

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A61K 8/40 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805347.0

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100544701C

[22] 申请日 2003.2.27 [21] 申请号 03805347.0

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 4 [33] US [31] 10/090,377

[86] 国际申请 PCT/US2003/006004 2003.2.27

[87] 国际公布 WO2003/075872 英 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.6

[73] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72] 发明人 林穆一 潘裕国

萨比那·伯德佐维克

[56] 参考文献

DE10103160A 2001.11.29

DE19643059A 1998.4.23

US4900325A 1990.2.13

DE29909427U1 1999.7.22

审查员 陈 矛

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

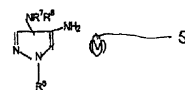
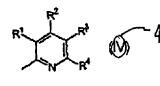
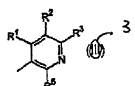
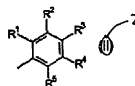
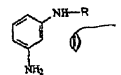
权利要求书 5 页 说明书 38 页

[54] 发明名称

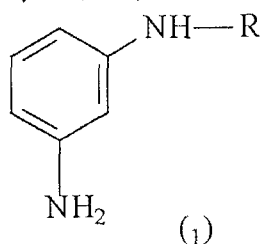
基于二氨基吡啶化合物的毛发染色组合物

[57] 摘要

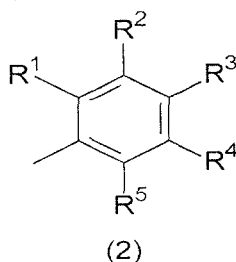
毛发染色组合物包含至少一种式(1)的 1,3-二氨基苯偶合剂,其中 R 是选自式(2)、(3)或(4)的部分,其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和 R<sup>5</sup>各自独立地选自氢原子、卤素原子、羟基、氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>的烷基或卤代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>的烷氧基或卤代烷氧基以及腈基,该偶合剂与一种或多种式(5)的主要中间体相组合,其中 R<sup>6</sup>和 R<sup>7</sup>可以相同或不同,其选自氢原子、C<sub>1</sub>至 C<sub>4</sub>的烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>4</sub>的羟基烷基、苄基或苯基基团,并且 R<sup>8</sup>选自氢原子、C<sub>1</sub>至 C<sub>4</sub>的烷基、或 C<sub>2</sub>至 C<sub>4</sub>的羟基烷基或其生理允许的水溶性盐。



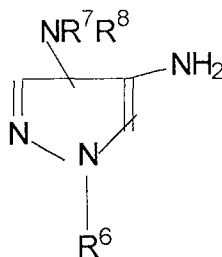
1. 染发产品，所述染发产品包含染发组合物和显色剂组合物，所述染发组合物包含至少一种式(1)的偶合剂：



其中 R 是选自式(2)的部分：



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自氢原子、卤素原子、羟基、氨基、 $C_1$ - $C_4$  的烷基或卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$  的烷氧基或卤代烷氧基以及腈基，和至少一种式(5)的主要中间体



其中  $R^6$  和  $R^7$  可以相同或不同并选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、 $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基、苄基或苯基基团，并且  $R^8$  选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、或  $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基、或其生理允许的水溶性盐，

其中所述主要中间体与所述偶合剂的摩尔比为 5:1 至 1:5。

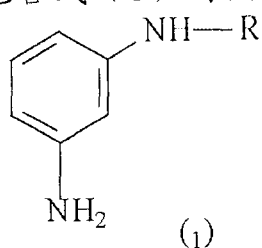
2. 如权利要求 1 所述的染发产品，其中所述至少一种偶合剂包含选自 N-苄基-苯-1,3-二胺、4-甲氧基苄基-(3-氨基苄基)-胺和 3-甲氧基苄基-(3-氨基苄基)-胺的化合物并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

3. 如权利要求 1 所述的染发产品, 其中所述至少一种偶合剂包含式 (1) 的化合物, 其中 R 是式 (2) 的部分, 且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  每个都是氢原子, 并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

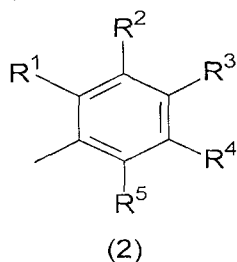
4. 用于染发的染发产品组合物, 所述染发产品组合物在合适的载体或赋形剂中包含染发有效量的下列成分:

- (a) 至少一种主要中间体,
- (b) 至少一种偶合剂; 和
- (c) 至少一种氧化剂;

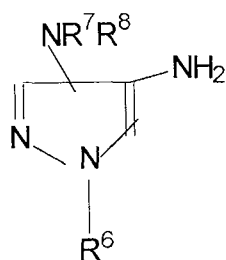
其中所述至少一种偶合剂包含式 (1) 的偶合剂:



其中 R 是选自式 (2) 的部分



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自氢原子、卤素原子、羟基、氨基、 $C_1$ - $C_4$  的烷基或卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$  的烷氧基或卤代烷氧基以及腈基, 并且所述至少一种主要中间体是式 (5) 的化合物



其中  $R^6$  和  $R^7$  可以相同或不同并选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、 $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基、苄基或苯基基团，并且  $R^8$  选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、或  $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基、或其生理允许的水溶性盐，

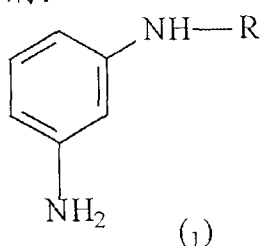
其中所述主要中间体与所述偶合剂的摩尔比为 5:1 至 1:5。

5. 如权利要求 4 所述的染发产品组合物，其中所述至少一种偶合剂包含选自 N-苯基-苯-1,3-二胺、4-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺和 3-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺的化合物并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

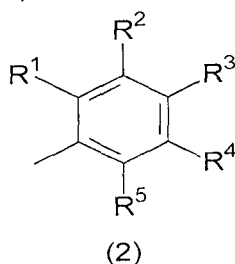
6. 如权利要求 4 所述的染发产品组合物，其中所述至少一种偶合剂包含式 (1) 的化合物，其中 R 是式 (2) 的部分，且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  每个都是氢原子，并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

7. 染发组合物，所述染发组合物在合适的载体或赋形剂中包含有效染发量的下列成分：

(a) 至少一种式(1)的偶合剂：

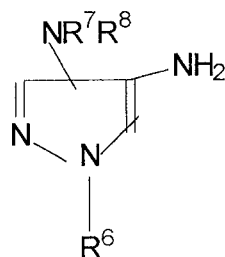


其中 R 是选自式 (2) 的部分



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自氢原子、卤素原子、羟基、氨基、 $C_1$ - $C_4$  的烷基或卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$  的烷氧基或卤代烷氧基以及腈基，和

(b) 至少一种式 (5) 的主要中间体



(5)

其中  $R^6$  和  $R^7$  可以相同或不同并选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、 $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基、苄基或苯基基团，并且  $R^8$  选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、或  $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基、或其生理允许的水溶性盐，

其中所述主要中间体与所述偶合剂的摩尔比为 5:1 至 1:5。

8. 如权利要求 7 所述的染发组合物，其中所述至少一种偶合剂包含选自 N-苯基-苯-1,3-二胺、4-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺和 3-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺的化合物并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

9. 如权利要求 7 所述的染发组合物，其中所述至少一种偶合剂包含式 (1) 的化合物，其中 R 是式 (2) 的部分，且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  每个都是氢原子，并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

10. 染发方法，所述染发方法包括向毛发上施用染发有效量的权利要求 4 的染发产品组合物；使所述组合物与毛发接触一段有效的染发时间，然后将所述染发产品从毛发上冲洗掉。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述至少一种偶合剂包含选自 N-苯基-苯-1,3-二胺、4-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺和 3-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺的化合物并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

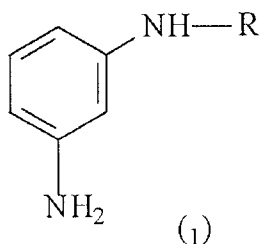
12. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述至少一种偶合剂包含式 (1) 的化合物，其中 R 是式 (2) 的部分，且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  每个都是氢原子，并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

13. 染发方法，所述染发方法包括通过将如权利要求 7 所述的染发组合物与显色剂组合物混合来形成染发产品组合物，将染发有效量的染发产品

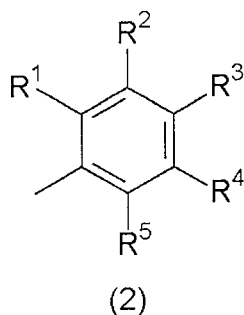
组合物施用到毛发上，使染发产品组合物与毛发接触一段有效的染发时间，然后将染发产品组合物从毛发上除去。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述至少一种偶合剂包含选自 N-苯基-苯-1,3-二胺、4-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺和 3-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)-胺的化合物并且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

