[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A61K 7/13

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98813865.4

[43]公开日 2001年3月7日

[11]公开号 CN 1286613A

[22]申请日 1998.12.18 [21]申请号 98813865.4
[30]优先权
[32]1998.1.13 [33]FR [31]98/00254
[86]国际申请 PCT/FR98/02794 1998.12.18
[87]国际公布 WO99/36035 法 1999.7.22
[85]进入国家阶段日期 2000.9.6
[71]申请人 莱雅公司
地址 法国巴黎
[72]发明人 G·朗 J·科特雷特
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 谭明胜

权利要求书5页 说明书19页 附图页数0页

[54]发明名称 含有漆酶的染色组合物及用其染色角质纤维的方法

[57]摘要

本发明涉及用于人体角质纤维、更具体为人体毛发染色的现成可用组合物以及 用所述组合物的染色方法，该组合物在适宜于角质纤维染色的载体中包括:(a)至少一种酶如漆酶;(b)至少一种阳离子直接染色聚合物或特定的两性 聚合物;(c)至少一种氧化着色剂。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 角质纤维尤其是人体角质纤维、更具体为人体毛发的现成可用染色组合物，该组合物在适宜于角质纤维染色的载体中包括：

(a) 至少一种漆酶型酶；

(b) 至少一种选自以下的阳离子或两性直接染色聚合物：

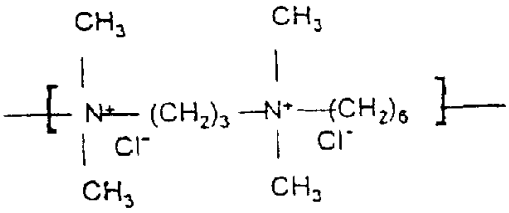
(i) 季化羟乙基纤维素-24；

(ii) 二甲基二烯丙基卤化铵的共聚物；

(iii) 异丁烯酰氧基乙基三甲基卤化铵的均聚物和共聚物；

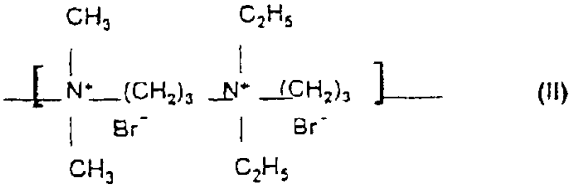
(iv) 选自下式(I)、(II)和(III)的聚季铵聚合物：

- 由相应于下式(I)的重复单位组成的聚合物：



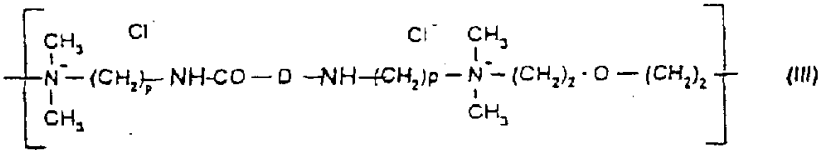
(I)

- 由相应于下式(II)的重复单位组成的聚合物：



(II)

- 由相应于下式(III)的重复单位组成的聚合物：



(III)

其中 p 代表约 1-6 之间的一个整数，D 可以为 0 或代表基团 $-(CH_2)_r-CO-$，其中 r 代表数字 4 或 7，

(v) 含有阳离子单位的乙烯基吡咯烷酮的共聚物；

(vi) 阳离子聚硅氧烷；

(c) 至少一种氧化显色碱。

2. 按照权利要求 1 的组合物，其特征为所述漆酶选自植物来源、动物来源、真菌来源、细菌来源或用生物技术获得的漆酶。

3. 按照权利要求 1-2 中之一的组合物，其中所述漆酶选自进行叶绿素合成的植物产生的漆酶。

4. 按照权利要求 3 的组合物，其中所述漆酶选自从以下植物提取的漆酶，所述植物为：漆树科或罗汉松科、迷迭香、马铃薯、种名待定的鸢尾属植物(Iris sp.)、种名待定的咖啡属植物(Coffea sp.)、胡萝卜、小蔓长春花、鳄梨、长春花、种名待定的芭蕉属植物(Musa sp.)、苹果、银杏、Monotropa hypopithys（水晶兰）、种名待定的七叶树属植物(Aesculus sp.)、欧亚槭、桃和 Pistacia palaestina。

5. 按照权利要求 2 的组合物，其中所述漆酶选自得自于以下来源的漆酶：变色多孔菌、Rhizoctonia praticola、Rhus vernicifera、Scytalidium、Polyporus pinsitus、嗜热毁丝霉、立枯丝核菌、变色栓菌、木蹄层孔菌、嗜热毛壳、粗糙脉孢霉、采绒革盖菌、灰葡萄孢、木硬孔菌、Phellinus noxius、糙皮侧耳、构巢曲霉、Podospora anserina、二孢蘑菇、灵芝、围小丛壳、辣乳菇、美味红菇、Heterobasidion annosum、疣革菌、芽枝状枝孢、单色下皮黑孔菌、毛革盖菌、Ceriporiopsis subvermispora、灰盖鬼伞、蝶形斑褶菇、紧缩斑褶菇、裂褶菌、Dichomitius squalens 及其变异体。

6. 按照权利要求 1-5 中的任一项的组合物，其特征为提供的所述漆酶量为每 100 g 组合物 0.5-2000 Lacu 或 1000-4×10^7 或 2×10^6 lacu 单位。

7. 按照权利要求 1 的组合物，其特征为所述二甲基二烯丙基卤化

铵型共聚物的直接染色聚合物选自:

- 二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酸的共聚物,
- 二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酰胺的共聚物。

8. 按照权利要求 1 的组合物, 其特征为所述异丁烯酰氧基乙基三甲基卤化铵型的均聚物或共聚物的直接染色聚合物选自:

- 交联的聚(异丁烯酰氧基乙基三甲基氯化铵)均聚物在矿物油中的 50%分散体,
- 丙烯酰胺和异丁烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(20/80(重量))的交联共聚物在矿物油中的 50%分散体,
- 甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵和异丁烯酰氧基乙基二甲基乙酰铵的共聚物的硫酸二甲酯。

