

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810174561.8

[51] Int. Cl.

A61K 8/73 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年5月27日

[11] 公开号 CN 101439007A

[22] 申请日 2008.11.10

[21] 申请号 200810174561.8

[30] 优先权

[32] 2007.11.9 [33] FR [31] 0758914

[71] 申请人 欧莱雅

地址 法国巴黎

[72] 发明人 玛丽-帕斯卡莱·奥杜塞

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 胡交宇

权利要求书5页 说明书28页

[54] 发明名称

氧化染色组合物及其氧化染色方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及一种氧化染色组合物及其氧化染色方法和用途。该染色组合物在适合于染色的介质中包含：(A)一种或多种包含至少一个含8至30个碳原子的疏水性取代基的非离子纤维素衍生物；(B)一种或多种选自二氨基二氮杂环戊烯衍生物的氧化碱；以及(C)一种或多种氧化成色剂。

1. 用于角蛋白纤维的染色组合物, 所述染色组合物在适合于染色的介质中包含:

(A) 一种或多种包含一个或多个含 8 至 30 个碳原子的疏水性取代基的非离子纤维素衍生物;

(B) 一种或多种选自二氨基二氮杂环戊烯衍生物和它们的加成盐中的氧化碱; 以及

(C) 一种或多种氧化成色剂。

2. 根据权利要求 1 的染色组合物, 其特征在于所述非离子纤维素衍生物是被一个或多个含 8 至 30 个碳原子的疏水性取代基取代的羟乙基纤维素。

3. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于所述疏水性取代基为 C₁₀-C₂₂ 烷基。

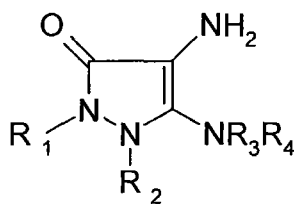
4. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于所述疏水性取代基为十六烷基。

5. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于疏水性取代度在所述聚合物的总重量的 0.1 重量%至 10 重量%、优选 0.1 重量%至 1 重量%并且更优选 0.4 重量%至 0.8 重量%的范围内。

6. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于, 相对于所述组合物的总重量, 一种或多种非离子纤维素衍生物(A)的浓度在 0.01 重量%至 10 重量%、优选 0.05 重量%至 3 重量%并且更优选 0.1 重量%至 1 重量%的范围内。

7. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于, 所述二氨基二氮杂环戊烯衍生物是二氨基吡唑啉酮衍生物。

8. 根据权利要求 7 的染色组合物, 其特征在于, 所述二氨基吡唑啉酮衍生物对应下面的通式(I):



(I)

其中：

- R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同，彼此独立地表示：

- 氢原子；

- 任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代的直链或支链 C_1 - C_{10} 、优选 C_1 - C_6 的烷基：OR₅、NR₆R₇ 或羧基、磺酸基、酰胺基 CONR₆R₇ 或磺酰胺基 SO₂NR₆R₇、脂族杂环比如哌啶和芳基，所述芳基任选被选自 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基中的一个或多个基团取代；

- 任选被选自 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基中的一个或多个基团取代的芳基；

- 任选被选自 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_2 烷氧基中的一个或多个基团取代的含 5 或 6 个环成员的杂芳基；

- R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，表示：

- 氢原子；

- 任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代的直链或支链 C_1 - C_4 、优选 C_1 - C_2 的烷基：羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、酰胺基 CONR₈R₉、磺酰基 SO₂R₈ 和芳基，所述芳基任选被 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基或(二)(C_1 - C_2)烷基氨基取代；

- 任选被选自 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基中的一个或多个基团取代的芳基；

- 酰胺基 CONR₈R₉；

- 磺酰基 SO₂R₈；

- R_8 和 R_9 可以相同或不同，表示氢原子，或者任选被选自羟基和 C_1 - C_2 烷氧基中的一个或多个基团取代的直链或支链 C_1 - C_4 烷基；

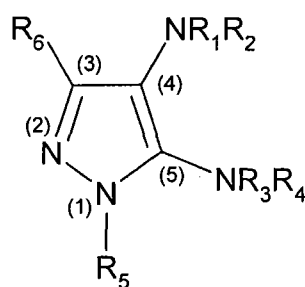
- 一方面 R_1 和 R_2 ，以及另一方面 R_3 和 R_4 ，都还可以与它们连接的

一个或多个氮原子一起形成饱和或不饱和的含 5 至 7 个环成员的杂环，所述杂环任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代或 N-取代：卤素原子、氨基、(二)(C₁-C₄)烷基氨基、(二)羟基(C₁-C₂)烷基氨基、羟基、羧基、酰胺基、(二)(C₁-C₂)烷基酰胺基和 C₁-C₂ 烷氧基，以及任选被选自羟基、氨基、(二)烷基氨基、烷氧基、羧基和磺酰基中的一个或多个基团取代的 C₁-C₄ 烷基；一方面由 R₁ 和 R₂ 与它们连接的一个或多个氮原子形成的，以及另一方面由 R₃ 和 R₄ 与它们连接的一个或多个氮原子形成的所述杂环可以相同或不同，并且形成所述杂环的环成员可以优选选自碳、氮和氧原子。

9. 根据前一权利要求的染色组合物，其特征在于，对应式(I)的所述二氨基吡唑啉酮衍生物为 2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡啶-1-酮或其加成盐。

10. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的染色组合物，其特征在于，所述二氨基二氮杂环戊烯衍生物为二氨基吡唑衍生物。

11. 根据权利要求 10 的染色组合物，其特征在于，所述二氨基吡唑衍生物对应下面的式(II)：

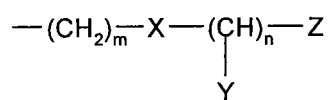


(II)

其中：

-R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 可以相同或不同，表示氢原子；未取代的，或者被选自下列基团中的至少一个取代基取代的 C₁-C₆ 烷基：OR、NHR、NRR'、SR、SOR、SO₂R、COR、COOH、CONH₂、CONHR、CONRR'、PO(OH)₂、SH、SO₃X、非阳离子杂环、Cl、Br 或 I，X 表示氢原子、Na、K 或 NH₄，并且 R 和 R' 可以相同或不同，表示 C₁-C₄ 烷基或烯基；C₂-C₄

羟基烷基；C₂-C₄ 氨基烷基；苯基；被卤素原子或 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、硝基、三氟甲基、氨基或 C₁-C₄ 烷基氨基取代的苯基；苄基；被卤素原子或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、亚甲二氧基或氨基取代的苄基；
下列基团



其中 m 和 n 是可以相同或不同，在 0 和 3 之间并且包括 0 和 3 的整数，X 表示氧原子或基团 NH，Y 表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基，并且当 n 等于 0 时，Z 表示甲基，或者当 n 大于或等于 1 时，Z 表示 C₁-C₄ 烷基，或者 OR 或 NR["]R["]基团，R["]和 R["]可以相同或不同，表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基；或者 R₉ 与在 5 位的 NR₇R₈ 的氮原子形成包含至少 4 个环成员的杂环，-R₆ 表示 C₁-C₆ 烷基；C₁-C₄ 羟基烷基；C₁-C₄ 氨基烷基；(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基；二(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基；羟基(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基；(C₁-C₄)烷氧基甲基；苯基；被卤素原子或者被(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、硝基、三氟甲基、氨基或(C₁-C₄)烷基氨基取代的苯基；苄基；被卤素原子或者被(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、硝基、三氟甲基、氨基或(C₁-C₄)烷基氨基取代的苄基；选自噁吩、呋喃和吡啶中的杂环，或者 -(CH₂)_p-O-(CH₂)_q-OR["]基团，其中 p 和 q 是可以相同或不同，在 1 和 3 之间并且包括 1 和 3 的整数，并且 R["]如上所定义，
应理解的是：所述基团 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 中的至少一个表示氢原子。

