



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101283051 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200680036977. 2

(22) 申请日 2006. 09. 25

(30) 优先权数据

05109142. 9 2005. 10. 03 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/066673 2006. 09. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02007/039502 EN 2007. 04. 12

(73) 专利权人 西巴特殊化学制品控股公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 维克多·P·伊莱厄 比特·弗罗林

多米尼克·考夫曼

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C09B 11/24 (2006. 01)

A61K 8/00 (2006. 01)

A61Q 5/10 (2006. 01)

C09B 49/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20010044417 A1, 2001. 11. 22,

US 2904385, 1959. 09. 15,

WO 03099242 A1, 2003. 12. 04,

EP 0806198 A2, 1997. 11. 12,

EP 0242095 A1, 1987. 10. 21,

审查员 吴宏霞

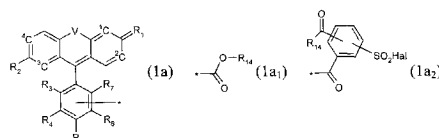
权利要求书 3 页 说明书 32 页

(54) 发明名称

咕吨染料

(57) 摘要

本发明披露式 (1a) 的化合物, 其中 R_1 是 $N^+R_8R_9$; R_8 和 / 或 R_9 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基- C_1 - C_4 烷基; 或 R_8 和 / 或 R_9 是二价 C_3 - C_6 亚烷基基团, 所述二价 C_3 - C_6 亚烷基基团分别与碳原子 C^1 或 C^2 连接, 并且与所述的连接氮原子一起形成 6 至 16 元碳环; R_2 是 $NR_{10}R_{11}$ 或 OR_{10} ; R_{10} 和 R_{11} 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基- C_1 - C_4 烷基; 或 R_{10} 和 / 或 R_{11} 是二价 C_3 - C_6 亚烷基基团, 所述二价 C_3 - C_6 亚烷基基团分别与碳原子 C^3 或 C^4 连接, 并且与所述的连接氮原子或氧原子一起形成 6 至 16 元碳环; 或 R_{10} 和 R_{11} 与所述的连接氮原子一起形成 4 至 8 元碳环; R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、卤素、 $NR_{12}R_{13}$ 或式 (1a₁) 的基团; R_{12} 和 R_{13} 各自独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、苯基- C_1 - C_4 烷基或式 (1a₂) 的基团; V 是 $-O-$ 或 $-NR_{15}$; R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 各自独立地为氢或 C_1 - C_5 烷基; 和 Hal 是卤素原子; 并且其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 中的至少之一为氢。该化合物用于在有还原剂或者没有还原剂的情况下对含角蛋白的纤维进行染色。



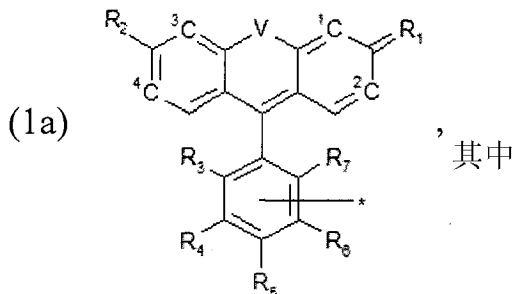
1. 式 (1) 的化合物,

(1) $Y_1-Z_1-X_1-S-S-X_2-Z_2-Y_2$, 其中

X_1 和 X_2 各自独立地为 C_1-C_5 亚烷基;

Z_1 和 Z_2 各自独立地为 $-C(O)-$; $-C(O)O-$;

Y_1 和 Y_2 各自独立地为对应于式 (1a) 的有机染料的残基,



R_1 是 $N^+R_8R_9$;

R_8 和 / 或 R_9 各自独立地为 C_1-C_{12} 烷基; 或

R_8 和 / 或 R_9 是二价 C_3-C_6 亚烷基基团, 所述二价 C_3-C_6 亚烷基基团分别与碳原子 C^1 或 C^2 连接, 并且与所述的连接氮原子一起形成 6 元碳环;

R_2 是 $NR_{10}R_{11}$;

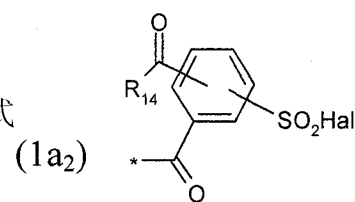
R_{10} 和 R_{11} 各自独立地为 C_1-C_{12} 烷基; 或

R_{10} 和 / 或 R_{11} 是二价 C_3-C_6 亚烷基基团, 所述二价 C_3-C_6 亚烷基基团分别与碳原子 C^3 或 C^4 连接, 并且与所述的连接氮原子一起形成 6 元碳环; 或

R_{10} 和 R_{11} 与所述的连接氮原子一起形成 4 至 8 元碳环;

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立地为氢; C_1-C_{12} 烷基; 卤素; $NR_{12}R_{13}$; 或式 (1a₁)  的基团;

R_{12} 和 R_{13} 各自独立地为氢; C_1-C_{12} 烷基; 苯基; $-C_1-C_4$ 烷基; 或式



的基团;

V 是 $-O-$; 或 $-NR_{15}$;

R_{14} 和 R_{15} 各自独立地为氢; 或 C_1-C_5 烷基; 和

Hal 是卤素原子; 并且其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 中的至少之一为氢。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中

Y_1 和 Y_2 各自独立地为式 (1a) 的基团, 其中

R_1 是 $N^+R_8R_9$;

R_8 和 / 或 R_9 各自独立地为 C_1-C_{12} 烷基; 和

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如权利要求 1 中所定义。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中

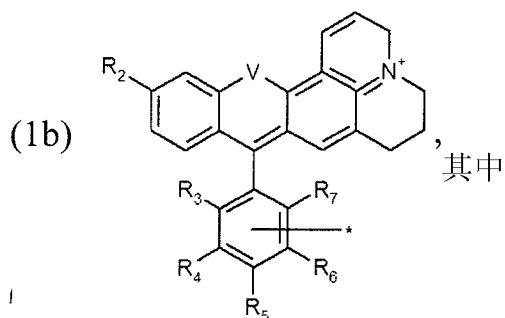
Y_1 和 Y_2 各自独立地为式 (1a) 的基团, 其中

R_2 是 $NR_{10}R_{11}$;

R_{10} 和 R_{11} 各自独立地为 C_1 - C_{12} 烷基 ;和

R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如权利要求 1 中所定义。

4. 权利要求 1 的化合物,其中 Y_1 和 Y_2 对应于式 (1b),



R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如权利要求 1 中所定义。

5. 权利要求 4 的化合物,其中

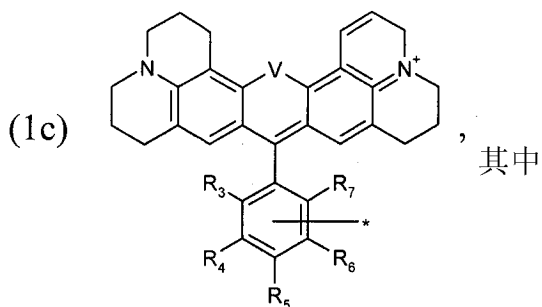
R_2 是 $NR_{10}R_{11}$;

R_{10} 和 R_{11} 各自独立地为 C_1 - C_{12} 烷基 ;和

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如权利要求 1 中所定义。

6. 权利要求 1 的化合物,其中

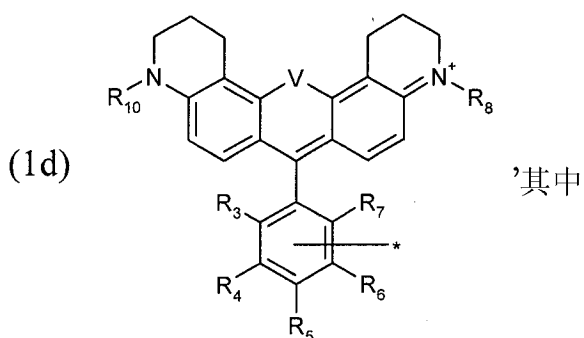
Y_1 和 Y_2 对应于式 (1c),



R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如权利要求 1 中所定义。

7. 权利要求 1 的化合物,其中

Y_1 和 Y_2 对应于式 (1d),



R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 V 如权利要求 1 中所定义。

8. 权利要求 1 的化合物,其中

Z_1 和 Z_2 各自独立地为式 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{**}$ 的二价基团,其中分别地,星号 (*) 连接至 Y_1 和 Y_2 ,星

