

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A61K 7/13

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801632.X

[43]公开日 2000年1月26日

[11]公开号 CN 1242700A

[22]申请日 1998.9.28 [21]申请号 98801632.X

[30]优先权

[32]1997.10.3 [33]FR [31]97/12353

[86]国际申请 PCT/FR98/02075 1998.9.28

[87]国际公布 WO99/17730 法 1999.4.15

[85]进入国家阶段日期 1999.6.30

[71]申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 R·德拉梅特里 J·科特雷特

A·德拉贝 M·莫布鲁

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 杨厚昌

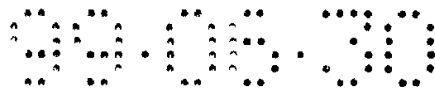
权利要求书 28 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 角质纤维氧化染色组合物以及采用该组合物进行染色的方法

[57]摘要

本发明涉及一种用于角质纤维、特别是人体角质纤维如头发氧化染色的现成染料组合物,其特征在于,该组合物在适合染色的载体中含有:至少一种氧化显色碱,至少一种阳离子直接染料和存在于至少一种所述酶的供体中的至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶,本发明还涉及采用该组合物进行染发的方法。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种用于角质纤维，特别是人体角质纤维如头发氧化染色的现成组合物，其特征在于，该组合物在适合染色的载体中含有：

- 5 -至少一种氧化显色碱，
-至少一种阳离子直接染料，
-至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶， 和
-在至少一种所述酶的供体。

10 2. 权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述 2-电子氧化还原酶选自吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶、甘油氧化酶、乳酸盐氧化酶、丙酮酸盐氧化酶和尿酸酶。

3. 权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于所述 2-电子氧化还原酶选自动物、微生物或生物工程学原料的尿酸酶。

15 4. 根据上述任一项权利要求所述的组合物，其特征在于 2-电子氧化还原酶占该现成染色组合物总重量的 0.01% 至 20% (重量)。

5. 权利要求 4 所述的组合物，其特征在于 2-电子氧化还原酶占该现成染色组合物总重量的 0.1% 至 5% (重量)。

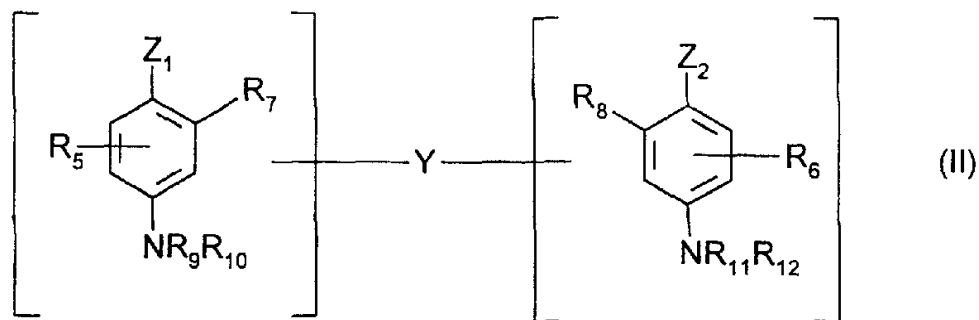
6. 权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述 2-电子氧化还原酶的供体 (或底物) 选自尿酸及其盐。

20 7. 根据上述权利要求任一项所述的组合物，其特征在于所述供体占该现成染色组合物总重量的 0.01% 至 20% (重量)。

8. 权利要求 7 所述的组合物，其特征在于所述供体是该现成染色组合物总重量的 0.1% 至 5% (重量)。

25 9. 根据上述权利要求任一项所述的组合物，其特征在于所述氧化显色碱选自对-苯二胺、二元碱、对-氨基酚、邻-氨基酚和杂环碱。

10. 权利要求 9 所述的组合物，其特征在于对-苯二胺选自式 (I) 的化合物及其酸加成盐：



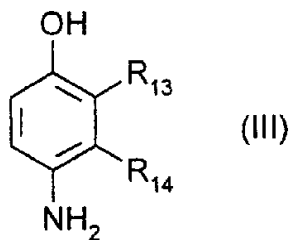
其中:

- Z_1 和 Z_2 可以相同或不同并且代表羟基或 $-NH_2$ 基, 它们可以被 C_1-C_4 烷基或连接臂 Y 取代;
- 5 - 连接臂 Y 代表含有 1 至 14 个碳原子的直链或支链亚烷基, 它可以被一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子间隔开或以它们为末端, 所述杂原子可例如是氧、硫或氮, Y 可以任选地被一个或多个羟基或 C_1-C_6 烷氧基取代;
- R_5 和 R_6 代表氢原子或卤素原子、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 单羟基烷基、 C_2-C_4 多羟基烷基、 C_1-C_4 氨基烷基或连接臂 Y;
- 10 - R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 可以不同或相同, 并且代表氢原子、连接臂 Y 或 C_1-C_4 烷基;

应该理解, 每分子式 (II) 化合物中仅含有一个连接臂 Y。

13. 权利要求 12 的组合物, 其特征在于式 (II) 的二元碱选自 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) 四亚甲二胺、N, N'-双 (β -羟乙基)-N, N'-双 (4'-氨基苯基) 四亚甲二胺、N, N'-双 (4-甲氨基苯基) 四亚甲二胺、N, N'-双-(乙基)-N, N'-双 (4'-氨基-3'-甲苯基) 乙二胺和 1, 8-双 (2, 5-二氨基苯氧基)-3, 5-二氧杂辛烷及其酸加成盐。
- 20

14. 权利要求 9 的组合物, 其特征在于对-氨基酚选自如式 (III) 所示的化合物及其酸加成盐:



其中：

- R₁₃ 代表氢原子或卤素原子、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 单羟基烷基、(C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基、C₁-C₄ 氨基烷基或羟基 (C₁-C₄) 烷基氨基 (C₁-C₄) 烷基；

- R₁₄ 代表氢原子或卤素原子或 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷基、C₁-C₄ 氨基烷基、C₁-C₄ 氰基烷基或 (C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基；

应该理解，R₁₃ 或 R₁₄ 中至少一个代表氢原子。

15 10 15. 权利要求 14 的化合物，其特征在于式 (III) 的对-氨基酚选自对-氨基酚、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-氟苯酚以及它们的酸加成盐。

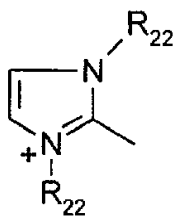
15 16. 权利要求 9 的组合物，其特征在于邻-氨基酚选自 2-氨基酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚和 5-乙酰胺基-2-氨基苯酚以及它们的酸加成盐。

20 17. 权利要求 9 的组合物，其特征在于杂环氧化显色碱选自吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物和吡唑并嘧啶衍生物以及它们的酸加成盐。

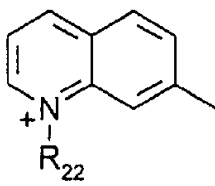
18. 上述任一权利要求所述的组合物，其特征在于所述氧化显色碱的用量占染色组合物总重量的 0.0005% 至 12% (重量)。

19. 权利要求 18 的组合物，其特征在于所述氧化显色碱的用量占染色组合物总重量的 0.005% 至 6% (重量)。

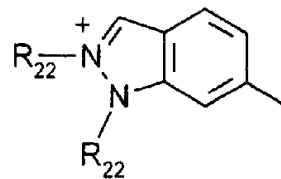
25 20. 上述权利要求中任一权利要求的组合物，其特征在于所述的阳离子直接染料选自阳离子氨基蒽醌染料、单偶氮或二偶氮染料以及阳离子萘醌染料。



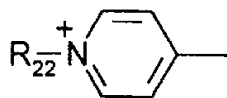
A₁



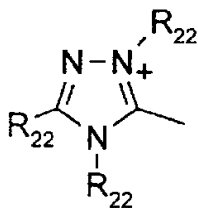
A₂



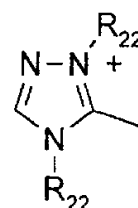
A₃



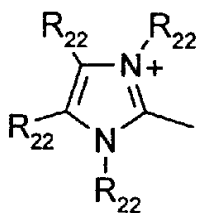
A₄



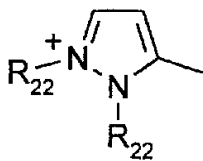
A₅



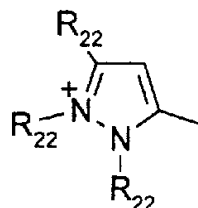
A₆



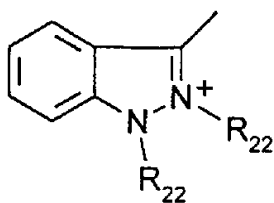
A₇



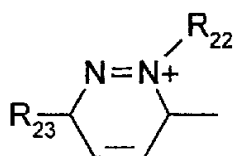
A₈



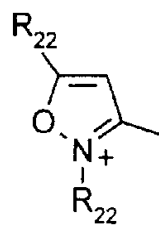
A₉



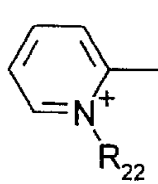
A₁₀



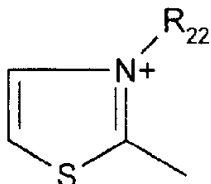
A₁₁



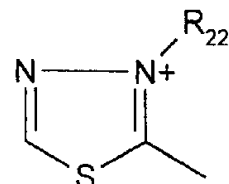
A₁₂



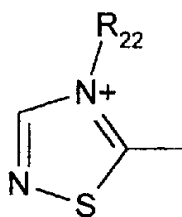
A₁₃



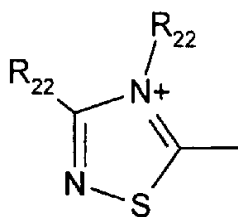
A₁₄



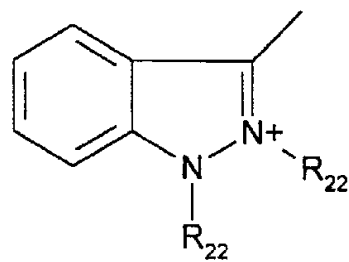
A₁₅



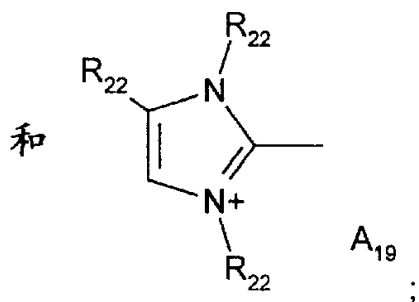
A₁₆



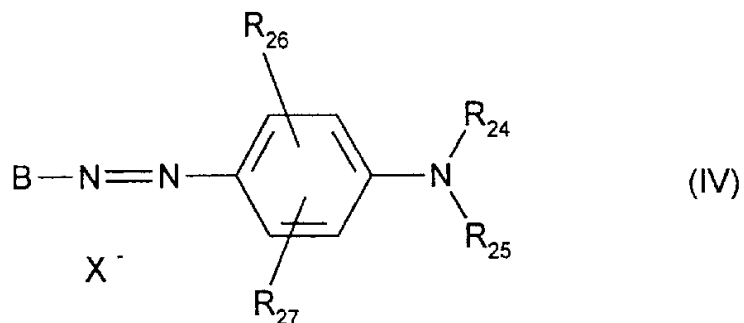
A₁₇



A₁₈



其中 R₂₂ 表示可以被羟基取代的 C₁-C₄ 烷基并且 R₂₃ 表示 C₁-C₄ 烷氧基；
b) 下式 (VI) 的化合物：



5 其中：

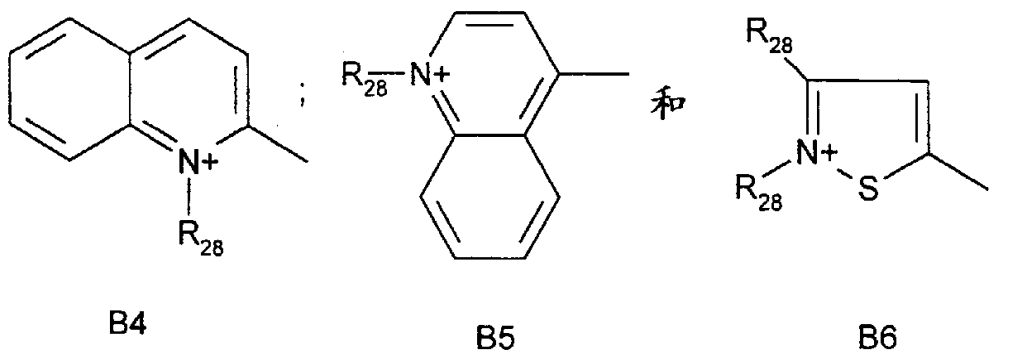
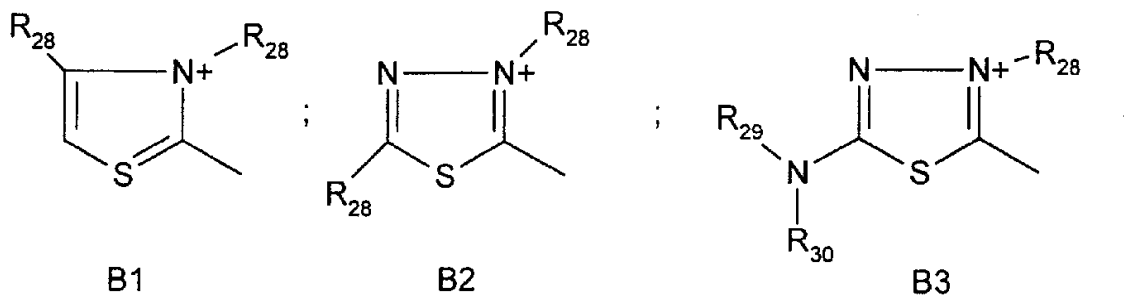
R₂₄ 表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基，

R_{25} 表示氢原子、可以被 $-CN$ 或氨基取代的烷基、4'-氨基苯基，或与 R_{24} 一起形成任选地含氧和/或含氮的可以被 C_1-C_4 烷基取代的杂环，

R_{26} 和 R_{27} 可以相同或不同，表示氢原子、卤素原子(例外溴、氯、碘或氟)、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基或 $-CN$ 基，

5 X^- 表示阴离子、它优选自氯离子、甲基硫酸根和乙酸根，

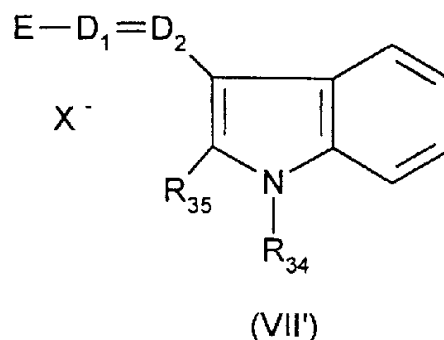
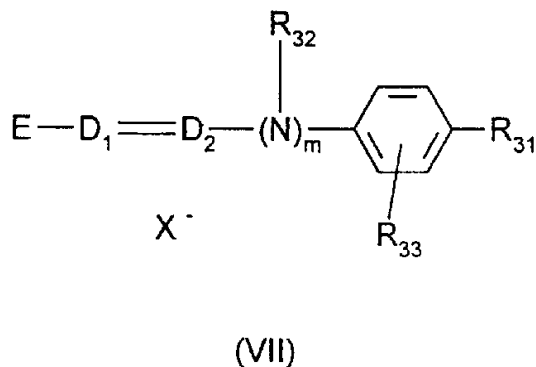
B 表示选自 $B1$ 至 $B6$ 的基团：



其中 R_{28} 表示 C_1-C_4 烷基、 R_{29} 和 R_{30} 可以相同或不同，表示氢原子或 C_1-C_4 烷基；

10

c) 下式 (VII) 和 (VII') 的化合物：



其中：

R_{31} 表示氢原子、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素原子(例如溴、氯、碘或氟), 或氨基,

R_{32} 表示氢原子、 C_1 - C_4 烷基, 或与苯环的一个碳原子共同形成杂环, 该杂环任选地含氧和/或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代,

5 R_{33} 表示氢原子或卤素原子(例如溴、氯、碘或氟),

R_{34} 和 R_{35} 可以相同或不同, 表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基,

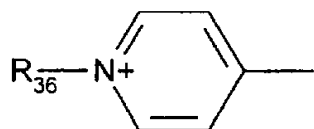
D_1 和 D_2 可以相同或不同, 表示氢原子或 $-CH$ 基团,

$m=0$ 或 1 ,

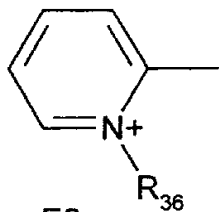
应该理解, 当 R_{31} 表示未取代氨基时, D_1 和 D_2 同时表示 $-CH$ 和 $m=0$,

10 X^- 表示阴离子, 它优选自氯离子、甲基硫酸根或乙酸根,

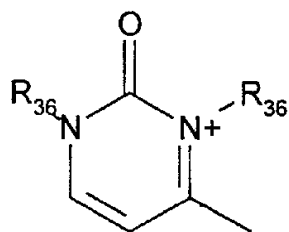
E 表示选自 $E1$ 至 $E8$ 结构的基团:



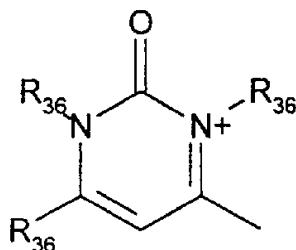
E1



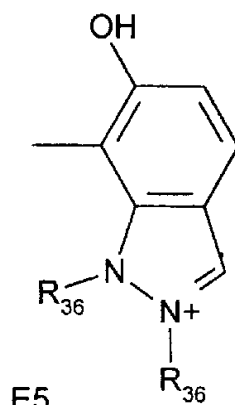
E2



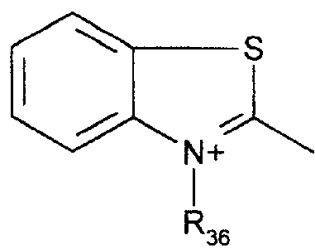
E3



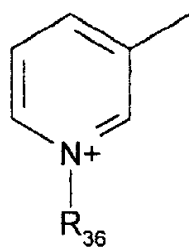
E4



E5

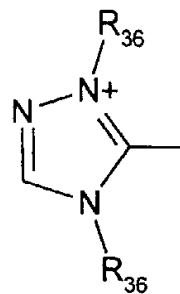


E6



E7

和

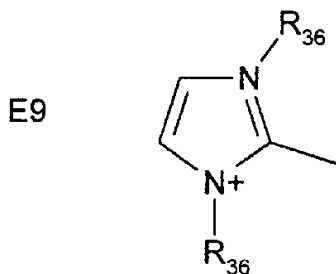


E8

;

其中 R_{36} 表示 C_1-C_4 烷基;

当 $m=0$ 并且当 D_1 表示氮原子时, E 也可以代表 E9 结构的基团:

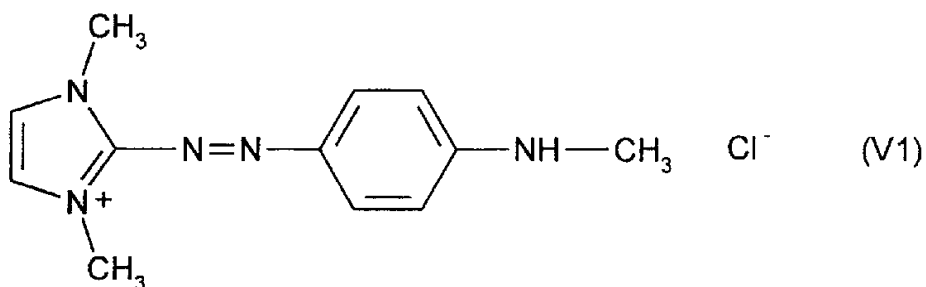


E9

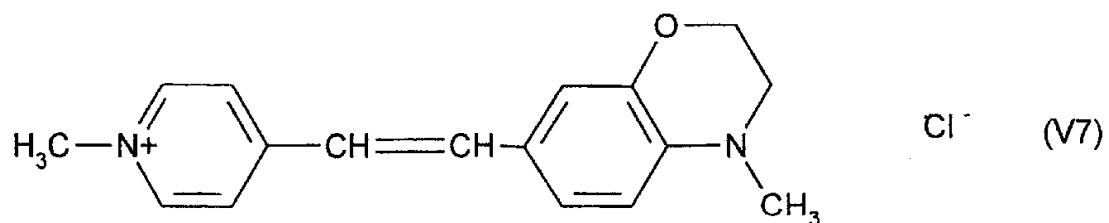
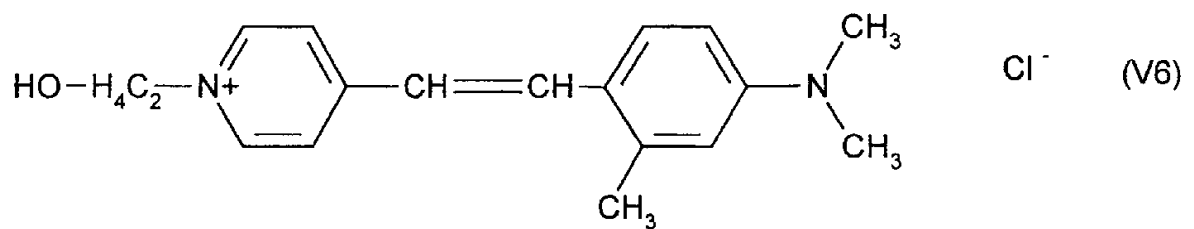
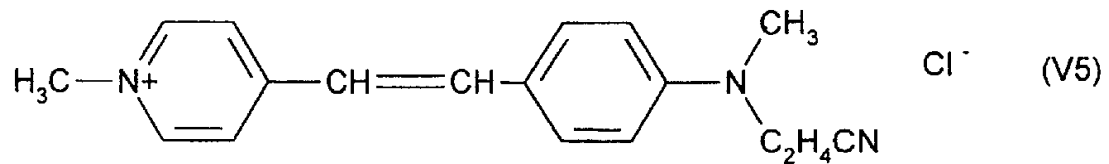
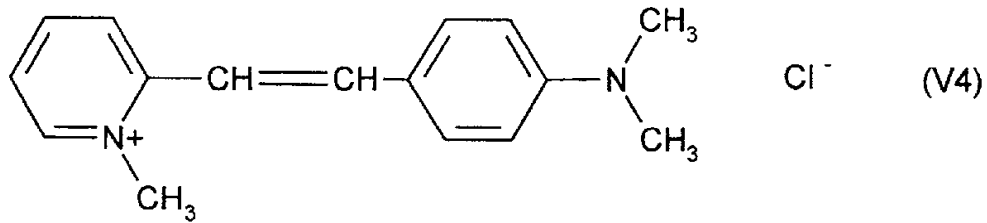
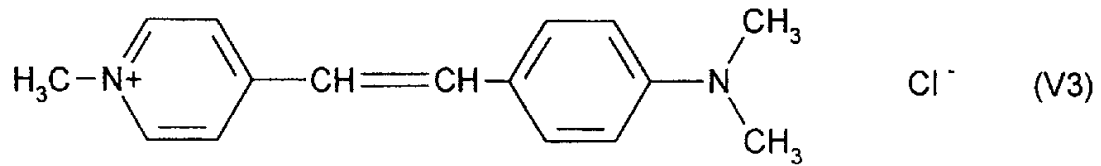
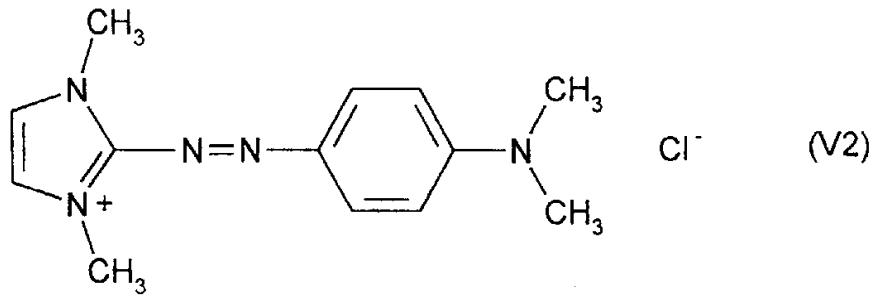
;