12. 根据前一权利要求的染色组合物，其特征在于，对应式(II)的所述二氨基吡唑衍生物为 4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)-1H-吡唑或其加成盐，比如硫酸盐。

13. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物，其特征在于，相对于所述组合物的总重量，一种或多种氧化碱(B)的浓度在 0.001 重量%至 20 重量%、优选 0.005 重量%至 10 重量%，并且更优选 0.01 重量%至 5 重量%的范围内。

14. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物，其特征在于，所述氧化成色剂(C)选自苯成色剂、杂环成色剂和萘成色剂，以及它们的加成盐。

15. 根据前一权利要求的染色组合物, 其特征在于, 所述氧化成色剂(C)是选自间氨基酚类、间苯二胺类和间二酚类以及它们的加成盐中的苯成色剂。

16. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于, 相对于所述组合物的总重量, 一种或多种氧化成色剂(C)的浓度在 0.005 重量%至 15 重量%、优选 0.01 重量%至 10 重量%并且还更优选 0.5 重量%至 5 重量%的范围内。

17. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于, 它包含一种或多种与所述二氨基二氮杂环戊烯衍生物(B)不同的另外的氧化碱, 所述另外的氧化碱选自苯氧化碱和杂环碱。

18. 根据前一权利要求的染色组合物, 其特征在于, 所述另外的氧化碱是选自邻苯二胺类和对苯二胺类、二苯基亚烷基二胺类、对氨基酚类、双-对氨基酚类和邻氨基酚类, 以及它们的加成盐中的苯氧化碱。

19. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于, 它包含一种或多种直接染料, 所述一种或多种直接染料选自硝基苯染料、偶氮直接染料、次甲基直接染料、蒽醌染料、咕吨染料和三芳基甲烷染料以及它们的加成盐。

20. 根据前述权利要求中任一项的染色组合物, 其特征在于, 它包含至少一种氧化剂。

21. 用于将角蛋白纤维氧化染色的方法, 其特征在于, 在至少一种氧化剂的存在下, 将如权利要求 1 至 19 中任一项所述的染色组合物在所述纤维上施用足以产生需要的颜色的时间。

22. 多隔室装置, 其特征在于, 它包含至少一个容纳如权利要求 1 至 19 中任一项所述的染色组合物的第一隔室, 以及至少一个容纳至少一种氧化剂的第二隔室。

23. 如权利要求 1 至 20 中一项所述的组合物用于将角蛋白纤维、尤其是人的角蛋白纤维比如头发染色的用途。

氧化染色组合物及其氧化染色方法和用途

技术领域

本发明涉及一种用于将角蛋白纤维，特别是人的角蛋白纤维如头发氧化染色的组合物，所述组合物包含一种或多种的被一个或多个特殊的疏水性基团改性的非离子纤维素衍生物、一种或多种的二氨基二氮杂环戊烯类染料以及一种或多种的氧化成色剂。

本发明还涉及这种组合物用于将角蛋白纤维染色的用途，并且还涉及使用这种组合物的染色方法。

背景技术

已知的实践是，使用包含通常称为氧化碱的氧化染料前体，如邻苯二胺类或对苯二胺类、邻氨基酚类或对氨基酚类和杂环碱的染色组合物将角蛋白纤维，特别是人头发染色。这些氧化碱是无色或带淡色的化合物，所述化合物与氧化产品组合，可以通过氧化缩合过程产生有色的化合物。

还已知的是可以通过以下方法改变用这些氧化碱获得的色调：将氧化碱与成色剂或着色调节剂组合，后者特别选自芳族间二胺类、间氨基酚类、间二酚类和一些杂环化合物，如吡啶化合物。

作为氧化碱和成色剂包含的分子的变化使得可以获得丰富的色调。

而且，通过这些氧化染料获得的“永久”着色应当满足某一些要求。

因此，它应当没有毒理学缺陷，它应当以所需的浓度获得色调，并且它应当对外部试剂比如光、恶劣天气、清洗、长效卷发、汗水和摩擦表现出良好的坚牢性。

染料还应当使白发被遮盖，最后，应当尽可能为非选择性的，即，它们应当能够获得沿着在其尖端和其根部之间通常不同地敏化(即，受损)

的同一角蛋白纤维尽可能最小的着色差别。

而且，所得组合物应当另外具有良好的流变性，同时具有保持良好着色的性能。特别是，当被施用，尤其是在与氧化剂混合之后，这些组合物不应当流到脸上，或从打算染色的区域流出。

从申请 WO 98/03150 已知，通过将二苯胺氧化碱和至少一种非离子型两亲性聚合物比如用疏水性基团改性的羟基纤维素组合，提高了染色能力。

发明内容

然而，这些组合物并没有完全满足上述要求，并且可以被改进，特别是在染色性能方面，尤其是选择性和坚牢性方面。本发明的目的是获得稳定的头发染色组合物，尤其是膏状的头发染色组合物，该组合物容易制备并且施用，具有良好的流变性能，并且产生浓的并且相对非选择性的，并且经得住角蛋白纤维可能经受的各种侵袭的着色。

这个目的是通过本发明实现的，本发明的主题是用于角蛋白纤维并且特别是用于人的角蛋白纤维比如头发的染色组合物，该染色组合物在适合于染色的介质中包含：

(A) 一种或多种包含一个或多个含 8 至 30 个碳原子的疏水性取代基的非离子纤维素衍生物；

(B) 一种或多种选自二氨基二氮杂环戊烯衍生物以及它们的加成盐中的氧化碱；以及

(C) 一种或多种氧化成色剂。

根据本发明的染色组合物特别具有下列性能：

- 它们使得能够获得具有与膏状物相应的粘度的组合物，该组合物随时间是稳定的，
- 它们的突出之处在于它们能够与氧化组合物容易地混合，
- 它们的突出之处在于所得膏状物的流变性质(混合物形式的膏状物的良好粘度)，
- 在进行染色时与氧化组合物混合之后，它们容易施用(在头上使用的性质)。

此外，根据本发明的组合物使得可以获得能够产生具有变化的、易染(chromatic)、强效、有美感的并且相对非选择性的色调的着色的组合物，这样的着色在所有的角蛋白纤维、尤其是人的角蛋白纤维比如头发上都是均匀的，并且对纤维可能经受的各种侵袭非常有抵抗力。

本发明的另一个主题包括将角蛋白纤维染色的方法，在该方法中使用了根据本发明的化妆品组合物。

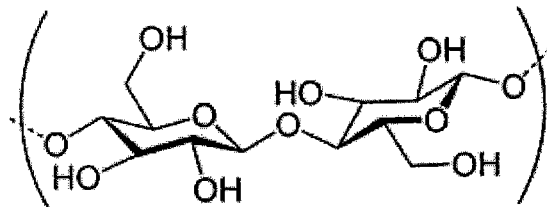
本发明的第三个主题涉及这种化妆品组合物用于将角蛋白纤维、尤其是人的角蛋白纤维比如头发染色的用途。

