



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101253181 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200680032181.X

多米尼克·考夫曼

(22) 申请日 2006.06.21

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(30) 优先权数据

代理人 陈桢 封新琴

05105997.0 2005.07.01 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2008.03.03

C07D 513/04 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

C09B 23/00 (2006.01)

PCT/EP2006/063374 2006.06.21

A61K 8/49 (2006.01)

(87) PCT申请的公布数据

A61Q 5/10 (2006.01)

W02007/003506 EN 2007.01.11

(56) 对比文件

(73) 专利权人 西巴特殊化学制品控股公司

GB 2056475 A, 1981.03.18, 权利要求 1-10.

地址 瑞士巴塞尔

CN 1111444 A, 1995.11.08, 权利要求 1-26.

(72) 发明人 维克托·P·埃利厄 比特·弗罗林

审查员 李士坤

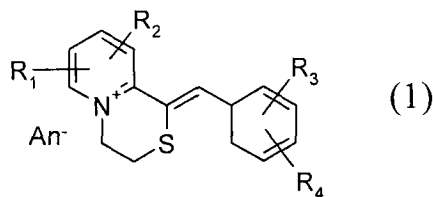
权利要求书 2 页 说明书 35 页

(54) 发明名称

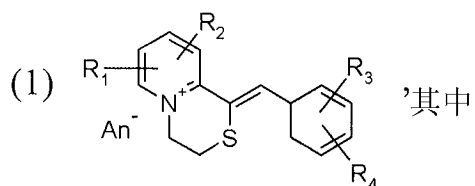
吡啶并-噻嗪染料

(57) 摘要

本发明披露了对含角蛋白的纤维进行染色的方法,其包括用至少一种式(1)的化合物处理该纤维,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地为氢;羟基;—S—H;—S— C_1 — C_{12} 烷基;卤素; C_1 — C_{12} 烷基或 C_1 — C_{12} 烷氧基,所述 C_1 — C_{12} 烷基或 C_1 — C_{12} 烷氧基可被 C_1 — C_5 、 C_1 — C_5 烷氧基、羟基、—(CO)—H或—(CO)— C_1 — C_5 烷基中的一个或多个取代;— NR_5R_6 ;— NO_2 ;—(CO)H或(CO)— C_1 — C_5 烷基; C_6 — C_{12} 芳基、 C_6 — C_{12} 芳基— C_1 — C_4 烷基或 C_6 — C_{12} 芳基— C_1 — C_4 烷氧基,其中所述芳基部分可被 C_1 — C_5 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、—(CO)—H或—(CO)— C_1 — C_5 烷基中的一个或多个取代; R_5 和 R_6 各自独立地为氢;羟基; C_1 — C_{12} 烷基;羟基— C_1 — C_{12} 烷基;—(CO)—H;—(CO)— C_1 — C_5 烷基;苯基或苯基— C_1 — C_5 烷基,其中苯基部分可被 C_1 — C_5 烷基、 C_1 — C_5 烷氧基、卤素、— NH_2 、单— C_1 — C_5 烷基氨基、二— C_1 — C_5 烷基氨基、— NO_2 、羧基或羟基中的一个或多个取代;和An为阴离子。而且,本发明涉及新的杂环化合物,尤其是包括其它染料的组合,以及制备它们的方法和毛发染色的应用。



1. 对含角蛋白的纤维进行染色的方法,其包括用至少一种式(1)的化合物处理该纤维:



R_1 、 R_2 和 R_3 为氢;

R_4 为 C_1 - C_{12} 烷氧基;卤素;或 $-NR_5R_6$;

R_5 和 R_6 各自独立地为氢;或 $-CO-C_1-C_5$ 烷基;和

An^- 为选自甲苯磺酸根或甲磺酸根的阴离子。

2. 权利要求1的方法,其包括:

(a) 用至少一种式(1)的单一化合物对含角蛋白的纤维进行染色,

(b) 使着色的含角蛋白的纤维保持一段期望的时间,

(c) 通过使含角蛋白的纤维与水基脱色组合物接触,从含角蛋白的纤维上除去步骤(a)中施用的色料。

3. 权利要求1或2的方法,其包括以足以染色所述纤维的量将染料组合物施加至纤维,其中所述染料组合物包括:

(a) 至少一种式(1)的化合物;和

(b) 至少一种碱化剂,其量足以将所述组合物的 pH 调节到 8.5-11,

同时将至少一种氧化剂施加至该纤维,由此将所述氧化剂与该染料组合物混合。

4. 毛发染色组合物,其包括至少:

(a) 0.001-5wt%的至少一种权利要求1中所定义的式(1)化合物;

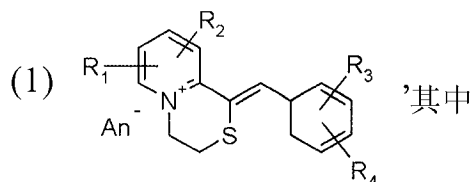
(b) 1-40wt%的溶剂;和

(c) 0.01-20wt%的助剂。

5. 权利要求4的组合物,其为香波、调理剂、凝胶或乳液的形式。

6. 权利要求4的组合物,其包括至少一种权利要求1中所定义的式(1)的单一化合物,和直接染料和/或氧化染料和/或活性染料。

7. 式(1)的化合物:



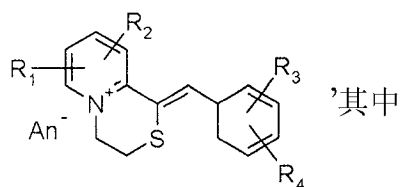
R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为氢;

R_4 为 C_1 - C_{12} 烷氧基;卤素;或 $-NR_5R_6$;

R_5 和 R_6 各自独立地为氢;或 $-CO-C_1-C_5$ 烷基;和

An^- 为选自甲苯磺酸根或甲磺酸根的阴离子。

8. 制备下式的化合物的方法,



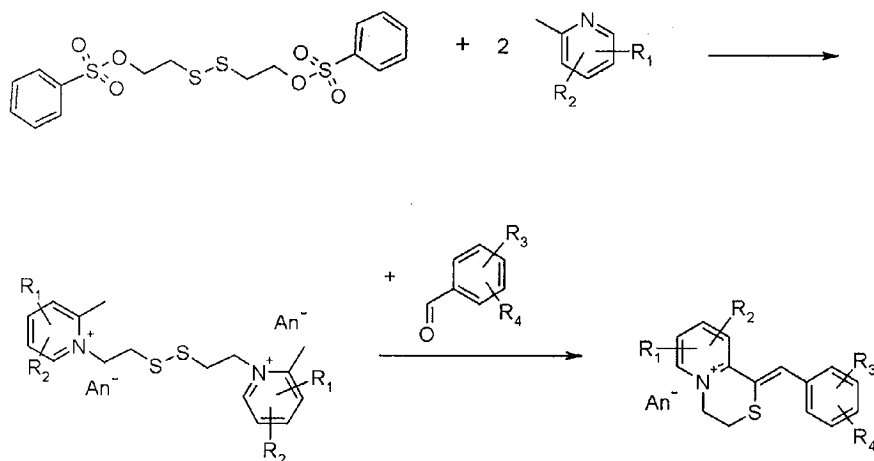
R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为氢；

R_4 为 C_1 - C_{12} 烷氧基；卤素；或 $-NR_5R_6$ ；

R_5 和 R_6 各自独立地为氢；或 $-CO-C_1-C_5$ 烷基；和

An^- 为苯磺酸根，

所述方法遵循下述反应方案：



吡啶并-噻嗪鎓染料

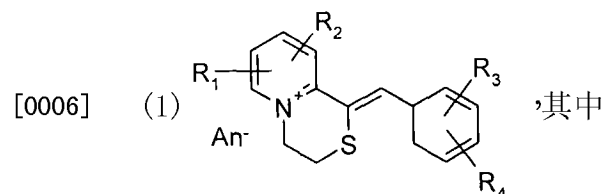
[0001] 本发明涉及新的杂环化合物,其组合物,它们的制备方法以及它们用于对有机物质进行染色的用途,所述有机物质例如是角蛋白纤维、羊毛、皮革、丝、纤维素或聚酰胺,特别是含角蛋白的纤维、棉或尼龙、优选为毛发,更优选为人类毛发。

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

[0003] R. S. Asquith、P. Carthew 和 T. T. Francis 在 JSDC (May 1973, 第 168-172 页) 中描述了邻偶氮二硫化物染料 (ortho-azo disulfide dyes) 不会与羊毛的角蛋白纤维生成共价键,对偶氮二硫化物染料仅在高浓度才与羊毛形成一些共价键。

[0004] 本发明的技术问题是提供以具有良好的耐洗涤、耐光、耐香波洗和耐摩擦的深度染色为特征的染料。

[0005] 因此,本发明涉及对含角蛋白的纤维进行染色的方法,其包括用至少一种式 (1) 的化合物处理该纤维:



[0007] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地为氢;羟基; $-S-H$; $-S-C_1-C_{12}$ 烷基;卤素; C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基,所述 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基可被 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、羟基、 $-(CO)-H$ 或 $-(CO)-C_1-C_5$ 烷基中的一个或多个取代; $-NR_5R_6$; $-NO_2$; $-(CO)H$ 或 $(CO)-C_1-C_5$ 烷基; C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳基 $-C_1-C_4$ 烷基或 C_6-C_{12} 芳基 $-C_1-C_4$ 烷氧基,其中所述芳基部分可被 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、 $-(CO)-H$ 或 $-(CO)-C_1-C_5$ 烷基中的一个或多个取代; $-NR_5R_6$;

[0008] R_5 和 R_6 各自独立地为氢;羟基; C_1-C_{12} 烷基;羟基 $-C_1-C_{12}$ 烷基; $-(CO)-H$; $-(CO)-C_1-C_5$ 烷基;苯基或苯基 $-C_1-C_5$ 烷基,其中苯基部分可被 C_1-C_5 烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素、 $-NH_2$ 、单 $-C_1-C_5$ 烷基氨基、二 $-C_1-C_5$ 烷基氨基、 $-NO_2$ 、羧基或羟基中的一个或多个取代;和

[0009] An 为阴离子。

[0010] 优选使用其中 R_1 等同于 R_2 的式 (1) 的化合物。

[0011] 优选地,在式 (1) 中

[0012] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为氢;或 C_1-C_{12} 烷基;和

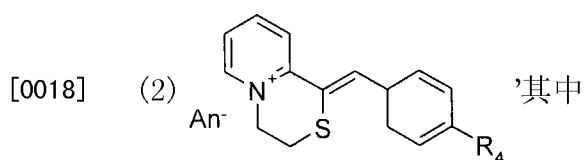
[0013] R_4 如式 (1) 中所定义。

[0014] 优选地,在式 (1) 中

[0015] R_4 为氢; C_1-C_5 烷氧基;卤素;或 $-NR_5R_6$, 其中

[0016] R_5 和 R_6 各自独立地为氢; C_1-C_{12} 烷基; $-(CO)-H$; 或 $-(CO)-C_1-C_5$ 烷基。

[0017] 最优选的杂环化合物对应于式 (2):



[0019] R_4 为氢 ; C_1-C_5 烷氧基 ; 卤素 ; 或 $-NR_5R_6$, 其中

[0020] R_5 和 R_6 各自独立地为氢 ; C_1-C_{12} 烷基 ; $-(CO)-H$; 或 $-(CO)-C_1-C_5$ 烷基 ; 和

[0021] An 为阴离子。

[0022] C_1-C_{12} 烷基为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2'-二甲基丙基、环戊基、环己基、正己基、正辛基、1,1',3,3'-四甲基丁基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。

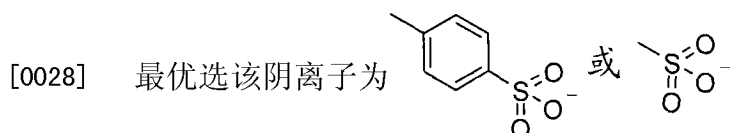
[0023] C_1-C_5 烷氧基优选为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、3-戊基、2,2'-二甲基丙基氧基、环戊氧基、环己氧基、正己氧基、正辛基氧基、1,1',3,3'-四甲基丁基氧基、2-乙基己氧基、壬基氧基、癸基氧基、十一烷基氧基或十二烷基氧基。

[0024] 例如, 卤离子为氟离子、氯离子、溴离子或碘离子, 特别是氯离子和氟离子。

[0025] 例如, “阴离子”表示有机或无机阴离子, 如卤离子, 优选为氯离子和氟离子、硫酸根、硫酸氢根、磷酸根、四氟化硼离子 (boron tetrafluoride)、碳酸根、碳酸氢根、草酸根或 C_1-C_8 烷基硫酸根, 特别是甲基硫酸根 (methyl sulfate) 或乙基硫酸根 (ethyl sulfate); 阴离子还表示乳酸根、甲酸根、乙酸根、丙酸根或络合阴离子 (complex anion) 如氯化锌复盐。

[0026] 优选地, 在式 (1) 中

[0027] An 选自卤素离子、硫酸根、 C_1-C_8 烷基硫酸根、硫酸氢根、甲苯磺酸根、甲磺酸根、磷酸根、四氟合硼阴离子、碳酸根、碳酸氢根、乳酸根、甲酸根、乙酸根、丙酸根、三氟甲磺酸根和络合阴离子。