15. 如权利要求 13 所述的染发方法，其中所述至少一种偶合剂包含式 (1) 的化合物



其中 R 是式 (2) 的部分



并且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  每个都是氢原子，且所述至少一种主要中间体包含 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇。

## 基于二氨基吡唑化合物的毛发染色组合物

### 发明领域

本发明涉及用于氧化性毛发染色的新型组合物，该组合物包含与一种或多种氧化剂相组合的一种或多种作为氧化性毛发染色偶合剂的 N-芳基间苯二胺衍生物和一种或多种二氨基吡唑主要中间体。本发明还涉及这些毛发染色组合物的使用，以对毛发进行着色和染色。

### 发明背景

毛发染色是自古以来应用各种方法实践的操作。在现代，最广泛地应用于染色毛发的方法是用毛发染色系统通过氧化性染色的方法来染色毛发，该毛发染色系统使用的是与一种或多种氧化剂相组合的一种或多种氧化性染发剂。

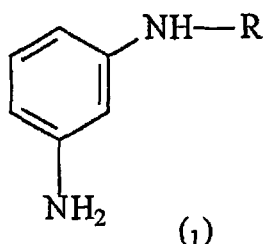
最常见的是，组合使用一种过氧化剂与一种或多种氧化性染发剂，氧化性染发剂一般是小分子，能够扩散到毛发中去，并且包含一种或多种主要中间体和一种或多种偶合剂。在该方法中，使用过氧化物材料例如过氧化氢来激活小分子的主要中间体，这样它们与偶合剂反应，在发干上形成较大的化合物，从而给毛发染上种种色调和颜色。

这样的氧化性毛发染色系统和组合物已使用了很多种主要中间体和偶合剂。在所使用的主要中间体当中，可提及的有对苯二胺、对甲苯二胺、对氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚，可提及的偶合剂有间苯二酚、2-甲基间苯二酚、3-氨基苯酚和 5-氨基-2-甲基苯酚。已经用基于对苯二胺的染料产生了多种色调。

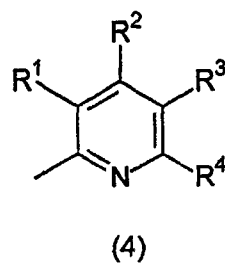
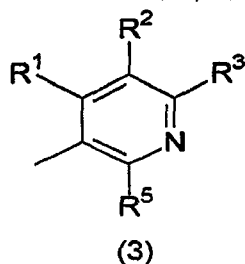
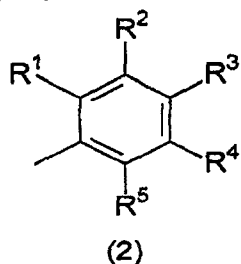
用于染发或毛发染色的组合物需要达到对染过的毛发提供整体色牢度的程度。因此，使用本发明组合物的毛发染料应能抵抗由洗涤、酸汗和磨损所引起的掉色。另一所需的特征是这种组合物具有色牢度，并且将酸汗对于蓝色方向的颜色变化降到最小。尤其需要的是具有如此改进的色牢度特性的这种组合物应可将毛发染成或着色成紫色，或是将紫色光谱中的发色团供给染发产品组合物。

### 发明概述

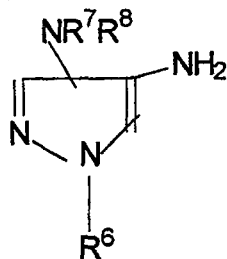
本发明提供了包含一种或多种式(1)的N-芳基间苯二胺偶合剂的染色组合物:



其中 R 是选自式(2)、(3)或(4)的部分



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地选自氢原子、卤素原子、羟基、氨基、 $C_1$ - $C_4$  的烷基或卤代烷基、 $C_1$ - $C_4$  的烷氧基或卤代烷氧基以及腈基, 与式(5)的一种或多种二氨基吡唑主要中间体相组合。



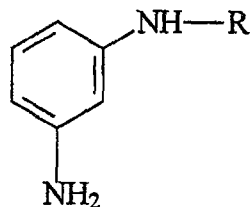
(5)

其中  $R^6$  和  $R^7$  可以相同或不同, 其选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、 $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基、苄基或苯基基团, 并且  $R^8$  选自氢原子、 $C_1$  至  $C_4$  的烷基、 $C_2$  至  $C_4$  的羟基烷基或其生理允许的水溶性盐。

这些新型的毛发染色组合物用于向毛发提供其中染料被毛发良好地摄取的染色, 并提供在较长时间内保持稳定的色调或颜色。该新型的组合物用于染发以赋予毛发颜色或色调, 尤其是紫色, 所述颜色或色调具有良好的洗涤色牢度、良好的选择性并且在与光、洗发剂或酸汗接触时不发生显著的改变。本发明的染色组合物用于向染发产品组合物提供紫色发色团, 借此可调整用这种产品组合物赋予毛发染料的色调。

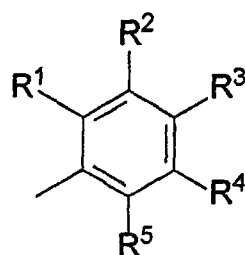
### 发明详述

本发明毛发染色组合物中优选的偶合剂化合物是式(1a)的那些



(1a)

其中 R 是式(2a)的部分

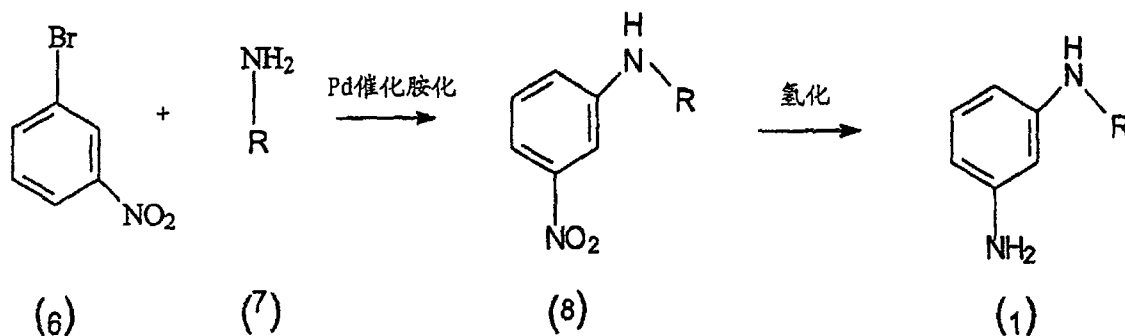


(2a)

其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^5$  是氢原子并且  $R^3$  选自氢原子、甲基或甲氧基，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^5$  是氢原子并且  $R^4$  选自甲基或甲氧基，或其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  每个都是氢原子。

作为本发明毛发染色组合物中的二氨基吡唑主要中间体，优选化合物 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇，即式 5 组合物，其中  $R^6$  是羟基乙基， $R^7$  和  $R^8$  每个都是氢原子，并且  $NR^7R^8$  部分是在 5 位。

本发明式(1)的偶合剂化合物是已知的，例如见美国专利 4,900,325 或者按照下列反应顺序容易地制备，其中 R 如上文所定义。



在这个反应中，1-溴-3-硝基苯(6)与式为  $R-NH_2$  (7) 的芳胺经钯催化胺化生成 N-芳基间硝基苯胺(8)，其经氢化，生成 N-芳基间苯二胺(1)。

使用上述合成方法，制备下列两种偶合剂化合物。

### 合成实施例 1

#### 合成 4-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)胺

将 1-溴-3-硝基苯 (6) (2 mmol, 0.40 g)、对甲氧基苯胺 (7) (2.4 mmol, 0.30 g)、叔丁醇钠 (2.8 mmol, 0.26 g)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (10% mol, 0.18 g) 和 BINAP (10% mol, 0.13 g) 在甲苯 (4 mL, 0.5 M) 中的悬浮液在 100°C 下搅拌 18 小时<sup>1</sup>。将混合物冷却至室温，在硅藻土上过滤，用乙酸乙酯 (3 x 5 mL) 洗涤。将合并的有机层用水 (3 x 5 mL) 洗涤，用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥，浓缩，并且纯化 (硅胶，100% 己烷)，得到黄褐色粉末 (8) (0.1 g, 收率为 23%)： $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8.46 (s, 1H), 7.61 (t, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.15 (d, 2H), 6.95 (d, 2H), 3.80 (s, 3H)。在乙醇 (20 mL) 中用 Pd/C (10%, 0.01 g) 于 60 psi (413685.4 Pa) 的  $\text{H}_2$  下将 (8) (0.1 g) 氢化 2 小时，获得了 4-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)胺 (1) (0.04 g, 收率为 45%)： $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7.51 (s, 1H), 7.00 (d, 2H), 6.82 (d, 3H), 6.20 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 5.99 (d, 1H), 4.48 (s, 2H), 3.75 (s, 3H); MS 214 ( $\text{M}^+$ ), 199, 182, 169, 154, 107, 91, 85, 65。