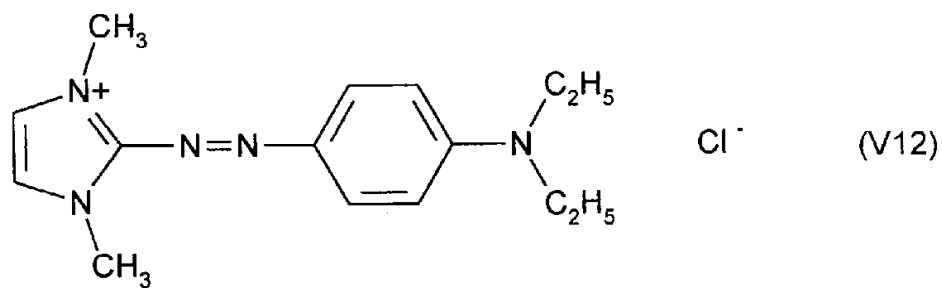
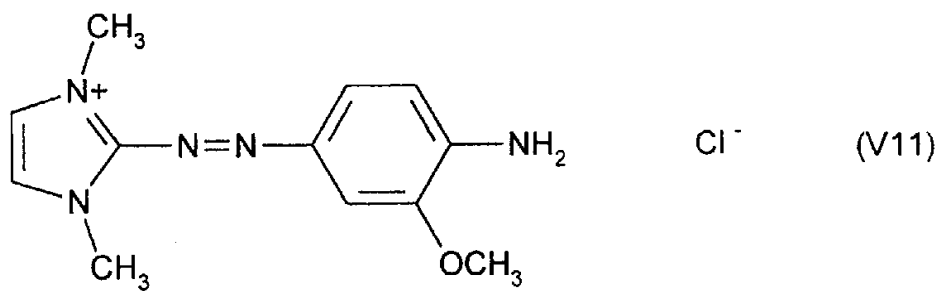
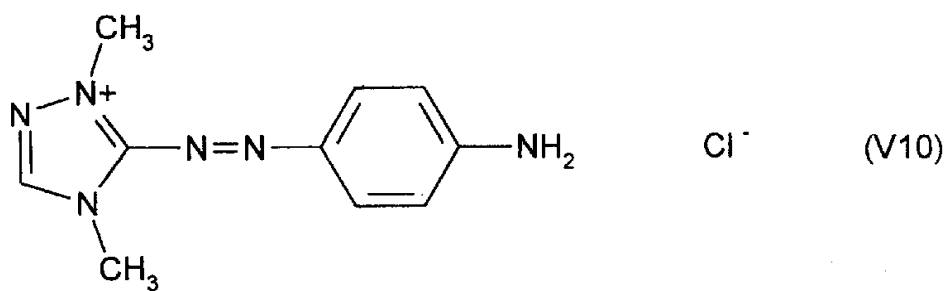
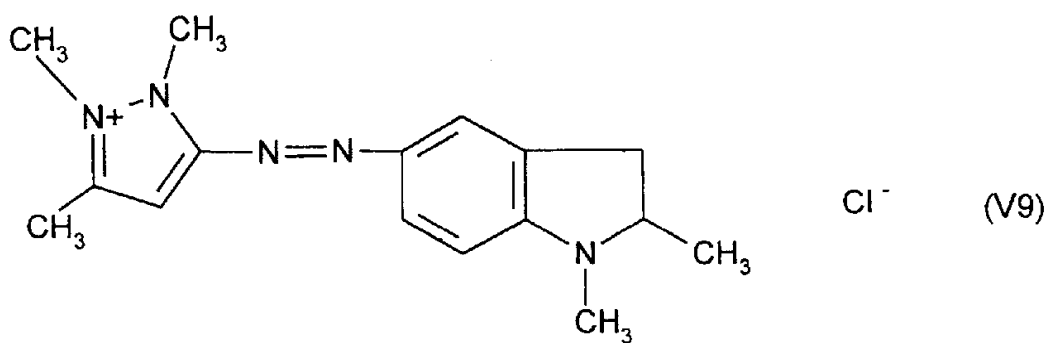
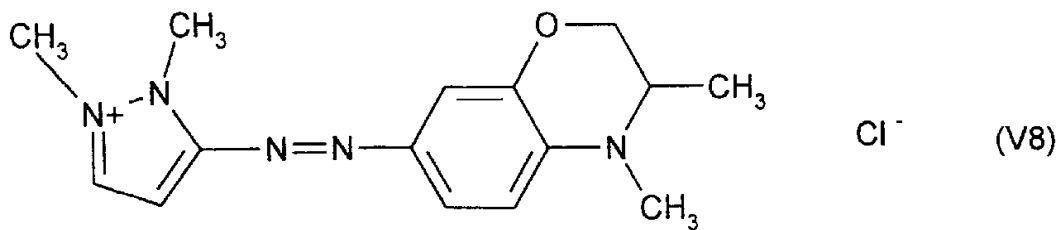
5 其中 R_{36} 表示 C_1-C_4 烷基,

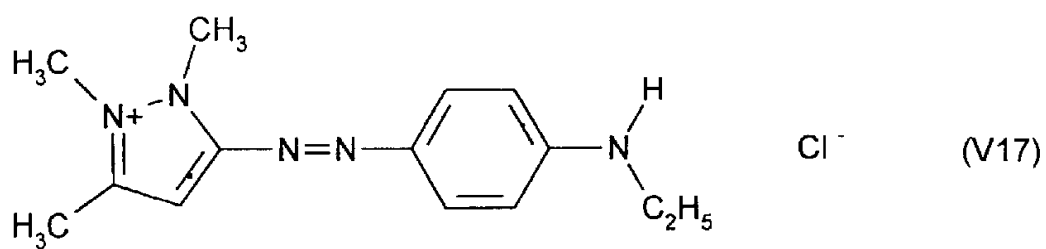
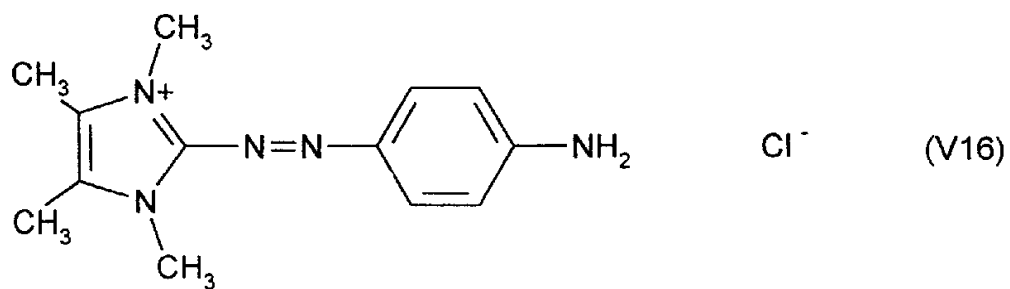
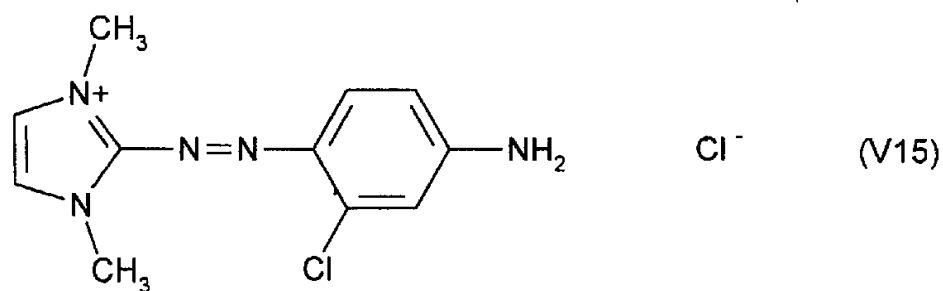
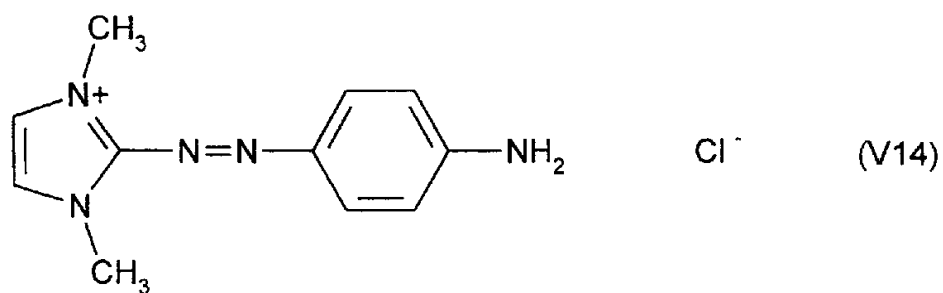
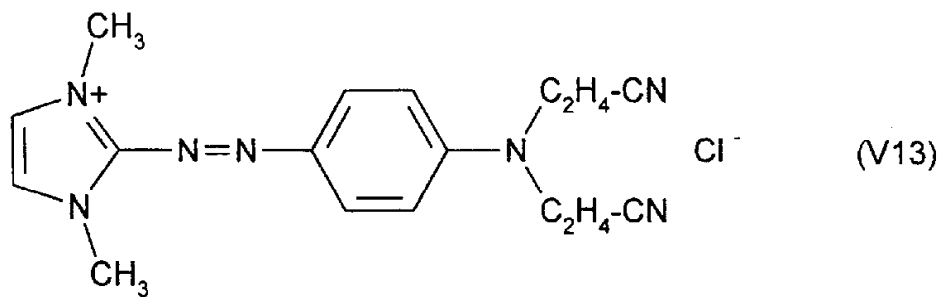
23. 权利要求 22 所述的组合物, 其特征在于式 (V) 的阳离子直接染料选自下列结构式 (V1) 至 (V52) 相应化合物:

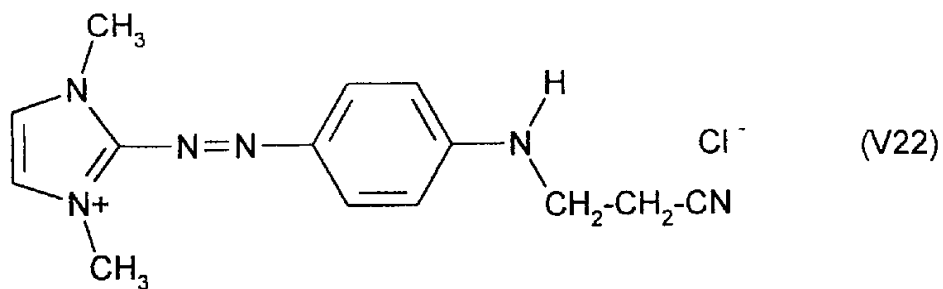
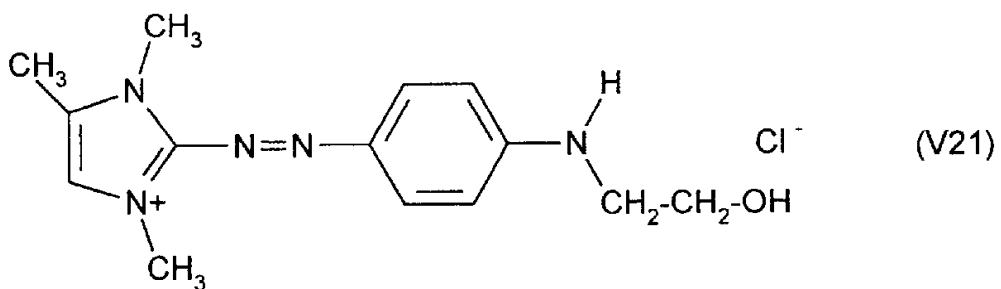
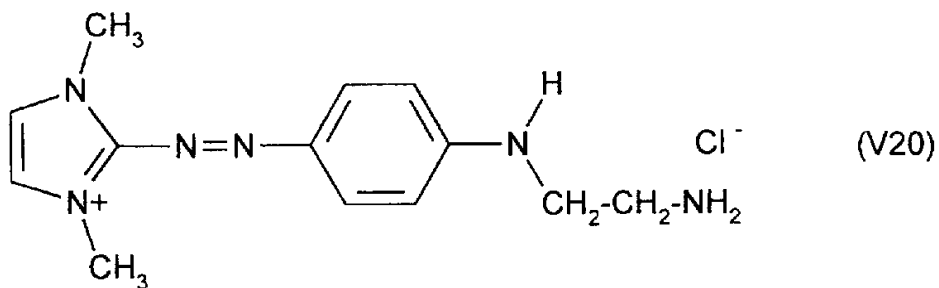
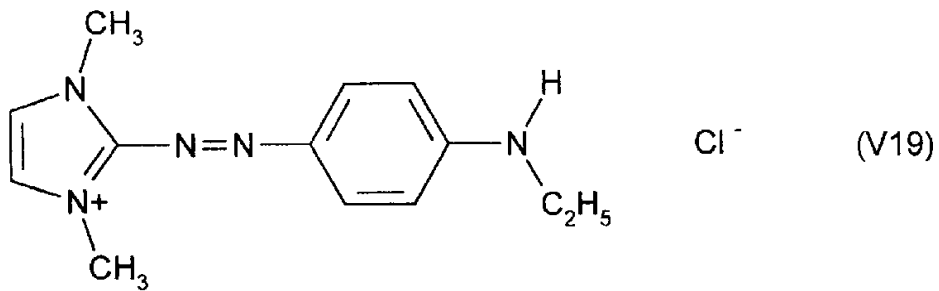
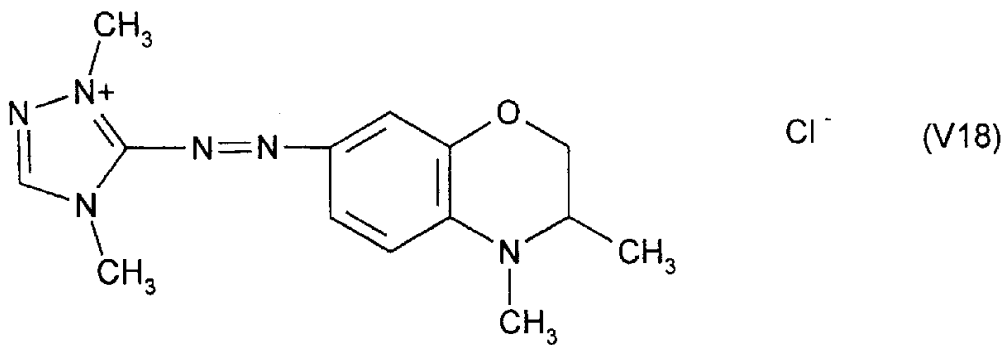


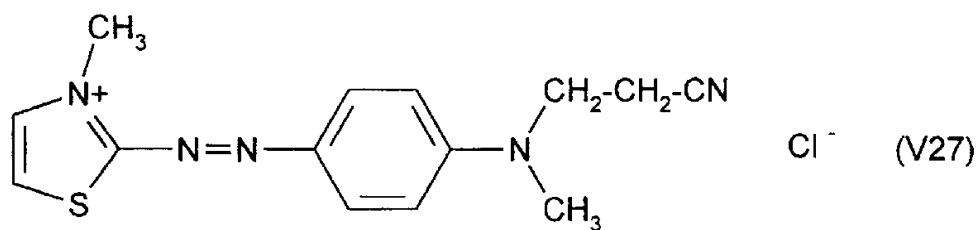
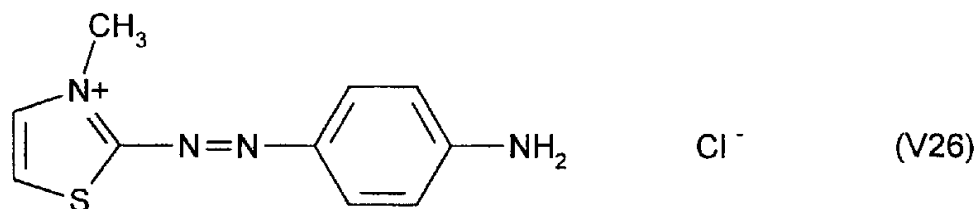
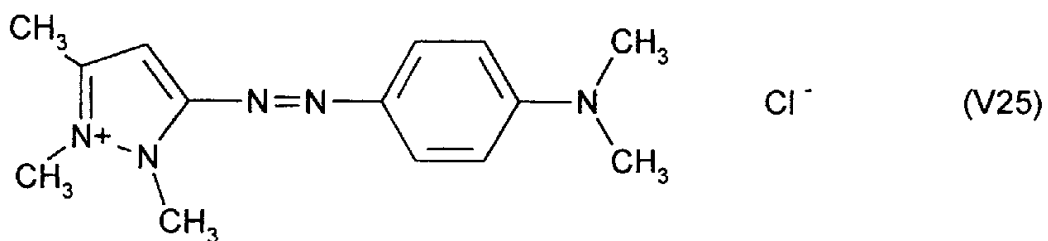
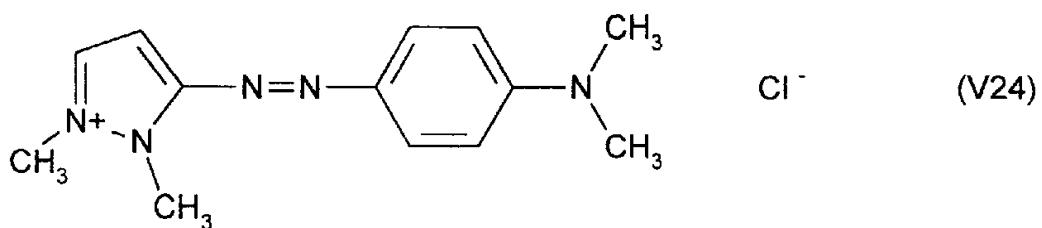
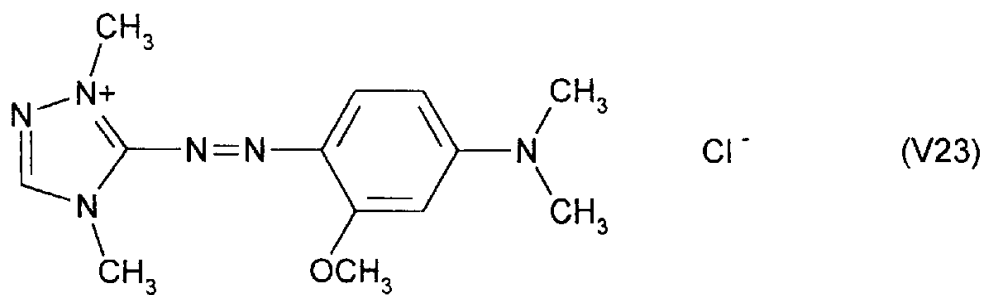
(V1)

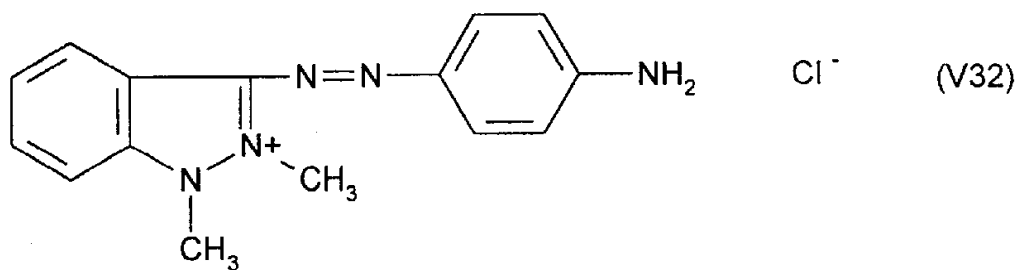
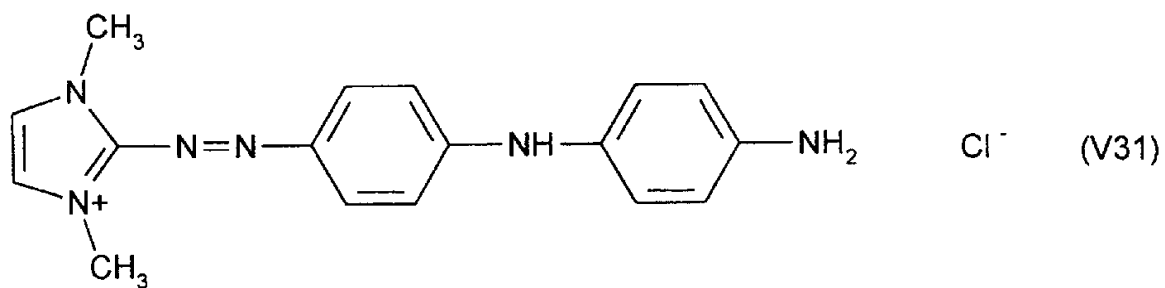
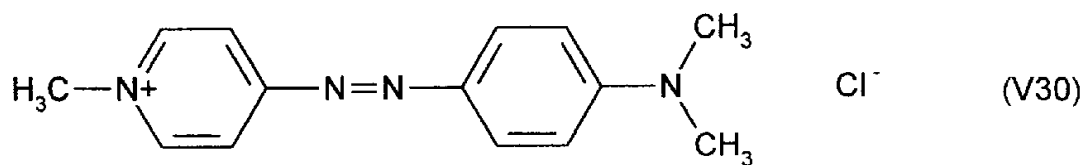
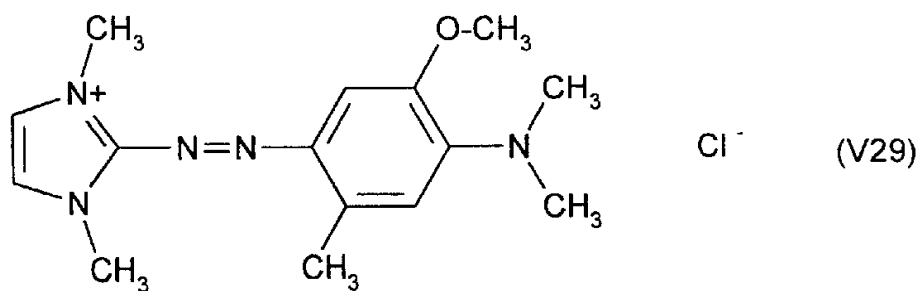
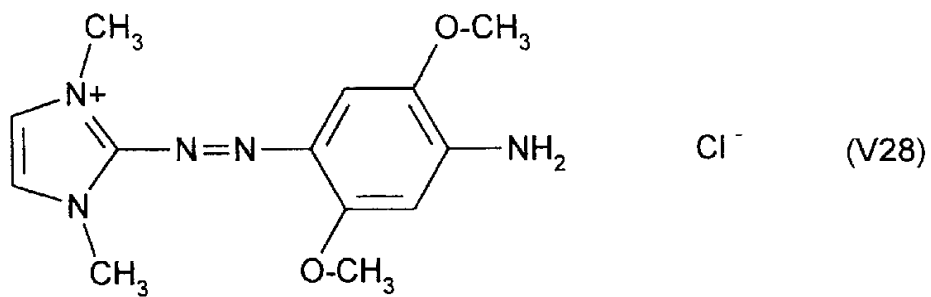


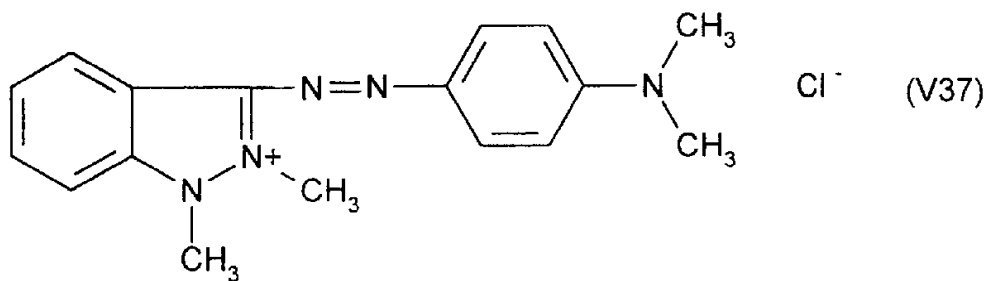
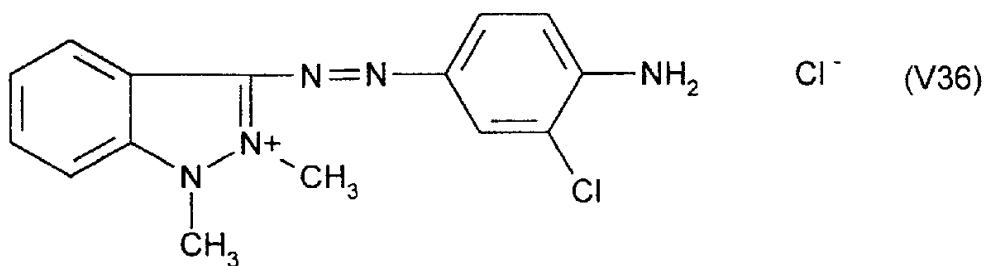
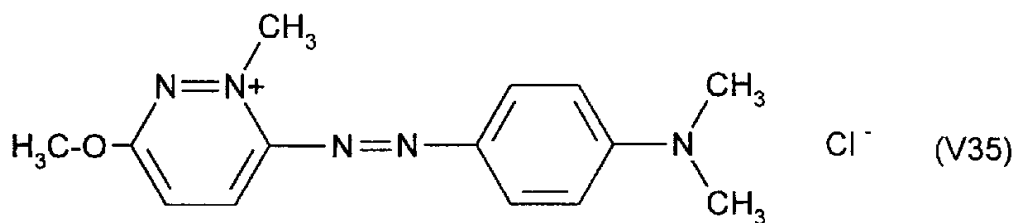
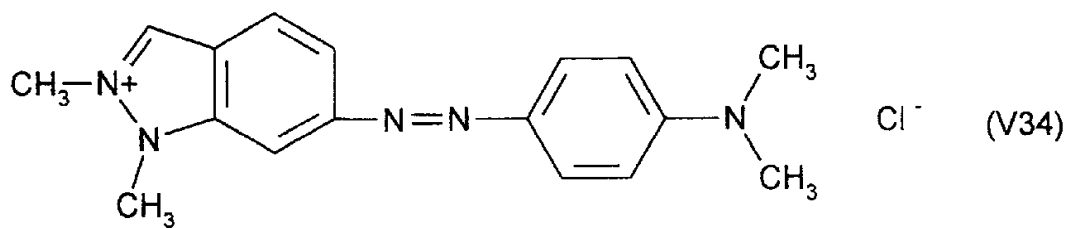
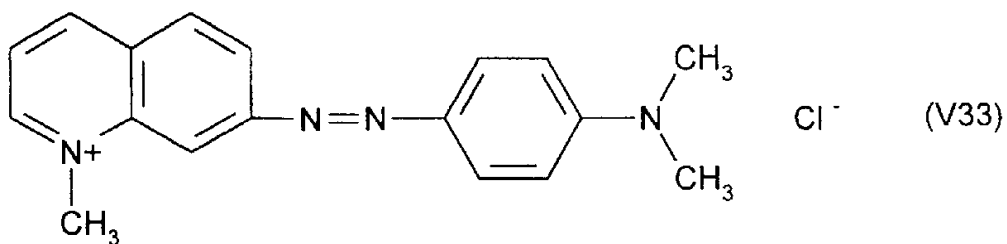