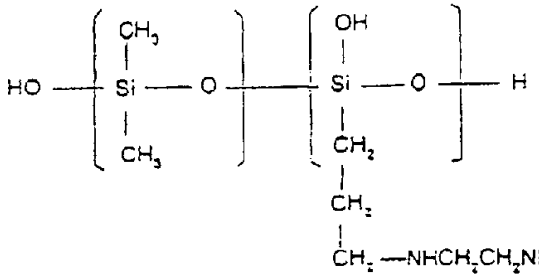
9. 按照权利要求 1 的组合物, 其特征为含有阳离子单位型的乙烯基吡咯烷酮的聚合物的直接染色聚合物选自:

10. 包括异丁烯酸二甲基氨基乙酯单位的乙烯基吡咯烷酮的聚合物;

b) 包括异丁烯酰氨基丙基三甲基铵单位的乙烯基吡咯烷酮的聚合物;

c) 包括甲基乙烯基咪唑鎓单位的乙烯基吡咯烷酮的聚合物。

10. 按照权利要求 1 的组合物, 其特征为所述阳离子聚硅氧烷型的直接染色聚合物选自包括下式(IV)的 amodimethicone 的产物:



(IV)

11. 按照权利要求 1-10 中的任一项的组合物, 其特征为所述直接染色聚合物的浓度可以约为所述组合物总重量的 0.01-10%, 优选为

0.1-5%。

12. 按照任一前述权利要求的组合物，其特征为所述氧化染料选自氧化显色碱/或成色剂。

13. 按照权利要求 12 的组合物，其特征为所述氧化显色碱选自邻-或对-苯二胺、双苯基亚烷基二胺、邻-或对-氨基酚和杂环碱以及这些化合物与酸的加成盐。

14. 按照权利要求 12 或 13 的组合物，其特征为所述氧化显色碱的存在浓度为所述组合物总重量的 0.0005-12%(重量)，优选为 0.005-6%。

15. 按照权利要求 12 的组合物，其特征为所述成色剂选自间-苯二胺、间-氨基酚、间-二酚、杂环成色剂和这些化合物与酸的加成盐。

16. 按照权利要求 15 的组合物，其特征为所述成色剂选自 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β-羟乙基)氨基-2-甲基苯酚、3-氨基苯酚、1,3-二羟基苯、1,3-二羟基-2-甲基苯、4-氯-1,3-二羟基苯、2,4-二氨基-1-(β-羟基乙氧基)苯、2-氨基-4-(β-羟乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、α-萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-羟基-N-甲基吲哚、6-羟基二氢吲哚、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1-H-3-甲基吡唑啉-5-酮、1-苯基-3-甲基吡唑啉-5-酮、2,6-二甲基-吡唑并[1,5-b]-1,2,4-三唑、2,6-二甲基[3,2-c]-1,2,4-三唑、6-甲基吡唑并[1,5-a]苯并咪唑和它们与酸的加成盐。

17. 按照权利要求 12、15 和 16 中的任一项的组合物，其特征为所述成色剂为所述染色组合物总重量的 0.0001-10%(重量)，优选为 0.005-5%。

18. 按照权利要求 12-17 中的任一项的组合物，其特征为所述所述氧化显色碱和成色剂与酸的加成盐选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

19. 按照任一项前述权利要求的组合物，其特征为它另外含有直接染料。

20. 按照前述权利要求中的任一项的组合物，其特征为所述适宜用于角质纤维的介质(载体)包括水或水和至少一种有机溶剂的混合物。

21. 按照任一项前述权利要求的组合物，其特征为所述有机溶剂存在的比例优选为所述组合物总重量的约 1-4%(重量)、甚至更优选为约 5-30%(重量)。

22. 按照任一项前述权利要求的组合物，其特征为其 pH 约 4-11，优选为 6-9。

23. 按照任一项前述权利要求的组合物，其特征为它另外含有至少一种常规用于毛发染色组合物的化妆品辅助剂，所述化妆品辅助剂选自表面活性剂、聚合物、增稠剂、抗氧化剂、不同于按照本发明使用的漆酶的酶如过氧化物酶或含有 2 个电子的氧化还原酶、渗透剂、螯合剂、香料、缓冲剂、分散剂、成膜剂、掩蔽剂、维生素、防腐剂或遮光剂。

24. 对角质纤维尤其是人体角质纤维如毛发进行染色的方法，其特征为将至少一种在任一项前述权利要求中定义的现成可用染色组合物施用于所述纤维足够时间，以产生所述需要的颜色。

25. 按照权利要求 24 的方法，其特征为它包括一个预备步骤：包括以分开形式一方面贮藏一种在适宜于染色的介质中包括至少一种在权利要求 12-18 中的任一项定义的氧化染料的组合物(A)，另一方面贮藏一种在适宜于角质纤维的介质中包括至少一种在权利要求 1-6 的任一项中定义的漆酶型酶的组合物(B)；然后使用时将它们混合在一起，再将该混合物施用于所述角质纤维；所述组合物(A)或组合物(B)含有权利要求 1 和 7-11 中定义的阳离子或两性直接染色聚合物。

26. 多区室装置或染色“成套工具”，其特征为它包括装有权利要求 25 中所定义的组合物(A)的第一区室和装有权利要求 25 中所定义的组合物(B)的第二区室。

说　明　书

含有漆酶的染色组合物及用其染色角质纤维的方法

本发明涉及角质纤维的染色组合物及其用于角质纤维尤其是人体毛发染色的用途，所述组合物在适宜于角质纤维染色的载体中包括至少一种漆酶型酶、至少一种特定的阳离子或两性直接染色聚合物和至少一种氧化染料。

已知采用含有一般称为氧化显色碱的氧化染色前体尤其是邻-或对-苯二胺、邻-或对-氨基酚、杂环碱的染色组合物，对角质纤维尤其是人体毛发进行染色。这些氧化染料前体或氧化显色碱是无色或浅色化合物，但是当它们与氧化制品混合时可以通过氧化缩合过程产生染料和有色化合物。