1: R.A. Singer、J.P. Dadighi 和 S.L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc., 1998 年, 120, 213。

### 合成实施例 2

#### 合成 3-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)胺

按照以上合成实施例 1 所描述的方法制备化合物 3-甲氧基苯基-(3-氨基苯基)胺，以间甲氧基苯胺代替对甲氧基苯胺作为反应物 (7)。产物的特征如下列参数所示： $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7.93 (s, 1H), 7.16 (d, 1H), 6.90 (t, 1H), 6.63 (d, 2H), 6.43 (t, 2H), 6.30 (d, 1H), 6.13 (d, 1H), 5.23 (s, 2H), 3.70 (s, 3H); MS 214 ( $\text{M}^+$ ), 213, 198, 182, 169, 154, 143, 127, 107, 91, 85, 65。

式 (5) 的二氨基吡唑的主要中间体或者已知，或者可由描述于美国专利 5,061,289 的方法制备，该专利公开内容引入本文。

本文所用术语“染发组合物”(在本文中又称为下述同义词：染发组合物、毛发染色组合物或染发水)是指在与显色剂组合物混合之前含有包括本文所述化合物在内的氧化染料的组合物。术语“显色剂组合物”(在本文中又称为氧化剂组合

物或过氧化物组合物)是指在与染发组合物混合之前含有氧化剂的组合物。术语“染发产品”或“染发体系”(还称为毛发染色系统、毛发染色产品或毛发染色系统)可互换使用并指在混合之前染发组合物和显色剂组合物的组合,并且还可以包括调理剂产品和使用说明书,这样的产品或系统经常作为套盒包装提供。术语“染发产品组合物”是指通过将染发组合物和显色剂组合物混合而形成的组合物。“载体”(或载体或基质)是指包含在组合物中的不包括活性剂(例如染发组合物的氧化毛发染料)的成分的组合。除非另有说明,除非其它单位基数另有说明,否则本发明的所有百分比均以重量计。

对于本发明的毛发染色组合物,可以将一种或多种 N-芳基间苯二胺偶合剂与一种或多种二氨基吡唑主要中间体组合使用。如果需要,本发明的毛发染色组合物还可包括一种或多种其它主要中间体化合物和/或一种或多种其它偶合剂化合物。

合适的已知的主要中间体包括例如: 合适的已知的主要中间体包括例如:

对苯二胺衍生物, 例如: 苯-1,4-二胺(通常称为对苯二胺)、2-甲基-苯-1,4-二胺、2-氯-苯-1,4-二胺、N-苯基-苯-1,4-二胺、N-(2-乙氧基乙基)苯-1,4-二胺、2-[(4-氨基-苯基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇(通常称为 N,N-二(2-羟基乙基)-对苯二胺)、(2,5-二氨基-苯基)-甲醇、1-(2,5-二氨基-苯基)-乙醇、2-(2,5-二氨基-苯基)-乙醇、N-(4-氨基苯基)苯-1,4-二胺、2,6-二甲基-苯-1,4-二胺、2-异丙基-苯-1,4-二胺、1-[(4-氨基苯基)氨基]-丙-2-醇、2-丙基-苯-1,4-二胺、1,3-二[(4-氨基苯基)(2-羟基乙基)氨基]丙-2-醇、N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>,2-三甲基苯-1,4-二胺、2-甲氧基-苯-1,4-二胺、1-(2,5-二氨基苯基)乙-1,2-二醇、2,3-二甲基-苯-1,4-二胺、N-(4-氨基-3-羟基-苯基)-乙酰胺、2,6-二乙基苯-1,4-二胺、2,5-二甲基苯-1,4-二胺、2-噻吩-2-基苯-1,4-二胺、2-噻吩-3-基苯-1,4-二胺、2-吡啶-3-基苯-1,4-二胺、1,1'-联苯-2,5-二胺、2-(甲氧基甲基)苯-1,4-二胺、2-(氨基甲基)苯-1,4-二胺、2-(2,5-二氨基苯氧基)乙醇、N-[2-(2,5-二氨基苯氧基)乙基]-乙酰胺、N,N-二甲基苯-1,4-二胺、N,N-二乙基苯-1,4-二胺、N,N-二丙基苯-1,4-二胺、2-[(4-氨基苯基)(乙基)氨基]乙醇、2-[(4-氨基-3-甲基-苯基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇、N-(2-甲氧基乙基)-苯-1,4-二胺、3-[(4-氨基苯基)氨基]丙-1-醇、3-[(4-氨基苯基)-氨基]丙-1,2-二醇、N-{4-[(4-氨基苯基)氨基]丁基}苯-1,4-二胺和 2-[2-(2-{2-[(2,5-二氨基苯基)-氧基]乙氧基}乙氧基)乙氧基]苯-1,4-二胺;

对氨基苯酚衍生物,例如:4-氨基-苯酚(通常称为对氨基苯酚)、4-甲基氨基-苯酚、4-氨基-3-甲基-苯酚、4-氨基-2-羟基甲基-苯酚、4-氨基-2-甲基-苯酚、4-氨基-2-[(2-羟基-乙基氨基)-甲基]-苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基-苯酚、5-氨基-2-羟基-苯甲酸、1-(5-氨基-2-羟基-苯基)-乙-1,2-二醇、4-氨基-2-(2-羟基-乙基)-苯酚、4-氨基-3-(羟基甲基)苯酚、4-氨基-3-氟-苯酚、4-氨基-2-(氨基甲基)-苯酚和4-氨基-2-氟-苯酚;

邻氨基苯酚衍生物,例如:2-氨基-苯酚(通常称为邻氨基苯酚)、2,4-二氨基苯酚、2-氨基-5-甲基-苯酚、2-氨基-6-甲基-苯酚、N-(4-氨基-3-羟基-苯基)-乙酰胺和2-氨基-4-甲基-苯酚;和

杂环衍生物,例如:嘧啶-2,4,5,6-四胺(通常称为2,4,5,6-四氨基吡啶)、1-甲基-1H-吡唑-4,5-二胺、2-(4,5-二氨基-1H-吡唑-1-基)乙醇、N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-二甲基-吡啶-2,5-二胺、2-[(3-氨基-6-甲氧基吡啶-2-基)氨基]乙醇、6-甲氧基-N<sup>2</sup>-甲基-吡啶-2,3-二胺、2,5,6-三氨基嘧啶-4(1H)-酮、吡啶-2,5-二胺、1-异丙基-1H-吡唑-4,5-二胺、1-(4-甲基苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺、1-(苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺和1-(4-氯苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺。

合适的已知的偶合剂包括例如:

苯酚、间苯二酚和萘酚衍生物,例如:萘-1,7-二酚、苯-1,3-二酚、4-氯苯-1,3-二酚、萘-1-酚、2-甲基-萘-1-酚、萘-1,5-二酚、萘-2,7-二酚、苯-1,4-二酚、2-甲基-苯-1,3-二酚、7-氨基-4-羟基-萘-2-磺酸、2-异丙基-5-甲基苯酚、1,2,3,4-四氢萘-1,5-二酚、2-氯-苯-1,3-二酚、4-羟基-萘-1-磺酸、苯-1,2,3-三酚、萘-2,3-二酚、5-二氯-2-甲基苯-1,3-二酚、4,6-二氯苯-1,3-二酚和2,3-二羟基-[1,4]萘醌;

间苯二胺类,例如:2,4-二氨基苯酚、苯-1,3-二胺、2-(2,4-二氨基-苯氧基)-乙醇、2-[(3-氨基-苯基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇、2-甲基-苯-1,3-二胺、2-[[2-(2,4-二氨基-苯氧基)-乙基]-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇、4-{3-[(2,4-二氨基苯基)氧基]丙氧基}苯-1,3-二胺、2-(2,4-二氨基-苯基)-乙醇、2-(3-氨基-4-甲氧基-苯基氨基)-乙醇、4-(2-氨基-乙氧基)-苯-1,3-二胺、(2,4-二氨基-苯氧基)-乙酸、2-[2,4-二氨基-5-(2-羟基-乙氧基)-苯氧基]-乙醇、4-乙氧基-6-甲基-苯-1,3-二胺、2-(2,4-二氨基-5-甲基-苯氧基)-乙醇、4,6-二甲氧基-苯-1,3-二胺、2-[3-(2-羟基-乙基氨基)-2-甲基-苯基氨基]-乙醇、3-(2,4-二氨基-苯氧基)-丙-1-醇、N-[3-(二甲基氨基)苯基]脲、4-甲氧基-6-甲基苯-1,3-二胺、4-氟-6-甲基苯-1,3-二胺、2-({3-[(2-羟基乙基)氨基]-4,6-二