号 (**) 连接至 X_1 或 X_2 。

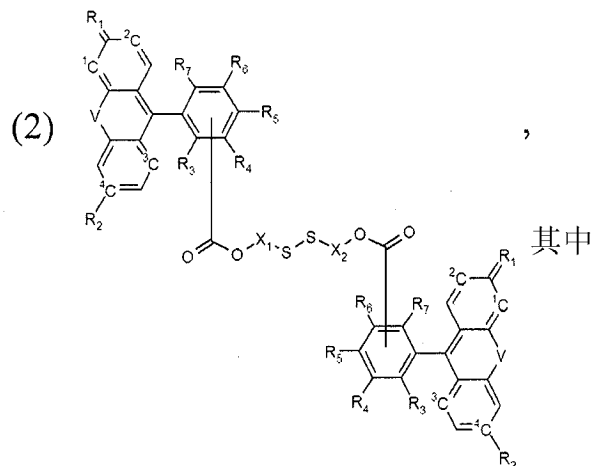
9. 权利要求 1 的化合物, 其中

X_1 与 X_2 具有相同的定义;

Y_1 与 Y_2 具有相同的定义, 和

Z_1 与 Z_2 具有相同的定义。

10. 权利要求 1 的化合物, 其对应于式 (2),



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X_1 、 X_2 和 V 如权利要求 1 中所定义。

11. 制备权利要求 1 中的式 (1) 的化合物的方法, 其包括使预先形成的咕吨分子酸与含有巯基的醇进行酯化。

12. 对含角蛋白的纤维进行染色的方法, 其包括用至少一种权利要求 1 中的式 (1) 的化合物处理该纤维。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述染色是在不存在还原剂的情况下进行的。

14. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述染色是在存在还原剂的情况下进行的。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述还原剂选自巯基乙酸或其盐、甘油单巯基乙酸酯、半胱氨酸、2-巯基丙酸、2-巯基乙胺、硫羟乳酸、硫甘油、亚硫酸钠、连二亚硫酸盐、亚硫酸铵、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠和氢醌。

16. 根据权利要求 12-15 中任一项的方法, 其包括如下处理含角蛋白的纤维:

(a) 任选地用还原剂处理, 和

(b) 用至少一种权利要求 1 中定义的式 (1) 的单一染料处理, 和

(c) 任选地用氧化剂处理。

17. 一种组合物, 其包括至少一种权利要求 1 中定义的式 (1) 的化合物。

18. 根据权利要求 17 的组合物, 其为香波、调理剂、凝胶或乳液的形式。

19. 权利要求 17 或 18 的组合物, 其包括至少一种权利要求 1 中所定义的式 (1) 的单一染料, 和直接染料和 / 或活性染料。

咕吨染料

[0001] 本发明涉及新的硫醇染料 (thiol dyes), 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] 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。

[0004] 因此, 本发明涉及式 (1) 的化合物,

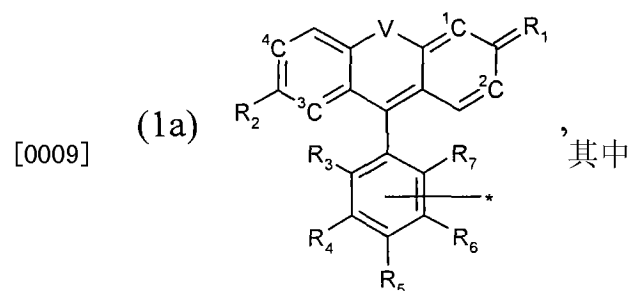
[0005] (1) $Y_1-Z_1-X_1-S-S-X_2-Z_2-Y$, 其中

[0006] X_1 和 X_2 各自独立地为 C_1-C_{30} 亚烷基, 其可被 $-NH-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 隔断; C_2-C_{30} 亚烯基; C_5-C_{30} 亚环烷基; C_5-C_{30} 亚芳基; 或 C_5-C_{40} 亚芳基 $-C_1-C_{30}$ 亚烷基; 或其组合;

[0007] Z_1 和 Z_2 各自独立地为 $-C(O)-$; $-C(O)O-$; $-OCO-$; $-NR_{16}-$; (R_{16})

$NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; $^+N(R_{16})(R_{17})-$; $C(O)-N-R_{16}$; 或 $-S(O)_2-$;

[0008] Y_1 和 Y_2 各自独立地为对应于式 (1a) 的有机染料的残基,



[0010] R_1 是 $N^+R_8R_9$;

[0011] R_8 和 / 或 R_9 各自独立地为氢; C_1-C_{12} 烷基; 或苯基 $-C_1-C_4$ 烷基; 或

[0012] R_8 和 / 或 R_9 是二价 C_3-C_6 亚烷基基团, 所述二价 C_3-C_6 亚烷基基团分别与碳原子 C^1 或 C^2 连接, 并且与所述的连接氮原子一起形成 6 至 16 元碳环;

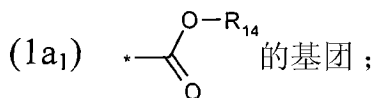
[0013] R_2 是 $NR_{10}R_{11}$; 或 OR_{10} ;

[0014] R_{10} 和 R_{11} 各自独立地为氢; C_1-C_{12} 烷基; 或苯基 $-C_1-C_4$ 烷基; 或

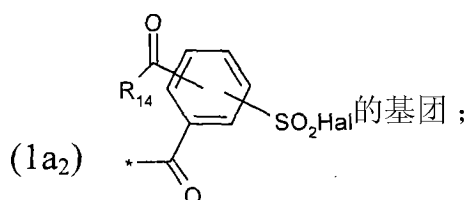
[0015] R_{10} 和 / 或 R_{11} 是二价 C_3-C_6 亚烷基基团, 所述二价 C_3-C_6 亚烷基基团分别与碳原子 C^3 或 C^4 连接, 并且与所述的连接氮原子或氧原子一起形成 6 至 16 元碳环; 或

[0016] R_{10} 和 R_{11} 与所述的连接氮原子一起形成 4 至 8 元碳环;

[0017] R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立地为氢; C_1-C_{12} 烷基; 卤素; $NR_{12}R_{13}$; 或式



[0018] R_{12} 和 R_{13} 各自独立地为氢; C_1-C_{12} 烷基; 苯基 $-C_1-C_4$ 烷基; 或式



[0019] V 是 -O- ;或 -NR₁₅ ;

[0020] R₁₄、R₁₅、R₁₆ 和 R₁₇ 各自独立地为氢 ;或 C₁-C₅ 烷基 ;和

[0021] Hal 是卤素原子 ;并且其中 R₃、R₄、R₅、R₆ 和 R₇ 中的至少之一为氢。

[0022] C₁-C₃₀ 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'-四甲基丁基或 2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、十一烷基或二十烷基。

[0023] C₁-C₃₀ 亚烷基为例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚仲丁基、亚叔丁基、亚正戊基、2-亚戊基、3-亚戊基或 2,2'-二甲基亚丙基、亚正己基、亚正辛基、1,1',3,3'-四甲基亚丁基、2-乙基亚己基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚二十烷基。

[0024] 亚烷基可为直链的、支化的,或者,从 C₅ 烷基以上,可为单环的或多环的,并且可被杂原子例如 O、S、-CO-、NR_aR_b、-OCO-、-CO(OR_a)-、-CONR_a-、-(R_a)NC(O)- 所隔断 ;例如 C₁-C₁₀ 亚烷基可为基团例如 : -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-、-CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-CH₂-、-CH₂-NH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂-、-CO-CH₂-、-CH₂CO-、-CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CONH-C(H₃)-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-、-CH₂-NHCO-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-NHCO-CH₂-、-CH₂CH₂-CONH-CH₂- 或 -CH₂-CONH-CH₂CH₂- ,其中 R_a 和 R_b 各自独立地为氢 ;或 C₁-C₅ 烷基。

[0025] C₅-C₁₀ 亚环烷基为例如亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基、亚环壬基或亚环癸基。

[0026] C₅-C₁₀ 亚芳基为例如亚苯基或亚萘基。

[0027] 芳基 - 亚烷基为例如 C₅-C₁₀ 芳基 -C₁-C₁₀ 亚烷基。

[0028] 烷基 - 亚芳基为例如 C₁-C₁₀ 烷基 -C₅-C₁₀ 亚芳基。

[0029] 优选地,在式 (1) 中,

[0030] Y₁ 和 Y₂ 各自独立地为式 (1a) 的基团,其中

[0031] R₁ 是 N⁺R₈R₉ ;

[0032] R₈ 和 / 或 R₉ 各自独立地为氢 ;C₁-C₁₂ 烷基 ;或苯基 -C₁-C₄ 烷基 ;和

[0033] R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 V 如式 (1) 中所定义。

[0034] 还优选的式 (1) 的化合物是那些化合物,其中

[0035] Y₁ 和 Y₂ 各自独立地为式 (1a) 的基团,其中

[0036] R₂ 是 NR₁₀R₁₁ ;或 OR₁₀ ;