[0029] 优选在本发明的方法中使用以下化合物 :

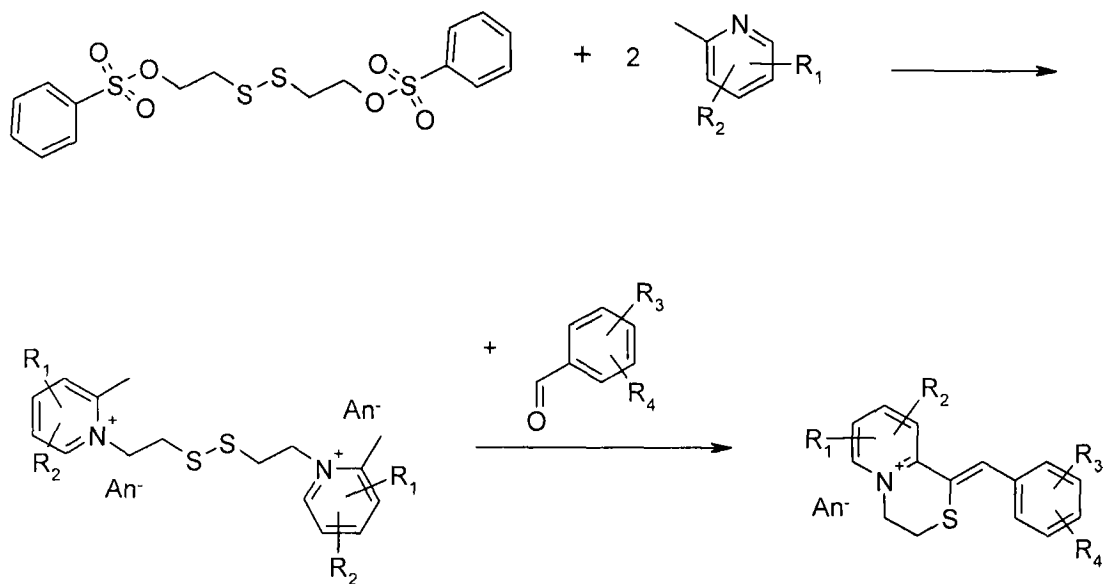
[0030]

		阴离子
(101)		
(102)		
(103)		
(104)		
(105)		

[0031] 本发明的另一实施方式涉及制备式 (1) 的化合物的方法。

[0032] 通常, 根据以下反应方案进行反应:

[0033]



[0034] R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 和 An 如式 (1) 中所定义。

[0035] 通常, 在混合初始化合物的过程中, 温度为 273-400K, 优选为 290-360K。

[0036] 反应时间通常取决于初始化合物的反应性、所选择的反应温度和所期望的转化率。所选择的反应时间通常为 1 小时至 3 天。

[0037] 反应压力通常为 70kPa-10MPa, 尤其是 90kPa-5MPa, 更加尤其是大气压力。

[0038] 此外, 可在有或没有溶剂的情况下进行反应, 但优选在溶剂 (优选为水、有机溶剂或溶剂混合物) 存在下进行反应。

[0039] 有机溶剂为, 例如质子或非质子极性有机溶剂, 如醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇或二醇, 优选为异丙醇; 或腈, 如乙腈或丙腈; 或酰胺, 如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或 N- 甲基吡啶、N- 甲基吡咯烷酮; 或亚砜, 如二甲基亚砜, 或它们的混合物。

[0040] 反应可在催化剂的存在下进行

[0041] 式 (1a) 的化合物与催化剂的摩尔比通常在 10 : 1 至 1 : 5, 尤其是 10 : 1 至 1 : 1 的范围内选择。

[0042] 合适的催化剂为例如碱金属 C₁-C₆ 烷基氧化物, 例如钠-、钾或锂的 C₁-C₆ 烷基氧化物, 优选甲醇钠、甲醇钾或甲醇锂, 或乙醇钠、乙醇钾或乙醇锂; 或伯胺、仲胺或叔胺, 例如喹核碱 (chinuclidine)、哌啶、N- 甲基哌啶、吡啶、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、三辛胺、1, 4- 二氮杂双环 [2. 2. 2] 辛烷、喹核碱; 或碱金属醋酸盐例如醋酸钠、醋酸钾或醋酸锂。

[0043] 优选的是醋酸钾、甲醇钠、哌啶、吡啶和 1, 4- 二氮杂双环 [2. 2. 2] 辛烷。

[0044] 可有利地对本发明制备的化合物进一步加工 (workup) 和分离, 如果需要, 可对其进行纯化。

[0045] 通常, 通过将反应混合物的温度降低至 270-370K, 尤其是 290-300K 来开始该加工。

[0046] 缓慢地历时几个小时降低温度是有利的。

[0047] 通常, 过滤反应产物然后用水或盐溶液洗涤, 随后干燥。

[0048] 通常用标准过滤设备进行过滤, 例如布氏 (Büchner) 漏斗、压滤机、加压吸滤器, 优选在真空中进行过滤。

[0049] 干燥温度取决于施加的压力, 常常为 313-363K, 尤其是 323-353K, 更加尤其是 328-348K。干燥常常在 50-200mbar 的真空下进行。

[0050] 本发明式 (1) 的化合物适合于对有机物质进行染色, 所述有机物如含角蛋白的纤维、羊毛、皮革、丝、纤维素或聚酰胺、棉花或尼龙, 优选人类毛发。所获得的染色以其色度和其良好的耐洗性能 (例如耐光、耐香波洗和耐摩擦) 为特征。本发明染料的稳定性, 尤其储藏稳定性是优良的。

[0051] 通常, 可将合成的毛发染色剂分成三组:

[0052] - 暂时性染色剂

[0053] - 半长效染色剂, 和

[0054] - 长效染色剂 (permanent dyeing agent)。

[0055] 可与其它染料结合, 增加染料的色调多样性。

[0056] 因此, 可将本发明式 (1) 的化合物与以下物质结合: 相同或其它类型的染料, 尤其是直接染料、氧化染料 (染料前体 / 偶合剂) 以及重氮化的化合物, 或封端的重氮化化合物的染料前体组合; 和 / 或阳离子活性染料。

[0057] 直接染料是天然的或可通过合成来制备。它们通常是不带电荷的, 阳离子或阴离

子,例如酸性染料。

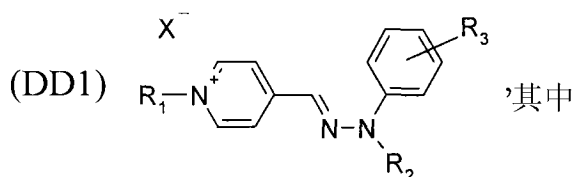
[0058] 式(1)的化合物可与不同于式(1)化合物的至少一种单一直接染料结合使用。

[0059] 直接染料不需要加入任何氧化剂来使它们的染色效果呈现。因此,染色效果没有用长效染色组合物获得的效果持久。因此直接染料优选用于半长效毛发染料。

[0060] 直接染料的实例描述于 Ch. Culnan, H. Maibach 编著的“Dermatology”, Verlag Marcel Dekker Inc, New York, Basle, 1986 年,第 7 卷, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 7 章第 248-250 页,和在“Europ. Ö. isches Inventar der Kosmetikrohstoffe”, 1996, The European Commission 出版,可以以磁盘形式从 Bundesverband der deutschen Industrie-und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim 得到。

[0061] 用于与至少一种式(1)的单一染料组合尤其是用于半长效染色(semi-permanent dyeing)的更优选直接染料有 2-氨基-3-硝基苯酚、2-氨基-4-羟乙基氨基-茴香醚硫酸盐、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、2-氯-5-硝基-N-羟基亚乙基-对苯二胺、2-羟乙基-苦氨酸、2,6-二氨基-3-((吡啶-3-基)-偶氮基)吡啶、2-硝基-5-甘油基-甲基苯胺、3-甲氨基-4-硝基-苯氧乙醇、4-氨基-2-硝基二亚苯基胺-2'-羧酸(4-Amino-2-nitrodi phenyleneamine-2'-carboxylic acid)、6-硝基-1,2,3,4,-四氢喹啉、4-N-乙基-1,4-双(2'-羟乙基氨基)-2-硝基苯盐酸盐、1-甲基-3-硝基-4-(2'-羟乙基)-氨基苯、3-硝基-对-羟乙基-氨基苯酚、4-氨基-3-硝基苯酚、4-羟基丙氨基-3-硝基苯酚、羟基蒽基氨基丙基甲基吗啉代甲基硫酸盐(Hydroxyanthrylaminopropylmethyl morpholino methosulfa)、4-硝基苯基-氨基乙基脲、6-硝基-对甲苯胺、酸性蓝 62、酸性蓝 9、酸性红 35、酸性红 87(曙红)、酸性紫 43、酸性黄 1、碱性蓝 3、碱性蓝 6、碱性蓝 7、碱性蓝 9、碱性蓝 12、碱性蓝 26、碱性蓝 99、碱性棕 16、碱性棕 17、碱性红 2、碱性红 22、碱性红 76、碱性紫 14、碱性黄 57、碱性黄 9、分散蓝 3、分散橙 3、分散红 17、分散紫 1、分散紫 4、分散黑 9、坚牢绿 FCF、HC 蓝 2、HC 蓝 7、HC 蓝 8、HC 蓝 12、HC 橙 1、HC 橙 2、HC 红 1、HC 红 10-11、HC 红 13、HC 红 16、HC 红 3、HC 红 BN、HC 红 7、HC 紫 1、HC 紫 2、HC 黄 2、HC 黄 5、HC 黄 5、HC 黄 6、HC 黄 7、HC 黄 9、HC 黄 12、HC 红 8、羟乙基-2-硝基-对甲苯胺、N,N-双-(2-羟乙基)-2-硝基-对苯二胺、HC 紫 BS、苦氨酸、溶剂绿(Solvent Green)7。

[0062] 此外,可将式(1)的化合物与至少一种阳离子偶氮染料,例如 GB-A-2 319776 中披露的化合物以及 DE-A-299 12 327 中所述的噁嗪染料,以及它们与其中所提及的其它直接染料的混合物结合,甚至更优选与阳离子染料如碱性黄 87、碱性橙 31 或碱性红 51 结合,与或 WO 01/66646 中,尤其是实施例 4 中所述的阳离子染料结合,或与 WO 02/31056 中,尤其是实施例 6(式 106 的化合物)中所述的阳离子染料结合;或与 EP-A-714, 954 中所述的式(3)的阳离子染料结合,或与式(DD1)的黄色阳离子染料结合



[0063] R_1 和 R_2 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基;或未取代的或取代的苄基;

[0064] R_3 是氢; C_1 - C_8 烷基; C_1 - C_8 烷氧基;氰基;或卤素;优选氢;和

[0065] X^- 是阴离子；

[0066] 优选的式 (DD1) 的化合物，其中

[0067] R_1 是甲基； R_2 为苄基； R_3 是氢；和 X^- 是阴离子；或其中

[0068] R_1 是苄基； R_2 是苄基； R_3 是氢；和 X^- 是阴离子；或其中

[0069] R_1 是苄基； R_2 是甲基； R_3 是氢；和 X^- 是阴离子。

[0070] 此外，阳离子硝基苯胺和蒽醌染料可用于与式 (1) 的化合物结合，例如以下专利说明书中所述的染料：US-5 298 029，尤其是第 2 栏第 33 行至第 5 栏第 38 行；US-5 360 930，尤其是第 2 栏第 38 行至第 5 栏第 49 行；US-5 169403，尤其是第 2 栏第 30 行至第 5 栏第 38 行；US-5 256 823，尤其是第 4 栏第 23 行至第 5 栏第 15 行；US-5 135 543，尤其是第 4 栏第 24 行至第 5 栏第 16 行；EP-A-818 193，尤其是第 2 页第 40 行至第 3 页第 26 行；US-5 486629，尤其是第 2 栏第 34 行至第 5 栏第 29 行；和 EP-A-758 547，尤其是第 7 页第 48 行至第 8 页第 19 行。

[0071] 也可将式 (1) 的化合物与酸性染料，例如国际名称 (Color Index) 或商品名已知的那些染料结合。

[0072] 美国专利 6, 248, 314 中描述了可用于与式 (1) 的染料结合的优选酸性染料。它们包括 Red Color No. 120、Yellow Color No. 4、Yellow Color No. 5、Red Color No. 201、Red Color No. 227、Orange Color No. 205、Brown Color No. 201、Red Color No. 502、Red Color No. 503、Red Color No. 504、Red Color No. 506、Orange Color No. 402、Yellow Color No. 402、Yellow Color No. 406、Yellow Color No. 407、Red Color No. 213、Red Color No. 214、Red Color No. 3、Red Color No. 104、Red Color No. 105(1)、Red Color No. 106、Green Color No. 2、Green Color No. 3、Orange Color No. 207、Yellow Color No. 202(1)、Yellow Color No. 202(2)、Blue Color No. 202、Blue Color No. 203、Blue Color No. 205、Blue Color No. 2、Yellow Color No. 203、Blue Color No. 201、Green Color No. 201、Blue Color No. 1、Red Color No. 230(1)、Red Color No. 231、Red Color No. 232、Green Color No. 204、Green Color No. 205、Red Color No. 401、Yellow Color No. 403(1)、Green Color No. 401、Green Color No. 402、Black Color No. 401 和 Purple Color No. 401，尤其是 Black Color No. 401、Purple Color 401、Orange Color No. 205。

