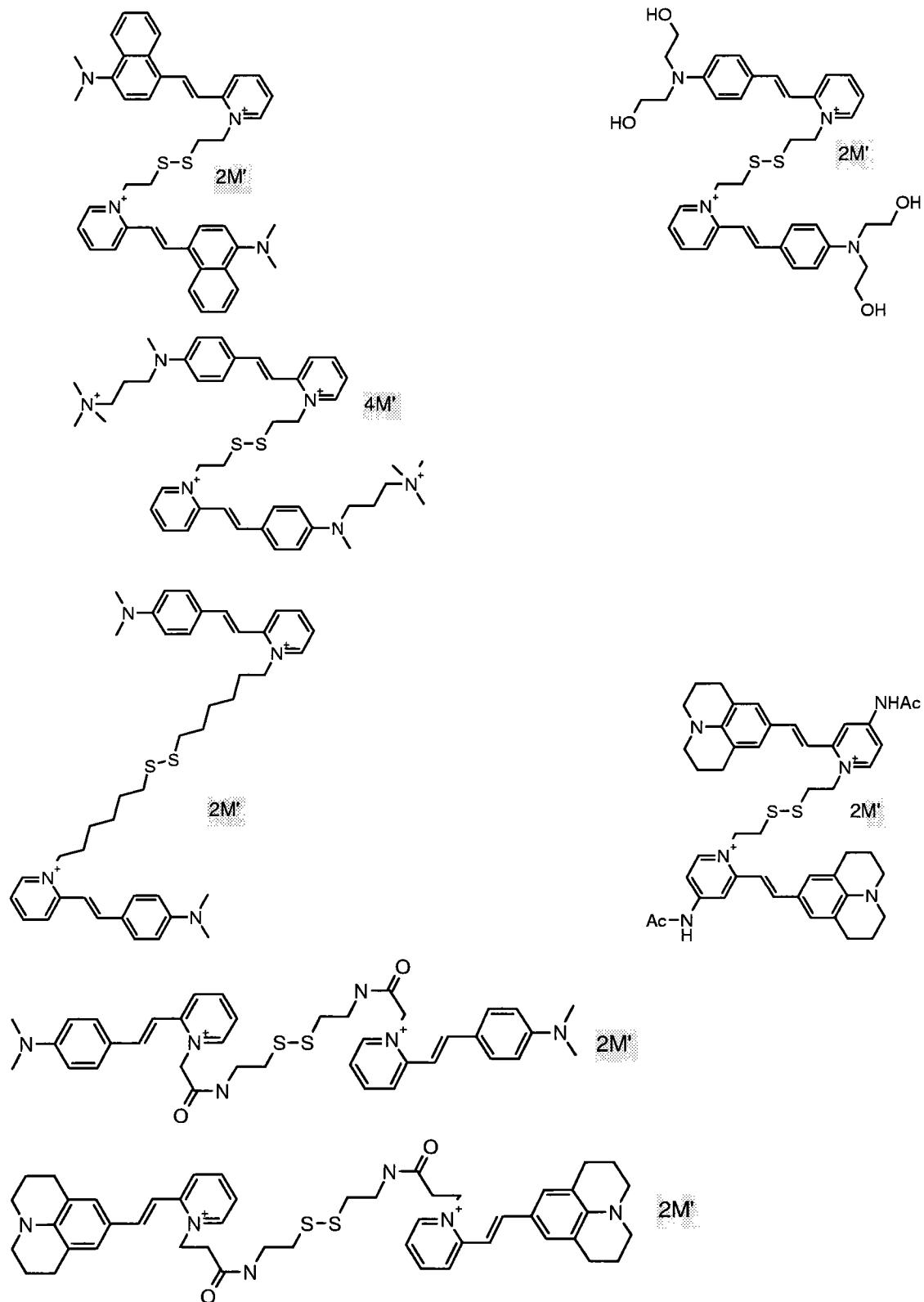




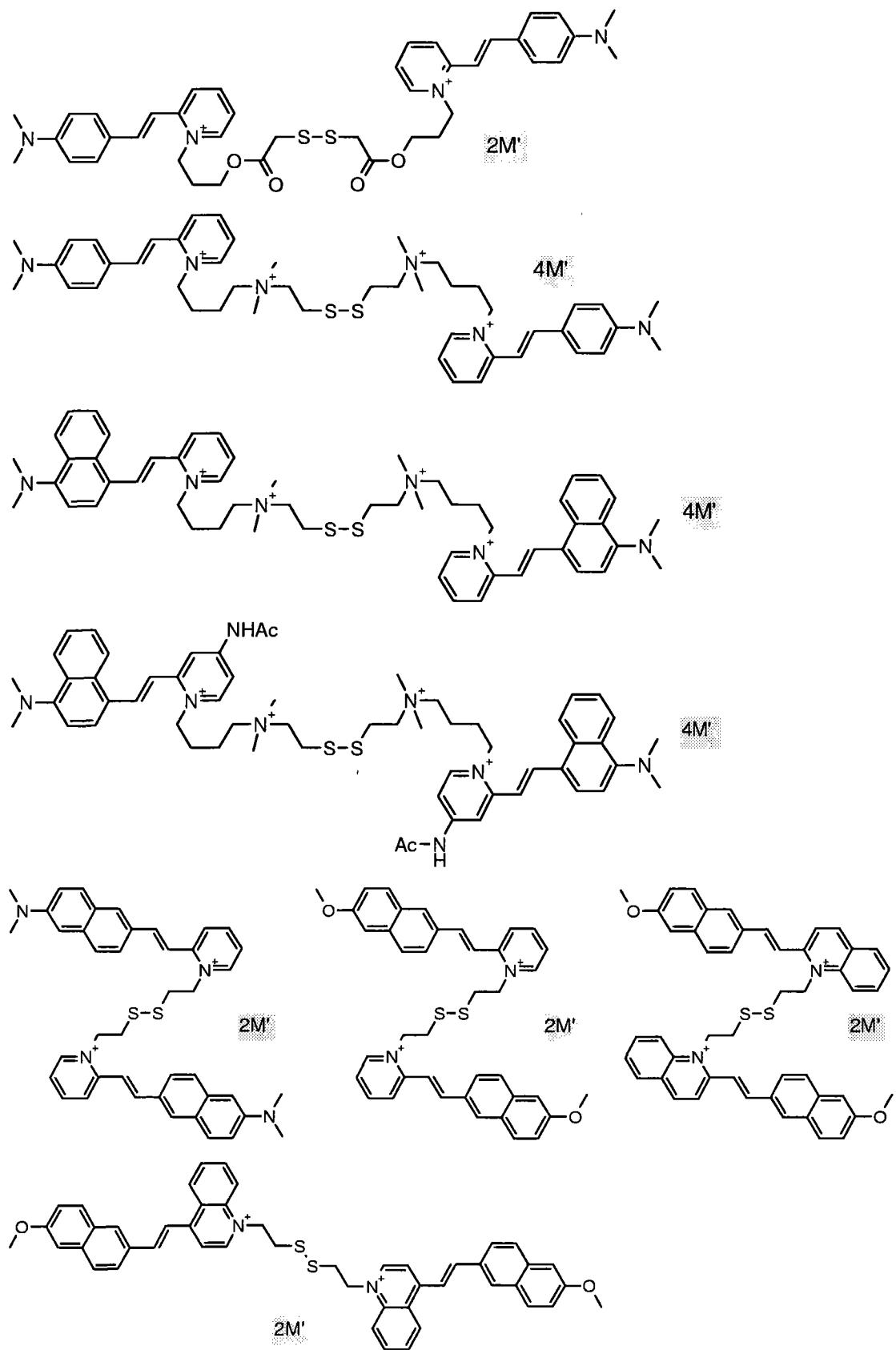
[0151]