[0037] R₁₀ 和 R₁₁ 各自独立地为氢 ;C₁-C₁₂ 烷基 ;或苯基 -C₁-C₄ 烷基 ;和

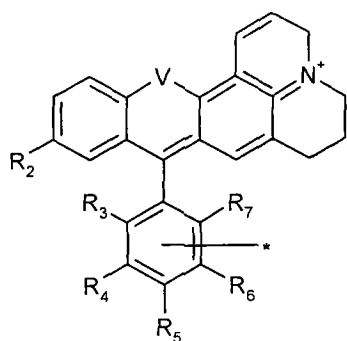
[0038] R₁、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 V 如式 (1) 中所定义。

[0039] 更优选的式 (1) 的化合物是那些化合物,其中

[0040] Y₁ 和 Y₂ 对应于式 (1b),

[0041]

(1b)



'其中

[0042]

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如式 (1) 中所定义 ; 和最优选的是那些式 (1) 的化合物, 其中

[0043]

R_2 是 $NR_{10}R_{11}$; 或 OR_{10} ;

[0044]

R_{10} 和 R_{11} 各自独立地为氢 ; C_1 - C_{12} 烷基 ; 或苯基 - C_1 - C_4 烷基 ; 和

[0045]

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如式 (1) 中所定义。

[0046]

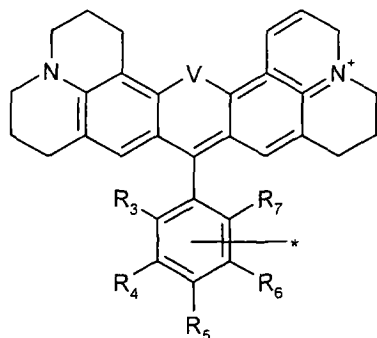
此外, 式 (1) 的化合物是优选的, 其中

[0047]

Y_1 和 Y_2 对应于式 (1c),

[0048]

(1c)



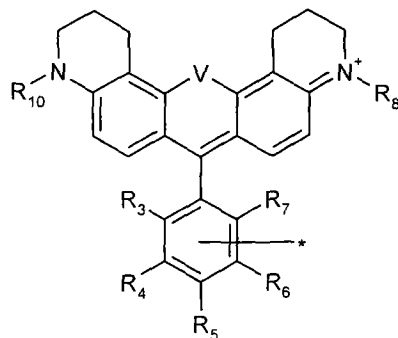
'其中

[0049]

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 V 如式 (1) 中所定义 ; 或式 (1) 的化合物, 其中 Y_1 对应于式 (1d),

[0050]

(1d)



'其中

[0051]

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 V 如式 (1) 中所定义。

[0052]

此外, 式 (1) 的化合物是优选的, 其中

[0053]

X_1 和 X_2 各自独立地为 C_1 - C_5 亚烷基。

[0054]

也优选的是式 (1) 的化合物, 其中

[0055]

Z_1 和 Z_2 各自独立地为式 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{**}$ 的二价基团, 其中

[0056]

分别地, 星号 (*) 连接至 Y , 星号 (**) 连接至 X_1 或 X_2 。

[0057]

最优选的是式 (1) 的化合物, 其中

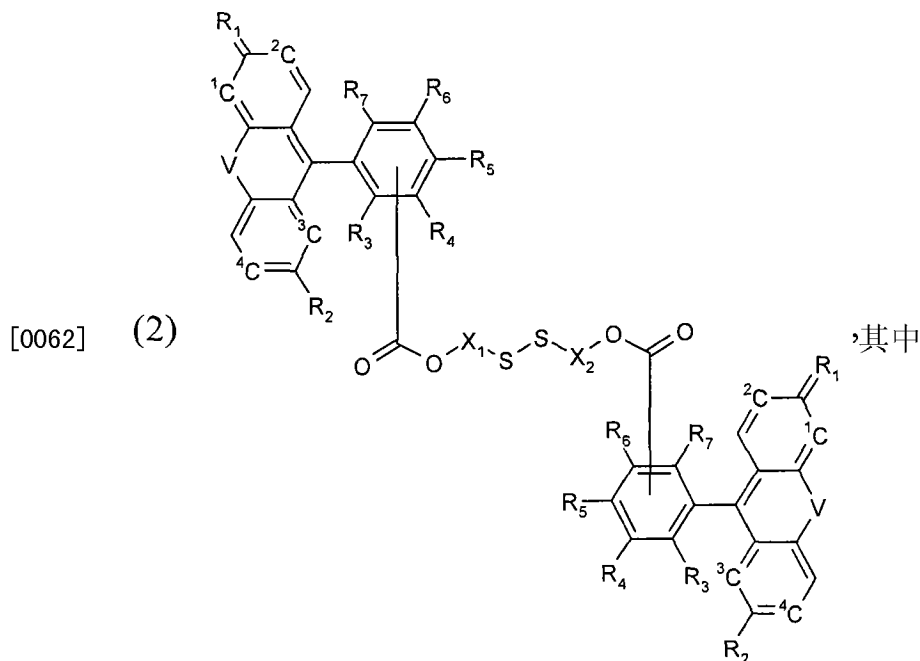
[0058]

X_1 与 X_2 具有相同的定义 ;

[0059] Y_1 与 Y_2 具有相同的定义, 和

[0060] Z_1 与 Z_2 具有相同的定义。

[0061] 本发明最优的化合物对应于式 (2),



[0063] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X_1 、 X_2 和 V 如式 (1) 中所定义。

[0064] 式 (1) 的染料也可以水合物或溶剂化物 (solvent) 的形式存在。

[0065] 本发明的另一实施方式涉及制备式 (1) 的染料的方法。

[0066] 通常, 该方法包括使预先形成的咕吨分子酸 (xanthene molecule acid) 与含有巯基的醇进行酯化。

[0067] 反应通常通过接触来引发, 例如通过将初始化合物混合在一起, 或通过将一种初始化合物逐滴添加至另一种化合物中来引发。

[0068] 通常, 在混合初始化合物的过程中, 温度为 250–400K, 优选为 270–300K。

[0069] 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。反应时间通常为 3h 至 3 天。

[0070] 选择的反应压力通常为 50kPa–3MPa, 尤其是 100kPa–1MPa, 更加尤其是大气压力。

[0071] 该反应优选在催化剂存在下进行。

[0072] 式 (1b) 的化合物与催化剂的摩尔比通常选择为 10 : 1 至 1 : 5, 尤其是 10 : 1 至 1 : 1。

[0073] 优选的是酸催化剂, HA 和路易斯酸如 Ag^+ ; 碱性催化剂如叔氮碱 (tertiary nitrogen base)。

[0074] 此外, 可在有或没有溶剂的情况下进行反应, 但优选在溶剂 (优选为有机溶剂或溶剂混合物) 存在下进行反应。

[0075] 优选的溶剂为醇, 如甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇或丁醇; 腈, 如乙腈或丙腈; 酰胺, 如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮; 卤代烃如氯仿、二氯甲烷、三氯乙烯或氯苯; 或其它溶剂如二甲亚砜或水或上述溶剂的混合物。

[0076] 可有利地对本发明方法制备的产物进一步加工 (workup) 和分离, 如果需要, 可对

其进行纯化。

[0077] 通常,将反应混合物的温度降低至 350-273K,尤其是 320-273K 来开始该加工。

[0078] 有利的是,历经数小时的时限缓慢地降低温度。

[0079] 通常,滤出反应产物,随后干燥。

[0080] 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。

[0081] 干燥温度取决于所施加的压力。干燥通常在 50-200mbar 的真空进行。

[0082] 干燥通常在 313-363K,尤其是 323-353K,并且更加尤其是 328-348K 范围内的温度进行。

[0083] 有利地,在分离之后通过重结晶纯化产物。

[0084] 本发明式 (1) 的染料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 (depth of shade) 和其良好的牢固性 (fastness) (例如耐洗性、耐光、耐香波洗和耐摩擦) 为特征。本发明的染料和染料制剂的稳定性,尤其储藏稳定性是优良的。

[0085] 通常,可将基于合成的毛发染色剂分成三组:

[0086] - 暂时性染色剂

[0087] - 半长效染色剂,和

[0088] - 长效染色剂 (permanent dyeing agent)。

[0089] 所述染料可与其它染料结合,以增加其色调多样性。

[0090] 因此,可将本发明式 (1) 的染料与以下物质结合:相同或其它类型的染料,尤其是直接染料、氧化染料;偶合剂化合物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。

[0091] 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,阳离子或阴离子染料,例如酸性染料。

[0092] 式 (1) 的染料可与不同于式 (1) 的染料的至少一种单一直接染料结合使用。

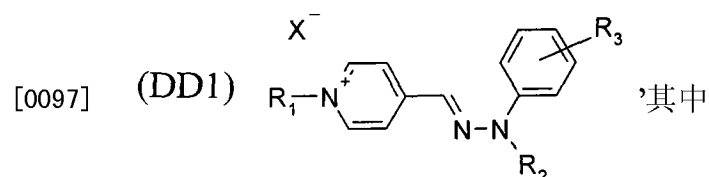
[0093] 直接染料不需要加入任何氧化剂来使它们的染色效果呈现。因此,染色效果没有用长效染色组合物获得的效果持久。因此直接染料优选用于半长效毛发染料。

