



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510052467.1

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1679491A

[22] 申请日 2005.2.28
[21] 申请号 200510052467.1
[30] 优先权
 [32] 2004. 2. 27 [33] FR [31] 0450380
 [32] 2004. 6. 25 [33] FR [31] 0407022
[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 H·萨曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 张轶东 段晓玲

权利要求书 14 页 说明书 43 页

[54] 发明名称 包括基于至少一种偶氮型或三(杂)芳基甲烷型发色团的混合染料的组合物、染色方法以及混合染料

[57] 摘要
 本发明涉及一种包括一种或多种混合染料的染料组合物，该混合染料包括至少一个偶氮型或三(杂)芳基甲烷型的发色团。本发明还涉及一种使用所述组合物染色角蛋白纤维，尤其是人角蛋白纤维的方法，以及一种适当的装置。类似地，本发明还涉及混合染料本身。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 染料组合物，其包括至少一种存在于适用于染色角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维的介质中的混合染料，并且该混合染料包括至少两个不同的发色团；至少其中的一个发色团选自偶氮化合物系的发色团或者三（杂）芳基甲烷系的发色团；该发色团通过至少一个终止各发色团电子离域作用的连接基团连接在一起；不包括其所有的发色团均为偶氮型的混合染料。

2. 根据前一项权利要求的组合物，其特征在于：所述的混合染料包括至少两个不同的发色团，其中至少一个发色团带有一个或多个阳离子电荷。

3. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：所述的发色团在 400-800 nm 的可见光范围内有吸收。

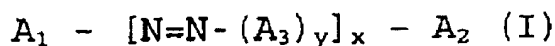
4. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：所述的混合染料包括 2-4 个发色团，并优选包括 2-3 个发色团。

5. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：所述的混合染料包括 2 个发色团。

6. 根据前述权利要求中的一项的组合物，其特征在于：所述的阳离子发色团为包括至少一个季氮原子的发色团。

7. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：所述的偶氮型发色团选自包括至少一个-N=N-序列的化合物，并且该序列中的两个氮原子不同时包括在一个环中；但不排除-N=N-序列的两个氮原子中的一个包括在环中。

8. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：所述的偶氮型发色团选自下式（I）所对应的偶氮化合物，以及它们的互变异构体形式：



式中：

- x 为 1 至 3 的整数；
- y 为 0 或 1；
- A₁ 和 A₂，相同或者不同，代表 C₆-C₃₀ 芳香基团或者包括至少一

个选自氮、氧和/或硫的杂原子的 5-至 30-元杂芳香基团； A_1 和 A_2 基团中的至少一个是被取代的。

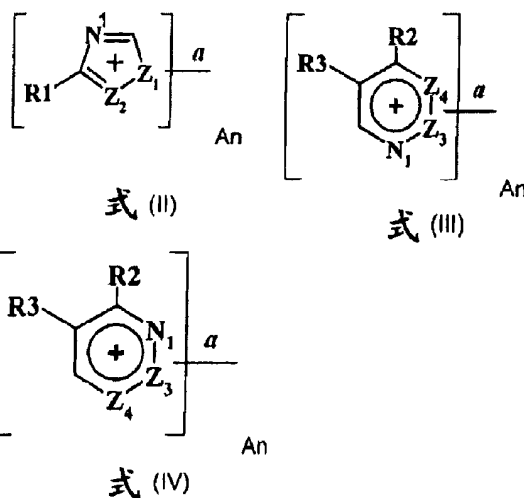
- A_1 或 A_2 连接于混合染料连接基团上，

- A_3 代表单芳香或多芳香 C_6 - C_{30} 二价基团，其任选是被取代的，

- 5 优选被一个或者多个相同或不同的选自下列的基团取代：直链或支链的 C_1 - C_6 烷基；直链或支链的 C_1 - C_6 烷氧基；羟基；氨基；被一个或多个相同或不同的，任选地带有至少一个羟基的直链或支链 C_1 - C_6 烷基取代的氨基；硝基；或者被下列基团取代：一个或多个卤素原子、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰胺基（烷基- SO_2 -NH-）、 C_1 - C_{12} 烷基氨基磺酰基（烷基-NH- SO_2 -）、其中烷基部分为 C_1 - C_{12} 烷基的酰氧基、其中烷基部分为 C_1 - C_{12} 烷基的烷氧羰基、羧基。
- 10

9. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：偶氮化合物系发色团为其中 $x=1$ 并且 $y=0$ 的式(1)化合物以及其互变异构体，其中：

15 A_1 代表



键 a 通过环或者通过 N^1 、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 或 R_3 连接于偶氮基团上；

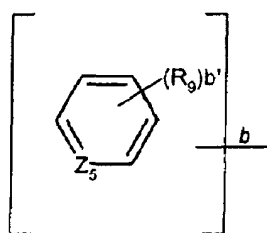
- 20 Z_1 代表氧或硫原子、 NR_4 基团或者 CR_5 基团，
 Z_2 代表氮原子或者 CR_6 基团，
 Z_3 代表氮原子或者 CR_7 基团，
 Z_4 代表氮原子或者 CR_8 基团，

R_1 和 R_6 可以一起形成芳香环,

A_n 代表化妆品上可接受的阴离子,

A_2 代表任选被取代的、任选阳离子性的 C_6-C_{30} 芳族或者 5-至 30-元杂芳族基团, 其通过所述环或通过它们的取代基连接于偶氮基团上,

优选 A_2 代表一个碳基芳香族基团或者下式表示的吡啶基团:



式 (V)

式中:

10 键 b 通过环连接于偶氮基团上;

Z_5 代表氮原子或者 CR_{10} 基团;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可以相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链的任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 任选被取代的 5-或 6-元 (杂) 芳基; 卤素原子; 羟基; 直链或支链的任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基; 氨基; 被一个或多个相同或不同的任选地带至少一个羟基的直链或支链 C_1-C_6 烷基取代的氨基; 硝基; 氰基; C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); C_1-C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$); 酰氧基, 其中烷基部分为 C_1-C_{12} 烷基; 烷氧羰基, 其中烷基部分为 C_1-C_{12} 烷基; 羧基;

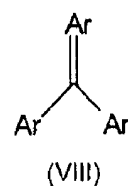
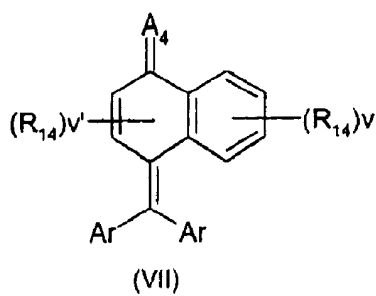
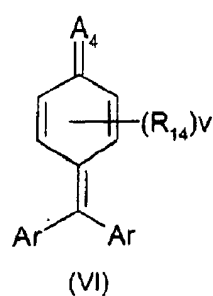
20 R_4 代表直链或支链的任选被取代的 C_1-C_8 烷基;

R_1 与 R_5 , R_6 与 R_7 可以形成芳香环;

系数 b' 等于 4;

A_n 代表化妆品上可接受的有机或无机阴离子。

10、根据前述权利要求中的一个的组合物, 其特征在于: 所述的
25 三 (杂) 芳基甲烷型发色团选自下式 (VI) 至 (VIII) 的化合物:



其中:

- Ar 相同或不同, 代表任选被取代的芳基, 例如苯基或萘基; 或者
5 者任选被取代的杂芳基;

- A₄ 代表 O、N-R₁₅、N⁺(R₁₆)₂, 其中 R₁₅ 和 R₁₆ 各自独立地代表
氢原子; 直链或支链 C₁-C₈ 烷基, 其任选被取代, 优选被至少一个羟基
取代; 酰胺基 (-CONH₂); C₁-C₄ 烷氧基; 氨基; 被一个或多个相同
或不同的, 任选地带有一个羟基的直链或支链 C₁-C₄ 烷基取代的氨基;

10 - R₁₄ 相同或不同, 代表氢原子; 卤素原子, 优选氯或氟; 磺酰胺
基; 羟基; 直链或支链的, 任选被取代的 C₁-C₈ 烷基; 直链或支链的,
任选被取代的 C₁-C₈ 烷氧基; 直链或支链的, 任选被取代的 C₁-C₈ 烷硫
基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C₁-C₈ 烷基取代的氨基, 该取代基
相同或不同, 并任选地带有一个羟基; 杂环基; 硝基; 氰基; 任
15 选被取代的芳基, 优选 C₆ 芳基; 酰基; 直链或支链的 C₁-C₈ 烷氧羰基;
氨基甲酰基; -CO₂H; -SO₃H; -PO₃H₂; -PO₄H₂;

- v=4; v'=2.

11. 根据前述权利要求中任意一项的组合物, 其特征在于: 所述
的发色团可选自次甲基、羰基或环状吡嗪型和 (杂) 芳族硝基化合物
20 的发色团。

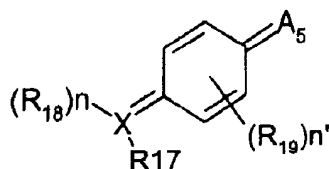
12. 根据前一项权利要求的组合物, 其特征在于: 所述的次甲基
型发色团选自包括至少一个选自 >C=C< 和 -N=C< 的序列的化合物, 并
且该序列中的两个原子不同时包括在环中; 但不排除该序列的氮或碳
原子中的一个包括在环中。

25 13. 根据权利要求 11 和 12 中任意一项的组合物, 其特征在于:
所述的次甲基型发色团衍生自下列系的发色团: 次甲基、甲亚胺、单-
和二-芳基甲烷、吲达胺、靛酚、靛苯胺、羰花青、氮杂羰花青及其异

构体、二氮杂蒽花青及其异构体、四氮杂蒽花青或者半花青，以及如果适当的话，还有其异构体。

14. 根据权利要求 11-13 中任意一项的组合物，其特征在于：所述的次甲基型发色团衍生自下式 (IX) 的发色团及其互变异构体形式：

5



式 (IX) 中：

- R₁₇ 和 R₁₈ 可相同或不同，代表氢原子；C₆-C₃₀ 芳基、(C₁-C₈) 烷基芳基，其芳基部分任选被一个或多个基团取代，该取代基团可相同或不同，优选选自羟基、直链或支链的，取代或未取代的 C₁-C₄ 烷氧基、氨基、被一个或多个直链或支链 C₁-C₄ 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选含有至少一个羟基、卤素原子，优选氯；尤其选自噻吩、呋喃、3,4-亚甲二氧苄基、吡啶、二氢吡啶、吡啶、吡唑、脱氢喹啉和色酮杂环的杂环基团；

15 - R₁₇ 和 R₁₈ 还不能同时代表芳香族基团或杂芳族基团；

- R₁₉ 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的，任选被取代的 C₁-C₈ 烷基；任选被取代的 C₆-C₃₀ 芳基；氨基；被一个或多个直链或支链 C₁-C₄ 烷基取代的氨基，该烷基取代基任选含有至少一个羟基；羟基；直链或支链 C₁-C₈ 烷氧基，并任选含有至少一个羟基、C₁-C₄ 烷氧基；卤素原子，优选氯；

20 - X 代表氮原子或碳原子；

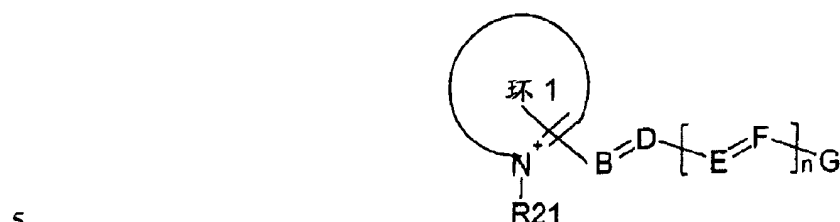
- 当 X 为氮原子时，系数 n 代表 0，而当 X 为碳原子时，n 为 1；

- 系数 n'=4；

- A₅ 代表氨基；被一个或多个直链或支链 C₁-C₈ 烷基取代的氨基，该取代基可相同或不同，并任选含有至少一个羟基、铵基 N⁺(R₂₀)₂；R₂₀ 可相同或不同，代表任选被取代的 C₁-C₈ 烷基；任选被取代的 C₆ 芳基，并优选被一个或多个下列基团取代：羟基、卤素原子，优选氯或氟、硝基、氰基、直链或支链 C₁-C₄ 烷氧基、直链或支链 C₁-C₄ 单羟基烷氧基、直链或支链 C₂-C₄ 多羟基烷氧基、未取代或被一个或多个直

链或支链 C_1-C_4 烷基或羟基烷基取代的氨基, 并且其取代基可相同或不同;

以及衍生自下式 (X) 的那些发色团:



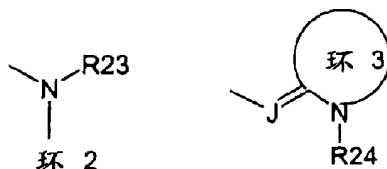
以及, 如果适当的话, 其互变异构体形式;
式中

B、D、E 和 F 可相同或不同, 代表氮原子或基团 $C-R_{22}$, R_{22} 可相同或不同, 代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基, 优选被至少一个羟基取代; 直链或支链 C_1-C_4 烷氧基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 任选被取代的 C_6 芳基; 任选被取代的 5-至 12-元杂芳基;

$n''=0$ 或 1;

G 代表环 4, 或下式的残基:

15



式中:

R_{21} 和 R_{24} 彼此独立地代表直链或支链的, 任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 任选被取代的苄基;

20 R_{23} 代表氢原子、任选被取代的 C_1-C_8 烷基, 优选被下列基团取代: 至少一个羟基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、氨基、被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 任选被取代的 C_6 芳基; 任选被取代的 C_2-C_{12} 杂芳基;

J 代表氮原子或基团 $C-R_{25}$; R_{25} 与 R_{22} 的意义相同;

25 环 1 选自 5-至 12-元杂芳基, 在氮原子上含有至少一个阳离子电

荷, 并任选地包括至少一个选自氮、氧和/或硫的其它杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 至少一个 C_5-C_6 芳基; 至少一个羟基; 烷氧基羰基; 硝基; 氰基; C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); C_1-C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$);

环 2 选自 C_6-C_{12} 芳基; 5-至 12-元杂芳基, 其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 至少一个 (杂) 芳基, 优选为 5-至 6-元 (杂) 芳基; 至少一个羟基;

环 3 选自 5-或 6-元杂芳基, 其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 至少一个 C_5-C_6 芳基; 至少一个羟基; 烷氧基羰基; 硝基; 氰基; C_1-C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2-NH-); C_1-C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基- $NH-SO_2-$);

环 4 选自 C_6-C_{12} 芳基; 5-至 12-元杂芳基, 该杂芳基包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷基; 至少一个直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 至少一个 (杂) 芳基, 且优选为 5-或 6-元 (杂) 芳基; 至少一个羟基;

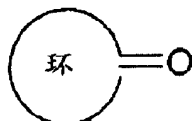
条件是当 n 为 1, 并且 G 代表环时, 则 B 、 D 、 E 和 F 不能同时代表氮原子; 当 n 为 0, 并且 G 代表环时, 则 B 和 D 不同时代表氮原子。

15. 根据权利要求 10 的组合物, 其特征在于: 所述的羰基系发色团为衍生自下列染料系的基团: 吡啶酮、苯醌、蒽醌、萘醌、苯并蒽酮、蒽并蒽酮、皮蒽酮、吡唑蒽酮、噻唑酮并蒽酮、黄烷士酮、阴丹酮、黄酮、(异)紫蒽酮、异吲哚啉酮、苯并咪唑酮、异喹啉酮、蒽

并吡啶酮、吡唑并喹唑啉酮、紫环酮、喹吖啶酮、喹诺酞酮、靛青、硫靛蓝、萘二甲酰亚氨、蒽啉酮、二酮吡咯并吡咯和香豆素。

16. 根据权利要求 10 和 15 中任意一项的组合物, 其特征在于: 所述的羰基系发色团为衍生自下式 (XI) 染料的基团:

5

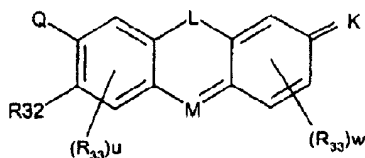


10 式中, 环代表 5-或 6-元环, 至少其中的一个环原子任选地被选自氧、氮和硫的杂原子代替, 或被另外的羰基官能团代替; 所述环任选被下列基团取代: 一个或多个选自任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基的基团; 一个或多个羟基; 卤素原子, 优选如氯; 硝基、氟基、氨基或烷基氨基; 所述环任选地与一个或多个 C_6 芳环稠合, 这个或这些环本身可与一个或多个芳环稠合, 并且至少其中的一个碳原子任选地被一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子代替。

15 17. 根据权利要求 10 的组合物, 其特征在于: 所述的环状吡嗪系发色团选自衍生自下列染料类型的发色团: 吡嗪、咕吨、塞吨、氟吖啶、吡啶、(二)噻嗪、(二)噻嗪和派若宁。

18. 根据权利要求 10 和 17 中任意一项的组合物, 其特征在于: 所述的环状吡嗪系发色团为选自下式 (XII) 染料的基团及其互变异构体形式:

20



式中:

L 代表优选选自氧和硫的杂原子; NH 基团; N- R_{34} 基团,

M 代表优选选自氧、硫和氮的杂原子; N^+-R_{34} 基团; CH 基团;

25 C- R_{35} 基团;

Q 和 K 可相同或不同, 代表羟基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一

个羟基、任选被取代的芳基、任选被取代的(C₁-C₈)烷基芳基; N⁺(R₃₆)_t型铵基基团, 且对于 K, t=2, 对于 Q, t=3; R₃₆可相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链 C₁-C₈烷基, 并且其任选含有至少一个羟基; 任选被取代的芳基、(C₁-C₈)烷基芳基, 并且其芳基部分任选被取代; 任
5 选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷基, 任选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷
氧基;

条件是: Q 和 K 不同时代表 N⁺(R₃₆)_t型铵基基团;

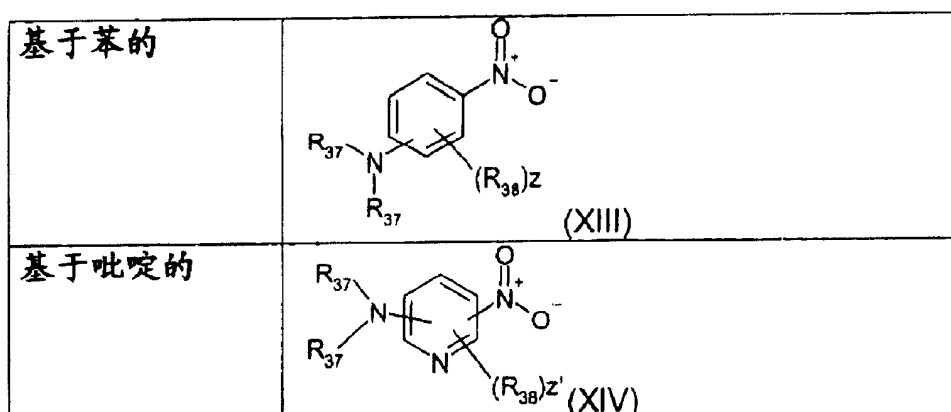
R₃₂ 和 R₃₃ 可相同或不同, 代表氢原子; 任选被取代的直链或支链
C₁-C₈烷基; 氨基; 任选被一个或多个基团取代的氨基, 该取代基可相
10 同或不同, 并选自直链或支链的, 任选被取代的 C₁-C₈烷基、任选被取
代的苯基; 卤素原子, 优选氯或氟;

当 Q 代表取代或未取代的氨基或羟基时, R₃₂ 可代表烷基氨基或烷
氧基, 其与基团 J 的氮或氧原子一起形成 6-元环, 并任选地与芳香族
基团稠合, 所述芳香族基团任选被至少一个氨基取代, 或任选被至少
15 一个未取代或被一个或多个基团取代的氨基取代, 该氨基所带的取代
基可相同或不同, 并选自任选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷基和任选被
取代的苯基;

R₃₄ 和 R₃₅ 可相同或不同, 代表任选被取代的直链或支链 C₁-C₈ 烷
基, 并优选被下列基团取代: 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C₁-C₈
20 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C₁-C₈ 烷基
取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基;

R₃₄ 和 R₃₅ 可相同或不同, 其还可代表任选被取代的芳基, 优选 C₆
芳基, 并优选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C₁-C₈ 烷基; 至少
一个羟基; 至少一个直链或支链 C₁-C₈ 烷氧基; 至少一个氨基; 至少一
25 个被一个或多个直链或支链 C₁-C₈ 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或
不同, 并任选含有至少一个羟基; 卤素原子, 优选氯或氟; 至少一个
硝基; 至少一个氰基。

19. 根据权利要求 10 的组合物, 其特征在于: 所述的(杂)芳族
硝基化合物系发色团对应于下式(XIII)和(XIV), 及其互变异构体
30 形式:



式中

- R_{37} 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链 C_1-C_8 烷基，其任选含有至少一个羟基；任选被取代的芳基、 (C_1-C_8) 烷基芳基，其芳基部分任选被取代；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基，直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；

- R_{38} 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_4 烷基；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；任选被取代的 C_6 芳基；氨基；被一个或多个选自直链或支链 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基的基团取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选被取代，优选被至少一个羟基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 硫烷基、直链或支链 C_1-C_4 烷基磺酰胺基取代，该烷基取代基团还选自任选被取代的 C_6 芳基和任选被取代的 5-至 6-元杂芳基；羟基；硝基；氰基；

系数 $z=4$ ，系数 $z'=3$ 。

20. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：所述的连接基团为阳离子或非阳离子性的。

21. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：所述的连接基团选自二价、三价或四价的化合物，并优选选自基于直链或支链 C_1-C_{20} ，优选 C_1-C_{12} 烃的链，优选烷基链，所述链的一个或多个碳原子各自可以被杂原子，如硫、氮或氧代替，可以被饱和或不饱和 5-或 6-元杂环，优选包括至少两个氮原子的杂环代替；所述基于烃的链可以是不饱和的或含有亚芳基；连接基团还选自亚芳基；二价的对

苯二甲酰胺基；二价或三价基团，例如三嗪型基团。

22. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：相对于组合物的总重量，混合染料的含量为 0.001%-20%重量，更尤其 0.005%-10%重量，并且优选 0.01%-5%重量。

5 23. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：其包括一种或多种不同于所述混合染料的附加的直接染料。

24. 根据前述权利要求中的组合物，其特征在于：相对于组合物的总重量，各附加的直接染料的含量为 0.001%-10%重量。

10 25. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：其包括至少一种氧化显色碱，该氧化显色碱选自对-苯二胺、双（苯基）亚烷基二胺、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚和杂环显色碱及其加成盐。

26. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：其包括至少一种偶联剂，该偶联剂选自间-苯二胺、间-氨基苯酚、间-二苯酚、基于萘的偶联剂和杂环偶联剂，及其加成盐。

15 27. 根据权利要求 25 和 26 中任意一项的组合物，其特征在于：相对于染料组合物的总重量，各氧化显色碱的含量为 0.001%-10%重量，各偶联剂的含量为 0.001%-10%重量。

28. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：该组合物包括至少一种氧化剂。

20 29. 根据前一项权利要求的组合物，其特征在于：所述的氧化剂选自过氧化氢、碱金属或碱土金属过氧化物、过氧化脲、碱金属溴酸盐或氰铁酸盐、过酸盐、酶，如过氧化物酶和二-电子或四-电子氧化还原酶，优选过氧化氢。

25 30. 根据前述权利要求中任意一项的组合物，其特征在于：pH 为 8-11。

31. 染色角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维的方法，其包括进行下列步骤：

a) 将根据权利要求 1-27 中任意一项的组合物施用于湿润或干燥的纤维上，任选在至少一种氧化剂存在下施用，

30 b) 使组合物作用足够的时间，以获得希望的着色，

c) 任选地漂洗纤维，

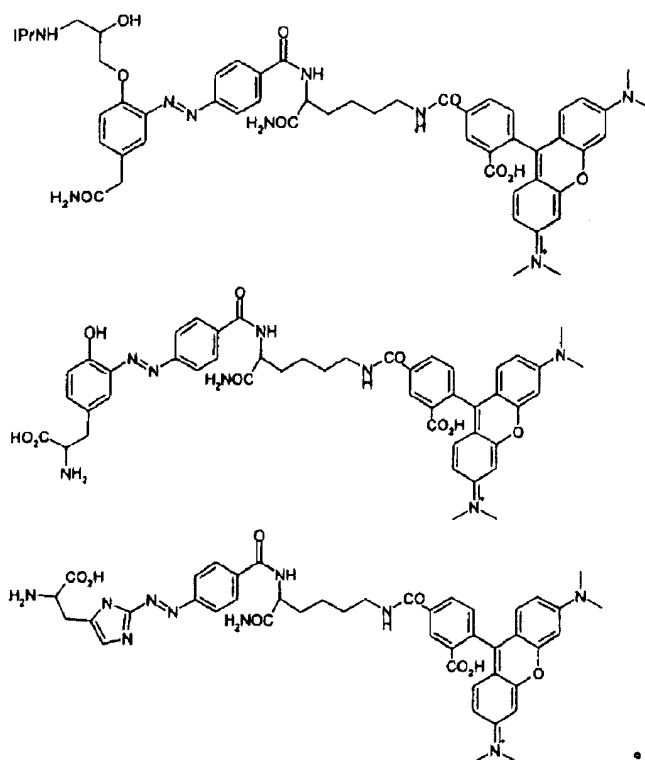
d) 洗涤并漂洗纤维，

e) 干燥纤维或放置使其干燥。

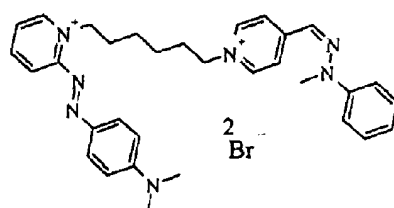
32. 多室装置, 其中至少一个第一室含有染料组合物, 该染料组合物包括至少一种权利要求 1-21 中描述的混合染料, 并且任选地包括至少一种不同于混合染料的附加直接染料, 任选地包括至少一种氧化

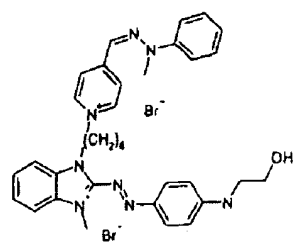
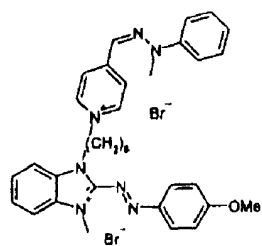
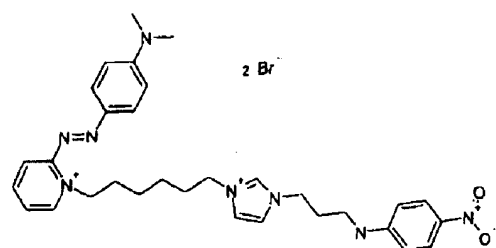
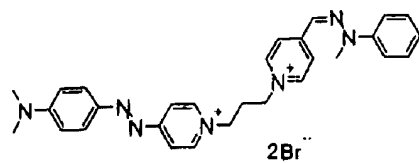
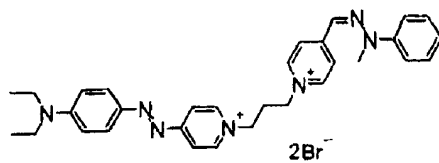
5 显色碱和任选地包括至少一种偶联剂, 而另一个室含有氧化剂。

33. 权利要求 1-21 中任意一项所定义的混合染料, 但排除下列化合物:



10 34. 根据前一项权利要求的混合染料, 它对应于下式中的一个的化合物及其加成盐:





包括基于至少一种偶氮型或三（杂）芳基甲烷型发色团的混合染料的组合物、染色方法以及混合染料

5 本发明涉及一种包括一种或多种混合染料的染料组合物，该混合染料包括至少一种偶氮型或三（杂）芳基甲烷型发色团，本发明还涉及一种使用所述组合物对角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维进行染色的方法。类似地，本发明还涉及该混合染料本身。

10 使用含直接染料的染料组合物对角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维进行染色是已知用法。这些化合物是对纤维具有亲和力的有色或者染色分子。例如使用硝基苯型、蒽醌型、硝基吡啶型直接染料或者偶氮、氧杂蒽、吡啶、吡嗪或三芳基甲烷型染料是已知用法。

15 如果需要同时使纤维发亮，则通常任选地在氧化剂的存在下将这些染料应用于纤维。当作用时间结束以后，对纤维进行漂洗，优选进行洗涤，并干燥。

使用直接染料的染色是暂时或者半永久性的，这是因为使直接染料结合于角蛋白纤维的相互作用以及其从纤维表面和中心解吸的本质决定了其较弱的染色强度和相对较弱的耐洗性或耐汗性。

20 基于以下事实，还出现其它困难：为了获得特定的颜色，在大多数情况下，如果不是在所有情况时，必须混合多种染料。然而，每种染料对纤维并不具有相同的亲和力，例如在一次或者多次纤维洗涤或者经阳光照射之后等，其表现为染色不均匀或者色彩随时间发生变化。

25 本发明的目的在于提供一种没有现有的直接染料所具有的缺陷的直接染料。

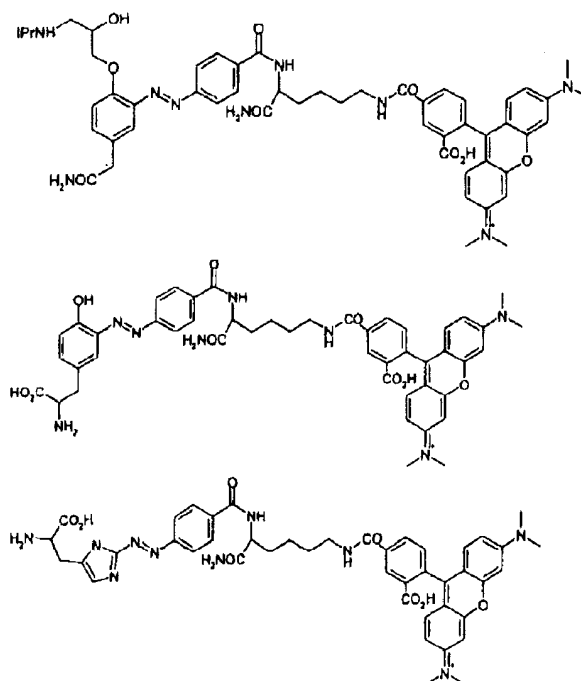
特别地，本发明的目的中的一个是一种直接染料，其能够产生各种色调而不存在颜色随时间发生变化的问题。

30 这些目的和其它目的通过本发明而实现，其中本发明的主题中的一个是一种染料组合物，其包括至少一种存在于适于染色角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维的介质中的混合染料，并且该混合染料包括至少两个不同的发色团；其中至少一个发色团选自偶氮化合物系的发色团或者三（杂）芳基甲烷系的发色团；发色团通过至少一个终止各

发色团的电子离域作用的连接基团连接在一起；其中所有发色团均为偶氮型的混合染料不形成本发明的一部分。

类似地，本发明的一个主题是角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维的染色方法，其中使用上述染料组合物，任选地在至少一种氧化剂的存在下进行染色，经过足以达到预期染色效果的作用时间后，任选地对纤维进行漂洗，任选地对其进行洗涤和漂洗，然后将其干燥或凉干。

本发明的另一主题是包括至少两个不同发色团的混合染料；其中至少一个发色团选自偶氮化合物系的发色团或者三（杂）芳基甲烷系发色团；发色团通过至少一个终止各发色团的电子离域作用的连接基团连接在一起；其中所有发色团均为偶氮型的混合染料不形成本发明的一部分，并排除以下化合物：



现已发现本发明的染料组合物能够获得牢固的、光稳定性的色彩，这些色彩能够抵抗恶劣天气、洗涤和汗水，并且经过长时间也能够表现出良好的牢固性。

然而，在阅读以下说明书和实施例之后，能够清楚地体现本发明的其它特征和优点。

在下文中，除非另有说明，术语“取代的烷基、取代的芳基（或芳香烃的）或者取代的杂芳基（或杂芳烃的）基团”是指具有一个或

多个选自下列基团的烷基、芳基或者杂芳基基团：羟基；卤素原子，优选氟和氯；直链或者支链的，取代或未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷氧基；直链或支链的，取代或者未取代的单羟基烷氧基，其中烷基部分为 C_1-C_8 烷基，优选为 C_1-C_4 烷基；直链或支链的，取代或者未取代的 C_2-C_8 、优选 C_2-C_4 多羟基烷氧基；被一个或多个相同或不同的直链或支链的，取代或者未取代的 C_1-C_8 烷基，优选 C_1-C_6 烷基，和/或一个或多个任选被取代的，优选被 C_6 芳基取代的氨基；巯基；直链或支链的，取代或者未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷硫基；酸或盐（优选与碱金属或取代或未取代铵的盐）形式的羧基；直链或支链的，取代或者未取代的烷氧羰基，其中烷基部分为 C_1-C_8 烷基，优选 C_1-C_4 烷基；烷基酰胺基，其中烷基部分为直链或支链的，取代或者未取代的 C_1-C_8 烷基，优选 C_1-C_4 烷基；烷基氨基甲酰基，其中烷基部分为直链或支链的，取代或者未取代的 C_1-C_8 烷基，优选 C_1-C_4 烷基；硝基；磺酰基；直链或支链的，取代或者未取代的 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基磺酰基；磺酰胺基；烷基磺酰胺基，其中烷基部分为直链或支链的，取代或者未取代的 C_1-C_8 烷基，优选 C_1-C_4 烷基。

需要重申的是，杂芳烃或者杂芳基基团对应于其中至少一个碳原子被杂原子特别是氮、氧或硫代替的芳香基团。

另外，当涉及取代另一基团的烷基或芳基，或基团的烷基或芳基部分本身也被取代时，表示其具有一个或者多个选自下列的取代基：羟基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基，其中烷基可以相同或不同，任选地带有一个或多个羟基；任选地带有一个或多个羟基的直链或支链 C_1-C_4 烷氧基。

当提到具有两个选自任选被取代的烷基的氨基时，应当理解为所述烷基也可以与其所连接的氮原子一起形成一个元 5 或 6 元环，其中至少一个碳原子可被一个或多个氮、氧或硫原子代替。

另外，除非另有说明，限定数值范围的端值也被包括在该数值范围内。

此外，由于本发明的混合染料为阳离子，它们的平衡离子选自化妆品上可接受的无机或有机阴离子。可涉及的无机离子的实例特别包括卤化物离子，例如氟离子或溴离子；氢氧根；硫酸根；硫酸氢根；碳酸根；碳酸氢根。

合适的有机阴离子的实例包括例如乙酸根；柠檬酸根；酒石酸根；烷基硫酸根，其中直链或支链的烷基部分为 C_1 - C_6 烷基，例如甲基硫酸根、乙基硫酸根离子；烷基磺酸根，其中直链或支链的烷基部分为 C_1 - C_6 烷基；芳基磺酸根，其中芳基部分，优选苯基部分任选被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代。

首先对本发明组合物中的混合染料进行说明。

如上所示，混合染料包括至少两个不同的发色团；其中至少一个发色团选自偶氮化合物系的发色团或者三（杂）芳基甲烷系发色团；发色团通过至少一个终止各发色团的电子离域作用的连接基团连接在一起。最后，所有发色团均为偶氮型的混合染料不形成本发明的一部分。

优选混合染料的至少一个发色团带有一个或者多个阳离子电荷。

术语“发色团”是指由来源于染料的基团，即在 400-800 nm 的可见光范围内具有吸收的分子基团。需要进一步注意的是，染料的这种吸收不需要染料的任何预先氧化，也不需要与任何其它的化学物质缔合。

当提及发色团不同时，是指其中至少两个，优选所有发色团在化学结构上不同。这种发色团可以是来源于不同系或相同系的发色团，只要它们在化学结构上不同即可。例如发色团可以选自相同系的染料，但构成它们的基团的化学结构不同。

根据本发明的一个具体的实施方案，混合染料包括 2-4 个发色团，更有利的是包括 2-3 个发色团。

应当注意的是，当染料包括两个以上的发色团时，其中至少这些发色团中的一个不同于其它发色团。

根据本发明一个优选的实施方案，混合染料包括两个发色团。

根据本发明的一个具体变型，阳离子发色团为包括至少一个季氮原子的发色团。

此外，阳离子电荷可以包含或者不包含在环内。

而且，如上所述，至少混合染料发色团的中一个包括至少一个阳离子电荷，更特别地仅包括一个阳离子电荷。

根据该变型，优选每个发色团包括至少一个阳离子电荷，特别有利的是仅包括一个阳离子电荷。

根据本发明的一个具体实施方案，混合染料在使用该混合染料的

条件下在整体上带阳离子电荷。

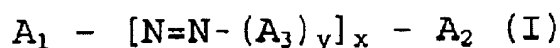
因此，本发明组合物中所含的混合染料包括至少一种偶氮化合物系发色团或者至少一种三（杂）芳基甲烷系发色团。

偶氮化合物系发色团选自包括至少一个-N=N-序列的化合物，其中两个碳原子不同时包括在环内。但是，不排除-N=N-序列的两个氮原子中的一个被包括在环内。

根据一种变型，混合染料包括阳离子偶氮发色团。

这种发色团已经在例如以下文献中被描述：EP 850 636、FR 2 788 433、EP 920 856、WO 99/48465、FR 2 757 385、EP 850 637、EP 918 053、WO 97/44004、FR 2 570 946、FR 2 285 851、DE 2 538 363、FR 2 189 006、FR 1 560 664、FR 1 540 423、FR 1 567 219、FR 1 516 943、FR 1 221 122、DE 4 220 388、DE 4 137 005、WO 01/66646、US 5 708 151、WO 95/01772、WO 95/15144、GB 1 195 386、US 3 524 842、US 5 879 413、EP 1 062 940、EP 1 133 976、GB 738 585、DE 2 527 638、FR 2 275 462、GB 1974-27645、Acta Histochem. (1978), 61 (1), 48-52; Tsitologiya (1968), 10 (3), 403-5; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40 (1), 195-202; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65 (5-6), 305-14; Journal of the Chinese Chemical Society (台北) (1998), 45 (1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33 (4), 37783; Text. Res. J. (1984), 54 (2), 105-7; Chim. Ind. (Milan) (1974), 56 (9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22 (5), 54853; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106 (3), 6438; MRL Bll. Res. Dev. (1992), 6 (2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29 (4), 2334; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65 (5-6), 305-14; Dyes Pigm. (1992), 19 (1), 69-79; Dyes Pigm. (1989), 11 (3), 163-72.

可涉及的特别有利的实例包括下式 (I) 所对应的偶氮化合物系发色团，以及它们的互变异构体形式：



式中：

- x 为 1 至 3 的整数；

- y 为 0 或 1;

优选地, 若 y 等于 0, 则 x 等于 1;

- A_1 和 A_2 , 相同或者不同, 代表 C_6 - C_{30} 芳香基团或者包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子的 5-至 30-元杂芳香基团; A_1 和 A_2 基团中的至少一个被取代。

- A_1 或 A_2 连接于混合染料连接基团上。

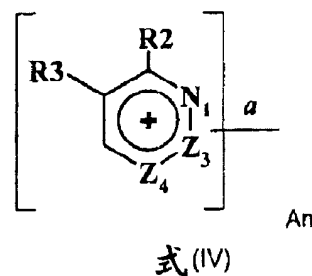
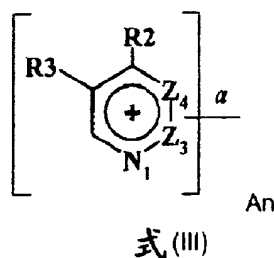
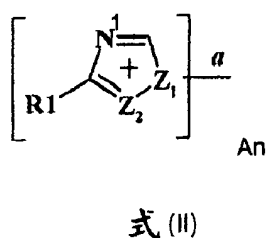
- A_3 代表单芳香或多芳香 C_6 - C_{30} 二价基团, 其任选被取代, 优选被一个或者多个相同或不同的选自下列的基团取代: 直链或支链的 C_1 - C_6 烷基; 直链或支链的 C_1 - C_6 烷氧基; 羟基; 氨基; 被一个或多个相同或不同的、任选地带有至少一个羟基的直链或支链 C_1 - C_6 烷基取代的氨基; 硝基; 或者被下列基团取代: 一个或多个卤素原子、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2 -NH-)、 C_1 - C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基-NH- SO_2 -)、其中烷基部分为 C_1 - C_{12} 烷基的酰氧基、其中烷基部分为 C_1 - C_{12} 烷基的烷氧羰基、羧基。

15 优选 A_1 和 A_2 相同或不同, 代表 C_6 - C_{30} 芳香基团或包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子的 5-至 30-元杂芳香基团; 所述基团任选被下列基团取代: 至少一个直链或支链的取代或未取代的 C_1 - C_8 烷基; 至少一个未取代或被一个或多个直链或支链 C_1 - C_6 烷氧基取代的 C_5 或 C_6 (杂) 芳香基团; 氨基; 被一个或多个相同或不同的任选地带有至少一个羟基的直链或支链 C_1 - C_6 烷基取代的氨基; 羟基; 卤素原子; 硝基; 氰基。

优选 A_1 和 A_2 基团中的至少一个为阳离子性的。

根据一个特别有利的实施方案, 偶氮化合物系发色团为其中 x 为 1 并且 y 为 0 的式 (I) 化合物。

25 根据本发明的一个更具体的实施方案, 偶氮化合物系发色团为其中 x=1 并且 y=0 的式 (1) 化合物以及其互变异构体, 其中 A_1 代表



键 a 通过环或者通过 N^1 、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 R_1 、 R_2 或 R_3 连接于偶氮基团上；

Z_1 代表氧或硫原子、 NR_4 基团或者 CR_5 基团，

Z_2 代表氮原子或者 CR_6 基团，

5 Z_3 代表氮原子或者 CR_7 基团，

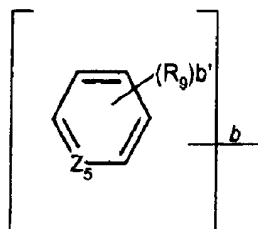
Z_4 代表氮原子或者 CR_8 基团，

R_1 和 R_6 可以一起形成芳香环，

An 代表化妆品上可接受的阴离子，

10 A_2 代表任选被取代的，任选阳离子性的 C_6 - C_{30} 芳族或者 5-至 30-元杂芳族基团，通过所述环或通过它们的取代基连接于偶氮基团上。

优选 A_2 代表一个芳香族碳环基团或者下式表示的吡啶基团：



式 (V)

式中：

15 键 b 通过环连接于偶氮基团上；

Z_5 代表氮原子或者 CR_{10} 基团；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可以相同或不同，代表
氢原子；直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_8 烷基；任选被取代的 5-或 6-
元（杂）芳基；卤素原子；羟基；直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_8
20 烷氧基；氨基；被一个或多个相同或不同的任选地带至少有一个羟基
的直链或支链 C_1 - C_6 烷基取代的氨基；硝基；氰基； C_1 - C_{12} 烷基磺酰胺
基（烷基- SO_2 -NH-）； C_1 - C_{12} 烷基氨基磺酰基（烷基-NH- SO_2 -）；酰
氧基，其中烷基部分为 C_1 - C_{12} 烷基；烷氧羰基，其中烷基部分为 C_1 -
 C_{12} 烷基；羧基；

25 R_4 代表直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_8 烷基；

R_1 与 R_5 ， R_6 与 R_7 可以形成芳香环；

系数 b' 等于 4；

A_n 代表化妆品上可接受的有机或无机阴离子。

5 优选 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 相同或者不同，代表氢原子；任选被至少一个卤原子、硝基、氰基、酰胺基 ($-\text{CONH}_2$)、 C_1 - C_4 烷氧基取代的直链或支链 C_1 - C_4 烷基；羟基；直链或支链 C_1 - C_8 烷氧基；氨基；被一个或多个相同或不同的任选地带有一个羟基的直链或支链 C_1 - C_4 烷基取代的氨基。

优选 R_4 代表直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_4 烷基。

根据本发明的第一种有利的实施方案， Z_1 代表 NR_4 基团。并且，根据该实施方案， Z_2 更优选代表 CR_6 。

10 根据本发明另一种有利的实施方案， Z_1 代表 NR_4 基团， Z_2 代表 CR_6 基团。

根据本发明的这两种实施方案，偶氮基团通过环连接于式 (II) 基团。

15 根据本发明的另一个有利的变型，基团 A_1 为式 (III) 或式 (IV) 中的一个，并且偶氮基团通过环或 Z_3 进行连接，其中 Z_3 优选代表 CR_7 基团。

此外，发色团通过 A_1 基团或 A_2 基团连接于连接基团上。

20 不管发色团和连接基团通过 A_1 基团还是 A_2 基团进行相连，其可以通过式 (II) 至式 (IV) 或 (杂) 芳香基团 A_2 (优选式 (V) 基团) 环系中的一个环进行连接，也可以通过上述环系的环上取代基进行连接。

更优选，如果发色团和连接基团通过 A_1 基团相连，则可以通过氮原子 N^1 、基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 有利地进行连接。有利的是这种连接通过氮原子 N^1 进行。

25 当发色团和连接基团不通过氮原子 N^1 相连时，则氮原子 N^1 上任选地带有一个基团，其可以与 R_1 至 R_{10} 中的一个的基团相同或者不同，优选通过直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_4 烷基相连。

30 根据本发明的第一种实施方案，当发色团与连接基团通过 A_2 基团，具体地说通过式 (V) 表示的 A_2 基团相连时，则发色团和连接基团可以通过 R_9 或 R_{10} 中的一个基团，或者通过环进行连接，对于后者，优选其通过一个氧或氮原子直接连接在芳环上。根据本发明的一个优选的变型，发色团和连接基团通过 R_9 基团进行连接。更特别地， R_9 通

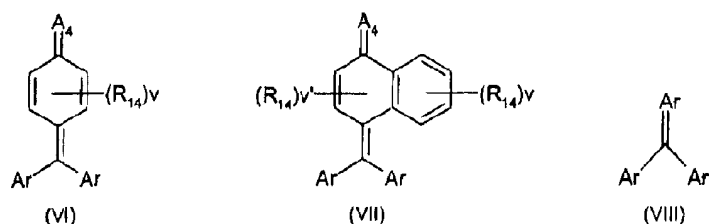
过氮或氧原子连接在环上。

根据本发明的第二种实施方案，发色团和连接基团通过 A_1 基团相连，更具体地说是通过氮原子 N^1 相连。

根据本发明的第三种实施方案，发色团和连接基团通过 A_1 基团相连，更具体地说是通过 Z_1 基团相连，其有利地是代表 $C-R_5$ ，并且优选直接通过该碳原子相连。根据该实施方案， R_1 和 R_6 可以一起形成 6-元芳香环。

当发色团通过 A_2 基团连接于连接基团时，式 (II) 至式 (IV) 上的至少一个氮原子任选地带有直链、支链或环状 C_1 - C_{12} 烷基，任选被至少一个下列基团取代：羟基、 C_1 - C_8 烷氧基、氨基、被一个或多个相同或不同的任选地带有至少一个羟基的直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的氨基。

对于三(杂)芳基甲基系，更特别地是，其化合物对应于下式 (VI) 至 (VIII)：



其中：

- Ar 相同或不同，代表任选被取代的芳基，例如苯基或萘基；或者任选被取代的杂芳基；

- A_4 代表 O、 $N-R_{15}$ 、 $N^+(R_{16})_2$ ，其中 R_{15} 和 R_{16} 各自独立地代表氮原子；直链或支链 C_1 - C_8 烷基，其任选被取代，优选被至少一个羟基取代；酰胺基 ($-\text{CONH}_2$)； C_1 - C_4 烷氧基；氨基；被一个或多个相同或不同的任选地带有至少一个羟基的直链或支链 C_1 - C_4 烷基取代的氨基；

- R_{14} 相同或不同，代表氢原子；卤素原子，优选氯或氟；磺酰胺基；羟基；直链或支链的，任选被取代的 C_1 - C_8 烷基；直链或支链的，任选被取代的 C_1 - C_8 烷氧基；直链或支链的，任选被取代的 C_1 - C_8 烷基硫基；氨基；被一个或多个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的氨基，该取代基相同或不同，并任选地带有至少一个羟基；杂环基；硝基；氰基；任

选被取代的芳基, 优选 C_6 芳基; 酰基; 直链或支链的 C_1 - C_8 烷氧羰基; 氨基甲酰基; $-CO_2H$; $-SO_3H$; $-PO_3H_2$; $-PO_4H_2$;

$-v=4$; $v'=2$.

- 优选当 Ar 为杂环时, 该杂环可选自取代或者未取代的以下类型的
- 5 杂环: 噻吩、苯并噻吩、呋喃、苯并呋喃、吡啶、二氢吡啶 (indoline)、吡嗪、吡啶、脱氢喹啉 (dehydroquinoline)、色酮、久洛尼定 (julodinine), 噻二唑、三唑、异噻唑、噻唑、噻唑、异噻唑、咪唑、吡唑、三嗪、噻嗪、吡嗪、哒嗪、嘧啶、吡啶、二氮杂萘、氧杂氮杂萘 (oxazepine)、苯并三唑、苯并噻唑、苯并咪唑、苯并噻唑、吗啉、
- 10 哌啶、胡椒基、哌嗪、氮杂环丁烷、吡咯烷或氮丙烷。

- 此外, Ar 基团更特别地可以被一个或者多个下列基团取代: 卤素原子, 优选氯或氟; 磺酰胺基; 羟基; 直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_8 烷基; 直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_8 烷氧基; 直链或支链的任选被取代的 C_1 - C_8 烷硫基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的
- 15 氨基, 该取代基相同或不同, 并任选地带有至少一个羟基; 杂环基; 硝基; 氰基; 任选被取代的芳基, 优选 C_6 芳基; 酰基; 直链或支链的 C_1 - C_8 烷氧羰基; 氨基甲酰基; $-CO_2H$; $-SO_3H$; $-PO_3H_2$; $-PO_4H_2$ 。

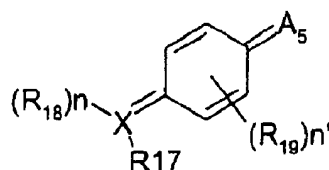
- 应当注意是, 发色团可以通过 A_4 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 或 Ar 基团中的一个, 或者通过环连接于连接基团上。在这种情况下, 环上的基团代表
- 20 发色团和连接基团之间的单键。

本发明的混合染料同样可以包括至少一个次甲基系发色团。

这些发色团特别地为包括至少一个选自 $>C=C<$ 和 $-N=C<$ 序列的化合物, 其两个原子不同时包括在环中。然而, 应当指出, 这些序列的一个氮或碳原子可以包括在环中。

- 更特别地, 该系发色团衍生自下列类型的发色团: 次甲基、甲亚胺、单-和二-芳基甲烷、吲达胺 (或二苯胺)、靛酚、靛苯胺、羰花青、氮杂羰花青 (azacarbocyanin) 及其异构体、二氮杂羰花青 (diazacarbocyanin) 及其异构体、四氮杂羰花青 (tetraazacarbocyanin) 或者半花青。
- 25

- 更尤其, 在次甲基系发色团中, 可提及对应于下式 (IX) 的发色团, 及其互变异构体形式:
- 30



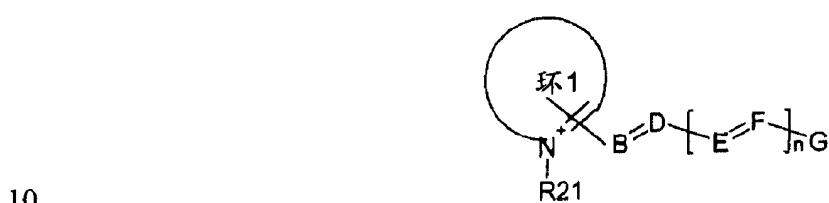
式 (IX) 中:

- R_{17} 和 R_{18} 可相同或不同, 代表氢原子; C_6-C_{30} 芳基、(C_1-C_8) 烷基芳基, 其芳基部分任选被一个或多个基团取代, 该取代基团可相同或不同, 优选选自羟基、直链或支链的, 取代或未取代的 C_1-C_4 烷氧基、氨基、被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基、卤素原子, 优选氯; 尤其选自噻吩、呋喃、3,4-亚甲二氧苄基、吲哚、二氢吲哚 (indoline)、吡啶、呋唑、脱氢喹啉和色酮杂环的杂环基团;
- R_{17} 和 R_{18} 还不能同时代表芳香族基团或杂芳族基团;
- R_{19} 可相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链的, 任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 任选被取代的 C_6-C_{30} 芳基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基取代的氨基, 该烷基取代基任选含有至少一个羟基; 羟基; 直链或支链 C_1-C_8 烷氧基, 并任选含有至少一个羟基、 C_1-C_4 烷氧基; 卤素原子, 优选氯;
- X 代表氮原子或碳原子;
- 当 X 为氮原子时, 系数 n 代表 0, 而当 X 为碳原子时, n 为 1;
- 系数 $n'=4$;
- A_5 代表氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基、铵基 $N^+(R_{20})_2$; R_{20} 可相同或不同, 代表任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 任选被取代的 C_6 芳基, 并优选被一个或多个下列基团取代: 羟基、卤素原子, 优选氯或氟、硝基、氰基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 单羟基烷氧基、直链或支链 C_2-C_4 多羟基烷氧基、未取代或被一个或多个直链或支链 C_1-C_4 烷基或羟基烷基取代的氨基, 并且其取代基可相同或不同。

而且, 发色团通过基团 A_5 或通过基团 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的一个基团与连接基团连接, 或直接与 (杂) 芳环连接。在后一种情况下, 则涉及到的基团 R_{19} 代表发色团和连接基团之间的单键。

- 优选地, 当 R_{17} 或 R_{18} 代表 C_6 芳基时, 此基团可任选被取代, 优选被下列基团取代: 至少一个羟基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 一个或多个卤素原子; 至少一个 C_1 - C_{12} 烷基磺酰胺基 (烷基- SO_2 -NH-); 至少一个 C_1 - C_{12} 烷基氨基磺酰基 (烷基-NH- SO_2 -); 至少一个酰氧基, 其中的烷基部分为 C_1 - C_{12} 烷基; 烷氧基羰基, 其中的烷基部分为 C_1 - C_{12} 烷基; 至少一个羧基。

下式 (X) 的那些发色团也为适当的发色团:



以及, 如果适当的话, 还可是其互变异构体形式;

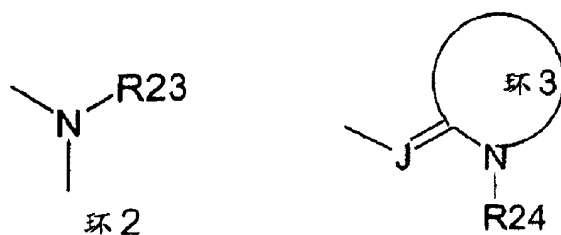
式中

- 15 B、D、E 和 F 可相同或不同, 代表氮原子或基团 C- R_{22} , R_{22} 可相同或不同, 代表氢原子、任选被取代的 C_1 - C_8 烷基, 并优选被至少一个羟基取代; 直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1 - C_4 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 任选被取代的 C_6 芳基; 任选被取代的 5-至 12-元杂芳基;

$n''=0$ 或 1;

G 代表环 4, 或下式的残基:

20



式中:

R_{21} 和 R_{24} 彼此独立地代表直链或支链的, 任选被取代的 C_1 - C_8 烷基; 任选被取代的苄基;

- 25 R_{23} 代表氢原子、任选被取代的 C_1 - C_8 烷基, 并且优选被下列基团

取代：至少一个羟基、直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基、氨基、被一个或多个直链或支链 C_1 - C_4 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选含有至少一个羟基；任选被取代的 C_6 芳基；任选被取代的 C_2 - C_{12} 杂芳基；

5 J 代表氮原子或基团 $C-R_{25}$ ； R_{25} 与 R_{22} 意义相同；

环 1 选自 5-至 12-元杂芳基，氮原子上含有至少一个阳离子电荷，并任选包括至少一个选自氮、氧和/或硫的其它杂原子；所述基团任选被下列基团取代：至少一个直链或支链的，取代或未取代的 C_1 - C_8 烷基；至少一个直链或支链的，取代或未取代的 C_1 - C_8 烷氧基；至少一个
10 氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的氨基，该取代基可相同或不同，并任选含有至少一个羟基；至少一个 C_5 - C_6 芳基；至少一个羟基；烷氧基羰基；硝基；氰基； C_1 - C_{12} 烷基磺酰胺基（烷基-SO₂-NH-）； C_1 - C_{12} 烷基氨基磺酰基（烷基-NH-SO₂-）；

环 2 选自 C_6 - C_{12} 芳基；5-至 12-元杂芳基，其包括至少一个选自氮、
15 氧和/或硫的杂原子；所述基团任选被下列基团取代：至少一个直链或支链 C_1 - C_8 烷基；至少一个直链或支链 C_1 - C_8 烷氧基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选含有至少一个羟基；至少一个（杂）芳基，优选为 5-至 6-元（杂）芳基；至少一个羟基。优选，环 2 代表 C_6 - C_{30}
20 芳基，并任选按照上述方式进行取代；

环 3 选自 5-或 6-元杂芳基，其包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子；所述基团任选被下列基团取代：至少一个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代；至少一个直链或支链 C_1 - C_8 烷氧基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选含有至少一个羟基；至少一个 C_5 - C_6 芳基；至少一个
25 羟基；烷氧基羰基；硝基；氰基； C_1 - C_{12} 烷基磺酰胺基（烷基-SO₂-NH-）； C_1 - C_{12} 烷基氨基磺酰基（烷基-NH-SO₂-）；

环 4 选自 C_6 - C_{12} 芳基；5-至 12-元杂芳基，该杂芳基包括至少一个选自氮、氧和/或硫的杂原子；所述基团任选被下列基团取代：至少一个
30 直链或支链 C_1 - C_8 烷基；至少一个直链或支链 C_1 - C_8 烷氧基；至少一个氨基；至少一个被一个或多个直链或支链 C_1 - C_8 烷基取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选含有至少一个羟基；至少一个（杂）

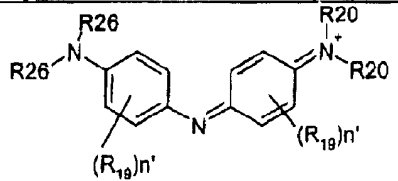
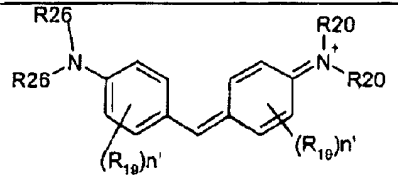
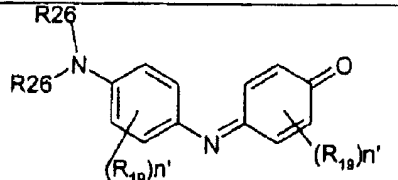
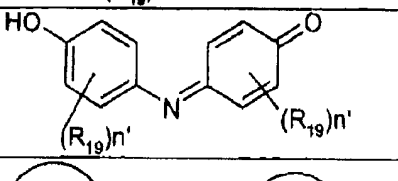
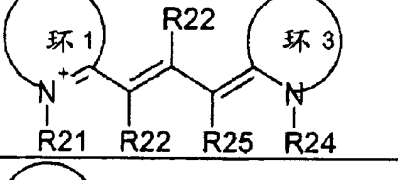
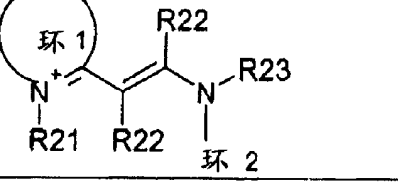
芳基，且优选为 5-或 6-元（杂）芳基；至少一个羟基；

条件是当 n 为 1，并且 G 代表环时，则 B 、 D 、 E 和 F 不能同时代表氮原子；当 n 为 0，并且 G 代表环时，则 B 和 D 不同时代表氮原子。

而且，发色团通过基团 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 中的一个基团或
5 环与连接基团连接。在这种情况下，环上的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

相对于环 1 上的季氮原子，有各种插入 B 键的可能性，因此式 (X) 还包括相应的位置异构体。

根据本发明的一个特别有利的实施方案，次甲基系发色团选自下
10 式的化合物，还选自其互变异构体形式：

吲达胺（二苯基胺）	
二苯基甲烷	
靛苯胺	
靛酚	
羰花青	
氮杂羰花青	

氮杂羧花青异构体	
二氮杂羧花青	
二氮杂羧花青异构体	
四氮杂羧花青	
半花青	

式中：

R_{26} 可相同或不同，代表氢原子、任选被取代的 C_1 - C_8 烷基；任选被取代的 C_6 芳基，并优选被下列基团取代：一个或多个羟基、卤素原子，优选氯或氟、硝基、氰基、直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基、直链或支链 C_1 - C_4 单羟基烷氧基、直链或支链 C_2 - C_4 多羟基烷氧基、未取代或被一个或多个直链或支链 C_1 - C_4 烷基或羟基烷基取代的氨基，且该取代基可相同或不同；

基团和自由基 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、环 1、环 2、环 3 和环 4 如上面所定义。

优选，环 1 基团代表咪唑鎓、吡啶鎓或二氢吡啶鎓 (indolinium) 环，并任选按照上述方式进行取代。

优选, 环₃基团代表咪唑、吡啶或二氢吲哚(indoline)环, 并任选按照上述方式进行取代。

优选, 环₂基团代表C₆芳基, 并任选按照上述方式进行取代。

优选, 环₄基团代表C₆芳基, 并任选按照上述方式进行取代。

- 5 应该指出的是, 发色团可通过基团R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄和R₂₅中的一个基团或通过芳族或杂芳族环与连接基团连接。在通过环进行连接的情况下, 在所述环上的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

- 10 根据本发明的一个特殊实施方案, 发色团选自式(X)的化合物, 优选选自二氮杂蒽花青及其异构体, 和半花青。R₂₂可相同或不同, 更尤其代表氢原子、任选取代并优选被至少一个羟基取代的C₁-C₈烷基; 任选被取代的C₆芳基; n=0; G代表环4, 或代表-N(R₂₃)-环2, 并且R₂₃代表氢原子、任选取代并优选被至少一个羟基取代的C₁-C₈烷基; 环2和环4可相同或不同, 代表任选被取代的C₆芳基。

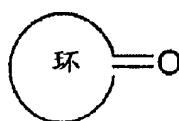
- 15 根据本发明的这个特定的实施方案, 发色团和连接基团通过基团R₂₁连接。

- 应该注意的, 上述发色团可根据下列专利申请和专利中的教导制备: GB 822 846; DE 1 254 118; GB 1 047 796; US 3 652 556; US 3 423 427; BE 702 239; GB 702 240; US 3 995 088; US 4 054 718; US 4 670 385; US 5 094 688; US 5 097 034。

类似地, 混合染料可包括至少一个羰基系发色团。

- 在此类型的发色团中, 可提及的例子包括衍生自下列染料的发色团: 吡啶酮、苯醌、蒽醌、萘醌、苯并蒽酮、蒽并蒽酮(anthranthrone)、皮蒽酮、吡唑蒽酮(pyrazolanthrone)、嘧啶酮并蒽酮(pyrimidinoanthrone)、黄烷士酮、阴丹酮、黄酮、(异)紫蒽酮、异吲哚啉酮(isoindolinone)、苯并咪唑酮、异喹啉酮(isoquinolinone)、蒽并吡啶酮(anthrapyridone)、吡唑并喹唑啉酮(pyrazoloquinazolone)、紫环酮(perinone)、喹吡啶酮、喹诺酞酮(quinophthalone)、靛青、硫靛蓝、萘二甲酰亚胺(naphthalimide)、蒽嘧啶(anthrapyrimidine)、二酮吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)和香豆素。

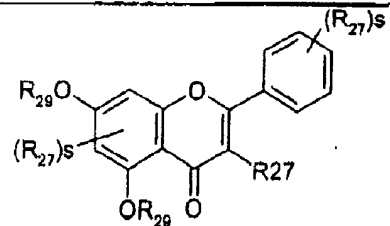
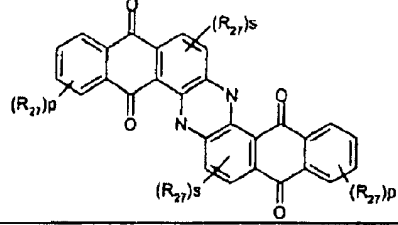
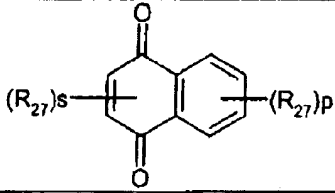
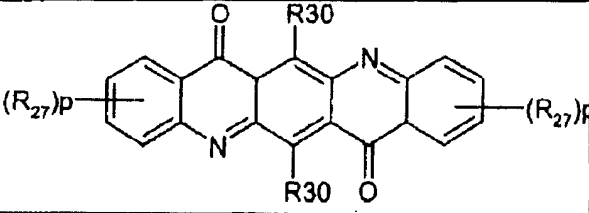
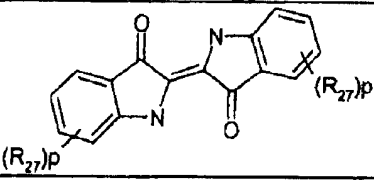
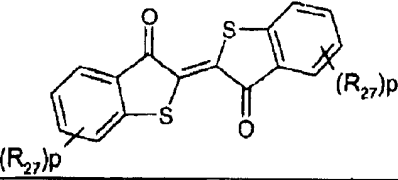
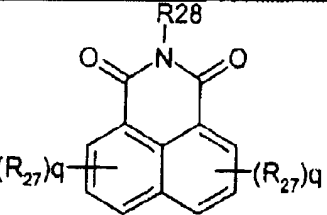
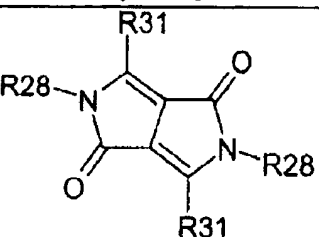
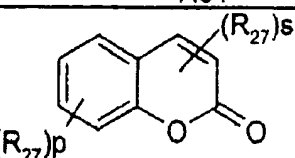
更尤其, 羰基系发色团由下式(XI)代表:



- 其中，环代表 5-或 6-元环，至少其中的一个环原子任选被选自氧、氮和硫的杂原子代替，或被另外的羰基官能团代替；所述环任选被下列
- 5 基团取代：一个或多个选自任选被取代的直链或支链 C_1-C_8 烷基的基团；一个或多个羟基；卤素原子，优选如氯；硝基、氰基、氨基或烷基氨基；所述环任选地与一个或多个 C_6 芳环稠合，这个或这些环本身可与一个或多个芳环稠合，并且其中的至少一个碳原子任选被一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子代替。
- 10 而且，发色团通过取代该环的基团或通过环与连接基团连接。在后一种情况下，环上的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

根据本发明的一个优选实施方案，羰基系发色团由下式中的一个和其互变异构体形式代表：

吡啶酮	
蒽醌	
苯并蒽醌	
蒽醌	

黄酮	
阴丹酮	
萘醌	
喹吖啶酮	
靛青	
硫靛蓝	
萘二甲酰亚胺	
二酮吡咯并吡咯	
香豆素	

式中:

- R_{27} 、 R_{28} 、 R_{30} 可相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链的, 任选被取代的 C_1-C_8 烷基; 羟基; 直链或支链 C_1-C_8 烷氧基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并
5 任选含有至少一个羟基; 卤素原子, 优选氯或氟; 硝基; 氰基;

R_{29} 代表氢原子, 或直链或支链的, 任选被取代的 C_1-C_8 烷基;

- R_{31} 可相同或不同, 代表任选被取代的 C_6 芳基, 并优选被下列基团取代: 至少一个羟基、至少一个氨基、至少一个被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该烷基取代基可相同或不同, 并任选含有
10 至少一个羟基、至少一个任选含有至少一个羟基的直链或支链 C_1-C_8 烷氧基、至少一个卤素原子, 优选氯或氟、至少一个硝基或至少一个氰基;

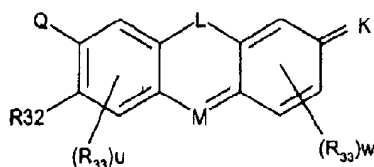
$P=4$; $q=3$; $r=5$; $s=2$.

- 发色团可通过基团 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 或 R_{31} 中的一个基团, 或通过芳族或杂芳族环中的一个环与连接基团连接。在这种情况下, 环上的
15 基团代表发色团和连接基团之间的单键。

本发明的混合染料可进一步包括至少一种环状吡嗪系发色团。

更特别地, 该环状吡嗪系发色团选自衍生自吡嗪、咕吨、塞吨、氟吡啶、吡啶、(二)噁嗪、(二)噻嗪和派若宁。

- 在环状吡嗪系发色团中, 可提及的发色团是下式 (XII) 的化合物, 及其互变异构体形式:



式中:

- L 代表优选选自氧和硫的杂原子; NH 基团; $N-R_{34}$ 基团,
25 M 代表优选选自氧、硫和氮的杂原子; N^+-R_{34} 基团; CH 基团; $C-R_{35}$ 基团;

Q 和 K 可相同或不同, 代表羟基; 氨基; 被一个或多个直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一

个羟基、任选被取代的芳基、任选被取代的(C₁-C₈)烷基芳基; N⁺(R₃₆)_t型铵基基团, 并且对于 K, t=2, 对于 Q, t=3; R₃₆可相同或不同, 代表氢原子; 直链或支链 C₁-C₈烷基, 其任选含有至少一个羟基; 任选被取代的芳基、(C₁-C₈)烷基芳基, 并且其芳基部分任选被取代; 任选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷基, 任选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷氧基;

条件是 Q 和 K 不同时代表 N⁺(R₃₆)_t型铵基基团;

R₃₂ 和 R₃₃ 可相同或不同, 代表氢原子; 任选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷基; 氨基; 任选被一个或多个基团取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并选自直链或支链的, 任选被取代的 C₁-C₈烷基、任选被取代的苯基; 卤素原子, 优选氯或氟;

当 Q 代表取代或未取代的氨基或羟基时, R₃₂ 可代表烷基氨基或烷氧基, 其与基团 J 的氮或氧原子一起形成 6-元环, 并任选与芳香族基团稠合, 所述芳香族基团任选被至少一个氨基取代, 或任选被至少一个未取代或被一个或多个基团取代的氨基取代, 该氨基所带有的取代基可相同或不同, 并选自任选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷基和任选被取代的苯基;

R₃₄ 和 R₃₅ 可相同或不同, 代表任选被取代的直链或支链 C₁-C₈烷基, 并优选被下列基团取代: 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C₁-C₈烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C₁-C₈烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基;

R₃₄ 和 R₃₅ 可相同或不同, 其还可代表任选被取代的芳基, 优选 C₆芳基, 并优选被下列基团取代: 至少一个直链或支链 C₁-C₈烷基; 至少一个羟基; 至少一个直链或支链 C₁-C₈烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个直链或支链 C₁-C₈烷基取代的氨基, 该取代基可相同或不同, 并任选含有至少一个羟基; 卤素原子, 优选氯或氟; 至少一个硝基; 至少一个氰基。R₃₄ 和 R₃₅ 可相同或不同, 优选代表直链 C₁-C₄烷基, 或任选被取代的芳基;

而且, 更尤其的是, 发色团通过 R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅ 或 R₃₆ 中的一个基团, 或通过环与连接基团相连接。在这种情况下, 环上的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

根据一个优选的实施方案, 环状吡嗪系发色团由下式表示, 以及

如果适当的话，还可由其互变异构体形式表示：

咕吨	
噻吨	
吡啶	
恶嗪	
二恶嗪	
噻嗪	
吩嗪	

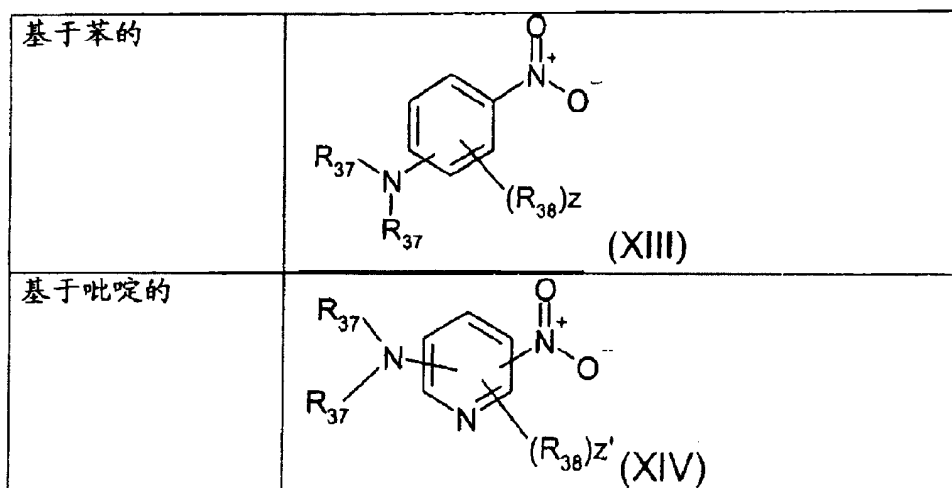
式中，基团和系数 u 和 w 已在前面有所定义。

- 5 发色团通过 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 或 R_{36} 中的一个基团，或通过环进一步与连接基团连接。在这种情况下，环上的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

作为可能的发色团，混合染料可包括至少一个（杂）芳族硝基化

合物系发色团。

更尤其，可提及的例子包括对应于下式 (XIII) 和 (XIV) 的化合物，及其互变异构体形式：



5

式中

R_{37} 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链 C_1-C_8 烷基，其任选含有至少一个羟基；任选被取代的芳基、 (C_1-C_8) 烷基芳基，其芳基部分任选被取代；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷基，直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；

R_{38} 可相同或不同，代表氢原子；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_4 烷基；直链或支链的，任选被取代的 C_1-C_8 烷氧基；任选被取代的 C_6 芳基；氨基；被一个或多个选自直链或支链 C_1-C_8 ，优选 C_1-C_4 烷基的基团取代的氨基，该烷基取代基可相同或不同，并任选被取代，优选被至少一个羟基、直链或支链 C_1-C_4 烷氧基、直链或支链 C_1-C_4 硫烷基、直链或支链 C_1-C_4 烷基磺酰胺基取代，该烷基取代基团还选自任选被取代的 C_6 芳基和任选被取代的 5-至 6-元杂芳基；羟基；硝基；氰基；

系数 $z=4$ ，系数 $z'=3$ 。

此外，发色团通过 R_{37} 或 R_{38} ，或通过环与连接基团连接。在这种情况下，环上的基团代表发色团和连接基团之间的单键。

因此，作为包括两个发色团的混合染料的例子可提及下列混合染料：

偶氮-连接基团-吡嗪

偶氮-连接基团-次甲基

偶氮-连接基团-羰基

偶氮-连接基团-硝基

5 偶氮-连接基团-三(杂)芳基甲烷

三(杂)芳基甲烷-连接基团-吡嗪

三(杂)芳基甲烷-连接基团-次甲基

三(杂)芳基甲烷-连接基团-羰基

三(杂)芳基甲烷-连接基团-硝基

10 三(杂)芳基甲烷-连接基团-三(杂)芳基甲烷

如上所述,混合染料的发色团通过至少一个终止各发色团电子的离域作用的连接基团连接在一起。

因此,该连接基团包括使混合染料的各发色团彼此分隔的原子或原子团。

15 优选,基团和连接基团之间的键通过氮或氧原子产生。

还应注意的是,连接基团还可为阳离子或非阳离子性的。

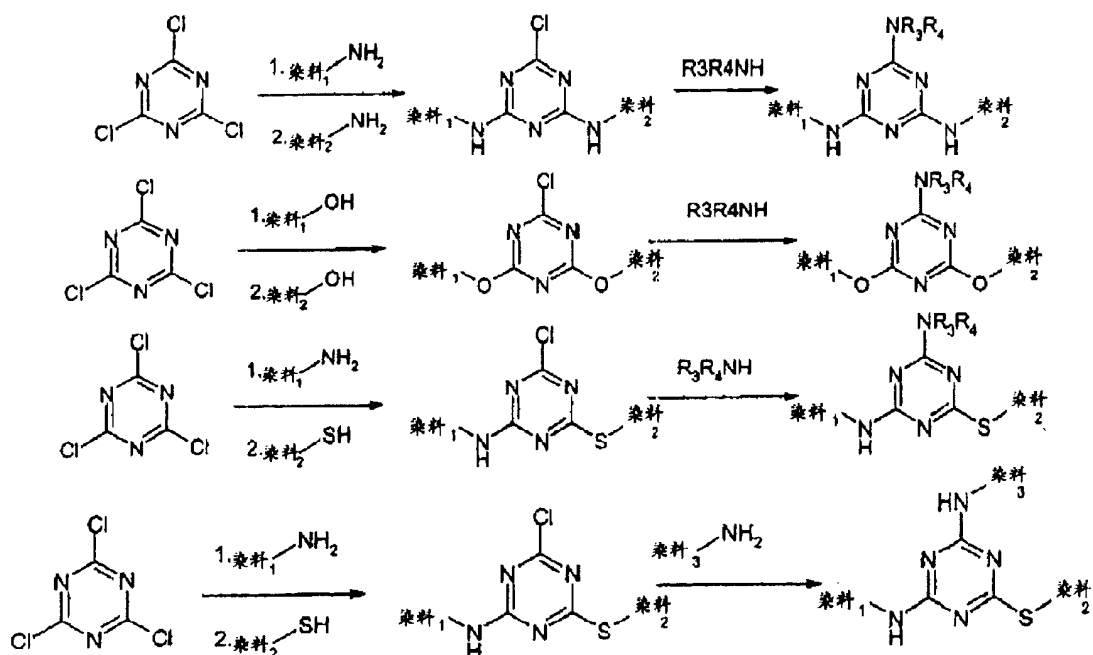
而且,连接基团可为二价、三价或四价。

根据本发明的一个有利的实施方案,连接基团选自基于直链或支链 C_1-C_{20} , 优选 C_1-C_{12} 烃的链, 优选烷基链, 所述链的一个或多个碳原子各自可以被杂原子, 如硫、氮或氧代替, 条件是链不包括两个相邻的杂原子; 可以被饱和或不饱和的 5-或 6-元杂环, 优选包括至少两个氮原子的杂环代替; 所述基于烃的链可以是不饱和的或含有亚芳基; 连接基团还选自亚芳基; 二价的对苯二甲酰胺 (terephthalamide) 基; 二价或三价基团, 例如三嗪型基团。

25 优选地, 连接基团对应于直链或支链 C_1-C_{20} , 优选 C_1-C_{12} 烷基链, 其中至少一个碳原子可被饱和或不饱和 5-或 6-元杂环代替, 该杂环优选包括至少两个氮原子。

本发明的混合染料可根据本领域已知的化学反应, 由能够与所选连接基团反应的官能化的发色团为起始物质进行制备。

30 例如, 当连接基团为三嗪时, 则发色团包括反应性氨基、OH 或 SH 基团, 例如, 根据下列方案进行合成:



根据第一步，使第一个发色团与能够形成连接基团的化合物，例如三氯三嗪混合。在反应结束时，向反应介质中加入第二个发色团。

- 5 可重复此顺序多次，只要在能够形成连接基团的化合物上有反应性基团。

对于混合染料染料 1-连接基团-染料 2 的制备，连接基团与染料 1 的摩尔比通常为 10: 1-0.5: 1，优选等于 1: 1。当使用一种以上的连接基团或几种发色团时，可以改变此比例。

- 10 反应温度通常为-100℃-+130℃，优选为-5℃-100℃。反应时间取决于所存在物质的反应性和反应温度。通常，反应时间为 10 分钟-8 小时，优选为 30 分钟-4 小时。

有利地，反应混合物的 pH 为 2-12。

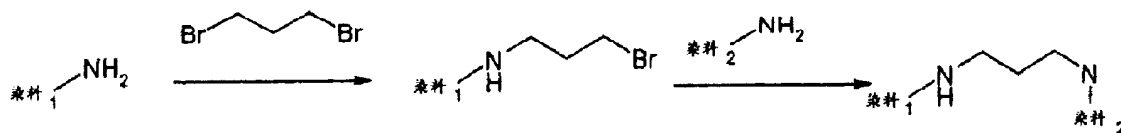
反应还可在水中和/或一种或多种有机溶剂中进行。

- 15 在若干种出版物中描述了两种相同的发色团之间的化学结合反应。可提及的例子包括文献 ISBN 0901956759、WO 02/78596、DE 198 45 640 和 US 5 708 151。

- 20 此外，连接基团与两种不同化合物（其可为染料，也可不是染料）之间的反应在文献中也有描述，例如 WO 03/029359、DE 3 335 956、WO 03/30909、WO 03/18021、Journal of Medicinal Chemistry 43 (9)，

2000, 1892-97; Chemiker Zeitung 117 (7-8), 1987, 241-5.

根据另一种可能性, 混合染料还可根据下列反应方案得到:



- 5 根据第一步, 使第一个发色团与能够形成连接基团的化合物, 例如二溴丙烷混合。在反应结束时, 向反应介质中加入第二个发色团。可重复此顺序多次, 只要在能够形成连接基团的化合物上有反应性基团。

- 10 对于混合染料染料 1-连接基团-染料 2 的制备, 连接基团与染料 1 的摩尔比通常为 10: 1-0.1: 1, 优选等于 0.5: 1。当使用一种以上的连接基团或几种发色团时, 可以改变此比例。

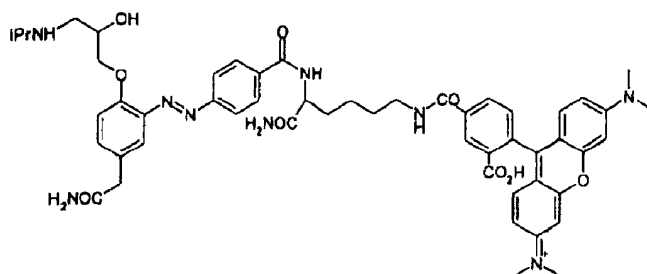
反应温度通常为 -100°C - $+30^{\circ}\text{C}$, 优选为 -5°C - 100°C 。反应时间取决于存在的物质的反应性和反应温度。通常, 反应时间为 10 分钟-24 小时, 优选为 30 分钟-4 小时。

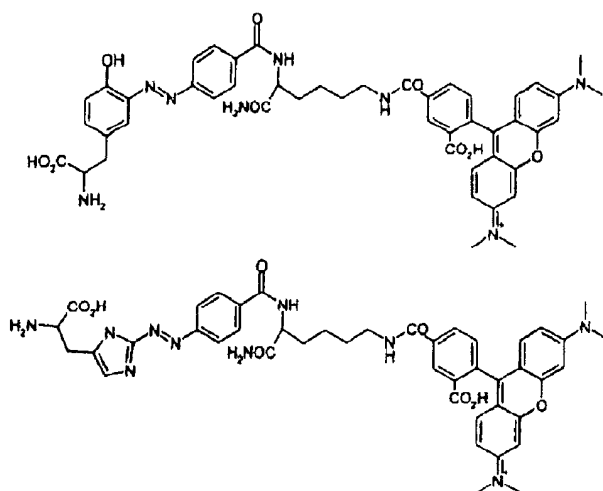
- 15 反应还可在水中和/或一种或多种有机溶剂中进行。

有利地, 反应混合物的 pH 为 2-12。

相对于组合物的总重量, 根据本发明的组合物通常包括 0.001%-20%重量, 更尤其 0.005%-10%重量, 并且优选 0.01%-5%重量的混合染料。

- 20 优选, 根据本发明的染料组合物不包括任何一种选自下列化合物的混合染料:





根据本发明的染料组合物可含有一种或多种附加的不同于上文描述的混合染料的直接染料。

- 5 可以使用本领域中常用的对角蛋白纤维，特别是人角蛋白纤维进行染色的直接染料。

在这方面，尤其可提及的是硝基苯染料、偶氮附加直接染料和次甲基直接染料。这些直接染料可为非离子、阴离子或阳离子性质的。这些附加直接染料优选为阳离子性质的。

- 10 根据本发明的一个特殊实施方案，染料组合物包括的各种直接染料的含量相对于染料组合物的总重量为 0.001%-10%重量。

本发明的染料组合物还可含有一种或多种氧化显色碱和/或一种或多种染色角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维的偶联剂。

- 15 可提及的氧化显色碱包括对-苯二胺、双(苯基)亚烷基二胺、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚和杂环显色碱及其加成盐。

相对于染料组合物的总重量，本发明的组合物中存在的各氧化显色碱的常用量为 0.001%-10%重量，优选 0.005%-6%重量。

在可使用的偶联剂中，可特别提及的是间-苯二胺、间-氨基苯酚、间-二苯酚、基于萘的偶联剂和杂环偶联剂，及其加成盐。

- 20 在本发明的组合物中，相对于染料组合物的总重量，各偶联剂的常用量为 0.001%-10%重量，优选为 0.005%-6%重量。

通常，可在本发明的范围内使用的，尤其是氧化显色碱和偶联剂的加成盐选自，例如，与酸的加成盐，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、磷酸盐和醋酸盐，以及与碱的加成盐，例如氢氧化钠、氢氧化钾、铵、胺或烷醇胺。

- 5 适用于染色中的介质（还已知为染料载体）为化妆品介质的，其通常由水或水与至少一种有机溶剂的混合物组成，该有机溶剂用于溶解不能充分溶于水的化合物。

- 可提及的有机溶剂的例子包括直链或支链，优选含有 2-10 个碳原子的饱和单醇，例如乙醇和异丙醇；芳香族醇，例如苄醇或苯乙醇；多元醇或多元醇醚，例如，乙二醇单甲醚、单乙醚或单丁基醚、丙二
10 醇或其醚，例如，丙二醇单甲基醚、丁二醇二缩丙二醇、己二醇（2-甲基-2,4-戊二醇）、新戊二醇和 3-甲基-1,5-戊二醇；还有二乙二醇烷基醚，尤其是 C₁-C₄ 烷基醚，例如二乙二醇单乙醚或单丁基醚，并且可为单一物质或混合物。

- 15 相对于染料组合物的总重量，溶剂优选存以约 1%-40% 重量，更优选约为 5%-30% 重量的比例存在。

- 根据本发明的染料组合物还可含有各种染色角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维，特别是头发的组合物中常用的助剂，例如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子型表面活性剂或其混合物；阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子型聚合物或其混合物；无机或有机
20 增稠剂，尤其是阴离子、阳离子、非离子和两性联合的聚合增稠剂；抗氧化剂；渗透剂；螯合剂；香味剂；缓冲剂；分散剂；调节剂，例如挥发性和非挥发性、改性或未改性硅氧烷；成膜剂；神经酰胺、假神经酰胺；防腐剂；遮光剂等。

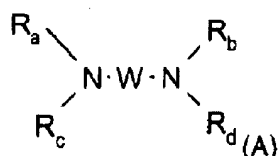
- 25 相对于组合物的重量，上述各种助剂的常用量为 0.01%-20% 重量。

本发明的组合物还可包含至少一种氧化剂。

- 常用于使角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维的染色过程氧化的氧化剂为，例如，过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或氯铁酸盐、过酸盐，例如碱金属或碱土金属，例如钠、钾或镁的过硼酸盐和过硫
30 酸盐，其单一物质或混合物，高酸和氧化酶，其中可提及的是过氧化物酶、二-电子氧化还原酶，例如尿酸酶，及四-电子加氧酶，例如漆酶。特别优选过氧化氢。

本发明的组合物还可进一步包括至少一种碱性试剂，其可选自化妆品中常用的那些试剂。

在这些碱性试剂中，可提及的例子包括氨水溶液、碱式碳酸盐、烷醇胺，如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺，及其衍生物，氢氧化钠、
5 氢氧化钾，以及下式(A)的化合物：



其中，W为任选被羟基或C₁-C₄烷基取代的亚丙基残基；R_a、R_b、R_c和R_d可相同或不同，代表氢原子或C₁-C₄烷基或C₁-C₄羟烷基。

10 本发明的染料组合物的pH优选为8-11。

毋庸置疑，本领域熟练技术人员自然会选择这种或这些附加化合物，而使本发明组合物固有的优越性质没有，或基本上没有受到所要添加的物质的不利影响。

根据本发明的染料组合物可为各种形式，例如为液体、膏状或凝
15 胶形式，或为适用于对角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维，更尤其是头发进行染色的其它形式。

本发明的方法是将根据本发明的上述组合物施用于湿润或干燥的纤维的方法。

根据第一种变型，施用于角蛋白纤维的组合物不包括任何氧化
20 剂。当染料组合物包括至少一种根据本发明的混合染料，并包括任选的至少一种附加的直接染料时，此变型特别适用。

根据本发明的第二种变型，使用至少一种氧化剂进行本发明的方法。此第二种变型不论对何种存在的染料（混合染料、附加的直接染料、氧化显色碱和/或偶联剂）均适合。这种方法还可使所得的经处理
25 的纤维的亮度增加。

根据该第二种变型，使用时可将氧化剂加至染料组合物中，或在一开始时就使用包括氧化剂的氧化组合物，将该组合物与包括混合染料的染料组合物同时施用，或依次施用于包括混合染料的染料组合物。在后一种情况下，氧化剂存在于组合物中，该组合物并不是所述

的包括混合染料的组合物。

- 5 根据一个特殊的实施方案，将包括混合染料的组合物与另一种组合物混合，并优选在使用时混合，该另一种组合物含有存在于适于染色的介质中的至少一种氧化剂，该氧化剂的存在量要足以获得希望的亮度。

然后将所得混合物施用于角蛋白纤维。

经过足以获得希望的着色的作用时间（该时间通常约为 3-50 分钟，优选约为 5-30 分钟）之后，优选再对角蛋白纤维进行漂洗，然后用洗发水洗涤，再次漂洗，之后干燥或放置干燥。

- 10 而且，通常让该组合物在 15-80℃，优选在 15-40℃ 的温度下进行作用。

氧化组合物还可含有常用于染色角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维的组合物中的各种助剂，正如上文所述。

- 15 含有氧化剂的氧化组合物的 pH 应为：在其与染料组合物混合后，所得的施用于角蛋白纤维（即，换句话说即将使用的组合物）的组合物的 pH 范围优选为 8-11. 通过加入酸化或碱化试剂可将其调节至希望的值。

在酸化试剂中，可提及的例子包括无机或有机酸，例如盐酸、正磷酸、硫酸或醋酸。

- 20 对于碱化化合物，可参考上文列出的物质。

现成备用的组合物，即，换句话说，最终要施用于角蛋白纤维的组合物可为各种形式，例如液体、膏状或凝胶形式，或为适用于对角蛋白纤维，尤其是人类角蛋白纤维，更尤其是头发进行染色的其它形式。

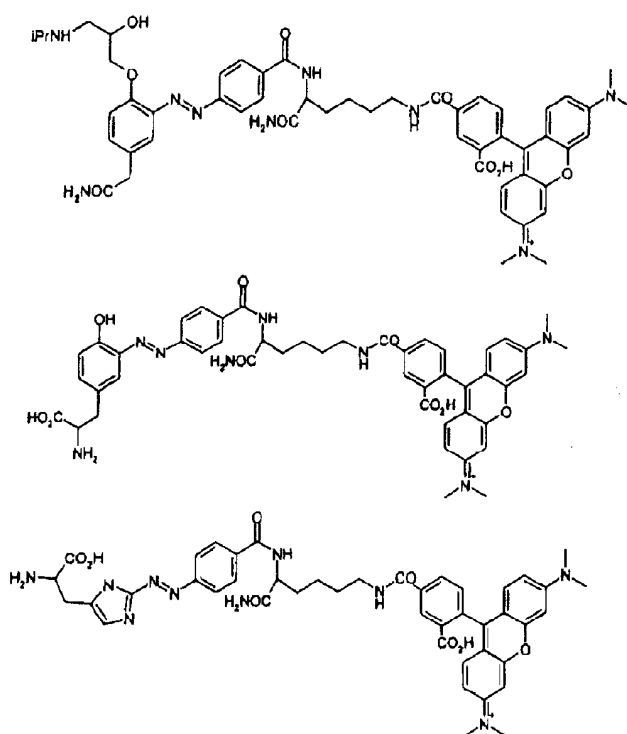
- 25 本发明的主题还涉及一种多室装置，其中至少一个室包括染料组合物，该染料组合物包括至少一种上述混合染料，并任选包括至少一种不同于混合染料的直接染料，任选地包括至少一种氧化显色碱，任选地包括至少一种偶联剂，而另一室包括氧化剂。

- 30 应当注意的是，混合染料、任选的附加直接染料、氧化显色碱和偶联剂可存在于同一个室中，或存在于几个室中；同一个室中可只包括一种染料（混合染料、附加的直接染料或氧化染料）或几种该染料的组合。

可给此装置配备可将希望的混合物施用于欲处理的纤维上的装置，如专利 FR 2 586 913 中所描述的装置。

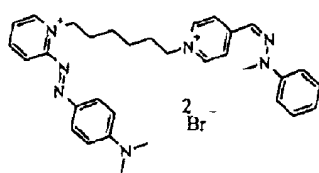
本发明的最后一个主题为如前面所描述的混合染料本身，以及其加成盐，但排除下列三种化合物：

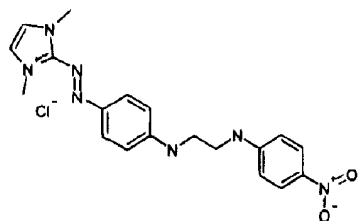
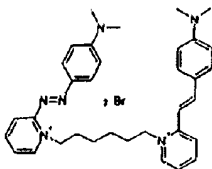
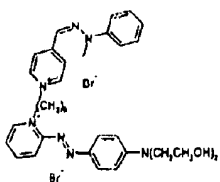
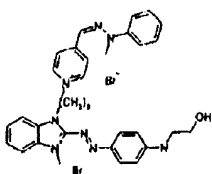
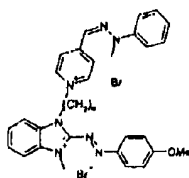
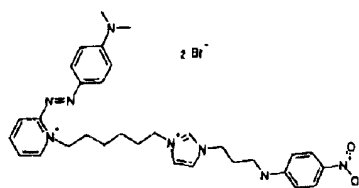
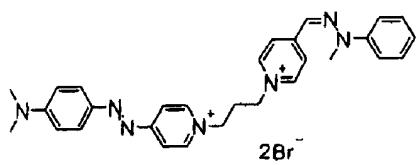
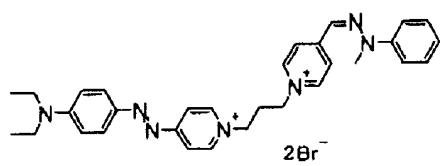
5

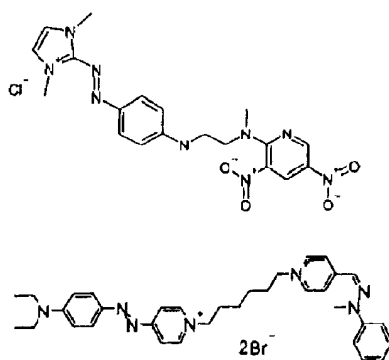


更特别地，本发明涉及包括两个发色团的混合染料。优选地，其中一个发色团带有至少一个阳离子电荷，有利的是，两个发色团都带有至少一个阳离子电荷。而且，至少一个发色团选自偶氮型染料系，另一个发色团选自，例如二氮杂蒽花青或其异构体、半花青或硝基（杂）芳烃型染料系。更进一步并且有利的是，连接基团对应于直链或支链 C_1 - C_{20} ，优选 C_1 - C_{12} 烷基链，至少其中的一个碳原子可被饱和或不饱和 5-或 6-元杂环代替，并优选包括至少两个氮原子。连接基团可任选带有至少一个阳离子电荷。

可提及的这种混合染料的例子包括相应于下式物质的化合物：

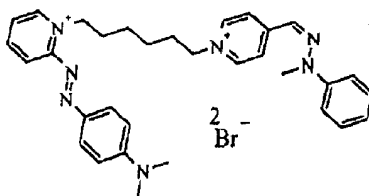




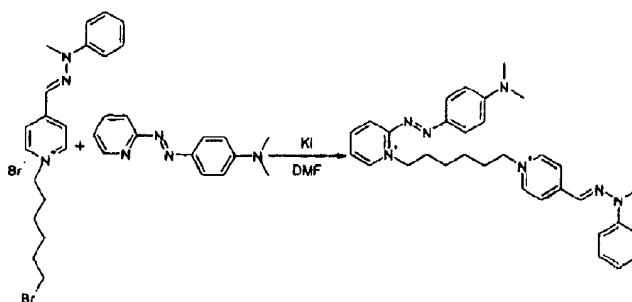


下面将给出本发明的具体的但非限制性的实施例。

5 实施例 1: 混合染料的合成



反应方案:



10

方法

边搅拌边将 1.06 当量的胺染料 (3 g) 和约 100 mg KI 放置到三颈烧瓶内的 2 ml DMF 中, 并将混合物加热至 95℃。

15 然后加入溶解在 5 ml DMF 中的 1 当量偶氮染料 (1.49 g), 并让混合物反应 24 小时。

从乙酸乙酯 (50 ml) 中沉淀回收产物, 过滤并干燥; 产物为黑色粉末形式。

将产物溶解在二氯甲烷中，之后在异丙醇/乙酸乙酯混合物（1/4）中沉淀，从而对产物进行纯化，然后再过滤。

^{13}C 和 ^1H NMR 谱图与预期产物的结构一致。

实施例 2：染色应用

5 1 / 增加亮度和不增加亮度的染色

将前述实施例中得到的混合染料以 4.7×10^{-4} mol% 配制在下面的染料组合物 A 中：

组合物 A

(50/50 C ₈ /C ₁₀) 烷基聚葡萄糖甙作为 60% 的缓冲水溶液	10 g
苜醇	10 g
含 8 个环氧乙烷单元的聚乙二醇 400	12 g
混合染料	4.7×10^{-4} mol
20.5% 氨水	13 g
去离子水	加适量至 100 g

10

在使用时，将组合物 A 与 40 V 的过氧化氢水溶液（重量/重量，pH=3.5），或与酸化水（pH=3.5）混合。

混合后染料混合物的 pH 为 9.5-10。

然后将混合物施用于几缕自然灰发（NG）或含 90% 白发的烫过的灰发（PWG）。15

在室温下，在几缕头发上的作用时间为 20 分钟。

然后用洗发剂洗涤该几缕头发。

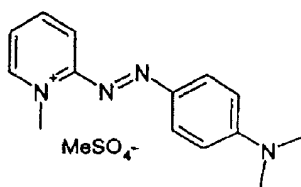
得到了染色的几缕头发。

2 / 洗发剂-不褪色性

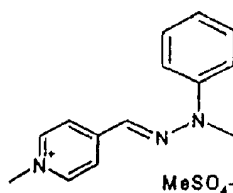
20 使用混合染料（ 4.7×10^{-4} mol%）和染料载体 A 制备根据本发明的染料组合物。

另外在相同的试验条件下制备对比染料组合物，只是用构成所述的混合染料的两种单阳离子单偶氮直接染料的等摩尔混合物代替混合染料。

25



紫色染料



5

黄色染料

使用时，将上述组合物与 40V 过氧化氢水溶液（重量/重量，pH=3.5）混合。

10 混合后染料组合物的 pH 为 9.5-10。

然后将混合物施用于几缕含 90%白发的烫过的灰色头发（PWG）上。

在室温下，在头发上的作用时间为 20 分钟。

15 然后用洗发剂洗涤该染过的头发六次，在两次洗涤之间进行干燥。

通过视觉和比色计量度法，对六次洗涤后的颜色与染色后的初始颜色进行比较。

20 根据如下的 ΔE 公式，使用 6 次洗发剂洗涤前后在每种头发上测得的 L^*a^*b 值（前： $L_0^*a_0^*b_0^*$ ，后： $L_1^*a_1^*b_1^*$ ）测定烫发染色头发的洗发剂不褪色性（Minolta CM2002 比色计、光源 D65-10° CSI）。

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

将比色结果对照于下表 1 和表 2。

表 2

根据本发明的组合物

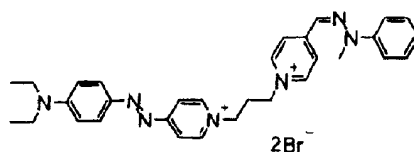
头发类型	L*	a*	b*	降低 (ΔE)
PWG/洗涤前	22.9	15.0	3.9	2.1
PWG/洗涤后	24.7	16.1	3.9	

5 对比组合物

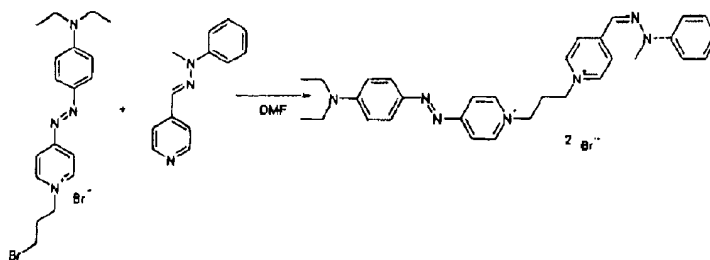
头发类型	L*	a*	b*	降低 (ΔE)
PWG/洗涤前	24.5	18.2	6.4	4.8
PWG/洗涤后	28.6	20.6	6.7	

此结果表明, 本发明的组合物显示出良好的洗发剂-不褪色性。
此外, 其持久性也优于染料混合物的持久性。

实施例 2



反应方案:



15 方法:

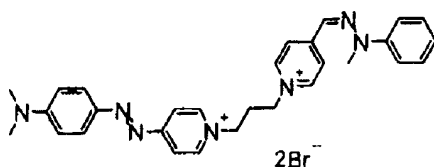
将偶氮化合物 (5g)、100 ml DMF 和脒化合物 (2 g) 引入三颈烧瓶中。混合物在 100℃ 下反应 4 小时。从二异丙醇醚 (250 ml) 中沉淀回收产物。过滤和干燥产物; 其为黑色粉末形式 (2 g)。

NMR 和质谱与预期产物的结构一致。

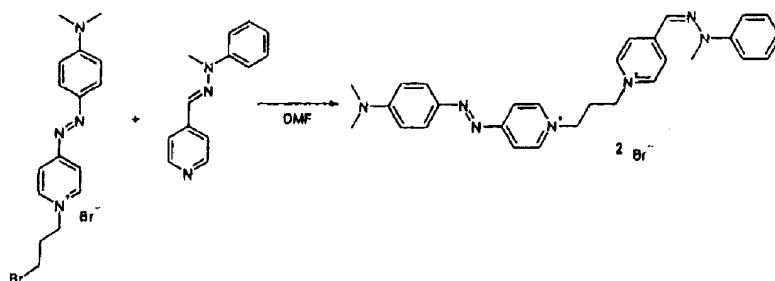
使用与实施例 1 中描述的类型相同，但包括本实施例中得到的染料的染料组合物，可得到染色的几缕头发。

实施例 3

5



反应方案:



方法:

10

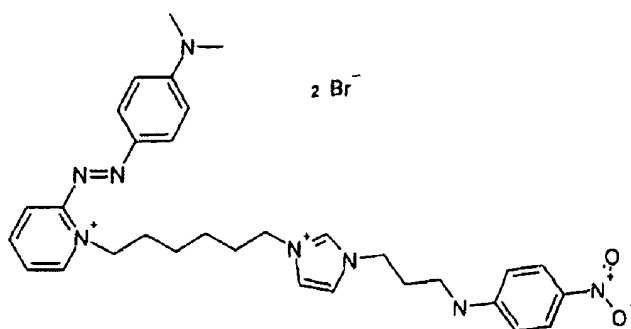
将腈化合物 (98 mg)、10 ml DMF 和偶氮化合物 (200 mg) 引入三颈烧瓶中。混合物在 100℃ 下反应 4 小时。从乙酸乙酯 (100 ml) 中沉淀回收产物。过滤和干燥产物；其为黑色粉末形式 (200 mg)。

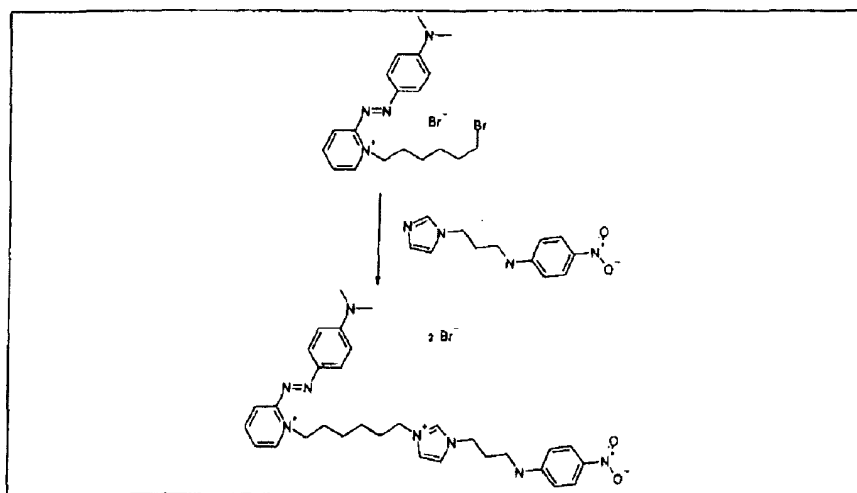
NMR 和质谱与预期产物的结构一致。

15

使用与实施例 1 中描述的类型相同，但包括本实施例中得到的染料的染料组合物，可得到染色的几缕头发。

实施例 4



反应方案:方法:

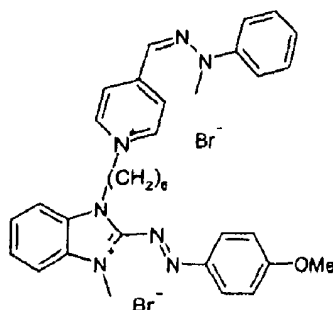
- 5 将硝基化合物 (3.33 g)、100ml DMF 和偶氮化合物 (6.16 g) 引入三颈烧瓶中。混合物在 100℃ 下反应 4 小时，然后蒸发至干燥。

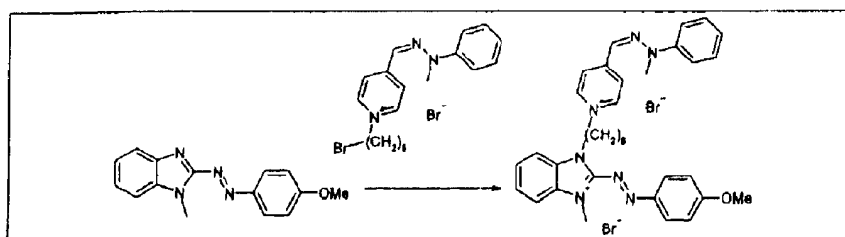
将产物吸收在二异丙醚中。真空过滤并干燥。

得到黑色粉末 (6 g)。

NMR 和质谱与预期产物的结构一致。

- 10 使用与实施例 1 中描述的类型相同，但包括本实施例中得到的染料的染料组合物，可得到染色的几缕头发。

实施例 5

反应方案:方法:

- 5 将偶氮化合物 (1.628 g) 和脞化合物 (2.53 g) 悬浮在 10 ml 干燥的乙腈中, 并加入 10 mg 碘化钾和 1 滴 DMF.

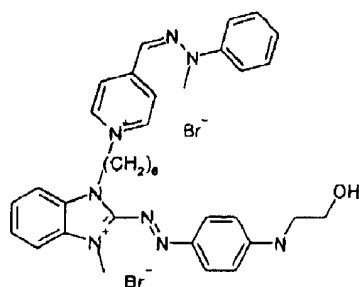
让反应混合物在 60℃ 下保持 3 小时, 然后蒸馏除去乙腈馏分.

让反应混合物在 60℃ 下再保持 14 小时.

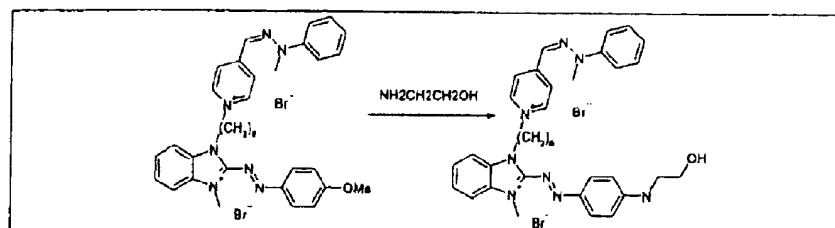
冷却后, 从丙酮中沉淀分离出产物 (0.5 g).

- 10 NMR 和质谱与预期产物的结构一致.

使用与实施例 1 中描述的类型相同, 但包括本实施例中得到的染料的染料组合物, 可得到着色的几缕头发.

实施例 6

15

反应方案:

方法:

将 200 mg 实施例 5 中得到的化合物溶解在 2 ml 甲醇中, 然后向其中加入 1 ml 含有 17 mg 乙醇胺的甲醇溶液。

让反应混合物在 60℃ 下保持 1 小时, 冷却并在丙酮中稀释。

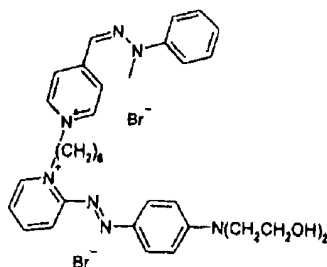
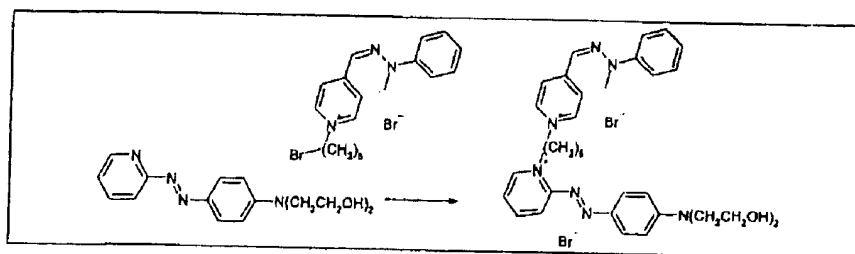
5 形成沉淀物。过滤后收集到 110 mg 相应的产物。

NMR 和质谱与预期产物的结构一致。

使用与实施例 1 中描述的类型相同, 但包括本实施例中得到的染料的染料组合物, 可得到着色的几缕头发。

实施例 7

10

反应方案:

15 方法:

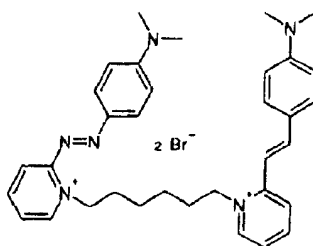
将偶氮化合物 (0.63 g) 和胺化合物 (1.0 g) 悬浮在 10 ml 干燥的 DMF 中, 向其中加入 224 mg 碘化钾, 并使反应混合物在 80℃ 下保持 18 小时。

从乙酸乙酯中沉淀分离出产物 (0.441 g)。

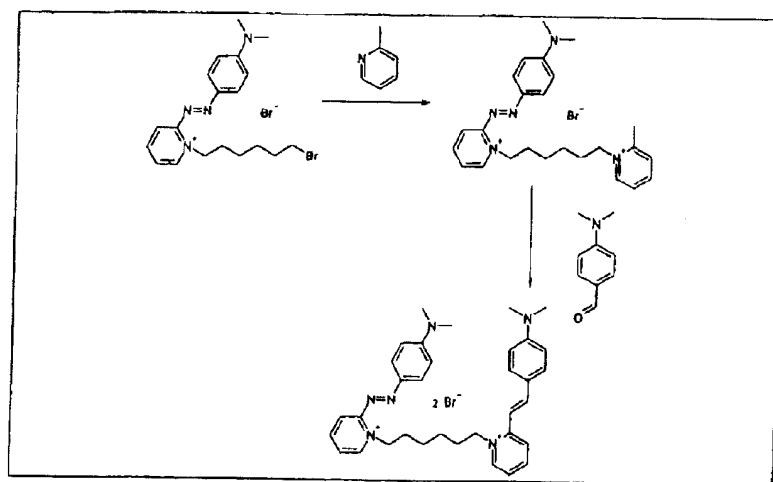
20 NMR 和质谱与预期产物的结构一致。

使用与实施例 1 中描述的类型相同, 但包括本实施例中得到的染料的染料组合物, 可得到着色的几缕头发。

实施例 8



反应方案:



5

方法:

将偶氮化合物 (1.0 g)、甲基吡啶 (2 摩尔当量) 和 30 ml 2-丙醇引入三颈烧瓶中。

在 85℃ 下混合物在搅拌下反应 24 小时，然后在 92℃ 下反应 3 天。

10 将所得的混合物蒸发至干燥。

将产物吸收在水中，并用二氯甲烷洗涤。

将水相蒸发至干燥。将粉末吸收在乙酸乙酯中。真空过滤和干燥产物。

得到黑色粉末 (0.566 g)。

15 NMR 和质谱与中间体的结构一致。

将所得的中间体 (0.25 g)、N,N-二甲基-4-苯甲醛 (0.112 g)、吡咯烷 (0.043 ml) 和甲醇引入三颈烧瓶中。

在室温和搅拌下让混合物反应 3 天。

将所得混合物蒸发至干燥。用二异丙醚洗涤剩余物，然后再用乙

酸乙酯洗涤。

将所得剩余物溶解在二氯甲烷(10 ml)中,通过加入乙酸乙酯(90 ml)和2-丙醇(10 ml)的溶液使产物沉淀出来。

真空过滤和干燥产物。

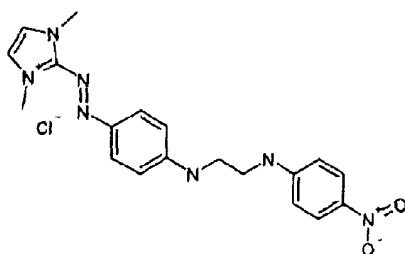
5 得到黑色粉末(0.17 g)。

NMR 和质谱与产物的结构一致。

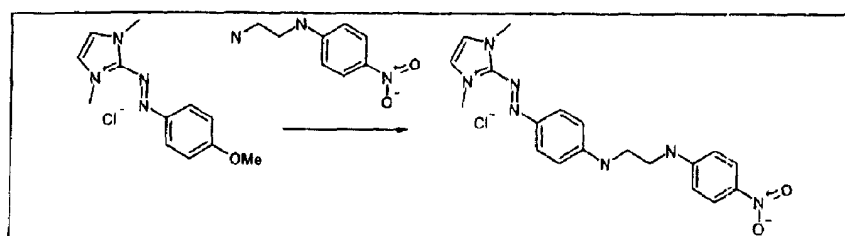
使用与实施例 1 中描述的类型相同,但包括本实施例中得到的染料的染料组合物,可得到着色的几缕头发。

实施例 9

10



反应方案:



15 方法:

将偶氮化合物(1.0 g)、7 ml 戊醇和硝基化合物(0.6 g)引入小瓶中。

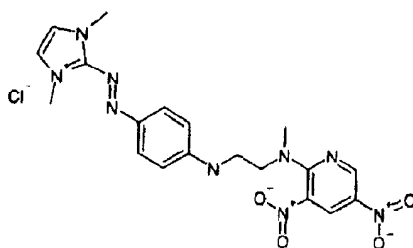
在 85℃ 下将混合物搅拌反应 18 小时。

通过加入乙酸乙酯使产物沉淀出来。真空过滤和干燥产物。

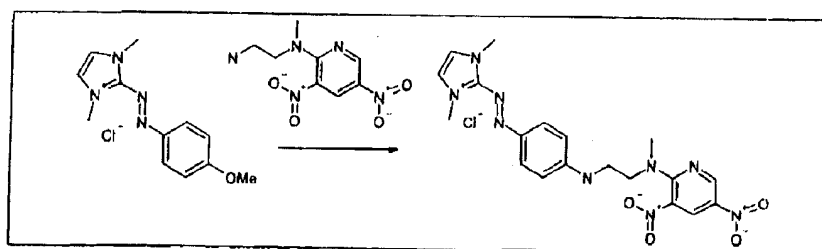
20 得到黑色粉末(1.3 g)。

NMR 和质谱与预期产物的结构一致。

使用与实施例 1 中描述的类型相同,但包括本实施例中得到的染料的染料组合物,可得到着色的几缕头发。

实施例 10**反应方案:**

5

**方法:**

将偶氮化合物 (1.0 g)、7 ml 戊醇和硝基化合物 (0.85 g) 引入小瓶中。

10 将混合物在 85℃ 下搅拌反应 18 小时。

然后加入硝基化合物 (0.42 g)，并在 90℃ 下搅拌混合物反应 3 小时。最后，加入硝基化合物 (0.85 g)。

将混合物在 90℃ 下搅拌反应 2 天。

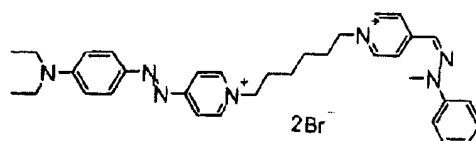
15 通过加入乙酸乙酯使产物沉淀出来。过滤产物，用乙酸乙酯洗涤，并真空干燥。

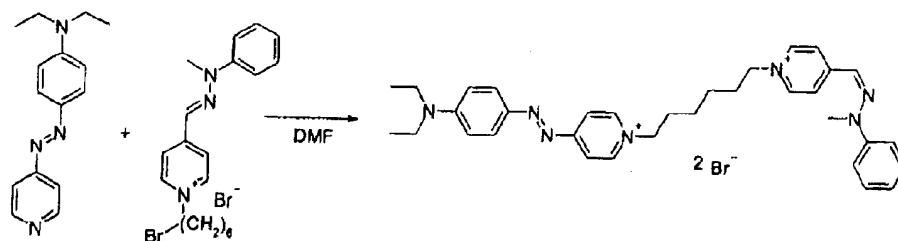
得到黑色粉末 (0.84 g)。

NMR 和质谱与预期产物的结构一致。

使用与实施例 1 中描述的类型相同，但包括本实施例中得到的染料的染料组合物，可得到染色的几缕头发。

20 **实施例 11**



反应方案:方法:

- 5 将偶氮产物 (1 g)、KI (100 mg) 和 5 ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 引入三颈烧瓶中。
混合物在 90℃ 下搅拌和加热 5 分钟。
然后加入溶解在 5 ml DMF 中的脍化合物 (1.79 g)。并将混合物在 90℃ 下搅拌反应 16 小时。
- 10 将产物从乙酸乙酯 (250 ml) 中沉淀出。
过滤产物, 用乙酸乙酯洗涤, 并真空干燥。
得到黑色粉末 (2.0 g)。
NMR 和质谱与预期产物的结构一致。
- 15 使用与实施例 1 中描述的类型相同, 但包括本实施例中得到的染料的染料组合物, 可得到染色的几缕头发。