[0073] 可以以单一组分或其任何组合的方式使用这些酸性染料。

[0074] 包括酸性染料的毛发染色组合物是已知的。例如，它们描述于 Ch. Culnan, H. Maibach 编著的“Dermatology”，Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986，第 7 卷，Ch. Zviak, The Science of Hair Care，第 7 章，第 248-250 页，尤其是在第 253 和 254 页。

[0075] 包括酸性染料的毛发染色组合物的 pH 为 2-6，优选为 2-5，更优选为 2.5-4.0。

[0076] 也可容易地将本发明的式 (1) 的化合物与酸性染料和 / 或助剂结合使用，例如：

[0077] - 酸性染料和碳酸亚烃酯，如美国专利 6, 248, 314 中，尤其是实施例 1 和 2 中所述；

[0078] - 酸性毛发染色组合物，其包括各种类型的有机溶剂，代表性的有苄醇，因为作为渗透剂对毛发具有良好的渗透性，如日本专利申请公开 210023/1986 和 101841/1995 中所述；

[0079] - 具有水溶性聚合物等的酸性毛发染料组合物，其用于防止毛发染色组合物垂落，

例如如日本专利申请公开 87450/1998、255540/1997 和 245348/1996 中所述；

[0080] - 具有芳族醇、碳酸低级亚烃酯等的水溶性聚合物的酸性毛发染料组合物，如日本专利申请公开 53970/1998 和日本专利发明 23911/1973 中所述。

[0081] 式 (1) 的化合物也可与不带电荷的染料结合，所述不带电荷的染料例如选自硝基苯胺、硝基苯二胺、硝基氨基苯酚、蒽醌、靛酚、吩嗪、吩噻嗪、双吡唑啉酮、双吡唑氮杂衍生物 (bispyrazol aza derivative) 和次甲基染料。

[0082] 此外，式 (1) 的染料也可与含有氧化染料前体 (“氧化显色碱 (oxidationbases)”) 和偶合剂的染料组合物结合使用。

[0083] 合适的氧化染料体系例如在以下文献中有描述：

[0084] -DE 19 959 479，尤其是第 2 栏第 6 行至第 3 栏第 11 行；

[0085] -Ch. Culnan, H. Maibach 编著的 “Dermatology”，Verlag Marcel Dekker Inc.，New York, Basle, 1986，第 7 卷，Ch. Zviak, The Science of HairCare，第 8 章，第 264-267 页（氧化染料）。

[0086] 优选的染料前体例如是芳族伯胺 (primary aromatic amines)，其在对位或邻位上被以下基团取代：取代的或未取代的羟基 - 或氨基；或二氨基吡啶衍生物；杂环胺；4-氨基吡啶衍生物；2,4,5,6-四氨基嘧啶衍生物；或不饱和醛，如 DE 19 717 224 中，尤其是第 2 页第 50 行至第 66 行和第 3 页第 8 行至第 12 行中所述；或阳离子显色剂化合物，如 WO 00/43367 中，尤其是第 2 页第 27 行至第 8 页第 24 行，尤其是第 9 页第 22 行至第 11 页第 6 行所述。

[0087] 此外，可使用生理相容的酸加成盐形式（例如盐酸盐或硫酸盐）的染料前体。具有芳族 OH 基团的染料前体也是合适的，它们的合适形式是与碱一起形成的盐的形式，例如碱金属酚盐。

[0088] 更优选的染料前体是对苯二胺、对甲苯二胺 (p-toluyldiamine)、对 - 氨基苯酚、间 - 氨基苯酚、邻 - 氨基苯酚、N,N-双-(2-羟基乙基)-对苯二胺硫酸盐、2-氨基-4-羟基乙基氨基苯甲醚硫酸盐、羟基乙基-3,4-亚甲基二氧苯胺、1-(2'-羟基乙基)-2,5-二氨基苯、2,6-二甲氧基-3,5-二氨基-吡啶、羟基丙基-双-(N-羟基乙基-对苯二胺) 盐酸盐、羟基乙基-对苯二胺硫酸盐、4-氨基-3-甲基苯酚、4-甲基氨基苯酚硫酸盐、2-氨基甲基-4-氨基苯酚、4,5-二氨基-1-(2-羟基乙基)-1H-吡唑、4-氨基-间甲酚、6-氨基-间甲酚、5-氨基-6-氯-甲酚、2,4,5,6-四氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶或 4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶硫酸盐。

[0089] 优选的偶合剂化合物是间苯二胺衍生物；萘酚、间苯二酚和间苯二酚衍生物；吡唑啉酮和间氨基苯酚衍生物；最优选是 DE 19959479 中第 1 页第 33 行至第 3 页第 11 行中披露的偶合剂化合物。

[0090] 还优选的是，具有式 (1) 的化合物的组合物是以下的氧化染料前体 / 偶合剂的组合物：

[0091] - 用于评价红色色调的显色剂 / - 偶合剂组合 2,4,5,6-四氨基嘧啶和 2-甲基间苯二酚；

[0092] - 用于评价蓝色 - 紫色色调的对甲苯二胺和 4-氨基-2-羟基甲苯；

[0093] - 用于评价蓝色色调的对甲苯二胺和 2-氨基-4-羟基乙基氨基苯甲醚；

[0094] - 用于评价蓝色色调的对甲苯二胺和 2,4-二氨基-苯氧基乙炔基醇 (2,4-diamino-phenoxyethynol) ;

[0095] - 用于评价橙色色调的甲基-4-氨基苯酚和 4-氨基-2-羟基甲苯 ;

[0096] - 用于评价棕色-绿色色调的对甲苯二胺和间苯二酚 ;

[0097] - 用于评价蓝色-紫色色调的对甲苯二胺和 1-萘酚,或

[0098] - 用于评价棕色-金色色调的对甲苯二胺和 2-甲基间苯二酚。

[0099] 式 (1) 的染料也可与 DE 19 717 224 (第 2 页第 50 行至第 66 行和第 3 页第 8 行至第 12 行) 中披露的不饱和醛一起使用,该醛可用作直接染料或者可供选择地与氧化染料前体一起使用。

[0100] 此外,可将可自氧化的化合物与式 (1) 的化合物结合使用。

[0101] 可自氧化的化合物是芳环上具有不止两个取代基的芳族化合物,其具有非常低的氧化还原电位,因此当暴露于空气时会被氧化。借助于这些化合物获得的染料是非常稳定的并且是耐香波的。

[0102] 可自氧化的化合物例如苯、吡啶或二氢吡啶,尤其是 5,6-二羟基吡啶或 5,6-二羟基二氢吡啶的衍生物,如 WO 99/20234 中,尤其是第 26 页第 10 行至第 28 页第 15 行中,或 WO 00/28957 的第 2 页的第 3 段所述。

[0103] 优选的可自氧化的苯衍生物是 1,2,4-三羟基苯、1-甲基-2,4,5-三羟基苯、2,4-二氨基-6-甲基苯酚、2-氨基-4-甲基氨基苯酚、2,5-二氨基-4-甲基-苯酚、2,6-二氨基-4-二乙基氨基苯酚、2,6-二氨基-1,4-二羟基苯、以及这些化合物与酸获得的盐。

[0104] 优选的可自氧化的吡啶衍生物是 5,6-二羟基吡啶、2-甲基-5,6-二羟基吡啶、3-甲基-5,6-二羟基吡啶、1-甲基-5,6-二羟基吡啶、2,3-二甲基-5,6-二羟基吡啶、5-甲氧基-6-羟基吡啶、5-乙酰氧基-6-羟基吡啶、5,6-二乙酰氧基吡啶、5,6-二羟基吡啶-2-碳酸的酸,以及这些化合物与酸获得的盐。

[0105] 式 (1) 的化合物还可与天然存在的染料结合使用,如指甲花红 (hennared)、指甲花中间色 (henna neutral)、指甲花黑 (henna black)、甘菊粉 (camomileblossom)、檀香木 (sandalwood)、红茶 (black tea)、药炭鼠李树皮 (Rhamnusfrangula bark)、鼠尾草绿 (sage)、坎佩切木 (campeche wood)、茜草根 (madderroot)、儿茶 (catechu)、sedre 和紫草根 (alkanet root)。这些染料例如描述于 EP-A-404 868 中,尤其是第 3 页第 55 行至第 4 页第 9 行中。

[0106] 另外,式 (1) 的化合物还可与封端的重氮化化合物结合使用。

[0107] 合适的重氮化化合物例如 WO2004/019897 (第 1 和 2 页) 中的式 (I)-(4) 的化合物以及同一参考文献中披露的相应水溶性偶合成分 (I)-(IV)。

[0108] 与本发明的式 (1) 的化合物结合使用的更多优选染料或染料组合描述在 :

[0109] (DC-01) :WO 95/01772,其中披露至少两种阳离子染料的混合物,尤其第 2 页第 7 行至第 4 页第 1 行,优选第 4 页 35 第行至第 8 页第 21 行 ;制剂第 11 页,最后一段 - 第 28 页第 19 行 ;

[0110] (DC-02) :US6,843,256,其中披露阳离子染料,尤其是式 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的化合物 (第 1 栏第 27 行至第 3 栏第 20 行),并优选按实施例 1-4 中制备的化合物 (第 10 栏第 42 行至第 13 栏第 37 行) ;制剂第 13 栏第 38 行至第 15 栏第 8 行 ;

[0111] (DC-03):EP 970 685,其中描述了直接染料,尤其第2页第44行至第9页第56行中,优选在第9页第58行至第48页第12行中;含角蛋白的纤维的染色方法,尤其是第50页第15-43行;制剂,第50页第46行至第51页第40行;

[0112] (DC-04):DE-A-19713698,其中描述了直接染料,尤其是第2页第61行至第3页第43行;制剂,第5页第26-60行;

[0113] (DC-05):US6,368,360,其中披露直接染料(第4栏第1行至第6栏第31行)和氧化剂(第6栏第37-39行);制剂,第7栏第47行至第9栏第4行;

[0114] (DC-06):EP 1 166 752,其中披露阳离子染料(第3页第22行至第4页第15行)和阴离子紫外线吸收剂(第4页第27-30行);制剂,第7页第50行至第9页第56行;

[0115] (DC-07):EP 998,908,其中披露包括阳离子直接染料和吡唑并-[1,5-a]-嘧啶的氧化染料(第2页第48行至第4页第1行);染色制剂,第47页第25行至第50页第29行;

[0116] (DC-08):FR-2788432,其中披露阳离子染料和Arianor的结合,尤其第53页第1行至第63页第23行,更尤其在第51-52页,最尤其为碱性棕17、碱性棕16、碱性红76和碱性红118,和/或至少一种碱性黄57、和/或至少一种碱性蓝99,或Arianors和/或氧化染料的结合,尤其第2页第16行至第3页第16行;染色制剂,在第53页第1行至第63页第23行;

[0117] (DC-09):DE-A-19713698,其中披露直接染料和包括氧化剂、氧化染料和直接染料的烫发定型剂(permanent-wave fixing)的结合,尤其第4页第65行至第5页第59行;

[0118] (DC-10):EP 850 638,其中披露显色剂化合物和氧化剂,尤其第2页第27行至第7页第46行,优选在第7页第20行至第9页第26行;染色制剂,第2页第3-12行和第30行至第14页,和第28页第35行至第30页第20行;优选第30页第25行至第32页第30行;

[0119] (DC-11):US 6,190,421,其中披露包含一种或多种氧化染料前体和任选一种或多种偶合剂的组分(A)、包含一种或多种直接染料(第5栏第40行至第7栏第14行)粉末形式的组分(B)(其任选地分散在有机粉状赋形剂和/或矿物粉状赋形剂中)和包含一种或多种氧化剂的组合物(C)的临时混合物(extemporaneous mixture),制剂,第8栏第60行至第9栏第56行;

[0120] (DC-12):US 6,228,129,其中披露一种即用型组合物,包括至少一种氧化显色碱、至少一种阳离子直接染料和至少一种2-电子氧化还原酶型的酶,并存在至少一种所述酶的供体;尤其是第8栏第17行至第13栏第65行;第2栏第16行至第25栏第55行中的染色制剂;第26栏第13-24行中描述了多隔室染色设备;

[0121] (DC-13):WO 99/20235,其中描述了至少一种阳离子染料和至少一种硝基苯染料与阳离子直接染料和硝基苯直接染料的组合物;在第2页第1行至第7页第9行,和第39页第1行至第40页第11行,优选第8页第12行至第25页第6行,第26页第7行至第30页第15行;第1页第25行至第8页第5行;第30页第17行至第34页第25行,第8页第12行至第25页第6行,第35页第21-27行,尤其第36页第1行至第37页;

[0122] (DC-14):WO 99/20234,其中描述了包括至少一种直接阳离子染料和至少一种可自氧化染料尤其是苯、吲哚和吲哚衍生物的组合物,优选在第2页第19行至第26页第4行

的直接染料,和尤其在第 26 页第 10 行至第 28 页第 15 行公开的可自氧化染料;尤其在第 34 页第 5 行至第 35 页第 18 行的染色制剂;

[0123] (DC-15);EP 850636,其中披露一种氧化染色组合物,包括至少一种直接染料和至少一种间氨基苯酚衍生物作为偶合剂组分和至少一种显色剂化合物和氧化剂,尤其第 5 页第 41 行至第 7 页第 52 行,染色制剂在第 19 页第 50 行至第 22 页第 12 行;