具体实施方式

在阅读如下的描述和实施例时，本发明的其它特征、方面、主题和优点将更清楚地显现。

除非另有说明，否则在本发明的上下文中给出的值的范围的界限都包含在这些范围之内。

术语“一种或多种纤维素衍生物”意欲表示一种(或多种)包含至少一个具有下列结构的纤维素二糖单元的化合物：



其中一个或多个羟基可以被取代。

根据本发明的一种或多种具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物(A)是在性质上缔合的两亲性聚合物。事实上，它们包含亲水性单元和疏水性单元，并且尤其是由于它们的疏水性链的存在，它们能够彼此或其它分子可逆地相互作用和缔合。

优选地，本发明的纤维素衍生物是包含一个或多个含有 8 至 30 个碳原子的疏水性取代基的纤维素醚。

根据本发明的一种或多种具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物通常由水溶性的非离子纤维素醚制备，在所述非离子纤维素

醚中，所有或一些反应性羟基官能被一个或多个含有 8 至 30 个碳原子、优选 10 至 22 个碳原子并且还更好为 16 个碳原子的疏水链取代。本发明的纤维素衍生物的制备中涉及的反应步骤对本领域技术人员是已知的。

被选择用于制备根据本发明的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物的非离子纤维素醚优选具有在将它们以 1 重量%的浓度溶解于 25°C 的水中时足以是水溶的，即，形成基本上澄清的溶液的非离子取代度，例如一个或多个甲基、羟乙基或羟丙基的非离子取代度。

被选择用于制备根据本发明的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物的非离子纤维素醚优选具有小于 800 000 g/mol，优选在 50 000 至 700 000 g/mol 的范围内，更优选在 200 000 至 600 000 g/mol 的范围内的较低数均摩尔质量。

优选地，本发明的纤维素衍生物是包含一个或多个含 8 至 30 个碳原子的疏水性取代基的羟乙基纤维素。

根据本发明使用的非离子纤维素衍生物被一个或多个脂族或芳族的、饱和或不饱和的、直链、支链或环状的 C₈-C₃₀ 烃链取代，所述烃链可以通过醚、酯或氨基甲酸酯键，优选醚键连接到纤维素醚基体(substrate)上。

根据一个实施方案，被用作根据本发明的非离子纤维素衍生物的取代基的一个或多个疏水性取代基为 C₈-C₃₀、优选 C₁₀-C₂₂ 的烷基、芳烷基或烷芳基。

优选地，根据本发明的疏水性取代基为饱和的烷基链。

根据一个优选实施方案，根据本发明的一个或多个疏水性取代基是十六烷基。

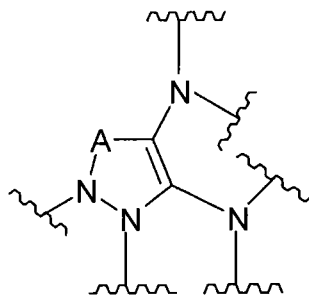
经在 25°C 下、1 重量%的聚合物在水中的溶液中测量，根据本发明的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物具有优选在 100 和 100 000 mPa.s 之间，并且优选在 200 和 20 000 mPa.s 之间的粘度，这个粘度在常规上是使用带第 3 号转子的 Brookfield LVT 粘度计在 6 rpm 下测定的。

根据本发明使用的亲水性的非离子纤维素衍生物的疏水性取代度优选在聚合物总重量的 0.1 重量%至 10 重量%、更优选 0.1 重量%至 1 重量%并且特别优选 0.4 重量%至 0.8 重量%的范围内。

在可以在本发明的组合物中使用的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物中，可以优选提及由 Aqualon/Hercules 公司以名称 Natrosol Plus Grade 330 CS 和 Polysurf 67 CS (INCI: 十六烷基羟乙基纤维素) 出售的十六烷基羟乙基纤维素。

相对于组合物的总重量，根据本发明的组合物的一种或多种具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物(A)的浓度在优选 0.01 重量%至 10 重量%，尤其是 0.05 重量%至 3 重量%，更优选 0.1 重量%至 1 重量%的范围内。

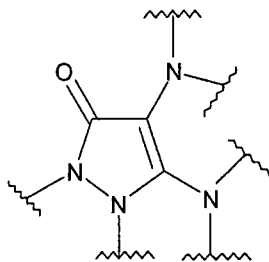
术语“一种或多种二氨基二氮杂环戊烯衍生物”意在表示一种(或多种)在它的(或它们的)分子结构中包含下列子结构的化合物：



A 表示羰基或含有氢原子或另一个取代基的碳原子。

优选地，二氨基二氮杂环戊烯衍生物为二氨基吡唑啉酮衍生物或二氨基吡唑衍生物。

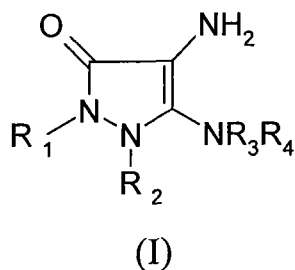
术语“一种或多种二氨基吡唑啉酮衍生物”意在表示一种(或多种)在它的(或它们的)分子结构中包含下列子结构的化合物：



所述二氨基吡唑啉酮衍生物是 4,5-二氨基吡唑啉-3-酮或 2,3-二氨

基吡唑啉-1-酮的衍生物。

根据本发明的一种或多种二氨基吡唑啉酮衍生物优选对应下面的通式(I):



其中:

▪ R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同, 彼此独立地表示:

- 氢原子;

- 任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代的直链或支链 C_1 - C_{10} 、优选 C_1 - C_6 的烷基: OR_5 、 NR_6R_7 或羧基、磺酸基、酰胺基 $CONR_6R_7$ 或磺酰胺基 $SO_2NR_6R_7$ 、脂族杂环比如哌啶和芳基, 所述芳基任选被选自 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基中的一个或多个基团取代;

- 任选被选自 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基中的一个或多个基团取代的芳基;

- 任选被选自 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_2 烷氧基中的一个或多个基团取代的含 5 或 6 个环成员的杂芳基;

▪ R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同, 表示:

- 氢原子;

- 任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代的直链或支链 C_1 - C_4 、优选 C_1 - C_2 的烷基: 羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、酰胺基 $CONR_8R_9$ 、磺酰基 SO_2R_8 和芳基, 所述芳基任选被 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基或(二)(C_1 - C_2)烷基氨基取代;

- 任选被选自 C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基中的一个或多个基团取代的芳基;

-酰胺基 CONR_8R_9 ;

-磺酰基 SO_2R_8 ;

▪ R_8 和 R_9 可以相同或不同, 表示氢原子, 或者任选被选自羟基和 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷氧基中的一个或多个基团取代的直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基;

▪ 一方面 R_1 和 R_2 , 以及另一方面 R_3 和 R_4 , 都还可以与它们连接的一个或多个氮原子一起形成饱和或不饱和的含 5 至 7 个环成员的杂环, 所述杂环任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代或 N-取代: 卤素原子、氨基、(二)($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基氨基、(二)羟基($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基氨基、羟基、羧基、酰胺基、(二)($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基酰胺基和 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷氧基, 以及任选被选自羟基、氨基、(二)烷基氨基、烷氧基、羧基和磺酰基中的一个或多个基团取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 一方面由 R_1 和 R_2 与它们连接的一个或多个氮原子形成的, 以及另一方面由 R_3 和 R_4 与它们连接的一个或多个氮原子形成的所述杂环可以相同或不同, 并且形成所述杂环的环成员可以优选选自碳、氮和氧原子。