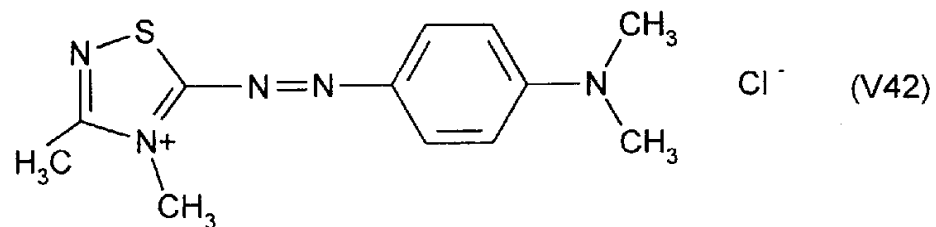
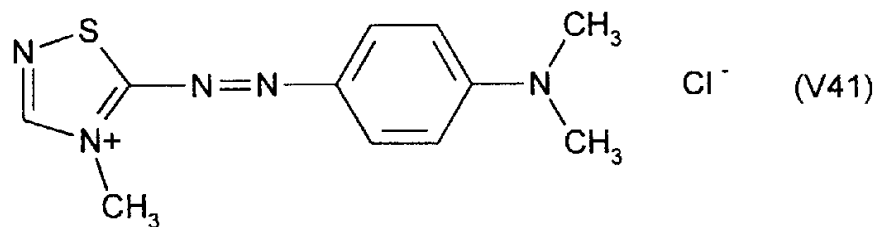
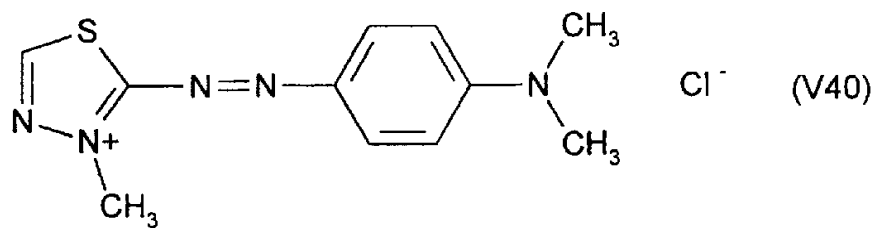
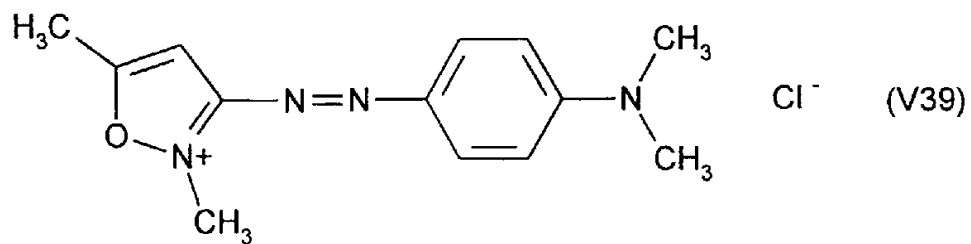
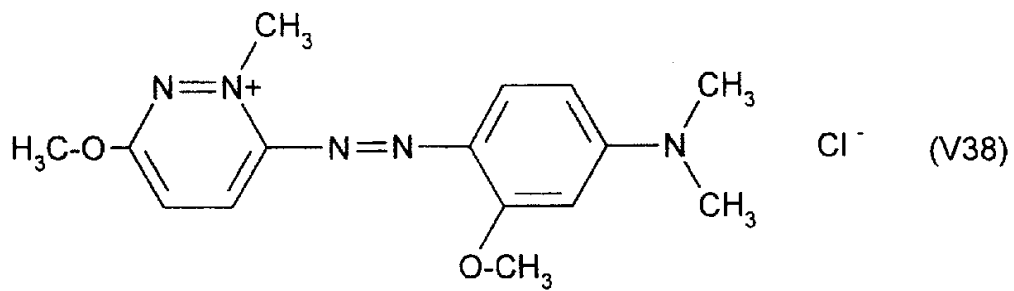


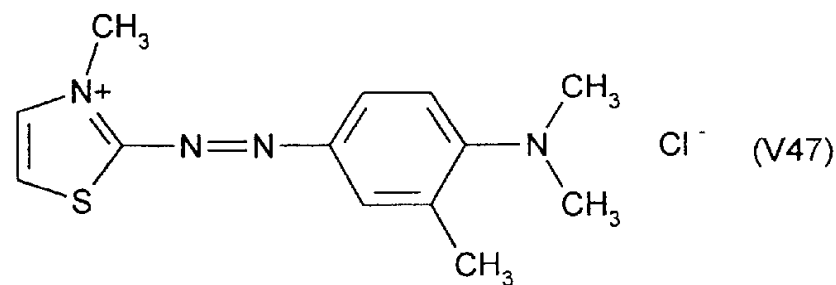
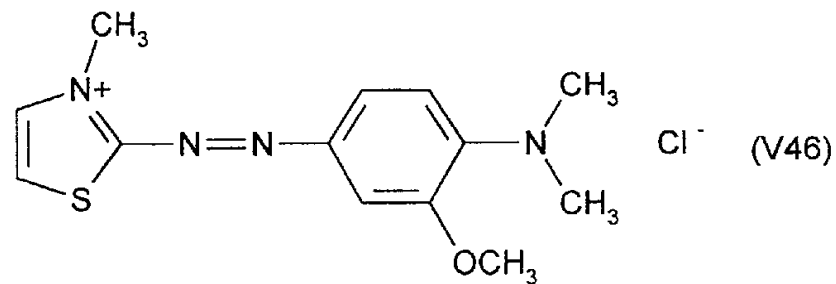
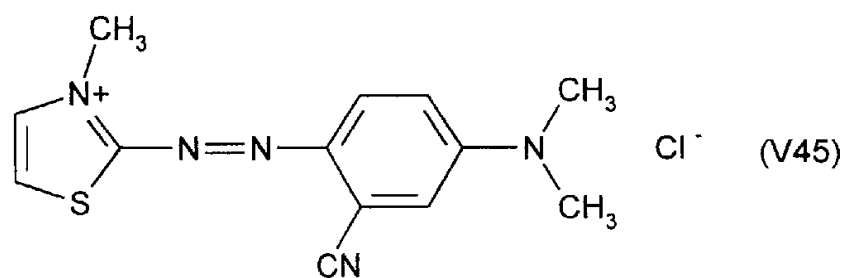
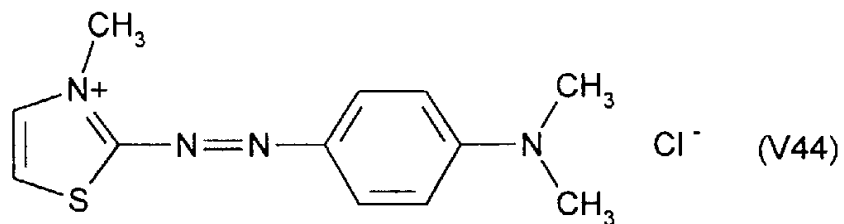
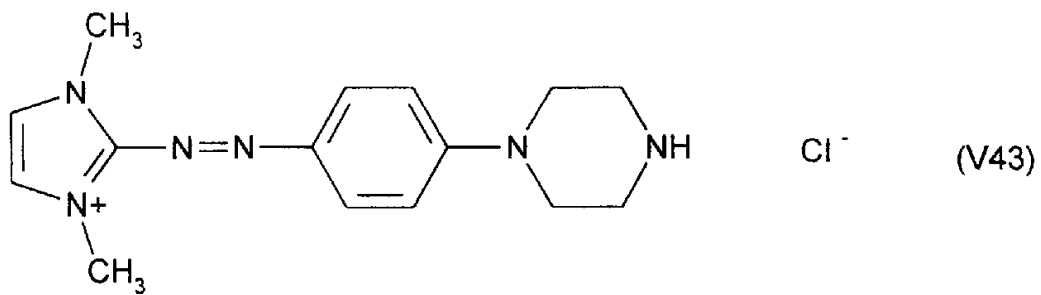


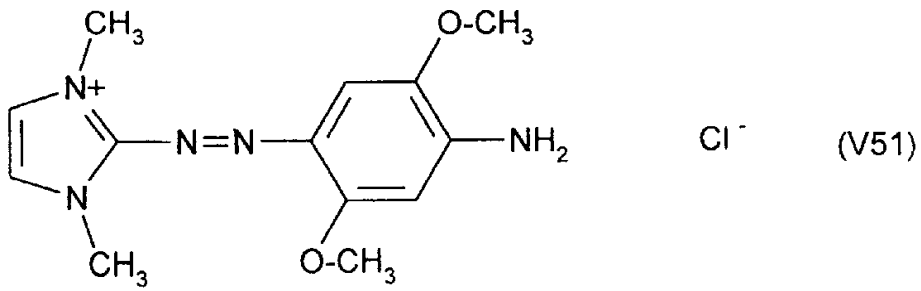
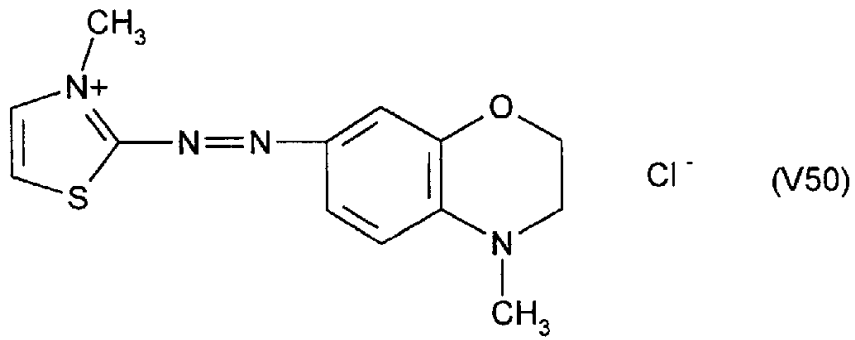
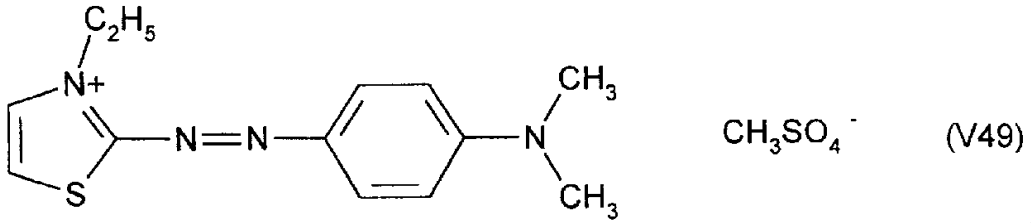
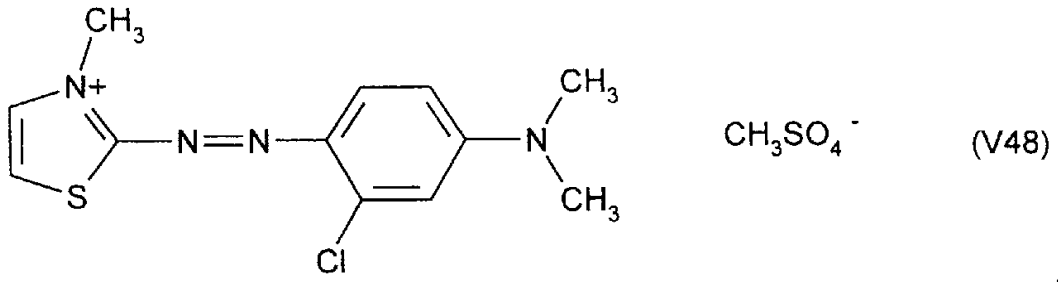




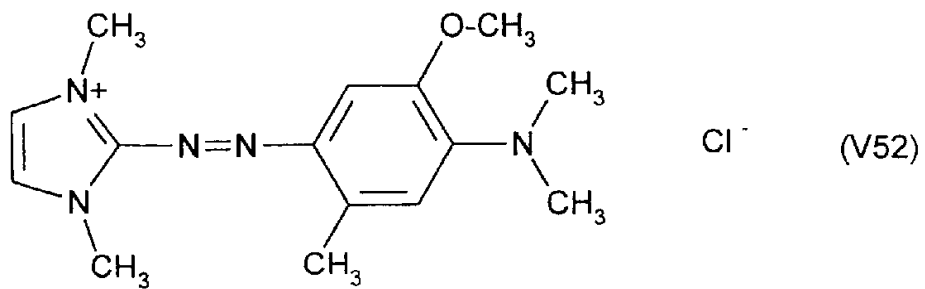




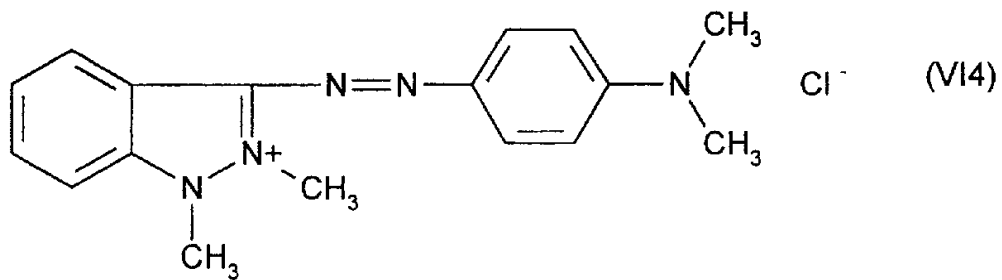
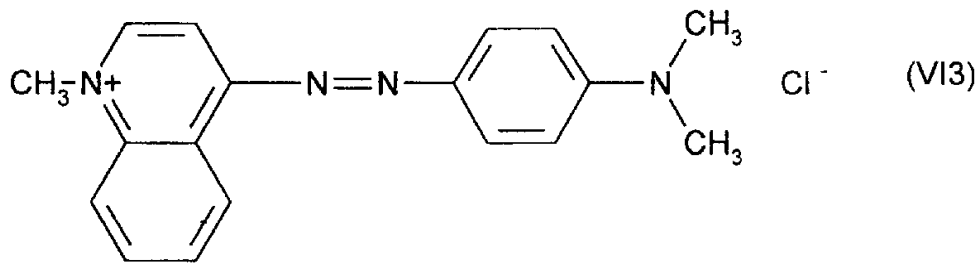
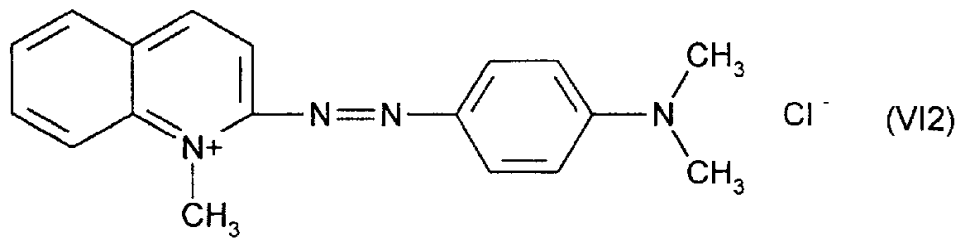
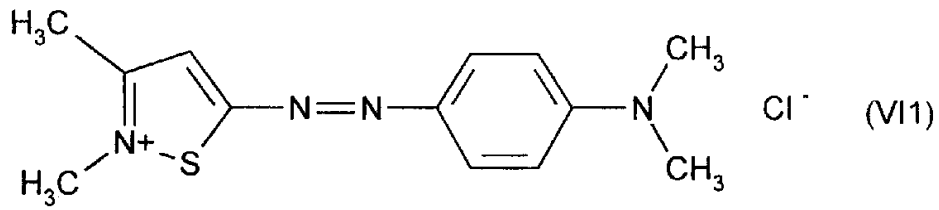


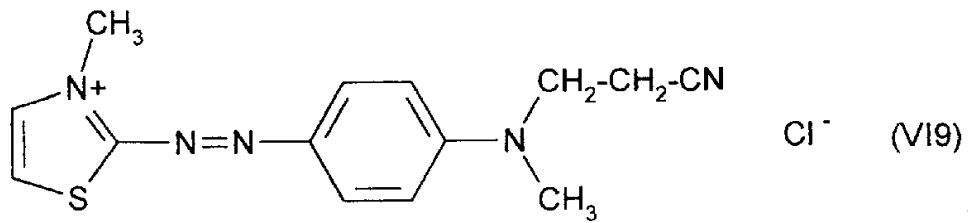
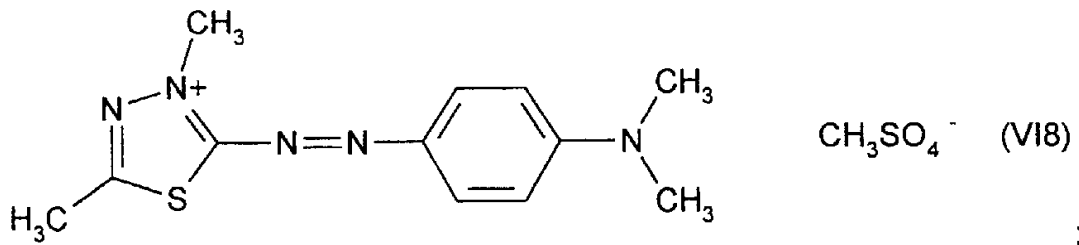
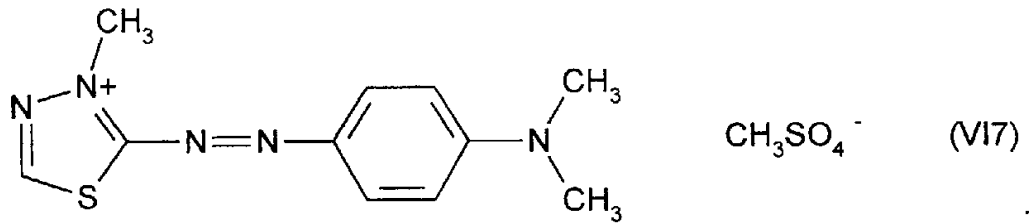
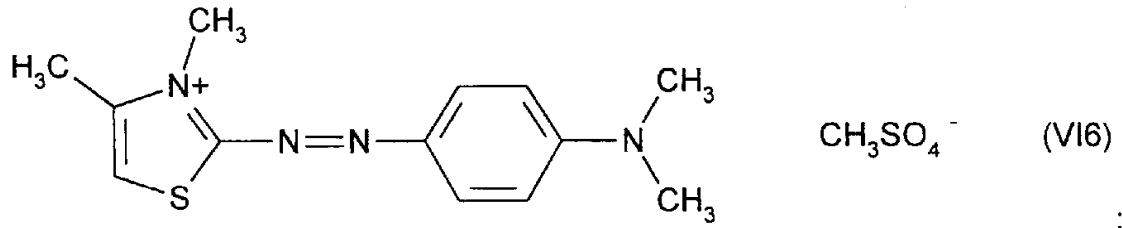
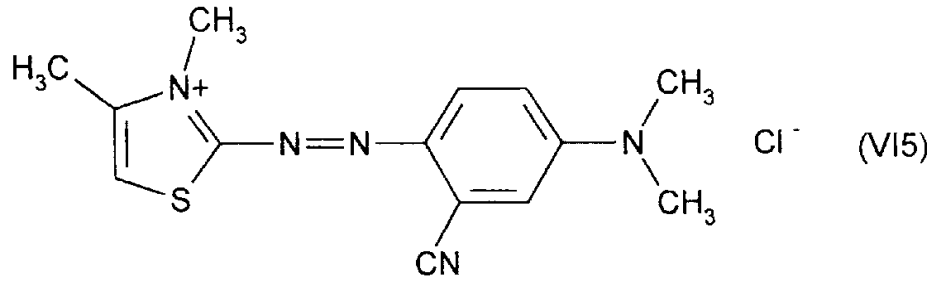


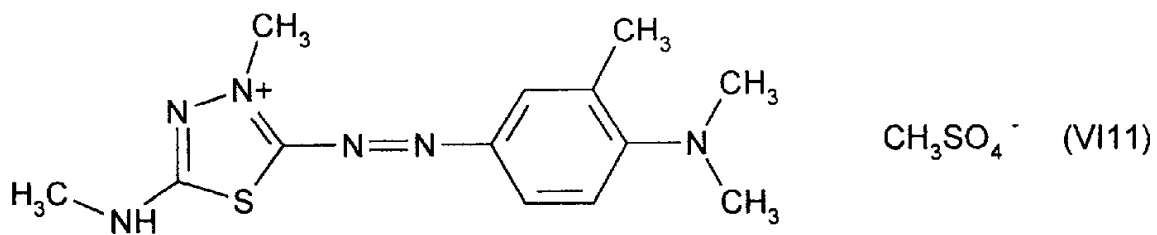
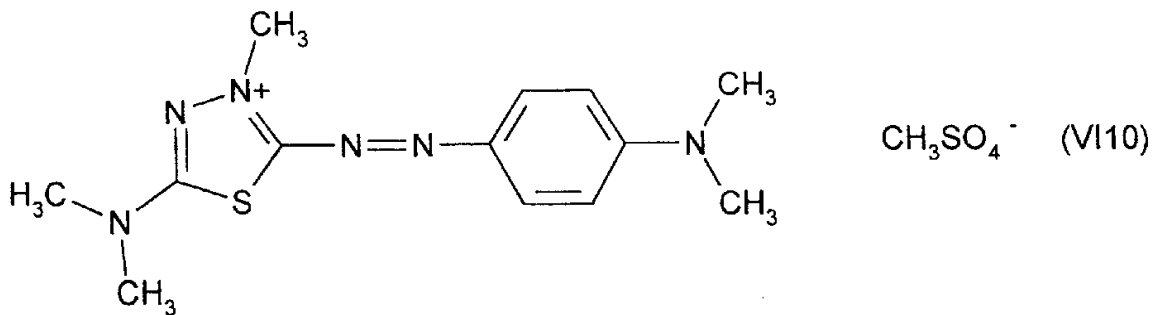
和



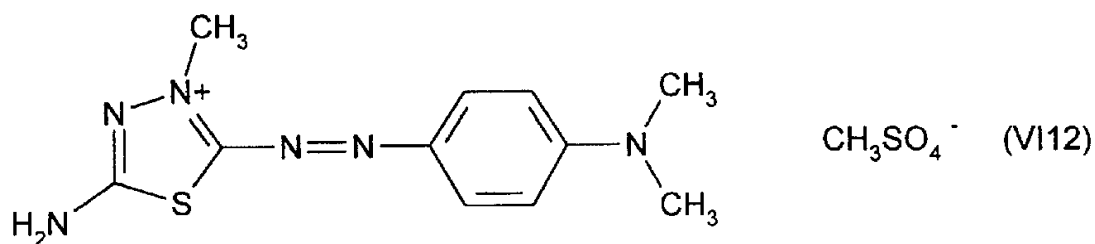
24. 权利要求 22 所述的组合物, 其特征在于式 (VI) 的阳离子直接染料选自下列结构式 (VI1) 至 (VI12) 的相应化合物:



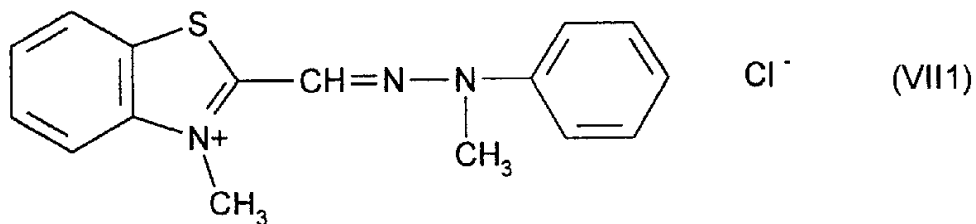


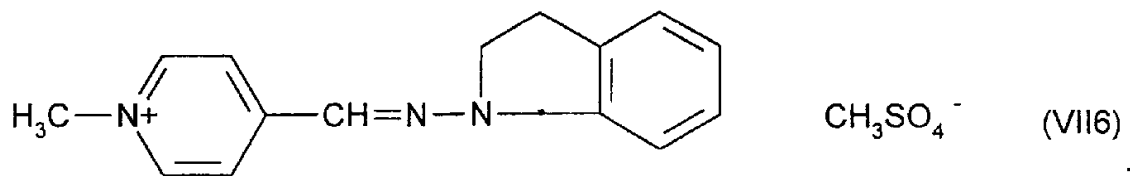
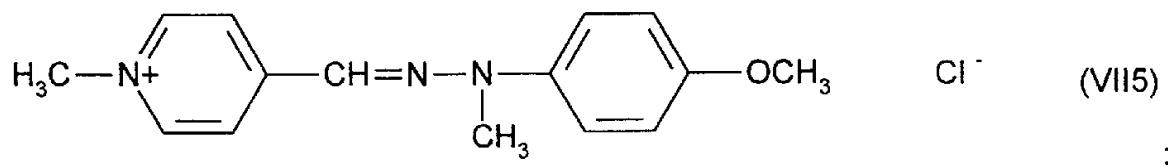
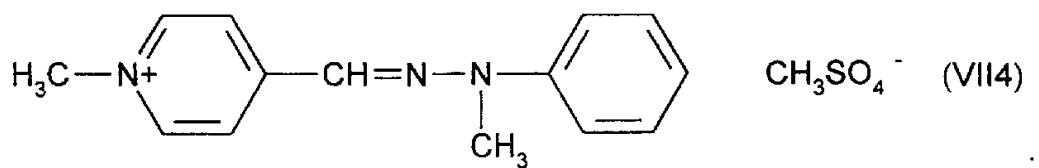
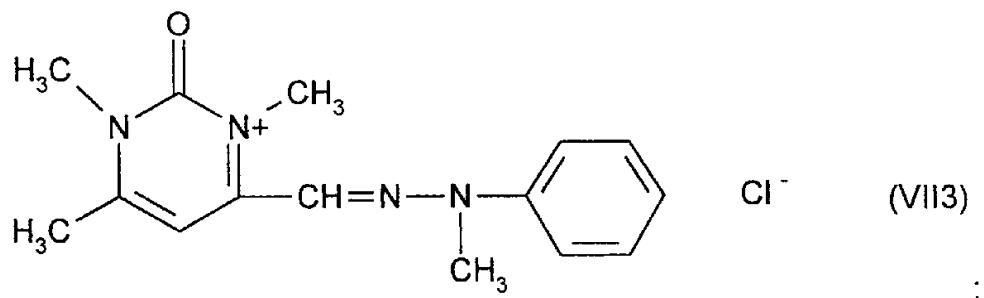
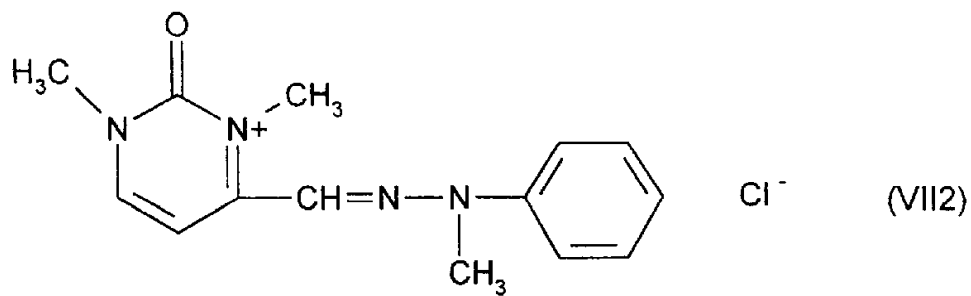