[0124] (DC-16);EP-A-850 637,其中披露氧化染色组合物,包括选自对苯二胺和双(苯基)亚烷基二胺中的至少一种氧化显色碱,和其酸加成盐,选自间二苯酚的至少一种偶合剂,和其酸加成盐,和至少一种氧化剂,尤其第 6 页第 50 行至第 8 页第 44 行公开,染色制剂,第 21 页第 30 行至第 22 页第 57 行;

[0125] (DC-17);WO 99/48856,其中披露包括阳离子偶合剂的氧化染色组合物,尤其第 9 页第 16 行至第 13 页第 8 行和第 11 页第 20 行至第 12 页第 13 行;染色制剂,第 36 页第 7 行至第 39 页第 24 行;

[0126] (DC-18);DE 19717224,其中披露染色剂,包括不饱和醛和显色剂化合物和伯氨基化合物和仲氨基化合物、含氮杂环化合物、氨基酸、寡肽、芳族羟基化合物和/或至少一种 CH- 活性化合物,第 3 页第 42 行至第 5 页第 25 行;染色制剂,第 8 页第 25 行至第 9 页第 61 行。

[0127] 在以上参考文献 (DC-01 至 DC-18) 中披露的染料组合物中,可将本发明的式 (1) 的化合物加到该染料组合物或染料制剂中,或者可被至少一种式 (1) 的化合物代替。

[0128] 本发明也涉及用于对于有机物质,优选含角蛋白的纤维,最优选人类毛发进行染色的制剂,其至少包括:

[0129] (a) 0.001-5wt%, 优选 0.005-4wt%, 更加尤其是 0.2-3wt% 的至少一种式 (1) 的染料;

[0130] (b) 1-40wt%, 优选 5-30wt% 的溶剂;和

[0131] (c) 0.01-20wt% 的助剂。

[0132] 可将制剂以不同的技术形式施用于含角蛋白的纤维,优选人类毛发上。

[0133] 制剂的技术形式例如溶液,尤其是增稠的水溶液或含水醇溶液、乳膏 (cream)、泡沫、香波、粉末、凝胶或乳液 (emulsion)。

[0134] 通常,将染色组合物以 50 至 100g 的量施用于含角蛋白的纤维。

[0135] 将本发明的染色组合物施用于毛发上,施用温度为 25 至 200,优选 18 至 80,并且最优选 20 至 40°C。

[0136] 优选的制剂形式是即用型组合物 (ready-to-use composition) 或多隔室染色设备或‘试剂盒 (kit)’,或任何具有隔室的多隔室包装系统 (packagingsystems),例如如 US 6,190,421,第 2 栏第 16 至 31 行中所述。

[0137] 本发明的一种优选实施方式涉及染料制剂,其中式 (1) 的化合物是粉末形式。

[0138] 如果发生例如 DE 197 13 698,第 2 页第 26 至 54 行,和第 3 页第 51 行至第 4 页第 25 行,和第 4 页第 41 行至第 5 页第 59 行中所述的稳定性和/或溶解性问题,就优选使用粉末制剂。

[0139] 对于人类毛发应用,通常可将本发明的染色组合物掺入到含水化妆品载体中。合适的含水化妆品载体包括例如 W/O、O/W、O/W/O、W/O/W 或 PIT 乳液和各种微乳液、乳膏、喷雾

剂、乳液、凝胶、粉末以及含表面活性剂的发泡溶液,例如香波或其它制剂,它们适用于含角蛋白的纤维。ResearchDisclosure 42448(1999 年 8 月)中详细描述了这类应用形式。如果需要,还可以将染色组合物掺入到无水载体中,如例如在 US-3369970 中所述,尤其是第 1 栏第 70 行至第 3 栏第 55 行。本发明的染色组合物还很好地适合于 DE-A-3829870 中描述的使用染色梳或染色刷的染色方法。

[0140] 在本发明的染色组合物中存在常用量的含水载体成分;例如,以全部染色组合物重量计,在染色组合物中可存在浓度为 0.5-30wt% 的乳化剂和浓度为 0.1-25wt% 的增稠剂。

[0141] 其它用于染发组合物的载体例如描述于 Ch. Culnan, H. Maibach 编著的“Dermatology”, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, 第 7 卷, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第 7 章, 第 248-250 页, 尤其第 243 页第 1 行至第 244 页第 12 行。

[0142] 香波具有例如以下组成:

[0143] 0.01 至 5wt% 式 (1) 的化合物;

[0144] 8wt% 月桂基聚乙二醇 (5) 柠檬酸磺基琥珀酸二钠 (disodium PEG-5laurylcitrate Sulfosuccinate)、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 (Sodium LaurethSulfate);

[0145] 20wt% 椰油基两性乙酸钠 (sodium cocoamphoacetate);

[0146] 0.5wt% 甲氧基 PEG (7)/PPG (3) 氨基丙基聚二甲基硅氧烷;

[0147] 0.3wt% 羟丙基瓜尔羟丙基三甲基氯化铵 (hydroxypropyl guarhydroxypropyltrimonium chloride);

[0148] 2.5wt% PEG-200 氢化甘油醚棕榈酸酯; PEG-7 甘油醚椰油酸酯;

[0149] 0.5wt% 二硬脂酸聚乙二醇 (150) 酯 (PEG-150 distearate);

[0150] 2.2wt% 柠檬酸;

[0151] 香料、防腐剂;和

[0152] 余量的水。

[0153] 可将式 (1) 的化合物以液体至糊状制品 (含水或不含水) 或干粉的形式储存。

[0154] 本发明的染色组合物可包括已知用于这种制品的任何活性成分、添加剂或助剂,如表面活性剂、溶剂、碱、酸、香料、聚合物助剂、增稠剂和光稳定剂 (light stabilizers)。

[0155] 下述助剂优选地用于本发明的毛发染色组合物中:

[0156] - 非离子聚合物,例如乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸乙酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙酯共聚物以及聚硅氧烷;

[0157] - 阳离子聚合物,例如季铵化的纤维素醚 (quaternised cellulose ether)、含有季铵基团 (quaternary group) 的聚硅氧烷、二甲基二烯丙基氯化铵聚合物、二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酸的共聚物,其可在名称 Merquat ® 280 下商购获得以及其在头发染色中的应用描述于例如 DE-A-4421031, 尤其在 2 页 20-49 行, 或者 EP-A-953334 中;

[0158] - 丙烯酰胺/二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、二乙基硫酸盐季铵化的二甲基氨基甲基丙烯酸酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物、乙烯基吡咯烷酮/咪唑啉鎓甲基氯化物共聚物 (vinylpyrrolidone/imidazoliniummethochloride copolymer);

- [0159] - 季铵化的聚乙烯醇；
- [0160] - 两性离子聚合物和两性聚合物，例如丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵 / 丙烯酸酯共聚物和辛基丙烯酰胺 / 甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯 / 甲基丙烯酸 2-羟丙酯共聚物；
- [0161] - 阴离子聚合物，例如聚丙烯酸、交联的聚丙烯酸、乙酸乙烯酯 / 巴豆酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮 / 丙烯酸乙烯酯共聚物、乙酸乙烯酯 / 马来酸丁酯 / 丙烯酸异冰片酯共聚物、甲基乙烯基醚 / 马来酸酐共聚物和丙烯酸 / 丙烯酸乙酯 / N-叔丁基丙烯酰胺三聚物；
- [0162] - 增稠剂，例如琼脂 (agar)、瓜尔胶、藻酸盐、黄原胶、阿拉伯树胶、刺梧桐树胶、槐豆粉、亚麻子树胶、葡聚糖 (dextran)、纤维素衍生物例如甲基纤维素、羟烷基纤维素和羧甲基纤维素，淀粉级分和衍生物例如直链淀粉、支链淀粉和糊精，粘土例如斑脱土，或者完全合成的水解胶体例如聚乙烯醇；
- [0163] - 结构剂，例如葡萄糖和马来酸；
- [0164] - 毛发调理化合物，例如磷脂如大豆磷脂、卵磷脂和脑磷脂，硅油以及调理化合物，例如如描述于 DE-A-19729080，尤其在第 2 页第 20-49 行、EP-A-834303，尤其在第 2 页第 18 行 - 第 3 页第 2 行，或者 EP-A-312343，尤其在第 2 页第 59 行 - 第 3 页第 11 行中的那些；
- [0165] - 蛋白水解物，尤其是弹性蛋白、胶原、角蛋白、乳蛋白、大豆蛋白和小麦蛋白水解物、其与脂肪酸的缩合产物以及季铵化的蛋白水解物；
- [0166] - 芳香油、二甲基异山梨糖醇和环糊精；
- [0167] - 增溶剂，例如乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇；
- [0168] - 去头皮屑的活性成分，例如羟甲辛吡酮 (piroctones)、环匹罗司乙醇胺 (olamines) 和硫氧吡啶锌 (zinc Omadine)，
- [0169] - 调节 pH 值的物质；
- [0170] - 泛醇、泛酸、尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐，植物提取物和维生素；
- [0171] - 胆固醇；
- [0172] - 光稳定剂和紫外线吸收剂，如下表所列：
- [0173]

表 1: 可在本发明的染色组合物中使用的紫外线吸收剂

序号	化学名	CAS 号
1	(+/-)-1,7,7-三甲基-3-[(4-甲基苯基)亚甲基]双环[2.2.1]庚烷-2-酮	36861-47-9
2	1,7,7-三甲基-3-(苯基亚甲基)双环[2.2.1]庚烷-2-酮	15087-24-8
3	(2-羟基-4-甲氧基苯基)(4-甲基苯基)甲酮	1641-17-4
4	2,4-二羟基二苯甲酮	131-56-6
5	2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮	131-55-5
6	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	131-57-7

7	2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮	131-54-4
8	2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮	131-53-3
9	1-[4-(1,1-二甲基乙基)苯基]-3-(4-甲氧基苯基)丙烷-1,3-二酮	70356-09-1
10	3,3,5-三甲基环己基 2-羟基苯甲酸酯	118-56-9
11	对甲氧基肉桂酸异戊酯	71617-10-2
12	邻氨基苯甲酸薄荷酯	134-09-8
13	水杨酸薄荷酯	89-46-3
14	2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯	6197-30-4
15	4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-乙基己酯	21245-02-3
16	4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯	5466-77-3
17	水杨酸 2-乙基己酯	118-60-5
18	4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三亚氨基)三-苯甲酸三(2-乙基己基)酯;2,4,6-三苯胺基-(对-2'-乙基己基-1'-氧羰基)-1,3,5-三嗪	88122-99-0
19	4-氨基-苯甲酸乙基酯与环氧乙烷的聚合物	113010-52-9
20	N-[[4-[(4,7,7-三甲基-3-氧代双环[2.2.1]庚烷-2-亚基)甲基]苯基]甲基]-2-丙烯酰胺(2-Propenamide)均聚物	147897-12-9
21	水杨酸三乙醇胺(Triethanolamine salicylate)	2174-16-5
22	2,2'-亚甲基-双-[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚]	103597-45-1
23	2,4-双{[4-(2-乙基己氧基)-2-羟基]-苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-(1,3,5)-三嗪(Tinosorb S)	187393-00-6
24	4,4'-[[6-[[4-[(1,1-二甲基乙基)氨基]羰基]苯基]氨基]1,3,5-三嗪-2,4-二基]二亚氨基]双-苯甲酸双(2-乙基己基)酯	154702-15-5
25	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-[2-甲基-3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧]二硅氧烷基]丙基]-苯酚	155633-54-8
26	二甲聚硅氧烷基二乙基亚苄基丙二酸酯	207574-74-1
27	2-[4-(二乙基氨基)-2-羟基苯甲酰基]-苯甲酸己基酯	302776-68-7
28	2,4,6-三(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪	7753-12-0
29	2,4,6-三[4-[(2-乙基己基)氧]苯基]-1,3,5-三嗪	208114-14-1
30	3-(1H-咪唑-4-基)-2-丙烯酸	104-98-3
31	2-羟基-苯甲酸[4-(1-甲基乙基)苯基]甲基酯	94134-93-7
32	1-(4-氨基苯甲酸酯)1,2,3-丙三醇	136-44-7
33	3,4-二甲氧基-a-氧代-苯乙酸	4732-70-1