此外，已知用这些氧化显色碱获得的色调可因氧化显色碱与不同成色剂或染发辅助剂组合而不同，后者具体选自芳香族的间-二胺、间-氨基酚、间-二酚和一些杂环化合物。

多种用于氧化显色碱和成色剂的分子使得可以获得丰富的调色板。

而且，利用这些氧化染料获得的所谓的“永久性”颜色应该满足许多要求。因此，它应该无毒理学方面的缺点，应该可以获得所需色饱和度的色调，并且应该对外部因素(光、不良气候情况、洗涤、长效卷发、出汗或摩擦)具有良好的抗性。

而且所述染料应该可以覆盖本色毛发，因此它们应该具有最小可能的选择性，即它们应该可以沿同一角质纤维获得最小可能的色差，所述纤维确实可以在其尖和根之间在不同程度上敏化(即受损)。

氧化染色角质纤维一般是在过氧化氢存在下于碱性介质中进行。然而，在过氧化氢存在下使用碱性介质的缺点是引起明显的纤维降解以及并不总是需要的角质纤维脱色。

氧化染色角质纤维也可以借助于不同于过氧化氢的氧化体系如酶体系进行。因此，在美国专利3,251,742、专利申请FR-A-2,112,549、FR-A-2,694,018、EP-A-0,504,005、WO95/07988、WO95/33836、WO95/33837、WO96/00290、WO97/19998和WO97/19999中，已经提出用含有至少一种氧化染料与漆酶型酶联合的组合物对角质纤维进行染色，使所述组合物与大气氧接触。尽管这些染色制剂在不会引起相当于在过氧化氢存在下进行染色产生的角质纤维降解的条件下使用，但是它们导致颜色在沿纤维分布的颜色均匀性(“一致性”)和色度(发光度)及染色效力方面仍达不到要求。

本发明的目的就是解决上述问题。

本申请人意外发现含有作为氧化体系的至少一种漆酶型酶和至少一种在下面将更详细定义的特定的阳离子或两性直接染色聚合物的新的染色组合物，该染色组合物能够在氧化染料(氧化显色碱和/或成色剂)存在的情况下配制成现成可用可用的染色制剂，所述制剂染成的颜色更均匀、更浓和色彩更多，而不会导致任何明显的角质纤维降解或角质纤维脱色，并且选择性不很强和良好耐受所述毛发可能经受的各种影响因素的影响。

这些发现形成了本发明的基础。

所以，本发明的首要目的是提供用于角质纤维尤其是人体角质纤维、更特别是人体毛发染色的现成可用组合物，该组合物在适宜于染色的载体中包括

(a) 至少一种漆酶型酶;

(b) 至少一种选自以下的阳离子或两性直接染色聚合物:

(i) 季化羟乙基纤维素-24;

(ii) 二甲基二烯丙基卤化铵的共聚物;

(iii) 异丁烯酰氧基乙基三甲基卤化铵的均聚物和共聚物;

(iv) 选自下文定义的式(I)、(II)和(III)的聚季铵聚合物;

(v) 含有阳离子单位的乙烯基吡咯烷酮的共聚物;

(vi) 阳离子聚硅氧烷;

(c) 至少一种氧化染料。

用于按照本发明的现成可用染料组合物的漆酶可以具体选自植物来源、动物来源、真菌来源(酵母、霉菌或真菌)或细菌来源的漆酶，这些生物可能是单细胞或多细胞生物来源。它们可以用生物技术获得。

在可以按照本发明使用的植物来源的漆酶中，可以提及的是如在专利申请 FR-A-2,694,018 中指出的进行叶绿素合成的植物产生的漆酶，例如于漆树科(Anacardiaceae)提取物例如 Magnifera indica、Schinus molle 或 Pleiogynium timoriense 提取物中发现的漆酶；于罗汉松科(Podocarpaceae)、迷迭香(Rosmarinus off.)、马铃薯(Solanum tuberosum)、种名待定的鸢尾属植物(Iris sp.)、种名待定的咖啡属植物(Coffea sp.)、胡萝卜(Daucus carrota)、小蔓长春花(Vinca minor)、鳄梨(Persea americana)、长春花(Catharenthus roseus)、种名待定的芭蕉属植物(Musa sp.)、苹果(Malus pumila)、银杏(Gingko biloba)、Monotropa hypopithys (水晶兰)、种名待定的七叶树属植物(Aesculus sp.)、欧亚槭(Acer pseudoplatanus)、桃(Prunus persica)和 Pistacia palaestina 提取物中发现的漆酶。

在可选用生物技术获得、可以按照本发明使用的真菌来源的漆酶中，可以提及描述于如专利申请 FR-A-2,112,549 和 EP-A-504,005 中的得自于变色多孔菌(Polyporus versicolor)、Rhizoctonia praticola 和 Rhus vernicifera 的漆酶；在专利申请 WO95/07988、WO95/33836、WO95/33837、WO96/00290、WO97/19998 和 WO97/19999 中描述的漆酶，其内容构成了本说明书的一个完整部分，例如得自于 Scytalidium、Polyporus pinsitus、嗜热毁丝霉(Myceliophtora thermophila)、立枯丝核菌(Rhizoctonia solani)、Pyricularia orizae 和其变异体的漆酶。此外，还可以提及的是得自于变色栓菌(Trametes versicolor)、木蹄层孔菌(Fomes fomentarius)、嗜热毛壳(Chaetomium

thermophile)、粗糙脉孢霉(Neurospora crassa)、采绒革盖菌(Coriolus versicolor)、灰葡萄孢(Botrytis cinerea)、木硬孔菌(Rigidoporus lignosus)、Phellinus noxius、糙皮侧耳(Pleurotus ostreatus)、构巢曲霉(Aspergillus nidulans)、Podospora anserina、二孢蘑菇(Agaricus bisporus)、灵芝(Ganoderma lucidum)、围小丛壳(Glomerella cingulata)、辣乳菇(Lactarius piperatus)、美味红菇(Russula delica)、Heterobasidion annosum、疣革菌(Thelephora terrestris)、芽枝状枝孢(Cladosporium cladosporiodes)、单色下皮黑孔菌(Cerrena unicolor)、毛革盖菌(Coriolus hirsutus)、Ceriporiopsis subvermispora、灰盖鬼伞(Coprinus cinereus)、蝶形斑褶菇(Panaeolus papilionaceus)、紧缩斑褶菇(Panaeolus sphinctrinus)、裂褶菌(Schizophyllum commune)、Dichomitius squalens及其变异体的漆酶。