根据一个具体的实施方案, R_1 和 R_2 可以相同或不同, 彼此独立地选自:

-任选被选自羟基、 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷氧基、氨基和(二)($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基氨基中的一个或多个基团取代的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基; 和

-苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基或苄基。

优选地, R_1 和 R_2 可以相同或不同, 彼此独立地选自甲基、乙基、2-羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基和苯基。

根据另一个实施方案, R_1 和 R_2 与它们连接的氮原子一起形成饱和或不饱和的 5 或 6-元环, 所述 5 或 6-元环任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代: 卤素原子、氨基、(二)($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基氨基、(二)羟基($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基氨基、羟基、羧基、酰胺基、(二)($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基酰胺基和 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷氧基, 以及 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基, 所述 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基任选被选自羟基、氨基、(二)烷基氨基、烷氧基、羧基和磺酰基中的一个或多个基团取代。

优选地, R_1 和 R_2 与它们连接的氮原子一起形成任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代的吡唑烷或哒唑烷(pyridazolidine)环: $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、羟基、 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷氧基、羧基、酰胺基、氨基和(二)($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基氨

基。

优选地， R_1 和 R_2 与它们连接的氮原子一起形成任选被选自下列基团中的一个或多个基团取代的吡啶烷或哒唑烷环： C_1 - C_4 烷基、羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、羧基、酰胺基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基。

还更有利地， R_1 和 R_2 与它们连接的氮原子一起形成吡啶烷、哒唑啉(pyridazoline)或哒唑烷环：

对于 R_3 和 R_4 ，该后者可以相同或不同，更特别选自：氢原子；直链或支链 C_1 - C_6 的烷基，所述烷基任选被选自羟基、 C_1 - C_2 烷氧基、氨基和(二)(C_1 - C_2)烷基氨基，以及脂族杂环比如哌啶中的一个或多个基团取代；以及任选被选自羟基、氨基和 C_1 - C_2 烷氧基中的一个或多个基团取代的苯基。

优选地， R_3 和 R_4 可以相同或不同，选自氢原子，以及甲基、乙基、异丙基、2-羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、2-羧基乙基、2-二甲基氨基乙基、吡咯烷-1-基、3-羟基吡咯烷-1-基、4-哌啶-1-基、4-甲基哌啶-1-基或 3-二甲基氨基哌啶-1-基。

根据一个具体的实施方案， R_3 和 R_4 基团表示氢原子。

根据另一个实施方案， R_3 和 R_4 与它们连接的氮原子一起形成选自杂环吡咯烷、哌啶、高哌啶、哌嗪和高哌嗪中的含 5 至 7 元的环；所述环可以被选自如下基团中的一个或多个基团取代或 N-取代：羟基、氨基、(二)(C_1 - C_2)烷基氨基、(二)羟基(C_1 - C_2)烷基氨基、羧基、酰胺基、(二)(C_1 - C_2)烷基酰胺基，以及任选被选自羟基、氨基和 C_1 - C_2 (二)烷基氨基中的一个或多个基团取代的 C_1 - C_4 烷基。

更具体地， R_3 和 R_4 与它们连接的氮原子一起形成含 5 至 7 元的环，所述环选自吡咯烷、2,5-二甲基吡咯烷、吡咯烷-2-甲酸、3-羟基吡咯烷-2-甲酸、4-羟基吡咯烷-2-甲酸、2,4-二羧基吡咯烷、3-羟基-2-羟基甲基吡咯烷、2-酰胺基吡咯烷、3-羟基-2-酰胺基吡咯烷、2-(二乙基酰胺基)吡咯烷、2-羟基甲基吡咯烷、3,4-二羟基-2-羟基甲基吡咯烷、3-羟基吡咯烷、3,4-二羟基吡咯烷、3-氨基吡咯烷、3-甲基氨基吡咯烷、3-二甲基氨基吡咯烷、4-氨基-3-羟基吡咯烷、3-羟基-4-(2-羟乙基)氨基吡咯烷、哌啶、2,6-二甲基哌啶、2-羧基哌啶、2-酰胺基哌啶、2-羟基甲基哌啶、

3-羟基-2-羟基甲基哌啶、2-羟基哌啶、3-羟基哌啶、4-羟基哌啶、3-羟基甲基哌啶、高哌啶、2-羧基高哌啶、2-酰胺基高哌啶、高哌嗪、N-甲基高哌嗪和 N-(2-羟乙基)高哌嗪。

优选地，R₃ 和 R₄ 与它们连接的氮原子一起形成含 5 至 7 元的环，所述环选自吡咯烷、3-羟基吡咯烷、3-氨基吡咯烷、3-二甲基氨基吡咯烷、吡咯烷-2-甲酸、3-羟基吡咯烷-2-甲酸、哌啶、羟基哌啶、高哌啶、1,4-二氮杂环庚烷(1,4-diazepane)、N-甲基高哌嗪和 N-β-羟乙基高哌嗪。

根据本发明的一个还更优选的实施方案，R₃ 和 R₄ 与它们连接的氮原子一起形成 5-元环，比如吡咯烷、3-羟基吡咯烷、3-氨基吡咯烷或 3-二甲基氨基吡咯烷。

式(I)的化合物可以任选与强的无机酸例如 HCl、HBr、HI、H₂SO₄ 或 H₃PO₄ 或有机酸成盐，所述有机酸是例如乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、琥珀酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲酸或甲磺酸。

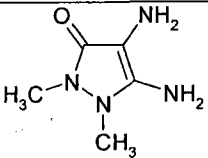
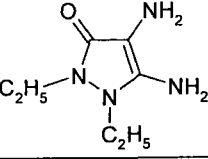
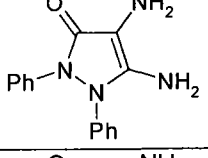
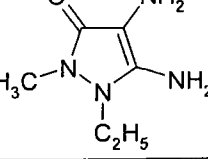
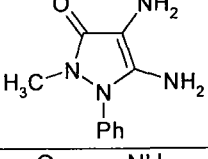
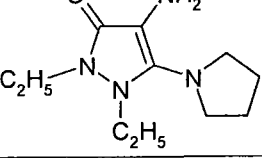
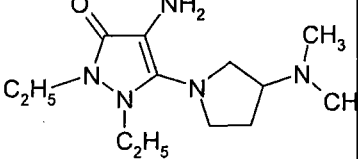
它们还可以处于溶剂化物，例如水合物，或直链或支链的醇比如乙醇或异丙醇的溶剂化物的形式。

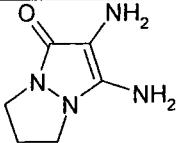
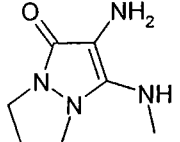
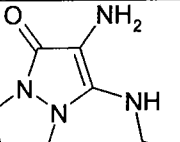
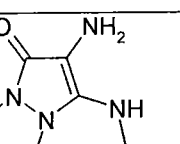
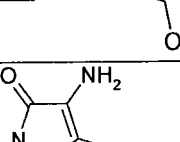
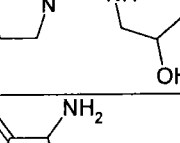
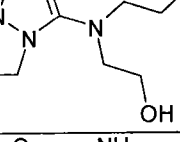
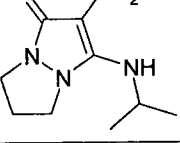
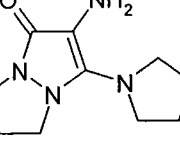
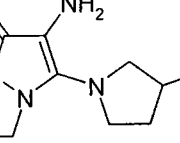
作为式(I)的衍生物的实例，可以提及下列化合物及其加成盐：