甲氧基苯基}-氨基)乙醇、3-(2,4-二氨基苯氧基)-丙-1,2-二醇、2-[2-氨基-4-(甲基氨基)-苯氧基]乙醇、2-[(5-氨基-2-乙氧基-苯基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇、2-[(3-氨基苯基)氨基]乙醇、N-(2-氨基乙基)苯-1,3-二胺、4-[(2,4-二氨基-苯基)氧基]甲氧基}-苯-1,3-二胺和2,4-二甲氧基苯-1,3-二胺;

间氨基苯酚类, 例如: 3-氨基-苯酚、2-(3-羟基-4-甲基-苯基氨基)-乙酰胺、2-(3-羟基-苯基氨基)-乙酰胺、5-氨基-2-甲基-苯酚、5-(2-羟基-乙基氨基)-2-甲基-苯酚、5-氨基-2,4-二氯-苯酚、3-氨基-2-甲基-苯酚、3-氨基-2-氯-6-甲基-苯酚、5-氨基-2-(2-羟基-乙氧基)-苯酚、2-氯-5-(2,2,2-三氟-乙基氨基)-苯酚、5-氨基-4-氯-2-甲基-苯酚、3-环戊基氨基-苯酚、5-[(2-羟基乙基)氨基]-4-甲氧基-2-甲基苯酚、5-氨基-4-甲氧基-2-甲基苯酚、3-(二甲基氨基)苯酚、3-(二乙基氨基)苯酚、5-氨基-4-氟-2-甲基苯酚、5-氨基-4-乙氧基-2-甲基苯酚、3-氨基-2,4-二氯-苯酚、3-[(2-甲氧基乙基)氨基]苯酚、3-[(2-羟基乙基)氨基]苯酚、5-氨基-2-乙基-苯酚、5-氨基-2-甲氧基苯酚、5-[(3-羟基丙基)氨基]-2-甲基苯酚、3-[(3-羟基-2-甲基苯基)-氨基]丙-1,2-二醇和3-[(2-羟基乙基)氨基]-2-甲基苯酚; 和

杂环衍生物, 例如: 3,4-二氢-2H-1,4-苯并噁嗪-6-醇、4-甲基-2-苯基-2,4-二氢-3H-吡唑-3-酮、6-甲氧基喹啉-8-胺、4-甲基吡啶-2,6-二醇、2,3-二氢-1,4-苯并二氧杂环己烯-5-醇、1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-醇、2-(1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基氨基)乙醇、3,4-二甲基吡啶-2,6-二醇、5-氯吡啶-2,3-二醇、2,6-二甲氧基吡啶-3,5-二胺、1,3-二氧杂环戊烯-5-胺、2-[[3,5-二氨基-6-(2-羟基-乙氧基)-吡啶-2-基]氧基]-乙醇、1H-吡啶-4-醇、5-氨基-2,6-二甲氧基吡啶-3-醇、1H-吡啶-5,6-二醇、1H-吡啶-7-醇、1H-吡啶-5-醇、1H-吡啶-6-醇、6-溴-1,3-二氧杂环戊烯-5-醇、2-氨基吡啶-3-醇、吡啶-2,6-二胺、3-[(3,5-二氨基吡啶-2-基)氧基]丙-1,2-二醇、5-[(3,5-二氨基吡啶-2-基)氧基]戊-1,3-二醇、1H-吡啶-2,3-二酮、二氢吡啶-5,6-二醇、3,5-二甲氧基吡啶-2,6-二胺、6-甲氧基吡啶-2,3-二胺和3,4-二氢-2H-1,4-苯并噁嗪-6-胺。

#### 优选的主要中间体包括:

对苯二胺衍生物, 例如: 2-甲基-苯-1,4-二胺、苯-1,4-二胺、1-(2,5-二氨基-苯基)-乙醇、2-(2,5-二氨基-苯基)-乙醇、N-(2-甲氧基乙基)苯-1,4-二胺、2-[(4-氨基-苯基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇和1-(2,5-二氨基苯基)乙-1,2-二醇;

对氨基苯酚衍生物, 例如 4-氨基-苯酚、4-甲基氨基-苯酚、4-氨基-3-甲基-苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基-苯酚和 1-(5-氨基-2-羟基-苯基)-乙-1,2-二醇;

邻氨基苯酚衍生物, 例如: 2-氨基-苯酚、2-氨基-5-甲基-苯酚、2-氨基-6-甲基-苯酚、N-(4-氨基-3-羟基-苯基)-乙酰胺和 2-氨基-4-甲基-苯酚; 和

杂环衍生物, 例如: 嘧啶-2,4,5,6-四胺、1-甲基-1H-吡唑-4,5-二胺、2-(4,5-二氨基-1H-吡唑-1-基)乙醇、1-(4-甲基苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺、1-(苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺和  $N^2, N^2$ -二甲基-吡啶-2,5-二胺。

#### 优选的偶合剂包括:

苯酚、间苯二酚和萘酚衍生物, 例如: 萘-1,7-二酚、苯-1,3-二酚、4-氯苯-1,3-二酚、萘-1-酚、2-甲基-萘-1-酚、萘-1,5-二酚、萘-2,7-二酚、苯-1,4-二酚、2-甲基-苯-1,3-二酚和 2-异丙基-5-甲基苯酚;

间苯二胺类, 例如: 苯-1,3-二胺、2-(2,4-二氨基-苯氧基)-乙醇、4-{3-[(2,4-二氨基苯基)氧基]丙氧基}苯-1,3-二胺、2-(3-氨基-4-甲氧基-苯基氨基)-乙醇、2-[2,4-二氨基-5-(2-羟基-乙氧基)-苯氧基]-乙醇和 3-(2,4-二氨基-苯氧基)-丙-1-醇;

间氨基苯酚类, 例如: 3-氨基-苯酚、5-氨基-2-甲基-苯酚、5-(2-羟基-乙基氨基)-2-甲基-苯酚和 3-氨基-2-甲基-苯酚; 和

杂环衍生物, 例如: 3,4-二氢-2H-1,4-苯并噁嗪-6-醇、4-甲基-2-苄基-2,4-二氢-3H-吡唑-3-酮、1,3-二氧杂环戊烯-5-醇、1,3-二氧杂环戊烯-5-胺、1H-吡啶-4-醇、1H-吡啶-5,6-二醇、1H-吡啶-7-醇、1H-吡啶-5-醇、1H-吡啶-6-醇、1H-吡啶-2,3-二酮、吡啶-2,6-二胺和 2-氨基吡啶-3-醇。

#### 最优选的主要中间体包括:

对苯二胺衍生物, 例如: 2-甲基-苯-1,4-二胺、苯-1,4-二胺、2-(2,5-二氨基-苯基)-乙醇、1-(2,5-二氨基-苯基)-乙醇和 2-[(4-氨基-苯基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇;

对氨基苯酚衍生物, 例如: 4-氨基-苯酚、4-甲基氨基-苯酚、4-氨基-3-甲基-苯酚和 1-(5-氨基-2-羟基-苯基)-乙-1,2-二醇;

邻氨基苯酚类, 例如: 2-氨基-苯酚、2-氨基-5-甲基-苯酚、2-氨基-6-甲基-苯酚和 N-(4-氨基-3-羟基-苯基)-乙酰胺; 和

杂环衍生物, 例如: 嘧啶-2,4,5,6-四胺、2-(4,5-二氨基-1H-吡唑-1-基)乙醇、1-(4-甲基苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺和 1-(苄基)-1H-吡唑-4,5-二胺。

最优选的偶合剂包括:

苯酚、间苯二酚和萘酚衍生物,例如:苯-1,3-二酚、4-氯苯-1,3-二酚、萘-1-酚、2-甲基-萘-1-酚和 2-甲基-苯-1,3-二酚;

间苯二胺,例如:2-(2,4-二氨基-苯氧基)-乙醇、2-(3-氨基-4-甲氧基-苯基氨基)-乙醇、2-[2,4-二氨基-5-(2-羟基-乙氧基)-苯氧基]-乙醇和 3-(2,4-二氨基-苯氧基)-丙-1-醇;

间氨基苯酚类,例如:3-氨基-苯酚、5-氨基-2-甲基-苯酚、5-(2-羟基-乙基氨基)-2-甲基-苯酚和 3-氨基-2-甲基-苯酚;和

杂环衍生物,例如:3,4-二氢-2H-1,4-苯并噁嗪-6-醇、4-甲基-2-苯基-2,4-二氢-3H-吡唑-3-酮、1H-吡啶-6-醇和 2-氨基吡啶-3-醇。

可以理解,对于包括本发明的化合物(1)和(5)的偶合剂化合物和主要中间体化合物,当它们是碱时,其可以以游离碱的形式使用,或者以其与有机酸或无机酸例如盐酸、柠檬酸、乙酸、酒石酸或硫酸成的生理相容性盐的形式使用,或者当它们具有芳族 OH 基团时,其可以以与碱形成的盐例如碱金属的酚盐的形式使用。