最好选择可选用生物技术获得的真菌来源的漆酶。

可以用在有氧的条件下丁香醛连氮的氧化作用定义本发明的在其底物中含有丁香醛连氮的漆酶酶活性。Lacu 单位相当于在 pH 5.5、30℃时每分钟催化 1 mmol 丁香醛连氮转化的酶量。单位 u 相当于采用丁香醛连氮作底物在 30℃、pH 6.5 时于 530 nm 波长下每分钟产生吸光度增量为 0.001 的酶量。

也可以用对-苯二胺的氧化作用定义本发明的漆酶酶活性。lacu 单位相当于采用对-苯二胺作底物(64 mM)在 30℃、pH 5 时于 496.5 nm 波长下每分钟产生吸光度增量为 0.001 的酶量。按照本发明，优选以 lacu 单位测定酶活性。

用于本发明组合物的漆酶量随所选漆酶的性质而不同。漆酶量优选在每 100 g 组合物为 0.5-2000 lacu 或 1000-4 × 10^7 u 单位或 20-2 × 10^6 lacu 单位范围内变化。

利用 Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 - (5) –第 273-278 页描述的试验(用酸性红 80 染料显色)，常规测定按照本发明使用的聚合物的直接染色特性(即沉积在

毛发上的量)。

这些直接染色聚合物具体描述于专利申请 EP-A-0,557,203 的文献中。

“季化羟乙基纤维素－24”是 C.T.F.A.词典定义(第 5 版，1993)，表示已经与月桂基二甲基铵基团取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的季铵聚合物。该聚合物描述于专利申请EP-A-0,189,935 并由 Union Carbide 公司以“Quatrisoft LM 200”名称销售。

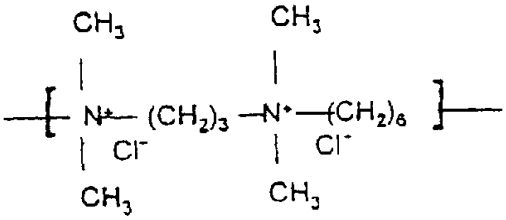
在可以按照本发明使用的二甲基二烯丙基卤化铵型共聚物的直接染色聚合物中，可具体提及:

- 二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酸的共聚物，例如 Calgon 公司以 Merquat 280 名称销售的比例(80/20(重量))的共聚物;
- 二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酰胺的共聚物，它由 Merk 公司以 Merquat 550 和 Merquat S 名称销售。

在可以按照本发明使用的异丁烯酰氧基乙基三甲基卤化铵型聚合物的直接染色聚合物中，可具体提及在 CTFA 词典(第 5 版，1993)称为“季化羟乙基纤维素 37”、“季化羟乙基纤维素 32”和“季化羟乙基纤维素 35”的产品，它们分别是：在“季化羟乙基纤维素 37”的情况下为交联的聚(异丁烯酰氧基乙基三甲基氯化铵)，为在矿物油中的 50%分散体，由 Allied Colloids 公司以 Salcare SC95 名称销售；在“季化羟乙基纤维素 32”的情况下为丙烯酰胺和异丁烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(20/80(重量))的交联共聚物，为在矿物油中的 50%分散体，由 Allied Colloids 公司以 Salcare SC92 名称销售；在“季化羟乙基纤维素 35”的情况下为异丁烯酰氧基乙基三甲基铵和异丁烯酰氧基乙基二甲基乙酰铵的共聚物的硫酸二甲酯，由 Rohm GmbH 公司以 Plex 7525L 名称销售。

可以按照本发明使用的聚季铵型直接染色聚合物如下:

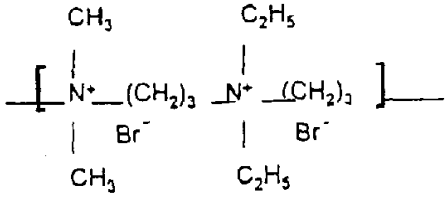
- 由相应于下式(I)的重复单位组成、按法国专利 2,270,864 制备和描述的聚合物:



(I)

尤其是凝胶渗透层析测定的分子量为 9500-9900 的聚合物。

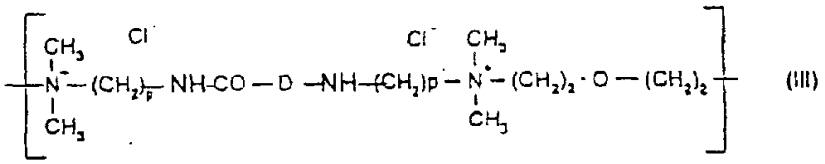
- 由相应于下式(II)的重复单位组成、按法国专利 2,270,864 制备和描述的聚合物:



(II)

尤其是凝胶渗透层析测定的分子量约 1200 的聚合物。

- 由相应于下式(III)的重复单位组成、按美国专利 4,157,388、4,390,689、4,702,906、4,719,282 描述和制备的聚合物:



(III)

其中 p 代表约 1-6 之间的一个整数，D 可以为 0 或代表-$(CH_2)_r$-CO-，其中 r 代表数字 4 或 7，

尤其是分子量小于 100,000、优选小于或等于 50,000 的聚合物；这类聚合物具体由 Miranol 公司以“Mirapol A15”、“ Mirapol AD1”、“ Mirapol AZ1”和“ Mirapol 175”名称销售。