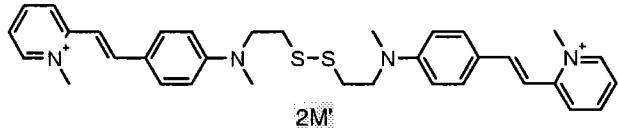
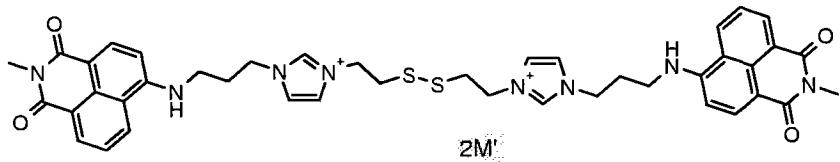
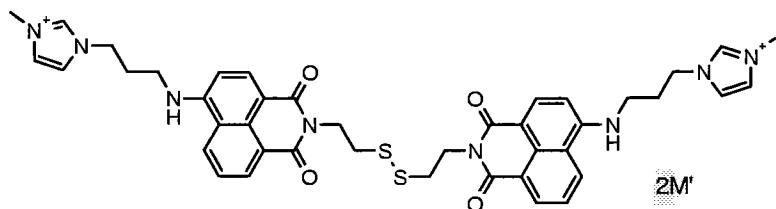
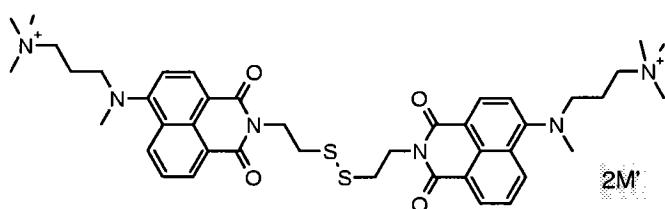
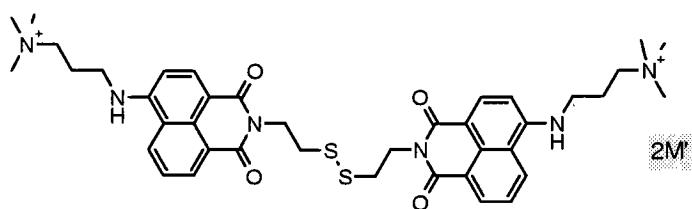
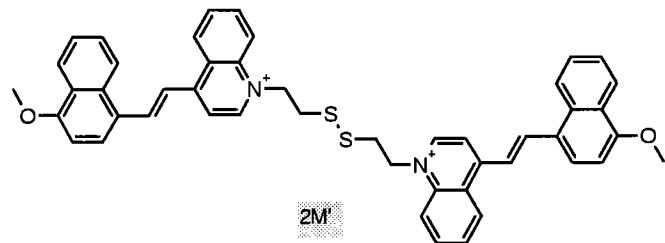
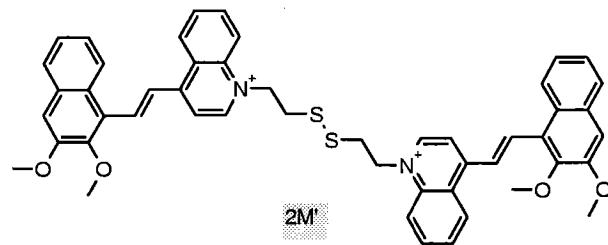
[0152]



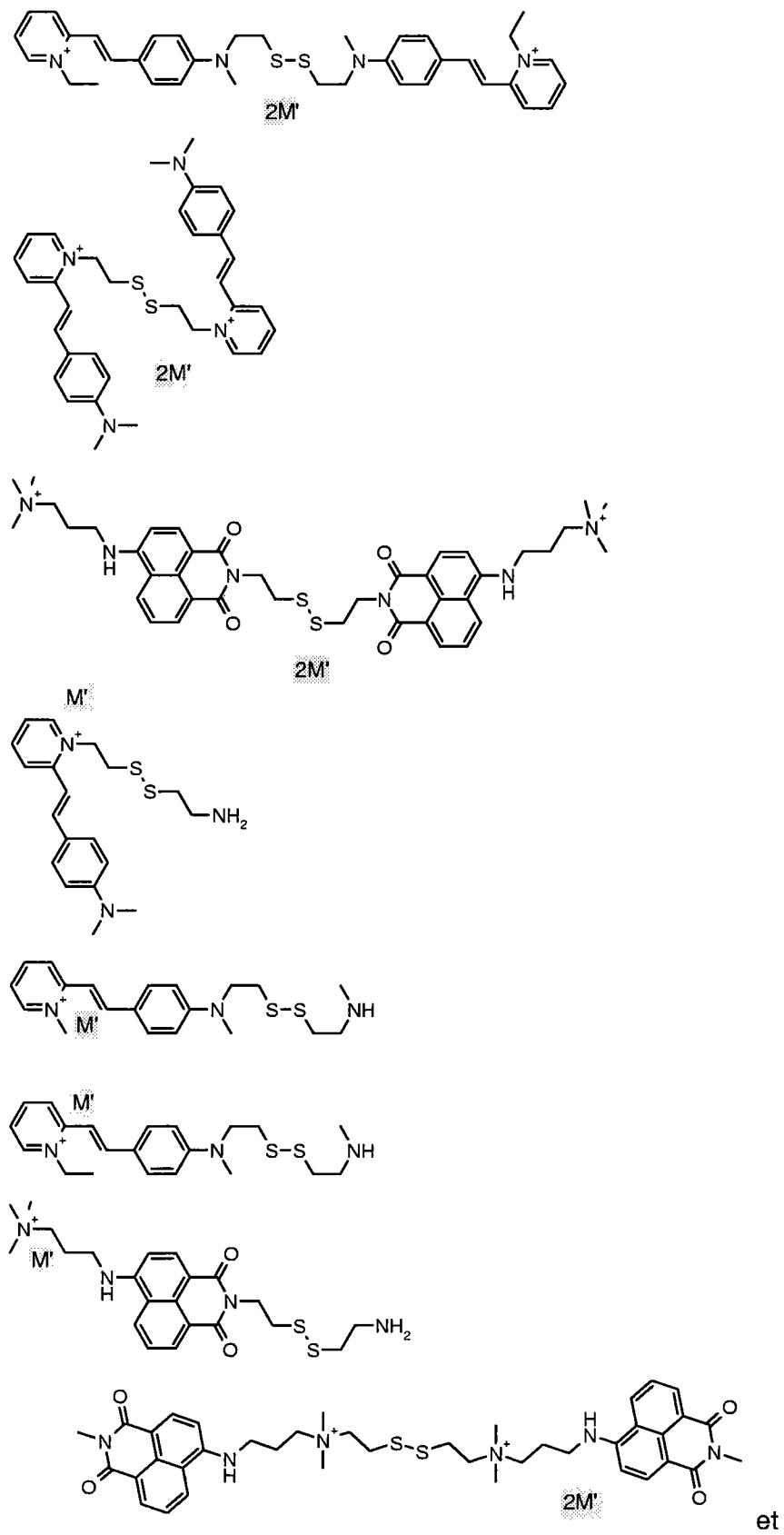
[0153]



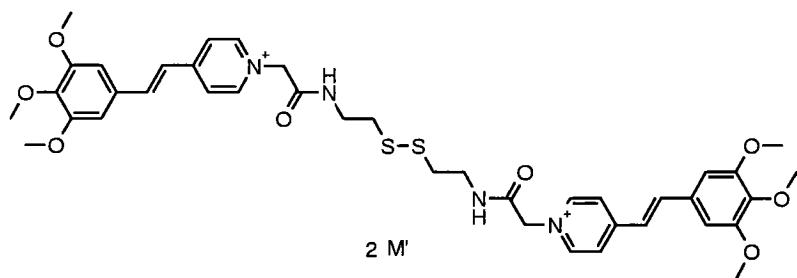
[0154]