[0094] 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“**Europäisches 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。

[0095] 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-苯甲醚硫酸盐、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(Hydroxyanthrylamino propyl methyl 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。

[0096] 此外,可将式(1)的染料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,或与 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,



[0098] 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;

[0099] 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 X^- 是阴离子;

[0100] 优选式(DD1)的化合物,其中

[0101] R_1 是甲基; R_2 为苄基; R_3 是氢;和 X^- 是阴离子;或其中

[0102] R_1 是苄基; R_2 是苄基; R_3 是氢;和 X^- 是阴离子;或其中

[0103] R_1 是苄基; R_2 是甲基; R_3 是氢;和 X^- 是阴离子。

[0104] 此外,阳离子硝基苯胺和蒽醌染料可用于与式(1)的染料结合,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。

[0105] 也可将式(1)的染料与酸性染料,例如国际名称(Color Index)或商品名已知的那些染料结合。

[0106] 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。

[0107] 这些酸性染料可以以单一组分或其任何组合的方式使用。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 也可容易地将本发明的式 (1) 的染料与酸性染料和 / 或助剂结合使用, 例如:

[0111] - 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;

[0112] - 酸性毛发染色组合物, 其包括各种类型的有机溶剂, 代表性的有苯醇, 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;

[0113] - 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;

[0114] - 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。

[0115] 式 (1) 的染料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。

[0116] 此外, 式 (1) 的染料也可与氧化染料体系结合使用。

[0117] 最初状态并不是染料而是染料前体的氧化染料根据它们的化学性质分成显色剂和偶合剂化合物。

[0118] 合适的氧化染料例如在以下文献中有描述:

[0119] - DE 19 959 479, 尤其是第 2 栏第 6 行至第 3 栏第 11 行;

[0120] - 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 8 章, 第 264-267 页 (氧化染料)。

[0121] 优选的显色剂化合物例如是芳族伯胺 (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; 或二氨基吡啉衍生物; 杂环胺;

4-氨基吡唑衍生物;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。

[0122] 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)的显色剂化合物。具有芳族 OH 基团的显色剂化合物也是合适的,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。

[0123] 优选的显色剂化合物披露于 DE 19959479 第 2 页第 8-29 行中。

[0124] 更优选的显色剂化合物是对苯二胺、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。

[0125] 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。

[0126] 式(1)的染料也可与 DE 19 717 224(第 2 页第 50 至 66 行和第 3 页第 8 至 12 行中)中披露的可用作直接染料的不饱和醛一起使用,或者与氧化染料前体一起使用。

[0127] 还优选的是,与式(1)的染料组合的氧化染料前体如下:

[0128] -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;

[0129] -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;

[0130] -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;

[0131] -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);

[0132] -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;

[0133] -用于评价棕色-绿色色调的对甲苯二胺和间苯二酚;

[0134] -用于评价蓝色-紫色色调的对甲苯二胺和 1-萘酚,或

[0135] -用于评价棕色-金色色调的对甲苯二胺和 2-甲基间苯二酚。

[0136] 此外,可将可自氧化的化合物与式(1)的染料结合使用。

[0137] 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。

[0138] 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 页的第三段所述。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 式 (1) 的染料还可与天然存在的染料结合使用,如指甲花红 (henna red)、指甲花中间色 (henna neutral)、指甲花黑 (henna black)、甘菊粉 (camomile blossom)、檀香木 (sandalwood)、红茶 (black tea)、药炭鼠李树皮 (Rhamnus frangula bark)、鼠尾草绿 (sage)、坎佩切木 (campeche wood)、茜草根 (madder root)、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。

[0142] 另外,式 (1) 的染料还可与封端的重氮化合物结合使用。

[0143] 合适的重氮化合物例如 W02004/019897 (第 1 和 2 页) 中的式 (1)-(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)。

[0144] 与本发明的式 (1) 的染料结合使用的其它优选染料或染料组合描述在:

[0145] (DC-01): W0 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;

[0146] (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;

[0147] (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;

[0148] (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;

[0149] (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;

[0150] (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;

[0151] (DC-07): EP 998, 908, 其中披露包括阳离子直接染料和吡啶并-[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;

[0152] (DC-08): FR-2788432, 其中披露阳离子染料和 Arianors 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 arianoren 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, 第 53 页第 1 行至第 63 页第

23 行；

[0153] (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；

[0154] (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；

[0155] (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；

[0156] (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；

[0157] (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；

[0158] (DC-14) :WO 99/20234,其中描述了包括至少一种阳离子直接染料和至少一种可自氧化染料尤其是苯、吡啶和吡啶衍生物的组合物,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；

[0159] (DC-15) :EP 850 636,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,尤其是第5页第41行至第7页第52行；染色制剂,第19页第50行至第22页第12行；

[0160] (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)亚烷基二胺以及它们的酸加成盐中的至少一种氧化显色碱(oxidation base),选自间二苯酚类及其酸加成盐的至少一种偶合剂,至少一种阳离子直接染料,和至少一种氧化剂,尤其第6页第50行至第8页第44行；染色制剂,第21页第30行至第22页第57行；

[0161] (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；

[0162] (DC-18) :DE 197 172 24,其中披露染色剂,包括不饱和醛和偶合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。

[0163] 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) 的染料加到该染料组合或染料制剂中, 或者可被至少一种式 (1) 的染料代替。

[0164] 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, 其包括至少一种式 (1) 的染料。

[0165] 优选将式 (1) 的染料加到组合物中用于处理有机物质, 优选用于染色, 其加入量为该组合物总重量的 0.001-5wt% (下文中仅用“%”表示), 尤其是 0.005-4wt%, 更加尤其是 0.2-3wt%。

[0166] 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。

[0167] 制剂的技术形式例如有溶液, 尤其是增稠的水溶液或含醇的水溶液、霜膏 (cream)、泡沫、香波、粉末、凝胶或乳液 (emulsion)。

[0168] 通常将染色组合物以 50 至 100g 的量施用于含角蛋白的纤维。

[0169] 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。

[0170] 即用型染色组合物的 pH 值通常为 2 至 11, 优选为 5 至 10。

[0171] 优选在染色过程即将开始之前用不含氧化剂的组合物制备对还原不稳定的染色组合物。

[0172] 本发明的一种优选实施方式涉及染料制剂, 其中式 (1) 的染料是粉末形式。

[0173] 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, 如果存在稳定性和 / 或溶解性问题, 则优选使用粉末制剂。

[0174] 合适的化妆用毛发护理制剂是毛发处理制品, 如香波和调理剂形式的毛发洗涤制剂; 护发制品, 如预处理制品或免洗产品 (leave-on product) 例如喷雾剂、霜膏、凝胶、洗剂、摩丝 (mousses) 和油、生发油 (hair tonics)、造型霜膏 (styling cream)、造型凝胶 (styling gels)、润发脂 (pomade)、发用漂洗剂、处理包、深入型头发处理剂; 头发结构化制剂, 如用于烫发 (热烫、温烫、冷烫) 的烫发制剂、直发剂、液体头发定型制剂、头发泡沫、头发喷雾剂; 漂发剂, 如过氧化氢溶液、光亮洗发剂、漂白霜膏、漂白粉末、漂白糊剂或油; 暂时、半长效或长效染发剂, 包含自氧化染料、或天然头发着色剂如指甲花染料或甘菊的制剂。

[0175] 对于人类毛发应用, 通常可将本发明的染色组合物加入至含水化妆品载体中。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、霜膏、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。Research Disclosure 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加入至无水载体中, 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。

[0176] 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。

[0177] 用于染发组合物的其它载体例如描述于 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。

[0178] 香波具有例如以下组成:

[0179] 0.01 至 5wt% 式 (1) 的染料;

[0180] 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);

[0181] 20wt% 椰油基两性乙酸钠 (sodium cocoamphoacetate);

[0182] 0.5wt% 甲氧基 PEG (7) / PPG (3) 氨基丙基二甲聚硅氧烷;

[0183] 0.3wt % 羟丙基瓜尔羟丙基三甲基氯化铵 (hydroxypropyl guarhydroxypropyltrimonium chloride);

[0184] 2.5wt% PEG-200 氢化甘油醚棕榈酸酯; PEG-7 甘油醚椰油酸酯;

[0185] 0.5wt% 二硬脂酸聚乙二醇 (150) 酯 (PEG-150 distearate);

[0186] 2.2wt% 柠檬酸;

[0187] 香料、防腐剂; 和

[0188] 余量的水。

[0189] 可将式 (1) 的染料以液体至糊状制品 (含水或不含水) 的形式或干粉的形式储存。

[0190] 当将染料和助剂以液体制品的形式储存在一起时, 该制品应该是基本上无水的, 以减少化合物的反应。

[0191] 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)。

[0192] 下述助剂优选地用于本发明的毛发染色组合物中:

[0193] - 非离子聚合物, 例如乙烯基吡咯烷酮 / 丙烯酸乙烯酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮 / 乙酸乙烯酯共聚物以及聚硅氧烷;

[0194] - 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;

[0195] - 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乙基甲基丙烯酸酯 / 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/imidazoliummethochloride copolymer);

[0196] - 季铵化的聚乙烯醇;

[0197] - 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;

[0198] - 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 (terpolymer) ;

[0199] - 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;

[0200] - 结构剂, 例如葡萄糖和马来酸;

[0201] - 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;

[0202] - 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、它们与脂肪酸的缩合产物以及季铵化的蛋白水解物;

[0203] - 芳香油、二甲基异山梨糖醇和环糊精;

[0204] - 增溶剂, 例如乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇;

[0205] - 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),

[0206] - 调节 pH 值的物质;

[0207] - 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;

[0208] - 胆固醇;

[0209] - 光稳定剂和紫外线吸收剂, 如下表所列;

[0210]

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]二环[2.2.1]庚-2-酮	36861-47-9
2	1,7,7-三甲基-3-(苯基亚甲基)二环[2.2.1]庚-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-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-氧代二环[2.2.1]庚-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)氧基]二硅氧烷基]丙基]-苯酚	155633-54-8

[0211]

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
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)氧基]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-氰基-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-磺酸及其盐	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-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-二环[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-丙烯基)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,

[0212] 使用紫外线吸收剂能够有效地保护天然和染过色的毛发不受太阳的有害射线的影响,并增加染过色的毛发的耐洗性。

[0213] 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:

[0214] - 如 WO 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 页所述的阳离子苯并三唑紫外线吸收剂;

[0215] - 如 WO 01/36396,尤其是第 11 页第 14 行至第 18 页所述的阳离子苯并三唑紫外线吸收剂与抗氧化剂的组合;

[0216] - 如美国专利 5 922 310,尤其是第 2 栏第 1 至 3 行所述的紫外线吸收剂与抗氧化剂的组合;

[0217] - 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 行所述的紫外线吸收剂与抗氧化剂的组合;

[0218] - 如美国专利 5 830 441,尤其是第 4 栏第 53 至 56 行所述的紫外线吸收剂的组合;

[0219] - 如 WO 01/36396,尤其是第 11 页第 9 至 13 行的紫外线吸收剂的组合;或

[0220] - 如 WO 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 页所述的三嗪衍生物。

[0221] 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;

[0222] - 稠度调节剂, 例如糖酯、多元醇酯或多元醇烷基醚;

[0223] - 脂肪和蜡, 例如鲸蜡、蜂蜡、褐煤蜡、石蜡、脂肪醇和脂肪酸酯;

[0224] - 脂肪烷醇酰胺;

[0225] - 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;

[0226] - 络合剂, 例如 EDTA、NTA 和膦酸;

[0227] - 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 行中的多元醇和多元醇醚, 例如为甘油、丙二醇、丙二醇单乙醚、丁二醇、苄醇、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;

[0228] - 遮光剂, 例如胶乳;

[0229] - 珠光剂, 例如乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯;

[0230] - 推进剂, 例如丙烷-丁烷混合物、N₂O、二甲醚、CO₂ 和空气;

[0231] - 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;

[0232] - 含糖聚合物, 如 EP-A-970 687 描述的含糖聚合物;

[0233] - 季铵盐, 如在 WO 00/10517 描述的季铵盐;

[0234] - 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%;

[0235] 本发明的染色组合物通常包括至少一种表面活性剂。

[0236] 合适的表面活性剂是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。

[0237] 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):

[0238] - 具有 10 至 22 个碳原子的直链脂肪酸 (肥皂),

[0239] - 式 R-O-(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-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,

- [0240] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基肌氨酸盐,
- [0241] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基牛磺酸盐,
- [0242] - 酰基中具有 10 至 18 个碳原子的酰基羟乙磺酸盐 (acyl isothionates),
- [0243] - 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,
- [0244] - 具有 12 至 18 个碳原子的直链烷基磺酸酯,
- [0245] - 具有 12 至 18 个碳原子的直链 α -烯烴磺酸酯,
- [0246] - 具有 12 至 18 个碳原子的脂肪酸的 α -磺基脂肪酸甲酯,
- [0247] - 烷基硫酸盐和式 $R' - O(CH_2-CH_2-O)_{x'} - SO_3H$ 的烷基聚乙二醇醚硫酸盐, 其中 R' 优选为具有 10 至 18 个碳原子的直链烷基, $x' = 0$ 或 1 至 12,
- [0248] - 根据 DE-A-3 725 030 的表面活性的羟基磺酸盐的混合物;
- [0249] - 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;
- [0250] - 根据 DE-A-3 926 344, 尤其是第 2 页第 36 至 54 行, 具有 12 至 24 个碳原子和 1 至 6 个双键的不饱和脂肪酸的磺酸盐;
- [0251] - 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
- [0252] - 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。
- [0253] 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。
- [0254] 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。
- [0255] 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 个碳原子。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。
- [0256] 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:
- [0257] -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, 2 至 30mol 环氧乙烷和 / 或 0 至 5mol 环氧丙烷与具有 12 至 22 个碳原子的脂肪酸的加成产物, 以及 2 至 30mol 环氧乙烷和 / 或 0 至 5mol 环氧丙烷与烷基中具有 8 至 15 个碳原子的烷基苯酚的加成产物,

[0258] -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,

[0259] - C_8 - C_{22} 烷基 - 单糖苷和 C_8 - C_{22} 烷基 - 低聚 - 糖苷及其乙氧基化的类似物,

[0260] -5 至 60mol 环氧乙烷与蓖麻油和氢化蓖麻油的加成产物,

[0261] - 环氧乙烷与失水山梨糖醇脂肪酸酯的加成产物,

[0262] - 环氧乙烷与脂肪酸烷醇酰胺的加成产物。

[0263] 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。

[0264] 可以优选使用具有受限的同系物分布的产物。

[0265] 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)。

[0266] 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。

[0267] 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。

[0268] 四元酯化合物 - 所谓的“季酯 (esterquats)”, 例如以商品名 Stepantex[®] 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。

[0269] 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。

[0270] 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, 以及结果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。

[0271] 式 (1) 的染料适合用于对有机物质, 优选含角蛋白的纤维进行染色。

[0272] 本发明另一优选的实施方式涉及用式 (1) 的硫醇染料处理含角蛋白的纤维的方法。

[0273] 该方法包括

[0274] (a) 使至少一种式 (1) 的化合物与角蛋白纤维接触,

[0275] (b) 静置该纤维, 和

[0276] (c) 然后冲洗纤维。

[0277] 例如, 染色的方法如 WO 01/66646 第 15 页第 32 行至第 16 页第 2 行中所述。

[0278] 另一优选的方法包括在还原剂存在下处理毛发。

[0279] 优选的还原剂为例如巯基乙酸或其盐、甘油单巯基乙酸酯、半胱氨酸、2- 巯基丙酸、2- 巯基乙胺、硫羟乳酸、硫甘油、亚硫酸钠、连二亚硫酸盐、亚硫酸铵、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、氢醌、膦、硼氢化物 (borohydride)、氰基硼氢化物、三乙酰氧基硼氢化物、三甲氧基硼氢化物盐 (钠盐、锂盐、钾盐、钙盐、季铵盐 (quaternary salt))。

[0280] 此外, 本发明涉及一种方法, 其包括如下处理毛发:

[0281] (a) 任选地用还原剂处理,

[0282] (b) 用至少一种如上所定义的式 (1) 的单一硫醇染料处理, 和

[0283] (c) 用氧化剂处理。

[0284] 在使用上述还原剂的情况下, 步骤 (a) 进行的时限可短, 为 0.1 秒至 30 分钟, 例如为 0.1 秒至 10 分钟。

[0285] 染料混合物施用到毛发上, 可以在 15 至 100°C 的温度范围内进行。通常, 在室温进行施用。

[0286] 反应步骤的顺序通常不是重要的, 可首先施用还原剂或在最后的步骤中施用还原剂。

[0287] 通常, 将氧化剂与酸或碱一起施用。

[0288] 所述酸为例如柠檬酸、磷酸或酒石酸。

[0289] 所述碱为例如氢氧化钠、氨水或单乙醇胺。

[0290] 式 (1) 的染料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。

[0291] 例如, 可通过用手按摩、梳子、刷子或瓶子或结合有梳子或喷嘴的瓶子将式 (1) 的染料施加至毛发上。

[0292] 进一步优选的是, 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) 的染料、碱和氧化剂处理含角蛋白的纤维。

[0293] 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, 将碱和过氧化氢的水溶液的混合物施加于含角蛋白的纤维, 让所施加的混合物保持在毛发上, 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, 并对毛发进行染色。

[0294] 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。

[0295] 通常, 将含氧化剂的组合物在 15 至 45°C 在纤维上保持 0 至 15 分钟, 尤其是 0 至 5

分钟,通常的用量为 30 至 200g。

[0296] 氧化剂为例如过硫酸盐或过氧化氢稀溶液、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,或如果使用基于半长效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 bromat fixations)或酶也是适用的。

[0297] 还优选的氧化剂是

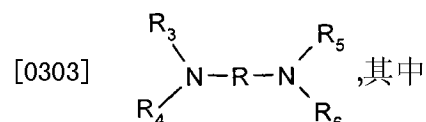
[0298] - 用来获得淡化颜色的氧化剂,如 WO 97/20545,尤其是第 9 页第 5 至 9 行所述,

[0299] - 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。

[0300] 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。

[0301] 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。

[0302] 通常,使用氧化剂的染色在碱存在下进行,所述碱例如氨水、碱金属碳酸盐(碳酸钾或碳酸锂)、碱土金属碳酸盐、烷醇胺,例如单-、二-或三乙醇胺、碱金属氢氧化物(氢氧化钠)、碱土金属氢氧化物或下式的化合物:



[0304] R 是亚丙基残基,其可取代有 OH 或 C₁-C₄ 烷基,

[0305] 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。

[0306] 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。

[0307] 将包括式 (1) 的染料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。

[0308] 第一隔室含有例如至少一种式 (1) 的染料和任选的其它直接染料和碱化剂,第二隔室中为氧化剂;或第一隔室中为至少一种式 (1) 的染料和任选的其它直接染料,第二隔室中为碱化剂,以及第三隔室中为氧化剂。

[0309] 本发明另一优选的实施方式涉及用氧化性染料对毛发进行染色的方法,其包括

[0310] (a) 混合至少一种式 (1) 的染料、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其它染料的氧化剂,和

[0311] (b) 使含角蛋白的纤维与步骤 a) 中制备的混合物接触。

[0312] 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。

[0313] 优选地,根据第一优选的实施方式,通过下述方法制备即用型组合物,该方法包括:涉及储存的预备步骤(preliminary step),一方面包括单独储存组分(A),另一方面包括单独储存组分(B),以及在即将将该混合物施用到含角蛋白的纤维之前,将(A)和(B)混合到一起,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)的染料,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。

[0314] 根据制备即用型染料组合物的第二优选的实施方式,该方法包括:涉及储存的预备步骤,一方面包括单独储存组分(A),另一方面包括单独储存组分(A'),以及最后包括单独储存组分(B),以及在即将将该混合物施用至含角蛋白的纤维之前,将组分(A)、(A')和(B)混合到一起,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)的染料;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。

[0315] 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)的染料(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。

[0316] 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、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)。

[0317] 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。

[0318] 本发明染色组合物中非常合适的赋形剂是锯屑。

[0319] 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。

[0320] 此外,本发明涉及式(1)的染料与可自氧化的化合物及任选的另外染料对含角蛋白纤维进行染色的方法。

[0321] 此外,本发明涉及用式(1)的染料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,

[0322] (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)的染料处理含角蛋白的纤维;和

[0323] (b). 任选地在其它染料,和任选的至少一种式(1)的染料存在下,通过用酸处理将pH调节为6至2的范围,

[0324] 条件是至少在步骤(a)或(b)的至少一个步骤中存在至少一种式(1)的染料。

[0325] 可以以任何期望的顺序连续施用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,或者同时施用上述物质。

[0326] 优选以单一组合物同时施用封端的重氮化合物和偶合剂化合物。

[0327] "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。

[0328] 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。

[0329] 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。

[0330] 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。

[0331] 此外, 本发明涉及用式 (1) 的染料和至少一种酸性染料对含角蛋白纤维进行染色的方法。

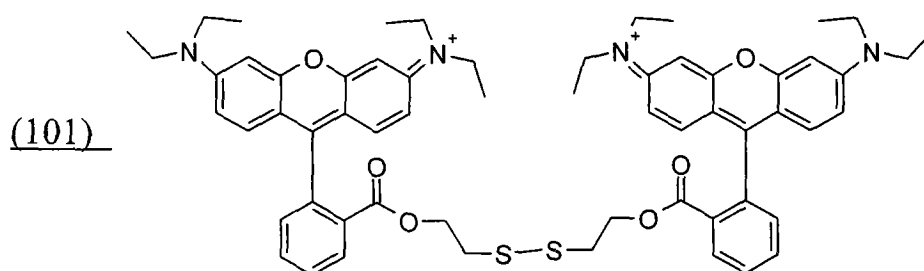
[0332] 以下实施例用于说明染色的方法, 该方法并不限于此。除非具体指出, 份数和百分比是基于重量的。指定的染料的数量是相对于被着色的物质的。

[0333] 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)。

[0334] A. 制备实施例

[0335] 实施例 A1 : 式 (101) 的化合物的制备

[0336]



[0337] (a_1) 缩合

[0338] 将 300ml 氯仿加到反应容器中。

[0339] 在搅拌下加入 10.5g 若丹明 B。

[0340] 加入等当量的 2,2-二巯基二乙醇 (2,2-dithiodiethanol) (1.54g)、二环己基碳二亚胺 (12.0g) 和催化剂量的吡咯烷并吡啶 (pyrrolidinopyridine) (7.6g)。

[0341] 将反应混合物在 293°C 搅拌 24h。

[0342] 通过用 100ml 3% 盐酸溶液洗涤, 然后用 100ml 具有 3% 盐的水洗涤, 来分离反应产物。

[0343] 将溶液真空蒸发至干, 得到 12g 红蓝色 (reddish blue) 固体产物。

[0344] 产物用氘化甲醇中的 ^1H -NMR 数据 (128 次扫描)/360MHz 表征:

[0345]

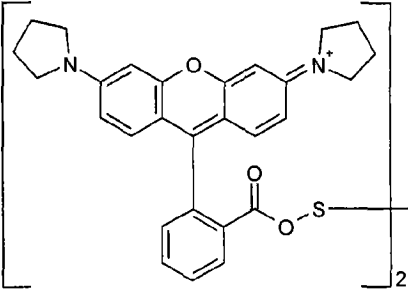
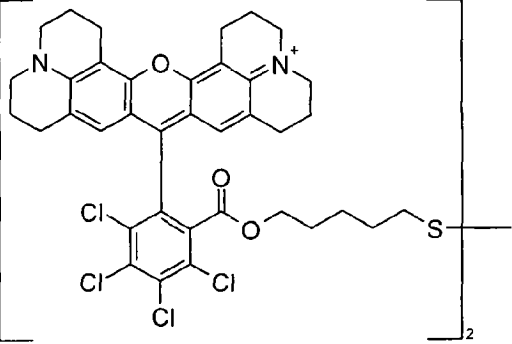
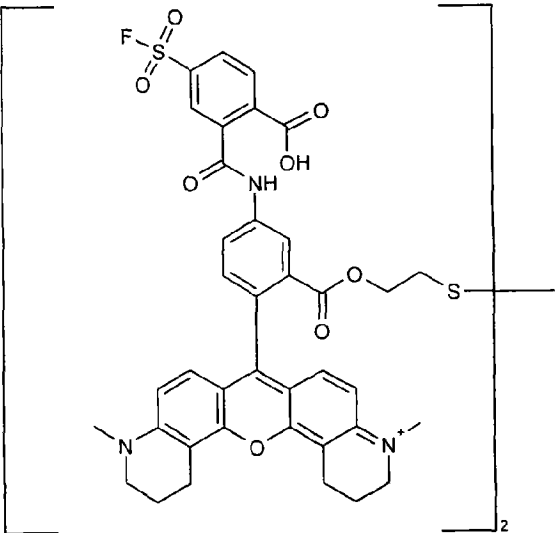
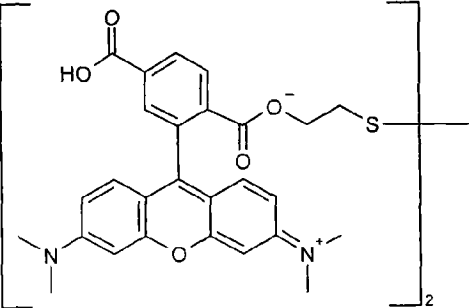
8.350	d	6.7	1.98	苯
7.831	d 重叠	6.7	2.02	苯
7.831	d 重叠	6.6	2.03	苯
7.425	d	6.1	2.04	苯
7.153	d	8.8	4.02	咕吨 (xanten)

7.102	d	9.1	4.05	咕吨
6.984	s		4.0	咕吨
4.21	t	6	4.00	亚乙基
3.70	t	7	16.10	乙基
2.57	t	6	4.08	亚乙基
1.319	t	7	24.3	乙基

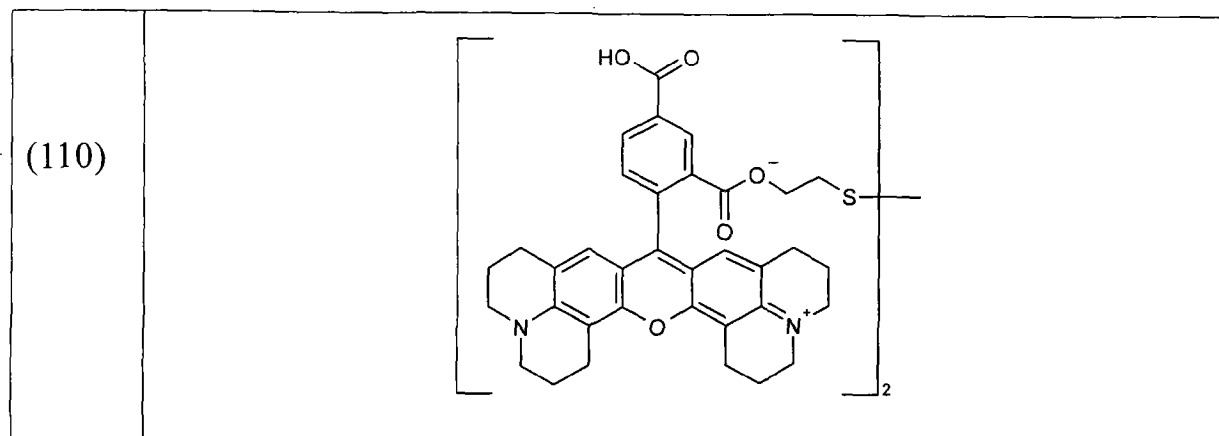
[0346] 实施例 A2-A10：

[0347] 以下化合物 (102-110) 可根据实施例 1 中所述的方法制备：

[0348]

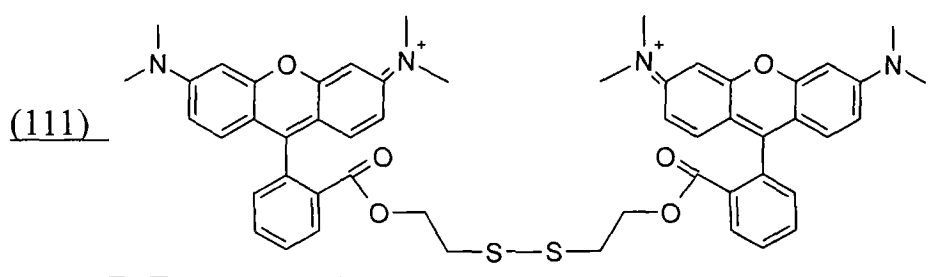
(106)	
(107)	
(108)	
(109)	

[0350]



[0351] 实施例 A11: 式 (111) 的化合物的制备

[0352]



[0353] (a) 缩合

[0354] 将 300ml 氯仿加到反应容器中。

[0355] 在搅拌下加入 10.5g 原料, 加入等当量的 2,2'-二巯基二乙醇 (1.54g)、二环己基碳二亚胺 (12.0g) 和催化剂量的吡咯烷并吡啶 (7.6g)。

[0356] 将反应混合物在 293°C 搅拌 24h。

[0357] 通过用 100ml 3% 盐酸溶液洗涤, 然后用 100ml 具有 3% 盐的水洗涤, 来分离反应产物。

[0358] 将溶液真空蒸发至干, 得到 12g 红蓝色固体产物。

[0359] 产物用氘化甲醇中的 ^1H -NMR 数据 (128 次扫描)/360MHz 表征:

[0360]

7.970	d	9.7	1.98	苯
7.571	d 重叠	9.5	2.02	苯
7.571	d 重叠	9.6	2.03	苯
7.436	d	2.6	2.04	咕吨
7.215	d	6.8	4.02	咕吨
7.102	d	6.5	2.025	苯
6.528	s		4.05	咕吨

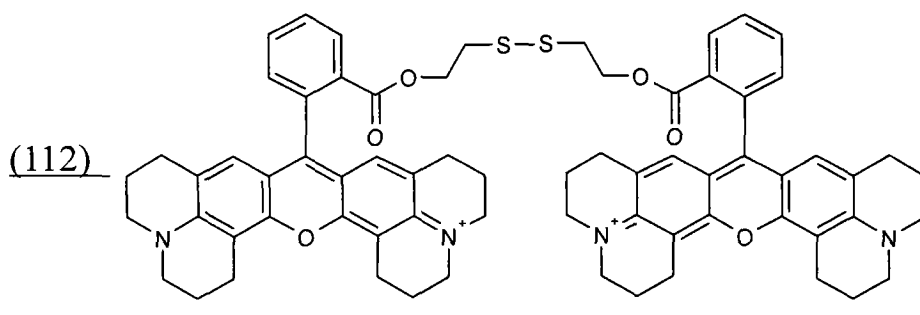
4.19	t	7	4.00	亚乙基
3.29	t	7	16.10	甲基

[0361]

2.57	t	7	4.08	亚乙基
------	---	---	------	-----

[0362] 实施例 A12 :式 (112) 的化合物的制备

[0363]



[0364] 将 300ml 氯仿加到反应容器中。

[0365] 在搅拌下加入 10.5g 若丹明 G, 加入等当量的 2,2'-二硫基二乙醇 (1.54g)、二环己基碳二亚胺 (12.0g) 和催化剂量的吡咯烷并吡啶 (7.6g)。将反应混合物在 293°C 搅拌 24h。

[0366] 通过用 100ml 3% 盐酸溶液洗涤, 然后用 100ml 具有 3% 盐的水洗涤, 来分离反应产物。

[0367] 将溶液真空蒸发至干, 得到 12g 红蓝色固体产物。

[0368] 产物用氘化氯仿中的 ^1H -NMR 数据 (128 次扫描)/360MHz 表征:

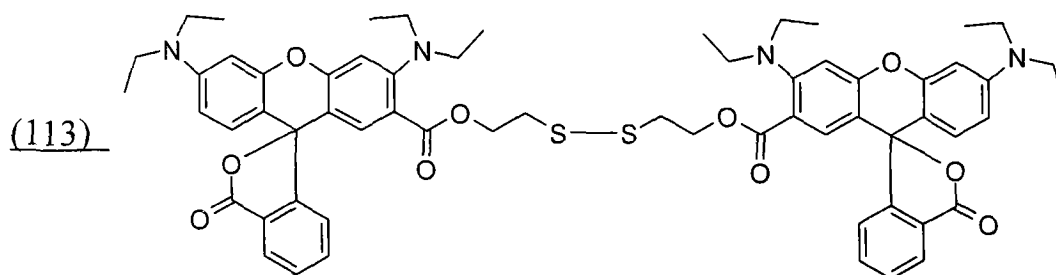
[0369]

8.350	d	6.7	1.98	苯
7.831	d 重叠	6.7	2.02	苯
7.831	d 重叠	6.6	2.03	苯
7.425	d	6.1	2.04	苯
7.153	d	8.8	4.02	咕吨
7.102	d	9.5	4.025	咕吨
6.984	s		4.05	咕吨
4.21	t	6	4.00	亚乙基
3.70	t	7	16.10	亚乙基
2.57	t	6	4.08	亚乙基

2.319	t	7	16.3	亚乙基
-------	---	---	------	-----

[0370] 实施例 A13 : 式 (113) 的化合物的制备

[0371]



[0372] (a) 烷基化试剂

[0373] 在搅拌下, 将 2,2-二硫基二乙醇 (15.4g) 在 100ml 氯仿中的溶液和 241g 吡啶的混合物冷却至 0°C。

[0374] 分批少量地加入 22.0g 甲磺酰氯, 通过外部冷却保持该温度。

[0375] 在添加完成之后, 将该混合物在冰箱中静置过夜, 以完成反应。

[0376] 将反应混合物与水 / 盐酸和冰浆料混合, 分离各相, 用水洗涤并干燥。

[0377] 该甲磺酸二酯 (methanesulfonate diester) 的溶液用于反应步骤 (b)。

[0378] (b) 烷基化

[0379] 用碳酸钠将 250g 水和反应步骤 (a) 中获得的 103g 咕吨前体的反应混合物调节至 pH 9.2。

[0380] 加入 80ml 甲苯和等当量的二酯 (32.0g) 和催化剂量的溴化四丁基铵 (0.6g), 并将反应混合物在 300K 搅拌 6 小时。

[0381] 将反应产物加热至 350K, 分离下层水相, 洗涤上层甲苯相, 然后加入 160ml 水, 并蒸馏出甲苯。

[0382] 通过过滤分离沉淀, 并真空干燥, 得到 90g 橙色固体产物。

[0383] 产物用氘化氯仿中的 ¹H-NMR 数据 (128 次扫描) / 360MHz 表征:

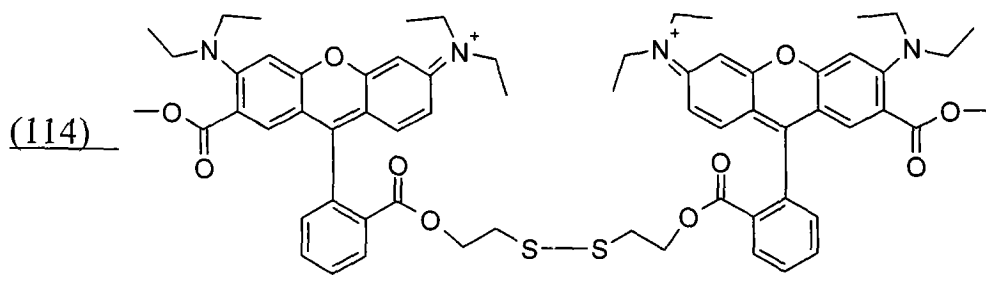
[0384]

7.970	d	6.7	1.98	苯
7.571	d 重叠	6.5	2.02	苯
7.571	d 重叠	6.6	2.03	苯
7.436	d	2.6	2.04	咕吨
7.215	d	8.8	4.02	咕吨
7.102	d	9.5	2.025	苯
6.528	s		4.05	咕吨

4.19	t	7	4.00	亚乙基
3.29	t	7	16.10	乙基
2.57	t	7	4.08	亚乙基
1.319	t	7	24.3	乙基

[0385] 实施例 A14 : 式 (114) 的化合物的制备

[0386]



[0387] (a) 缩合

[0388] 将 300ml 氯仿加到反应容器中。

[0389] 在搅拌下加入 10.5g 颜料橙 (Pergascript Orange), 加入等当量的 2,2-二巯基乙醇 (1.54g) 和二环己基碳二亚胺 (12.0g) 和催化剂量的吡咯烷并吡啶 (7.6g), 并将反应混合物在 293°C 搅拌 24h。

[0390] 通过用 100ml 3% 盐酸溶液洗涤, 然后用 100ml 具有 3% 盐的水洗涤, 来分离反应产物。

[0391] 将溶液真空蒸发至干, 得到 12g 红蓝色固体产物。

[0392] 产物用氘化氯仿中的 ^1H -NMR 数据 (128 次扫描)/360MHz 表征:

[0393]

7.970	d	9.7	1.98	苯
7.571	d 重叠	9.5	2.02	苯
7.571	d 重叠	9.6	2.03	苯
7.436	d	2.6	2.04	咕吨
7.215	d	6.8	4.02	咕吨
7.102	d	6.5	2.025	苯
6.528	s		4.05	咕吨
4.19	t	7	4.00	亚乙基

3.29	t	7	16.10	乙基
2.57	t	7	4.08	亚乙基
1.319	t	7	24.3	乙基

[0394] B. 应用实施例

[0395] 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。

[0396] 在以下应用实施例组合中, 使用以下给出的定义:

[0397] 溶液 1(长效洗液(permanent lotion), pH 8.2):

[0398] 水、巯基乙酸铵、碳酸氢铵、乙氧基二甘醇、己二醇、巯基乙酸; 硫羟乳酸、PEG-60 氢化的蓖麻油、甘氨酸、依替膦酸、Isoceteth-20、聚硅氧烷-9、苯乙烯/PVP 共聚物、Trideceth-12、氨基二甲聚硅氧烷、鲸蜡基三甲基氯化铵、氢氧化铵、聚季铵-6(Polyquaternium-6)、异丙醇、变性醇(Alcohol denat.)、西甲硅油(Simethicone)、香料(Parfum)

[0399] 溶液 2(长效固定剂, pH 3.9):

[0400] 基于:

[0401] 水、过氧化氢、丙二醇、月桂基二甲基铵羟基丙基水解小麦蛋白、聚氧乙烯(5) 椰油酰胺(PEG-5 Cocamide)、椰油基两性乙酸钠(Sodium Cocoamphoacetate)、聚季铵-35、椰油基-甜菜碱、对乙酰氨基酚、磷酸、氯化钠、香料

[0402] 溶液 3(染色溶液):

[0403] 将 0.1% 的染料溶于使用柠檬酸或单乙醇胺调节至 pH 9.5 的 10% 非离子表面活性剂(Plantacare 200UP, Henkel) 溶液中。

[0404] 实施例 B1:

[0405] 将 50mg 根据实施例 A14 的式 (114) 的化合物溶于 10g 甲醇中, 然后加入 40g plantaren 溶液(10% 的水水溶液, pH = 9.5)。将该红色染色溶液施用于干发(两束淡黄色、两束中度淡黄色、两束棕色和两束受损的发缕), 并使其在室温保持 20min。然后, 在室温用自来水冲洗发缕, 并干燥 12h。

[0406] 耐洗性: 用香波洗涤 10 次。

[0407]

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

[0408] 应用实施例 B2:

[0409] 将 0.1% 巯基乙酸铵 (Ammoniumthioglycolate) 溶液 (用氨水和柠檬酸将 pH 调节至 8) 施用于用香波洗过的毛发 (两束淡黄色、两束中度淡黄色、两束棕色和两束受损的发缕), 并使其保持 10min。然后, 用自来水冲洗发缕, 并用实施例 B1 的 0.1wt% 着色物质溶液处理该毛巾干燥的发缕, 使其保持 20min, 然后冲洗。然后, 并用溶液 2 (长效固定剂) 处理该毛巾干燥的发缕, 并使其保持 10min。然后, 在室温用自来水冲洗发缕并在室温干燥 12h。

[0410] 耐洗性: 用香波洗涤 10 次。

[0411]

结果:		
发缕	着色	耐洗性
淡黄色	橙色/良好	3-4
中度淡黄色	橙色/良好	3-4
棕色	橙色/良好	4-5
受损的	橙色/良好	3

[0412] 应用实施例 B3:

[0413] 将溶液 1 (长效洗液) 施用于用香波洗过的毛发 (两束淡黄色、两束中度淡黄色、两束棕色和两束受损的发缕), 并使其保持 10min。然后, 在室温用自来水冲洗发缕, 并用实施例 B1 的 0.1wt% 着色物质溶液处理该毛巾干燥的发缕, 使其保持 20min, 然后冲洗。然后, 并用溶液 2 (长效固定剂) 处理该毛巾干燥的发缕, 并使其保持 10min。然后, 在室温用自来水冲洗发缕并在室温干燥 12h。

[0414] 耐洗性: 用香波洗涤 10 次。

[0415]

结果:		
发缕	着色	耐洗性
淡黄色	橙色/非常好	5
中度淡黄色	橙色/非常好	5
棕色	橙色/非常好	5
受损的	橙色/非常好	5

[0416] 应用实施例 B4:

[0417] 将 50mg 根据实施例 A1 的式 (101) 的化合物溶于 10g 甲醇中, 然后加入 40g 水。将该黄色染色溶液施用于干发 (两束淡黄色、两束中度淡黄色和两束受损的发缕), 并使其在室温保持 20min。然后, 用自来水冲洗发缕并干燥 12h。

[0418] 耐洗性: 用香波洗涤 10 次。

[0419]

结果:

[0420]

<u>发缕</u>	<u>着色结果</u>	<u>耐洗性</u>
淡黄色	粉红色 / 良好	2
中度淡黄色	粉红色 / 中等	4
受损的	粉红色 / 良好	2-3

[0421] 应用实施例 B5：

[0422] 将溶液 1(长效洗液)施用于用香波洗过的毛发(两束淡黄色、两束中度淡黄色和两束受损的发缕),并使其保持 10min。然后,在室温用自来水冲洗该发缕,并用实施例 B4 的 0.1wt%着色物质溶液处理该毛巾干燥的发缕,使其在室温保持 20min,然后冲洗。然后,用溶液 2(长效固定剂)处理该毛巾干燥的发缕,并使其保持 10min。然后,用自来水冲洗发缕并在室温干燥 12h。

[0423] 耐洗性:用香波洗涤 10 次。

[0424]

结果:		
<u>发缕</u>	<u>着色</u>	<u>耐洗性</u>
淡黄色	粉红色/良好	4
中度淡黄色	粉红色/良好	4
受损的	粉红色/良好	3