在可以按照本发明使用、含有阳离子单位的乙烯基吡咯烷酮的聚合物(PVP)中，可具体提及:

a) 包括异丁烯酸二甲基氨基乙酯单位的乙烯基吡咯烷酮的聚合物；其中可以提及:

- 乙烯基吡咯烷酮/异丁烯酸二甲基氨基乙酯(20/80(重量))共聚物，由I. S. P.公司以商品名 COPOLYMER 845 销售，
- 用硫酸二乙酯季铵化的乙烯基吡咯烷酮/异丁烯酸二甲基氨基乙酯共聚物，由I. S. P.公司以 GAFQUAT 734、755、755 S 和 755 L 名称销售，
- PVP/异丁烯酸二甲基氨基乙酯/疏水性聚氨基甲酸酯共聚物，由 U. C. I. B.公司以商品名 PECOGEL GC-310 或者由 BLAGDEN CHEMICALS 公司以 AQUAMERE C 1031 和 C 1511 名称销售，
- 季铵化或非季铵化的 PVP/异丁烯酸二甲基氨基乙酯/C8 - C16 烯烃共聚物，由 I. S. P.公司以 GANEX ACP 1050-1057、1062-1069、1079-1086 名称销售，
- PVP/异丁烯酸二甲基氨基乙酯/乙烯己内酰胺共聚物，由I. S. P. 公司以 GAFFIX VC 713 名称销售。

b) 包括异丁烯酰氨基丙基三甲基铵(M. A. P. T. A. C.)单位的乙烯基吡咯烷酮的聚合物，其中可提及:

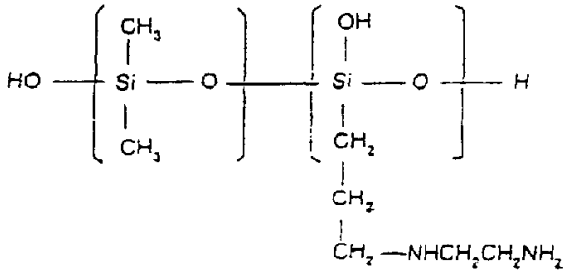
- 乙烯基吡咯烷酮/(M. A. P. T. A. C.)共聚物，由I. S. P.公司以商品名 GAFQUAT ACP 1011 和 GAFQUAT HS 100 销售，

c) 包括甲基乙烯基咪唑鎓单位的乙烯基吡咯烷酮的聚合物，其中可更具体提及:

- PVP/氯化甲基乙烯基咪唑鎓共聚物，由 B. A. S. F.公司以名称 LUVIQUAT FC 370、FC 550、FC 905、HM 552 销售
- PVP/氯化甲基乙烯基咪唑鎓/乙烯基咪唑共聚物，由 B. A. S. F. 公司以名称 LUVIQUAT 8155 销售
- PVP/甲基乙烯基咪唑鎓硫酸二甲酯共聚物，由 B. A. S. F.公司以名称 LUVIQUAT MS 370 销售

在阳离子聚硅氧烷中，可具体提及描述于专利申请 EP-A-0,557,203，第 8 页第 48 行至第 11 页第 9 行的阳离子聚硅氧烷，甚

至更具体提及下式(IV)的包括 Amodimethicone (C. T. F. A.名称)的产品:



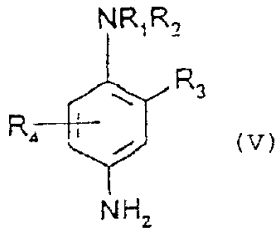
(IV)

阳离子或两性直接染色聚合物的浓度可以约为施用于所述毛发的染色组合物总重量的 0.01-10%、优选为 0.1-5%。

用于现成可用可用染色组合物的氧化染料(氧化显色碱和/或成色剂)的性质不是关键的。

所述氧化显色碱可以具体选自对-苯二胺、双碱(double base)、对-氨基酚、邻-氨基酚和杂环氧化显色碱。

在可以用作按照本发明的染色组合物中的氧化显色碱的对-苯二胺中，可以具体提及下式(V)的化合物及其与酸的加成盐:



(V)

其中:

- R_1 代表氢原子、C_1-C_4 烷基、单羟基(C_1-C_4 烷基)基团、多羟基(C_2-C_4 烷基)基团、(C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基，用含氮基团取代的 C_1-C_4 烷基，苯基或 4'-氨基苯基基团;
- R_2 代表氢原子、C_1-C_4 烷基、单羟基(C_1-C_4 烷基)基团、多羟基(C_2-C_4 烷基)基团、(C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基或用含氮基团取代的(C_1-C_4)烷基;

- R_3 代表氢原子，卤素原子如氯、溴、碘或氟原子，C_1-C_4 烷基，单羟基(C_1-C_4 烷基)基团，羟基(C_1 -C_4 烷氧基)基团，乙酰氨基(C_1-C_4 烷氧基)基团，甲磺酰氨基(C_1-C_4 烷氧基)基团或氨基甲酰氨基(C_1-C_4 烷氧基)基团，

- R_4 代表氢原子或卤素原子或 C_1-C_4 烷基。

在上式(V)的含氮基团中，可具体提及氨基、单(C_1-C_4)烷基氨基、(C_1-C_4)二烷基氨基、(C_1-C_4)三烷基氨基、单羟基(C_1-C_4)烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基团。