34	2- 氨基 -3,3- 二苯基 -2- 丙烯酸乙基酯	5232-99-5
35	蒽林酸 (Anthralinic acid) 对薄荷 -3- 基酯	134-09-8
36	N,N' - 双 4-[5-(1,1- 二甲基丙基)-2- 苯并咪唑基] 苯基]-N'' -(2- 乙基己基)-1,3,5- 三 嗪 -2,4,6- 三胺或 Uvasorb K2A	288254-16-0
37	2- 羟基 -4- 甲氧基二苯甲酮 -5- 磺酸	4065-45-6
38	α -(2- 氧代苄基 -3- 亚基) 甲苯 -4- 磺酸和它的盐类	56039-58-8
39	N,N,N- 三甲基 -4-[(4,7,7- 三甲基 -3- 氧代双环 [2,2,1] 庚烷 -2- 亚基) 甲基] 苯胺 (正 离子) 甲基硫酸盐	52793-97-2
40	4- 氨基苯甲酸	150-13-0
41	2- 苯基 -1H- 苯并咪唑 -5- 磺酸	27503-81-7
42	3,3' -(1,4- 亚苯基二亚甲基) 双 [7,7- 二甲基 -2- 氧代 - 双环 [2.2.1] 庚烷 -1- 甲磺酸]	90457-82-2
43	2,2' -(1,4- 亚苯基) 双 -1H- 苯并咪唑 -4,6- 二磺酸二钠盐	180898-37-7
44	3-(2H- 苯并三唑 -2- 基)-4- 羟基 -5-(1- 甲基丙基)- 苯磺酸单钠盐	92484-48-5
45	N-[3-[[4-(二甲基氨基) 苯甲酰基] 氨基] 丙基]-N,N- 二甲基 -1- 十二基铵与 4- 甲 基苯磺酸 (1 : 1) 的盐	156679-41-3
46	N,N,N- 三甲基 -3-[(1- 氧代 -3- 苯基 -2- 丙基) 氨基]-1- 丙基铵氯化物	177190-98-6
47	2,2' -(1,4- 亚苯基) 双 -1H- 苯并咪唑 -4,6- 二磺酸	170864-82-1
48	3-[[3-[3-(2H- 苯并三唑 -2- 基)-5-(1,1- 二甲基乙基)-4- 羟基苯基]-1- 氧代丙基] 氨 基]-N,N- 二乙基 -N- 甲基 -1- 丙基铵甲基硫酸盐 (盐)	340964-15-0
49	2,2'- 双 (1,4- 亚苯基)-1H- 苯并咪唑 -4,6- 二磺酸单钠盐或苯基二苯并咪唑四磺 酸二钠或 Neoheliopan AP	349580-12-7,

[0174] 使用紫外线吸收剂可有效地保护天然和染色的毛发不受太阳的有害射线损害,并增加染色的毛发的耐洗性。

[0175] 此外,可将以下的紫外线吸收剂或组合用于本发明的染色组合物中:

[0176] - 阳离子苯并三唑紫外线吸收剂,如 W0 01/36396,尤其是第 1 页第 20 行至第 2 页第 24 行,优选第 3 至 5 页和第 26 至 37 页所述;

[0177] - 结合有抗氧化剂的阳离子苯并三唑紫外线吸收剂,如 W0 01/36396,尤其是第 11 页第 14 行至第 18 页所述;

[0178] - 结合有抗氧化剂的紫外线吸收剂,如美国专利 5922310,尤其是第 2 栏第 1 至 3 行所述;

[0179] - 结合有抗氧化剂的紫外线吸收剂,如美国专利 4 786 493,尤其是第 1 栏第 42 行至第 2 栏第 7 行,优选第 3 栏第 43 行至第 5 栏第 20 行所述;

[0180] - 紫外线吸收剂的组合,如美国专利 5 830 441,尤其是第 4 栏第 53 至 56 行所述;

[0181] - 紫外线吸收剂的组合,如 W0 01/36396,尤其是第 11 页第 9 至 13 行;或

[0182] - 三嗪衍生物,如 W0 98/22447,尤其是第 1 页第 23 行至第 2 页第 4 行,优选第 2 页第 11 行至第 3 页第 15 行,最优选第 6 至 7 页和第 12 至 16 页所述。

[0183] 合适的化妆品制剂常常可能含有 0.05 至 40wt%，优选 0.1 至 20wt% 的一种或多种紫外线吸收剂，基于组合物的总重量；

[0184] - 稠度调节剂，例如糖酯、多元醇酯或多醇烷基醚；

[0185] - 脂肪和蜡，例如鲸蜡、蜂蜡、褐煤蜡、石蜡、脂肪醇和脂肪酸酯；

[0186] - 脂肪醇酞胺；

[0187] - 分子量为 150-50000 的聚乙二醇和聚丙二醇，例如为描述于 EP-A-801942，尤其在 3 页 44-55 行中的那些；

[0188] - 络合剂，例如 EDTA、NTA 和膦酸；

[0189] - 溶胀和渗透物质，例如广泛地列举于，例如 EP-A-962219，尤其在 27 页 18-38 行中的多醇和多醇醚，例如为甘油、丙二醇、丙二醇单乙醚、丁二醇、苜醇、碳酸酯、碳酸氢酯、胍、脲以及伯磷酸酯、仲磷酸酯和叔磷酸酯、咪唑、丹宁 (tannins) 和吡咯；

[0190] - 遮光剂，例如胶乳；

[0191] - 珠光剂，例如乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯；

[0192] - 推进剂，例如丙烷-丁烷混合物、N₂O、二甲醚、CO₂ 和空气；

[0193] - 抗氧化剂，优选为 ip.com(IPCOM#000033153D) 中披露的酚类抗氧化剂和位阻硝酰基化合物；

[0194] - 含糖聚合物，如 EP-A-970 687 描述的含糖聚合物；

[0195] - 季铵盐，如在 WO 00/10517 描述的季铵盐；

[0196] - 抑菌剂 (Bacteria inhibiting agents)，如对革兰氏阳性细菌具有特异性作用的防腐剂，如 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚、洗必太 (1,6-二(4-氯苯基-二胍基)己烷) 或 TCC (3,4,4'-三氯 N-碳酰苯胺)。大量的芳族化合物和醚油也具有抗微生物性能。典型实例是丁香油、薄荷油和百里香油中的活性成分丁子香酚、薄荷醇和百里酚。关注的天然除臭剂是存在于莱檬花油中的萜烯醇金合欢醇 (3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇 (3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol))。甘油单月桂酸酯也被证实为是一种抑菌剂。所存在的其他细菌抑制剂的用量通常基于所述制剂的固体含量是 0.1-2 重量%；

[0197] 本发明的染色组合物通常包括至少一种选自以下的表面活性剂：两性离子或两性表面活性剂，或更优选阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂和 / 或阳离子表面活性剂。

[0198] 本发明的染色组合物中合适的阴离子表面活性剂包括适合用于人体的所有阴离子表面活性物质。这种物质的特征在于阴离子基团赋予水溶性，例如羧酸根、硫酸根、磺酸根或磷酸根离子和具有约 10 至 22 个碳原子的亲脂性烷基。此外，二醇或聚二醇醚基团、酯、醚和酰胺基团以及羟基也可存在于该分子中。以下是合适的阴离子表面活性剂的实例，其各自都是钠、钾或铵盐或烷醇基中具有 2 或 3 个碳原子的单-、二-或三-烷醇铵盐 (alkanolammonium salts)：

[0199] - 具有 10 至 22 个碳原子的直链脂肪酸 (肥皂)，

[0200] - 式 $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ 的醚羧酸，其中 R 是具有 10 至 22 个碳原子的直链烷基， $x = 0$ 或 1 至 16，

[0201] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基肌氨酸盐，

[0202] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基牛磺酸盐，

- [0203] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基异硫代硫酸酯 (acyl isothionates),
- [0204] - 烷基中具有 8 至 18 个碳原子的磺基琥珀酸单 - 和二 - 烷基酯, 和具有 1 至 6 个乙氧基和烷基上具有 8 至 18 个碳原子的磺基琥珀酸单烷基多乙氧基酯,
- [0205] - 具有 12 至 18 个碳原子的直链烷基磺酸酯,
- [0206] - 具有 12 至 18 个碳原子的直链 α - 烯烃磺酸酯,
- [0207] - 具有 12 至 18 个碳原子的脂肪酸的 α - 磺基脂肪酸甲酯,
- [0208] - 式 $R' - O(CH_2-CH_2-O)_{x'} - SO_3H$ 的烷基硫酸酯和烷基聚乙二醇醚硫酸酯, 其中 R' 优选为具有 10 至 18 碳原子的直链烷基, $x' = 0$ 或 1 至 12,
- [0209] - 根据 DE-A-3 725 030 的表面活性的羟基磺酸酯的混合物;
- [0210] - 根据 DE-A-3 723 354, 尤其是第 4 页第 42 至 62 行的硫酸化的羟基烷基聚乙烯和 / 或羟基亚烷基丙二醇醚;
- [0211] - 根据 DE-A-3 926 344, 尤其是第 2 页第 36 至 54 行, 具有 12 至 24 碳原子和 1 至 6 个双键的不饱和脂肪酸的磺酸酯;
- [0212] - 酒石酸和柠檬酸与醇的酯, 其为约 2 至 15 分子的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与具有 8 至 22 个碳原子的脂肪醇的加成产物, 或者
- [0213] - 阴离子表面活性剂, 如 WO 00/10518, 尤其是第 45 页第 11 行至第 48 页第 3 行所述。
- [0214] 优选的阴离子表面活性剂是分子中具有至多 12 个二醇醚基团 (glycolether group) 和烷基中具有 10 至 18 个碳原子的烷基硫酸酯、烷基聚二醇醚硫酸酯和醚羧酸, 并且尤其是饱和的和尤其是不饱和的 C_8-C_{22} 羧酸例如油酸、硬脂酸、异硬脂酸和棕榈酸的盐。
- [0215] 分子中带有至少一个季铵基团和至少一个 $-COO^-$ 或 $-SO_3^-$ 基团的表面活性化合物是端接的两性离子表面活性剂。优选为所谓的甜菜碱, 例如 N- 烷基 -N,N- 二甲基铵甘氨酸盐, 例如椰油烷基二甲基铵甘氨酸盐; N- 酰基氨基丙基 -N,N- 二甲基铵甘氨酸盐, 例如椰油酰基氨基丙基二甲基铵甘氨酸盐; 和烷基或酰基上具有 8 至 18 个碳原子的 2- 烷基 -3- 羧基甲基 -3- 羟基乙基咪唑啉以及椰油酰基氨基乙基羟基乙基羧甲基甘氨酸盐。优选的两性离子表面活性剂是 CTFA 名称为椰油酰胺基丙基甜菜碱的脂肪酰胺衍生物。
- [0216] 两性表面活性剂是表面活性化合物, 其除了含有 C_8-C_{18} - 烷基或 - 酰基之外, 还在分子中含有至少一个游离的氨基和至少一个 $-COOH$ 或 $-SO_3H$ 基团, 并且能够形成内盐。合适的两性表面活性剂的实例包括 N- 烷基甘氨酸、N- 烷基丙氨酸、N- 烷基氨基丁氨酸、N- 烷基亚胺基二丙氨酸、N- 羟基乙基 -N- 烷基酰胺基丙基甘氨酸、N- 烷基牛磺酸、N- 烷基肌氨酸、2- 烷基氨基丙氨酸和烷基氨基乙酸, 其各自在烷基上具有约 8 至 18 碳原子。特别优选的两性表面活性剂是 N- 椰油烷基氨基丙氨酸盐、椰油酰基氨基乙基氨基丙氨酸盐和 $C_{12}-C_{18}$ 酰基肌氨酸。
- [0217] 合适的非离子表面活性剂在 WO 00/10519, 尤其是第 45 页第 11 行至第 50 页第 12 行有描述。非离子表面活性剂具有亲水基团例如多元醇基团、聚亚烷基二醇醚基团或多元醇和聚二醇醚基团的组合。这种化合物的实例是:
- [0218] -2 至 30mol 环氧乙烷和 / 或 0 至 5mol 环氧丙烷与具有 8 至 22 个碳原子的直链脂肪醇的加成产物, 与具有 12 至 22 个碳原子的脂肪酸的加成产物, 以及与烷基中具有 8 至 15 个碳原子的烷基苯酚的加成产物,
- [0219] -1 至 30mol 环氧乙烷与甘油的加成产物的 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪酸单酯和 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪酸二

酯,

[0220] $-C_8-C_{22}$ 烷基 - 单 - 和 - 低聚 - 糖苷及其乙氧基化的类似物,

[0221] -5 至 60mol 环氧乙烷与蓖麻油和氢化蓖麻油的加成产物,

[0222] - 环氧乙烷与失水山梨糖醇脂肪酸酯的加成产物,

[0223] - 环氧乙烷与脂肪酸烷醇酰胺的加成产物。

[0224] 作为环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与脂肪醇的加成产物或者这些加成产物的衍生物的表面活性剂可以是具有“正态 (normal)”同系物分布的产物或者具有受限的同系物分布的产物。“正态”同系物分布将被理解成是指在脂肪醇和环氧烷烃的反应中使用碱金属、碱金属氢氧化物或者碱金属醇化物作为催化剂而得到的同系物混合物。另一方面, 当将例如水滑石 (hydrotalcites)、醚羧酸的碱金属盐、碱金属氧化物、氢氧化物或者醇化物用作催化剂时, 得到了受限的同系物分布。可以优选使用具有受限的同系物分布的产物。

[0225] 可用于本发明染色组合物中的阳离子表面活性剂的实例尤其是季铵化合物。优选卤化铵, 例如烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵和三烷基甲基氯化铵, 如鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵 (stearyltrimethylammonium chloride)、二硬脂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵和三 - 鲸蜡基甲基氯化铵。可根据本发明使用的其它阳离子表面活性剂是季铵化的蛋白水解物 (quaternised proteinhydrolysates)。

[0226] 根据本发明同样合适的是阳离子硅油, 例如可商购获得的产品 Q2-7224 (制造商: Dow Corning; 一种稳定的三甲基甲硅烷基氨基二甲基硅油)、Dow Corning 929 乳液 (包括羟氨基改性的硅酮, 其也称作氨二甲基硅油)、SM-2059 (制造商: General Electric)、SLM-55067 (制造商: Wacker) 以及 Abil[®]-Quat 3270 和 3272 (制造商: Th. Goldschmidt; 二 - 四元聚二甲基硅氧烷 (diquaternary polydimethylsiloxanes), 季铵 -80) 或 W0 00/12057, 尤其是第 45 页第 9 行至第 55 页第 2 行中描述的硅氧烷。