[0155]



[0156]



[0157] 其中 M' 是阴离子平衡离子。

[0158] I.5. 有机盐和平衡离子：

[0159] “有机或无机酸盐”更特别地选自来源于以下的盐：i) 盐酸 HCl；ii) 氢溴酸 HBr；iii) 硫酸 H_2SO_4 ；iv) 烷基磺酸： $Alk-S(O)_2OH$ 如甲基磺酸和乙基磺酸；v) 芳基磺酸： $Ar-S(O)_2OH$ 如苯磺酸和甲苯磺酸；vi) 柠檬酸；vii) 琥珀酸；viii) 酒石酸；ix) 乳酸；x) 烷氧基亚磺酸： $Alk-O-S(O)OH$ ，如甲氧基亚磺酸和乙氧基亚磺酸；xi) 芳氧基亚磺酸，如甲苯氧基亚磺酸和苯氧基亚磺酸；xii) 磷酸 H_3PO_4 ；xiii) 乙酸 CH_3COOH ；xiv) 三氟甲磺酸 CF_3SO_3H 和 xv) 四氟硼酸 HBF_4 。

[0160] “阴离子平衡离子”是与染料的阳离子电荷结合的阴离子或阴离子基团；更特别地该阴离子平衡离子选自 i) 卤离子如氯离子和溴离子；ii) 硝酸根；iii) 磷酸根，包括 C_1-C_6 烷基磺酸根： $Alk-S(O)_2O^-$ 如甲基磺酸根或甲磺酸根和乙基磺酸根；iv) 芳基磺酸根： $Ar-S(O)_2O^-$ 如苯磺酸根和甲苯基磺酸根或甲苯磺酸根；v) 柠檬酸根；vi) 琥珀酸根；vii) 酒石酸根；viii) 乳酸根；ix) 烷基亚硫酸根： $Alk-O-S(O)O^-$ 如甲基亚硫酸根和乙基亚硫酸根；x) 芳基亚硫酸根： $Ar-O-S(O)O^-$ 如苯亚硫酸根和甲苯亚硫酸根；xi) 烷基硫酸根： $Alk-O-S(O)_2O^-$ 如甲基硫酸根和乙基硫酸根；xii) 芳基硫酸根： $Ar-O-S(O)_2O^-$ ，xiii) 磷酸根；xiv) 乙酸根；xv) 三氟甲基磺酸根；和 xvi) 硼酸根如四氟硼酸根。

[0161] I.6. 荧光二硫化物染料的制备

[0162] 荧光二硫化物染料可以根据本领域的技术人员已知的方法进行制备。

[0163] 根据第一种可能方案，可以使包含两个胺官能（优选地为伯或仲胺官能）的二硫化物化合物与足够量的“活性荧光生色团”或包含这种“活性荧光生色团”（换句话说，包含亲电子官能）的化合物反应。

[0164] 在“活性荧光生色团”中，可以提及尤其包含乙烯基砜、乙基砜硫酸酯 (sulfatoéthylsulfone)、单 - 或二氯三嗪、单 - 或二氯嘧啶、二氟氯嘧啶、二氯喹喔啉 (dichloroquinoxaline) 或溴 - 乙烯基砜官能的活性染料。

[0165] 还合适作为活性生色团的是包含至少一个能够与胺官能反应生成硫酰氨基 ($-SO_2-NR-$) 或酰氨基 ($-CO-NR-$) 的基团的荧光生色团化合物。例如，可以提到基团 $-SO_3W'$ 和 $-COOW'$ （其中 W' 表示氢原子、碱金属、如钠或钾、铵基团、被一个或多个相同的或不同的、直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基取代的铵基团，所述烷基任选地携带至少一个羟基），它们可以根据已知方法进行预先活化以分别形成 $-SO_2Cl$ 或 $-COCl$ 基团。

[0166] 还可以考虑使用颜色指数酸性染料 (les colorants acides du ColourIndex) 作为活性的荧光生色团，所述酸性染料如上所列出的。

[0167] 特别地可以参考公开物 Advanced Organic Chemistry，三月，第 4 版，以获得更多的关于所使用的操作条件的细节。

[0168] 仍然是在该第一可能方案的范围内,可以使用包含直接地或非直接地与荧光生色团连接并且可以被氨基取代的不稳定基团的荧光生色团,其如 Cl, Br, F, O- 烷基(例如 O-Me), O- 芳基, O- 烷基芳基(例如 O- 苄基)。

[0169] 在这个可能方案的范围内,荧光二硫化物染料还可以通过使用具有在其上进行加成反应的丙烯酸酯官能(-OCO-C=C-)的生色团获得。

[0170] 根据另一个可能方案,荧光二硫化物染料可以通过使二硫化物化合物与携带两个羧酸官能的化合物反应获得,其中所述羧酸官能通过常规方法被活化(例如,与碳二亚胺或与亚硫酰氯的反应)。然后使获得的产物与携带亲核官能(如,伯或仲胺类型或脂肪醇或芳香醇类型,如苯酚)的荧光生色团反应。

[0171] 仍然可以参考公开物 Advanced Organic Chemistry,三月,第四版,以获得更多的所使用的操作条件的细节。

[0172] 根据第三种可能方案,荧光二硫化物染料可以通过使包含二硫基团和两个活化羟基基团(它们被预先活化成离去基团,例如甲磺酸根或甲苯磺酸根)的化合物与携带亲核官能(有利地是杂芳族或非杂芳族的伯、仲或叔胺类型的,例如吡啶、咪唑或苯并咪唑)的荧光生色团反应获得。

[0173] 根据第四种可能方案,荧光二硫化物染料可以通过携带 SH 官能的染料的受控氧化而获得。

[0174] 根据第五种可能方案,特别地用于制备对应于式 (II) 的化合物的方案,荧光二硫化物染料可以通过上述可能方案 1、2 或 3 的实施方案,使用摩尔量大于或等于包含生色团的试剂的摩尔量的二硫化物试剂获得。

[0175] 另一方面,通过使用摩尔量(优选地大于或等于二硫化物试剂的摩尔量的两倍)的包含荧光生色团的反应试剂使得更容易制备对应于式 (I)(其中 A 和 A' 是相同)的荧光二硫化物染料。

[0176] 根据特别地用于制备与式 (I) 对应的化合物(一方面,基团 A 和 A' 与另一方面,X 和 X' 是不同的)的第六种可能方案,二硫化物化合物可以使用对应于式 (II) 的荧光二硫化物化合物而获得。

[0177] II. 染料组合物

[0178] II. 1 染料

[0179] 在本发明中使用的染料组合物一般包含 0.001-50% (相对于组合物的总重量) 量的荧光二硫化物染料。优选地,相对于组合物的总重量,该量为 0.005-20 重量%,更优选地为 0.01-5 重量%。

[0180] 该染料组合物还可以包含其他附加的直接染料。这些直接染料例如选自中性、酸性或阳离子硝基苯直接染料,这些中性、酸性或阳离子偶氮直接染料,四氮杂五次甲基染料,醌染料(特别是中性、酸性或者阳离子的蒽醌染料)、吖嗪直接染料、三芳基甲烷直接染料、靛胺(indoaminiques)直接染料和天然直接染料。

[0181] 在这些天然直接染料中,可以提及 lawsone、胡桃醌、茜草素、紫红素、胭脂红酸、胭脂酮酸、红倍酚(purpurogalline)、原儿茶醛(protocatechualdehyde)、靛蓝、靛红、姜黄素、小刺青霉素、和芹菜定(apigenidin)。还可以使用包含这些天然染料的提取物或煎剂,更特别地为指甲花基膏状剂或者提取物。