染料前体(例如包括本发明化合物的主要中间体化合物和偶合剂化合物)在本发明染发组合物中的总量一般为约 0.002% 至约 20%、优选为约 0.04% 至约 10%、最优选为约 0.1% 至约 7.0%,其中所述百分比是按染发组合物总重量为 100% 计的。主要中间体化合物与偶合剂化合物一般以等摩尔量使用。然而,可使用过量或不足量的主要中间体化合物,即主要中间体与偶合剂的摩尔比一般为约 5:1 至约 1:5。

本发明的染发组合物将以有效染色量包含本发明的主要中间体和与偶合剂的组合,主要中间体和与偶合剂各自的含量按染发组合物的重量计一般为约 0.001% 至约 10%、优选为约 0.01% 至约 5.0%。典型地,当存在时,其它偶合剂以这样的量存在,其使得在聚集体中偶合剂在组合物中的浓度按组合物的重量计为约 0.002% 至约 10%、优选为约 0.01% 至约 5.0%。当存在时,其它主要中间体以有效染色浓度存在,其浓度按染发组合物的重量计一般为约 0.001% 至约 10.0%、优选为约 0.01 至约 5.0%。染发组合物的其余部分包括偶合剂和主要中间体的载体或赋形剂,并包括如下所述的各种辅剂。

可使用任意合适的载体或赋形剂，一般是水溶液或水醇溶液，优选水溶液。载体或赋形剂按染发组合物的重量计一般为 80% 以上、典型地为 90% 至 99%、优选为 94% 至 99%。本发明毛发染色组合物可含有一种或多种下列物质作为辅剂：阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂或两性离子表面活性剂，香料，抗氧化剂例如抗坏血酸、巯基乙酸或亚硫酸钠，螯合剂和多价螯合剂例如 EDTA，增稠剂，碱化剂或酸化剂，溶剂，稀释剂，惰性物质，分散剂，渗透剂，消泡剂，酶和其它染料物质(例如直接合成的和天然染料)。这些辅剂是常用于毛发染色组合物中的化妆添加成分。

通过将其与合适的氧化剂混合来使用本发明染发组合物，其中氧化剂与毛发染料前体反应来将毛发染料显色。在本发明染发产品组合物中可使用任意合适的氧化剂，特别是过氧化氢( $H_2O_2$ )或其前体。过氧化脲，碱金属的过硫酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐，尤其是钠盐，和三聚氰胺过氧化物也是合适的。氧化剂通常是在一般称为显色剂组合物的含水组合物中提供，显色剂组合物通常是作为染发成品的单独组分提供，并且放在一个单独的容器中。显色剂组合物还可以在相容程度上含有用于形成显色剂组合物所需的各种成分，即过氧化物稳定剂、泡沫形成剂等，并且可掺入一种或多种上述辅剂，例如表面活性剂、增稠剂、pH 调节剂等。经过将毛发染色组合物与显色组合物混合以形成染发产品组合物，当把组合物施加到毛发上时，在染发产品组合物中提供了辅剂以实现所需的产品性质例如 pH、粘度、流变学特征等。

本发明染发产品组合物的形式可以是例如溶液，尤其是水溶液或水-醇溶液。然而，优选的形式是粘稠液体、霜膏、凝胶或乳液，其组成是染料成分与适于特定制剂的常规化妆添加成分的混合物。

下面描述了用于本发明染发组合物和显色剂组合物以及因此染发产品组合物中的合适的常规化妆添加成分，并且可以使用它们来获得所需的染发组合物、显色剂组合物和染发产品组合物的特征。

溶剂：除了水以外，可使用的溶剂还有低级链烷醇(例如乙醇、丙醇、异丙醇、苯甲醇)；多元醇(例如卡必醇、丙二醇、己二醇、甘油)。参见 WO 98/27941 (关于稀释剂的部分)，该文件引入本文以供参考。还参见 US 6027538，该文件引入本文以供参考。在合适的加工下，高级醇例如 C8 至 C18 脂肪醇，尤其是鲸

蜡醇是合适的有机溶剂，条件是首先通过熔化、典型地在低温(50℃至 80℃)下熔化将其液化，然后掺入其它的通常是亲脂性的材料。

典型地，有机溶剂以约 5% 至约 30% 的量存在于染发组合物中，其中所述百分比是按染发组合物重量为 100% 计的。水的含量通常为约 5% 至约 90%、优选为约 15% 至约 75%、最优选为约 30% 至约 65%，其中所述百分比是按染发组合物重量为 100% 计的。

表面活性剂：这些表面活性剂选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂(包括两性离子表面活性剂)或非离子表面活性剂化合物。(下文分别描述通常作为毛发调节物质而被包括在内的阳离子表面活性剂)除阳离子表面活性剂之外的合适的表面活性剂包括脂肪醇硫酸盐、乙氧基化脂肪醇硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基三甲基铵盐、烷基甜菜碱、乙氧基化脂肪醇、乙氧基化脂肪酸、乙氧基化烷基苯酚、乙二醇和/或丙二醇的嵌段聚合物、甘油酯、磷酸酯、脂肪酸链烷醇酰胺和乙氧基化脂肪酸酯、烷基硫酸盐、乙氧基化烷基硫酸盐、烷基甘油基醚磺酸盐、甲基酰基牛磺酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、烷基乙氧基羧酸盐、脂肪酸一乙醇酰胺和脂肪酸二乙醇酰胺。尤其有用的是烷基硫酸钠和铵，具有 1 至 3 个氧化乙烯基的醚硫酸钠和铵，以及作为 Tergitols 例如 C11-C15 Pareth-9 和 Neodols 例如 C12-C15 Pareth-3 销售的非离子表面活性剂。之所以包含它们是出于各种原因，例如为了促进增稠、用于形成乳液、为了在施用染发产品组合物期间帮助润湿毛发等。两性表面活性剂包括例如具有约 10 至约 20 个碳原子的烷基或烷基酰氨基的天冬酰胺衍生物以及甜菜碱、磺基甜菜碱、甘氨酸盐和丙酸盐。适用于本发明的典型的两性表面活性剂包括月桂基甜菜碱、月桂酰基两性甘氨酸盐、月桂酰基两性丙酸盐、月桂基磺基甜菜碱、肉豆蔻酰氨基丙基甜菜碱、十四烷基甜菜碱、硬脂酰基两性丙基磺酸盐、椰油酰氨基乙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、椰油基两性甘氨酸盐、椰油基两性羧基丙酸盐、椰油基两性羧基甘氨酸盐、椰油基甜菜碱和椰油基两性丙酸盐。参考公布于 1998 年 11 月 26 日的 WO 98/52523 和公布于 2001 年 8 月 30 日的 WO 01/62221，二者均引入本文以供参考。

表面活性剂在染发组合物中的量按染发组合物的重量计通常为约 0.1% 至约 30%、优选为 1% 至 15%。

**增稠剂：**合适的增稠剂包括例如高级脂肪醇、淀粉、纤维素衍生物、凡士林、石蜡油、脂肪酸和基于聚丙烯酸和聚氨酯聚合物的非离子聚合增稠剂。实例有羟乙基纤维素、羟甲基纤维素和其它纤维素衍生物，疏水改性的阴离子聚合物和非离子聚合物，特别是既具有亲水部分又具有疏水部分的聚合物(即两亲聚合物)。有用的非离子聚合物包括聚氨酯衍生物例如 PEG-150/硬脂醇/SDMI 共聚物。合适的聚醚尿烷是由 Rohm & Haas 销售的 Aculyn® 22、44 和 Aculyn® 46 聚合物。其它有用的两亲聚合物公开在美国专利 6010541 中，该文件引入本文以供参考。还参见上述 WO 01/62221。可用作增稠剂的阴离子聚合物的实例是丙烯酸酯共聚物、丙烯酸酯/十六烷基聚氧乙烯醚-20 异丁烯酸酯共聚物、丙烯酸酯/十六烷基聚氧乙烯醚-20 衣康酸酯共聚物和丙烯酸酯/behent-25 丙烯酸酯共聚物。对于缔合型增稠剂例如 Aculyns 22、44 和 46，聚合物可包含在染发产品的染发组合物和显色剂组合物其中的一个组合物中，而表面活性剂包含在另一个组合物中。因此，通过将染发组合物与显色剂组合物混合，获得了必需粘度。增稠剂以在将其施加到毛发上时提供具有适当粘稠度的产品的量被提供。这样的产品一般具有 1000 至 100000 cps 的粘度，并且经常具有触变流变学。

**pH 调节剂：**用于调节本发明染发组合物的 pH 的合适的材料包括碱化剂例如碱金属和铵的氢氧化物和碳酸盐，尤其是氢氧化钠和碳酸铵，氨，有机胺，包括甲基乙醇胺、氨基甲基丙醇、一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺，和酸化剂例如无机酸和无机酸例如磷酸、乙酸、抗坏血酸、柠檬酸或酒石酸、盐酸等。参见美国专利 6027538，该文件引入本文以供参考。