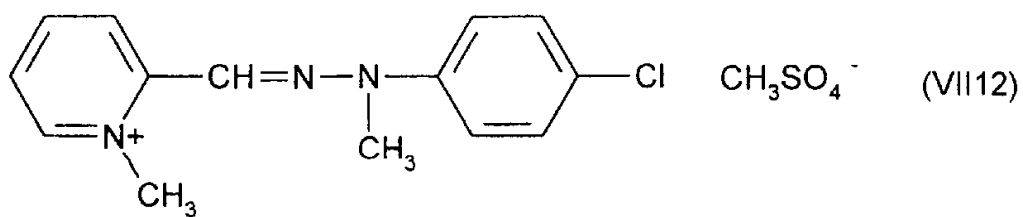
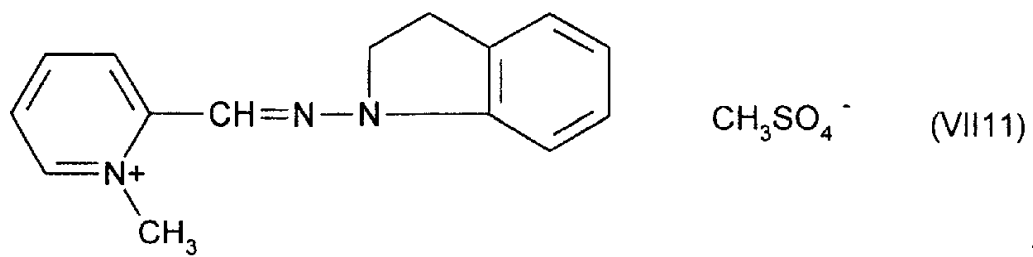
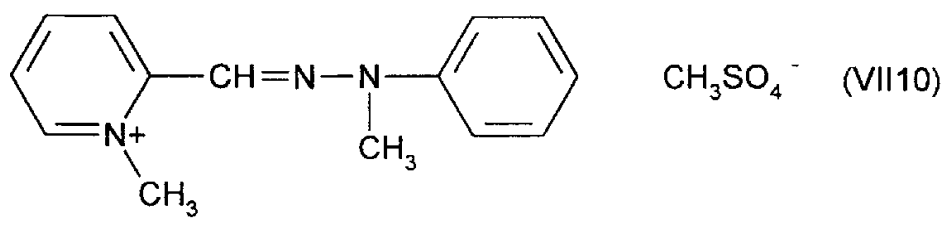
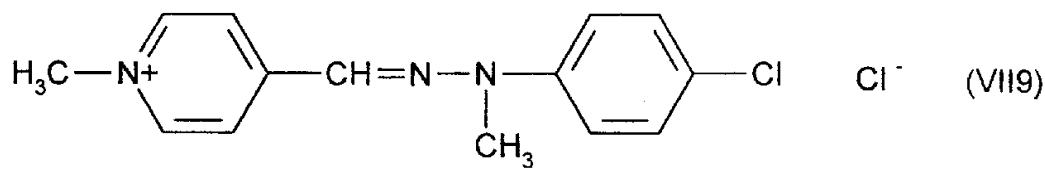
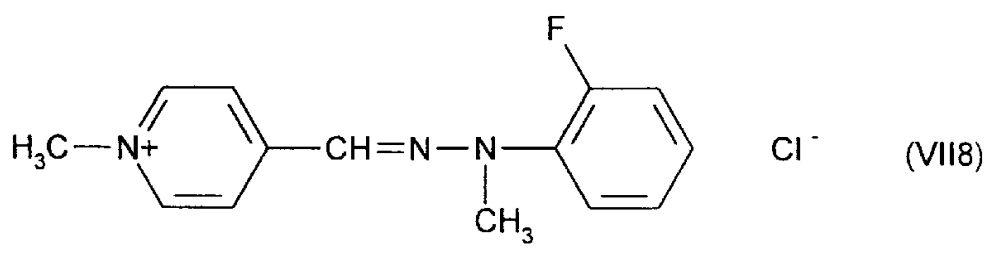
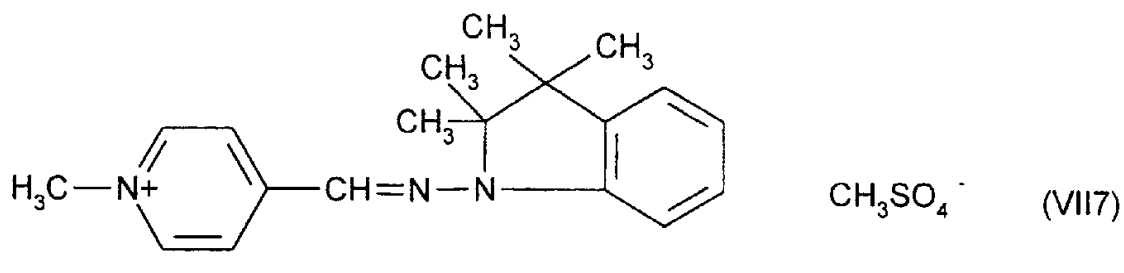
和

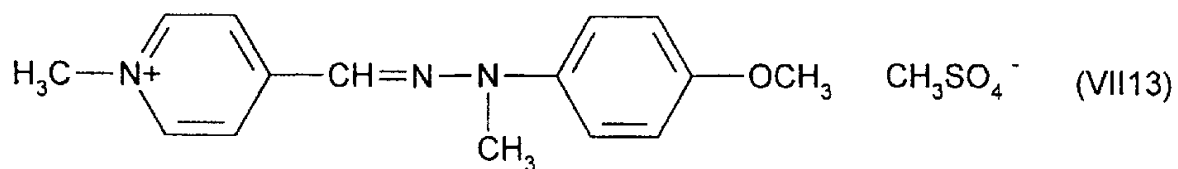


25. 权利要求 22 所述的组合物, 其特征在于式 (VII) 的阳离子直接染料选自下列结构式 (VII 1) 至 (VII 18) 的相应化合物:

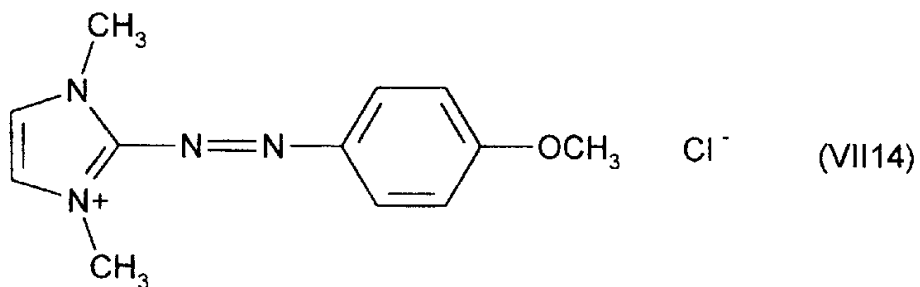




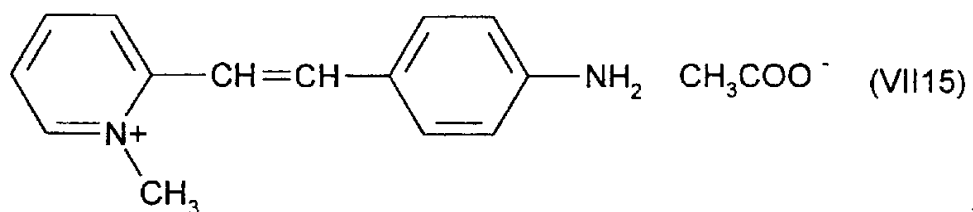




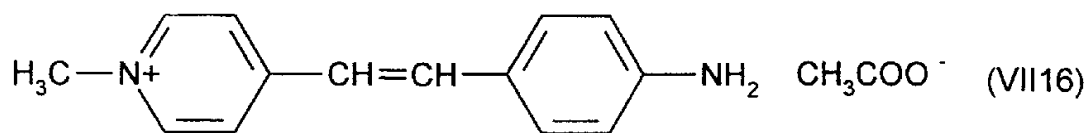
;



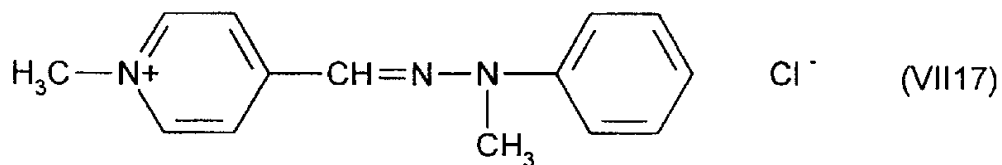
;



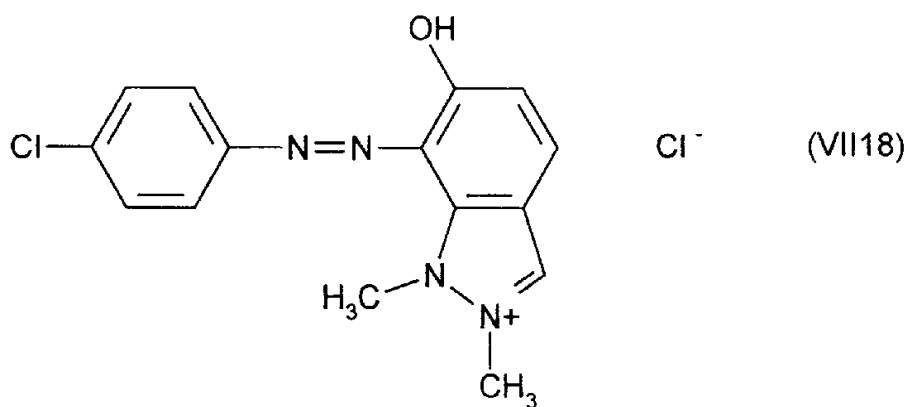
;



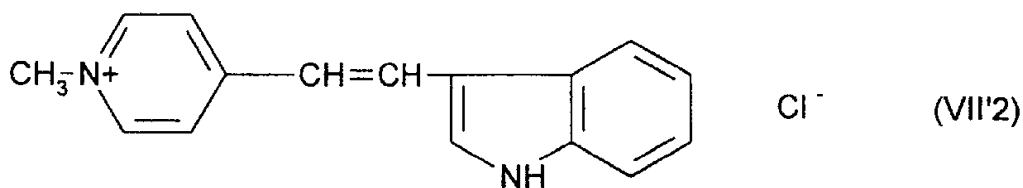
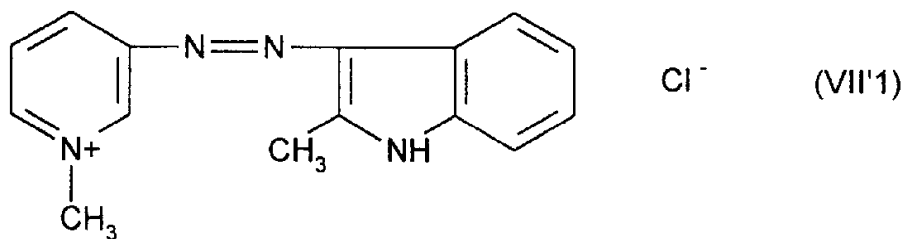
;



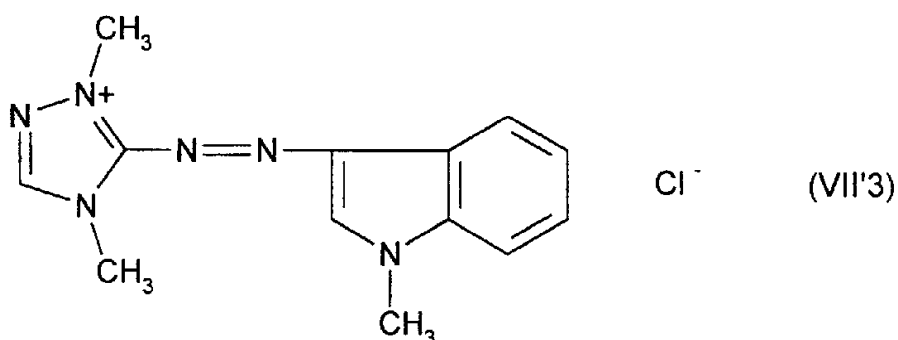
;和



26. 权利要求 22 所述的组合物, 其特征在于式 (VII') 的阳离子直接染料选自下列结构式 (VII'1) 至 (VII'3) 的相应化合物:



; 和



27. 根据上述权利要求任一项所述的组合物, 其特征在于所述阳离子直接染料的用量占现成染料组合物总重量的 0.001% 至 10% (重量)。

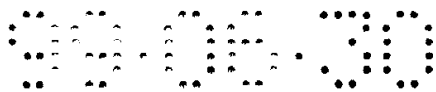
28. 权利要求 27 的组合物, 其特征在于所述阳离子直接染料的用量占现成染料组合物总重量的 0.005% 至 5% (重量)。

29 根据上述权利要求任一项所述的组合物, 其特征在于其中的酸加成盐选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

30. 上述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于所述的适合染色的介质由水或水与至少一种有机溶剂的混合物组成。

31. 上述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于其 pH 在 5 至 11 之间。

32. 上述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于其中含有至少一种过氧化物酶。



33. 用于角质纤维，尤其是人体角质纤维如头发氧化染色的方法，其特征在于将上述任一权利要求所述的现成染料组合物涂敷在该纤维上并保持足够的时间以使显色达到预期的着色。

5 34. 权利要求 33 所述的方法，其特征在于该方法包括：分开贮存组合物(A)和组合物(B)的预备步，组合物(A)在适合染发的介质中含有至少一种氧化显色碱、一种阳离子阳离子直接染料；组合物(B)在适合染色的介质中含有在至少一种在所述酶的供体存在条件下的至少一种2-电子氧化还原酶型酶；然后在使用时将上述物质混合，随后将该混合物涂敷在角质纤维上。

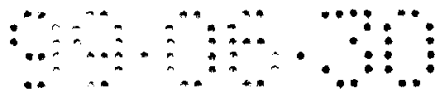
10 35. 多室染色设备或“染色盒”，其特征在于其第一室中装有权利要求 34 所述的组合物(A)并且第二室内装有权利要求 34 所述的组合物(B)。



说明书

角质纤维氧化染色组合物以及 采用该组合物进行染色的方法

- 5 本发明涉及一种用于角质纤维、特别是人体角质纤维如头发的氧化染色的组合物，该组合物在适合染发的介质中含有至少一种氧化显色碱、至少一种阳离子直接染料，以及存在至少一种所述酶的供体下的至少一种 2-电子氧化还原酶型的酶；本发明还涉及采用该组合物进行染色的方法。
- 10 已知用于角质纤维，尤其是人体头发染色的染料组合物中含有氧化染料前体，特别是邻-或对-苯二胺、邻-或对-氨基酚以及杂环碱，所述氧化染料前体通常被称作氧化显色碱。氧化染料前体，或氧化显色碱是无色或浅色的化合物，当与氧化产物结合时，可以生成有色化合物，并且通过氧化缩合作用进行染色。
- 15 另外已知，通过与成色剂或染发辅助剂的结合，可以改变上述氧化显色碱所产生的色泽，所述染发辅助剂选自特定形式的芳香性间-二胺、间-氨基酚、间-二元酚、间-二元酚以及某些杂环化合物。
- 用作氧化显色碱和成色剂的不同化合物能够产生丰富的色彩。
- 另外已知，为了进一步改变色泽并赋予其反射光，直接染料，即
20 在无氧化剂存在下能产生着色作用的有色物质可以与氧化染料前体和成色剂合用。
- 大多数这种直接染料属于硝基苯系列类型的化合物，并且其缺陷在于当与染料组合物混合进行着色时会形成保持力不够充分的粉末，尤其就香波而言。
- 25 上述氧化染料所谓的“长效”着色必须满足若干必要条件。因为，它必须没有毒理学缺陷，还须提供所需强度的色泽，并且须能耐受外部作用(光照、恶劣的气候、洗涤、烫发、出汗、摩擦)。
- 染料还必须能够掩盖住白发，最后，它们应尽可能地没有选择性，也就是说，它们在同一根角蛋白纤维上须产生尽可能小的颜色差异，
30 这种差异事实上是由于染料在角质纤维尖部至根部之间的敏化(即损伤)差别所造成。



角质纤维的氧化染色通常是在碱性介质内，在过氧化氢的存在下进行。然而，使用过氧化氢存在下的碱性介质的缺陷在于，它会引起可见的角质纤维降解以及明显漂白，这种漂白并不总是有益的。

5 角质纤维的氧化染色还可以利用除过氧化氢以外的其它氧化体系，例如酶体系。因此，尤其是在专利申请 EP-A-0, 310, 675 中已提出用于角质纤维染色的组合物，其中含有与酶(例如吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶和尿酸酶)相结合的氧化显色碱和任选的成色剂，并且同时存在上述酶的供体。虽然按照如此条件应用不会导致象在过氧化氢存在条件下染料对角质纤维的降解，但这些染色方法的染色作用仍不能令人满意，尤其是它们的强度、色度以及对头发所受各种侵害因素的耐受性。

15 本申请人目前发现可制得新的染料，该染料通过将至少一种氧化显色碱、至少一种阳离子直接染料以及存在至少一种所述酶的供体下的至少一种 2-电子氧化还原酶型的酶的相结合，使其能够进行强烈而色彩丰富的染色，但又不会造成角质纤维的显著降解，而且相对无选择性，并且显示出对头发所受多种侵害因素的耐受性。

上述发现构成了本发明的基础。

20 因此，本发明的主题首先是一种用于角质纤维，特别是人体角质纤维如头发氧化染色的现成组合物，其特征在于，该组合物在适合染色的载体中含有：

- 至少一种氧化显色碱，
- 至少一种阳离子直接染料，
- 至少一种 2-电子氧化还原酶类型的酶，和
- 至少一种所述酶的供体。

25 本发明所述现成染料组合物的着色作用强烈、易于染色并相对无选择性，并可耐受头发所受到的多种外界因素，例如光照、恶劣的气候、出汗以及对头发进行的各种处理(如洗涤、烫发)。

本发明的主题还在于采用该现成染色组合物对角质纤维进行氧化染色的方法。

30 本发明所述现成染料组合物所用 2-电子氧化还原酶(类)可以选自吡喃糖氧化酶、葡萄糖氧化酶、甘油氧化酶、乳酸盐氧化酶、丙酮酸盐氧化酶和尿酸酶。

在本发明中，2-电子氧化还原酶优选是来源于动物、微生物或生物工程学物质的尿酸酶。

可列举的有：从公猪肝脏提取的尿酸酶、从球形节杆菌 (*Arthrobacter globiformis*) 获得的尿酸酶以及从黄色曲霉 (*Aspergillus flavus*) 获得的尿酸酶。

所用 2-电子氧化还原酶可以是纯的结晶体，或者是存在于不与该 2-电子氧化还原酶相互反应的稀释剂中的稀释形式。

本发明所述 2-电子氧化还原酶优选约占该现成组合物总重量的 0.01% 至 20%，更优选约是 0.1% 至 5%。

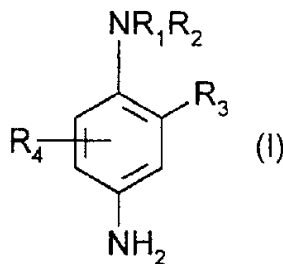
10 在本发明中，术语“供体”是指所述 2-电子氧化还原酶作用时所必需的多种底物。

所述酶的供体(或底物)的性质随所用 2-电子氧化还原酶的性质而改变。例如，作为吡喃糖氧化酶的供体，可提及的供体有 D-葡萄糖、L-山梨糖和 D-木糖；作为葡萄糖氧化酶的供体，可提及的有 D-葡萄糖；
15 作为甘油氧化酶的供体，可提及的有甘油和二羟基丙酮；作为乳酸盐氧化酶的供体，可提及的有乳酸及其盐；作为丙酮酸盐氧化酶的供体，可提及的有丙酮酸及其盐；最后，作为尿酸酶的供体中可提及的有尿酸及其盐。

20 本发明所用供体(或底物)优选约占本发明现成组合物总重量的 0.01% 至 20% (重量)，更优选约为 0.1% 至 5% (重量)。

现成染料组合物中的氧化显色碱的性质并非关键因素。它们可自选，尤其是，对-苯二胺、二元碱、对-氨基酚、邻-氨基酚和杂环氧化显色碱。

25 对于本发明染料组合物中用作氧化显色碱的对-苯二胺，应特别提及的是下式 (I) 所示化合物及其酸加成盐：



其中：

- R₁ 代表氢原子、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷基、(C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基、由含氮基团取代的 C₁-C₄ 烷基、苯基或 4'-氨基苯基;

5 - R₂ 代表氢原子、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷基、(C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基或由含氮基团取代的 C₁-C₄ 烷基;

- R₃ 代表氢原子、卤素原子 (例如氯、溴、碘或氟原子), C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 单羟基烷基、C₁-C₄ 单羟基烷氧基、乙酰基氨基 (C₁-C₄) 烷氧基、C₁-C₄ 甲磺酰基氨基烷氧基或氨基甲酰基氨基 (C₁-C₄) 烷氧基;

- R₄ 代表氢原子或卤素原子或 C₁-C₄ 烷基。

10 在上式 (I) 所述含氮基团中, 可特别提及的有: 氨基、单 (C₁-C₄) 烷基氨基、二 (C₁-C₄) 烷基氨基、三 (C₁-C₄) 烷基氨基、单羟基 (C₁-C₄) 烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基。

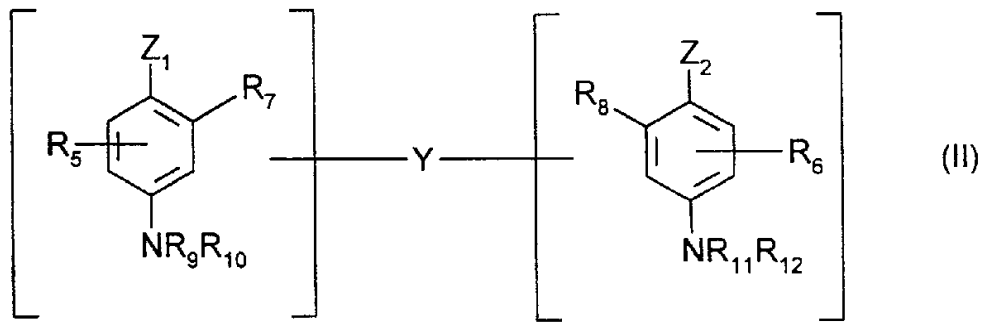
在上式 (I) 的对-苯二胺中, 特别值得一提的有: 对-苯二胺、对-甲代苯二胺、2-氯-对-苯二胺、2,3-二甲基-对-苯二胺、2,6-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,5-二甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-对-苯二胺、N,N-二乙基-对-苯二胺、N,N-二丙基-对-苯二胺、4-氨基-N,N-二乙基-3-甲苯胺、N,N-双(β-羟乙基)-对-苯二胺、4-氨基-N,N-双(β-羟乙基)-2-甲苯胺、4-氨基-2-氯-N,N-双(β-羟乙基)苯胺、2-β-羟乙基-对-苯二胺、2-氯-对-苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、N-(β-羟丙基)-对-苯二胺、2-羟甲基-对-苯二胺、N,N-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-乙酰基氨基乙氧基-对-苯二胺和 N-(β-甲氧基乙基)-对-苯二胺以及它们的酸加成盐。

25 在式 (I) 的对-苯二胺中, 最优选对-苯二胺、对-甲代苯二胺、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-乙酰基氨基乙氧基-对-苯二胺及其酸加成盐。

30 根据本发明, 术语“二元碱”是指至少含有两个带有氨基和/或羟基的芳环的化合物。



在本发明染料组合物中用作氧化显色碱的二元碱中，特别值得一提的是下式(II)所示的化合物及其酸加成盐：



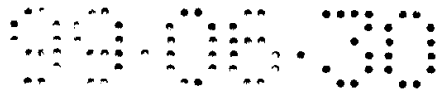
其中：

- 5 - Z_1 和 Z_2 可以相同或不同并且代表羟基或 $-\text{NH}_2$ 基，它们可以被 C_1 - C_4 烷基或连接臂 Y 取代；
- 连接臂 Y 代表含有 1 至 14 个碳原子的直链或支链亚烷基，它可以被一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子间隔开或以它们为末端，所述杂原子可例如是氧、硫或氮，Y 可以任选地被一个或多个羟基或 C_1 - C_6 烷氧基取代；
- 10 - R_5 和 R_6 代表氢原子或卤素原子、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 单羟基烷基、 C_2 - C_4 多羟基烷基、 C_1 - C_4 氨基烷基或连接臂 Y；
- R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 可以相同或不同，并且代表氢原子、连接臂 Y 或 C_1 - C_4 烷基；