[0182] 该染料成分可以包含一种或多种氧化显色碱和 / 或一种或多种通常被用于染色角蛋白纤维的成色剂 (couleurs)。

[0183] 在氧化显色碱中, 可以提及对苯二胺、二 - 苯基亚烷基二胺、对氨基酚、二 - 对氨基酚、邻 - 氨基酚、杂环碱和它们的加成盐。

[0184] 在这些成色剂中, 尤其可以提及间 - 苯二胺、间 - 氨基酚、间 - 二酚、萘成色剂、杂环成色剂和他们加成盐。

[0185] 这种或这些成色剂的量通常占该染料组合物的总重量的 0.001 重量% -10 重量%, 优选地为 0.005% -6%。

[0186] 在该染料组合物中存在的这种或这些氧化显色碱通常每种的量为该染色组合物总重量的 0.001 重量% -10 重量%, 优选地为 0.005% -6%。

[0187] 一般而言, 可在本发明的范围内使用的氧化显色碱的加成盐和成色剂的加成盐特别地选自与酸的加成盐, 如氯氢化物、溴氢化物、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、磷酸盐和醋酸盐, 和与碱的加成盐, 如碱金属 (例如钠、钾) 的氢氧化物, 氨水、胺或脂肪族醇胺。

[0188] 适合用于染料的介质, 还被称为染料载体, 是化妆用介质, 其通常由水或水和至少一种有机溶剂的混合物组成。作为有机溶剂, 例如可以提及 C₁-C₄ 低级脂肪族醇, 如乙醇和异丙醇; 多元醇和多元醇醚, 如 2- 丁氧基乙醇、丙二醇、丙二醇单甲醚、二甘醇的单乙醚和单甲醚以及芳醇类, 如苯甲醇或苯氧基乙醇和它们的混合物。

[0189] 当存在溶剂时, 相对于染料组合物的总重量, 溶剂的优选地大约以 1 重量% -40 重量% 的比例存在, 还更优选地大约 5 重量% -30 重量%。

[0190] 根据一个实施方案, 本发明包含能够还原二硫化物键的还原剂。该还原剂如上所定义。

[0191] II. 2. 助剂 :

[0192] 染料组合物还可以包含各种通常用在染色毛发的组合物中的助剂, 如阴离子的、阳离子的、非离子的、两性的和两性离子的 (zwittériques) 表面活性剂或它们的混合物, 阴离子的、阳离子的、非离子的、两性的和两性离子的聚合物或它们的混合物, 有机的或无机的增稠剂、特别地阴离子的、阳离子的、非离子的和两性聚合物缔合型增稠剂、抗氧化剂、渗透剂、螯合剂、香料、缓冲剂、分散剂、调节剂 (如挥发性或非挥发性、改性的或非改性的硅酮, 如氨基硅酮)、成膜剂、粘合剂 (céramides)、防腐剂、遮光剂和导电聚合物。

[0193] 助剂的量 :

[0194] 上述助剂每种通常以相对于组合物的重量的 0.01 重量% -20 重量% 的量存在。

[0195] 当然, 本领域的技术人员应当注意选择这种或这些任选的补充化合物 (composés complémentaires) 以便本征附属于本发明的染料组合物的有利性质将不会被, 或基本上不会被打算加入的一种或多种添加物产生不利影响。

[0196] pH

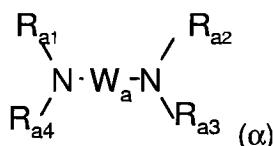
[0197] 染料组合物的 pH 通常大约在 3-14 之间, 更优选地在大约 5-11 之间。它可以通过在染色角蛋白纤维中通常使用的酸化剂或碱化剂或借助于常规的缓冲体系被调节到所需要值。

[0198] 在酸化剂中, 可以提及, 例如有机或无机酸类, 如盐酸、正磷酸、硫酸, 羧酸类如乙

酸、酒石酸、柠檬酸和乳酸，和磺酸类。

[0199] 在碱化剂中，例如可以提及，氨水，碱金属碳酸盐类，脂肪族醇胺类如单 -、二 - 和三乙醇胺和它们的衍生物，氢氧化钠或氢氧化钾，和具有下式 (α) 的化合物：

[0200]



[0201] 其中， W_α 是亚丙基残基，其任选地被羟基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代； $\text{R}_{\alpha 1}$ 、 $\text{R}_{\alpha 2}$ 、 $\text{R}_{\alpha 3}$ 和 $\text{R}_{\alpha 4}$ ，是相同或不同的，表示氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 羟基烷基基团。

[0202] II. 3. 组合物的形成：

[0203] 染料组合物可以呈各种形式存在，如呈液体、乳膏或凝胶形式，或呈适合于进行角蛋白纤维（特别地是毛发）染色的其他所有形式存在。

[0204] III. 染色法：

[0205] 该染料组合物通常在环境温度下进行施用。然而，它可以在 20–180°C 的温度下进行。

[0206] 在本发明的一种特定的染色方法中，荧光二硫化物染料在与还原剂的同时被施用在角蛋白物质上。还原剂如上所定义。

[0207] 根据另一种实施方案，在使用的时候将还原剂加入到包含荧光二硫化物染料 (I) 和 (II) 的染料组合物中。

[0208] 根据另一种方案，当组合物已经包含还原剂时，本发明的方法可以在后处理时在氧化剂存在下进行实施。

[0209] 氧化剂可以是在本领域中通常使用的任何氧化剂。因此，可以选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属的溴酸盐、过酸盐如过硼酸盐和过硫酸盐，以及酶，其中可以提及过氧化物酶、2 电子的氧化还原酶，如尿酸酶和 4 电子的加氧酶如漆酶。使用过氧化氢是特别优选的。

[0210] 这种氧化剂可以在施用包含至少一种式 (I) 和 (II) 的荧光二硫化物的组合物之前或之后被施用在纤维上。

[0211] III. 染料的装置或“配套组装元件 (Kit)”

[0212] 本发明还有一个目的是染料的具有多个隔室的装置或“配套组装元件”，其中第一隔室装有包含至少一种式 (I) 和 (II) 的荧光二硫化物染料的染料组合物和第二隔室装有能够还原染料的二硫键和 / 或角蛋白物质的二硫化物官能的还原剂。

[0213] 这些隔室之一还可以包含一种或多种其它的直接染料或氧化染料类型的染料。

[0214] 它还涉及具有多个隔室的装置，其中第一隔室包含染料组合物，其包含至少一种式 (I) 和 (II) 的荧光二硫化物染料；第二隔室包含能够还原该染料二硫键的还原剂；第三隔室包括氧化剂。

[0215] 上述的装置中的每一种可以配备有能够将希望的混合物递送到毛发上的设备，如，例如在专利 FR2586913 中描述的装置。

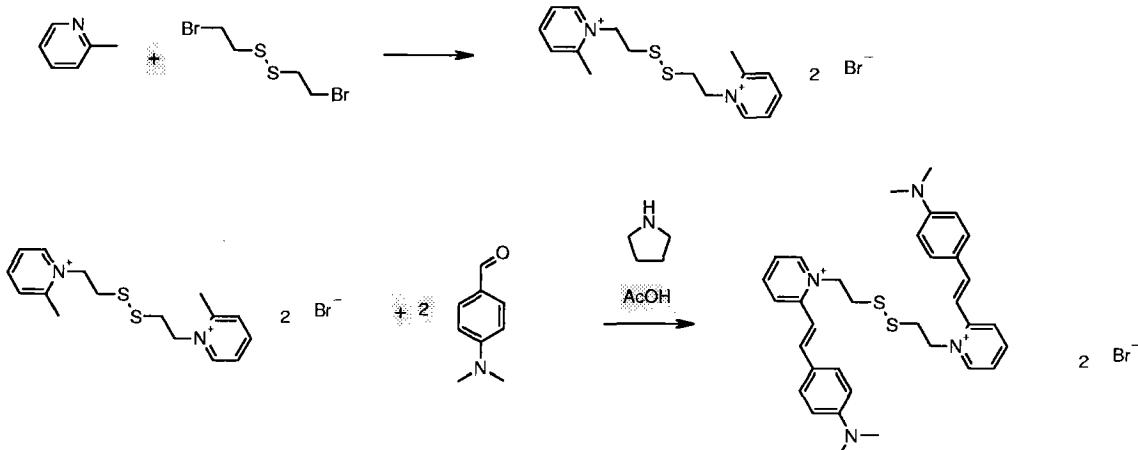
[0216] 下面的实施例用来具有说明本发明而不具有限制性特征。下面的这些实施例的荧光染料完全地使用常规的光谱方法和分光镜方法进行表征。