**调理剂：**合适的材料包括硅氧烷和硅氧烷衍生物；烃油；单季化合物和季铵化的聚合物。单季铵化合物典型地为阳离子化合物，但是也包括提供调节效果的甜菜碱与其它两性的和两性离子的物质。合适的单季铵化合物包括二十二烷基三(二甲基苄基)氯化铵、二十二烷基三甲基氯化铵、烷基苄基二甲基溴化铵或烷基苄基二甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、二(羟基乙基)牛油基甲基氯化铵、C12-18 二烷基二甲基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、鲸蜡硬脂基三甲基溴化铵和鲸蜡硬脂基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵和十六烷基三甲基甲基硫酸铵、氯化十六烷基吡啶、椰油酰氨基丙基乙基二甲基乙基硫酸铵、椰油酰氨基丙基乙基硫酸、椰油基乙基二甲基乙基硫酸铵、椰油基三甲基氯化铵和椰油基三甲基乙基硫酸铵、双二十二烷基二

甲基氯化铵、二鲸蜡基二甲基氯化铵、二椰油基二甲基氯化铵、二月桂基二甲基氯化铵、二大豆二甲基氯化铵、二牛油基二甲基氯化铵、氢化牛油基三甲基氯化铵、羟基乙基鲸蜡基二甲基氯化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、油基二甲基苄基氯化铵、大豆乙氧基甲基乙基硫酸铵、大豆三甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵和多种其它化合物。参见 WO 98/27941, 该文件引入本文以供参考。典型地, 季铵化聚合物为阳离子聚合物, 但是也可以包括两性离子和两性离子聚合物。有用的聚合物的实施例有聚季铵-4、聚季铵-6、聚季铵-7、聚季铵-8、聚季铵-9、聚季铵-10、聚季铵-22、聚季铵-32、聚季铵-39、聚季铵-44 和聚季铵-47。适于调节毛发的硅氧烷为聚二甲基硅氧烷、氨基封端的聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷共聚醇和聚二甲基硅氧烷醇。也可参见公布于 1999 年 7 月 15 日的 WO 99/34770 中关于适合的硅氧烷的部分, 该文件引入本文以供参考。适合的烃油包括矿物油。

调理剂在染发组合物中的含量按组合物的重量计通常为约 0.01% 至约 5%。

直接染料: 本发明染发组合物还含有相容的直接染料, 包括分散黑 9、HC 黄 2、HC 黄 4、HC 黄 15、4-硝基邻苯二胺、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、HC 红 3、分散紫 1、HC 蓝 2、分散蓝 3 和分散蓝 377。这些直接染料在本发明毛发染色组合物中的含量按染发组合物的重量计可以为约 0.05% 至 4.0%。

天然成分: 例如蛋白质和蛋白质衍生物, 以及植物材料例如芦荟、春黄菊和指甲花提取物。

其它辅剂包括多糖、烷基多苷、缓冲剂、螯合剂和多价螯合剂、抗氧化剂和如 WO 01/62221 中所述的过氧化物稳定剂等。

上文提及但是没有具体描述的合适的辅剂列在《International Cosmetics Ingredient Dictionary and Handbook》(第 8 版)中, 其由 The Cosmetics, Toiletry, and Fragrance Association 出版, 其引入本文以供参考。特别参考第 2 卷第 3 部分(化学类)和第 4 部分(功能), 其用于确定具体的辅剂来实现一个或多个特定目的。

上述常规化妆成分以适于其功能目的的量使用。例如, 用作润湿剂、缔合剂和乳化剂的表面活性剂一般以约 0.1% 至 30% 的浓度存在, 增稠剂以约 0.1% 至 25% 的量存在, 护发功能材料典型地以约 0.01% 至 5.0% 的浓度存在, 其中所述百分比是按染发组合物重量为 100% 计的。

当施加到毛发上时，即在将本发明染发组合物与显色剂混合之后，根据其组成，染发产品组合物可呈弱酸性、中性或碱性。染发组合物的 pH 值可以为约 6 至 11.5、优选为约 6.8 至约 10、尤其为约 8 至约 10。典型地，显色剂组合物的 pH 为酸性，其 pH 一般为约 2.5 至约 6.5、通常为约 3 至 5。可使用如上所述的 pH 调节剂来调节染发组合物和显色剂组合物的 pH。

为了使用毛发染色组合物来给毛发染色，在临使用前将上述本发明毛发染色组合物与氧化剂混合，并且将足量的该混合物施加到毛发上，根据毛发的量，其用量一般为约 60 至 200 克。根据成分的性质、可能的相互作用等，上文列出的某些成分(例如增稠剂、调理剂等)可在染发组合物或显色剂组合物或二者中提供，这是本领域众所周知的。

典型地，过氧化氢或其与脲、三聚氰胺、硼酸钠或碳酸钠的加成化合物可以以 3% 至 12%、优选 6% 的水溶液形式作为显色毛发染料的氧化剂使用。如果使用 6% 的过氧化氢溶液作为氧化剂，毛发染色组合物与显色剂组合物的重量比为 5:1 至 1:5、优选为 1:1。一般情况下，制备包含主要中间体和偶合剂的染发组合物，然后在使用时，将其与包含氧化剂的显色剂组合物混合，以获得基本上均匀的、优选增稠的组合物(染发产品组合物)。这样制备后，将染发产品组合物施用到要染的毛发上，并与毛发保持接触一定时间以有效的将毛发染色。在约 15 °C 至 50 °C 下，染发产品组合物可作用于毛发约 2 分钟至约 60 分钟、优选约 15 分钟至 45 分钟、尤其约 30 分钟。其后，用水冲洗毛发以除去染发产品组合物，并干燥。如果需要的话，用洗发剂洗涤毛发，并冲洗，例如用水或弱酸性溶液例如柠檬酸或酒石酸溶液冲洗，并干燥。还可任选提供单独的调理产品。

同时，染发组合物与显色剂组合物形成一个系统来将毛发染色。该系统可作为套盒提供，其在一个单独包装中分别包含染发组合物、显色剂、任选的调理剂或其它护发产品的单独容器以及使用说明。

本发明尤其有用的主要中间体与偶合剂的组合将提供具有显著色牢度、耐洗度、耐磨度及好的选择性的染色组合物。

令人惊奇的发现，当将 N-苯基-苯-1,3-二胺与 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇相结合来给额部毛发染色时，毛发染成了紫色，而将 N-甲基-苯-1,3-二胺或苯-1,3-二胺与同样的吡唑主要中间体相结合，则分别将毛发染成红紫色和红色。

与紧密有关的毛发染色组合物相比较，本发明的毛发染色组合物的优越性质可由下列测试说明。

### 染发实施例 1

表 1 所示的下述组合物可用于给额部毛发染色。将 100g 该染发组合物与 100g 20 体积的过氧化氢混合。将所得混合物施加到毛发上，使其与毛发保持接触 30 分钟。然后用洗发剂洗涤所染色的毛发，用水冲洗，并干燥。表 1 所列出的成分的范围是在染发产品中所列出的物质的示例性有用浓度。

表 1

染发组合物

| 成分                                | 范围<br>(重量百分比 % ) | 重量百分比 ( % ) |
|-----------------------------------|------------------|-------------|
| 椰油酰胺丙基甜菜碱                         | 0-25             | 17.00       |
| 聚季铵-22                            | 0-7              | 5.00        |
| 一乙醇胺 <sup>1</sup>                 | 0-15             | 2.00        |
| 油酸                                | 2-22             | 0.75        |
| 柠檬酸                               | 0-3              | 0.10        |
| 28% 氢氧化铵 <sup>1</sup>             | 0-15             | 5.00        |
| 二十二烷基三甲基氯化铵                       | 1-5              | 0.50        |
| 亚硫酸钠                              | 0-1              | 0.10        |
| EDTA                              | 0-1              | 0.10        |
| 异抗坏血酸                             | 0-1              | 0.40        |
| 乙氧基二甘醇                            | 1-10             | 3.50        |
| C11-15 Pareth-9 (Tergitol 15-S-9) | 0.5-5            | 1.00        |
| C12-15 Pareth-3 (Neodol 25-3)     | 0.25-5           | 0.50        |
| 异丙醇                               | 2-10             | 4.00        |
| 丙二醇                               | 1-12             | 2.00        |
| 对苯二胺                              | 0-5              | 2 mmoles    |
| N,N-二(羟基乙基)-对苯二胺                  | 0-5              | 2 mmoles    |
| 3-甲基-对氨基苯酚                        | 0-5              | 1 mmoles    |
| 对氨基苯酚                             | 0-5              | 1 mmoles    |
| 本发明主要中间体                          | 0.5-5            | 3 mmoles    |

|              |            |            |
|--------------|------------|------------|
| 本发明偶合剂       | 0.5-5      | 3 mmoles   |
| 5-氨基-2-甲基-苯酚 | 0-5        | 3 mmoles   |
| 2,4-二氨基苯氧基乙醇 | 0-5        | 3 mmoles   |
| 间苯二胺         | 0-5        | 1 mmoles   |
| 水            | 适量至 100.00 | 适量至 100.00 |