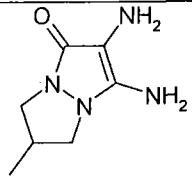
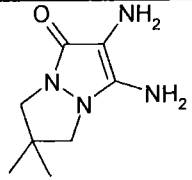
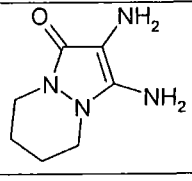
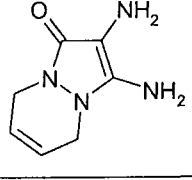
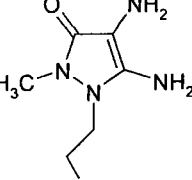
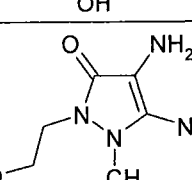
- 4,5-二氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-甲基氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-二甲基氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-(2-羟乙基)氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-(吡咯烷-1-基)-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-(哌啶-1-基)-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4,5-二氨基-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-甲基氨基-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-二甲基氨基-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-(2-羟乙基)氨基-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-(吡咯烷-1-基)-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4-氨基-5-(哌啶-1-基)-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4,5-二氨基-1,2-二乙基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；
- 4,5-二氨基-1,2-二苯基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮；

4,5-二氨基-1-乙基-2-甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4,5-二氨基-2-乙基-1-甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4,5-二氨基-1-苯基-2-甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4,5-二氨基-2-苯基-1-甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)-2-甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4,5-二氨基-2-(2-羟乙基)-1-甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-甲基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-二甲基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-乙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-异丙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-(2-羟乙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-(2-羟丙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-双(2-羟乙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-(吡咯烷-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-(3-羟基-吡咯烷-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2-氨基-3-(哌啶-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2,3-二氨基-6-羟基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2,3-二氨基-6-甲基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2,3-二氨基-6,6-二甲基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2,3-二氨基-5,6,7,8-四氢-1H,6H-哒嗪并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
2,3-二氨基-5,8-二氢-1H,6H-哒嗪并[1,2-a]吡啶啉-1-酮;
4-氨基-5-二甲基氨基-1,2-二乙基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4-氨基-1,2-二乙基-5-乙基氨基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4-氨基-1,2-二乙基-5-异丙基氨基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4-氨基-1,2-二乙基-5-(2-羟乙基氨基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4-氨基-5-(2-二甲基氨基乙基氨基)-1,2-二乙基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;
4-氨基-5-[双(2-羟乙基)氨基]-1,2-二乙基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮;

- 4-氨基-1,2-二乙基-5-(3-咪唑-1-基-丙基氨基)-1,2-二氢吡唑啉-3-酮；
 4-氨基-1,2-二乙基-5-(3-羟基吡咯烷-1-基)-1,2-二氢吡唑啉-3-酮；
 4-氨基-5-吡咯烷-1-基-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮；
 4-氨基-5-(3-二甲基氨基吡咯烷-1-基)-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮；
 4-氨基-1,2-二乙基-5-(4-甲基哌嗪-1-基)吡唑啉-3-酮。
 它们的一些在下面显示以用化学结构说明名称：

	4,5-二氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮
	4,5-二氨基-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮
	4,5-二氨基-1,2-二苯基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮
	4,5-二氨基-1-乙基-2-甲基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮
	4,5-二氨基-1-苯基-2-甲基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮
	4-氨基-5-(吡咯烷-1-基)-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮
	4-氨基-5-(3-二甲基氨基吡咯烷-1-基)-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮

	2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-甲基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-乙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-(2-羟乙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-(2-羟丙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-双(2-羟乙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-异丙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-(吡咯烷-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2-氨基-3-(3-羟基吡咯烷-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2,3-二氨基-6-羟基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮

	2,3-二氨基-6-甲基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2,3-二氨基-6,6-二甲基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2,3-二氨基-5,6,7,8-四氢-1H,6H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	2,3-二氨基-5,8-二氢-1H,6H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮
	4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)-2-甲基-1,2-二氢吡啶并[1,2-a]吡啶啉-3-酮
	4,5-二氨基-2-(2-羟乙基)-1-甲基-1,2-二氢吡啶并[1,2-a]吡啶啉-3-酮

在这些化合物中，特别优选的式(I)的二氨基吡啶啉酮衍生物是下列：

2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮；

2-氨基-3-乙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮；

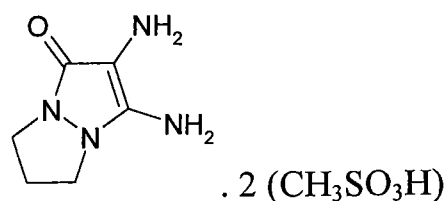
2-氨基-3-异丙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮；

2-氨基-3-(吡咯烷-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮；

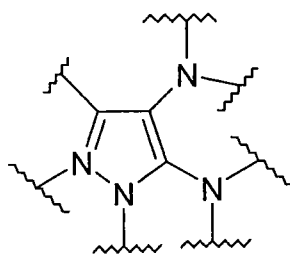
4,5-二氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶并[1,2-a]吡啶啉-3-酮；

4,5-二氨基-1,2-二乙基-1,2-二氢吡啶并[1,2-a]吡啶啉-3-酮；

- 4,5-二氨基-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡唑啉-3-酮;
 2-氨基-3-(2-羟乙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑啉-1-酮;
 2-氨基-3-二甲基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑啉-1-酮;
 2,3-二氨基-5,6,7,8-四氢-1H,6H-哒嗪并[1,2-a]吡唑啉-1-酮
 4-氨基-1,2-二乙基-5-吡咯烷-1-基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮;
 4-氨基-5-(3-二甲基氨基-吡咯烷-1-基)-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑啉-3-酮;
 2,3-二氨基-6-羟基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑啉-1-酮。
 还更特别优选的是 2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑啉-1-酮以及它们的盐，比如下式的 2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑啉-1-酮二甲磺酸盐：

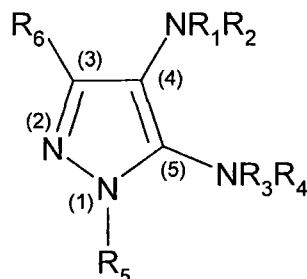


术语“一种或多种二氨基吡唑衍生物”意在表示一种(或多种)在它的(或它们的)分子结构中包含下列子结构的化合物：



因此，二氨基吡唑衍生物是 4,5-二氨基吡唑衍生物。

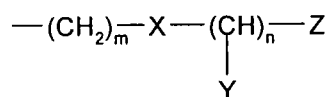
根据本发明的一种或多种二氨基吡唑衍生物优选对应下面的通式
 (II):



(II)

其中:

-R₁、R₂、R₃、R₄和R₅可以相同或不同,表示氢原子;未取代的,或者被选自下列基团中的至少一个取代基取代的C₁-C₆烷基:OR、NHR、NRR'、SR、SOR、SO₂R、COR、COOH、CONH₂、CONHR、CONRR'、PO(OH)₂、SH、SO₃X、非阳离子杂环、Cl、Br或I,X表示氢原子、Na、K或NH₄,并且R和R'可以相同或不同,表示C₁-C₄烷基或烯基;C₂-C₄羟基烷基;C₂-C₄氨基烷基;苯基;被卤素原子或C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、硝基、三氟甲基、氨基或C₁-C₄烷基氨基取代的苯基;苄基;被卤素原子或被C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、亚甲二氧基或氨基取代的苄基;下列基团