[0227] 烷基酰氨基胺, 尤其是脂肪酸酰氨基胺例如以名称 Tego Amid[®] 18 获得的硬脂酰氨基丙基二甲胺也优选作为本发明染色组合物中的表面活性剂。它们的特征不仅在于良好的调理作用, 而且尤其在于它们优良的生物降解能力。

[0228] 四元酯化合物 - 所谓的“季酯 (esterquats)”, 例如以商品名 Stepanox[®] 销售的甲基羟烷基二烷酰氧基烷基铵甲硫酸盐, 也是非常容易可生物降解的。

[0229] 可用作阳离子表面活性剂的季铵糖衍生物 (quaternary sugar derivative) 的实例是根据 CTFA 命名为“月桂基甲基葡萄糖苷聚氧乙烯醚 -10 羟丙基二甲基氯化铵 (lauryl methyl gluceth-10 hydroxypropyl dimonium chloride) 的商业产品 Glucquat[®] 100。

[0230] 用作表面活性剂的含有烷基的化合物可以是单一的物质, 但在这些物质的制备中通常优选使用植物或动物源的天然原料, 结果是取决于所使用的特定起始原料, 得到的材料混合物具有不同的烷基链长。

[0231] 本发明另一优选的实施方式涉及用式 (1) 的杂环化合物处理含角蛋白的纤维的方法。

[0232] 此外, 本发明涉及如下方法:

[0233] a. 用式 (1) 的化合物处理含角蛋白的纤维,

[0234] b. 使着色的毛发保持一段期望的时间,

[0235] c. 通过使毛发与水基脱色组合物 (aqueous based colour removal composition) 接触, 从毛发上除去步骤 a) 中施用的色料。

[0236] 因此, 本发明进一步优选的实施方式涉及用氧化染料体系对毛发进行染色的方法, 其包括:

[0237] (a) 混合至少一种式 (1) 的化合物、任选的至少一种偶合剂化合物和至少一种显色剂化合物, 以及任选地含有至少一种另外染料的氧化剂, 和

[0238] (b) 使含角蛋白的纤维与步骤 a) 中制备的混合物接触。

[0239] 不含氧化剂的组合物的 pH 值通常为 3-11, 尤其是 5-10, 最尤其是约 9-10。

[0240] 而且, 本发明涉及对含角蛋白的纤维进行染色的方法, 其包括将其量足以染色所述纤维的染料组合物施加至该纤维, 其中所述染料组合物包括

[0241] (a) 至少一种式 (1) 的化合物; 和

[0242] (b) 至少一种碱化剂, 其量足以将所述组合物的 pH 调节至 8.5-11, 同时, 将至少一种氧化剂施加至该纤维, 由此将所述氧化剂与所述染料组合物混合。

[0243] 通常, 该组合物在 15 至 45°C 在纤维上保持 0 至 60 分钟, 尤其是 30 至 45 分钟, 通常的用量为 30 至 120g。

[0244] 氧化染色方法通常包括使色彩变淡 (lightening) 的过程, 即它包括在碱性 pH 下, 将碱和氧化剂的混合物施加于含角蛋白的纤维, 让所施加的混合物在毛发上停留, 然后冲洗毛发。尤其在染色毛发的情况下, 这使得黑色素变淡, 并对头发染色。

[0245] 使黑色素变淡具有以下优点: 在白发的情况下形成均匀的染色, 在天然着色的毛发的情况下, 使所述色彩显现, 也就是说使得染色更加明显。

[0246] 氧化剂例如过硫酸盐或稀过氧化氢溶液、过氧化氢乳液或过氧化氢凝胶、碱土金属过氧化物、有机过氧化物如过氧化脲、过氧化三聚氰胺, 或如果使用基于半永久性的直接毛发染料的色调粉末, 则碱金属溴酸盐固色剂 (alkali metal bromate fixations) 也是适用的。

[0247] 还优选的氧化剂是

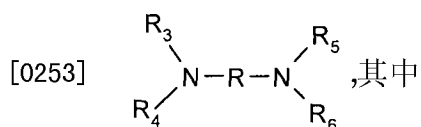
[0248] - 用来获得淡化颜色的氧化剂, 如 WO 97/20545, 尤其是第 9 页第 5 至 9 行所述,

[0249] - 烫发定型溶液形式的氧化剂, 如 DE-A-19 713 698, 尤其是第 4 页第 52 至 55 行, 和第 60 和 61 行, 或 EP-A-1062940, 尤其是第 6 页第 41 至 47 行 (以及等同专利申请 WO 99/40895) 所述。

[0250] 最优选的氧化剂是过氧化氢, 优选以相应组合物的约 2 至 30wt%, 更优选约 3 至 20wt%, 最优选 6 至 12wt% 的浓度使用。

[0251] 本发明的染色组合物中, 氧化剂的存在量优选为 0.01% 至 6%, 尤其是 0.01% 至 1%, 基于总的染色组合物。

[0252] 通常, 在碱的存在下, 使用氧化剂进行染色, 所述碱例如氨水、碱金属 (钾或锂) 碳酸盐、碱土金属碳酸盐、烷醇胺, 例如单 -、二 - 或三乙醇胺、碱金属 (钠) 氢氧化物、碱土金属氢氧化物或下式的化合物:



[0254] R 是亚丙基残基,其可被 OH 或 C₁-C₄ 烷基取代,

[0255] R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 各自独立地或彼此依赖地为氢, C₁-C₄ 烷基或羟基-(C₁-C₄) 烷基。

[0256] 含氧化剂的组合物的 pH 值通常为约 2 至 7,尤其是约 2 至 5。

[0257] 通常,在用染色溶液或烫发溶液处理后,冲洗该毛发。

[0258] 如果将式 (1) 的化合物与氧化染料一起使用,将氧化染料体系与式 (1) 的化合物一起以即用型组合物的形式施加至角蛋白纤维,所述即用型组合物一方面包括组分 (A),另一方面包括组分 (B),所述的组分 (A) 包括在适合于染色的介质中的至少一种显色剂化合物(其尤其是选自对苯二胺和双(苯基)亚烷基二胺,及其酸加成盐)、至少一种偶合剂(其尤其选自间苯二胺及其酸加成盐),和至少一种式 (1) 的化合物,所述的组分 (B) 包括在适合于染色的介质中的至少一种氧化剂。

[0259] 将组分 (A) 和 (B) 混合在一起,然后立即将该混合物施加至含角蛋白的纤维。

[0260] 或者,即用型组合物包括组分 (A),另一方面包括组分 (A'),以及最后包括组分 (B),所述组分 (A) 包括在适合于染色的介质中的至少一种显色剂化合物(其尤其是选自对苯二胺和双(苯基)亚烷基二胺,及其酸加成盐)、至少一种偶合剂化合物(其尤其选自间苯二胺及其酸加成盐);所述组分 (A') 包括在适合于染色的介质中的至少一种式 (1) 的化合物;所述组分 (B) 包括在适合于染色的介质中的至少一种如上所定义的氧化剂。

[0261] 将 (A)、(A') 和 (B) 混合在一起,然后立即将该混合物施加至含角蛋白的纤维。

[0262] 根据该第二实施方式使用的组分 (A') 可任选地为粉末形式,在这种情况下,式 (1) 的化合物(本身)构成组分 (A') 的全部,或任选地被分散在有机和 / 或无机粉状赋形剂中。

[0263] 当存在于组合物 A' 中时,有机赋形剂可为合成的或天然生成的,并且尤其是选自交联的和非交联的合成聚合物、聚多糖例如纤维素和变性淀粉或未变性淀粉,以及天然产物例如锯屑和植物胶(瓜尔胶、卡罗布胶、黄原胶,等)。

[0264] 当存在于组分 (A') 中时,无机赋形剂可含有金属氧化物,例如氧化钛、氧化铝、高岭土、滑石、硅酸盐、云母和硅酸盐。

[0265] 本发明染色组合物中非常合适的赋形剂是锯屑。

[0266] 粉状的组分 (A') 也可含有粘合剂或涂层产物,其量相对于组分 (A') 的总重量优选不超过约 3wt%。这些粘合剂优选选自无机的、合成的、动物或植物来源的油和液态脂肪物质。

[0267] 即用型染色组合物的 pH 值通常为 2 至 11,优选 5 至 10。

[0268] 将包括式 (1) 的化合物的制剂施加至含角蛋白的纤维(优选毛发)上的另一优选的方法是使用多隔室染色设备或“试剂盒(kit)”或任何其它的多隔室包装系统,如 WO 97/20545 第 4 页第 19 行至第 27 行所述。

[0269] 第一隔室含有例如至少一种式 (1) 的化合物和任选的其它直接染料和碱化剂,第二隔室含有氧化剂;或第一隔室含有至少一种式 (1) 的化合物和任选的其它直接染料,第二隔室含有碱化剂,以及第三隔室含有氧化剂。

[0270] 式 (1) 的化合物适合于毛发的完全染色(all-over dyeing)(也就是说第一次染色毛发时的情况),也适合于随后的再染色,或染色毛发的几缕或一部分。

[0271] 例如,可通过用手按摩、梳子、刷子或结合有梳子或喷嘴的瓶子将式(1)的化合物施加至毛发上。

[0272] 在根据本发明的染色方法中,是否在其它染料存在下进行染色将取决于想要获得的色调。

[0273] 此外,本发明涉及用式(1)的化合物和封端的重氮化化合物对含角蛋白纤维进行染色的方法,其包括,

[0274] a. 在碱性条件下,以及任选地在其它染料存在下,用至少一种封端的重氮化化合物和偶合剂化合物,和任选的显色剂化合物和任选的氧化剂,和任选地用至少一种式(1)的化合物处理含角蛋白的纤维;和

[0275] b. 任选地在另外的染料,和任选的至少一种式(1)的化合物存在下,通过用酸处理将 pH 调节为 6 至 2 的范围,

[0276] 条件是至少在步骤 a 或 b 的至少一个中存在至少一种式(1)的化合物。

[0277] 可以以任何期望的顺序连续施用或同时施用封端的重氮化化合物和偶合剂化合物和任选的氧化剂和显色剂化合物。

[0278] 优选以单一组合物同时施用封端的重氮化化合物和偶合剂化合物。

[0279] “碱性条件”是指 pH 为 8 至 10,优选为 9-10,尤其是 9.5-10,这通过添加碱例如碳酸钠、氨水或氢氧化钠来获得。

[0280] 可将碱加到毛发上,加到染料前体中,封端的重氮化化合物中和 / 或水溶性偶合组分中,或加到包括该染料前体的染色组合物中。

[0281] 酸例如是酒石酸或柠檬酸、柠檬酸凝胶、任选地具有酸性染料的合适缓冲溶液。

[0282] 第一阶段中施加的碱性染色组分的量与第二阶段中施加的酸性染色组分的量之比优选为约 1 : 3 至 3 : 1,尤其是约 1 : 1。

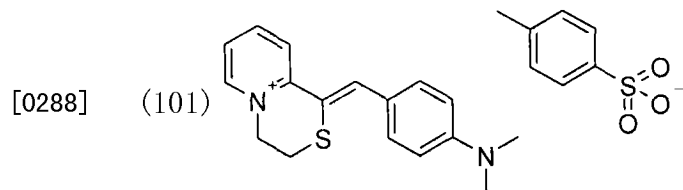
[0283] 此外,本发明涉及用式(1)的化合物和至少一种酸性染料对含角蛋白纤维进行染色的方法。

[0284] 以下实施例用于说明染色的方法,该方法并不限于此。除非具体指出,份数和百分比是基于重量的。指定的染料的量是相对于被着色的物质的。

[0285] T、s、d、q 和 J 定义 NMR 光谱值,其中 t 是三重峰,s 是单峰,d 是二重峰 (duplet),q 是四重峰 (quartett),J 是偶合常数 (coupling constant)。

[0286] 实施例 A- 新化合物的制备

[0287] 实施例 1 : 式 (101) 的化合物的制备



[0289] a. 烷基化试剂

[0290] 在搅拌下将 2,2-二巯基二乙醇 (2,2-dithiodiethanol) (15.4g) 在 100ml 氯仿中的溶液和吡啶 (24.1g) 的混合物冷却至 0℃。

[0291] 分批少量地加入甲苯磺酰氯 (41.0g),同时保持该温度。

[0292] 添加完成之后,将该混合物在冰箱中放置过夜以完成反应。

[0293] 将该反应混合物与水 / 盐酸和冰浆料 (ice slurry) 的混合物混合, 分离各相, 用水洗涤并干燥。

[0294] 将甲苯磺酸二酯的溶液用作步骤 b 中的初始化合物。

[0295] b. 烷基化

[0296] 自溶剂中取出步骤 a 中获得的烷基化试剂, 并将其溶解到两当量 (18.8g) 的 2- 甲基 - 吡啶中。将温度升高至 60℃ 并在随后的 24 小时中保持在 60℃。