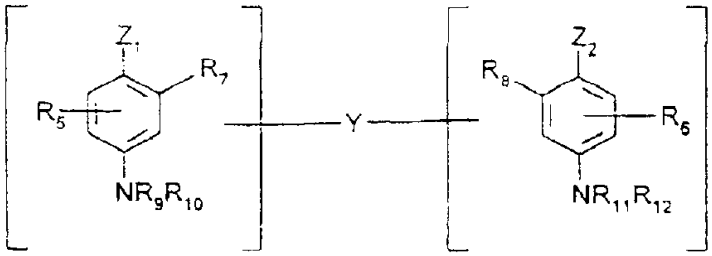
在上式(V)的对-苯二胺类中可以更具体提及的化合物有：对-苯二胺、对-甲苯二胺、2-氯-对-苯二胺、2,3-二甲基-对-苯二胺、2,6-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,5-二甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-对-苯二胺、N,N-二乙基-对-苯二胺、N,N-二丙基-对-苯二胺、4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺、N,N-双(β-羟乙基)-对-苯二胺、4-N,N-双(β-羟乙基)氨基-2-甲基苯胺、4-N,N-双(β-羟乙基)氨基-2-氯苯胺、2-β-羟乙基-对-苯二胺、2-氟-对-苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、N-(β-羟丙基)-对-苯二胺、2-羟甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对-苯二胺、N,N-(乙基-β-羟乙基)-对-苯二胺、N-(β,γ-二羟丙基)-对-苯二胺、N-(4'-氨基苯基)-对-苯二胺、N-苯基-对-苯二胺、2-β-羟基乙氧基-对-苯二胺、2-β-乙酰氨基乙氧基-对-苯二胺、N-(β-甲氧基乙基)-对-苯二胺和它们与酸的加成盐。

在上式(V)的对-苯二胺类中最特别优选的化合物有：对苯二胺、对-甲苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、2-β-羟乙基-对-苯二胺、2-β-羟基乙氧基-对-苯二胺、2,6-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,3-二甲基-对-苯二胺、N,N-双(β-羟乙基)-对-苯二胺、2-氯-对-苯二胺、2-β-乙酰氨基乙氧基-对-苯二胺和它们与酸的加成盐。

按照本发明，“双碱”是指含有至少两个其上携带氨基和/或羟基的芳族环的化合物。

在可以用作按照本发明的染色组合物中的氧化显色碱的双碱

中，可以具体提及相应于下式(VI)的化合物及其与酸的加成盐：



(VI)

其中：

- Z_1 和 Z_2 相同或不同，代表可以被 C_1-C_4 烷基或连接臂 Y 取代的羟基或-NH_2；
- 连接臂 Y 代表包括 1-14 个碳原子的线性或分枝的亚烷基链，该链可以被一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子如氧、硫或氮原子间断，或可以以一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子如氧、硫或氮原子作为末端，而且所述亚烷基可选地被一个或多个羟基或 C_1-C_6 烷氧基取代；
- R_5 和 R_6 代表氢或卤素原子、C_1-C_4 烷基、单羟基(C_1-C_4 烷基)基团、多羟基(C_2-C_4 烷基)基团、氨基(C_1-C_4 烷基)基团或连接臂 Y；
- R_7、R_8、R_9、R_{10}、R_{11} 和 R_{12} 相同或不同，代表氢原子、连接臂 Y 或 C_1-C_4 烷基；

当然式(VI)的化合物每个分子只含有一个连接臂。

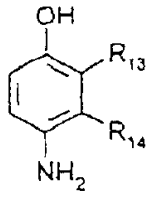
在上式(VI)的含氮基团中，可具体提及的基团是氨基、单(C_1-C_4)烷基氨基、(C_1-C_4)二烷基氨基、(C_1-C_4)三烷基氨基、单羟基(C_1-C_4)烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基团。

在上式(VI)的双碱中可以更具体提及的化合物有：N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)乙二胺、N,N'-双(4-氨基苯基)-四亚甲基二胺、N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(4-甲基氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(乙基)-N,N'-双(4'-氨基-3'-甲基苯基)

乙二胺、1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧杂辛烷以及它们与酸的加成盐。

在上式(VI)的这些双碱中，特别优选 N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧杂辛烷以及一种它们与酸的加成盐。

在可以用作按照本发明的染色组合物中的氧化显色碱的对-氨基酚中，可以具体提及相应与下式(VII)的化合物以及它们与酸的加成盐:



(VII)

其中:

- R_{13} 代表氢或卤素原子、C_1-C_4 烷基、单羟基(C_1-C_4 烷基)、(C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基、氨基(C_1-C_4 烷基)或羟基(C_1-C_4)烷基氨基(C_1-C_4 烷基)基团，
- R_{14} 代表氢或卤素原子、C_1-C_4 烷基、单羟基(C_1-C_4 烷基)、多羟基(C_2-C_4 烷基)、氨基(C_1-C_4 烷基)、氰基(C_1-C_4 烷基)或(C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基基团，

当然至少基团 R_{13} 或 R_{14} 中的一个代表氢原子。

在上式(VII)的对-氨基酚中可以更具体提及的化合物有：对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚、4-氨基-2-(β-羟乙基氨基甲基)苯酚、4-氨基-2-氟苯酚以及它们与酸加成盐。

在可以用作按照本发明的染色组合物中的氧化显色碱的邻-氨基酚中，可以更具体提及 2-氨基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-

甲基苯酚、5-乙酰氨基-2-氨基苯酚以及它们与酸的加成盐。

在可以用于按照本发明的染色组合物中的氧化显色碱的杂环碱中，可以更具体提及吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物、吡唑并嘧啶衍生物以及它们与酸的加成盐。

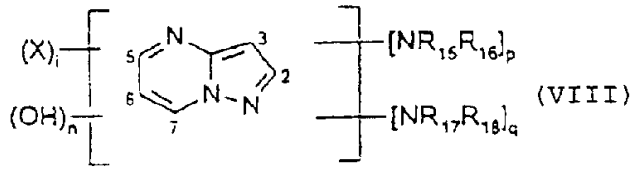
在吡啶衍生物中，可以更具体提及描述于例如专利 GB 1,026,978 和 GB 1,153,196 中的化合物，例如 2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶、2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶、2-(β-甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶、3,4-二氨基吡啶和它们与酸的加成盐。

在嘧啶衍生物中，可以更具体提及描述于例如德国专利 DE 2,359,399 或日本专利 JP 88-169,571 和 JP 91-333,495 或专利申请 WO 96/15765 中的化合物，例如 2,4,5,6-四氨基嘧啶、4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶、2,4-二羟基-5,6-二氨基嘧啶、2,5,6-三氨基嘧啶和它们与酸的加成盐。