其中m和n是可以相同或不同,在0和3之间并且包括0和3的整数,X表示氧原子或基团NH,Y表示氢原子或C₁-C₄烷基,并且当n等于0时,Z表示甲基,或者当n大于或等于1时,Z表示C₁-C₄烷基,或者OR或NR''R'''基团,R''和R'''可以相同或不同,表示氢原子或C₁-C₄烷基;或者R₉与在5位的NR₇R₈的氮原子形成包含至少4个环成员的杂环,

-R₆表示C₁-C₆烷基;C₁-C₄羟基烷基;C₁-C₄氨基烷基;(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基;二(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基;羟基(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基;(C₁-C₄)烷氧基甲基;苯基;被卤素原子或者被(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、硝基、三氟甲基、氨基或(C₁-C₄)烷基氨基取代的苯基;苄基;被卤素原子或者被(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、硝基、三氟甲基、

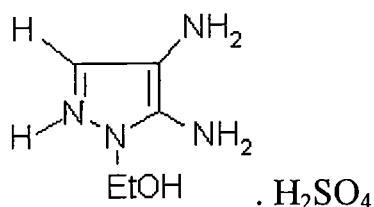
氨基或(C₁-C₄)烷基氨基取代的苄基；选自噁吩、呋喃和吡啶中的杂环，或者-(CH₂)_p-O-(CH₂)_q-OR"基团，其中 p 和 q 是可以相同或不同，在 1 和 3 之间并且包括 1 和 3 的整数，并且 R"如上所定义，
应理解的是：所述基团 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 中的至少一个表示氢原子。

式(II)的化合物可以任选与强的无机酸例如 HCl、HBr、HI、H₂SO₄ 或 H₃PO₄ 或有机酸成盐，所述有机酸是例如乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、琥珀酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲酸或甲磺酸。

它们还可以处于溶剂化物，例如水合物，或直链或支链的醇比如乙醇或异丙醇的溶剂化物的形式。

作为可以根据本发明使用的式(II)的衍生物的实例，可以提及在专利 DE-A-38 43 892、DE-A-41 33 957 和专利申请 WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2 733 749 和 DE-A-195 43 988 中描述的化合物，例如 4,5-二氨基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)吡唑、4,5-二氨基-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-苄基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡唑、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'-甲氧基苄基)吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑和 4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑，以及它们的加成盐。

还更特别优选的是 4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)-1H-吡唑及其盐，比如具有下式的 4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)-1H-吡唑硫酸盐：



二氨基二氮杂环戊烯类氧化碱可以单独或以混合物形式存在于本发

明的组合物中。

相对于组合物的总重量，一种或多种二氨基二氮杂环戊烯类氧化碱(B)通常以在 0.001 重量%至 20 重量%、优选 0.005 重量%至 10 重量%并且更优选 0.01 重量%至 5 重量%的范围内浓度存在。

在本发明的组合物中存在的一种或多种氧化成色剂(C)可以选自苯成色剂、杂环成色剂和萘成色剂以及它们的加成盐。

作为可以在根据本发明的组合物中使用的苯成色剂，可以提及间氨基酚类、间苯二胺类和间二酚类，以及它们的加成盐。

在优选的成色剂中，可以提及 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基苯酚、6-氯-2-甲基-5-氨基苯酚、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、3-脲基苯胺、3-脲基-1-二甲基氨基苯、芝麻酚、1- β -羟乙基氨基-3,4-亚甲二氧基苯、 α -萘酚、2-甲基-1-萘酚、6-羟基吡啶、4-羟基吡啶、4-羟基-N-甲基吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、6-羟基苯并吗啉、3,5-二氨基-2,6-二甲氧基吡啶、1-N-(β -羟乙基)氨基-3,4-亚甲二氧基苯和 2,6-双-(β -羟乙基氨基)甲苯，以及它们与酸的加成盐。

相对于组合物的总重量，一种或多种氧化成色剂(C)的浓度通常在 0.001 重量%至 20 重量%、优选 0.005 重量%至 10 重量%并且还更优选 0.01 重量%至 5 重量%的范围内。

本发明的组合物还可以包含一种或多种另外的氧化碱。

术语“一种或多种另外的氧化碱”意在表示一种或多种不同于上述二氨基二氮杂环戊烯类氧化碱(B)的氧化碱。

作为实例，这些另外的氧化碱选自对苯二胺类、二苯基亚烷基二胺类、对氨基酚类、双-对氨基酚类、邻氨基酚类以及与二氨基二氮杂环戊烯氧化碱不同的杂环碱，以及它们的加成盐。

在对苯二胺类中，作为实例可以提及对苯二胺、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 -二羟基丙基)-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、4-氨基苯基吡咯烷、2-噻吩基-对苯二胺、2- β -羟乙基氨基-5-氨基甲苯和3-羟基-1-(4'-氨基苯基)吡咯烷和它们与酸的加成盐。

在上述的对苯二胺类中，特别优选对苯二胺、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-对苯二胺和2- β -乙酰氨基乙氧基-对苯二胺，以及它们与酸的加成盐。

在二苯基亚烷基二胺类中，作为实例，可以提及 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)乙二胺和1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,6-二氧杂辛烷，以及它们与酸的加成盐。

在对氨基酚类中，作为实例，可以提及对氨基苯酚、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)苯酚和4-氨基-2-氟苯酚，以及它们与酸的加成盐。

在邻氨基酚类中，作为实例，可以提及2-氨基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚和5-乙酰胺基-2-氨基苯酚，以及它们与酸的加成盐。

在杂环碱中，作为实例，可以提及吡啶衍生物和嘧啶衍生物，以及它们的加成盐。在吡啶衍生物中，作为实例，可以提及在例如专利 GB 1 026 978 和 GB 1 153 196 中描述的化合物，比如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-甲氧基吡啶和 3,4-二氨基吡啶，以及它们与酸的加成盐。

可以在本发明中使用的其它吡啶氧化碱为在例如专利申请 FR 2801308 中描述的 3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶氧化碱或其加成盐。作为实例，可以提及吡啶并[1,5-a]吡啶-3-基胺；2-乙酰基氨基吡啶并-[1,5-a]吡啶-3-基胺；2-吗啉-4-基吡啶并[1,5-a]吡啶-3-基胺；3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-2-甲酸；2-甲氧基吡啶并[1,5-a]吡啶-3-基氨基；(3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-7-基)甲醇；2-(3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-5-基)乙醇；2-(3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-7-基)乙醇；(3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-2-基)甲醇；3,6-二氨基吡啶并[1,5-a]吡啶；3,4-二氨基吡啶并[1,5-a]吡啶；吡啶并[1,5-a]吡啶-3,7-二胺；7-吗啉-4-基吡啶并[1,5-a]吡啶-3-基胺；吡啶并[1,5-a]吡啶-3,5-二胺；5-吗啉-4-基吡啶并[1,5-a]吡啶-3-基胺；2-[(3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-5-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇；2-[(3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-7-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇；3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-5-醇；3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-4-醇；3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-6-醇；3-氨基吡啶并[1,5-a]吡啶-7-醇；以及它们与酸或碱的加成盐。