[0297] c. 缩合

[0298] 向步骤 b 中获得的反应混合物中加入 50ml 二甲基甲酰胺。

[0299] 加入等当量的二甲基氨基 - 苯甲醛和催化剂量的哌啶, 并且将该反应混合物在 80℃ 搅拌 40 小时。

[0300] 冷却以析出反应产物, 然后过滤将其分离, 并真空干燥, 获得 39g 橙色固体产物。

[0301] 将该产物在异丙醇中重结晶两次。

[0302] 产物的表征数据:

[0303] - 通过 HPLC-MS 得到, 主要组分为质量为 283 的单价阳离子。

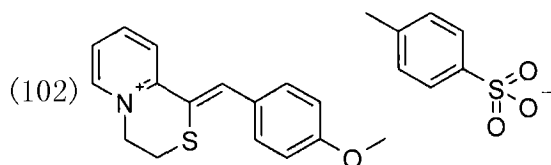
[0304] - 氘化氯仿中的 ¹H-NMR 数据 (128 次扫描) / 360MHz:

[0305]

化合物 (101)					
	9.62	d	6.8	1.00	吡啶 (Py)
	8.28	t	6.7	0.98	吡啶
	7.92	d	6.7	1.02	吡啶
	7.81	t	6.6	1.03	吡啶
	7.701	d	7.0	1.97	甲苯磺酸根
	7.58	d	6.1	1.967	苯 (Phe)
	7.180	s		1.025	乙烯基
	7.11	d	6.9	1.846	甲苯磺酸根
	6.71	d	6.4	2.05	苯
	5.10	m		2.00	亚乙基
	3.56	m		2.05	亚乙基
	3.04	s		6.08	二甲基 (胺)
	2.326	s		2.97	甲基 - 甲苯磺酸根

[0306] 实施例 2 : 式 (102) 的化合物的制备

[0307]



[0308] a. 烷基化试剂

[0309] 在搅拌下将 2,2-二巯基二乙醇 (15.4g) 在 100ml 氯仿中的溶液和吡啶 (24.1g) 的混合物冷却至 0℃, 然后分批少量地加入甲苯磺酰氯 (41.0g), 同时保持该温度。

[0310] 添加完成之后, 将该混合物在冰箱中放置过夜以完成反应。

[0311] 将该反应混合物与水 / 盐酸的混合物以及冰浆料混合, 分离各相, 用水洗涤并干燥。

[0312] 将甲苯磺酸二酯的溶液用作步骤 b 中的初始化合物。

[0313] b. 烷基化

[0314] 自溶剂中取出步骤 a 中获得的烷基化试剂, 并将其溶解到两当量的 2-甲基-吡啶中。

[0315] 将反应温度升高至 60℃ 并在随后的 24 小时中保持在 60℃。

[0316] c. 缩合

[0317] 向步骤 b 中获得的反应混合物中加入 50ml 异丙醇。

[0318] 加入等当量的茴香醛和催化剂量的无水醋酸, 并且将该反应混合物在 80℃ 搅拌 40 小时。

[0319] 冷却以析出反应产物, 然后过滤将其分离, 并真空干燥, 获得 29g 淡黄色固体产物。

[0320] 将该产物在异丙醇中重结晶两次。

[0321] 产物的表征数据:

[0322] - 通过 HPLC-MS 得到, 主要组分为质量为 270 的单价阳离子。

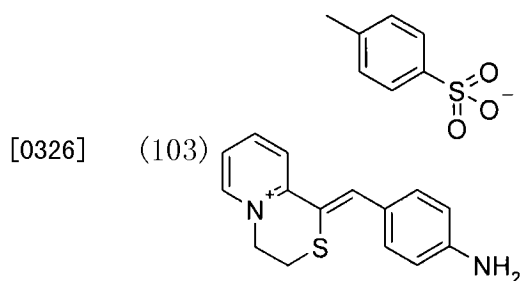
[0323] - 氘化甲醇中的 ¹H-NMR 数据 (128 次扫描) / 360MHz:

[0324]

化合物 (102)					
	8.828	d	6.8	1.00	吡啶
	8.557	t	6.7	0.98	吡啶
	8.400	d	6.7	1.02	吡啶
	8.319	t	6.6	1.03	吡啶
	7.861	d	6.9	2.0	苯
	7.705	d	7.0	1.97	甲苯磺酸根

	7.50	s		1.025	乙烯基
	7.243	d	6.9	1.846	甲苯磺酸根
	7.085	d	6.4	2.05	苯
	4.86	m		2.00	亚乙基
	3.904	s		3.00	甲基
	3.53	m		2.05	亚乙基
	2.36	s		5.90	甲苯磺酸根

[0325] 实施例 3 : 式 (103) 的化合物的制备



[0327] a. 烷基化试剂

[0328] 在搅拌下, 将 2,2-二硫基二乙醇 (15.4g) 在 100ml 氯仿中的溶液和 24.1g 吡啶的混合物冷却至 0°C, 然后分批少量地加入 41.0g 甲苯磺酰氯, 同时保持该温度。

[0329] 添加完成之后, 将该混合物在冰箱中放置过夜以完成反应。

[0330] 将该反应混合物与水 / 盐酸的混合物以及冰浆料混合, 分离各相, 用水洗涤并干燥。

[0331] 将甲苯磺酸二酯的溶液用作步骤 b 中的初始化合物。

[0332] b. 烷基化

[0333] 自溶剂中取出步骤 a 中获得的烷基化试剂, 并将其溶解到两当量的 2-甲基-吡啶中。

[0334] 将反应温度升高至 70°C 并在随后的 24 小时中保持该温度。

[0335] c. 缩合

[0336] 向步骤 b 中获得的反应混合物中加入 50ml 甲苯。

[0337] 加入等当量的氨基-苯甲醛和催化剂量的哌啶, 并且将该反应混合物在 80°C 搅拌 30 小时。

[0338] 冷却以析出反应产物, 然后过滤将其分离, 并真空干燥, 获得 41g 橙色固体产物。

[0339] 将该产物在异丙醇中重结晶两次。

[0340] 产物的表征数据:

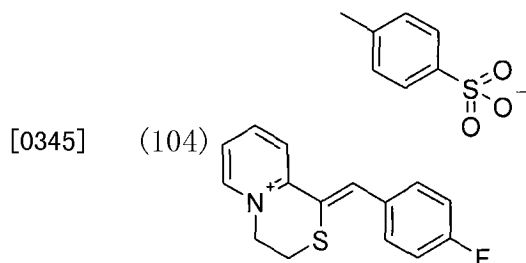
[0341] - 通过 HPLC-MS 得到, 主要组分为质量为 255 的单价阳离子。

[0342] - 氘化氯仿中的 ¹H-NMR 数据 (128 次扫描) / 360MHz:

[0343]

化合物 (103)					
	8.708	d	6.8	0.98	吡啶
	8.461	t	6.7	1.00	吡啶
	8.257	d	6.7	1.00	吡啶
	7.833	t	6.6	1.03	吡啶
	7.711	d	6.9	2.0	苯
	7.705	d	7.0	1.97	甲苯磺酸根
	7.445	s		1.025	乙烯基
	7.219	d	6.9	1.846	甲苯磺酸根
	6.814	d	6.4	2.05	苯
	4.828	m		2.00	亚乙基
	3.53	m		2.05	亚乙基
	2.36	s		6.10	甲苯磺酸根

[0344] 实施例 4 : 式 (104) 的化合物的制备



[0346] a. 烷基化试剂

[0347] 在搅拌下, 将 2,2-二硫基二乙醇 (15.4g) 在 100ml 氯仿中的溶液和吡啶 (24.1g) 的混合物冷却至 0℃。

[0348] 分批少量地加入甲苯磺酰氯 (41.0g), 同时保持该温度。

[0349] 添加完成之后, 将该混合物在冰箱中放置过夜以完成反应。

[0350] 将该反应混合物与水 / 盐酸的混合物以及冰浆料混合, 分离各相, 用水洗涤并干燥。

[0351] 将甲苯磺酸二酯的溶液用作步骤 b 中的初始化合物。

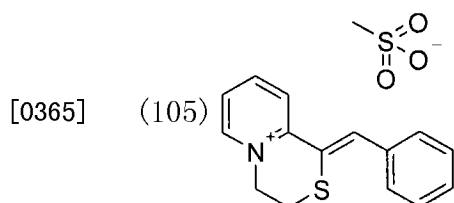
[0352] b. 烷基化

[0353] 自溶剂中取出步骤 a 中获得的烷基化试剂, 并将其溶解到两当量的 2-甲基-吡啶中。

- [0354] 将反应温度升高至 60℃并在随后的 24 小时中保持该温度。
- [0355] c. 缩合
- [0356] 向步骤 b 中获得的反应混合物中加入 50ml 异丙醇。
- [0357] 加入等当量的 4- 氟 - 苯甲醛和催化剂量的吡啶, 并且将该反应混合物在 70℃搅拌 30 小时。
- [0358] 冷却以析出反应产物, 然后过滤将其分离, 并真空干燥, 获得 35g 黄色固体产物。
- [0359] 将该产物在异丙醇中重结晶。
- [0360] 产物的表征数据:
- [0361] - 通过 HPLC-MS 得到, 主要组分为质量为 258 的单价阳离子。
- [0362] - 氘化甲醇中的 ^1H -NMR 数据 (128 次扫描)/360MHz:
- [0363]

化合物 (104)					
	8.904	D	6.8	100	吡啶
	8.608	T	6.7	098	吡啶
	8.360	D	6.7	1.02	吡啶
	7.96	T	6.6	1.03	吡啶
	7.781	T	8	2.0	苯
	7.718	D	7.0	1.97	甲苯磺酸根
	7.548	S		1.025	乙烯基
	7.317	T	8	1.967	苯
	7.11	D	6.9	2.046	甲苯磺酸根
	4.911	M		2.00	亚乙基
	3.557	M		2.05	亚乙基
	2.363	S		2.98	甲苯磺酸根

- [0364] 实施例 5: 式 (105) 的化合物的制备



- [0366] a. 烷基化试剂
- [0367] 在搅拌下, 将 2,2- 二硫基二乙醇 (15.4g) 在 100ml 氯仿中的溶液和吡啶 (24.1g)

的混合物冷却至 0℃,然后分批少量地加入甲磺酰氯 (31.0g),同时保持该温度。

[0368] 添加完成之后,将该混合物在冰箱中放置过夜以完成反应。

[0369] 将该反应混合物与水 / 盐酸的混合物以及冰浆料混合,分离各相,用水洗涤并干燥。

[0370] 将甲磺酸二酯的溶液用作步骤 b 中的初始化合物。

[0371] b. 烷基化

[0372] 由溶剂传递步骤 a 中获得的烷基化试剂,并将其溶解到两当量的 2- 甲基 - 吡啶中。

[0373] 将反应温度升高至 60℃并在随后的 24 小时中保持该温度。

[0374] c. 缩合

[0375] 向步骤 b 中获得的反应混合物中加入 50ml 二甲基 - 甲酰胺。

[0376] 加入等当量的苯甲醛和催化剂量的哌啶,并且将该反应混合物在 80℃搅拌 40 小时。

[0377] 冷却以析出反应产物,然后过滤将其分离,并真空干燥,获得 33g 黄色固体产物。

[0378] 将该产物在异丙醇中重结晶两次。

[0379] 产物的表征数据:

[0380] - 通过 HPLC-MS 得到,主要组分为质量为 240 的单价阳离子。

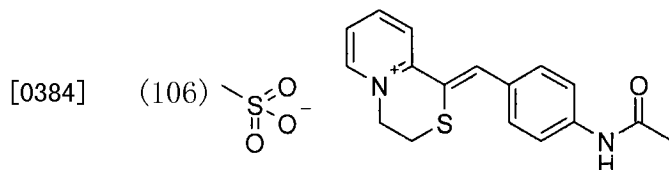
[0381] - 氘化甲醇中的 ¹H-NMR 数据 (128 次扫描)/360MHz:

[0382]

化合物 (105)					
	8.802	d	6.8	0.98	吡啶
	8.521	t	6.7	1.00	吡啶
	8.30	d	6.7	1.00	吡啶
	7.910	t	6.6	1.03	吡啶
	7.751	d	6.9	2.02	苯
	7.705	d	7.0	1.97	甲苯磺酸根
	7.495	s		1.02	乙烯基
	7.219	d	6.9	1.86	甲苯磺酸根
	7.03	t	6.4	2.05	苯
	6.814	t	6.5	1.02	苯
	4.878	m		2.00	亚乙基

	3.54	m		2.05	亚乙基
	2.363	s		2.90	甲苯磺酸根

[0383] 实施例 6 : 式 (106) 的化合物的制备



[0385] a. 烷基化试剂

[0386] 在搅拌下, 将 2,2-二硫基二乙醇 (15.4g) 在 100ml 氯仿中的溶液和吡啶 (24.1g) 的混合物冷却至 0°C, 然后分批少量地加入 31.0g 甲磺酰氯, 同时保持该温度。

[0387] 添加完成之后, 将该混合物在冰箱中放置过夜以完成反应。

[0388] 将该反应混合物与水 / 盐酸的混合物以及冰浆料混合, 分离各相, 用水洗涤并干燥。

[0389] 将甲磺酸二酯的溶液用作步骤 b 中的初始化合物。

[0390] b. 烷基化

[0391] 自溶剂中取出步骤 a 中获得的烷基化试剂, 并将其溶解到两当量的 2-甲基-吡啶中。将反应温度升高至 60°C 并在随后的 24 小时中保持该温度。