[0217] 实施例

[0218] 合成实施例

[0219] 实施例 1

[0220]



[0221] 步骤 1 :1,1' -(二硫二基二乙烷 -2,1- 二基) 二 (2- 甲基 - 吡啶鎓) 二溴化物

[0222] 将 56g 的 1- 溴 -2-[(2- 溴乙基) 二硫基] 乙烷和 15ml 的 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 的混合物在 80°C 在搅拌下滴加到 35g 的 2- 甲基吡啶中。在 80°C 维持搅拌混合物 (白色悬浮液) 30 分钟, 加入 100ml 的乙腈, 在 80°C 被维持搅拌 90 分钟。

[0223] 冷却后, 滤出获得的固体, 用 100ml 的乙腈洗涤并干燥。

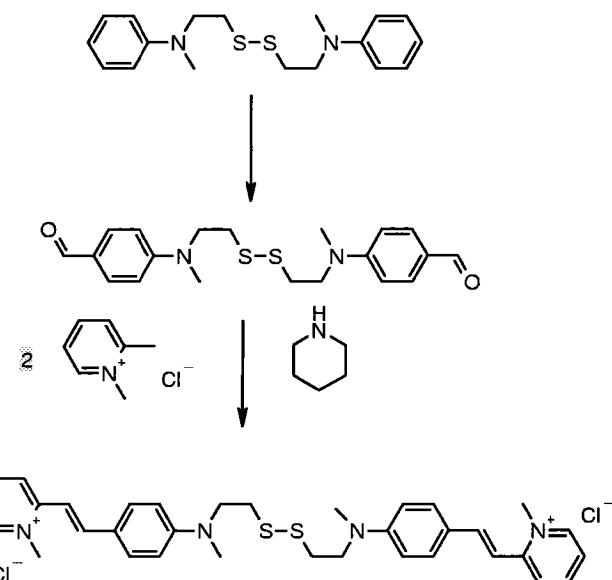
[0224] 得到 56.2g 褐色粉末。将 45g 的这种粉末悬浮在 300ml 的在回流中的异丙醇中。一旦温度被降到 40°C 时, 滤出固体, 用 100ml 的异丙醇洗涤 3 次并在真空中干燥。浅米色产品, 40.56g。分析符合预期结构。

[0225] 步骤 2 :1,1' -(二硫二基二乙烷 -2,1- 二基) 二 (2-{(E)-2-[4-(二甲基氨基)苯基] 乙烯基 } 吡啶鎓) 二溴化物

[0226] 将 150mg 的吡咯烷, 然后 129mg 的乙酸加入到 297mg 的 4- 二甲基氨基苯甲醛在 2ml 甲醇中的溶液中。在环境温度搅拌 18 小时后, 将 495mg 的 1' -(二硫二基二乙烷 -2,1- 二基) 二 (2- 二甲基吡啶鎓) 二溴化物加入到混合物中并在环境温度下被维持搅拌 7 天。在过滤后, 用甲醇洗涤并在真空下干燥, 获得 312mg 橙色粉末。分析符合预期结构。¹H NMR (400MHz, MeOH-d4) :3.02 (s, 6H), 3.22 (t, 2H), 5 (t, 2H), 6.72 (m, 2H), 7.19 (d, 1H), 7.63 (m, 3H), 7.76 (d, 1H), 8.3 (m, 2H), 8.59 (m, 1H)。

[0227] 实施例 2

[0228]



[0229] 步骤 1 :4,4' -{ 二硫二基二 [乙烷 -2,1- 二基 (甲基亚氨基)]} 二苯甲醛

[0230] 在 0℃ 将 82.3g 磷酰氯加到 500ml 的 DMF 中。在 0℃ 搅拌 30 分钟之后，滴加 47g 的 N, N' -(二硫二基二乙烷 -2,1 二基) 二 (N- 甲基苯胺) 。在 0℃ 搅拌混合物 90 分钟和在 10℃ 搅拌 75 分钟和在 40℃ 搅拌 105 分钟。然后将其倒入 2.5l 的冰水中，加入 700ml 的 5N 氢氧化钠。在硅藻土上滤出获得的黄色沉淀物，溶解于 200ml 的二氯甲烷，并且得到的溶液用 200ml 的饱和含水氯化钠溶液洗涤。在用硫酸镁干燥后，蒸发掉二氯甲烷，在硅胶上用色谱法纯化该黄色残余物 (80g) 。

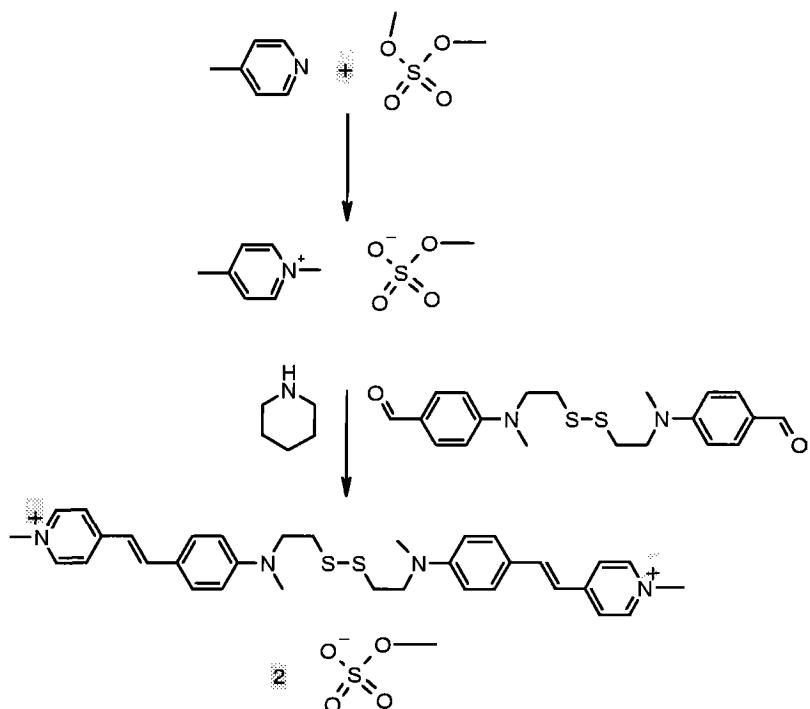
[0231] 干燥后，获得浅黄色粉末。分析表明产品与预期结构一致。

[0232] 步骤 2 :2,2'-{ 二硫二基二 [乙烷 -2,1- 二基 (甲基亚氨基)-4,1- 亚苯基 (E) 乙烯 -2,1- 二基]} 二 (1- 甲基吡啶鎓) 二氯化物