在吡唑衍生物中，可以更具体提及描述于专利 DE 3,843,892、DE 4,133,957 和专利申请 WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2,733,749 以及 DE 195 43 988 中的化合物，例如 4,5-二氨基-1-甲基吡唑、3,4-二氨基吡唑、4,5-二氨基吡唑-1-(4'-氯苄基)-吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苯基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑、4-氨基-1,3-二甲基-5-肼基吡唑、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(β-羟乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苯基)吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑、3,4,5-三氨基吡唑、1-甲基-3,4,5-三氨基吡唑、3,5-二氨基-1-甲基-4-甲基氨基吡唑、3,5-二氨基-4-(β-羟乙基)氨基-1-甲基吡唑以及它们与酸的加成盐。

在吡唑并嘧啶衍生物中，可以更具体提及下式(VIII)的吡唑并

[1,5-a]嘧啶、其与酸或碱的加成盐以及当存在互变异构平衡时它们的互变异构型:



(VIII)

其中:

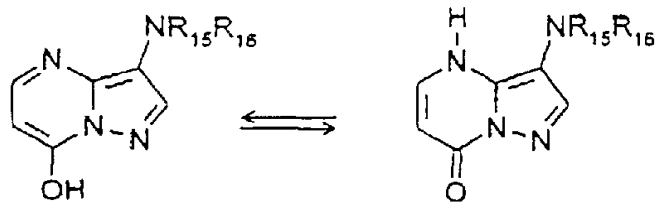
- R_{15}、R_{16}、R_{17} 和 R_{18} 相同或不同，代表氢原子、C_1-C_4 烷基、芳基、C_1-C_4 羟烷基、C_2-C_4 多羟基烷基、(C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4 烷基)基团、C_1-C_4 氨基烷基(所述胺可以用乙酰基、脲基、磺酰基保护)、(C_1-C_4)烷基氨基(C_1-C_4 烷基)基团、二[(C_1-C_4)烷基]氨基(C_1-C_4 烷基)基团(所述二烷基基团可以形成含碳环或 5-或 6-元杂环)、羟基(C_1-C_4)烷基-或二[羟基(C_1-C_4)烷基]-氨基(C_1-C_4 烷基)基团，
- 所述 X 基团相同或不同，代表氢原子、C_1-C_4 烷基、芳基、C_1-C_4 羟烷基、C_2-C_4 多羟基烷基、C_1-C_4 氨基烷基、(C_1-C_4)烷基氨基(C_1-C_4 烷基)基团、二-[(C_1-C_4)烷基]氨基(C_1-C_4 烷基)基团(所述二烷基可以形成含碳环或 5-或 6-元杂环)、羟基(C_1-C_4)烷基-或二[羟基(C_1-C_4)烷基]-氨基(C_1-C_4 烷基)基团、氨基、(C_1-C_4)烷基-或二[(C_1-C_4)烷基]-氨基、卤素原子、羧酸基团、磺酸基团;
- i 等于 0、1、2 或 3;
- p 等于 0 或 1;
- q 等于 0 或 1;
- n 等于 0 或 1;

前提为:

- p + q 的和不等于 0;
- 当 p + q 等于 2 时，则 n 等于 0 而且基团 $NR_{15}R_{16}$ 和 $NR_{17}R_{18}$ 占据位置(2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5)或(3, 7);

- 当 p + q 等于 1 时，则 n 等于 1 而且基团 $NR_{15}R_{16}$(或 $NR_{17}R_{18}$)和羟基占据位置(2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5)或(3, 7)。

当上式(VIII)的吡咯[1,5-a]嘧啶是如下情况时：它们在氮原子的 α 位的 2、5 或 7 位之一上含有一个羟基时，则存在例如用以下反应式表示的互变异构平衡：



在上式(VIII)的吡唑并[1,5-a]嘧啶中，可具体提及：

- 吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；
- 2,5-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；
- 吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺；
- 2,7-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺；
- 3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-醇；
- 3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-5-醇；
- 2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇；
- 2-(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇；
- 2-[(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基)-(2-羟乙基)氨基]乙醇；
- 2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基)-(2-羟乙基)氨基]乙醇；
- 5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；
- 2,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；
- 2,5,N7,N7-四甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；

和它们的加成盐，以及当存在互变异构平衡时它们的互变异构型。

可以按照描述于以下文献的合成，通过氨基吡唑的环化制备上式(VIII)的吡唑并[1,5-a]嘧啶：

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY

- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

按照描述于以下文献的合成，通过肼的环化也可以制备上式(VIII)的吡唑并[1,5-a]嘧啶:

- A. McKillop 和 R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47 (2), 476, 1974.

按照本发明的氧化显色碱优选约为所述现成可用染色组合物总重量的 0.0005 - 12%(重量)、甚至更优选约为所述重量的 0.005 - 6%(重量)。

可以使用的成色剂是常规用于氧化染色组合物的成色剂，即间-苯二胺、间-氨基酚和间-二酚、单或多羟基化的萘衍生物、芝麻酚和其衍生物以及杂环化合物如吲哚衍生物、二氢吲哚衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并吗啉、芝麻酚衍生物、吡唑并唑(pyrazoloazole)衍生物、吡咯并唑(pyrrozoloazole)衍生物、咪唑并唑(imidazoloazole)衍生物、吡唑并嘧啶衍生物、3,5-吡唑啉二酮衍生物、吡咯并-[3,2-d]噁唑衍生物、吡咯并[3,4-d]噻唑衍生物、噻唑并唑(thiazoloazole) S-氧化物衍生物和噻唑并唑 S,S-二氧化物衍生物，和它们与酸的加成盐。

这些成色剂可具体选自 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β-羟乙基)氨基-2-甲基苯酚、3-氨基苯酚、1,3-二羟基苯、1,3-二羟基-2-甲基苯、4-氯-1,3-二羟基苯、2,4-二氨基-1-(β-羟基乙氧基)苯、2-氨基-4-(β-羟乙