<sup>1</sup> 在该聚集体中，这些成分在 2% 至 15% 的重量范围内。

染发实施例 2

使用重量为 700 至 900mg 的额部毛发。表 2 所示的下列组合物 A（本发明的）、B（相比较的）和 C（相比较的）用于给额部毛发染色。将 100g 染发组合物与 100g 20 体积的过氧化氢混合。将所得混合物施加到毛发上，让其在约 20°C 下与毛发保持接触 30 分钟。然后用洗发剂洗涤由此染色的毛发，用水冲洗，并干燥。使用来自 Minolta 公司的 Minolta 分光光度计 CM-3700d。色带间隔是 CIE L\*a\*b\*，并且光源是具有 10 检测器的 D65 日光。色带间隔 L\*是指亮度，并且 a\* 和 b\* 是色度坐标。+a 是红色方向，-a 是绿色方向，+b 是黄色方向，并且 -b 是蓝色方向。颜色的总变化由 ΔE 表示，其中 ΔE 由下式定义。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

酸汗测试方法

将染过色的一绺毛发置于包含如下所述的 60ml 酸汗溶液的广口瓶中，并于 40°C 下放置 18 小时。然后将该绺毛发冲洗、干燥，并用 Minolta CM-3700d 测量以获得 CIE L\*a\*b\*。在相同条件下重复该方法。将该毛发绺置于刚配好的溶液中，再放置 18 小时，并再冲洗、干燥和测量。

酸汗溶液由 10g 氯化钠、1g 乳酸( USP 85% )、1g 无水磷酸氢二钠( Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ) 和 0.25g (+) 组氨酸一盐酸盐溶于 1L 蒸馏水中组成。

表 2

| 染发组合物     | A ( % ) | B ( % ) | C ( % ) |
|-----------|---------|---------|---------|
| 椰油酰胺丙基甜菜碱 | 17.00   | 17.00   | 17.00   |
| 乙醇胺       | 2       | 2       | 2       |
| 油酸        | 0.75    | 0.75    | 0.75    |

|                         |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|
| 柠檬酸                     | 0.1    | 0.1    | 0.1    |
| 氢氧化铵                    | 5.0    | 5.0    | 5.0    |
| 二十二烷基三甲基氯化铵             | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
| 亚硫酸钠                    | 0.1    | 0.1    | 0.1    |
| EDTA                    | 0.1    | 0.1    | 0.1    |
| 异抗坏血酸                   | 0.4    | 0.4    | 0.4    |
| N-(2-羟基乙基)-4,5-二氨基吡唑硫酸盐 | 0.24   | 0.24   | 0.24   |
| N-苯基-苯-1,3-二胺           | 0.461  |        |        |
| N-甲基-苯-1,3-二胺           |        | 0.305  |        |
| 苯-1,3-二胺                |        |        | 0.27   |
| 水                       | 适量 100 | 适量 100 | 适量 100 |
| 额部毛发的色调                 | 紫色     | 暗红色    | 红色     |

表 3. 由组合物 A、B 和 C 获得的 CIE L\*a\*b\* 值

| 组合物 | 酸汗前   |       |        | 酸汗后   |       |        | $\Delta E$ |
|-----|-------|-------|--------|-------|-------|--------|------------|
|     | L*    | a*    | b*     | L*    | a*    | b*     |            |
| A   | 34.03 | 17.73 | -16.75 | 39.00 | 16.96 | -13.94 | 5.76       |
| B   | 25.42 | 28.52 | -3.49  | 48.97 | 19.05 | 1.47   | 25.87      |
| C   | 27.53 | 32.42 | -4.93  | 48.01 | 23.12 | -0.45  | 22.93      |

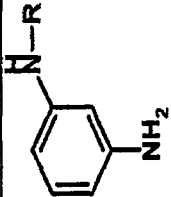
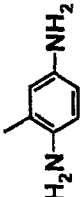
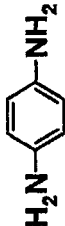
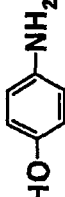
令人惊奇的是，N-苯基-苯-1,3-二胺与 2-(4,5-二氨基吡唑-1-基)-乙醇相结合将额部毛发染成了紫色（组合物 A），而 N-甲基-苯-1,3-二胺（组合物 B）或苯-1,3-二胺（组合物 C）与同样的吡唑主要中间体相结合，则分别将毛发染成暗红色和红色。此外，组合物 A 的  $-b^*$  值为

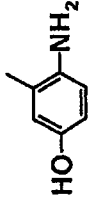
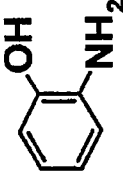
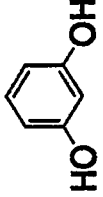
-16.75，与组合物 B 的  $-b^*$  值-3.49 以及组合物 C 的  $-b^*$  值 -4.93 不同。

根据表 3，对于酸汗的影响，染过的毛发的色牢度表明，包含 N-苯基-苯-1,3-二胺的组合物 A 比包含 N-甲基-苯-1,3-二胺的组合物 B 或包含苯-1,3-二胺的组合物 C，显示了更好的色牢度。36 小时测试后，组合物 A 的总色差 ( $\Delta E$ ) 仅为 5.76，而组合物 B 和组合物 C 的  $\Delta E$  值则分别为 25.87 和 22.93。

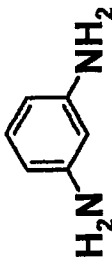
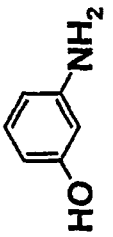
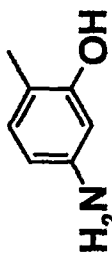
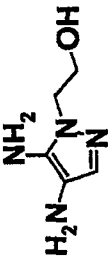
包含进一步与一种或多种常规氧化性毛发染料主要中间体和/或偶合剂组合的本发明新型的二氨基吡唑/N-芳基间苯二胺组合的毛发染色组分的示例性组合示于表 A 至表 E 中的组合 C1 至 C81。阅读表 A 至 E 中的各栏时，X 指示举例说明可按照本发明配制成适合的染料组合的染料化合物(包括本发明的主要中间体和偶合剂)。例如，表 A 第 4 列 C1 号组合中，本发明的式 1 的偶合剂与本发明的式 5 主要中间体可与 2-氨基苯酚结合，其中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>和 R<sup>8</sup>如上文中定义。在表中，N-芳基间苯二胺偶合剂是第一个被确定的化合物，而二氨基吡唑主要中间体在表中是最后一个被确定的化合物。这些染发组分的组合可以与任何合适的碱或赋形剂一起使用，如表 1 中被确定的碱。

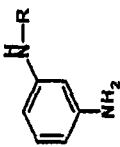
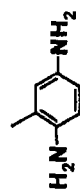
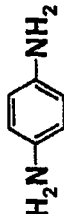
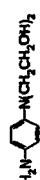
通过前面对本发明的描述，本领域专业人员将领会到，在不背离本发明精神的条件下可以对其进行修改。因此，本发明的范围不限于具体实施方案举例说明和描述的内容。

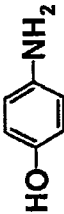
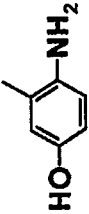
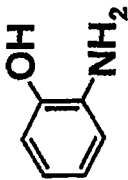
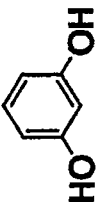
| 表A 染料组合                                                                               |                               |                            |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | IUPAC命名                       | 名称                         | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 | C9 | C10 | C11 |
|    |                               |                            | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X   | X   |
|    | 2-甲基-苯-1,4-二胺                 | 对二甲苯二胺                     |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X   | X   |
|    | 苯-1,4-二胺                      | 对苯二胺                       |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|    | 2-[(4-氨基-苯基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇 | 2,2'-二(2-羟基乙基)-4,4'-二氨基二苯胺 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  | 4-氨基-苯酚                       | 对氨基苯酚                      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |

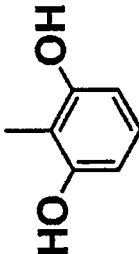
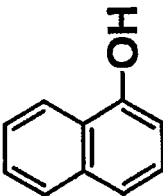
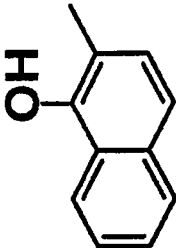
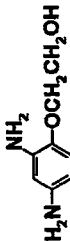
| 表 A (续) 染料组合                                                                        |              |            |   |   |  |  |  |  |  |  |   |   |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------|---|---|--|--|--|--|--|--|---|---|
|  | 4-氨基-3-甲基-苯酚 | 3-甲基-对氨基苯酚 |   |   |  |  |  |  |  |  |   |   |
|  | 2-氨基-萘酚      | 邻氨基苯酚      | X |   |  |  |  |  |  |  | X |   |
|  | 苯-1,3-二醇     | 间苯二酚       |   | X |  |  |  |  |  |  |   | X |

| 表 A (续) 染料组合 |                    |               |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|--------------|--------------------|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
| 结构式          | IUPAC 命名           | 名称            | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 | C9 | C10 | C11 |
|              | 2-甲基-苯-1,3-二酚      | 2-甲基-间苯二酚     |    |    | X  |    |    |    |    |    |    |     |     |
|              | 萘-1-酚              | 1-萘酚          |    |    |    | X  |    |    |    |    |    |     |     |
|              | 2-甲基-萘-1-酚         | 2-甲基-1-萘酚     |    |    |    |    | X  |    |    |    |    |     |     |
|              | 2-(2,4-二氨基-苯氧基)-乙醇 | 2,4-二氨基-苯氧基乙醇 |    |    |    |    |    | X  |    |    |    |     |     |

| 表 A (续) 染料组合                                                                         |                       |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|                                                                                      | 苯-1,3-二胺              | 间苯二胺              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |                       |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 3-氨基-苯酚               | 间氨基苯酚             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   | 5-氨基-2-甲基-苯酚          | 2-羟基-4-氨基甲苯       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | 2-(4,5-二氨基-吡唑-1-基)-乙醇 | 1-羟基乙基-4,5-二氨基-吡唑 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

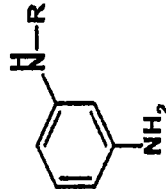
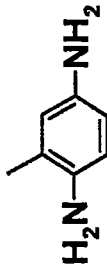
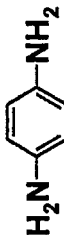
| 表 B 染料组合                                                                              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 | C17 | C18 | C19 | C20 | C21 | C22 | C23 | C24 | C25 | C26 | C27 | C28 | C29 |
|    | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |
|    | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|    |     |     |     |     |     |     |     | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |
|  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | X   | X   |

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 表 B (续) 染料组合                                                                        |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|  |  |  |  |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     | X                                                                                    |
|                                                                                     |                                                                                     | X                                                                                   |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     | X                                                                                    |
|                                                                                     |                                                                                     | X                                                                                   |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |

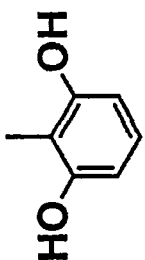
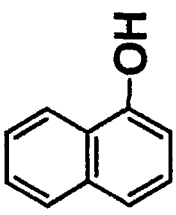
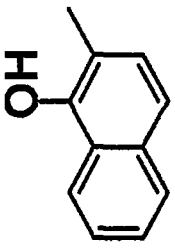
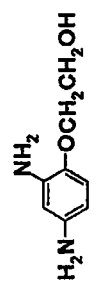
| 表 B (续) 染料组合                                                                          |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 | C17 | C18 | C19 | C20 | C21 | C22 | C23 | C24 | C25 | C26 | C27 | C28 | C29 |
|    | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     |
|    |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |
|    |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |
|  |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |

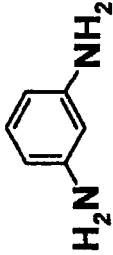
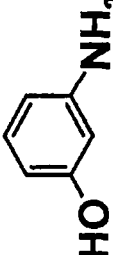
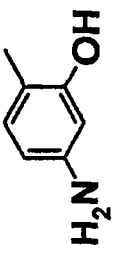
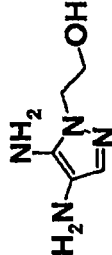
表B(续) 染料组合

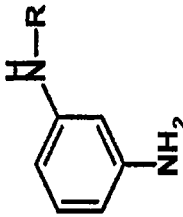
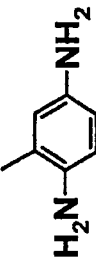
[illegible]

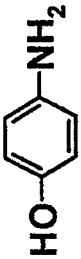
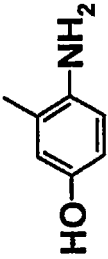
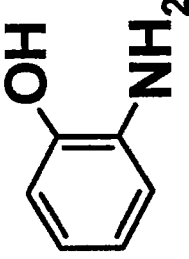
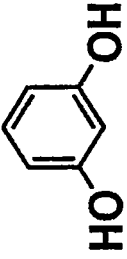
| 表 C 染料组合                                                                              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C30 | C31 | C32 | C33 | C34 | C35 | C36 | C37 | C38 | C39 | C40 | C41 | C42 | C43 | C44 | C45 | C46 | C47 |
|    | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |
|    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|  | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

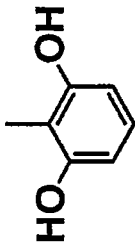
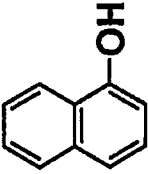
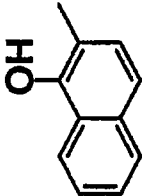
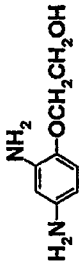


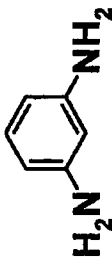
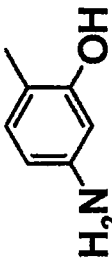
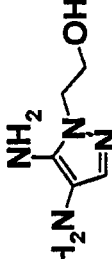
| 表 C (续) 染料组合                                                                          |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C30 | C31 | C32 | C33 | C34 | C35 | C36 | C37 | C38 | C39 | C40 | C41 | C42 | C43 | C44 | C45 | C46 | C47 |
|    | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     |
|    |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |
|    |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |
|  |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |

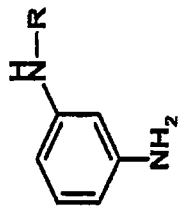
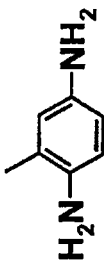
| 表 C (续) 染料组合                                                                         |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--|---|--|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|
|   |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  | X |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  | X |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|   |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|   |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|  |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |   |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |

| 表 D 染料组合                                                                              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C48 | C49 | C50 | C51 | C52 | C53 | C54 | C55 | C56 | C57 | C58 | C59 | C60 | C61 | C62 | C63 | C64 | C65 |
|    | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |
|    |     |     |     |     |     |     |     | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |     |     |
|    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | X   | X   |
|  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

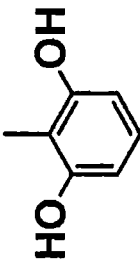
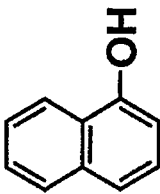
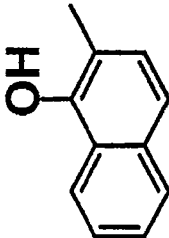
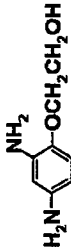
|                                                                                       |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|---|
| 表 D (续) 染料组合                                                                          |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   |   |
|    |   | X |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   |   |
|    | X |   | X |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   |   |
|    |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |   |
|  |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   | X |

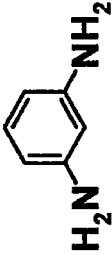
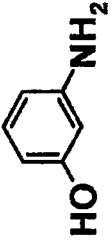
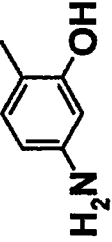
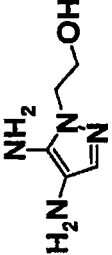
| 表 D (续) 染料组合                                                                          |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C48 | C49 | C50 | C51 | C52 | C53 | C54 | C55 | C56 | C57 | C58 | C59 | C60 | C61 |
|    | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |
|    |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |
|    |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |
|  |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |

|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|
| 表 D (续) 染料组合                                                                         |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   |
|   |  |  |  |   | X |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  | X |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|   |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|  |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |
|                                                                                      |  |  |  |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | X |

| 表 E 染料组合                                                                              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C66 | C67 | C68 | C69 | C70 | C71 | C72 | C73 | C74 | C75 | C76 | C77 | C78 | C79 | C80 | C81 |
|    | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |
|    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|    | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   | X   |
|  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |



| 表 E (续) 染料组合                                                                          |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 结构式                                                                                   | C66 | C67 | C68 | C69 | C70 | C71 | C72 | C73 | C74 | C75 | C76 | C77 | C78 | C79 | C80 | C81 |
|    | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |
|    |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |
|    |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |     |
|  |     |     |     | X   |     |     |     |     |     |     |     |     | X   |     |     |     |

| 表 E (续) 染料组合                                                                          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                                                                                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |