

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510092226. X

[51] Int. Cl.

C07D 401/14 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C09B 62/40 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

C07D 213/76 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 15 日

[11] 公开号 CN 1733757A

[51] Int. Cl. (续)

C07D 233/88 (2006.01)

C07D 233/64 (2006.01)

[22] 申请日 2005.6.22

[21] 申请号 200510092226. X

[30] 优先权

[32] 2004.6.23 [33] FR [31] 04/06872

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 A·格里夫斯 H·戴维

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 段晓玲

权利要求书 14 页 说明书 29 页

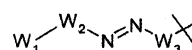
[54] 发明名称

新的特殊阳离子重氮化合物，含其作为直接染料的组合物，角蛋白纤维染色方法及其装置

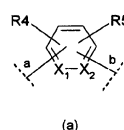
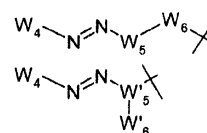
[57] 摘要

本发明涉及下列结构式的阳离子重氮化合物，染料 1 - LK - 染料 2(I)，其中，染料 1 和染料 2 表示右式，其中 W_1, W_6' : $-NR_1R_2, -OR_3/W_6$: $-NR'_1-W_2, W_5, W'_5$: 下面结构式(a)到(c)的基团，其中 W_3, W_4 : 阳离子芳香族杂环；LK：任选被取代的、带有至少一个阳离子电荷的 $C_2 - C_{40}$ 烃链，任选被至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团间断和/或结束。 本发明也涉及含所述化合物作直接染料的染色组合物，也涉及采用此组合物和多室装置的角蛋白染色方法。

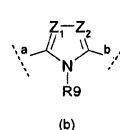
染料 1:



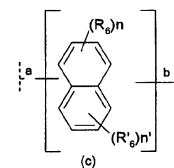
染料 2:



(a)



(b)



(c)

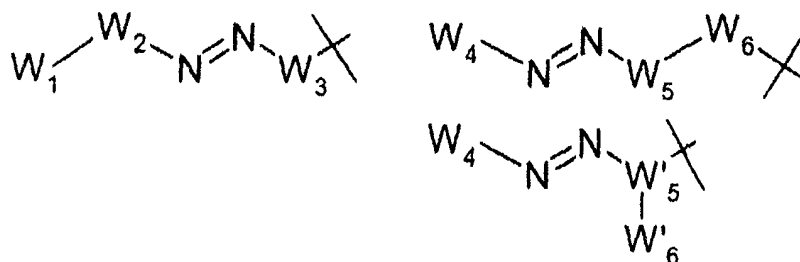
1. 下列结构式(I)的阳离子化合物或其与酸的加成盐:

染料 1-LK-染料 2 (I)

5 其中染料 1 和染料 2 表示:

染料 1:

染料 2:



10 在结构式中:

W_1 和 W'_6 相互独立地表示基团 $-NR_1R_2$ 或 $-OR_3$, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立地表示氢原子或饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1 - C_{20} 并且优选 C_1 - C_{16} 的烃链, 该链能够形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或一个或多个带有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮; R_1 和 R_2 可能与它们所连接的氮原子形成任选取代的 5-或 7-元杂环, 该杂环任选包含另外的氮或非氮杂原子;

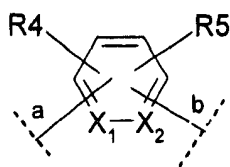
来自 W'_6 的 R_1 、 R_2 或 R_3 基相互独立地可以与部分 LK 基团和各自所连接的氮或氧原子任选形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环;

W_6 表示 $-NR'_1-$ 或 $-O-$, 其中 R'_1 表示氢原子, 饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1 - C_{20} 并且优选 C_1 - C_{16} 的烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或一个或多个带有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;

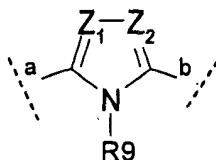
来自 W_6 的 R'_1 基可以任选与其所连接的氮原子和部分 LK 基团形成

饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-或 7-元杂环，该环任选包含另外的选自氮和氧的杂原子；

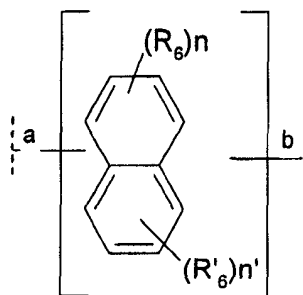
W_2 、 W_5 和 W'_5 相互独立地表示以下结构式(a)到 (c)的基团：



(a)



(b)



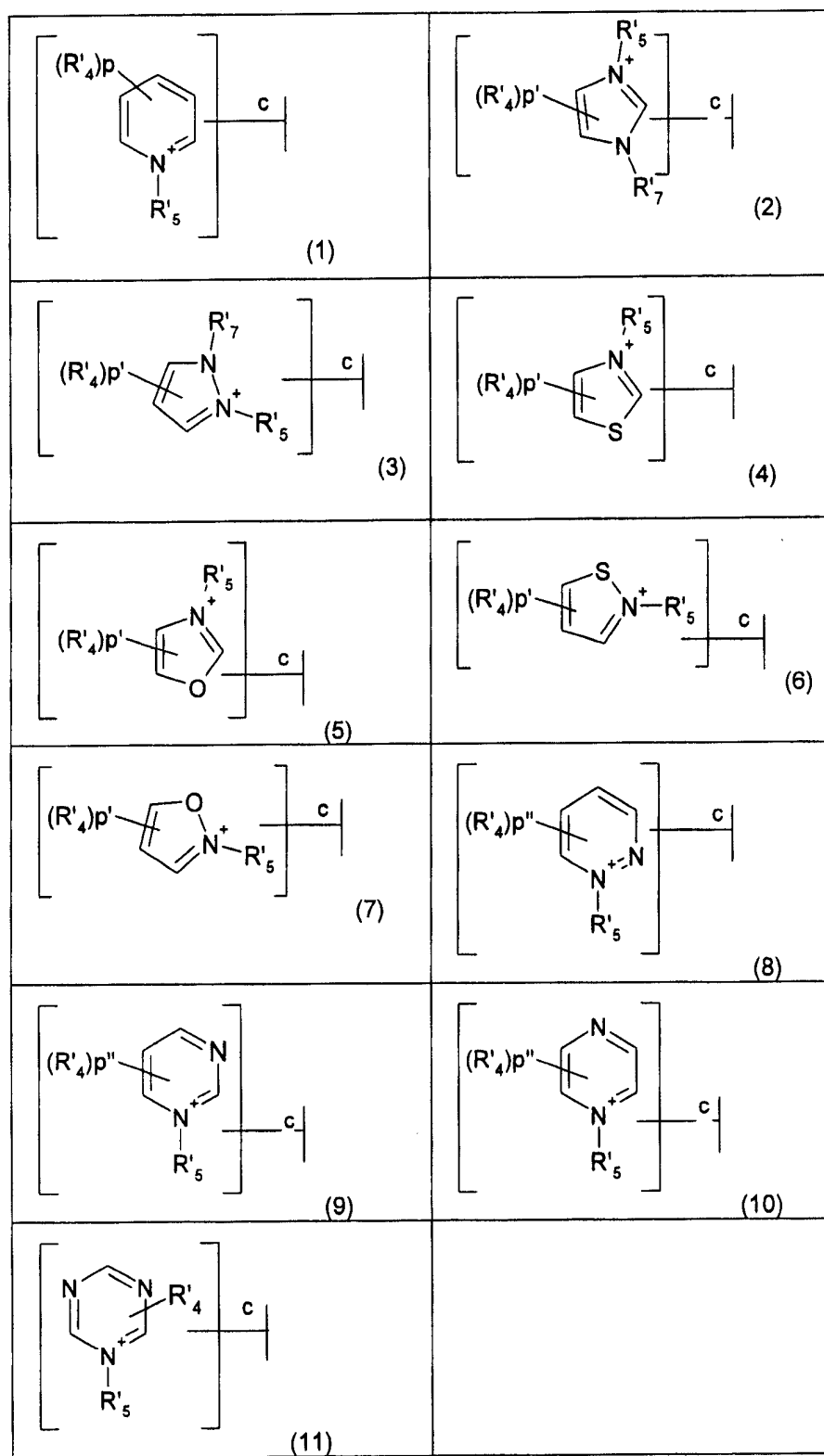
(c)

5

在结构式中：

- X_1 表示氮原子或基团 CR_7 ；
- X_2 表示氮原子或基团 CR_8 ；
- Z_1 表示氮原子或基团 CR_{10} ；
- 10 - Z_2 表示氮原子或基团 CR_{11} ；
- R_4 , R_5 , R_6 , R'_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 和 R_{11} 相互独立地表示：
- 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1 - C_{16} 烃链，该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 6-元碳环，任选被一个或多个杂原子或带有至少一个杂原子的一个或多个基团间断，杂原子优选选自氧和氮；
- 15 - 羟基，
- C_1 - C_4 烷氧基； C_2 - C_4 (多)羟基烷氧基；烷氧基羰基($RO-CO-$)，其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基；或烷基羰氧基 ($RCO-O-$)，其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基；
- 20 - 氨基，被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的氨基，所述烷基可以相同或不同，任选带有至少一个羟基，两个烷基可能与它们所连接的氮原子形成任选包含另外的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环；烷基羰基氨基($RCO-NR-$)，其中 R 相互独立地表示 C_1 - C_4 烷基；氨基甲酰基($(R)_2N-CO$)，其中 R 基是相同的，相互独立地表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基；

- 脲基 ($(\text{N}(\text{R})_2\text{-CO-NR}'\text{-})$), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 氨磺酰基 ($(\text{R})_2\text{N-SO}_2\text{-}$), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 烷基磺酰氨基 ($\text{RSO}_2\text{-NR}'\text{-}$), 其中 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 胍基($(\text{R}')_2\text{N-C(=NH}_2^+)\text{-NR-}$), 其中 R 和 R'相互独立表示
- 5 氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基;
- 硝基; 氰基; 卤原子, 优选氯或氟;
 - $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_{10}$ 和 R_{11} 可以表示氢原子;
 - $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}'_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_{10}$ 和 R_{11} 相互独立地可以与 W_1 、 W_6 或 W'_6 基团中的全部或部分任选形成饱和或不饱和的、任选取代的
- 10 5-到 7-元杂环;
- 从 W_2 连接到 W_1 、从 W_5 连接到 W_6 、从 W'_5 连接到 W'_6 或到 LK 基团的键;
 - a 表示从 W_2 、 W_5 或 W'_5 连接到偶氮基- N=N- 的键;
 - b 表示从 W'_5 连接到 W'_6 或到 LK 基团的键;
- 15 - R_9 表示:
- 氢原子,
 - 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环,
 - n 和 n' 表示整数而且它们的总和小于或等于 6;
- 20 W_3 和 W_4 相互独立地表示由下列式(1)到 (11) 之一所示的阳离子杂芳基,



其中

- R'₄ 可以相同或不同, 取代主环, 表示
- 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₁₆ 烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 6-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或带有至少一个杂原子的一个或多个基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;
- 5
- 羟基,
 - C₁-C₄ 烷氧基, C₂-C₄(多)羟基烷氧基; 烷氧基羰基(RO-CO-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基; 或烷基羰氧基(RCO-O-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基;
- 10
- 氨基, 被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的氨基, 相互独立地任选带有至少一个羟基, 两个烷基可能与它们所连接的氮原子形成 5-或 6-元杂环, 该杂环任选包含另外的氮或非氮杂原子; 烷基羰基氨基(RCO-NR'-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基, R'表示氢或 C₁-C₄ 烷基; 氨基甲酰基((R)₂N-CO-), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 脲基
- 15
- (N(R)₂-CO-NR'-) 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 氨基磺酰基 ((R)₂N-SO₂-), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 烷基磺酰氨基 (RSO₂-NR'-), 其中 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 胍基((R')₂N-C(=NH₂⁺)-NR-), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基;
- 20
- 硝基; 氰基; 卤原子, 优选氯或氟;
 - 主环上两个相邻碳原子带有的两个 R'₄ 基可以任选形成芳香族或非芳香族的、任选被至少一个氢取代的 5 或 6-元次级环; 至少一个羟基; 至少一个 C₁-C₄ 烷基; 至少一个 C₁-C₄ 烷氧基; 至少一个 C₂-C₄(多)羟基烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的
- 25
- 氨基, 该氨基可以相同或不同, 任选带有至少一个羟基; 优选地, 次级环是如上所述任选取代的 6-元芳香族环;
- 30
- 季铵化氮原子上带有的 R'₅, 在 W₄ 的情况下, 表示直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₁₆ 烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3 到 6-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或带有至少一个杂原子的一个或多个基团间断, 杂原子优选选自

氧或氮；R'₅ 基使得与季铵化氮原子直接相连的原子是碳原子；

- 季铵化氮原子上带有的 R'₅，在 W₃ 的情况下，表示连接到 LK 的键；

- R'₇ 表示任选取代的 C₁-C₄ 烷基；任选取代的苯基；任选取代的
5 苣基；

- c 键连接结构式(1)到 (11) 所定义的阳离子基到偶氮基，所述键可以是在主环或次级环上；优选地，带偶氮基的键 C 在主环上；

- p 是 0 到 4 的整数，p'是 0 到 2 的整数，p''是 0 到 3 的整数；应当注意，当主环不带有最大数目的取代基时，则未取代的位置带有氮原
10 子；

LK 表示饱和或不饱和的、直链或支链、环状的或非环状的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₂-C₄₀ 并优选 C₂-C₂₀ 烃链，含有至少一个阳离子电荷，任选被至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团间断，杂原子优选氧或氮；如果 LK 被连接到 W'₅，LK 可以以杂原子或含
15 至少一个杂原子的基团结尾，杂原子优选氧或氮；如果 LK 被连接到 W'₆，则 LK 可以以含至少一个杂原子且选自-CO-和-SO₂-的基团结尾；如果 LK 被连接到 W₃，则经碳原子发生键合；

通过一个或多个美容上可接受的阴离子 An 确保该化合物的电中性。

20 2. 根据前述权利要求所述的化合物，其特征在于 R₁，R₂，R₃ 和 R'₁ 相互独立地表示：

- 氢原子；

- 任选取代的 C₁-C₆ 烷基；

- 芳基或芳烷基，例如苯基或苣基，芳基部分被任选取代；

25 - 来自 W'₆ 的基团 R₁、R₂ 或 R₃ 相互独立地能够与部分 L K 基团以及各自所连接的氮或氧原子任选形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环；

- 来自 W₆ 的 R'₁ 基可以任选与它连接的氮原子和部分 LK 基团形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选含选自氮和氧的其它杂原
30 子的任选取代的 5-、6-或 7-元杂环。

3. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R'_1 基可以相同或不同, 表示:

- 氢原子;
- 任选取代的 C_1 - C_3 烷基, 例如甲基、乙基、2-羟基乙基或 2-甲
- 5 氧乙基;
- 苯基, 任选被一个或多个选自羟基、 C_1 - C_2 烷氧基和氨基或被一个或多个带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 基团取代的氨基所取代;
- 来自 W_6 的 R'_1 基能够与其所连的氮原子和部分 LK 基团形成任
- 10 选被一个或多个甲基、羟基、氨基或(二)甲基氨基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪或高哌嗪型 5-或 6-元杂环。

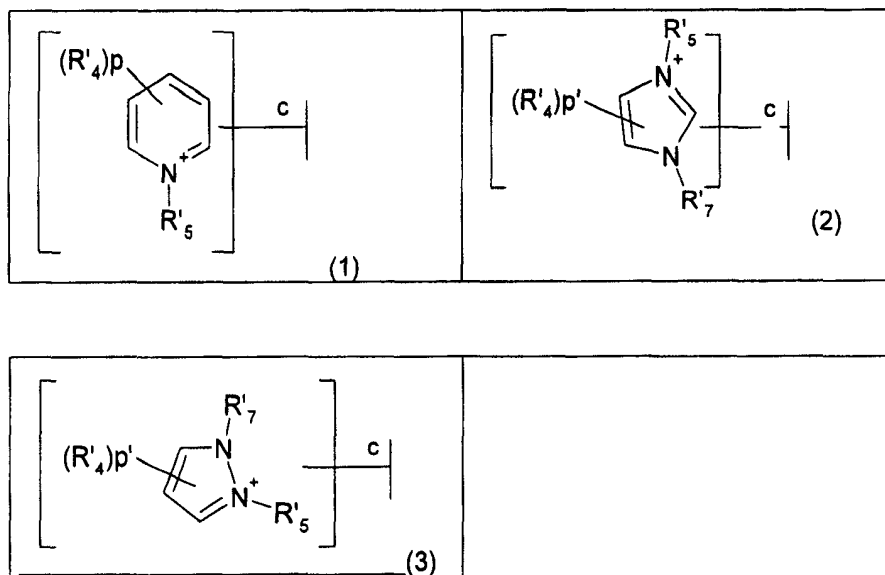
4. 根据前述权利要求之一所述的化合物, 其特征在于 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R'_1 基相同或不同, 表示:

- 氢原子;
- 甲基、乙基或 2-羟基乙基;
- 15 - 苯基, 任选被羟基、甲氧基、氨基、(二)甲基氨基或(二)(2-羟基乙基)氨基取代;
- 来自 W_6 的 R'_1 能够与它所连接的氮原子和部分 LK 基团形成 5-或 7-元杂环, 例如吡咯烷, 3-羟基吡咯烷, 3-二甲基氨基吡咯烷, 哌啶, 2-(2-羟基乙基哌啶), 4-(氨基甲基)哌啶, 4-(2-羟基乙基)哌啶, 4-(二甲
- 20 基氨基)哌啶, 哌嗪, 1-甲基哌嗪, 1-(2-羟基乙基)哌嗪, 1-(2-氨基乙基)哌嗪, 1-羟基乙基乙氧基哌嗪, 高哌嗪或 1-甲基-1, 4-全氢化二氮杂革。

5. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 R_4 , R_5 , R_6 , R'_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} 和 R_{11} 可以相同或不同, 表示:

- 对于 R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_{10} 和 R_{11} 为氢原子;
- 25 - 任选取代的 C_1 - C_{16} 并优选 C_1 - C_8 的烷基;
- 卤素原子, 例如氯、氟或溴;
- 羟基;
- C_1 - C_2 烷氧基; C_2 - C_4 (多)羟基烷氧基;
- 氨基; 被一个或两个相同或不同的 C_1 - C_4 烷基取代的氨基, 该
- 30 烷基任选带有至少一个羟基或 C_1 - C_4 二烷基氨基;

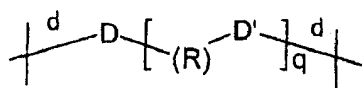
- 烷基羰基氨基(RCO-NR'-), 其中 R 基表示 C₁-C₄ 烷基, R'基表示氢或 C₁-C₄ 烷基; 氨基甲酰基 ((R)₂N-CO-), 其中 R 基可以相同或不同表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基; 烷基磺酰氨基 (R'SO₂-NR'-), 其中 R 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基, R' 基表示 C₁-C₄ 烷基; 氨磺酰基((R)₂N-SO₂-), 其中 R 基可以相同或不同, 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基;
- 从 W'₅ 到 W'₆ 的键。
- 6. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 R₄, R₅, R₆, R'₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 和 R₁₁ 可以相同或不同, 表示:
 - 对于 R₄, R₅, R₇, R₈, R₁₀ 和 R₁₁ 为氢原子;
 - 任选被一个或多个选自羟基和酰氨基的基团取代的 C₁-C₄ 烷基, 或被两个相同或不同的 C₁-C₂ 烷基取代的氨基, 所述烷基任选带有至少一个羟基, 或 C₁-C₂ 烷氧基;
 - 氨基; 被一个或两个相同或不同的 C₁-C₂ 烷基取代的氨基, 所述烷基任选含有至少一个羟基; 酰氨基; 氨基甲酰基; 磺酰氨基;
 - 羟基; C₁-C₂ 烷氧基;
 - 从 W'₅ 到 W'₆ 的键。
- 7. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 W₂, W₅ 和 W'₅ 可以相同或不同, 表示结构式(a) 或 (c)的化合物。
- 8. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 X₁ 表示 CR₇ 基团。
- 9. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 X₂ 表示 CR₈ 基团。
- 10. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 W₃ 和 W₄ 相互独立地表示下面结构式 (1)到 (3)的杂环:



其中 R'_4 , R'_5 , R'_7 , p , p' 和 a 如上所定义。

11. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于芳香杂
5 环选自: 2-咪唑𨾏, 2-苯并咪唑𨾏, 2-吡啶𨾏, 3-吡啶𨾏, 4-吡啶𨾏, 2-噻啉𨾏, 4-噻啉𨾏, 3-吡唑𨾏, 4-吡唑𨾏, 3-𠵽唑𨾏, 4-𠵽唑𨾏, 5-𠵽唑𨾏, 6-𠵽唑𨾏和 7-𠵽唑𨾏; 两个基团 W_3 或 W_4 中至少一个不表示未取代的咪唑𨾏基团。

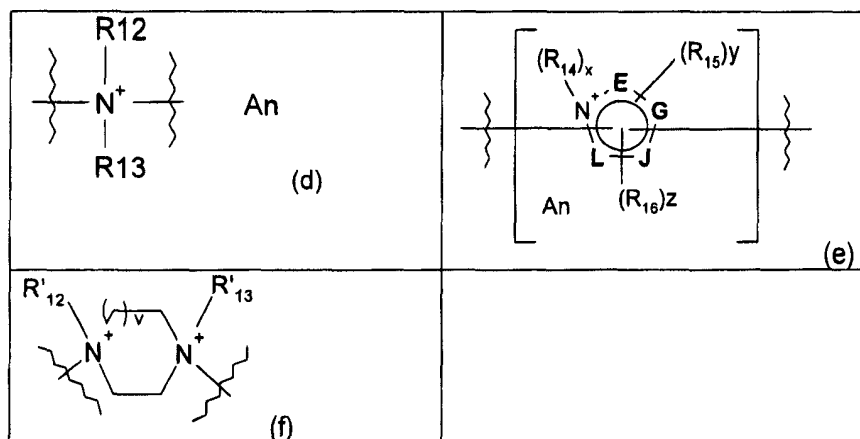
12. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于 LK 用
10 下述结构式表示:



其中:

• D 和 D' , 相互独立地表示直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{14}
15 烷基键, 任选被一个或多个杂原子或一个或多个含有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;

- 键 d 将支链 D 和 D' 连接到基团 W_3 、 W_6 和 W'_5 ;
- q 大于或等于 1, 优选等于 1 或 2;
- 基团 R 表示



• R_{12} , R_{13} , R'_{12} 和 R'_{13} 相互独立地表示 C_1 - C_{15} 烷基; C_1 - C_6 单羟基烷基; C_2 - C_6 多羟基烷基; (C_1 - C_6) 烷氧基-(C_1 - C_6)烷基; 芳基如苯基; 芳烷基如苯甲基; C_1 - C_6 酰氨基烷基; C_1 - C_6 氨基烷基; C_1 - C_6 氨基烷基, 其中胺被一个或多个相同或不同的 C_1 - C_4 烷基, (C_1 - C_6)烷基羰基, 酰氨基或 C_1 - C_6 烷基磺酰基取代;

• R_{12} 和 R_{13} 可与它们所连接的氮原子形成 5-, 6-或 7-元饱和的阳离子环, 该环可以包含一个或多个杂原子, 该阳离子环可能被卤原子、羟基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 单羟基烷基、 C_2 - C_6 多羟基烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、酰氨基、(C_1 - C_6)烷基羰基、硫代基、 C_1 - C_6 硫代烷基、 C_1 - C_6 烷硫基、氨基或被一个或多个相同或不同的 C_1 - C_6 烷基、(C_1 - C_6)烷基羰基、酰氨基或 C_1 - C_6 烷基磺酰基取代的氨基所取代; 优选未取代;

• R_{12} 或 R_{13} 可以与 D 或 D'形成 5-、6- 或 7-元饱和的阳离子环, 该环可以包含一个或多个杂原子, 该阳离子环可能被卤原子、羟基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 单羟基烷基、 C_2 - C_6 多羟基烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、酰氨基、(C_1 - C_6)烷基羰基、硫代基、 C_1 - C_6 硫代烷基、 C_1 - C_6 烷硫基、氨基或被一个或多个相同或不同的 C_1 - C_6 烷基、(C_1 - C_6)烷基羰基、酰氨基或 C_1 - C_6 烷基磺酰基取代的氨基所取代; 优选未取代;

• R_{12} 和 R_{13} 可以与 W_1 或 W_6 形成 5-、6-或 7-元饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的阳离子杂环;

• 环原子 E、G、J 和 L 可以相同或不同, 表示碳, 氧, 硫或氮原子以形成吡唑𓏲, 咪唑𓏲, 三唑𓏲, 噁唑𓏲, 异噁唑𓏲, 噻唑𓏲或异噻唑𓏲环;

- R_{14} 与 R_{12} 含义相同, 这个基团是独立的;
 - R_{15} 表示 C_1-C_6 烷基; C_1-C_6 单羟基烷基, C_2-C_6 多羟基烷基; (C_1-C_6) 烷氧基 (C_1-C_6) 烷基, C_2-C_6 氨基甲酰基烷基, (C_1-C_6) 烷基羧基 (C_1-C_6) 烷基或苯甲基; 应该理解, 基团 R_{15} 与氮原子相连;
- 5 • R_{16} 可以相同或不同, 表示氢原子或卤原子, C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 单羟基烷基, C_2-C_6 多羟基烷基, C_1-C_6 烷氧基, 酰氨基, 羧基, C_1-C_6 烷基羰基, C_1-C_6 硫代烷基, (C_1-C_6) 烷硫基, 被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷基羰基或 (C_1-C_6) 烷基磺酰基二取代的氨基, 苯甲基、任选被一个或多个选自甲基, 羟基, 氨基和甲氧基的基团取代的苯基, 应该理解, 基团
- 10 R_{16} 与碳原子相连,
- An 表示有机或无机阴离子;
 - z 是 1 到 3 的整数;
 - y 等于 0 或 1;
 - v 是等于 1 或 2 的整数;
- 15 • x 等于 0 或 1;
- 当 $x=0$ 时, 连接臂 D 或 D'之一连接在季铵化氮原子上,
 - 当 $x=1$ 时, 连接臂 D 和 / 或 D'至少其中之一连接在碳原子上。
13. 根据前述权利要求所述的化合物, 其特征在于在结构式 (d) 中, R_{12} 和 R_{13} 分别选自 C_1-C_6 烷基, C_1-C_4 单羟基烷基, C_2-C_4 多羟基
- 20 烷基, (C_1-C_6) 烷氧基 (C_2-C_4) 烷基, C_2-C_6 酰氨基烷基和 C_2-C_6 二甲基氨基烷基。
14. 根据前述权利要求所述的化合物, 其特征在于 D 和 D'分别是可被取代的 C_1-C_6 烷基链, 优选未取代的。
15. 根据权利要求 12 所述的化合物, 其特征在于在结构式(e)中,
- 25 环部分 E、G、J 和 L 形成咪唑𓂏、吡唑𓂏、噁唑𓂏或噻唑𓂏环; x 和 b 等于 0。
16. 根据前述权利要求所述的化合物, 其特征在于 D 和 D' 分别表示可被取代的 C_1-C_4 烷基链, 优选未取代的。
17. 根据权利要求 15 和 16 中任选一项所述的化合物, 其特征在于 R_{14} 表示甲
- 30 基, 乙基或 2-羟乙基。

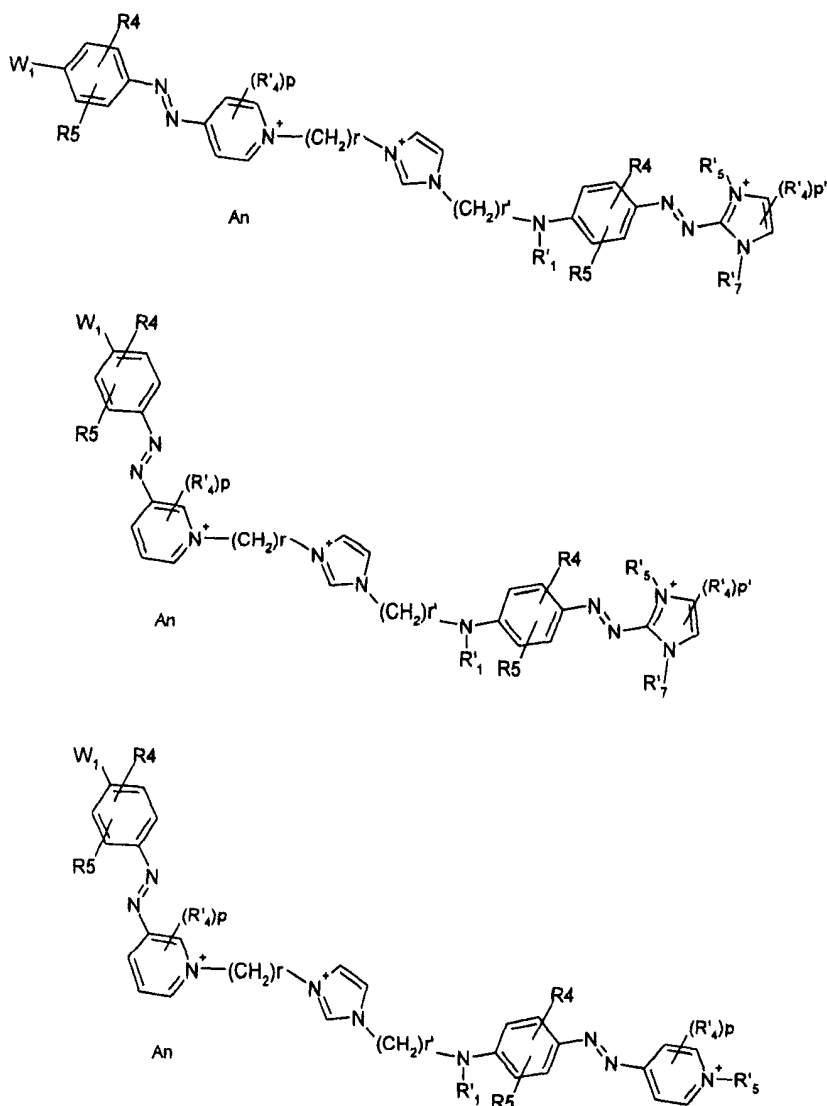
18. 根据权利要求 12 所述的化合物, 其特征在于在结构式 (f) 中, R'_{12} 和 R'_{13} 分别选自 C_1 - C_6 烷基, C_1 - C_4 单羟基烷基, C_2 - C_4 多羟基烷基, $(C_1$ - $C_6)$ 烷氧基 (C_2 - C_4) 烷基, C_2 - C_6 酰氨基烷基和 C_2 - C_6 二甲基氨基烷基。

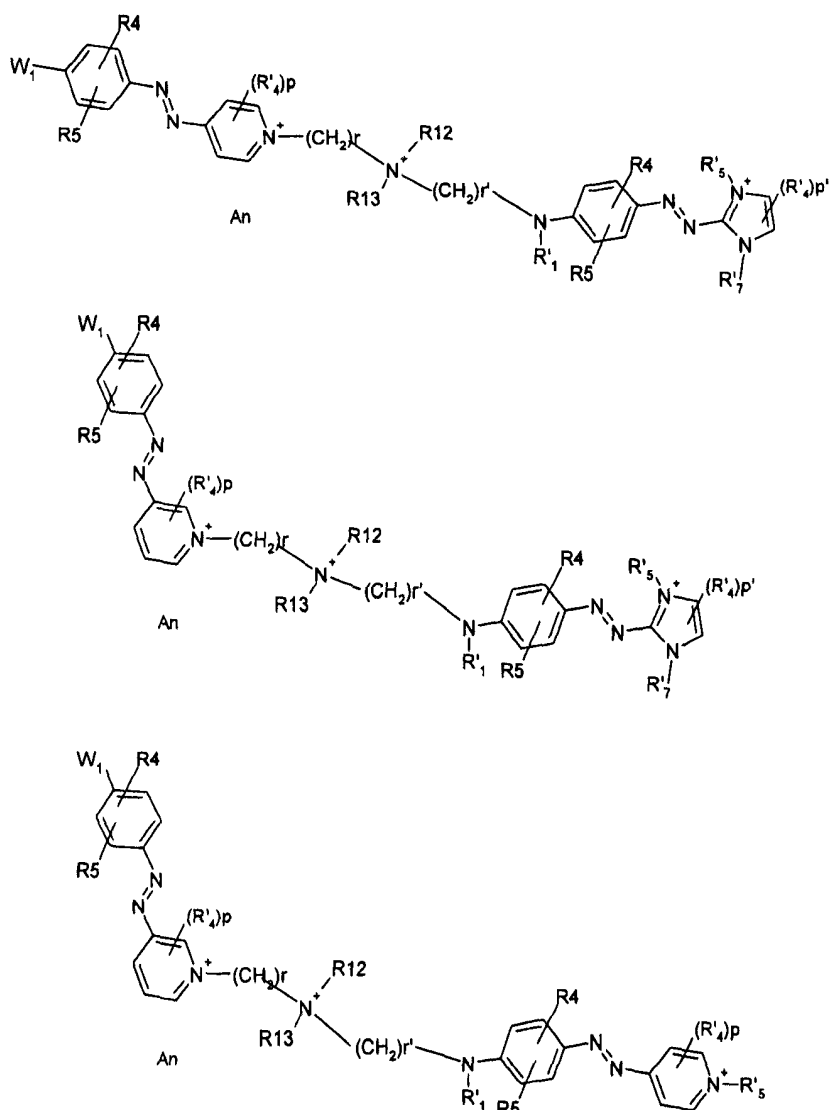
19. 根据前述权利要求所述的化合物, 其特征在于 D 和 D' 分别是可被取代的
5 C_1 - C_6 烷基链, 优选未取代的。

20. 根据权利要求 18 和 19 中任意一项所述的化合物, 其特征在于系数 v 等于 1。

21. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于它们对应于下述结构式:

10





- 其中 W_1 , R_4 , R_5 , R'_1 , R'_4 , R_{12} , R_{13} , R'_5 , R'_7 , p 和 p' 如上所定义;
- 5 - r 和 r' 可以相同或不同, 是 1-10 的整数, 优选 1-6;
- 分子的电中性通过一个或多个美容上可接受的如上所定义的阴离子 An 实现。

22. 根据前述任选一项权利要求所述的化合物, 其特征在于美容上可接受的阴离子选自卤化物例如氯化物, 溴化物, 氟化物或碘化物; 氢氧化物; 硫酸盐; 10 硫酸氢盐; (C_1-C_6) 烷基硫酸盐例如甲基硫酸盐或乙基硫酸盐; 磷酸盐; 碳酸盐, 碳酸氢盐; 高氯酸盐; 醋酸盐; 酒石酸盐; 柠檬酸盐; 草酸盐; (C_1-C_6) 烷基磺酸

盐例如甲基磺酸盐，芳基磺酸盐，它们被 C₁-C₄ 烷基取代或未取代，例如 4-甲基磺酸盐。

23. 一种染料组合物，其在适于染色角蛋白纤维的介质中包含至少一种前述任意一项权利要求所述的式(I)的化合物或其与酸的加成盐作为直接染料。

5 24. 根据前述权利要求所述的组合物，其特征在于相对于染料组合物的总重量，式(I)化合物的含量或式(I)的每种化合物的含量范围为 0.001%-20%，更优选 0.01%-10%。

25. 根据权利要求 23 和 24 中任意一项所述的组合物，其特征在于它含至少一种其它的直接染料，以及至少一种任选与至少一种成色剂结合的氧化显色碱或
10 它们的混合物。

26. 根据前述权利要求所述的组合物，其特征在于其它的直接染料是选自硝基苯染料，偶氮，甲亚胺，次甲基，四氮杂五甲炔，蒽醌，萘醌，苯醌，吩噻嗪，靛青类，咕吨，菲啉，酞菁和基于三芳基甲烷的染料和天然染料中一种或多种的混合物的阳离子或非离子染料。

15 27. 根据权利要求 25 所述的组合物，其特征在于氧化显色碱选自邻苯二胺，对苯二胺，双碱(double bases)，邻氨基苯酚，对氨基苯酚和杂环碱，其与酸的加成盐及其混合物。

28. 根据权利要求 25 所述的组合物，其特征在于成色剂选自间氨基苯酚，间苯二胺，间二酚，萘酚和杂环成色剂，其与酸的加成盐及其混合物。

20 29. 根据权利要求 25 到 28 中任意一项所述的组合物，其特征在于它含至少一种氧化剂。

30. 角蛋白纤维染色方法，其中包括将根据权利要求 23 到 29 任一项所述的组合物与所述湿润或干燥的纤维接触一段足够的时间以获得预期的效果。

31. 多室装置，其中第一室含权利要求 23 到 28 任一项所述的组合物，第二
25 室含氧化组合物。

新的特殊阳离子重氮化合物，含其作为直接
染料的组合物，角蛋白纤维染色方法及其装置

5

本发明涉及特殊阳离子重氮化合物，在适于角蛋白纤维染色的介质中包含该化合物作为直接染料的染料组合物，同时还涉及应用该组合物的角蛋白染色方法及多室装置。

已经熟知采用含直接染料的染料组合物染色角蛋白纤维尤其是人角蛋白纤维例如头发。这些组合物是具有纤维亲和力的有色和着色分子。例如，已经熟知使用的直接染料有硝基苯型、蒽醌染料、硝基吡啶和偶氮染料、咕吨、吡啶，吡嗪或三芳基甲烷型。

这些染料通常被用于纤维，如果期望获得纤维的同时增亮，任选在氧化剂的存在下应用。一旦保留时间（leave-in time）过去，漂洗，并任选冲洗和干燥纤维。

由于直接染料结合角蛋白纤维的交互作用特性以及它们从纤维表面和/或芯部的解吸附作用，所以使用直接染料引起的染色是暂时或半持久性的染色，这是造成它们染色能力弱和相对耐洗性或耐汗性差的原因。

另外的困难也出现了，现实中为得到特殊色彩，即使不是所有情况但在大多数时候必须将几种染料混合在一起。然而，每种染料不具有相同的纤维亲和力，表现为染色不均匀或随时间的推移染色发生变化，例如在一次或多次冲洗纤维后，暴露于阳光，等。

本发明的目的在于提供不具有现有直接染料缺陷的直接染料。

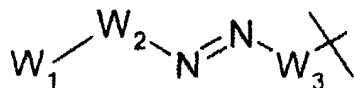
尤其是，本发明的目的之一在于提供随时间推移能得到各种色度而无颜色变化问题的直接染料。

通过本发明实现这些和其他的目的，因此主题之一是下式(I)的新型阳离子重氮化合物或其与酸的加成盐：

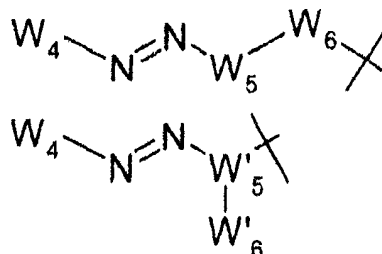
染料1-LK-染料2 (I)

其中染料1和染料2表示：

染料 1:



染料 2:



5 在结构式中:

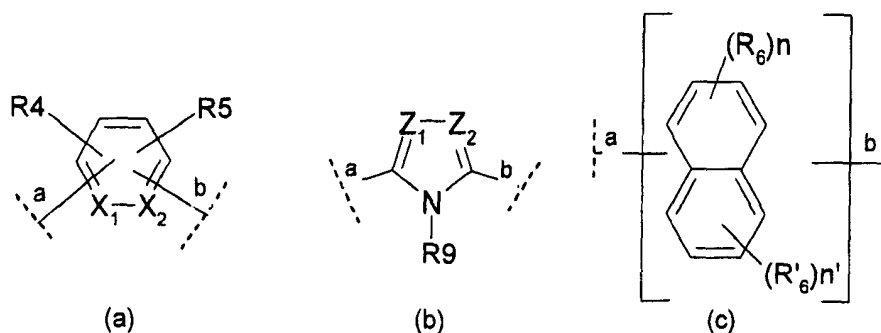
W_1 和 W_6 相互独立地表示基团 $-NR_1R_2$ 或 $-OR_3$, 其中 R_1 , R_2 和 R_3 相互独立地表示氢原子或饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1-C_{20} 并且优选 C_1-C_{16} 的烃链 (hydrocarbon-based chain), 该链能够形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或一个或多个带有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮; R_1 和 R_2 可能与它们所连接的氮原子形成任选取代的 5-或 7-元杂环, 该杂环任选包含另外的氮或非氮杂原子;

来自 W_6 的 R_1 , R_2 或 R_3 基相互独立地可以任选与部分 LK 基团和各自所连接的氮或氧原子形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环;

15 W_6 表示 $-NR'_1-$ 或 $-O-$, 其中 R'_1 表示氢原子、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1-C_{20} 并优选 C_1-C_{16} 的烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环 (carbon-based ring), 任选被一个或多个杂原子或一个或多个带有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;

来自 W_6 的 R'_1 基可以任选与所连接的氮原子和部分 LK 基团形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环, 该环任选包含另外的选自氮和氧的杂原子;

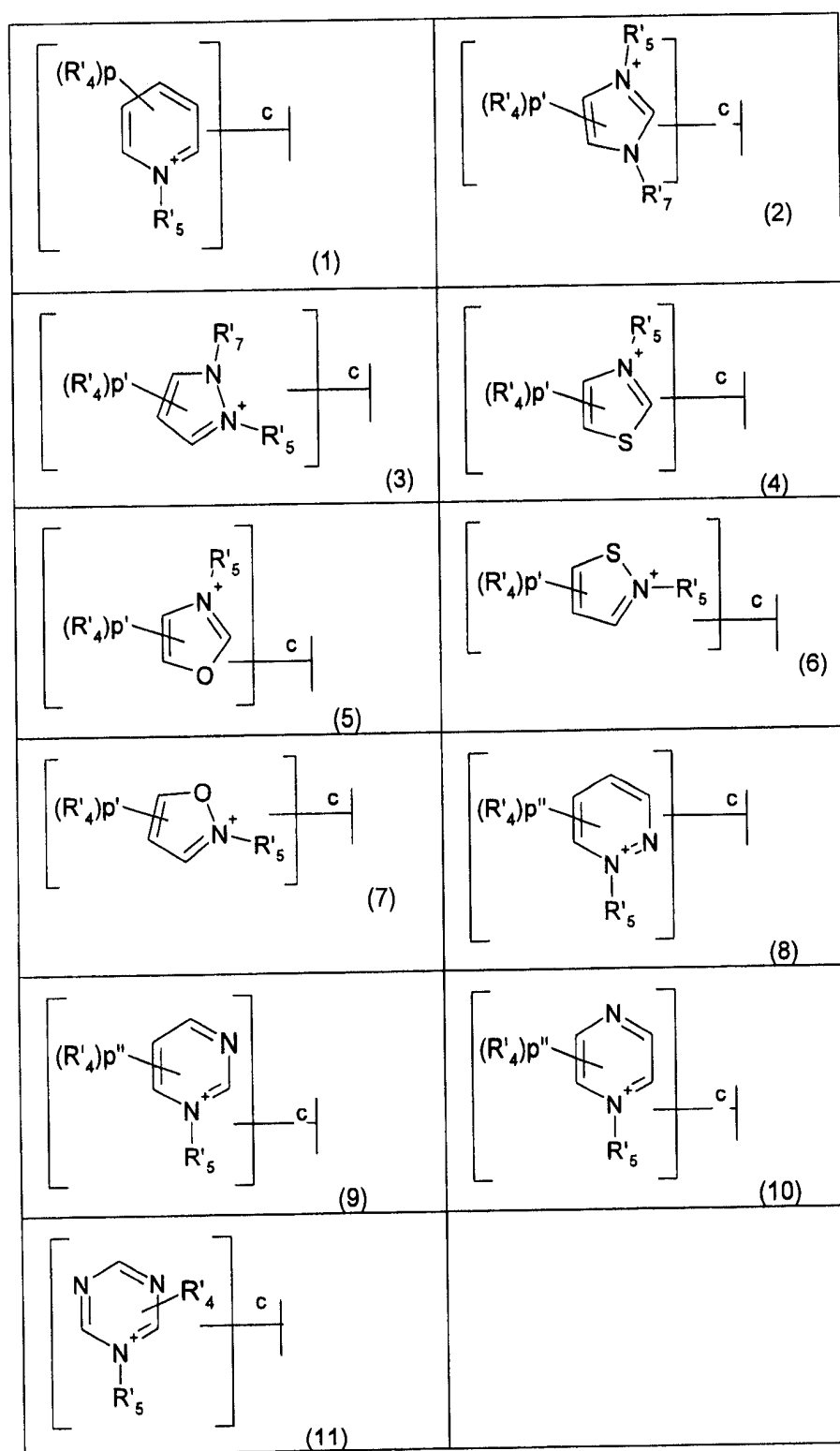
W_2 , W_5 和 W'_5 相互独立地表示以下结构式(a)到 (c)的基团:



在结构式中:

- X_1 表示氮原子或基团 CR_7 ;
- 5 - X_2 表示氮原子或基团 CR_8 ;
- Z_1 表示氮原子或基团 CR_{10} ;
- Z_2 表示氮原子或基团 CR_{11} ;
- $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 相互独立地表示:
 - 直链或支链的, 饱和或不饱和的, 芳香族或非芳香族的, 任选取代的 C_1 - C_{16} 烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 6-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或一个或多个含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;
 - 羟基,
 - C_1 - C_4 烷氧基, C_2 - C_4 (多)羟基烷氧基; 烷氧基羰基($RO-CO-$), 其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基, 或烷基羰氧基 ($RCO-O-$), 其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基;
- 15 - 氨基, 被一个或多个相同或不同的、优选含至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基取代的氨基, 两个烷基可能与所连接的氮原子形成任选包含其它的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环; 烷基羰基氨基($RCO-NR-$), 其中 R 相互独立地表示 C_1 - C_4 烷基; 氨基甲酰基 ($(R)_2N-CO$), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 脲基 ($N(R)_2-CO-NR'$), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 氨磺酰基 ($(R)_2N-SO_2-$), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 烷基磺酰氨基 (RSO_2-NR'), 其中 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 胍基($(R')_2N-C(=NH_2^+)-NR-$)其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基;
 - 硝基; 氰基; 卤素原子, 优选氯或氟;
 - $R_4, R_5, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 可以表示氢原子;
- 20

-
- $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 相互独立地可以任选与所有或部分 W_1, W_6 或 W'_6 基团形成饱和或不饱和的, 芳香族或非芳香族的, 任选取代的 5-到 7-元杂环;
 - 从 W_2 连接到 W_1 , 从 W_5 连接到 W_6 , 从 W'_5 连接到 W'_6 或到 LK 基团的
- 5 键;
- a 表示从 W_2, W_5 或 W'_5 连接到偶氮基-N=N-的键;
 - b 表示从 W'_5 连接到 W'_6 或到 LK 基团的键;
 - R_9 表示:
 - 氢原子,
- 10 - 直链或支链的, 饱和或不饱和的, 芳香族或非芳香族的, 任选取代的 C_1 - C_{16} 烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环,
- n 和 n' 表示整数而且它们的总和小于或等于 6;
- W_3 和 W_4 相互独立地表示下列 (1) 到 (11) 的结构式所示的阳离子杂芳香基,



其中

- R₄' 可以相同或不同, 取代主环, 表示:

- 直链或支链的, 饱和或不饱和的, 芳香族或非芳香族的, 任选取代的 C_1 - C_{16} 烃链, 该链能形成一个或多个 3-到 6-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或一个或多个带有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;
- 羟基,
- 5 • C_1 - C_4 烷氧基, C_2 - C_4 (多)烷基烷氧基; 烷氧基羰基($RO-CO-$), 其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基或烷基羰氧基($RCO-O-$), 其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基;
- 氨基, 被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的氨基, 彼此独立地任选含至少一个羟基, 两个烷基可能与所连接的氮原子形成任选含其它的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环; 烷基羰基氨基($RCO-NR'-$) 其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基, R'表示氢或 C_1 - C_4 烷基; 氨基甲酰基 ($(R)_2N-CO-$), 其中 R 基相同或不同, 相互独立地表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 脒基 ($N(R)_2-CO-NR'-$), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 氨磺酰基 ($(R)_2N-SO_2-$), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 烷基磺酰氨基 ($RSO_2-NR'-$), 其中 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; 胍基 ($(R')_2N-C(=NH_2^+)-NR-$), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基;
- 10 • 硝基; 氰基; 卤素原子, 优选氯或氟;
- 主环上两个相邻碳原子上带有的两个 R'_4 基可以任选形成芳香族或非芳香族的 5 或 6-元次级环, 任选被至少一个氢; 至少一个羟基; 至少一个 C_1 - C_4 烷基; 至少一个 C_1 - C_4 烷氧基; 至少一个 C_2 - C_4 (多)羟基烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个该氨基可以相同或不同、任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基取代的氨基取代; 优选次级环是如上所述任选取代的 6-元芳环;
- 20 - 季铵化氮原子上带有的 R'_5 , 在 W_4 的情况下, 表示直链或支链的, 饱和或不饱和的, 芳香族或非芳香族的, 任选取代的 C_1 - C_{16} 烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3 到 6-元碳环, 任选被一个或多个杂原子或含至少一个杂原子的一个或多个基团间断, 杂原子优选选自氧或氮; R'_5 使得直接连接到季铵化氮原子的
- 25 原子是碳原子;
- 季铵化氮原子上带有的 R'_5 , 在 W_3 的情况下, 表示结合到 LK 的键;
- R'_7 表示任选取代的 C_1 - C_4 烷基; 任选取代的苯基; 任选取代的苄基;
- c 键连接结构式(1)到 (11) 所定义阳离子基到偶氮基, 所述键可以是在主环或次级环上; 优选地, 带偶氮基的键 C 在主环上;
- 30 - p 是 0 到 4 的整数, p'是 0 到 2 的整数, p''是 0 到 3 的整数; 应当注意, 当

主环不含最大数目的取代基时，则未取代的位置带有氮原子；

LK 表示饱和或不饱和的，直链或支链，环状的或非环状的，芳香族或非芳香族的，任选取代的 C_2-C_{40} 并优选 C_2-C_{20} 的烃链，含有至少一个阳离子电荷，任选被至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团间断，杂原子优选氧或氮；如果
5 LK 被连接到 W_5 ，则 LK 可以以杂原子或含至少一个杂原子的基团结尾，杂原子优选氧或氮；如果 LK 被连接到 W_6 ，则 LK 可以以含至少一个杂原子的选自 $-CO-$ 和 $-SO_2-$ 的基团结尾；如果 LK 被连接到 W_3 ，则经碳原子发生键合；

通过一个或多个美容上可接受的阴离子 An 确保化合物的电中性。

本发明的一个主题在于染料组合物，该组合物在适合角蛋白纤维染色的介质
10 中含有所述化合物或其与酸的加成盐作为直接染料。

本发明也涉及角蛋白纤维染色的方法，它包括将此类组合物与湿润或干燥纤维接触一段时间使足以得到所预期的效果。

最后，本发明涉及在第一室中含本发明的组合物，在第二室中含氧化组合物的多室装置。

15 已经发现结构式(I)的化合物对于外部物质例如尤其是香波表现出良好的染色坚牢度，甚至在角蛋白纤维处于敏感的时候。

此外，不对称化合物与对称化合物相比不易着色。

然而，本发明其他特性和优点通过阅读说明书和将提出的实施方案将更加清楚地显现。

20 在以下的正文中，除非另有说明，限定数值范围的边界包括在该范围中。而且，形成本发明处理主题的角蛋白纤维是人角蛋白纤维，尤其是头发。对于本发明目的，除非另外的说明，

- 烷基是直链或支链的，
- 当烷基或基团的烷基部分包含至少一个选自下列基团的取代基时，其被说

25 成被取代：

- 羟基，
- C_1-C_4 烷氧基， C_2-C_4 (多)羟基烷氧基，
- 氨基，被一个或多个相同或不同的、任选带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基取代的氨基，所述烷基可能与它们所连接的氮原子形成含至少一个其它的氮或非
30 氮杂原子的 5-或 6-元杂环，

- 当所述芳基或杂芳基或基团的烷基或杂烷基部分包含至少一个与碳原子相连、且选自下述基团的取代基时，其被说成被取代：

- C₁-C₁₆ 并优选 C₁-C₈ 的烷基，任选被一个或多个选自羟基，C₁-C₂ 烷氧基，C₂-C₄ (多) 羟基烷氧基，酰氨基，被两个相同或不同、任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基取代，或所述的两个基团可能与它们所连的氮原子形成任选包含其他的氮或非氮杂原子的 5-或 7-元杂环并优选 5-到 6-元杂环，
- 卤素原子 例如氯，氟或溴；
- 羟基；
- C₁-C₂ 烷氧基； C₂-C₄(多)羟基烷氧基；
- 10 • 氨基； 被一个或两个相同或不同、任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基，或带有两个任选被取代的 C₁-C₂ 烷基的氨基；
- 酰氨基 (-NR-COR')，其中 R 是氢原子，任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基； R'是 C₁-C₂ 烷基； 氨基甲酰基((R)₂N-CO-)，其中 R 基可以相同或不同，表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基； 烷基磺酰氨基 (R'SO₂-NR-)，其
- 15 中 R 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基， R'表示 C₁-C₄ 烷基或苯基； 氨磺酰基 ((R)₂N-SO₂-)，其中 R 基可以相同或不同，表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基。

- 当非芳香族基团的环或杂环部分被包含至少一个由碳原子带有选自下列基团的取代基时，其被说成被取代：

- 20 • 羟基
- C₁-C₄ 烷氧基， C₂-C₄(多)羟基烷氧基，
- 烷基羰基氨基(RCO-NR')，其中 R'基是氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基； R 基是 C₁-C₂ 烷基，被一个或两个相同或不同的任选至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基，所述烷基可能与它们所连的氮原子形成任选包含至少一个
- 25 其它的氮或非氮杂原子的 5-到 6-元杂环，

如前所述，本发明的第一主题包括对应于上述结构式(I)的化合物。

更具体地，结构式(I)的化合物染料 1-LK-染料 2 是这样的，R₁，R₂，R₃ 和 R'₁ 基相互独立地表示：

- 氢原子；
- 30 - 任选取代的 C₁-C₆ 烷基；

- 烷基或芳基烷基, 例如苯基或苄基, 芳基部分任选取代;
 - 来自 W_6 的基团 R_1 , R_2 或 R_3 相互独立地能够与部分 LK 基团以及各自所连接的氮或氧原子形成饱和或不饱和的, 芳香族或未芳香族的, 任选取代的 5-到 7-元杂环;
- 5 - 来自 W_6 的 R'_1 基可以任选与其所连的氮原子和部分 LK 基团形成饱和或不饱和的, 芳香族或未芳香族的, 任选含选自氮和氧的其它杂原子的任选取代的 5, 6 或 7-元杂环。

按照本发明的优选实施方案, R_1 , R_2 , R_3 和 R'_1 基可以相同或不同, 表示:

- 氢原子;
- 10 - 任选取代的 C_1 - C_3 烷基, 例如甲基, 乙基, 2-羟基乙基或 2-甲氧基乙基;
- 苯基, 任选被一个或多个选自羟基, C_1 - C_2 烷氧基和氨基或被一个或多个任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 基取代的氨基所取代;
- 来自 W_6 的 R'_1 基能够与相连的氮原子和部分 LK 基团形成任选被一个或多个甲基, 羟基, 氨基或 (二) 甲基氨基取代的吡咯烷, 哌啶, 哌嗪或高哌嗪型 5-或
- 15 6-元杂环。

按照本发明甚至更优选的变体, R_1 , R_2 , R_3 和 R'_1 可以相同或不同, 表示:

- 氢原子;
 - 甲基, 乙基, 或 2-羟基乙基;
 - 苯基, 任选被羟基, 甲氧基, 氨基, (二) 甲基氨基或 (二) (2-羟基乙基)
- 20 氨基取代;
- 来自 W_6 的 R'_1 可以与其所连的氮原子和部分 LK 基团形成 5 或 7-元杂环, 例如吡咯烷, 3-羟基吡咯烷, 3-二甲基氨基吡咯烷, 哌啶, 2- (2-羟基乙基哌啶), 4-(氨基甲基)哌啶, 4-(2-羟基乙基)哌啶, 4-(二甲基氨基)哌啶, 哌嗪, 1-甲基哌嗪, 1-(2-羟基乙基)哌嗪, 1-(2-氨基乙基)哌嗪, 1-羟基乙基乙氧基哌嗪, 高哌嗪或 1-
- 25 甲基-1, 4-全氢化二氮杂革。

关于基团 R_4 , R_5 , R_6 , R'_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 和 R_{11} , 这些基团可以相同或不同, 更具体地表示:

- 对于 R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_{10} 和 R_{11} 为氢原子;
 - 任选取代的 C_1 - C_{16} 并优选 C_1 - C_8 的烷基;
- 30 - 卤素原子例如氯, 氟或溴;

- 羟基;
 - C₁-C₂ 烷氧基; C₂-C₄(多)羟基烷氧基;
 - 氨基; 被一个或两个 C₁-C₄ 烷基取代的氨基, 所述烷基可以相同或不同, 任选带有至少一个羟基或 C₁-C₄ 二烷基氨基;
- 5 - 烷基羰基氨基(RCO-NR'), 其中 R 基表示 C₁-C₄ 烷基, R'基表示氢或 C₁-C₄ 烷基; 氨基甲酰氨基 ((R)₂N-CO-), 其中 R 基可以相同或不同表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基; 烷基磺酰氨基(R'SO₂-NR-), 其中 R 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基, R' 基表示 C₁-C₄ 烷基; 氨磺酰基 ((R)₂N-SO₂-), 其中 R 基可以相同或不同, 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的
- 10 C₁-C₄ 烷基;
- 从 W₅ 到 W₆ 的键;
- 更优选的, 所述基团可以相同或不同, 表示:
- 对于 R₄, R₅, R₇, R₈, R₁₀ 和 R₁₁ 为氢原子;
 - 被一个或多个选自下列的基团任选取代的 C₁-C₄ 烷基: 羟基或酰氨基, 或
- 15 被两个相同或不同的、任选带有至少一个羟基的 C₁-C₂ 烷基、或 C₁-C₂ 烷氧基取代的氨基;
- 氨基; 被一个或两个相同或不同的、任选带有至少一个羟基的 C₁-C₂ 烷基取代的氨基; 酰氨基; 氨基甲酰基; 磺酰氨基;
 - 羟基; C₁-C₂ 烷氧基;
- 20 - 从 W₅ 到 W₆ 的键。
- 按照本发明优选的变体, R₄, R₅, R₆, R'₆, R₇, R₈, R₁₀ 和 R₁₁ 基团相互独立地表示:
- 对于 R₄, R₅, R₇, R₈, R₁₀ 和 R₁₁ 为氢原子;
 - 甲基, 乙基, 丙基, 2-羟基乙基, 甲氧基, 乙氧基, 2-羟基乙氧基, 3-羟
- 25 基丙氧基或 2-甲氧基乙基;
- 磺酰氨基; 氨基, 甲基氨基, 二甲基氨基, 2-羟基乙氨基, 3-羟基丙氨基或酰氨基; 羟基;
 - 氯原子;
 - 从 W₅ 到 W₆ 的键
- 30 对于 R₉ 基, 它表示氢原子或 C₁-C₁₅ 烷基; C₂-C₆ 单羟基烷基; C₂-C₆ 多羟基

烷基; (C₁-C₆)烷氧基(C₂-C₆)烷基; 任选取代的芳基, 例如苯; 任选取代的芳烷基, 例如苄基; C₂-C₆ 酰氨基烷基; C₂-C₆ 氨基烷基, 其中胺被两个相同或不同的、任选取代的 C₁-C₄ 烷基取代。

- 优选地, R₉ 表示氢原子, C₁-C₆ 烷基或 C₂-C₆ 单羟基烷基; C₂-C₆ 多羟基烷基;
- 5 (C₁-C₆)烷氧基(C₂-C₆)烷基; 任选被至少一个氯原子取代的苯基, 羟基, 基团 RCO-NH-, 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基或被两个不同或相同的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基; 苄基; C₁-C₆ 氨基烷基; C₁-C₆ 氨基烷基, 其中胺被两个相同或不同的 C₁-C₄ 烷基取代。

按照本发明的一个具体变体, W₂, W₅ 和 W₅ 相互独立地表示结构式(a)或(c)

10 的基团。

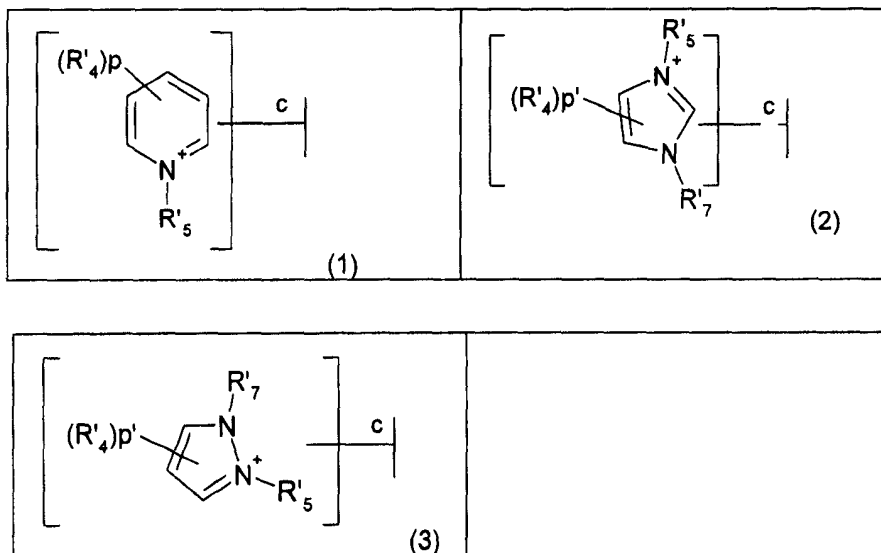
按照该变体, X₁ 优选地表示基团 CR₇。

优选地, 按照该变体, X₂ 表示基团 CR₈。

R₄, R₅, R₆, R'₆, R₇ 和 R₈ 相互独立地具有上述相同的含义。

对于 W₃ 和 W₄, 这些基团相互独立地更具体地是表示下列结构式(1)到 (3)的

15 杂环:



其中 R₄, R₅, R₇, p, p' 和 a 如上所定义。

- 20 优选地, 在 W₄ 情况下的 R₅ 和 R₇ 具有如 R₉ 的相同定义, 除氢原子之外。

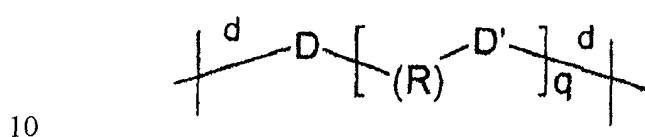
按照本发明优选的实施方案, 阳离子芳香族杂环基团 W₃ 和 W₄ 相互独立地选自 2-咪唑𨾏, 2-苯并咪唑𨾏, 2-吡啶𨾏, 3-吡啶𨾏, 4-吡啶𨾏, 2-喹啉𨾏, 4-

喹啉鎓, 3-吡唑鎓, 4-吡唑鎓, 3-呋唑鎓, 4-呋唑鎓, 5-呋唑鎓, 6-呋唑鎓和 7-呋唑鎓。

按照本发明更具体的实施方案, W_3 和 W_4 相互独立地表示阳离子芳香族杂环, 选自 2-咪唑鎓, 2-吡啶鎓, 3-吡啶鎓, 4-吡啶鎓, 2-喹啉鎓, 4-喹啉鎓, 3-吡唑鎓, 4-吡唑鎓, 3-呋唑鎓, 4-呋唑鎓和 7-呋唑鎓。

在 W_3 的情况下, 阳离子杂环基团通过季铵化氮原子即经由 R'_5 被连接到 LK 基团。

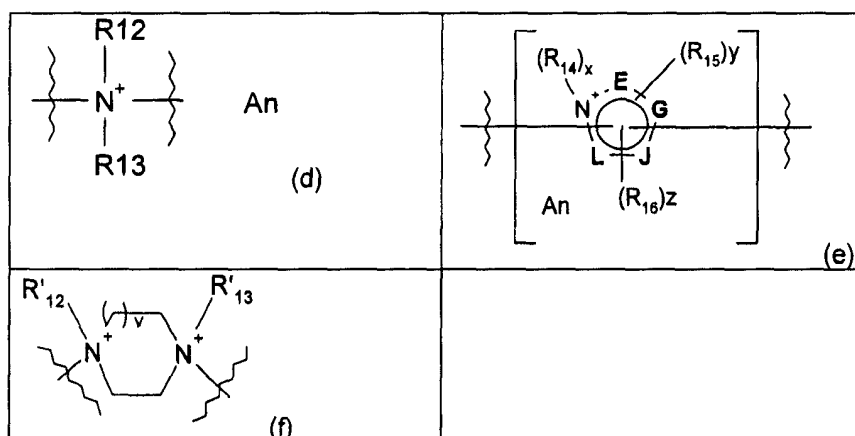
按照本发明的一个具体变体, LK 可以用下式表示:



其中:

- D 和 D'相互独立地表示直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1-C_{14} 烃基键 (hydrocarbon-based bond), 任选被一个或多个杂原子或一个或多个含有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;

- 15
- 键 d 将支链 D 和 D'连接到基团 W_3 , W_6 和 W'_5 ;
 - q 大于或等于 1, 优选等于 1 或 2;
 - 基团 R 表示



- 20
- R_{12} , R_{13} , R'_{12} 和 R'_{13} 相互独立地表示 C_1-C_{15} 烷基; C_1-C_6 单羟基烷基; C_2-C_6 多羟基烷基; (C_1-C_6) 烷氧基- (C_1-C_6) 烷基; 芳基如苯基; 芳烷基如苯甲基; C_1-C_6

酰氨基烷基; C₁-C₆ 氨基烷基; C₁-C₆ 氨基烷基, 其中胺被一个或多个相同或不同的 C₁-C₄ 烷基, (C₁-C₆) 烷基羰基, 酰氨基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基取代;

- R₁₂ 和 R₁₃ 可以与它们所连接的氮原子形成 5-、6-或 7-元饱和的阳离子环, 该环可以包含一个或多个杂原子, 该阳离子环可能被卤原子、羟基、C₁-C₆ 烷基、
- 5 C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、C₁-C₆ 烷氧基、酰氨基、(C₁-C₆) 烷基羰基、硫代基 (thio radical)、C₁-C₆ 硫代烷基、C₁-C₆ 烷硫基、氨基或被一个或多个相同或不同的 C₁-C₆ 烷基、(C₁-C₆) 烷基羰基、酰氨基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基取代的氨基所取代; 优选未取代;

- R₁₂ 或 R₁₃ 可以与 D 或 D' 形成 5-、6-或 7-元饱和的阳离子环, 该环可以包
- 10 含一个或多个杂原子, 该阳离子环可能被卤原子、羟基、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 单羟基烷基、C₂-C₆ 多羟基烷基、C₁-C₆ 烷氧基、酰氨基、(C₁-C₆) 烷基羰基、硫代基、C₁-C₆ 硫代烷基、C₁-C₆ 烷硫基、氨基或被一个或多个相同或不同的 C₁-C₆ 烷基、(C₁-C₆) 烷基羰基、酰氨基或 C₁-C₆ 烷基磺酰基取代的氨基所取代; 优选未取代;

- R₁₂ 和 R₁₃ 可以与 W₁ 或 W₆ 形成 5-、6-或 7-元饱和或不饱和的、芳香族或
- 15 非芳香族的、任选取代的阳离子杂环;

- 环的部分 E, G, J 和 L 可以相同或不同, 表示碳, 氧, 硫或氮原子以形成吡唑𓂏, 咪唑𓂏, 三唑𓂏, 𓂏唑𓂏, 异𓂏唑𓂏, 噻唑𓂏, 异噻唑𓂏环,

- R₁₄ 与 R₁₂ 含义相同, 这个基团是独立的;

- R₁₅ 表示 C₁-C₆ 烷基; C₁-C₆ 单羟基烷基, C₂-C₆ 多羟基烷基; (C₁-C₆) 烷氧
- 20 基-(C₁-C₆) 烷基, C₂-C₆ 氨基甲酰基烷基, (C₁-C₆) 烷基羧基(C₁-C₆) 烷基或苯甲基; 不言而喻, 基团 R₁₅ 与氮原子相连;

- R₁₆ 可以相同或不同, 表示氢原子或卤原子, C₁-C₆ 烷基, C₁-C₆ 单羟基烷基, C₂-C₆ 多羟基烷基, C₁-C₆ 烷氧基, 酰氨基, 羧基, C₁-C₆ 烷基羰基, C₁-C₆ 硫
- 25 代烷基, (C₁-C₆) 烷硫基, 被 C₁-C₆ 烷基、(C₁-C₆) 烷基羰基或(C₁-C₆) 烷基磺酰基二取代的氨基、苯甲基、被一个或多个选自甲基, 羟基, 氨基和甲氧基的基团任选取代的苯基, 应该理解, 基团 R₁₆ 与碳原子相连,

- An 表示有机或无机阴离子;

- z 是 1-3 的整数;

- y 等于 0 或 1;
- 30

- v 是等于 1 或 2 的整数;
- x 等于 0 或 1;
- 当 $x=0$ 时, 连接臂 D 或 D' 其中之一连接到季铵化氮原子上,
- 当 $x=1$ 时, 连接臂 D 和 / 或 D' 至少其中之一连接在碳原子上,

5 按照结构式 (d) 的一个具体的实施方案, R_{12} 和 R_{13} 分别优选选自 C_1 - C_6 烷基, C_1 - C_4 单羟基烷基, C_2 - C_4 多羟基烷基, (C_1 - C_6) 烷氧基(C_2 - C_4)烷基, C_2 - C_6 酰氨基烷基或 C_2 - C_6 二甲基氨基烷基。

更优选地, R_{12} 和 R_{13} 分别表示甲基, 乙基或 2-羟乙基。

按照该变量, D 和 D' 分别优选可被取代的 C_1 - C_6 烷基链, 优选未取代的。

10 按照结构式(e)的一个具体的实施方案, 环部分 E, G, J 和 L 形成咪唑𓄢、吡唑𓄢、噁唑𓄢或噻唑𓄢环。

按照该特别的实施方案, x 和 b 等于 0。

按照该实施方案, D 和 D' 表示可取代的 C_1 - C_4 烷基链, 优选未取代的。

此外, R_{14} 优选表示甲基, 乙基或 2-羟乙基。

15 按照结构式(f)的一个优选的实施方案, P'_{12} 和 R'_{13} 与 R_{12} 和 R_{13} 含义相同, 独立于这两个基团。

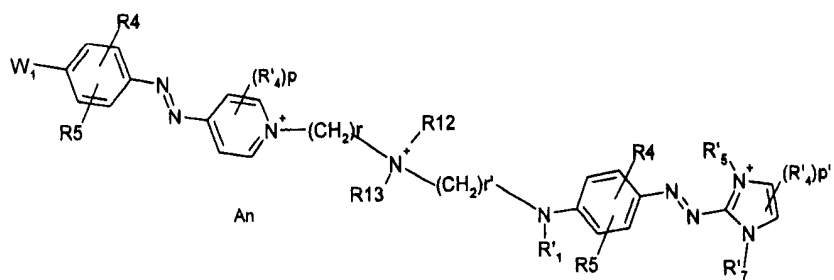
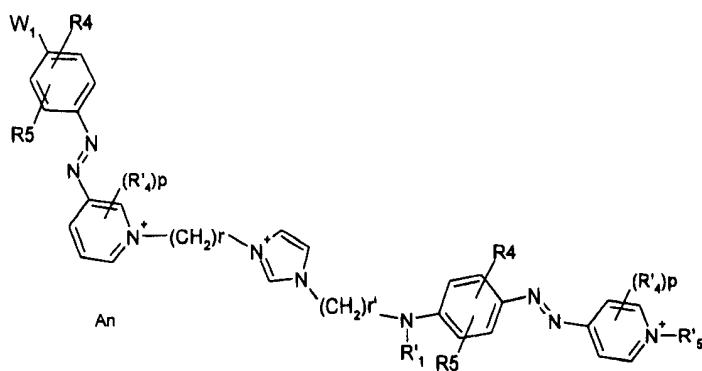
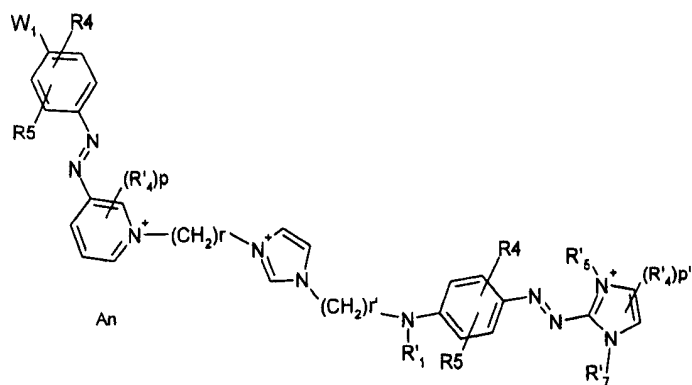
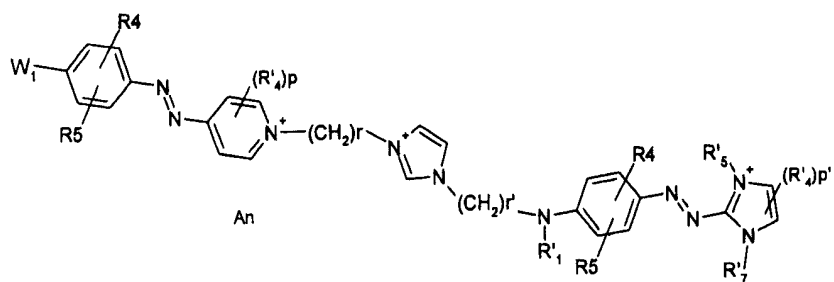
按照该变体, D 和 D' 分别优选可被取代的 C_1 - C_6 烷基链, 优选未取代的。

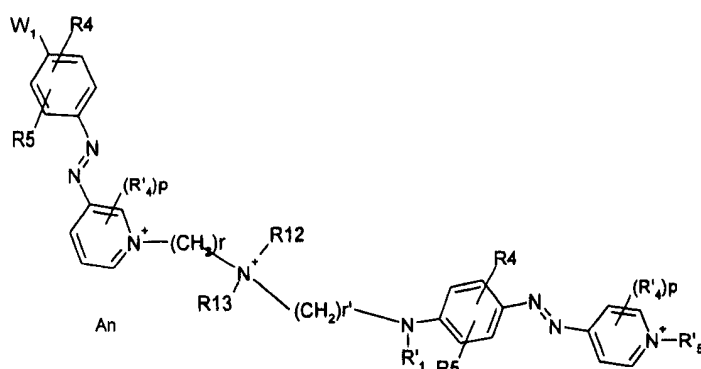
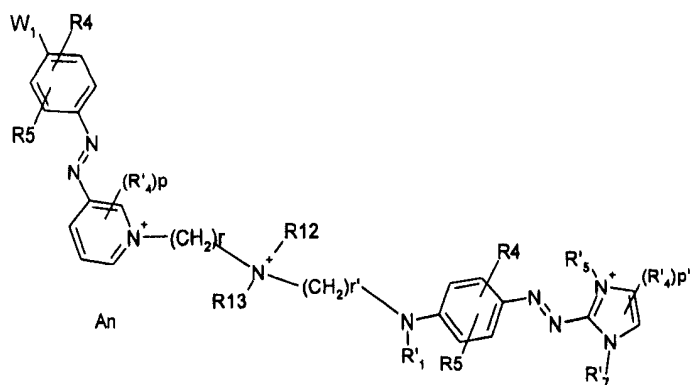
优选的系数 v 等于 1。

20 An 是一个有机或无机阴离子或阴离子混合物, 考虑到化合物的电中性, 例如, 选自卤化物例如氯, 溴, 氟或碘化物; 氢氧化物; 硫酸盐; 硫酸氢盐; (C_1 - C_6) 烷基硫酸盐例如甲基硫酸盐或乙基硫酸盐, 磷酸盐; 碳酸盐, 碳酸氢盐; 高氯酸盐; 醋酸盐; 酒石酸盐; 柠檬酸盐; 草酸盐; (C_1 - C_6) 烷基磺酸盐例如甲基磺酸盐, 芳基磺酸盐, 它们被 C_1 - C_4 烷基取代或未取代, 例如 4-甲基苯基磺酸盐。

25 式(I)化合物的酸加成盐可以是, 例如, 卤化物如氯化物或溴化物, 硫酸盐, 直链或支链烷基部分是 C_1 - C_6 的烷基硫酸盐, 例如二甲基硫酸盐 (methosulfate) 或二乙基硫酸盐 (ethosulfate) 离子, 碳酸氢盐, 高氯酸盐, 羧酸盐, 例如单独或混合的醋酸盐; 柠檬酸盐; 酒石酸盐。

按照本发明的一个优选实施方案, 化合物具体对应于下列结构式:





- 5
- 其中 W_1 , R_4 , R_5 , R'_1 , R'_4 , R_{12} , R_{13} , R'_5 , R'_7 , p 和 p' 如上所定义;
 - r 和 r' 可以相同或不同, 是 1 和 10 之间的整数, 优选在 1 和 6 之间;
 - 分子的电中性通过一个或多个美容上可接受的如上所定义的阴离子 An 的存在而实现。

这些化合物尤其可以由例如，在文献 US 5 708 151, J. Chem. Res., Synop. (1998), (10), 648-649, US 3 151 106, US 5 852 179, Heterocycles, 1987, 26 (2) 313-317, Synth. Commun. 1999, 29 (13), 2271-2276, Tetrahedron, 1983, 39 (7), 1091-1101 中公开的方法获得。

本发明的另一个主题包括一种组合物，该组合物中在适于角蛋白纤维的介质中含有至少一种结构式(I)的化合物或其与酸加成的盐作为直接染料。

式(I)化合物的浓度或式(I)每种化合物的浓度可以在相对于染料组合物总重量
15 的 0.001% 和 20% 的范围内,尤其是在重量百分比 0.01% 和 10% 之间,并优选在
重量百分比 0.05% 和 5% 之间。

按照本发明的组合物还可以包含氧化显色碱。此氧化显色碱可以选自在氧化染色中通常使用的氧化显色碱，例如对苯二胺类，双(苯基)亚烷基二胺类，对氨基苯酚类，邻氨基苯酚类和杂环碱类(heterocyclic bases)。

例如，可列举的对苯二胺类包括对苯二胺、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-羟基乙基)-对苯二胺、4-N, N-双(β-羟基乙基)氨基-2-甲基苯胺、4-N, N-双(β-羟基乙基)氨基-2-氯苯胺、2-β-羟基乙基-对苯二胺、2-氟-对苯二胺、2-异丙基-对苯二胺、N-(β-羟基丙基)-对苯二胺、2-羟基甲基-对苯二胺、N, N-二甲基-3-甲基-对苯二胺、N-乙基-N-(β-羟基乙基)-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-羟基乙基氨基-5-氨基甲苯，及其与酸的加成盐。

在上述对苯二胺类中，特别优选对苯二胺、对甲苯二胺、2-异丙基-对苯二胺、2-β-羟基乙基-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-羟基乙基)-对苯二胺、2-氯-对苯二胺和2-β-乙酰氨基乙氧基-对苯二胺，及其与酸的加成盐。

在双(苯基)亚烷基二胺中，可以提到，例如，N, N'-双(β-羟基乙基)-N, N'-双(4'-氨基苯基)-1, 3-二氨基丙醇、N, N'-双(β-羟基乙基)-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-羟基乙基)-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，及其与酸的加成盐。

可以列举的对氨基苯酚类是，例如，对氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟基甲基苯酚、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-羟基乙基氨基甲基)苯酚和4-氨基-2-氟苯酚及其与酸的加成盐。

可以列举的邻氨基苯酚类是，例如，2-氨基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚和5-乙酰氨基-2-氨基苯酚及其与酸的加成盐。

可以列举的杂环碱类为, 例如, 吡啶衍生物、嘧啶衍生物和吡唑衍生物。

可以列举的吡啶衍生物是, 例如, 在专利 GB 1 026 978 和 GB 1 153 196 中公开的化合物, 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
5 及其与酸的加成盐。

可以列举的嘧啶衍生物是, 例如, 在专利 DE 2 359 399、JP 88-169 571、JP 05-163 124、EP 0 770 375 或 WO 96/15765 中描述的化合物, 例如, 2, 4, 5, 6-四氨基嘧啶、4-羟基-2, 5, 6-三氨基嘧啶、2-羟基-4, 5, 6-三氨基嘧啶、2, 4-二羟基-5, 6-二氨基嘧啶和 2, 5, 6-三氨基嘧啶, 和诸如在 FR-A-2 750048 中提及的
10 吡唑并嘧啶衍生物, 可以提及的是, 吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺、2, 5-二甲基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺、吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3, 5-二胺、2, 7-二甲基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3, 5-二胺、3-氨基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-7-醇、3-氨基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-5-醇、2-(3-氨基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇、2-(7-氨基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇、2-[(3-氨基-吡唑并[1, 5-a]嘧啶-7-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇、
15 2-[(7-氨基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇、5, 6-二甲基吡唑并 [1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺、2, 6-二甲基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺、2, 5, N7, N7-四甲基吡唑并[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺和 3-氨基-5-甲基-7-咪唑基丙基氨基吡唑并[1, 5-a]嘧啶及其与酸的加成盐和其互变异构体, 当互变异构平衡存在的时候。

可以列举的吡唑衍生物是, 例如, 专利 DE 3843 892、DE4 133 957、WO
20 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2 733 749 和 DE 195 43 988 中描述的化合物, 如 4, 5-二氨基-1-甲基吡唑、4, 5-二氨基 1-(β -羟基乙基)吡唑、3, 4-二氨基吡唑、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-苯基吡唑、4, 5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑、4-氨基-1, 3-二甲基-5-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-
25 1-叔丁基-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-(β -羟基乙基)-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苯基)吡唑、4, 5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡唑、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、4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1, 3-二甲基吡唑、3, 4, 5-三氨基吡唑、1-甲基-3, 4, 5-三氨基吡唑、3, 5-二氨基-
30 1-甲基-4-甲基氨基吡唑和 3, 5-二氨基-4-(β -羟基乙基)氨基-1-甲基吡唑及其与酸的

加成盐。

本发明组合物还可以含有一种或多种通常用于角蛋白纤维染色的成色剂 (coupler)。其中,尤其可以提及的是间苯二胺类、间氨基苯酚类、间二酚类、萘基成色剂 (naphthalene-based coupler) 和杂环成色剂。

- 5 可以列举的实例包括 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β -羟基乙基)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 -羟基-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 -羟基乙基氨基-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 -羟基乙基)氨基-3,4-亚甲二氧基苯和 2,6-双(β -羟基乙基氨基)甲苯及其与酸的加成盐。
- 10

- 在本发明的组合物中,相对于染料组合物的总重量,成色剂的含量通常在 0.001-10%重量的范围内,更优选从 0.005-6%重量。相对于染料组合物的总重量,氧化显色碱的范围优选 0.001-10%重量,更优选 0.005-6%重量。
- 15

一般,在本发明染料组合物中,可以适用于氧化显色碱和成色剂的酸加成盐尤其选自盐酸盐、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。

- 本发明的组合物可以任选含至少一种不同于结构式(I)的其它直接染料。此染料可以选自阳离子和非离子种类。
- 20

可以列举的非限制性实例包括单独或混合的硝基苯染料,偶氮,甲亚胺,次甲基 (methine), 四氮杂五甲炔 (tetraazapentamethine), 蒽醌, 萘醌, 苯醌, 吩噻嗪, 靛青类 (indigoid), 吡吨, 菲啶, 酞菁和基于三芳基甲烷的染料 (triarylmethane-based dyes) 和天然染料 (natural dyes)。

- 25 可以选自例如下列红色或橙色的硝基苯染料:

- 1-羟基-3-硝基-4-N-(γ -羟基丙基)氨基苯,
- N-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基-4-氨基苯,
- 1-氨基-3-甲基-4-N-(β -羟基乙基)氨基-6-硝基苯,
- 1-羟基-3-硝基-4-N-(β -羟基乙基)氨基苯,
- 30 - 1,4-二氨基-2-硝基苯,

- 1-氨基-2-硝基-4-甲基氨基苯,
- N-(β -羟基乙基)-2-硝基-对苯二胺,
- 1-氨基-2-硝基-4-(β -羟基乙基)氨基-5-氯苯,
- 2-硝基-4-氨基二苯胺,
- 5 - 1-氨基-3-硝基-6-羟基苯,
- 1-(β -氨基乙基)氨基-2-硝基-4-(β -羟基乙氧基)苯,
- 1-(β , γ -二羟基丙基)氧基-3-硝基-4-(β -羟基乙基)-氨基苯,
- 1-羟基-3-硝基-4-氨基苯
- 1-羟基-2-氨基-4, 6-二硝基苯,
- 10 - 1-甲氧基-3-硝基-4-(β -羟基乙基)氨基苯,
- 2-硝基-4'-羟基二苯胺, 和
- 1-氨基-2-硝基-4-羟基-5-甲基苯。

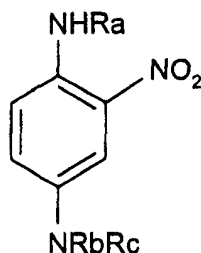
其它直接染料也可以选自黄色和绿色-黄色硝基苯直接染料: 可以提到例如选自以下的化合物:

- 15 - 1- β -羟基乙氧基-3-甲基氨基-4-硝基苯,
- 1-甲基氨基-2-硝基-5-(β , γ -二羟基丙基)氧基苯,
- 1-(β -羟基乙基)氨基-2-甲氧基-4-硝基苯,
- 1-(β -氨基乙基)氨基-2-硝基-5-甲氧基苯,
- 1, 3-二(β -羟基乙基)氨基-4-硝基-6-氯苯,
- 20 - 1-氨基-2-硝基-6-甲基苯
- 1-(β -羟基乙基)氨基-2-羟基-4-硝基苯,
- N-(β -羟基乙基)-2-硝基-4-三氟甲基苯胺,
- 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基苯磺酸,
- 4-乙基氨基-3-硝基苯甲酸,
- 25 - 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基氯苯,
- 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基甲基苯,
- 4-(β , γ -二羟基丙基)氨基-3-硝基三氟甲基苯,
- 1-(β -脲基乙基)氨基-4-硝基苯,
- 1, 3-二氨基-4-硝基苯,
- 30 - 1-羟基-2-氨基-5-硝基苯,

- 1-氨基-2-[三(羟基甲基)甲基]氨基-5-硝基苯,
- 1-(β -羟基乙基)氨基-2-硝基苯, 和
- 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基苯甲酰胺。

可提及的蓝色或紫色硝基苯直接染料包括例如:

- 5
- 1-(β -羟基乙基)氨基-4-N, N-双(β -羟基乙基)氨基-2-硝基苯,
 - 1-(γ -羟基丙基)氨基-4, N, N-双(β -羟基乙基)氨基-2-硝基苯,
 - 1-(β -羟基乙基)氨基-4-(N-甲基-N- β -羟基乙基)氨基-2-硝基苯,
 - 1-(β -羟基乙基)氨基-4-(N-乙基-N- β -羟基乙基)氨基-2-硝基苯,
 - 1-(β , γ -二羟基丙基)氨基-4-(N-乙基-N- β -羟基乙基)氨基-2-硝基苯,
- 10
- 具有下列结构式的 2-硝基-对苯二胺类:



其中:

- R_b 表示 C_1 - C_4 烷基或 β -羟基乙基, β -羟基丙基 或 γ -羟基丙基;
- 15
- R_a 和 R_c 可以相同或不同, 表示 β -羟基乙基, β -羟基丙基, γ -羟基丙基 或 β , γ -二羟基丙基, R_b , R_c 或 R_a 中至少一个表示 γ -羟基丙基, 并且当 R_b 是 γ -羟基丙基时, R_b 和 R_c 不能同时表示 β -羟基乙基, 例如那些在法国专利 FR 2 692 572 中所述的。

本发明中可以使用的偶氮直接染料可以提到专利申请 WO 95/15144, WO
20 95/01772 和 EP 714 954 中公开的阳离子偶氮染料:

在这些化合物中, 特别具体可提到的是下列染料:

1, 3-二甲基-2-[[4-(二甲基氨基)苯基]偶氮基-1H-咪唑鎓氯化物

1, 3-二甲基-2-[(4-氨基苯基)偶氮基-1H-咪唑鎓氯化物

1-甲基-4-[(甲基苯腙 (phenylhydrazono))甲基]吡啶鎓甲基硫酸盐。

25 偶氮直接染料还可以提到的是在 Colour Index International) 第 3 版中描述的

下列染料:

- 分散红 17
- 酸性黄 9
- 酸性黑 1
- 5 碱性红 22
- 碱性红 76
- 碱性黄 57
- 碱性棕 16
- 酸性黄 36
- 10 酸性橙 7
- 酸性红 33
- 酸性红 35
- 碱性棕 17
- 酸性黄 23
- 15 酸性橙 24
- 分散黑 9。

还可以提到 1-(4'-氨基联苯基偶氮基)-2-甲基-4-[双 (β -羟基乙基)氨基]苯和 4-羟基-3-(2-甲氧基苯基偶氮基)-1-萘磺酸。

在酞直接染料中, 可以提到下述染料:

- 20 分散红 15
- 溶剂紫 13
- 酸性紫 43
- 分散紫 1
- 分散紫 4
- 25 分散蓝 1
- 分散紫 8
- 分散蓝 3
- 分散红 11
- 酸性蓝 62
- 30 分散蓝 7

碱性蓝 22

分散紫 15

碱性蓝 99

以及下述化合物:

5 1-N-甲基吗啉鎓丙基氨基-4-羟基蒽醌、

1-氨基丙基氨基-4-甲基氨基蒽醌、

1-氨基丙基氨基蒽醌、

5- β -羟基乙基-1, 4-二氨基蒽醌、

2-氨基乙基氨基蒽醌、

10 1, 4-双(β , γ -二羟基丙基氨基)蒽醌。

可提及的吖嗪染料是下述化合物:

碱性蓝 17

碱性红 2

可在本发明中使用的三芳基甲烷染料可以提及下述化合物:

15 碱性绿 1

酸性蓝 9

碱性紫 3

碱性紫 14

碱性蓝 7

20 酸性紫 49

碱性蓝 26

酸性蓝 7。

可用于本发明的吖嗪染料可以提及下述化合物:

2- β -羟基乙基氨基-5-[双(β -4'-羟基乙基)氨基]苯氨基-1, 4-苯醌;

25 2- β -羟基乙基氨基-5-(2'-甲氧基-4'-氨基)苯氨基-1, 4-苯醌;

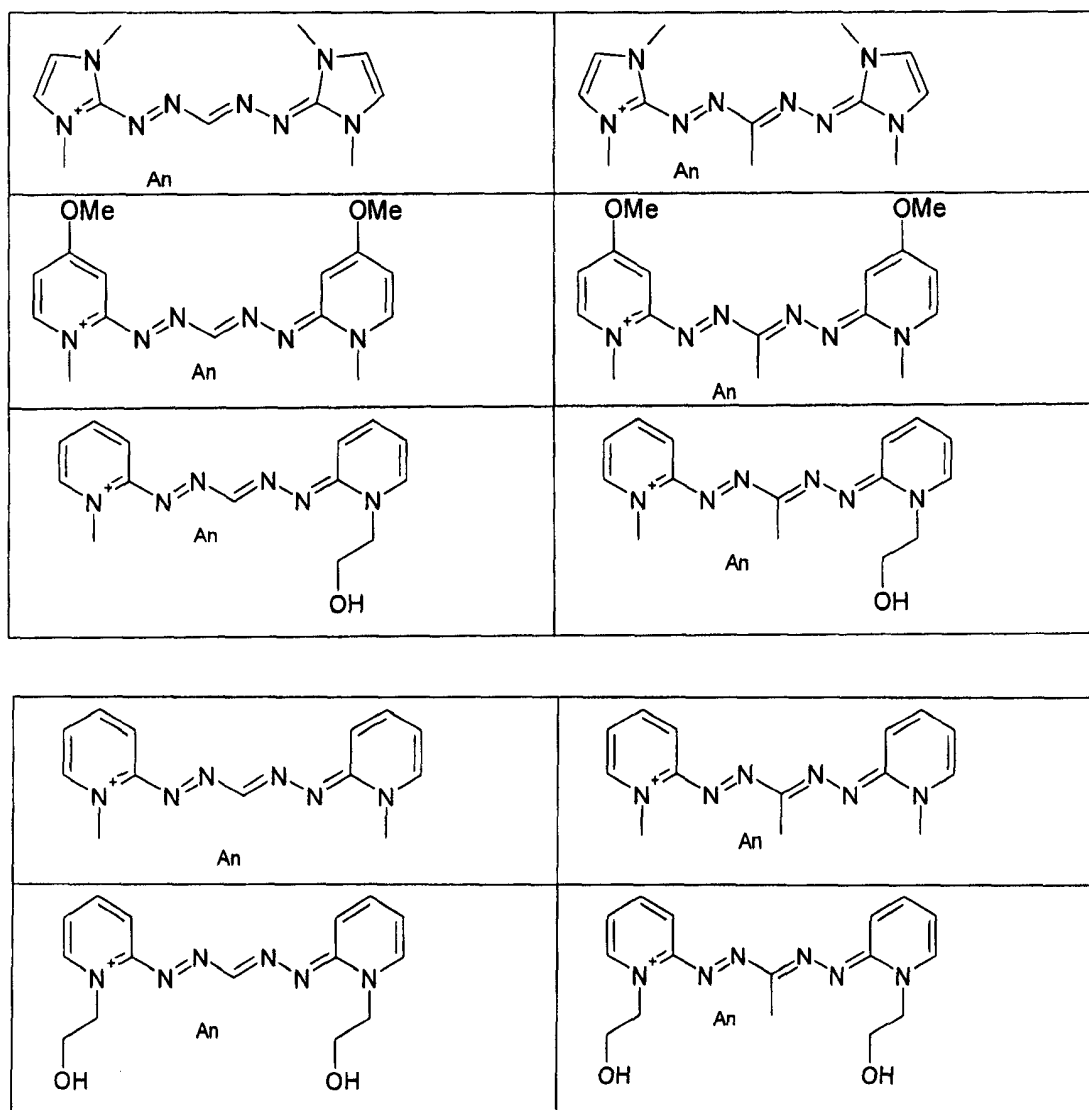
3-N(2'-氯-4'-羟基)苯基乙酰氨基-6-甲氧基-1, 4-苯醌亚胺;

3-N(3'-氯-4'-甲基氨基)苯基脒基-6-甲基-1, 4-苯醌亚胺;

3-[4'-N-(乙基氨基甲酰基甲基)氨基]-苯脒基-6-甲基-1, 4-苯醌亚胺。

可用于本发明的四氮杂五甲炔型染料可提及在下表中给出的化合物, An 如

30 上所定义:



在本发明的天然直接染料中，可提及的包括 2-羟基-1, 4-萘醌，胡桃醌，茜素，红紫素，胭脂红酸，胭脂酮酸，红梣酚，原儿茶醛（protocatechaldehyde），靛蓝，靛红，姜黄素，小刺青霉素和芹菜定。也可以使用含这些天然染料的提取物或煎煮液，尤其是甲花的泥罨剂（henna-based poultice）或提取物。

当它们存在时，相对于组合物重量，组合物中直接染料的含量通常在 0.001-20%重量范围内，并优选 0.01-10%重量。

适于染色的介质，也称为染色载体，通常由水或水与至少一种溶解不充分溶于水的化合物的有机溶剂的混合物组成。

更具体地，有机溶剂选自直链或支链，优选饱和的含 2 到 10 个碳原子的一

元醇或二醇，例如单独或混合的乙醇，异丙醇，己二醇（2-甲基-2，4-戊二醇），新戊基二醇和 3-甲基-1，5-戊二醇，芳香族醇例如苄醇和苯乙醇；二醇或二醇醚，例如乙二醇单甲基、单乙基和单丁基醚，丙二醇及其醚例如丙二醇单甲基醚，丁二醇和一缩二丙二醇；和一缩二乙二醇烷基醚，尤其是 C₁-C₄，例如一缩二乙二醇单乙基或单丁基醚。

上述常规溶剂，当它们存在时，通常为组合物总重量的 1%到 40%重量，并更优选地 5%到 30%重量。

本发明染料组合物还可以含有通常用于染色毛发组合物的各种助剂，例如，阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或其混合物，阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子聚合物或其混合物，无机或有机增稠剂，特别是阴离子、阳离子、非离子或两性缔合性聚合增稠剂，抗氧化剂，渗透剂，螯合剂，芳香剂，缓冲剂，分散剂，调节剂，例如，聚硅氧烷，其可以是挥发性的或是改性的，成膜剂，神经酰胺，防腐剂和遮光剂。

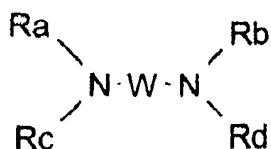
相对于组合物重量，上述助剂的量一般为 0.01-20%重量。

显然，本领域技术人员应当小心选择这种或这些任选添加的化合物，以使本发明氧化染料组合物固有的有益性质不受或基本上不受预计添加物的不利影响。

本发明染料组合物的 pH 值通常为大约 3-12，优选为约 5-11。可以使用角蛋白纤维染色通常采用的酸化剂或碱化剂，或者，使用标准缓冲体系，将 pH 调节至所需数值。

在酸化剂中，可以列举，例如，无机或有机酸，如盐酸、正磷酸、硫酸、羧酸例如，乙酸、酒石酸、柠檬酸和乳酸，和磺酸。

在碱化剂中，可以列举，例如，氨水、碱金属碳酸盐、链烷醇胺例如，一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物、氢氧化钠、氢氧化钾和具有下列结构式的化合物：



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。

本发明的染料组合物可以呈不同的形态，如液体、乳膏或凝胶，或可以是适合于角蛋白纤维染色，特别是人头发染色的任何其它形态。

本发明的组合物可以含至少一种氧化剂。在此情形中，组合物指备用
5 (ready-to-use) 组合物。

依照本发明的目的，术语“备用组合物”表示准备立刻用于角蛋白纤维的组合物，例如它可以在使用前以未修饰形式保存或由两种或更多的组合物临时混合而产生。

所述组合物可以通过将氧化组合物与本发明的组合物混合而获得。

10 氧化剂可以是本领域常用的任何氧化剂。因此，它可以选自过氧化氢，过氧化脲，碱金属溴酸盐，过酸盐例如过硼酸盐和过硫酸盐，和酶，其中可以提到过氧化物酶，2-电子(2-electron)氧化还原酶例如尿酸酶和4-电子氧合酶例如漆酶。特别优选使用过氧化氢。

氧化剂含量通常在即用组合物重量的1%到40%重量之间，并优选在即用组
15 合物重量的1%到20%重量之间。

一般地，所用氧化组合物是水溶性组合物，并可以采用溶液或乳剂的形式。

通常，不含氧化剂的组合物与大约0.5到10重量当量的氧化组合物混合。

应当注意即用组合物的pH更尤其是4-12，并优选7-11.5。

可以采用酸化剂或碱化剂调整组合物的pH，特别是选自先前在本发明的说
20 明书中所提及的那些。

本发明的主题也是包括将本发明染色组合物用于湿润或干燥角蛋白纤维的染色方法。

将包含结构式(I)的化合物或其与酸的加成盐，任选至少一种任选与至少一种成色剂结合的氧化显色碱，以及任选至少一种其它的直接染料的染料组合物施用
25 到纤维可以在氧化剂存在下进行。

氧化剂可以在使用时添加到组合物中，或直接加到角蛋白纤维上，所述组合物包含结构式(I)的化合物和任选的氧化显色碱，成色剂和/或其它直接染料。

氧化组合物也可以含多种常规用于染发组合物的如以上所定义的助剂。

含氧化剂的氧化组合物的pH是这样的，与染色组合物混合后，所得的用于
30 角蛋白纤维的组合物pH优选大约在4和12之间的范围内，并甚至更优选在7

和 11.5 之间。它通过常用于角蛋白纤维染色的酸化剂和碱化剂可以被调整到所需的数值。

最终用于角蛋白纤维的组合物可以采用各种形式，例如以液体，乳膏或凝胶的形式或以任何其他适于角蛋白纤维尤其是人毛发染色的形式。

5 根据一个具体的实施方案，本发明的组合物不含氧化剂和成色剂。

所应用的组合物任选含至少一种氧化剂。

组合物被用于湿润或干燥的角蛋白纤维并随后保留一段时间以确保足以获得预期的染色。

10 无论采用什么样的变体（有无氧化剂），保留时间通常在几秒和一小时以内并优选为 3-30 分钟。

组合物被保留以产生效果的温度通常在 15 和 220°C，更尤其是在 15-80°C 并优选在 15-40°C。

保留时间后，用水漂洗除去组合物，随后任选地采用香波清洗并任选干燥。

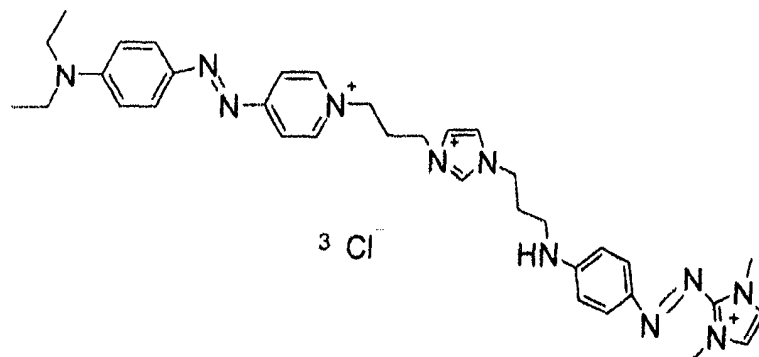
15 本发明的另一个主题是一种多室装置或染色“试剂盒”，其中，第一室中包含本发明的染料组合物，第二室中包含氧化组合物。该装置可以装配一种用于向毛发施用所需混合物的器具，如在专利 FR-2 586 913 中描述的装置。

下列实施例用于本发明，但本质上不限定本发明。

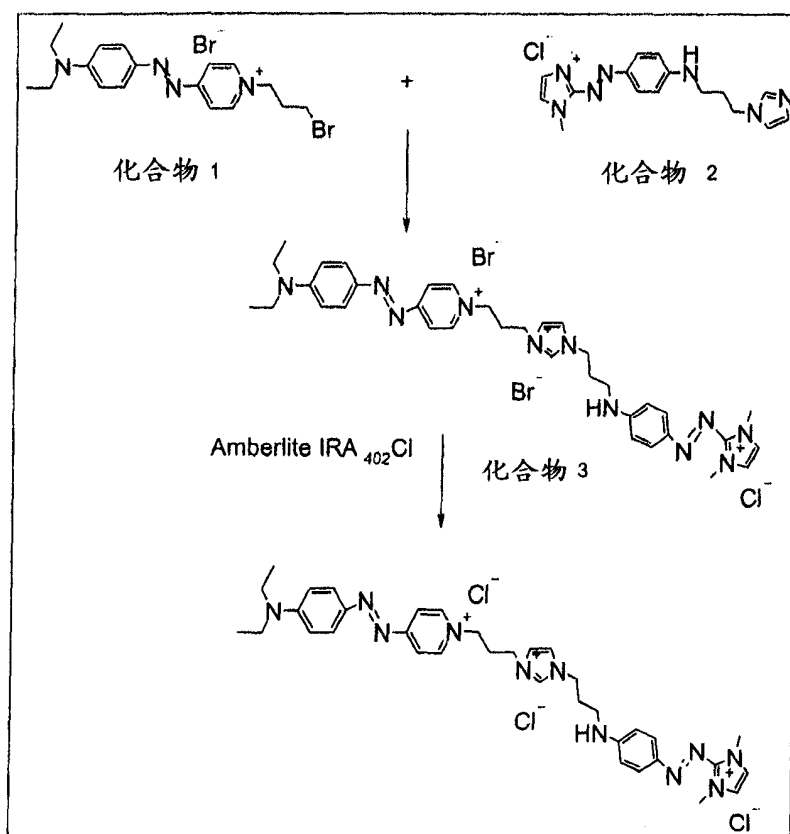
实施例

20 实施例 1

下列化合物的合成



合成方案



步骤

在三颈烧瓶中，将 1 当量 (eq.) 偶氮咪唑𬰐染料 (化合物 2) ($5.23 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 188.1 mg) 投入 1.4ml 的无水二甲基甲酰胺中，并加入 0.1 当量的 KI ($5.23 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 8.7mg)。

在氩气下搅拌混合物，然后加入 1 当量偶氮吡啶𬰐染料 (化合物 1) ($5.23 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 238mg)。

一旦添加完成，就将混合物加热到 90°C (内部温度)。

24 小时后，停止加热并将反应混合物冷却到室温。

然后边搅拌边将反应介质倒入 30ml 乙酸乙酯中。固体沉淀。

将获得的沉淀物过滤，用乙酸乙酯冲洗并真空干燥。

将固体吸入乙醇 (每克树脂 10ml)，然后在搅拌下接触放置 30 分钟，使用 Amberlite IRA402Cl 型交换树脂。

对所得产物进行过滤，用乙醇冲洗并真空干燥。

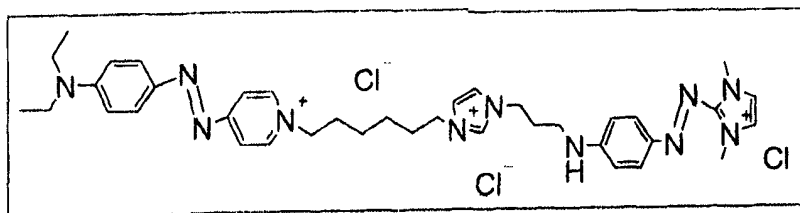
获得一种易吸湿的紫色固体。

NMR 和质谱与预期产品的结构一致。

UV-VIS 光谱：在 510nm 和 582nm 处有两条谱带

实施例 2

5 下列化合物的合成



合成方案和步骤

合成方案和步骤与上述实施例类似。

10 染料的实施例：

制备以下组合物

成分	量
(50/50 C8/C10)烷基多糖 (polyglucoside) (2)作为缓冲的 60%水 溶液	12 g
纯无水乙醇	20 g
纯苯甲醇	4g
聚乙二醇 400 (8EO)	6 g
软化水	适量至 100 g

制备两份组合物，每份含有 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 的上述每种化合物。

将所得到的组合物应用于含 90%白发的头发缕上。

用这两个实施例得到深黑紫色。