15 应该知道，每分子式(II)化合物中仅含有一个连接臂 Y。

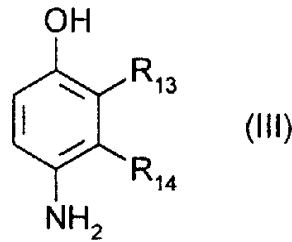
在式(II)所示含氮基团中，特别值得一提的是：氨基、单(C_1 - C_4)烷基氨基、二(C_1 - C_4)烷基氨基、三(C_1 - C_4)烷基氨基、单羟基(C_1 - C_4)烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基。

20 在上式(II)的二元碱中，更优选提及的是： 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)四亚甲二胺、 N, N' -双(β -羟乙基)- N, N' -双(4-氨基苯基)四亚甲二胺、 N, N' -双(4-甲氨基苯基)四亚甲二胺、 N, N' -双(乙基)- N, N' -双(4'-氨基-3'-甲苯基)乙二胺和 1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧杂辛烷及其酸加成盐。



在式(II)的二元碱中,更优选 N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇和 1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧杂辛烷或其酸加成盐之一。

5 在本发明所述染料组合物中用作氧化显色碱的对-氨基酚中,特别值得一提的是下式(III)所示化合物及其酸加成盐:



其中:

10 - R₁₃ 代表氢原子或卤素原子、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 单羟基烷基、(C₁-C₄) 烷氧基(C₁-C₄) 烷基、C₁-C₄ 氨基烷基或羟基(C₁-C₄) 烷基氨基(C₁-C₄) 烷基;

- R₁₄ 代表氢原子或卤素原子或 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷基、C₁-C₄ 氨基烷基、C₁-C₄ 氰基烷基或(C₁-C₄) 烷氧基(C₁-C₄) 烷基;

应该理解, R₁₃ 或 R₁₄ 中至少一个表示氢原子。

15 在上式(III)所示对-氨基酚中,更优选提及的是:对-氨基酚、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-氟苯酚以及它们的酸加成盐。

20 对于在本发明染料组合物中用作氧化显色碱的邻-氨基酚,特别值得一提的是 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-氨基苯酚以及它们的酸加成盐。

25 对于在本发明染料组合物中用作氧化显色碱的杂环碱,特别值得一提的是:吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物和吡唑并嘧啶衍生物以及它们的酸加成盐。

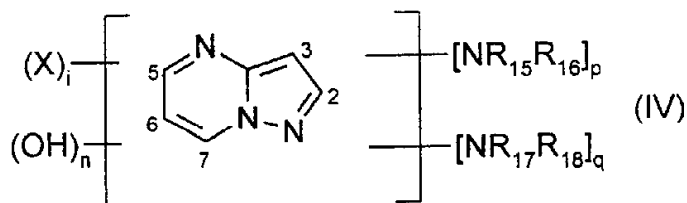
在吡啶衍生物中,更值得一提的化合物是,例如,在 GB1,026,978 和 GB1,153,196 中公开的那些,例如,2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧

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3,4-二氨基吡啶及其酸加成盐。

在嘧啶衍生物中，特别值得一提的化合物可例如是公开在德国专利 DE 2,359,399 和日本特许公开 JP 88-169,571 和 JP 91-10659 和国际专利申请 WO 96/15765 中的那些化合物，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2,5,6-三氨基嘧啶及其酸加成盐。

在吡唑衍生物中，特别值得提及的化合物例如是 DE 3,843,892、DE 4,133,957、WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2,733,749 和 DE 195 43 988 中公开的那些化合物，例如：4,5-二氨基-1-甲基-吡唑、3,4-二氨基吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氟苄基)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-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-羟甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-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-1-甲基-4-甲氨基吡唑和3,5-二氨基-4-(β-羟乙基)氨基-1-甲基吡唑及其酸加成盐。

在吡唑并嘧啶衍生物中，特别值得一提的是下式 (IV) 所示吡唑并 [1,5-a] 嘧啶及其酸加成盐或其碱加成盐以及它们的互变异构体，而其互变异构平衡表现为：



其中：

5 - R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{18} 可以相同或不同，并且表示氢原子、 C_1 - C_4 烷基、芳基、 C_1 - C_4 羟烷基、 C_2 - C_4 多羟基烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基 (C_1-C_4) 烷基、 C_1 - C_4 氨基烷基 (可以用乙酰基、脲基或磺酰基保护其中的氨基)、 (C_1-C_4) 烷基氨基 (C_1-C_4) 烷基、二 [(C_1-C_4) 烷基] 氨基 (C_1-C_4) 烷基 (其中二烷基基团可以形成 5 元或 6 元的碳骨架环或杂环)、羟基 (C_1-C_4) 烷基-或二 [羟基 (C_1-C_4) 烷基] 氨基 (C_1-C_4) 烷基;

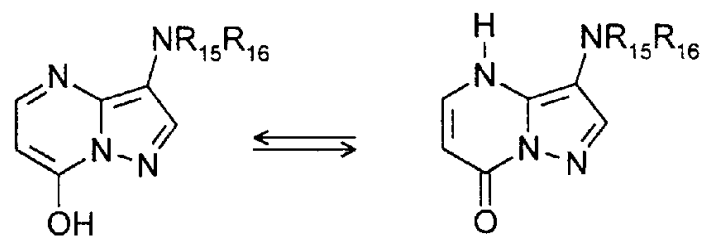
10 - 基团 X 可以相同或不同，并且表示氢原子、 C_1 - C_4 烷基、芳基、 C_1 - C_4 羟烷基、 C_2 - C_4 多羟基烷基、 C_1 - C_4 氨基烷基、 (C_1-C_4) 烷基氨基 (C_1-C_4) 烷基、二 [(C_1-C_4) 烷基] 氨基 (C_1-C_4) 烷基 (其中二烷基基团可以形成 5 元或 6 元的碳骨架环或杂环)、羟基 (C_1-C_4) 烷基-或二-[羟基 (C_1-C_4) 烷基] 氨基 (C_1-C_4) 烷基、氨基、 (C_1-C_4) 烷基或二 [(C_1-C_4) 烷基] 氨基、卤素原子、羧酸基或磺酸基;

- i 等于 0、1、2 或 3;
- p 等于 0 或 1;
- 15 - q 等于 0 或 1;
- n 等于 0 或 1;

条件是:

- p+q 之和不为 0
- 当 p+q 等于 2 时，n 等于 0 并且 $NR_{15}R_{16}$ 和 $NR_{17}R_{18}$ 处于 (2, 3); (5, 6); 20 (6, 7); (3, 5) 或 (3, 7) 位;
- 当 p+q 等于 1 时，n 等于 1 并且 $NR_{15}R_{16}$ (或 $NR_{17}R_{18}$) 和羟基处于 (2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5) 或 (3, 7) 位;

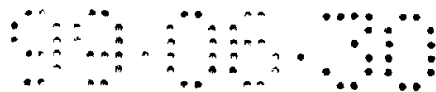
当式 (IV) 所示吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶为那些羟基处于相对于氮原子来说的 2、5 或 7 α 位置上的化合物时，其互变异构平衡例如下式所示:



25

在上式 (IV) 所示吡唑并 [1, 5-a] 嘧啶中，特别值得提及的是:

- 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;
- 5 - 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-羟乙基)氨基]乙醇;
- 2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基)-(2-羟乙基)氨基]乙醇;
- 5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺;
- 10 - 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;

及其加成盐, 并且当互变异构平衡存在时, 及其互变异构体。

上式(IV)所示吡唑并[1,5-a]嘧啶的制备可以由环化氨基吡唑开始, 所采用的合成方法如下列参考文献所述:

- 15 -EP 628559, Beiersdorf-Lilly;
- R. Vishdu, H. Navedul, 印度化学杂志, 34b(6), 514, 1995;
- N. S. Ibrahim, K. U. Sadek, F. A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987;
- R. H. Springer, M. B. Scholten, D. E. O'Brien, T. Novinson, J. P.
- 20 Miller, R. K. Robins, 医学化学杂志, 25. 235. 1982;
- T. Novinson, R. K. Robins, T. R. Matthews, 医学化学杂志, 20, 296, 1977;
- US 3907799 ICN Pharmaceuticals

式(IV)所示吡唑并[1,5-a]嘧啶的制备也可以从环化脒开始, 所采
25 用的合成方法如下列参考文献所述:

- A. Mckillop & R. J. Kobilecki, 杂环, 6(9), 1355, 1977;
- E. Alcade, J. De Mendoza, J. M. Marcia- Marquina, C. Almera, J. Elguero, 杂环化学杂志, 11(3), 423, 1974;
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc.
- 30 Japan, 47(2), 476, 1974.

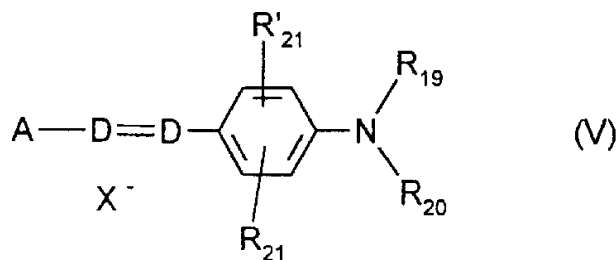
本发明所用氧化显色碱优选是本发明现成染料组合物总重量的约 0.0005% 至 12% (重量), 更优选约 0.005% 至 6% (重量)。

适用于本发明所述现成染料组合物的阳离子直接染料选自阳离子氨基蒽醌、单偶氮或双偶氮染料以及阳离子萘醌染料。

例如，特别值得一提的是：〔8-〔(对氨基苯基)〕偶氮〕-7-羟基-2-萘基〕三甲基氯化铵(在颜色索引中也称作碱性褐 16 或 Arianor 红褐色 306002)、3-〔(4-氨基-6-溴-5, 8-二氢-1-羟基-8-亚氨基-5-氧-2-萘基)氨基〕-N, N, N-三甲基苯铵氯化物(在颜色索引中也称作碱性蓝 99 或 Arianor 铁蓝 306004)、7-羟基-8-〔(2-甲氧基苯基)偶氮〕-N, N, N-三甲基-2-萘铵氯化物(在颜色索引中也称作碱性红 76 或 Arianor 茜草红)、〔8-〔(4-氨基-2-硝基苯基)偶氮〕-7-羟基-2-萘基〕-三甲基氯化铵(在颜色索引中也称作碱性褐 17 或 Arianor 黄褐色 306001)、3-〔(4, 5-二氢-3-甲基-5-氧-1-苯基-1H-吡唑-4-基)偶氮〕-N, N, N-三甲基苯铵氯化物(在颜色索引中也称作碱性黄 57 或 Arianor 草莓黄 306005)。

所述阳离子直接染料也可以选自：

15 a) 下式 (V) 所示化合物：



其中：

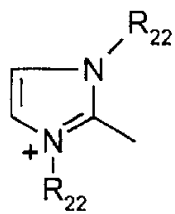
D 表示氮原子或 -CH 基；

20 R₁₉ 和 R₂₀ 可相同或不同，并且表示氢原子，可以被 -CN、-OH 或 NH₂ 取代的 C₁-C₄ 烷基，或与苯环上的碳原子一起构成任选地含氧或含氮的杂环，它可以被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代；4'-氨基苯基，

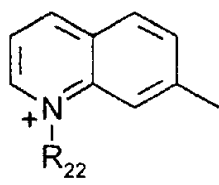
R₂₁ 和 R'₂₁ 可相同或不同，并且表示氢原子、选自氯、溴、碘和氟的卤素原子，或氰基、C₁-C₄ 烷氧基或乙酰氧基，

X⁻ 表示优选自氯离子、甲基硫酸根和乙酸根的阴离子，

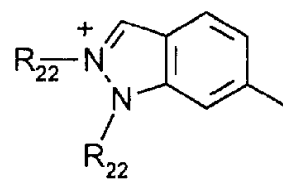
25 A 表示选自结构式 A1 至 A19 的基团：



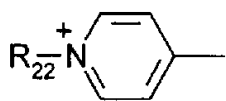
A₁



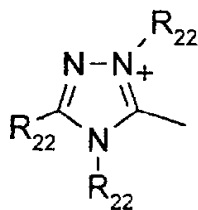
A₂



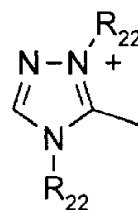
A₃



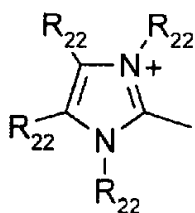
A₄



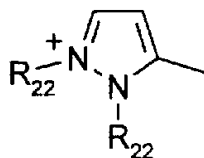
A₅



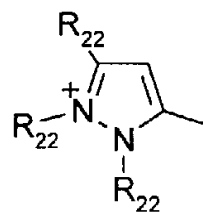
A₆



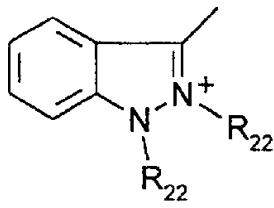
A₇



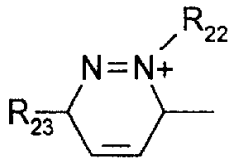
A₈



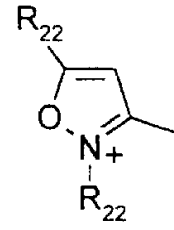
A₉



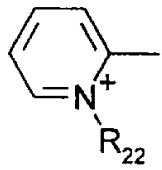
A₁₀



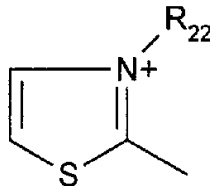
A₁₁



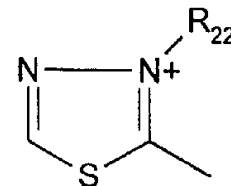
A₁₂



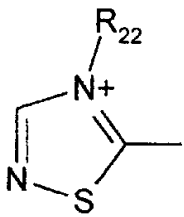
A₁₃



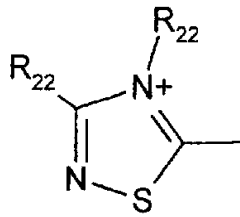
A₁₄



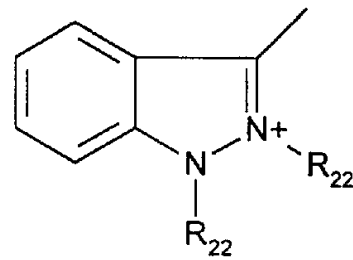
A₁₅



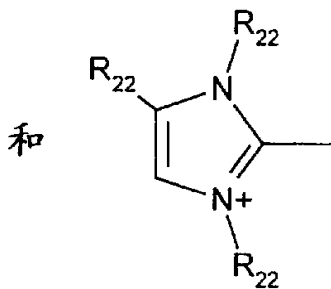
A₁₆



A₁₇

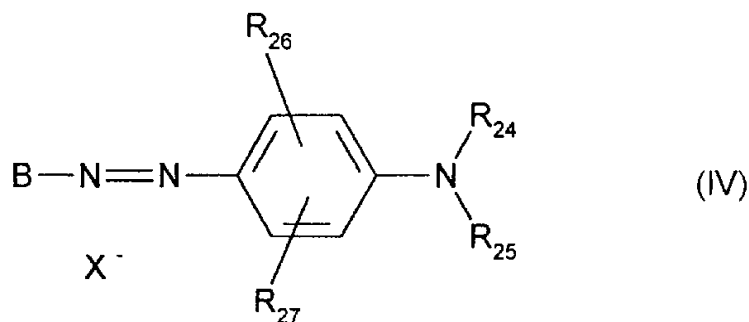


A₁₈



A₁₉

其中 R₂₂ 表示可以被羟基取代的 C₁-C₄ 烷基并且 R₂₃ 表示 C₁-C₄ 烷氧基；
b) 下式 (VI) 的化合物：



其中：

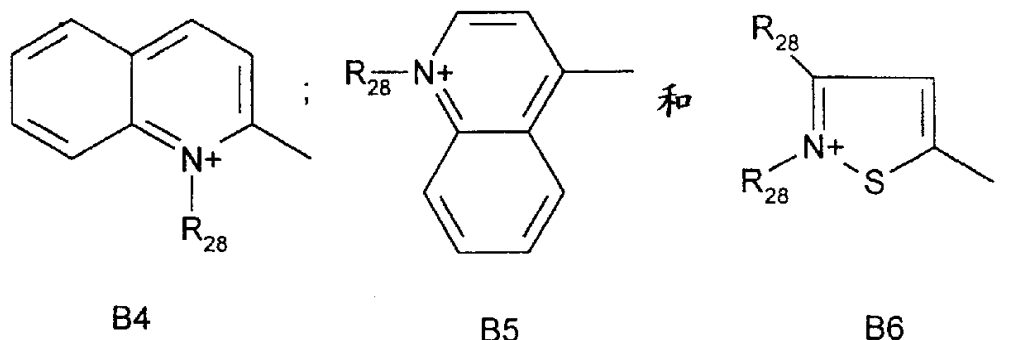
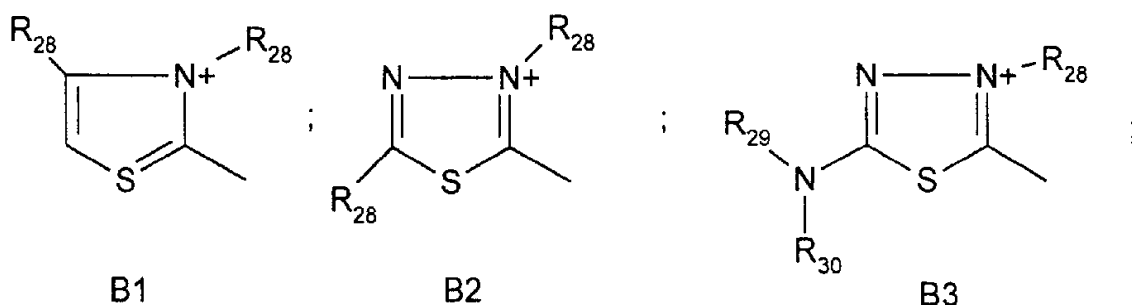
R_{24} 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基，

R_{25} 表示氢原子、可以被 $-CN$ 或氨基取代的烷基、4'-氨基苯基，或
5 与 R_{24} 一起形成任选地含氧和/或含氮的可以被 C_1-C_4 烷基取代的杂环，

R_{26} 和 R_{27} 可以相同或不同，表示氢原子、卤素原子(例外溴、氯、碘或氟)、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基或 $-CN$ 基，

X^- 表示阴离子，它优选自氯离子、甲基硫酸根和乙酸根，

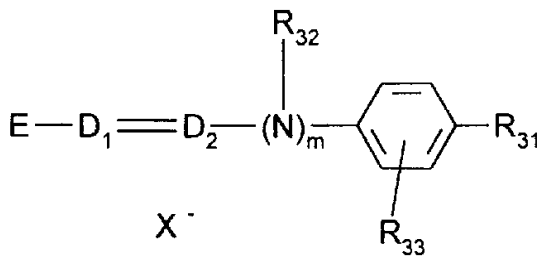
B 表示选自 B1 至 B6 的基团：



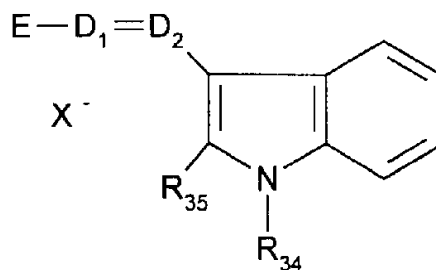
10

其中 R_{28} 表示 C_1-C_4 烷基、 R_{29} 和 R_{30} 可以相同或不同，表示氢原子或 C_1-C_4 烷基；

c) 下式 (VII) 和 (VII') 的化合物：



(VII)



(VII')

其中:

R_{31} 表示氢原子、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素原子(例如溴、氯、碘或氟), 或氨基,

5 R_{32} 表示氢原子、 C_1 - C_4 烷基, 或与苯环的一个碳原子共同形成杂环, 该杂环任选地含氧和/或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代,

R_{33} 表示氢原子或卤素原子(例如溴、氯、碘或氟),

R_{34} 和 R_{35} 可以相同或不同, 表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基,

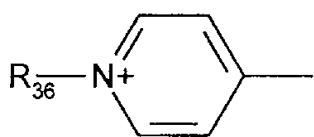
D_1 和 D_2 可以相同或不同, 表示氮原子或 $-CH$ 基团,

10 $m=0$ 或 1,

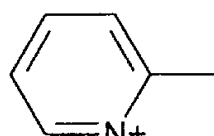
应该理解, 当 R_{31} 表示未取代氨基时, D_1 和 D_2 同时表示 $-CH$ 和 $m=0$,

X^- 表示阴离子, 它优选自氯离子、甲基硫酸根或乙酸根,

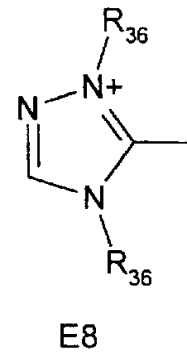
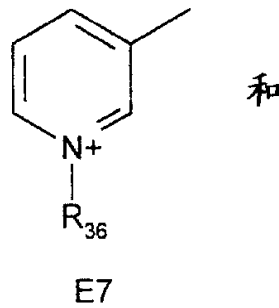
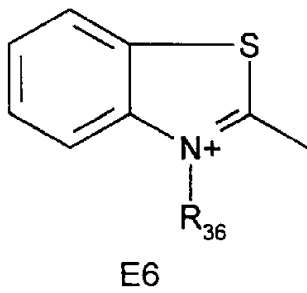
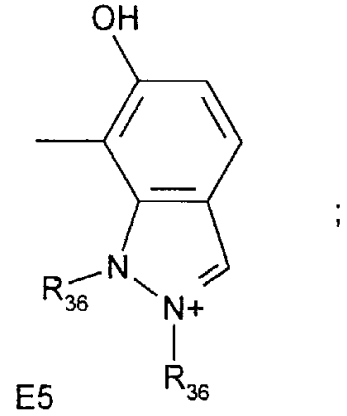
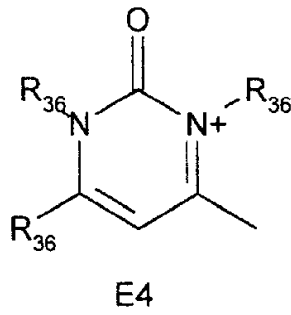
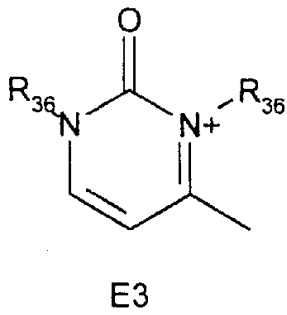
E 表示选自 E1 至 E8 结构的基团:



E1

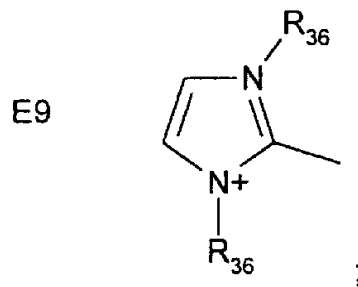


E2



其中 R_{36} 表示 C_1-C_4 烷基;

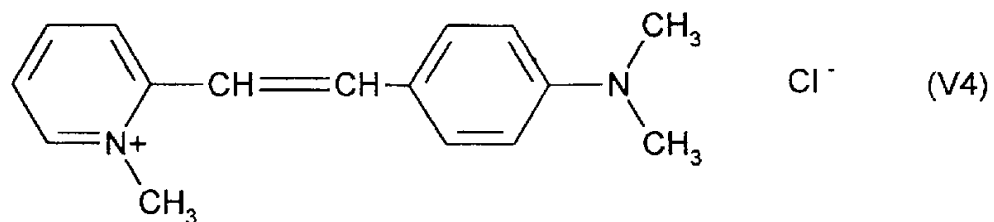
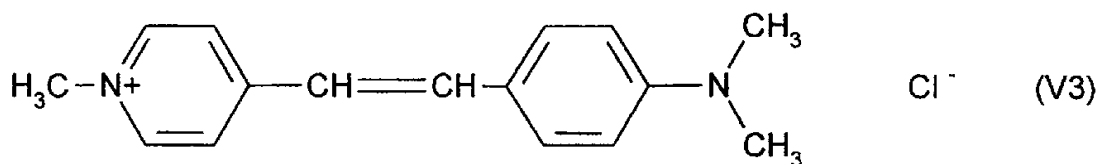
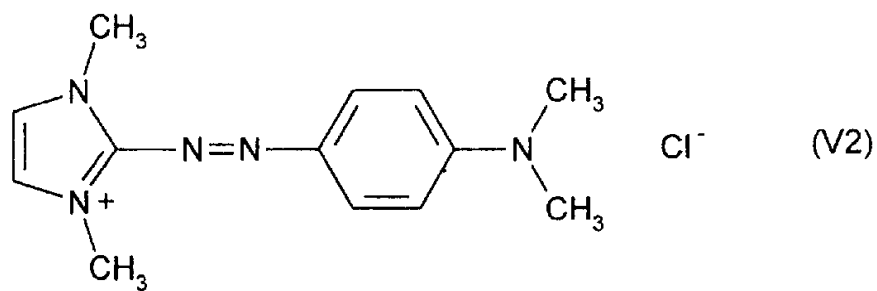
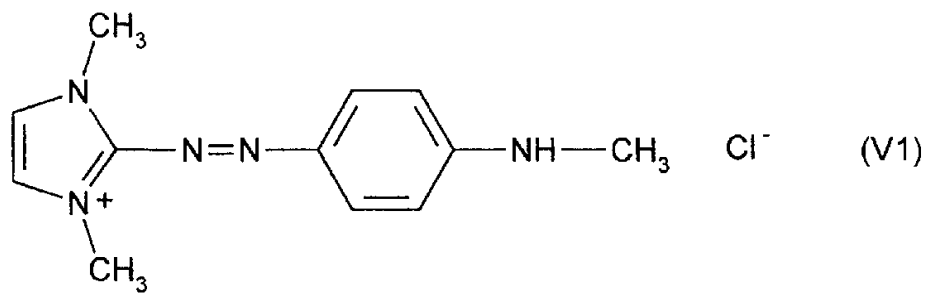
当 $m=0$ 并且当 D_1 表示氮原子时, E 也可以代表 E9 结构的基团:

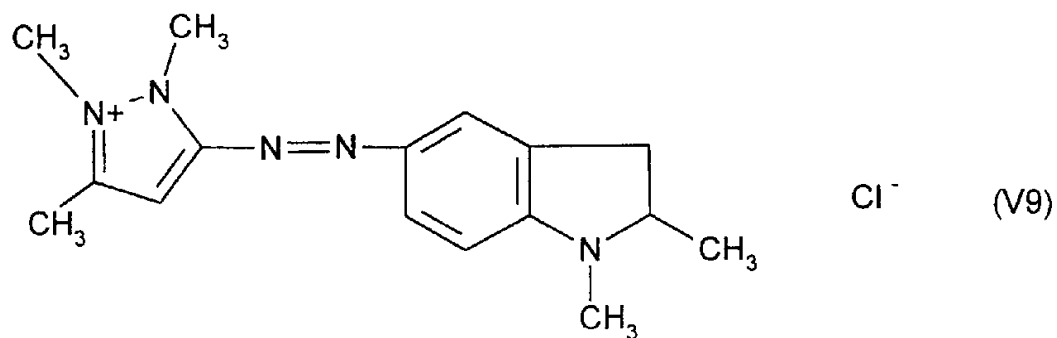
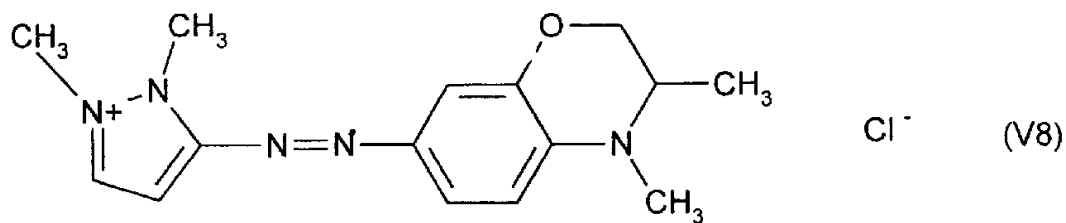
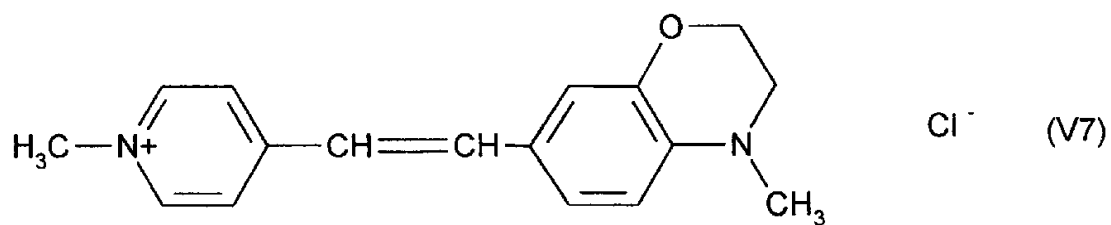
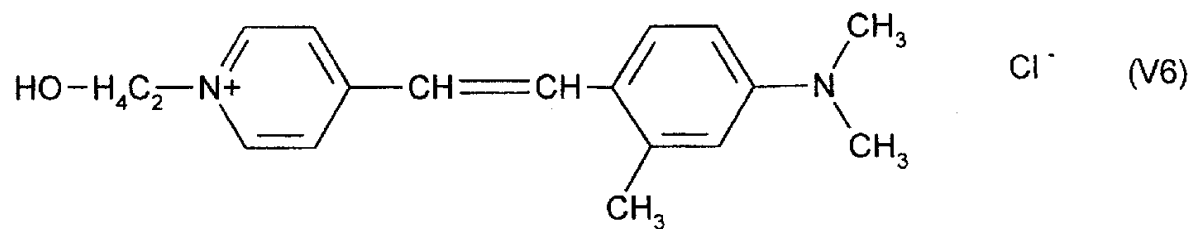
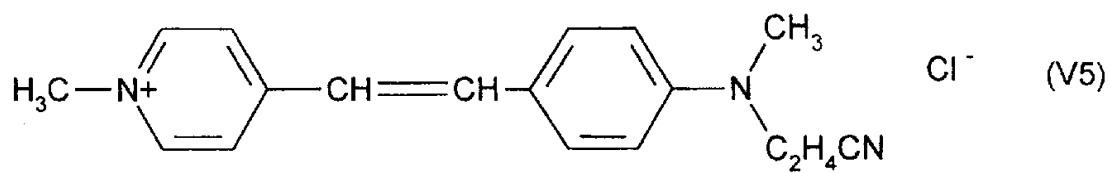


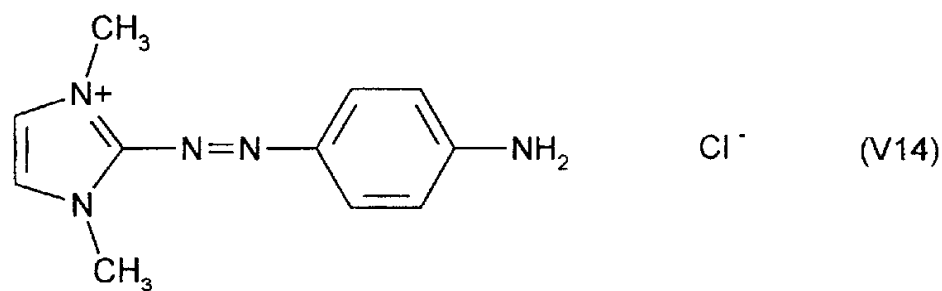
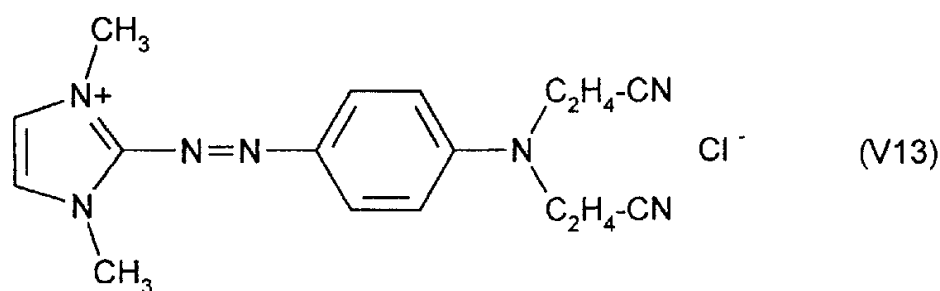
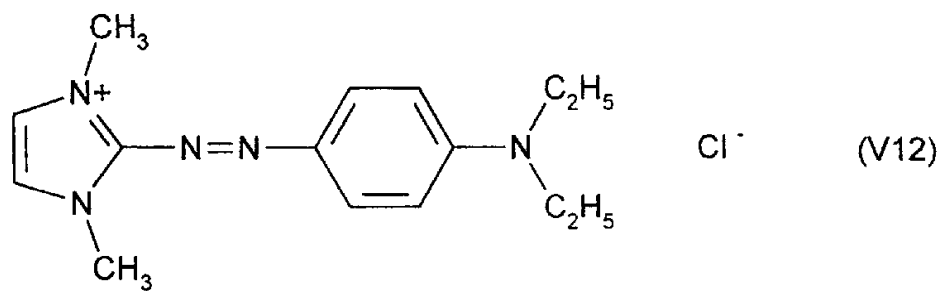
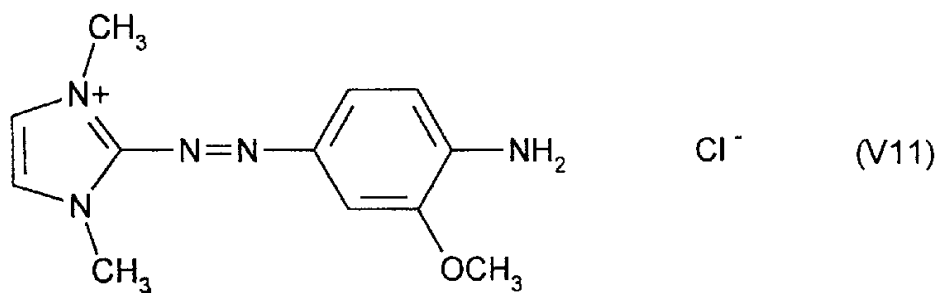
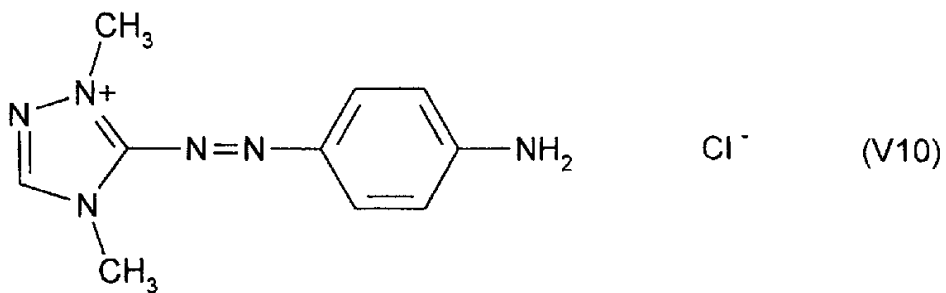
5 其中 R_{36} 表示 C_1-C_4 烷基,

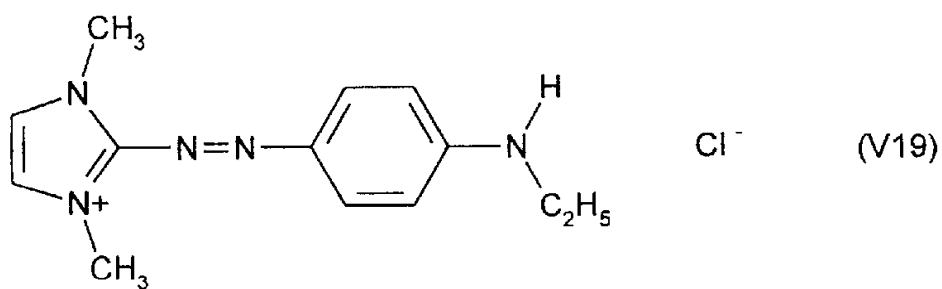
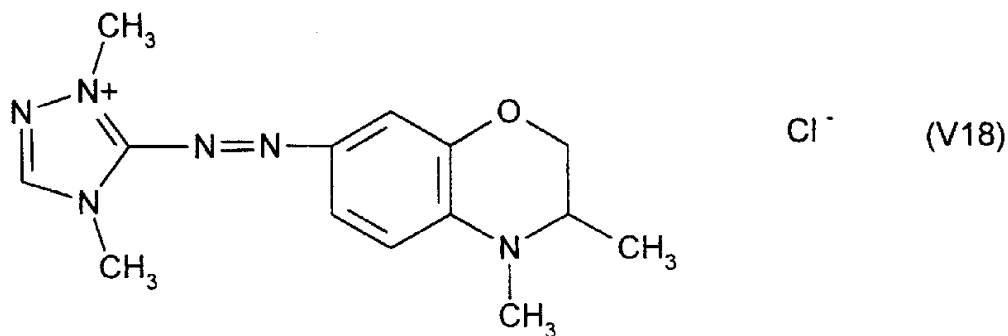
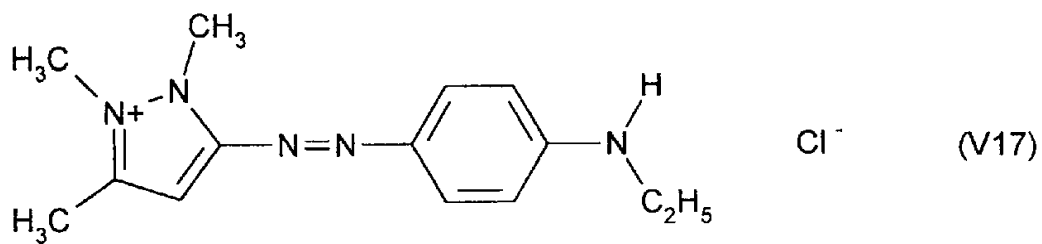
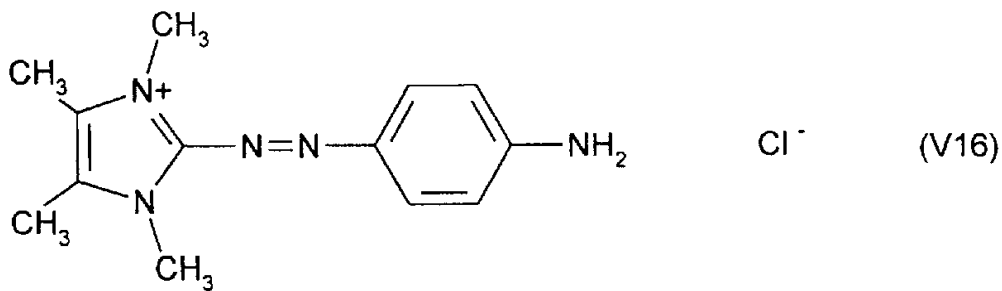
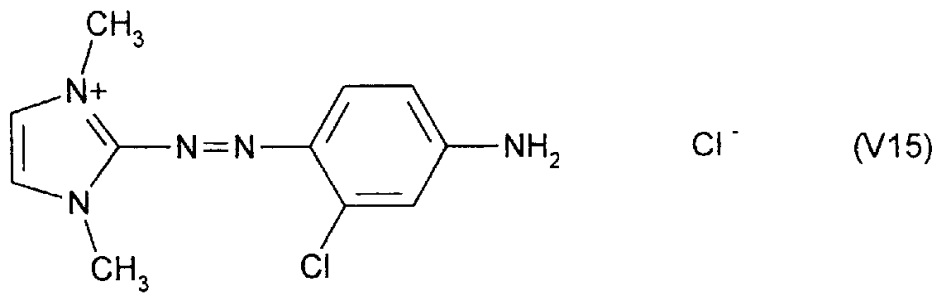
可用于本发明现成染料组合物的式 (V)、(VI)、(VII) 和 (VII') 所示阳离子直接染料是已知化合物, 并且公开在, 例如 W095/01772、W095/15144 和 EP-A-0, 714, 954 中。

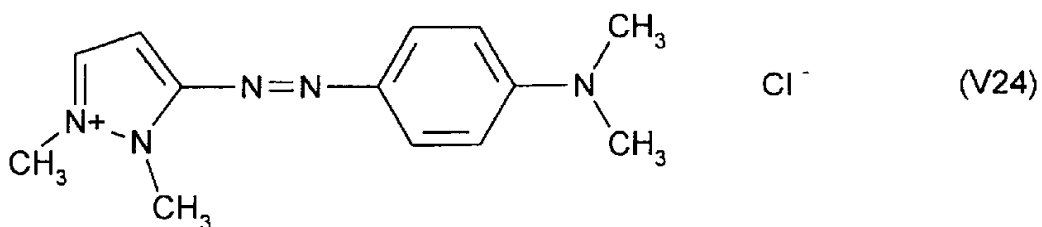
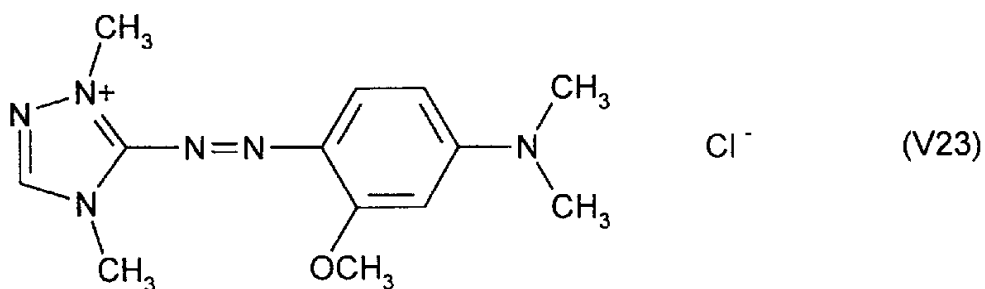
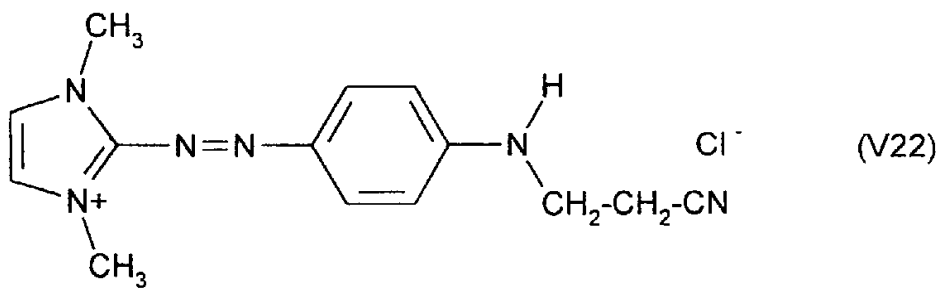
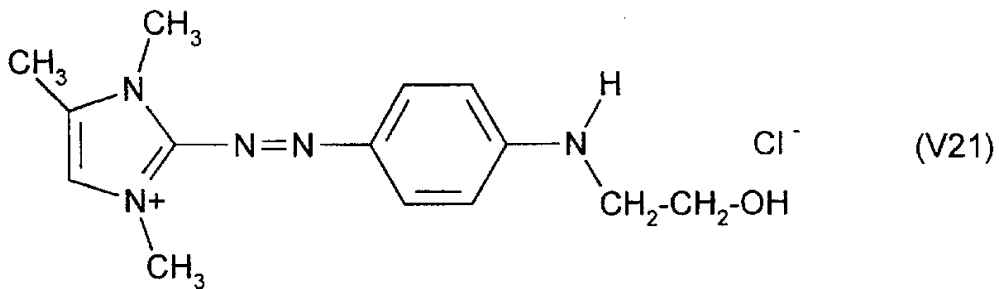
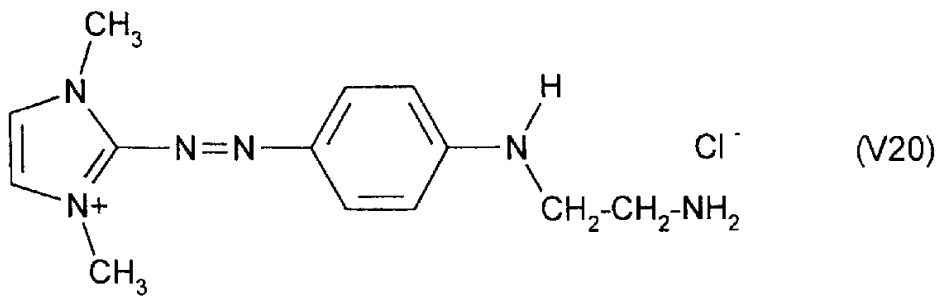
10 在可用于本发明现成染料组合物的式 (V) 所示阳离子直接染料中, 特别值得提及的是结构式 (V1) 至 (V52) 的化合物:

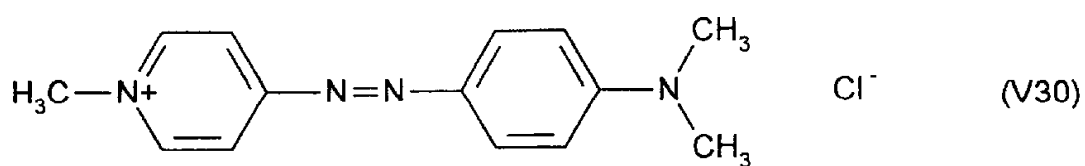
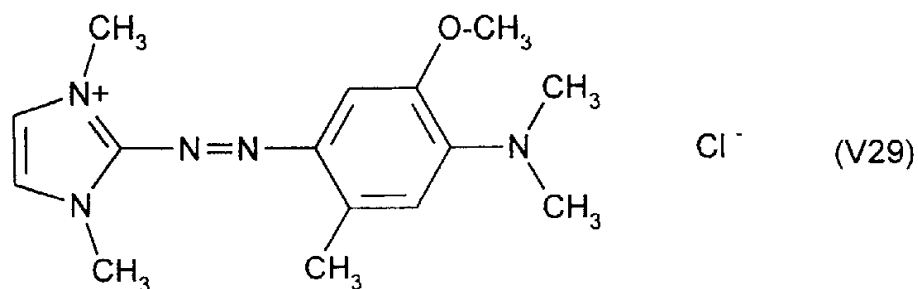
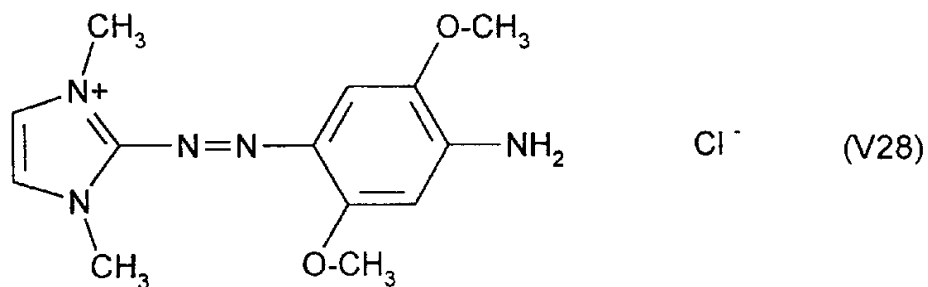
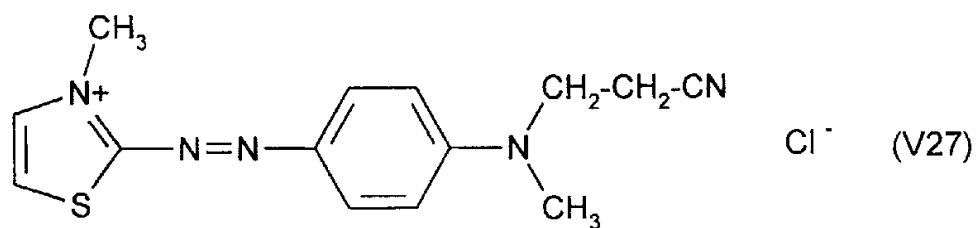
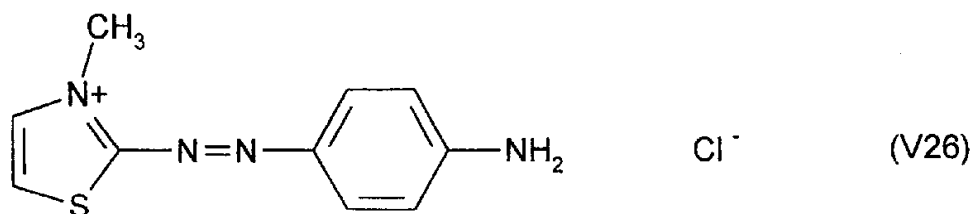
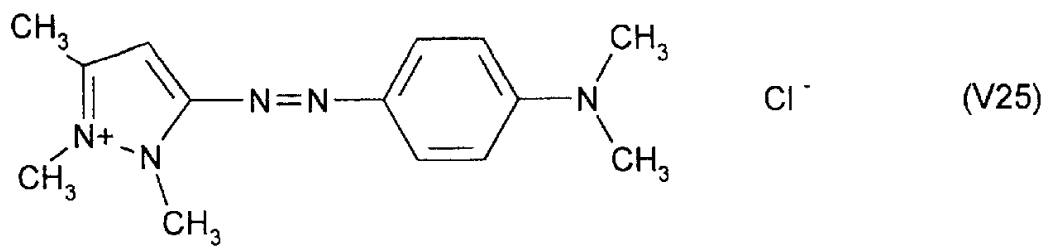


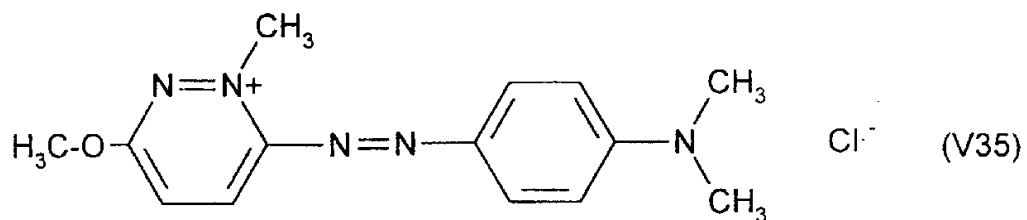
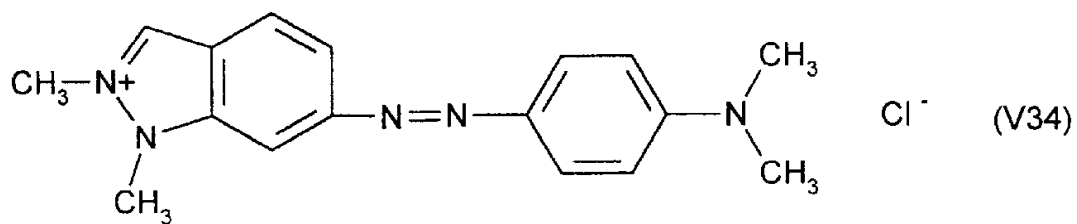
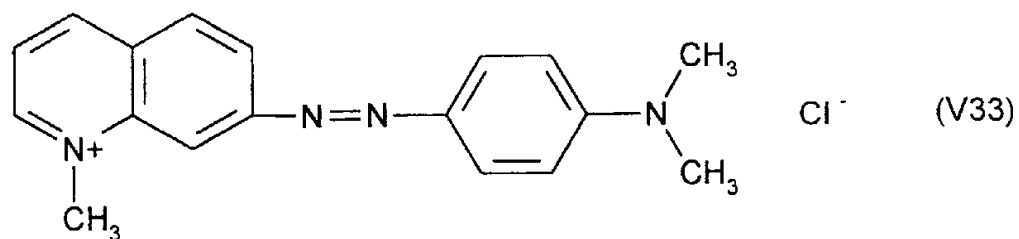
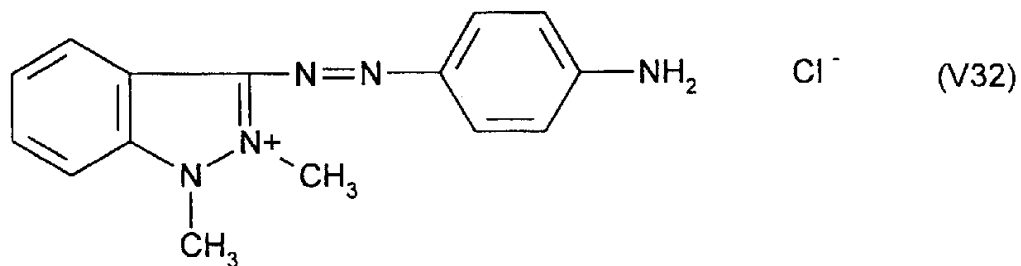
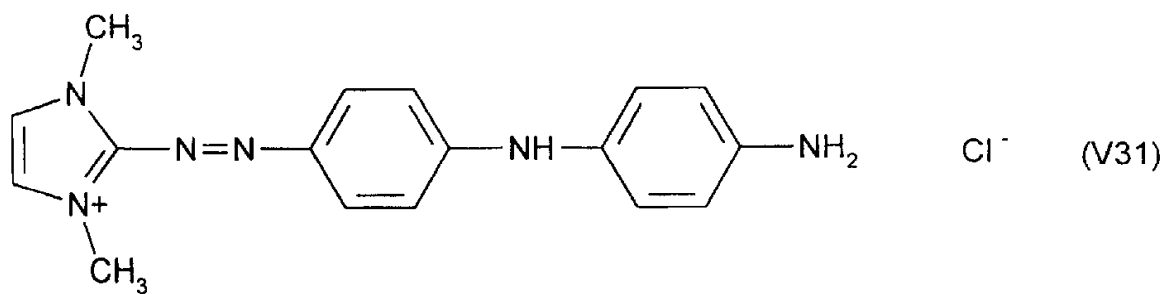


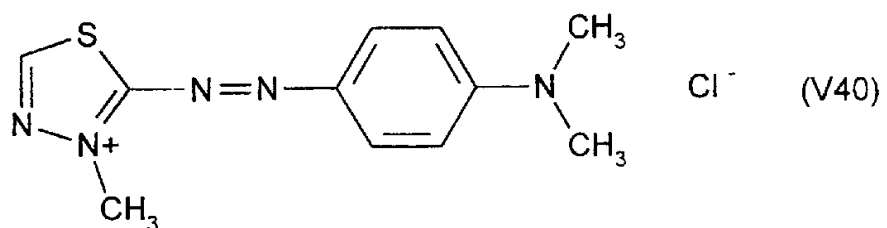
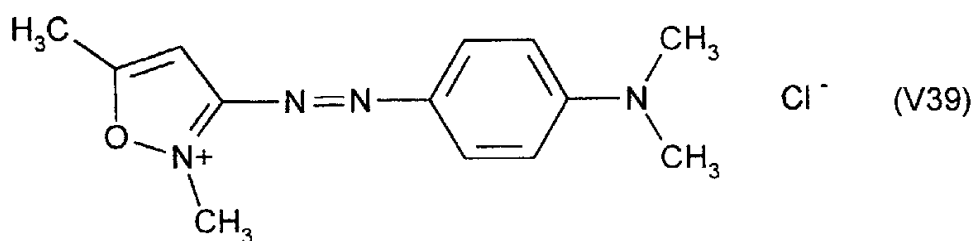
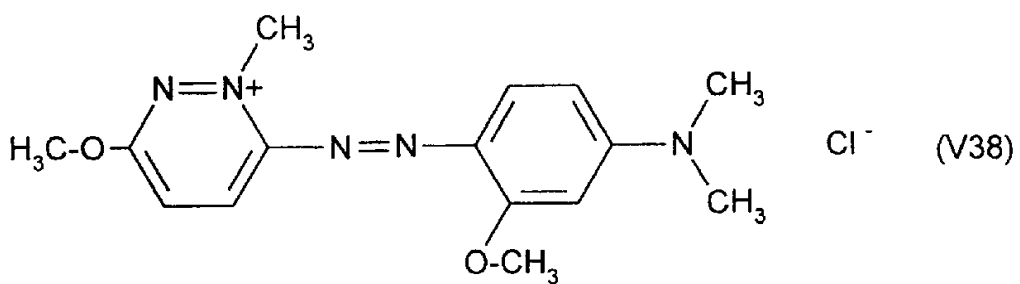
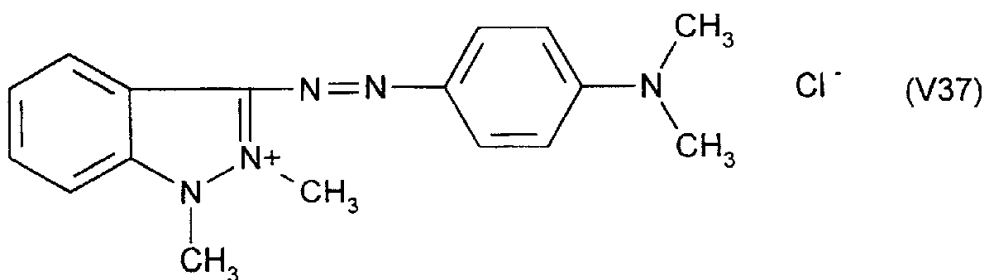
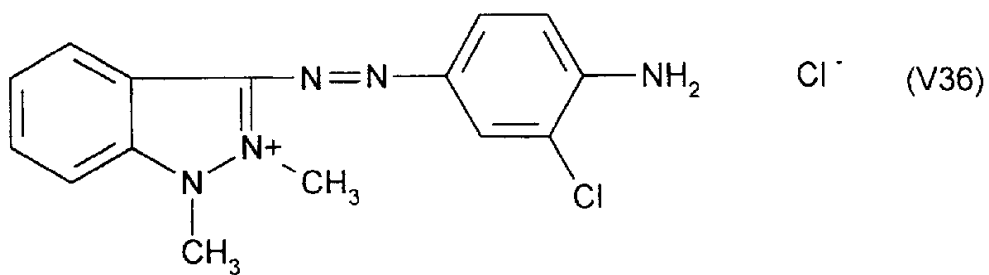


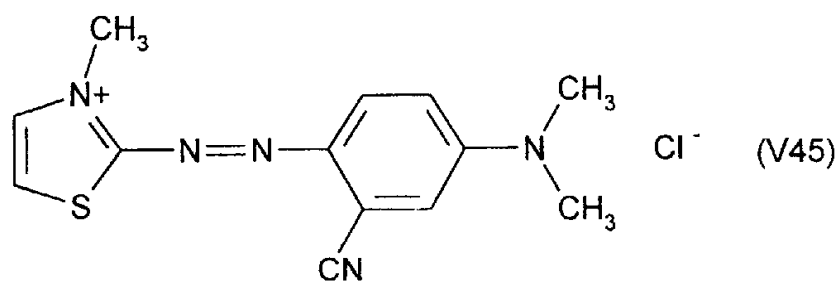
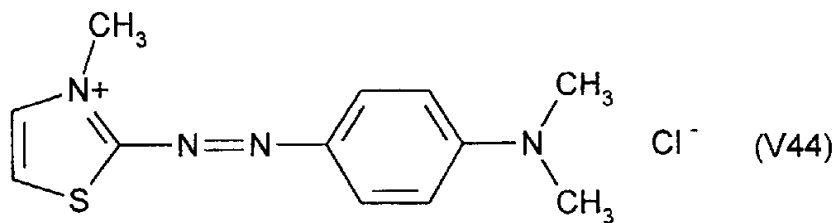
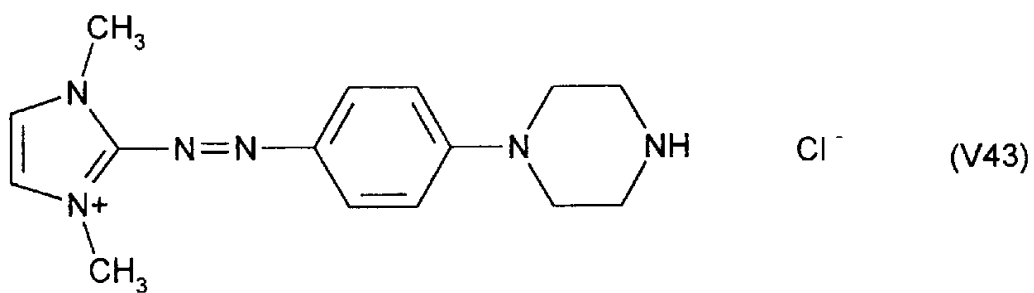
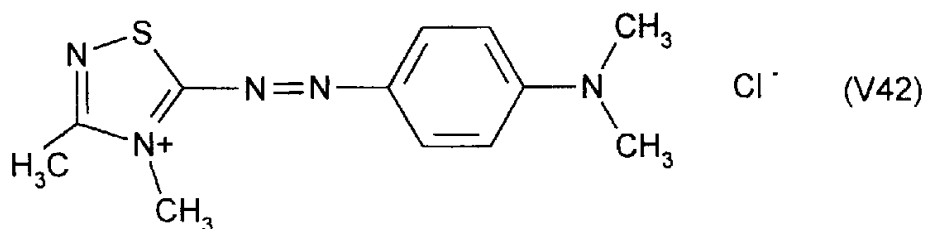
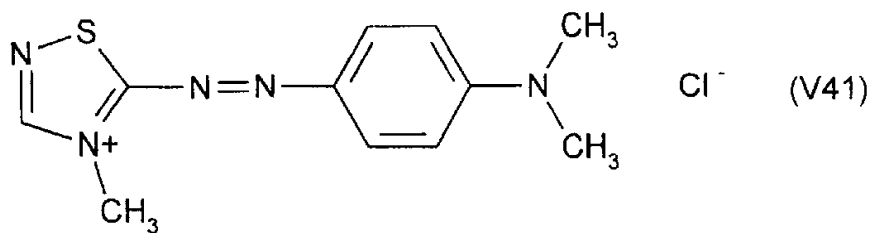


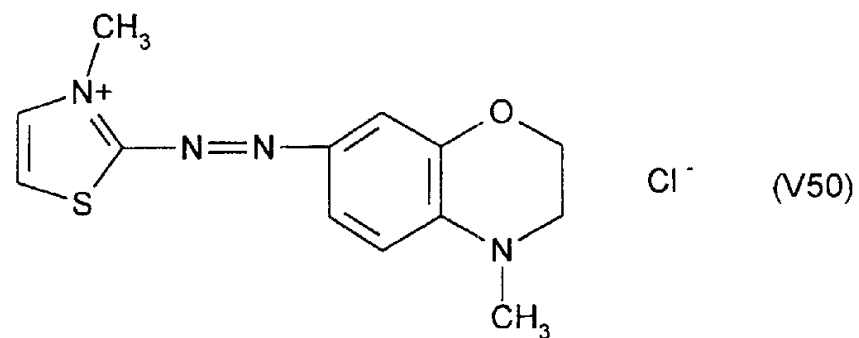
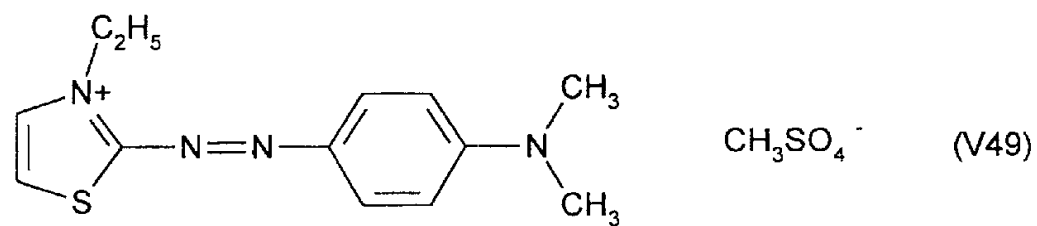
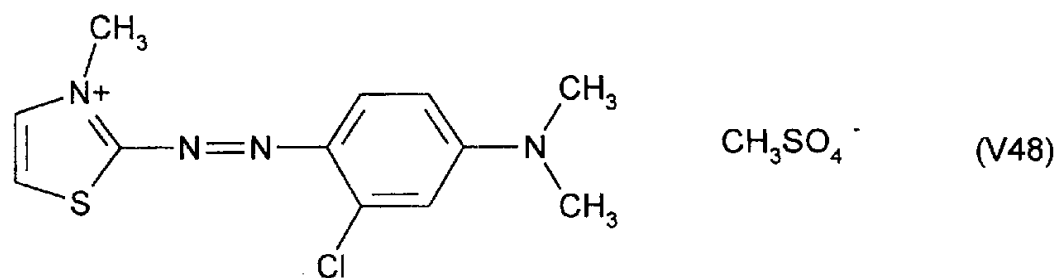
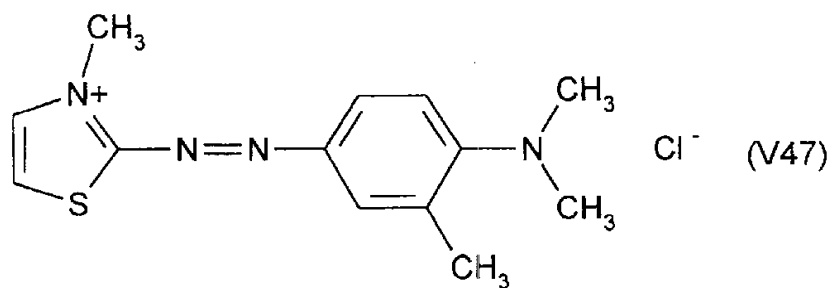
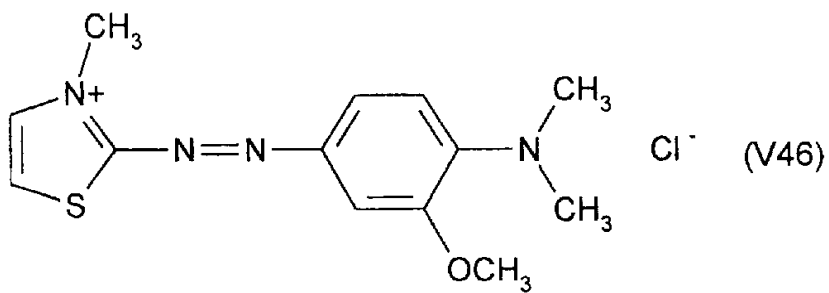


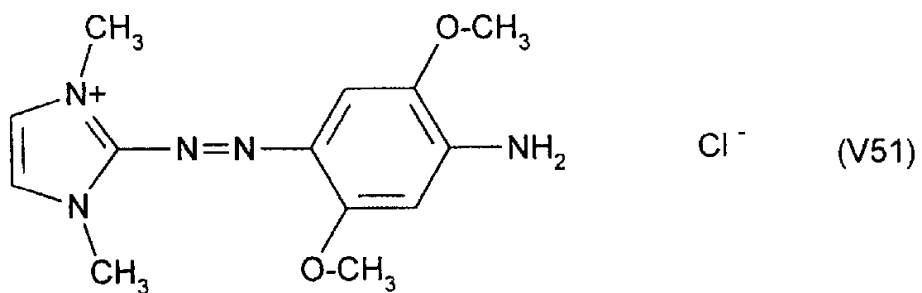




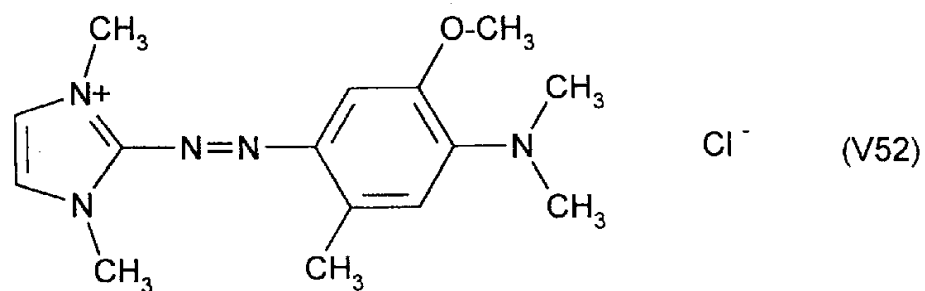






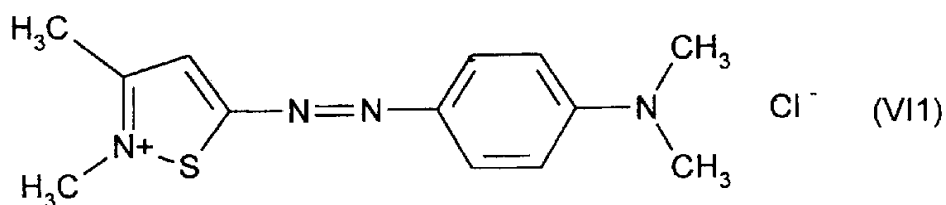


, 和

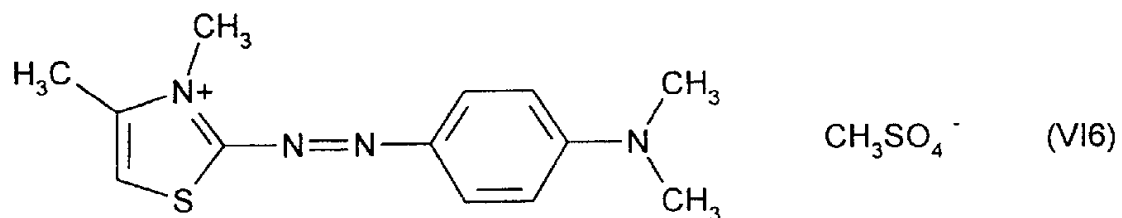
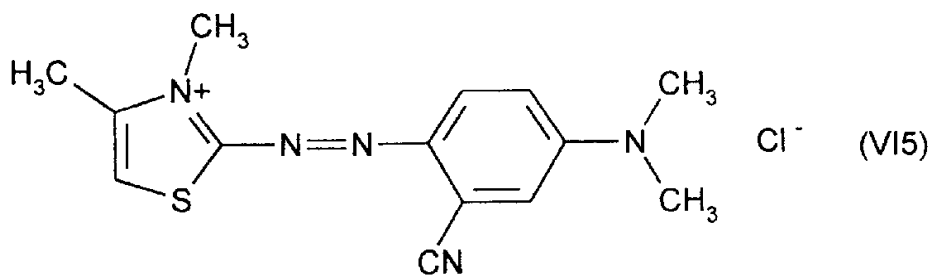
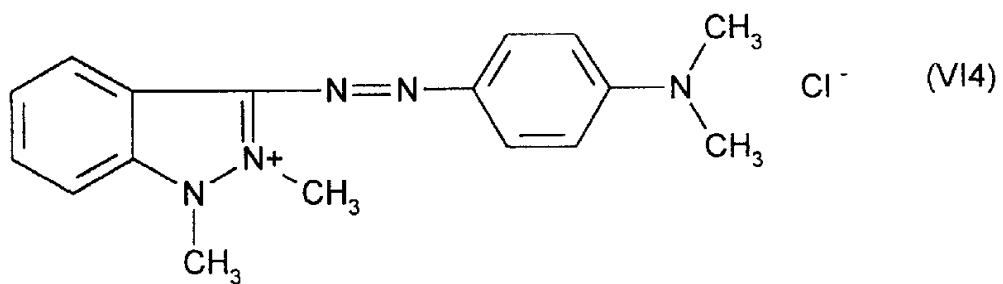
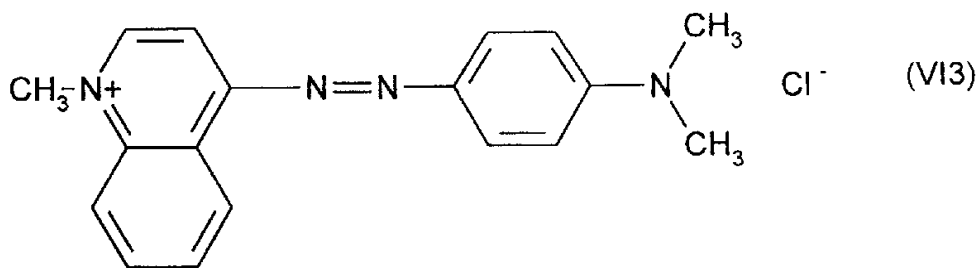
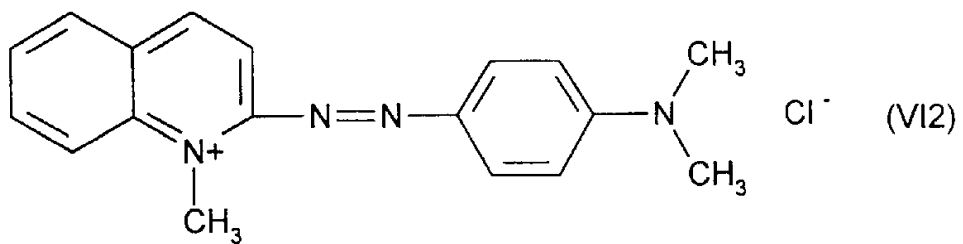


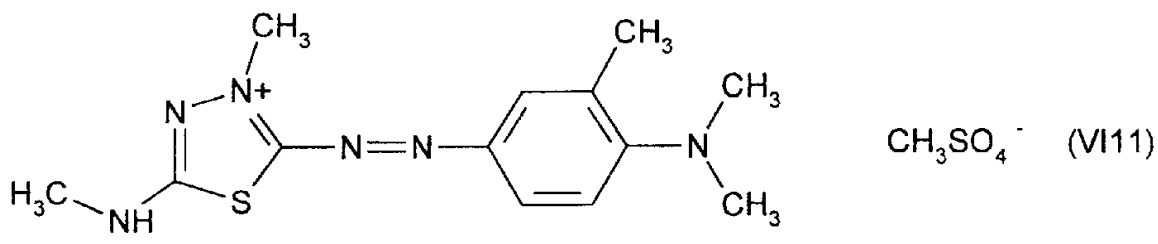
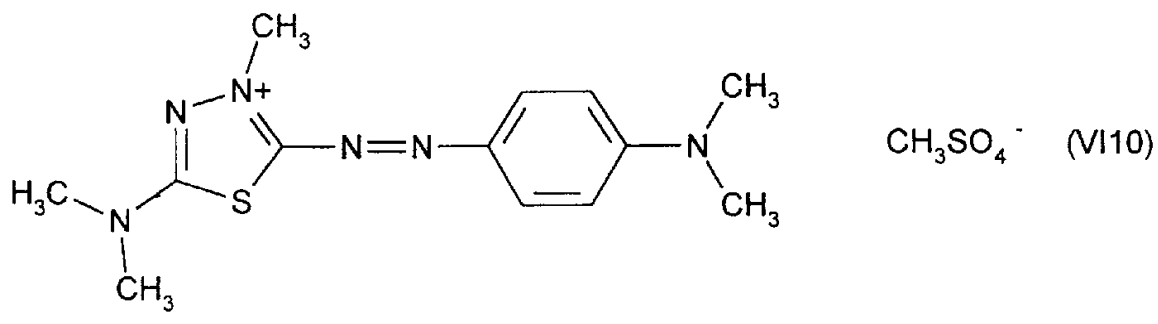
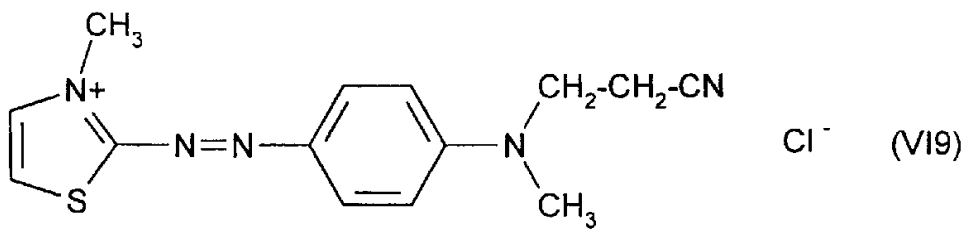
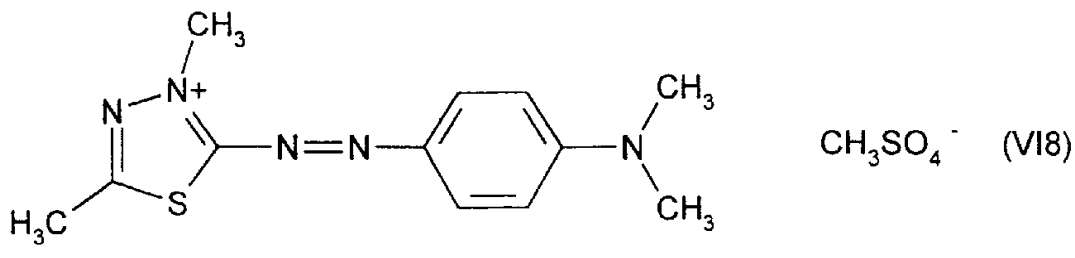
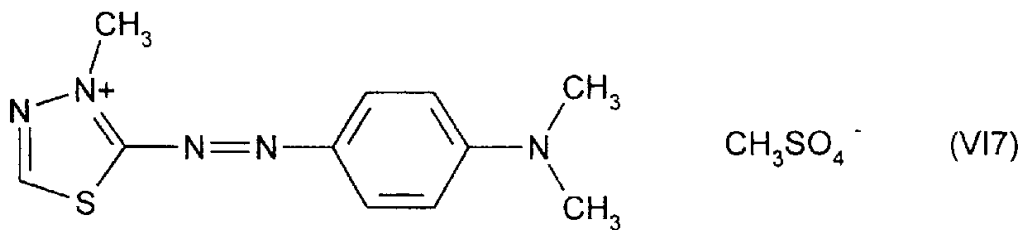
在上述结构 (V1) 至 (V52) 的化合物中, 最优选的是结构 (V1)、(V2)、(V4)、(V14) 和 (V31) 相应的化合物。