在嘧啶衍生物中，可以提及在例如专利 DE 2359399；JP 88-169571；JP 05-63124；EP 0770375 或专利申请 WO 96/15765 中描述的化合物，比如 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吡啶并嘧啶衍生物，比如在专利申请 FR-A-2 750 048 中提及的那些，并且其中可以提及吡啶并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；2,5-二甲基吡啶并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；吡啶并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺；2,7-二甲基吡啶并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺；3-氨基吡啶并[1,5-a]嘧啶-7-醇；3-氨基吡啶并[1,5-a]嘧啶-5-醇；2-(3-氨基吡啶并[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇、2-(7-氨基吡啶并[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇、2-[(3-氨基吡啶并[1,5-a]嘧啶-7-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇、2-[(7-氨基吡啶并[1,5-a]嘧啶-3-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇、5,6-二甲基吡啶并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,6-二甲基吡啶并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,5,N7,N7-四甲基吡啶并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、3-氨基-5-甲基-7-咪唑基丙基氨基吡啶并[1,5-a]

嘧啶，以及它们与酸的加成盐，和存在互变异构平衡时它们的互变异构形式。

在本发明的组合物中存在的一种或多种另外的氧化碱通常以在染色组合物总重量的约 0.001 重量%和 10 重量%之间，优选在 0.005%和 6% 之间的范围内的量存在。

通常地，可以在本发明的范围中使用的氧化碱以及成色剂的加成盐特别地选自与酸的加成盐，比如盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、磷酸盐和乙酸盐，以及与碱，比如氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、胺或烷醇胺的加成盐。

特别优选地，在根据本发明的组合物中使用的另外的氧化碱选自对苯二胺类和对氨基酚类，以及它们的加成盐。

根据本发明的染色组合物还可以包含一种或多种直接染料，这样的直接染料可以特别地选自硝基苯染料、偶氮直接染料、次甲基直接染料、蒽醌染料、咕吨染料和三芳基甲烷染料以及它们的加成盐。这些直接染料在性质上可以是非离子、阴离子或阳离子的。

在根据本发明的组合物中使用的介质是水性介质或含有水和至少一种有机溶剂的介质。

在根据本发明的组合物中使用的一种或多种有机溶剂可以选自单羟基化的醇和多元醇。

作为可以使用的单羟基化的醇，可以提及 C_1 - C_4 低级醇比如乙醇、异丙醇、叔丁醇或正丁醇，以及它们的混合物。所使用的醇优选为乙醇。

作为可以使用的多元醇，可以提及丙二醇、聚乙二醇和甘油。作为有机溶剂，还可以提及多元醇醚，比如 2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚、二甘醇单乙醚和二甘醇单甲醚、以及芳族醇，比如苜醇或苯氧基乙醇、以及它们的混合物。

相对于组合物的总重量，在根据本发明的组合物中的一种或多种有机溶剂的浓度优选在 0 和 30%之间，并且更优选在 0 和 20 重量%之间。

根据本申请的组合物还可以包含一种或多种增稠剂，所述增稠剂也称作“流变调节剂”，它不同于本发明的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物。

所述一种或多种流变调节剂可以选自无机或有机增稠剂，并且特别是选自聚合缔合增稠剂、脂肪醇(油醇)、不同于根据本发明的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物(A)的纤维素衍生物(羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素)以及微生物来源的胶(黄原胶、硬葡聚糖胶)。

优选的一种或多种流变调节剂选自脂肪醇，尤其是 C₂₀-C₂₂ 脂肪醇以及不同于根据本发明的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物(A)的纤维素衍生物。

相对于组合物的总重量，一种或多种增稠剂的浓度优选在 0.01 重量%和 20 重量%之间，并且更优选在 1 重量%和 10 重量%之间。

根据本发明的染色组合物还可以包含一种或多种常规上在用于将头发染色的组合物中使用的助剂。

术语“一种或多种助剂”意指不同于上述化合物的一种(或多种)添加剂，比如阴离子、阳离子、非离子的、两性或两性离子表面活性剂或它们的混合物；与根据本发明的具有一个或多个疏水性取代基的非离子纤维素衍生物(A)不同的非离子、两性、两性离子、阴离子或阳离子聚合物，或所述聚合物的混合物；渗透剂；螯合剂；香料；缓冲剂；分散剂；调理剂，例如改性或未改性的挥发或不挥发的硅氧烷；成膜剂；神经酰胺；防腐剂；遮光剂；维他命；氨基酸；寡肽；肽；改性或未改性、水解或非水解蛋白质；酶；有支链或无支链的脂肪酸和醇；动物、植物或矿物蜡；羟基化的有机酸；UV 屏蔽剂；抗氧化剂和自由基清除剂；去头屑剂；皮脂溢调节剂；镇静剂；矿物、植物或动物油；聚异丁烯和聚(α -烯烃)；颜料；酸、碱、增塑剂、矿物填料、珠光剂、薄片(flakes)；抗静电剂和还原剂。

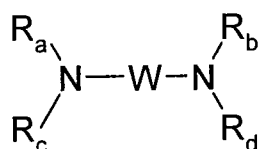
相对于组合物的重量，上述一种或多种助剂中的每一种通常存在的量优选在 0.01 重量%和 40 重量%之间，并且更优选在 0.1 重量%和 25 重量%之间。

当然，本领域技术人员应当以所设想的添加没有或基本上没有损害与根据本发明的氧化染色组合物固有地相关的有利性能这样的方式，仔细地选择这种(或这些)可能的添加化合物。

根据本发明的染色组合物的 pH 通常在约 3 至 12 的范围内，并且优选约为 5 至 11。通过通常在角蛋白纤维染色中使用的一种或多种酸化剂或一种多种碱化剂，或备选地使用常规的缓冲剂体系，可以将 pH 调节到所需值。

在酸化剂中，作为实例可以提及无机酸或有机酸，比如盐酸、正磷酸、硫酸、磺酸和羧酸，例如乙酸、酒石酸、柠檬酸和乳酸。

在碱化剂中，作为实例可以提及氨水、碱金属碳酸盐、烷醇胺，比如一-、二-和三乙醇胺以及它们的衍生物，氢氧化钠或氢氧化钾以及下面的式(III)的化合物：



(III)

其中：

- W 是任选被羟基或 C₁-C₄ 烷基取代的亚丙基残基；
- R_a、R_b、R_c 和 R_d 可以相同或不同，表示氢原子、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 羟基烷基。

根据本发明的染色组合物可以处于各种形式，比如处于膏状物或凝胶的形式，或处于适合于将角蛋白纤维、尤其是人的头发染色的任何其它形式。

本发明的用于使将角蛋白纤维染色的方法是其中优选在至少一种氧化剂的存在下，将如上所述如上所限定的根据本发明的组合物在纤维上施用足以产生所需颜色的时间的方法。颜色可以在酸性、中性或碱性 pH 下显露，并且可以仅在使用时将一种或多种氧化剂添加到本发明的组合物中，或者它(它们)可以从含有它(或它们)的氧化组合物开始使用，相对于本发明的组合物同时或依次施用。

根据一个特别的实施方案，根据本发明的组合物是优选在使用时，与在适合于染色的介质中含有至少一种氧化剂的组合物混合的备用组合

物,这种氧化剂(或这些氧化剂)以产生着色的足够量存在。随后,将所获得的混合物施用到角蛋白纤维上。在约3至50分钟、优选约5至30分钟的停留时间之后,将角蛋白纤维漂洗,用洗发剂清洗,再次漂洗,然后干燥。

在常规上用于角蛋白纤维的氧化染色的氧化剂是例如过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐、过酸盐如过硼酸盐和过硫酸盐、过酸和氧化酶,其中可以提及过氧化物酶,2-电子氧化还原酶如尿酸酶和4-电子加氧酶,如漆酶。这些氧化还原酶任选与它们的通常辅因子,比如对于尿酸酶的尿酸结合。优选的氧化剂为过氧化氢。

如上所限定那样,氧化组合物还可以包含各种常规上在用于将头发染色的组合物中使用的助剂。

含有氧化剂的氧化组合物的pH是使得在与染色组合物混合之后,所得施用到角蛋白纤维上的组合物的pH优选在约3至12、并且优选5至10的范围内这样的pH。如上所述,通过通常在角蛋白纤维的染色中使用的一种或多种酸化剂或一种或多种碱化剂,可以将其调节到所需值。

最终被施用到角蛋白纤维上的备用组合物可以处于各种形式,比如处于膏状物或凝胶形式,或处于适合于将角蛋白纤维、尤其是人的角蛋白纤维比如头发染色的任何其它形式。

此外,本发明的一个主题是一种多隔室染色装置或染色“套件”,所述染色装置或染色“套件”包括至少一个容纳如上限定的染色组合物的第一隔室和至少一个容纳氧化组合物的第二隔室。这种装置可以配备有用于将所需混合物分配到头发上的装置,比如在专利申请FR-A-2 586 913中描述的装置。

下面的实施例用于说明本发明,但是它并不是限制性的。

实施例

实施例 1: 根据本发明的染色组合物

制备下列组合物1和2。

染色组合物	组合物 1	组合物 2
十六烷基羟乙基纤维素(Aqualon 公司出售的 Polysurf 67)	0.4 g	-
十六烷基羟乙基纤维素(Aqualon 公司出售的 Natrosol Plus Grade 330 CS)	-	0.4 g
2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑啉-1-酮,2-CH ₃ SO ₃ H	1.9 g	-
4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)-1H-吡唑硫酸盐	-	1.9 g
对氨基苯酚	0.1 g	-
4-氨基-2-羟基甲苯	0.2 g	1.4 g
5-氨基-6-氯-邻甲酚	0.8 g	0.2 g
对苯二胺	-	0.3 g
硬脂酸一乙醇酰胺	4.8 g	4.8 g
油酸	3 g	3 g
含 20 重量% 的 NH ₃ 的水溶液	7 g	2.1 g
TiO ₂	0.3 g	0.3 g
一乙醇胺	6.5 g	6.3 g
油基聚氧乙烯(10)醚	1.8 g	1.8 g
含有 40 重量%的聚(二甲基二烯丙基氯化铵)(由 Ondeo 公司出售的 Merquat 100)的水溶液	1.6 g	1.6 g
乙二胺四乙酸(EDTA)	0.2 g	0.2 g
含有 60 重量%的海美氯铵(hexadimethrine chloride)(由 Chimex 公司出售的 Mexomere PO)的水溶液	1.2 g	1.2 g
羟丙基甲基纤维素	0.2 g	0.2 g
油基聚氧乙烯(30)醚	1.5 g	1.5 g
硬脂基聚氧乙烯(2)醚	5.5 g	5.5 g
C ₂₀ -C ₂₂ 醇(由 Sasol 公司出售的 Nafol 2022 EN)	3 g	3 g
还原剂	适量	适量
软化水 适量	100 g	100 g

应用方案

将组合物 1 和 2 各自当场用其重量的 1.5 倍的 pH 在 3 附近的氧化组合物(20 体积的过氧化氢水溶液)(6 重量% 的 H_2O_2)稀释。混合物容易被制备, 并且具有良好的粘度; 将它容易地以每克头发为 10 克的比率在含有 90% 的白发的灰白头发上施用 30 分钟。然后, 将头发漂洗, 用标准洗发剂清洗并干燥。

在视觉上评价头发的着色。在含有 90% 的白发的自然灰白头发被处理之后, 所得结果如下:

	色调
组合物 1	浓的铜色
组合物 2	浓的铜红色

这些着色具有良好的性能, 尤其是在选择性和坚牢性方面。它们还具有良好的浓度。所得组合物随时间是稳定的。

实施例 2: 比较例

制备根据本发明的组合物 3 和比较组合物 4。

染色组合物	组合物 3 (本发明)	组合物 4 (比较)
含有 30mol 的环氧乙烷的氧乙烯化的油醇/十六醇(oleocetyl alcohol)	1.5 g	1.5 g
2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡啶-1-酮二甲磺酸盐	1 g	1 g
硬脂酰胺-乙醇胺、乙醇胺、硬脂酸(96:2:2)	5 g	5 g
用癸基封端的亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(SMDI)/聚乙二醇的聚合物, 其在活性材料(am)相对于溶液的总重量为 35 重量%的乙二醇水溶液中,	-	0.45 g am
亚硫酸钠	0.5 g	0.5 g
乙二胺四乙酸(EDTA)	0.2 g	0.2 g
纯的乙醇胺	1.05 g	1.05 g
1-甲基-2-羟基-4-氨基苯	0.36 g	0.36 g
异抗坏血酸(或 D-异抗坏血酸)	0.5 g	0.5 g
具有 C ₁₄ /C ₁₆ 烷基取代基的羟乙基纤维素	0.45 g am	-
氨水(20%参比浓度的氨)	10 g	10 g
包含 2 摩尔的环氧乙烷的氧乙烯化的硬脂醇	5.5 g	5.5 g
油酸	3 g	3 g
去离子水	适量 100 g	适量 100 g

应用方案

使用时，将组合物 3 和 4 各自与其重量的 1.5 倍的氧化组合物(20 体积的过氧化氢水溶液) (6 重量%的 H_2O_2)进行混合。

将每一种混合物以每克发簇为 15 g 混合物的比率施用到含 90%白发的自然卷曲(NW)和长效卷曲(PW)的发簇上。在环境温度停留 30 分钟的时间之后，将发簇漂洗，用标准洗发剂清洗，再次漂洗并干燥。

在 CIE $L^*a^*b^*$ 体系中，使用 Konica Minolta CM-2600d 分光比色计进行色度测量。在 $L^* a^* b^*$ 体系中， L^* 表示所得着色的浓度； L^* 的值越低，所得着色越浓。通过 a^* 和 b^* 值测量色度， a^* 表示沿着绿色/红色的色轴的值，而 b^* 表示沿着蓝色/黄色的色轴的值。

对于每一种组合物，评价着色的选择性。着色的选择性在自然头发和长效卷发之间的颜色变化。自然头发是在头发根部的性质的代表，而长效卷发是在头发末端的性质的代表。

选择性由 ΔE 测量，所述 ΔE 是在自然头发和长效卷发之间的颜色变化，并且由下式获得：

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

其中：

- L^* 、 a^* 和 b^* 表示被染色的长效卷发的参数，以及
- L_0^* 、 a_0^* 和 b_0^* 表示被染色的自然头发的参数。

ΔE 的值越低，则选择性越低，因此沿着头发的着色更均匀。

结果

	头发类型	L^*	a^*	b^*	ΔE
组合物 3	被染色的 NW	43.68	21.04	31.14	13.19
	被染色的 PW	39.04	31.56	37.61	
组合物 4	被染色的 NW	48.28	21.78	34.65	16.15
	被染色的 BP	33.78	24.16	27.96	

根据本发明的组合物 3 产生在自然头发上的更浓着色，并且还产生更低的选择性。