[0233] 将 25g 的 4,4' -{ 二硫二基二 [乙烷 -2,1- 二基 (甲基亚氨基)]} 二苯甲醛和 18.5g 的氯化 N- 甲基甲基吡啶鎓溶于 300ml 甲醇中。将 12.7ml 的哌啶加入到混合物中。在搅拌下在 55℃ 将全部加热 11 小时，在 40℃ 在真空下去除甲醇。将固体与 300ml 异丙醇混合。在再蒸发干燥后，加入 200ml 的异丙醇。混合物凝固，通过加入 100ml 的异丙醇被展开 (étendu) 并在玻璃料 (verre fritté) 脱水。获得的固体用异丙醇洗涤然后用丙酮洗涤，然后在真空下干燥。在干燥后，获得 36.7g 的橙色粉末。通过在异丙醇中的结晶，获得高纯度的 27g 橙红色粉末。分析表明产物符合规定并是纯的。¹H NMR (400MHz, MeOH-d4) 2.99 (t, 4H), 3.81 (t, 4H), 4.31 (s, 6H), 6.86 (d, 4H), 7.22 (d, 2H), 7.63 (m, 2H), 7.69 (d, 4H), 7.83 (d, 2H), 8.29 (m, 2H), 8.36 (m, 2H), 8.61 (m, 2H) 。

[0234] 实施例 3

[0235]

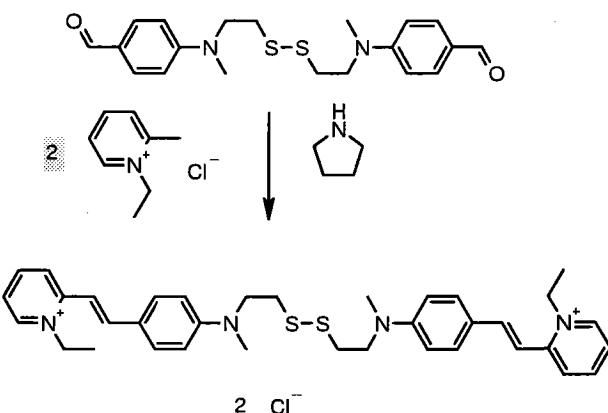


[0236] $4,4' - \{ \text{二硫二基二} [\text{乙烷}-2,1-\text{二基} (\text{甲基亚氨基})-4,1-\text{亚苯基} (\text{E}) \text{乙烯}-2,1-\text{二基}] \} \text{二} (1-\text{甲基吡啶鎓}) \text{二甲氧基硫酸盐}$

[0237] 将 2.62g 的 4- 甲基吡啶烯释在 25ml 的二氯甲烷, 然后将 3ml 的硫酸二甲酯加入到该溶液中, 将该溶液温度升高到回流温度 (40°C)。在搅拌 40 分钟之后, 加入 50ml 的异丙醇, 然后通过蒸馏出二氯甲烷使该混合物浓缩 (在 60°C 加热混合物)。将 1.83g 的吡咯烷加入到该混合物中, 然后加入 4.99g 的 $4,4' - \{ \text{二硫二基二} [\text{乙烷}-2,1-\text{二基} (\text{甲基亚氨基})] \} \text{二苯甲醛}$ 。在 65°C 搅拌 2 小时后, 反应混合物被冷却到环境温度, 过滤出生成的沉淀, 用 100ml 异丙醇洗涤 3 次。获得的红色糊剂被分散在 200ml 异丙醇中, 如此获得的混合物被加热回流然后被冷却。滤出生成的红色沉淀并进行干燥。获得 8.94g 的红色粉末。分析表明产物符合规定并是纯的。 $^1\text{H}\text{NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) 2.96 (t, 4H), 3.02 (s, 6H), 3.36 (s, 6H), 3.72 (t, 4H), 4.16 (s, 6H), 6.81 (d, 4H), 7.15 (d, 2H), 7.57 (d, 4H), 7.87 (d, 2H), 8.02 (d, 4H), 8.66 (d, 4H)。

[0238] 实施例 4

[0239]

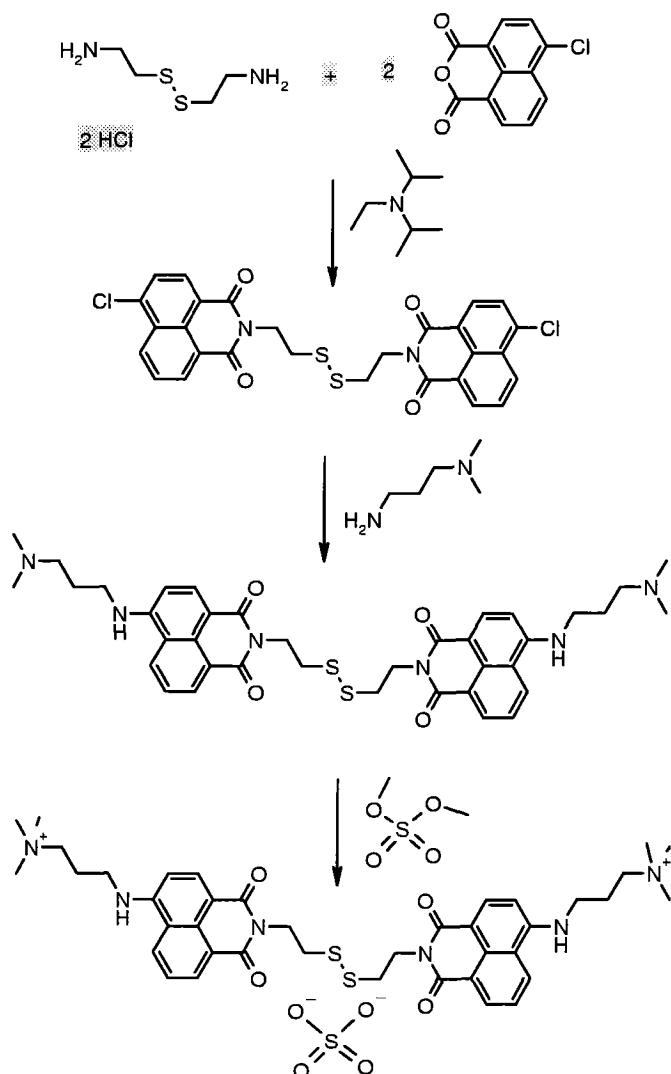


[0240] $2,2' - \{ \text{二硫二基二} [\text{乙烷}-2,1-\text{二基} (\text{甲基亚氨基})-4,1-\text{亚苯基} (\text{E}) \text{乙烯}-2,1-\text{二基}] \} \text{二} (1-\text{乙基吡啶鎓}) \text{二氯化物}$

[0241] 将 10g 的 4,4' -{ 二硫二基二 [乙烷 -2,1- 二基 (甲基亚氨基)]} 二苯甲醛和 8.1g 的氯化 N- 甲基甲基吡啶鎓溶于 100ml 异丙醇中。将 1.3g 的哌啶加入到混合物中。在搅拌下使全部加热回流 5 小时。在真空下在 50℃ 去除异丙醇。获得的胶质物用丙酮碎化 (triturée)。获得 18g 固体并用碳黑进行处理。收集了 7.1g 产品和 4g 通过液液 (水 /BuOH) 色谱进行纯化。在干燥后, 获得 1.65g 红色粉末。分析表明产品符合规定并是纯的。¹H NMR (400MHz, MeOH-d₄) 1.57 (t, 6H), 2.98 (t, 4H), 3.11 (s, 6H), 3.8 (t, 4H), 4.73 (q, 4H), 6.85 (m, 4H), 7.23 (d, 2H), 7.69 (m, 6H), 7.85 (d, 2H), 8.29 (m, 2H), 8.38 (m, 2H), 8.67 (m, 2H)。

[0242] 实施例 5

[0243]



[0244] 步骤 1 :2,2'-(二硫二基二乙烷-2,1-二基)二(6-氯-1H-苯并[de]-异喹啉-1,3(2H)-二酮)

[0245] 将 9.3g 的 6- 氯 -1H,3H- 苯并 [de]- 异喹啉 -1,3- 二酮和 4.46g 氢氯化的胱胺氢氯化物悬浮在 50ml 的 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 中。在 120℃ 在搅拌下加入 5.5g 二异丙基乙基胺并加热混合物。在两小时后, 加入 50ml 的 NMP 并且在 120℃ 维持搅拌该混合物 3 小时。在冷却后, 获得沉淀产物, 通过加入 200ml 的水展开 (étendue) 过滤后的溶液并获得二次沉淀。这些沉淀用水洗涤并干燥。获得 11.46g 的白色粉末。分析表明产品符合希望产品。