基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、α-萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-羟基-N-甲基吲哚、6-羟基二氢吲哚、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1-H-3-甲基吡唑啉-5-酮、1-苯基-3-甲基吡唑啉-5-酮、2,6-二甲基-吡唑并[1,5-b]-1,2,4-三唑、2,6-二甲基[3,2-c]-1,2,4-三唑、6-甲基吡唑并[1,5-a]苯并咪唑和它们与酸的加成盐。

这些成色剂优选约为所述现成可用染色组合物总重量的 0.0001-10%(重量)、甚至更优选约为所述重量的 0.005 - 5%(重量)。

一般而言，可以在本发明染色组合物(氧化显色碱和成色剂)中使用、与酸的加成盐具体选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐和酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

除了以上定义的氧化显色碱外，本发明染色组合物还可以含有直接染料以增加所述色调的光泽。这些直接染料可以具体选自硝基染料、偶氮染料和蒽醌染料。

此外，本发明目的是提供用以上定义的现成可用染色组合物对角质纤维尤其是人体角质纤维如头发进行染色的方法。

按照所述方法，将至少一种上述定义的现成可用染色组合物施用于所述纤维，染色持续时间足以产生所需要的颜色，然后冲洗所述纤维，可选地用洗发剂洗涤，再冲洗并干燥。

对所述角质纤维染色所必需的时间一般为 3-60 分钟，甚至更准确为 5-40 分钟。

按照本发明的一个具体实施方案，所述方法包括一个预备步骤：该步骤包括以分开形式一方面贮藏一种在适宜于染色的介质中包括至少一种上述定义在氧化显色碱的组合物(A)，另一方面贮藏一种在适宜于染色的介质中包括至少一种漆酶型酶和至少一种阳离子或两性直接染色聚合物的组合物(B)；然后使用时将它们混合在一起，再将该混合物施用于所述角质纤维。

按照本发明的一个具体实施方案，所述阳离子或两性直接染色

聚合物可以掺入组合物(A)中。

本发明的另一目的是提供多区室装置或染色“成套工具”或任何其它多区室包装体系，其中第一区室装有以上定义的组合物(A)，第二区室装有以上定义的组合物(B)。这些装置可以配置有可将所需要的混合物传递到所述毛发的工具，例如描述于本申请人名义下的专利 FR-2,586,913 中的装置。

适宜用于按照本发明的现成可用染色组合物的介质(或载体)一般包括水或水和至少一种溶解水溶性可能不足的化合物的有机溶剂的混合物。作为有机溶剂，可以提及例如 C_1-C_4 烷醇如乙醇和异丙醇以及芳族醇如苄醇，以及它们的类似产物和混合物。

所述溶剂的存在比例可以优选为所述染色组合物总重量的约 1-40%(重量)、甚至更优选为约 5-30%(重量)。

选择按照本发明的现成染色可用组合物的 pH 以使得充分发挥漆酶的酶活性。pH 一般约为 4-11、更优选约 6-9。

按照本发明的现成可用染色组合物也可以含有各种常规用于染色组合物的辅助剂，例如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或它们的混合物、聚合物、增稠剂、抗氧化剂、不同于按照本发明使用的漆酶的酶如过氧化物酶或含有 2 个电子的氧化还原酶、渗透剂、螯合剂、香料、缓冲剂、分散剂、成膜剂、掩蔽剂、维生素、防腐剂或遮光剂。

当然本领域技术人员将小心选择这种或这些可选的额外的化合物，以使得本发明的现成可用染色组合物本身具有的有利特性不受或基本不受所设计的添加物的损害。

按照本发明的现成可用染料组合物可以以各种形式提供，例如任选加压的液体、乳膏或凝胶、或适用于角质纤维尤其是人体毛发染色的任何形式。

在现成可用染色组合物的情况下，所述氧化染料和漆酶型酶存在于应不含气态氧的所述组合物中，从而避免氧化染料的任何过早

氧化。

现在给出说明本发明的具体实施例。

在上述和下述的正文中，除非另有说明，否则所述百分比以重量表示。

以下实施例用来说明本发明而不是限制发明范围。

染色实施例 1-3

制备以下现成可用染色组合物(含量以 g 为单位):

组合物	**1**	**2**	**3**
含有 180 单位/mg 的得自 Rhus vernicifera 的漆酶(Sigma 公司销售)	1.8	1.8	1.8
对-苯二胺	0.254	0.254	0.254
2,4-二氨基苯氧基乙醇二盐酸盐	0.260	0.260	0.260
乙醇	20	20	20
含有 60%活性物质(AS)(由 SEPPIC 公司以名称 ORAMIX CG110 销售)的烷基多聚葡糖苷水溶液	4.800	4.800	4.800
直接染色聚合物	1 (AS)	1 (AS)	1 (AS)
pH 调节剂 ..... 适量.....pH.....	6.5	6.5	6.5
软化水 .....适量.....	100	100	100

组合物(1)的直接染色聚合物:

含有氨基甲基氨基异丁基基团的聚二甲基硅氧烷/聚二甲基硅氧烷混合物(由 DOW CORNING 公司以名称 Q2 8220 销售)。

组合物(2)的直接染色聚合物:

二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酸共聚物(CALGON 公司以名称 MERQUAT 280 销售)的 40.5%水溶液。

组合物(3)的直接染色聚合物:

式(I)的聚合物[四甲基六亚甲基二胺/1,3-二氯代丙二胺的缩聚物

的 60%水溶液]

将上述现成可用染色组合物在 30℃温度下施用于有 90%白色头发的天然本色头发绺 40 分钟。然后冲洗头发，用标准洗发剂洗涤后干燥。在所述的三种情况毛发均染成微蓝灰色。

在上述实施例中，可以 100 单位/mg 的 1% Pyricularia orizae 漆酶(I.C.N.公司销售)替代 180 单位/mg 的 1.8% Rhus vernicifera 漆酶。