5 在可用于本发明现成染料组合物的式 (VI) 阳离子直接染料中, 特别值得提及的是 (VI1) 至 (VI12) 结构的化合物:

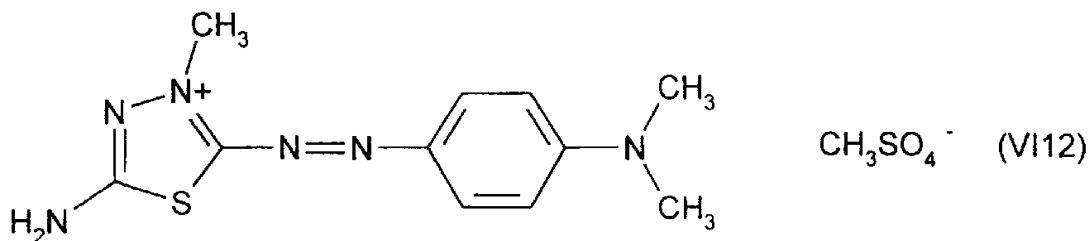


;

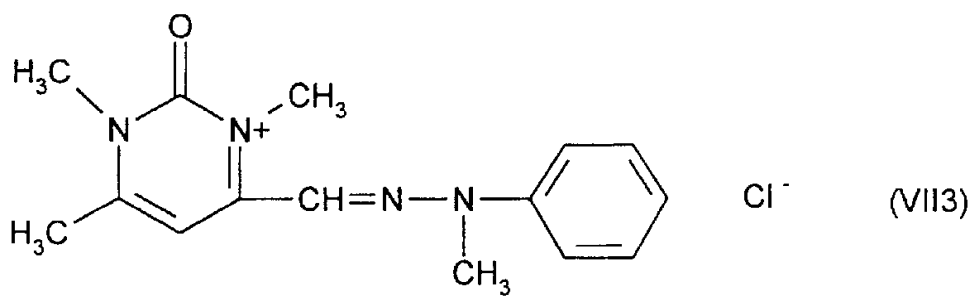
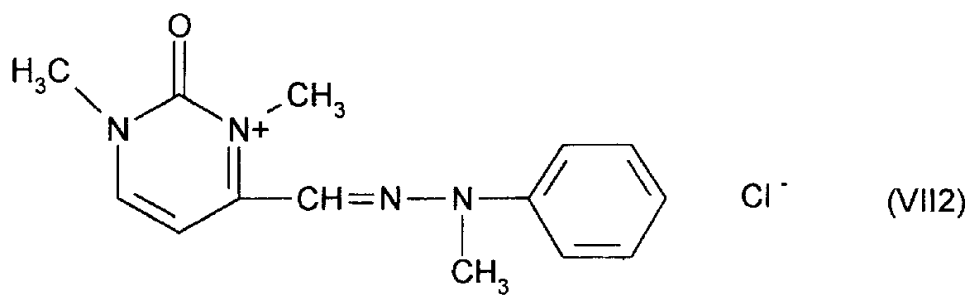
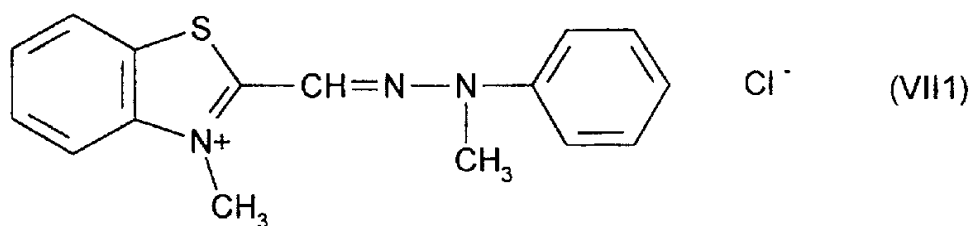


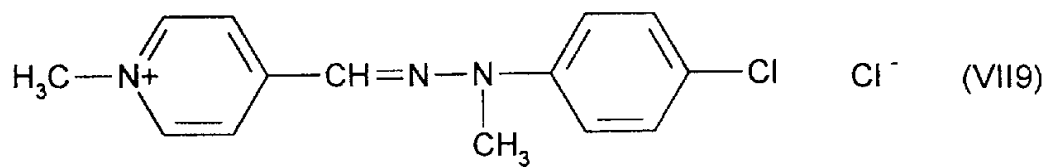
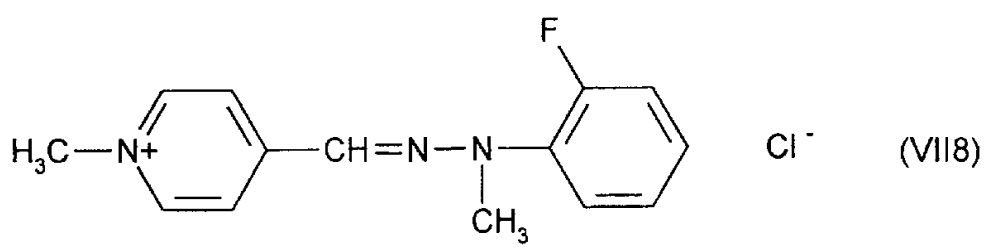
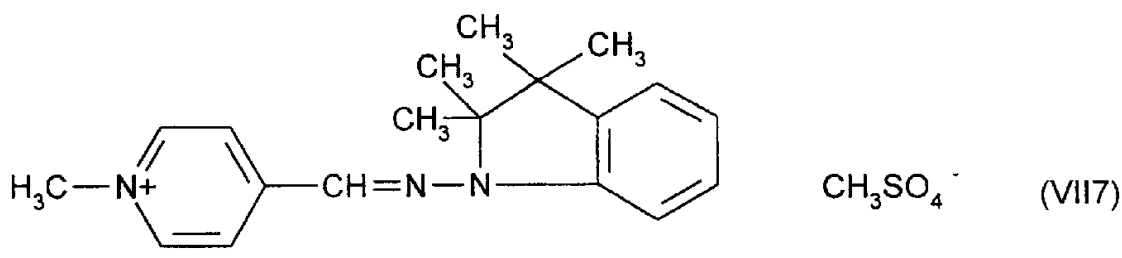
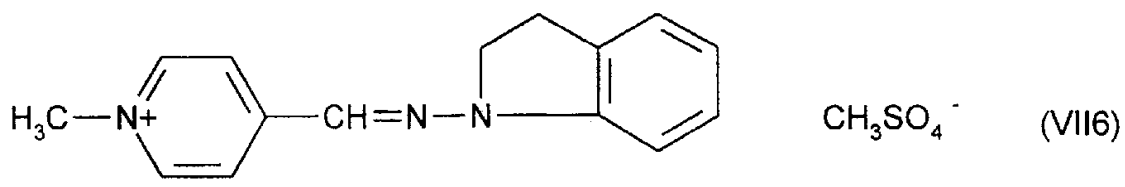
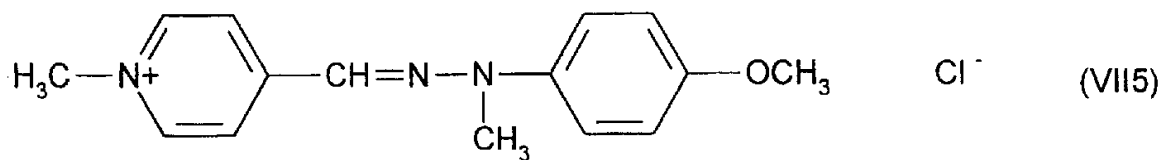
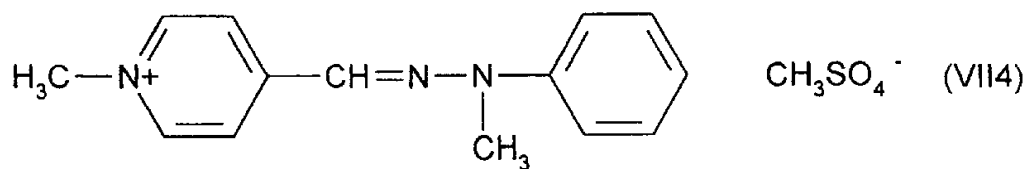


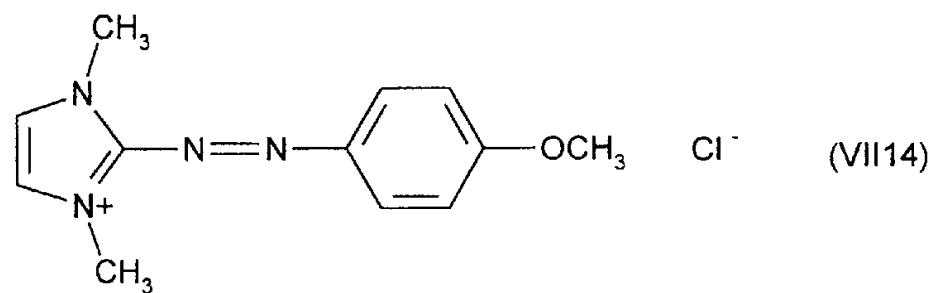
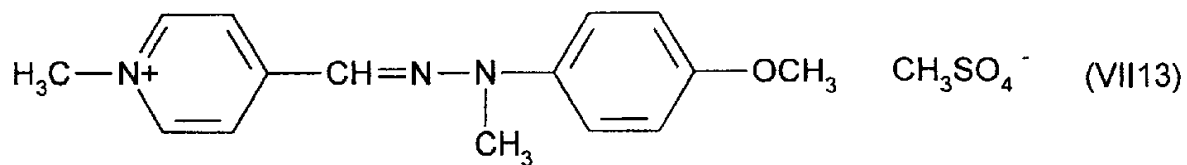
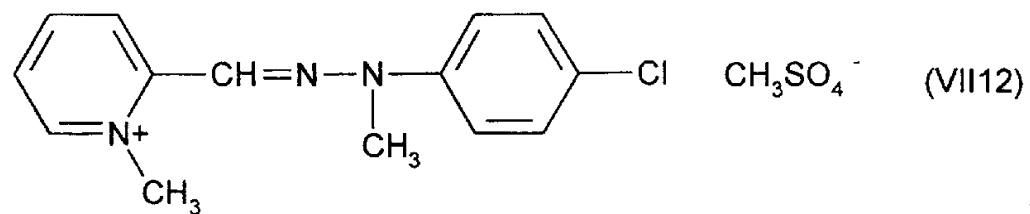
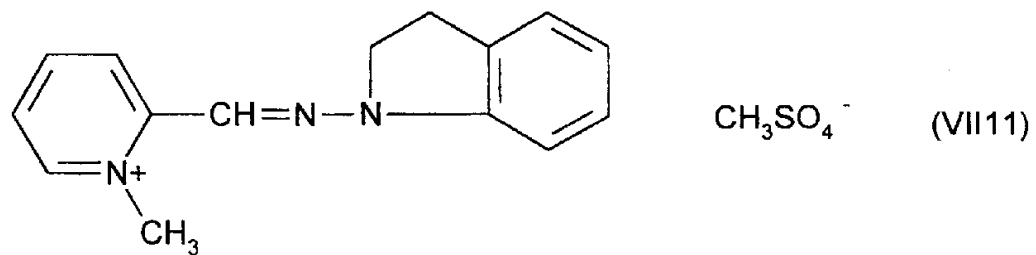
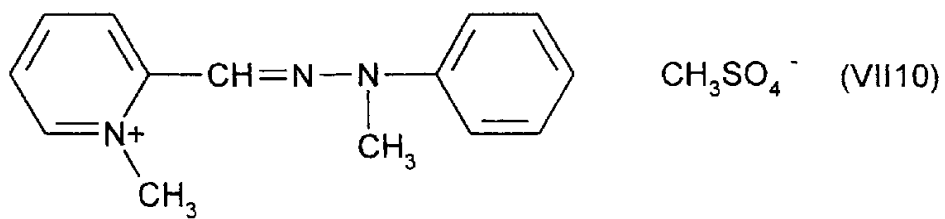
和

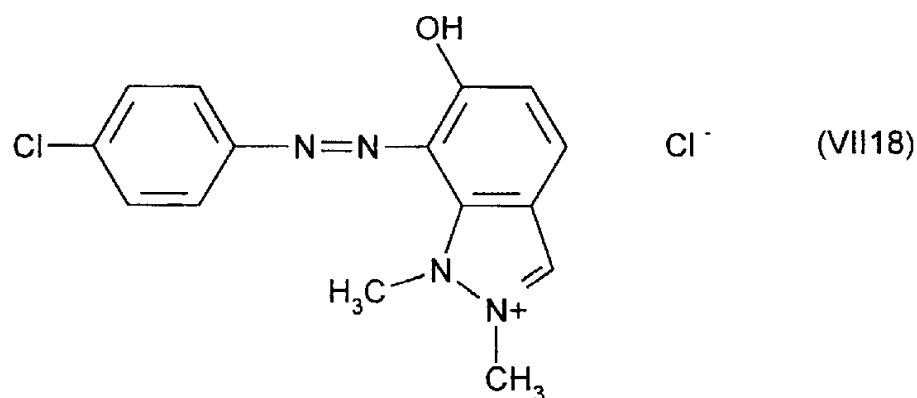
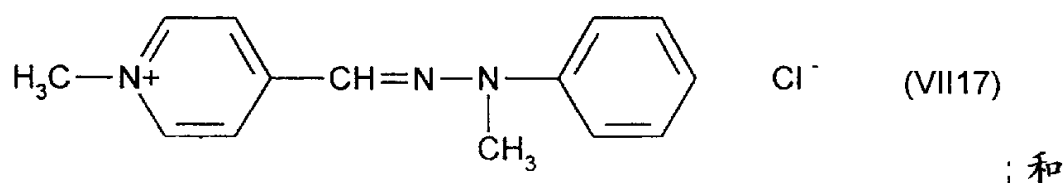
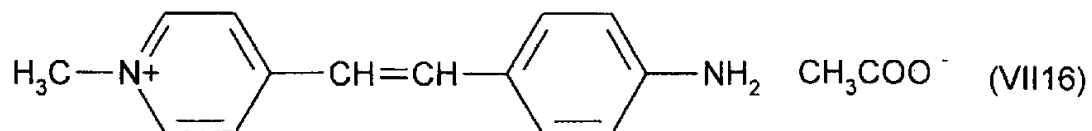
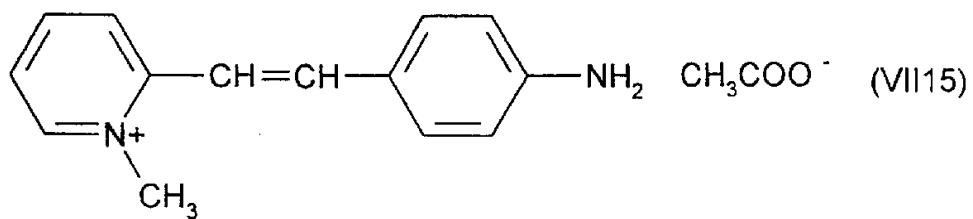


在可用于本发明现成染料组合物的式(VII)阳离子直接染料中,特别值得提及的是(VII 1)至(VII 18)结构的化合物:



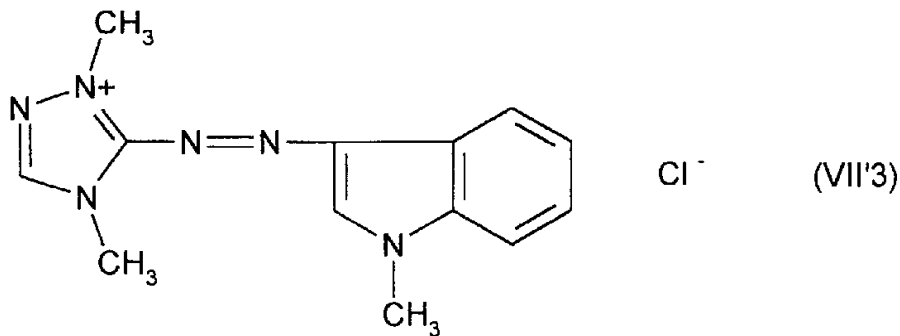
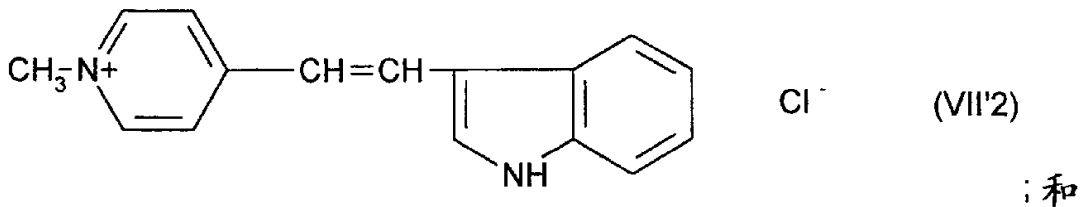
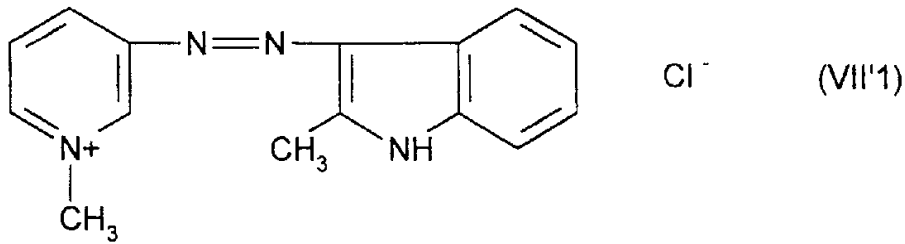






在式 (VII1) 至 (VII18) 所示的特定阳离子直接染料中, 最优选 (VII4)、(VII5) 和 (VII13) 结构的化合物。

在可用于本发明现成染料组合物的式 (VII') 阳离子直接染料中, 特别值得提及的是 (VII'1) 至 (VII'3) 结构的化合物:



本发明所用阳离子直接染料优选约占该现成染料组合物总重量的 0.001% 至 10% (重量), 并且更优选约占总重量的 0.05% 至 5% (重量)。

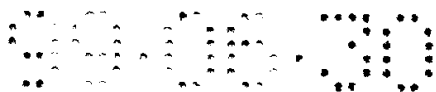
5 本发明所述染料组合物也可以含有一种或多种成色剂和/或非离子直接染料, 特别是能改善上色深浅或令头发富于光泽的成色剂。

在可存在于本发明所述现成组合物中的成色剂中, 尤其值得一提的有: 间-苯二胺、间-氨基酚和间-二元酚以及杂环成色剂, 及其酸加成盐。

10 当它们存在时, 这些附加的成色剂优选约占所述现成染料组合物总重量的 0.0001% 至 10% (重量), 更优选约是 0.005% 至 5% (重量)。

通常, 本发明染料组合物组成(氧化显色碱和成色剂)中所用的酸加成盐尤其选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋

15 酸盐。



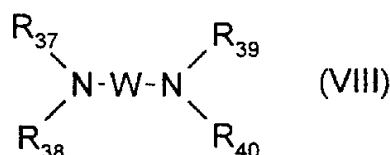
本发明现成染料组合物中适用于染色的介质(或载体)一般由水或由水和至少一种有机溶剂的混合物组成,用以将未充分溶于水的化合物溶解。对于有机溶剂,可提及的有,例如, C₁-C₄ 烷醇,例如乙醇和异丙醇;甘油;二元醇或二元醇醚,例如 2-丁氧基乙醇,丙二醇、丙二醇单甲醚、二甘醇的单乙醚和单甲醚;和芳香醇,例如苜醇或苯氧基乙醇;以及类似物质及其混合物。

所述溶剂可以以一定比例存在,并且优选是染料组合物总重量的 1% 至 40% (重量),更优选约 5% 至 30% (重量)。

本发明确成染料组合物的 pH 需选择在使 2-电子氧化还原酶充分发挥其酶促活性的范围内。通常约在 5 至 11,优选在约 6.5 至 10 之间。角质纤维染色所常用的酸化剂或碱化剂可以将 pH 调节至所需值。

在酸化剂中,可提及的有,例如,无机酸或有机酸,例如盐酸、正磷酸、硫酸;羧酸,例如,乙酸、酒石酸、柠檬酸或乳酸;和磺酸。

在碱化剂中,可提及的有,例如,氨水,碱性碳酸盐、烷醇胺(例如单-、二-和三-乙醇胺)、2-甲基-2-氨基丙醇及其衍生物、氢氧化钠、氢氧化钾以及下式(VIII)所示化合物:



其中 W 是亚丙基,它任选地被羟基或 C₁-C₄ 烷基取代; R₃₇、R₃₈、R₃₉ 和 R₄₀ 可以相同或不同,并且代表氢原子或 C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 羟烷基。

本发明现成染料组合物还可以含有多种常用于染发组合物的辅剂,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;抗氧化剂;除本发明所用 2-电子氧化还原酶以外的酶,例如过氧化物酶;渗透剂;多价整合剂;香料;缓冲剂;分散剂;调理剂,例如聚硅氧烷,该聚硅氧烷可以是挥发性或非挥发性的,并且可以经过改性;成膜剂;神经酰胺;防腐剂和遮光剂。



无需指出，本领域人员应对这种或这些任选性补充化合物作出谨慎选择，以使本发明组合物的本质优越性不受到或基本上不受到上述加料的不良影响。

5 本发明的现成染色组合物可以为多种形式，例如液体、膏霜或凝胶的形式，它们可经或不经加压密封，或者是任何其它适用于角质纤维，尤其是人体头发染色的形式。这种情况下，氧化染料和 2-电子氧化还原酶同时存在于该组合物中，因此该组合物一定不能含有氧气，以避免氧化染料的预先氧化。

10 本发明的主题还在于采用上述现成染料组合物对角质纤维特别是人体头发进行染色的方法。

本方法中，将至少一种上述的现成染料组合物涂敷在角质纤维上，并保持足够的时间以使显色达到预期的着色，然后漂洗角质纤维，再经或不经洗发剂清洗，再次漂洗并干燥。

15 角质纤维显色所需的时间一般为 3 至 60 分钟，更具体为 5 至 40 分钟。

20 根据本发明的一个具体实施方案，该方法包括：分开贮存组合物(A)和组合物(B)的预备步，组合物(A)在适用于染发的介质中含有至少一种氧化显色碱和至少一种阳离子直接染料；并且组合物(B)在适合染色的介质中含有至少一种在所述酶的供体存在条件下的至少一种 2-电子氧化还原酶型酶；然后在使用时将上述物质混合，随后将该混合物涂敷在角质纤维上。

25 本发明的另一主题是一种多室染色设备或“盒”，或其它多室包装体系，其中第一室中装有上述的组合物(A)，并且第二室内装有上述的组合物(B)。该装置可配有能将所需的化合物输送到头发上的部件，如在与本发明同一申请人的法国专利 2586913 中述及的装置。

下列实施例仅用于说明本发明但对本发明的范围不构成任何限定。

实施例

30 实施例 1 至 3: 染色组合物



制备下列现成染料组合物(含量以克计):

组成	1	2	3
对-苯二胺(氧化显色碱)	0.7	-	0.36
结构(V1)的红色阳离子直接染料	0.6	-	-
对-氨基酚(氧化显色碱)	-	0.187	-
5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基-苯酚 (成色剂)	-	0.21	0.36
结构(V4)的橙色阳离子直接染料	-	0.065	-
阳离子直接染料: 碱性红 76 (Arianor 茜草红)	-	-	0.12
来自球形节杆菌的尿酸酶, 其浓度是 20 国际单位(I.U.)/mg, 由 Sigma 公 司出售	1.5	1.5	1.5
尿酸	1.5	1.5	1.5
共用染料载体(*)	(*)	(*)	(*)
软化水 适量至	100g	100g	100g

(*) 共用染料载体

- 乙醇 20.0g
- 由 Aqualon 公司以商标名 Natrosol 250HR®销售的羟乙基纤维素 1.0g
- 由 SEPPIC 公司以商标名 Oramix CG110®销售的经柠檬酸铵(0.5%)缓冲的含 60% 活性成分(A.M.)的聚(C₈-C₁₀)烷基糖苷水溶液 8.0g
- 单乙醇胺 适量 pH=9.5

5 将各上述现成染料组合物涂敷在天然灰色头发辮上并保持 30 分钟, 所用灰发中包含 90% 的白发。随后漂洗、用标准香波洗涤并干燥。

染发的颜色深浅见下表:

实施例	所得的颜色深浅
1	深红色
2	红铜光泽的金发
3	紫红色金发