[0246] 步骤 2 :2,2'-(二硫二基二乙烷-2,1-二基)二(6-{[3-(二甲基氨基)丙基]-氨基}-1H-苯并[de]-异喹啉-1,3(2H)-二酮)

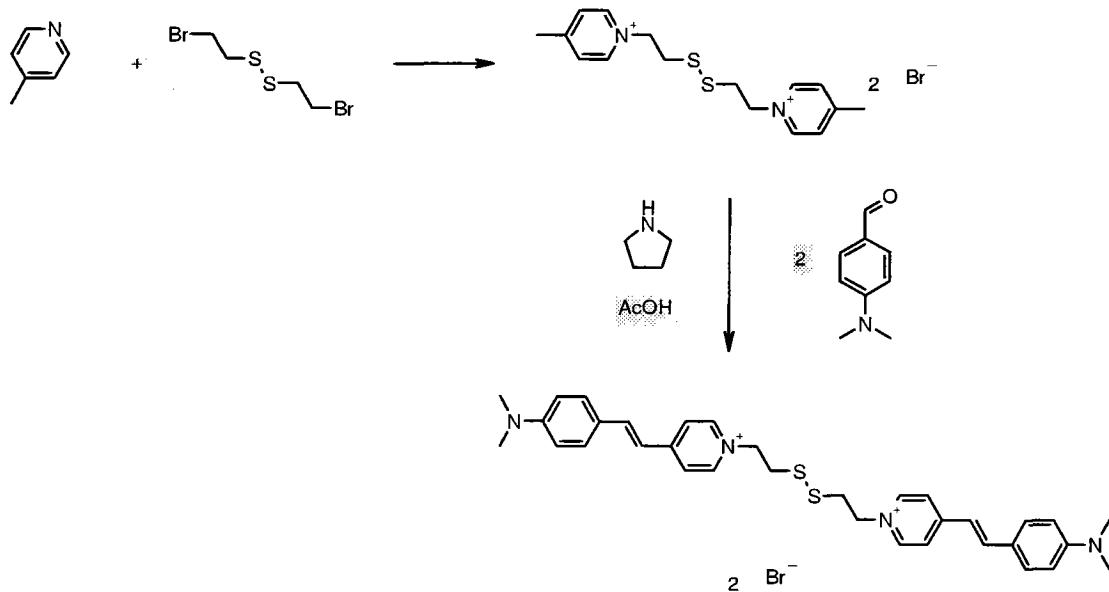
[0247] 将 4g 的 (6-氯-2-(2-{[2-(6-氯-1,3-二氧化代-1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基)乙基]-二硫基}乙基)-1H-苯并[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮) 悬浮在 40ml 的 N,N-二甲基丙烷-1,3-二胺中。在搅拌下在 110°C 加热混合物 12 小时。在冷却后, 收集到黄色沉淀, 将 500ml 的 1/1 的乙醇 / 水混合物滴加到滤液中。分离出获得的黄色糊剂并用 200ml 的丙酮碎化。获得的固体用 300ml 水洗涤并进行干燥。获得 4.5g 的黄色固体。分析表明产品符合希望产品。

[0248] 步骤 3 :3,3'-{二硫二基二[乙烷-2,1-二基(1,3-二氧化代-1H-苯并[de]-异喹啉-2,6(3H)-二基)亚氨基]}二(N,N,N-三甲基丙烷-1-铵)硫酸盐

[0249] 将 4g 的 6-{[3-(二甲基氨基)丙基]氨基}-2-[2-(2-[6-{[3-(二甲基氨基)丙基]-氨基}-1,3-二氧化代-1H-苯并[de]-异喹啉-2(3H)-基]乙基]-二硫基}乙基]-1H-苯并-[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮悬浮在 50ml 的二甲基甲酰胺中, 加入 4ml 的硫酸二甲酯, 并在搅拌下在环境温度保持该混合物 4 小时。将反应混合物倒入在 500ml 的乙酸乙酯中。过滤沉淀, 并用 100ml 的乙酸乙酯洗涤 4 次并在真空下进行干燥。获得 5.9g 黄色粉末。分析表明产品符合希望产品。¹H NMR(400MHz, DMSO-d₆) :2.13(m, 4H), 3.06(m, 4H), 3.09(s, 18H), 3.46(m, 4H), 4.36(m, 4H), 6.85(d, 2H), 7.71(m, 2H), 7.82(t, 2H), 8.28(d, 2H), 8.29(dd, 2H), 8.45(dd, 2H)。

[0250] 实施例 6

[0251]



[0252] 步骤 1 :1,1'-(二硫二基二乙烷-2,1-二基)二(4-甲基-吡啶鎓)二溴化物

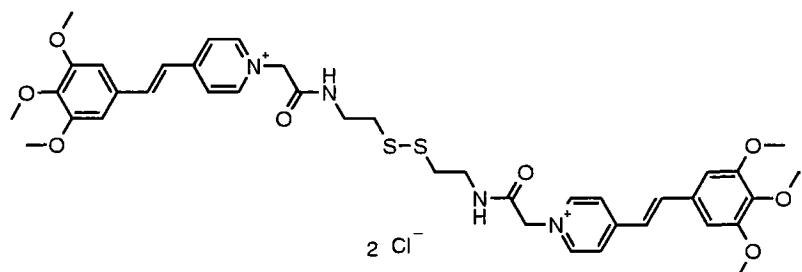
[0253] 将 67g 的 4-甲基吡啶稀释在 100ml 的乙腈中, 将该化合物升温到 80°C。将 60g 的 1-溴-2-[(2-溴乙基)二硫基]乙烷和 15ml 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的混合物在 5 分钟内加入。在 85°C 搅拌 4 小时后, 冷却混合物。过滤获得的固体, 用 3×200ml 的乙腈冲洗, 然后溶解于 800ml 的异丙醇 (在回流中)。在冷却后, 加入 1L 乙醚。过滤形成的沉淀, 用 3×200ml 的乙醚冲洗然后干燥。获得的灰白色粉末 (73.77g) 包含绝大部分 (>90%) 的希望产品, 其被用于后面步骤。

[0254] 步骤 2 :1,1'-(二硫二基二乙烷-2,1-二基)二(4-{(E)-2-[4-(二甲基氨基)苯基]乙烯基}吡啶鎓)二溴化物

[0255] 将 13.2g 的 4-二甲基氨基苯甲醛悬浮在 100ml 甲醇中。将 6.2g 的吡咯烷，然后将稀释在 20ml 的甲醇中的 5.3g 乙酸加入到混合物中（最后 pH5/6）。加入 20g 在前一步获得的并溶解在 80ml 的甲醇中的 1,1'-(二硫二基二乙烷-2,1-二基)二(4-甲基吡啶鎓)二溴化物，然后反应混合物通过加入 100ml 的甲醇进行稀释。在环境温度搅拌 21 小时后，获得第一沉淀，用 3×100ml 的乙醇洗涤然后用 3×200ml 的乙酸乙酯洗涤并干燥（红色粉末，7.4g），然后也获得了在滤液中形成的第二沉淀并干燥（红色粉末，11.44g）。分析表明这两部分符合希望的结构。¹H NMR (400MHz, MeOH-d4) :3.02(s, 12H), 3.42(t, 4H), 4.74(t, 4H), 6.77(d, 4H), 7.19(d, 2H), 7.6(d, 4H), 7.97(d, 2H), 8.1(d, 4H), 8.79(d, 4H)。

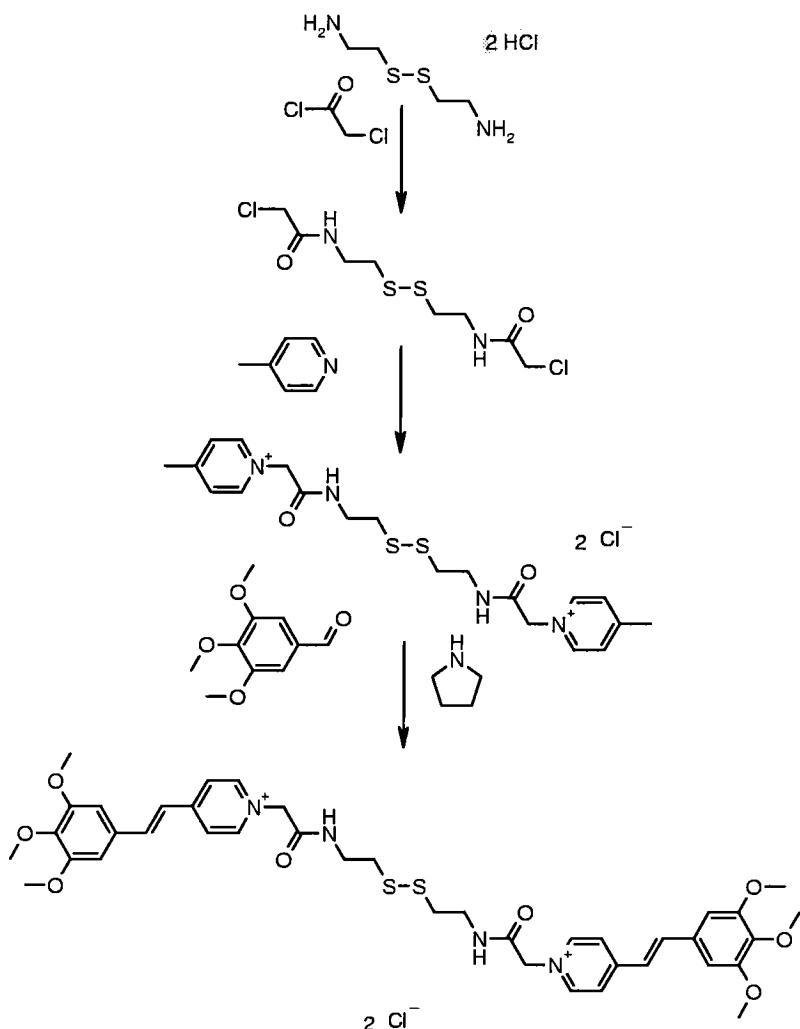
[0256] 实施例 7

[0257]



[0258] 合成示意图

[0259]



[0260] 步骤 1 :合成 N,N' - 二硫二基二乙烷 -2,1- 二基) 二 (2- 氯乙酰胺)

[0261] 将 40.3g 的胱胺二盐酸盐溶于 100ml 水中, 加入 32ml 的 35% 氢氧化钠溶液 (pH9.7) 并将温度降低到 5℃。滴加 33.5ml 的氯乙酰氯, 使温度维持在低于 10℃ 并通过添加氢氧化钠使 pH 维持在 7.9–9.3。在环境温度下维持搅拌该介质 2 小时。滤出沉淀物, 用 5×150ml 的水洗涤, 然后在 P_2O_5 存在下在真空进行干燥。获得 35.3g 的白色粉末。分析表明产品符合规定。

[0262] 步骤 2 :合成 1,1' -{ 二硫二基二 [乙烷 -2,1- 二基亚氨基 (2- 氧代乙烷 -2,1- 二基)] } 二 (4- 甲基吡啶鎓) 二氯化物

[0263] 将 6.1g 的 N,N' -(二硫二基二乙烷 -2,1- 二基) 二 (2- 氯乙酰胺) 和 4.5g 的 4- 甲基吡啶溶于 50ml 的 NMP 中, 在 80℃ 加热该溶液 19 小时。在该混合物已经冷却之后, 通过连续的从丙酮沉淀后回收了 9.2g 的盐并在真空下干燥。分析表明该产品符合规定。 1H NMR (400MHz, D_2O) : 2.61 (s, 6H), 2.82 (t, 4H), 3.56 (t, 4H), 5.31 (s, 4H), 7.85 (d, 4H), 8.51 (d, 4H)。

[0264] 步骤 3 :1,1' -{ 二硫二基二 [乙烷 -2,1- 二基亚氨基 (2- 氧代乙烷 -2,1- 二基)] } 二 {4-[(E)-2-(3,4,5- 三甲氧基苯基) 乙烯基] 吡啶鎓 } 二氯化物 [4] 的合成

[0265] 将 785mg 的 3,4,5- 三甲氧基苯甲醛、328 μ l 的吡咯烷、232 μ l 的乙酸和 490mg 的 1,1' -{ 二硫二基二 [乙烷 -2,1- 二基亚氨基 (2- 氧代乙烷 -2,1- 二基)] } 二 {4- 甲基吡啶鎓 } 二氯化物溶于 10ml 的异丙醇并且在环境温度下搅拌维持该溶液 3 小时 30 分钟。将

混合物倒入 50ml 的 1:1 的二氯甲烷 / 丙酮溶液中。固体沉淀出。滤出固体，用 20ml 的丙酮洗涤 3 次并在真空下进行干燥。获得 509mg 的黑色粉末。分析表明产品符合规定 (LCMS : 100% ; 质量峰 m/z = 388, 对应于规定)。

[0266] 染色实施例

[0267] 组合物 A 的制备

[0268]

本发明的式 (I) 的二硫化物染料	10^{-3} mol%
苯甲醇	4g
聚乙二醇 60E	6g
羟乙基纤维素	0.7g
包含 65% MA 的烷基聚糖昔含水溶液	4.5g
去离子水	qsp100g

[0269] 组合物 B 的制备

[0270]

巯基乙酸	1M
氢氧化钠	qspH8.5
去离子水	qsp100g

[0271] 在使用时，将组合物 A(9 体积) 和 B(1 体积) 混合，然后在环境温度下将获得的混合物施用在深色毛发上 (色调水平 4) 30 分钟。在用水冲洗和干燥后，观察到如此处理后的毛发的光学增亮。

[0272] 如此处理的发绺在一个周期内经受 30 次洗发，其包括用水润湿发绺，用洗发剂洗涤，用水冲洗，然后干燥。

[0273] 在下一次施用洗发水之前干燥该头绺。

[0274] 在 L*a*b* 体系中，借助于 CM2002MINOLTA ⑧ 分光光度计 (D65 光源) 对在 30 次洗涤之前和之后的发绺的颜色进行评价。

[0275] 在 L*a*b* 体系中，三个参数分别表示强度 (L*)、色调 (a*) 和饱和度 (b*)。在该体系中，L 的值越高，颜色越浅或强度越小。相反地，L 的值越低，颜色越深或强度越大。a* 和 b* 表示两个色轴 : a* 表示绿色 / 红色的色轴，和 b* 表示蓝色 / 黄色色轴。

[0276]

	L	a*	b*
化合物 1	24.85	8.08	7.68
化合物 1 在 30 次洗发后	24.78	7.83	7.56
化合物 2	26.32	6.38	10.01
化合物 2 在 30 次洗发后	25.61	5.48	9.05
化合物 3	25.49	10.56	9.96
化合物 3 在 30 次洗发后	25.98	11.41	9.86
化合物 4	25.87	6.06	9.60
化合物 4 在 30 次洗发后	24.38	5.86	9.20
化合物 5	25.08	1.19	7.51
化合物 5 在 30 次洗发后	25.72	1.38	6.01

[0277] 在上面的表中的结果表明染色变化非常小，甚至在 30 次洗发之后也是如此。因此，对毛发的染色和增亮效果几乎保持不变，这表明本发明的染料具有非常好的耐洗发性。