[0392] c. 缩合

[0393] 向步骤 b 中获得的反应混合物中加入 50ml 二甲基-甲酰胺。

[0394] 加入等当量的乙酰氨基苯甲醛和催化剂量的哌啶, 并且将该反应混合物在 80°C 搅拌 40 小时。

[0395] 冷却以析出反应产物, 然后过滤将其分离, 并真空干燥, 获得 44g 棕色固体产物。

[0396] 将该产物在异丙醇中重结晶两次。

[0397] 产物的表征数据:

[0398] - 通过 HPLC-MS 得到, 主要组分为质量为 297 的单价阳离子。

[0399] - 氘化甲醇中的 ¹H-NMR 数据 (128 次扫描) / 360MHz:

[0400]

化合物 (106)					
	8.718	d	6.8	0.99	吡啶
	8.561	t	6.7	1.00	吡啶
	8.357	d	6.7	1.00	吡啶
	7.883	t	6.6	1.03	吡啶
	7.761	d	6.9	2.03	苯

	7.495	s		1.02	乙烯基
--	-------	---	--	------	-----

[0401]

	6.914	d	6.4	2.05	苯
	4.848	m		2.02	亚乙基
	3.53	m		2.05	亚乙基
	2.724	s		2.90	甲磺酸根
	2.140	s		3.12	乙酰基

[0402] B. 应用实施例：

[0403] 根据 Industrial organic pigments(Herbst&Hunger, 2nd ed. engl. S. 61)Nr10 : DIN 54 001-8-1982, “Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe”, ISO 105-A02-1993), 以灰度等级 (Grey scale) 分析染色毛发的耐洗性。

[0404] 在以下应用实施例组合物中, 使用以下给出的定义：

[0405] 实施例 B1：

[0406] 将 0.1% 的式 (101) 的化合物溶于 10% 的非离子表面活性剂 (Plantacare200UP, Henkel) 的溶液中 (用柠檬酸或单乙醇胺将 pH 调节至 9.5)。在室温, 将该染色溶液施加至干毛发 (两束淡黄色、两束中度淡黄色和两束受损的发缕) 上, 并使其在室温保持 20min。然后, 用自来水冲洗发缕 (水温: 37°C +/-1°C ; 水的流速: 5-6l/min.), 并干燥 12 小时。

[0407] 耐洗性: 用香波洗涤 10 次。

[0408]

结果：			
<u>发缕</u>	<u>着色结果</u>	<u>耐洗性</u>	<u>耐光性</u>
淡黄色	橙色 / 良好	3	4-5
中度淡黄色	橙色 / 良好	1-2	5
受损	橙色 / 良好	1-2	5

[0409] 实施例 B2：

[0410] 将染料乳液, 其含有 1% 式 (101) 的化合物; pH = 9.8

[0411]

十六 / 十八醇 (Cetylstearylalcohol)	11.00
油基聚氧乙烯 (5) 醚	5.0
油酸	2.5

硬脂酸单乙醇酰胺 (Stearic acid monoethanolamide)	2.5
椰油基脂肪酸单乙醇酰胺 (Coco fatty acid monoethanolamide)	2.5
月桂基硫酸钠 (Sodium laurylsulphate)	1.7
1,2- 丙二醇	1.0
氯化铵	0.5
EDTA, 四钠盐	0.2
香料	0.4

[0412]

玉米蛋白水解物 (Cornproteinhydrolysate)	0.2
二氧化硅	0.1
氨水 25%	0.1
水	加至 100

[0413] 与相同重量的 6% 过氧化氢溶液混合, 并在室温将该混合物立即施加至一缕棕色毛发上。30min 之后, 冲洗该发缕 (水温 :37°C +/-1°C; 水的流速 :5-6l/min.), 用香波洗涤、冲洗并干燥。该发缕染上了浓的铜色色调。

[0414] 实施例 B3:

[0415] 在室温将染料乳液, 其含有

[0416] 0.1% 式 (101) 的化合物

[0417] 3.5% 十六 / 十八醇 (Cetearyl alcohol)

[0418] 1.0% 十六 / 十八醇聚氧乙烯 (30) 醚

[0419] 0.5% 二硬脂酸甘油酯 (glycol distearate)

[0420] 3.0% 硬脂酰基二乙醇胺 (Stearamide DEA)

[0421] 1.0% 油酰基两性羟丙基磺酸钠 (Sodium OleoamphohydroxylpropylSulfonate)

[0422] 0.5% 聚 (二甲基二烯丙基氯化铵) (Polyquarternium-6) 和

[0423] 余量的水,

[0424] 施加至漂白的人类毛发上 30 分钟, 并冲洗 (水温 :37°C +/-1°C ; 水的流速 :5-6l/min.)。获得的染色结果是非常吸引人的、色彩明亮的铜色, 且具有良好色牢度 (good fastness)。

[0425] 实施例 B4:

[0426] 在室温, 将染料乳液, 其含有

[0427]

十六 / 十八醇	12.000
十六 / 十八醇聚氧乙烯 (25) 醚 (Ceteareth-25)	5.000
自乳化型硬脂酸甘油酯 (Glyceryl Stearate SE)	2.500
二硬脂酸甘油酯	0.500
失水山梨醇聚氧乙烯 (20) 醚硬脂酸酯 (Polysorbate 60)	0.500
油基聚氧乙烯 (10) 醚 (Oleth-10)	2.000
辛酸十六 / 十八烷酯	0.750
去离子水 70℃ (cetearyl octanoate)	72.400
EDTA 二钠	0.050

[0428]

式 (101) 的化合物	0.900
单乙醇胺 99%	1.000
水解小麦蛋白 20%	1.000
单乙醇胺 99%	~ 0.900
Fragrance Drom 854 148 Linden Blossom	0.500
pH 值 :9.90-10.40	

[0429] 施加至中度淡黄色的人类毛发上 30 分钟,并冲洗 (水温 :37℃ +/-1℃;水的流速 :5-6l/min.)。获得的染色结果是非常吸引人的、色彩明亮的铜色,且具有良好色牢度。

[0430] 实施例 B5:

[0431] 将实施例 4 的染料乳液与相同重量的 6%过氧化氢溶液混合,并在室温将该混合物立即施加至一缕棕色毛发上。30min 之后,冲洗该发缕 (水温 :37℃ +/-1℃ ;水的流速 :5-6l/min.),用香波洗涤、冲洗并干燥。该发缕染上了浓的铜色色调。

[0432] 实施例 B6:

[0433] 将 60ml 部分 A、60ml 部分 B 和 3ml 部分 C 混合到混合碗 (mixing bowl) 或带施涂器的瓶 (applicator bottle) 中,并在室温将该混合物立即施加至一缕棕色的毛发上。30min 之后,冲洗该发缕 (水温 :37℃ +/-1℃ ;水的流速 :5-6l/min.),用香波洗涤、冲洗并干燥。该发缕染上了浓的铜色色调。

[0434]

部分 A 色调:纯红		
	成分	w/w%
	去离子水 RT	20.00
	亚硫酸钠	0.60
	EDTA 二钠	0.05
	椰油酰胺基丙基甜菜碱 (Cocamidopropyl Betaine)30%	4.00
	丙二醇	2.50
	单乙醇胺 99%	1.00
	硫酸甲苯-2,5-二胺	0.25
	对氨基苯酚	0.50
	4-氨基-2-羟基甲苯	0.70
	2-甲基-5-羟乙基氨基苯酚	0.50
	硫酸 2-氨基-4-羟乙基 AA (2-amino-4-hydroxyethyl AA Sulgsye)	0.10
	异抗坏血酸	0.40

[0435]

	去离子水 RT	43.55
	羟乙基纤维素-Natrosol 250 HHR CG	0.75
	去离子水 RT	10.00
	异丙醇	8.00
	油基聚氧乙烯 (10) 醚 (Oleth-10)	1.00
	油酸	1.10
	乳酰基单乙醇胺 (Lactamide MEA)	1.00

	Fragrance Drom 837 375 Tropical Fever	0.50
	二羟丙基 PEG-5 亚油酰基氯化铵 (dihydroxypropyl PEG-5Linoleammonium Chloride)	0.50
	水解大豆蛋白	0.50
	单乙醇胺 99%	~ 2.50
	总计：	100.00
部分 B 显色剂 6%		
	成分	w/w%
	去离子水 RT	80.50
	磷酸氢二钠	0.15
	Salcare SC80	5.00
	甘油 99%	1.00
	月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠 27%	1.00
	依替膦酸 60%	~ 0.35
	过氧化氢 50%	12.00
总计：	总计：	100.00

[0436]

<u>部分 C</u>		
	成分	w/w%
	去离子水 RT	97.18
	式 (101) 的化合物	1.00
	总计：	100.00

[0437] 实施例 B7：

[0438] 将染料乳液，其含有 1% 式 (101) 的化合物；pH = 10.5

[0439]

成分	w/w%
十六 / 十八醇	12.00
十六 / 十八醇聚氧乙烯 (20) 醚	4.50
失水山梨醇聚氧乙烯 (20) 醚硬脂酸酯	2.30
自乳化型硬脂酸甘油酯	2.00
脱水山梨糖醇硬脂酸酯	0.75
油基聚氧乙烯 (5) 醚	1.25
三 (辛酸 / 癸酸) 甘油酯 (Caprylic/Capric Triglyceride)	0.50
去离子水 70℃	66.65

[0440]

成分	w/w%
EDTA 二钠	0.05
单乙醇胺 99%	0.90
氢氧化铵 29%	6.60
二羟丙基 PEG-5 亚油酰基氯化铵	0.50
水解大豆蛋白 20%	0.50
Fragrance Drom 847 735-Day at the Beach	0.50
总计：	100.00

[0441] 与 1.5 重量的 9%过氧化氢溶液混合,并将该混合物立即施加至一缕棕色毛发上。30min 之后,冲洗该发缕 (水温 :37℃ +/-1℃ ;水的流速 :5-6l/min.),用香波洗涤、冲洗并干燥。该发缕染上了浓的铜色色调。

[0442] 实施例 B8:

[0443] 在室温,将染料乳液,其含有

[0444] 1%式 (101) 的染料和

[0445]

成分	w/w%
----	------

去离子水 RT	64.68
丙烯酸酯 /C ₁₀₋₃₀ 烷基丙烯酸酯交联聚合物 (Crosspolymer)	0.55
氢氧化钠 25%	0.03
DMDM 乙内酰脲	0.50
椰油基两性乙酸钠 32%	15.00
椰油酰胺基丙基甜菜碱 (Cocamidopropyl Betaine) 30%	3.00
癸基葡糖酐	3.00
丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵制的聚季铵盐 (Polyquaternium-7)	0.50
聚氧乙烯 (15) 共聚胺 (PEG-15 Copolyamine)	0.50
聚氧乙烯 (75) 羊毛脂 (PEG-75 Lanolin)	0.50
去离子水 RT	10.00
EDTA 二钠	0.05
碱性橙 31	0.08
碱性黄 87	0.01
碱性红 51	0.01
聚氧乙烯 (40) 氢化蓖麻油 (PEG-40 hydrogenated Castor Oil)	0.95
Fragrance Drom 837 375 Tropical Fever	0.45
柠檬酸 25%溶液	~ 0.20
总计：	100.00

[0446] 施加至淡黄色的人类毛发上 30 分钟,并冲洗(水温:37℃ +/-1℃;水的流速:5-6l/min.)。获得的染色结果是非常吸引人的、色彩明亮的铜色,且具有良好色牢度。

[0447] 实施例 B9:

[0448] 在室温用香波洗涤一缕淡黄色毛发,所述香波含有

[0449] 0.1%式(101)的化合物和

[0450]

月桂基聚乙二醇 (5) 柠檬酸磺基琥珀酸二钠, 月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	8.25%
椰油基两性乙酸钠	20.9%
甲氧基 PEG (7) / PPG (3) 氨基丙基聚二甲基硅氧烷	0.5%
羟丙基瓜尔羟丙基三甲基氯化铵 (hydroxypropyl Guar hydroxypropyltrimonium Chloride)	0.3%
PEG-200 氢化甘油醚棕榈酸酯 ; PEG-7 甘油醚椰油酸酯	2.5%
二硬脂酸聚乙二醇 (150) 酯	0.5%
柠檬酸 (30%)	2.2%
香料 ; 防腐剂	适量
水	加至 100%

[0451] 5 分钟后冲洗该发缕 (水温 :37℃ +/-1℃ ; 水的流速 :5-6l/min.), 并干燥。该发缕染上了浓的铜色色调。

[0452] 实施例 B10 :

[0453] 在室温, 将调理剂, 其含有 0.1% 式 (101) 的化合物, 以及

[0454]

鲸蜡醇	3.00%
十六 / 十八醇聚氧乙烯 (25) 醚 (Ceterareth-25)	0.50%
二硬脂基二甲基氯化铵 (Distearyldimonium Chloride)	1.00%
Quaternium-80	0.50%
柠檬酸	Ad pH = 5
香料 ; 防腐剂	适量
水	加至 100%

[0455] 施加至一缕用香波洗过的淡黄色毛发上。15 分钟后, 冲洗该发缕 (水温 :37℃ +/-1℃ ; 水的流速 :5-6l/min.), 并干燥。该发缕染上了浓的铜色色调。