

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09B 43/00 (2006.01)

A61K 8/40 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510109830.9

[43] 公开日 2006年3月8日

[11] 公开号 CN 1743382A

[22] 申请日 2005.6.22

[21] 申请号 200510109830.9

[30] 优先权

[32] 2004.6.23 [33] FR [31] 0406870

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 A·格里夫斯 H·戴维

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郜红 赵苏林

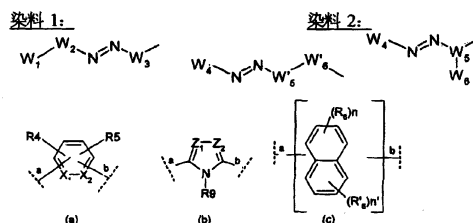
权利要求书 10 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

特殊阳离子重氮化合物，含其作为直接染料的组合物，角蛋白纤维染色方法及其装置

[57] 摘要

本发明涉及右图结构式的阳离子重氮化合物：
染料 1 - LK - 染料 2，在结构式中 W_1, W_6 : $-NR_1$
 $R_2, -OR_3/W_6$: $-NR'_1-$, W_2, W_5, W'_5 : 上面结构式(a)到(c)的基团， W_3, W_4 : 阳离子芳香族杂环；LK: $C_1 - C_{40}$ 烃链，它是饱和或不饱和、直链或支链、环或非环状的、芳香族或非芳香族的，被至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团任选取代或任选间断。 本发明还涉及含所述化合物作为直接染料的染料组合物，还涉及使用此组合物的角蛋白染色方法和多室装置。

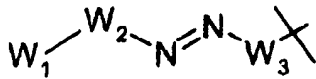


1. 下列结构式(I)的阳离子化合物或其与酸的加成盐:

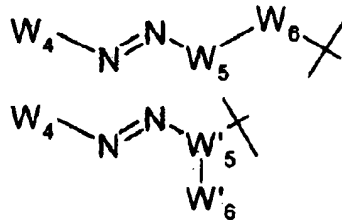
染料1-LK-染料2 (I)

5 其中染料1和染料2表示:

染料1:



染料2:



在结构式中:

10 W_1 和 W'_6 相互独立地表示基团-NR₁R₂ 或-OR₃, 其中 R₁、R₂ 和 R₃ 相互独立地表示氢原子或饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₂₀ 并且优选 C₁-C₁₆ 的烃链, 该烃链能够形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂原子或一个或多个含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮; R₁ 和 R₂ 可能与它们所连接的氮原子形成任选取代的 5-或 7-元杂环, 该杂环任选含另外的氮或非氮杂原子;

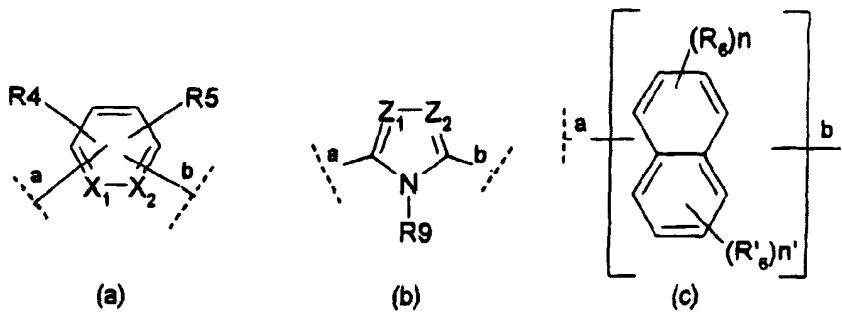
15 W_6 表示基团-NR'₁-或-O-, 其中 R'₁ 代表氢原子, 饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₂₀ 并优选 C₁-C₁₆ 的烃链, 该烃链能形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂原子或一个或多个含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;

20 W_6 中的 R₁、R₂ 或 R₃ 基相互独立, 可以任选与部分 LK 基团和各自所连接的氮或氧原子形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环;

W_6 中的 R'₁ 基可以任选与它所连接的氮原子和部分 LK 基团形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环, 该杂环任选包含选自氮和氧的其它杂原子;

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

25



在结构式中:

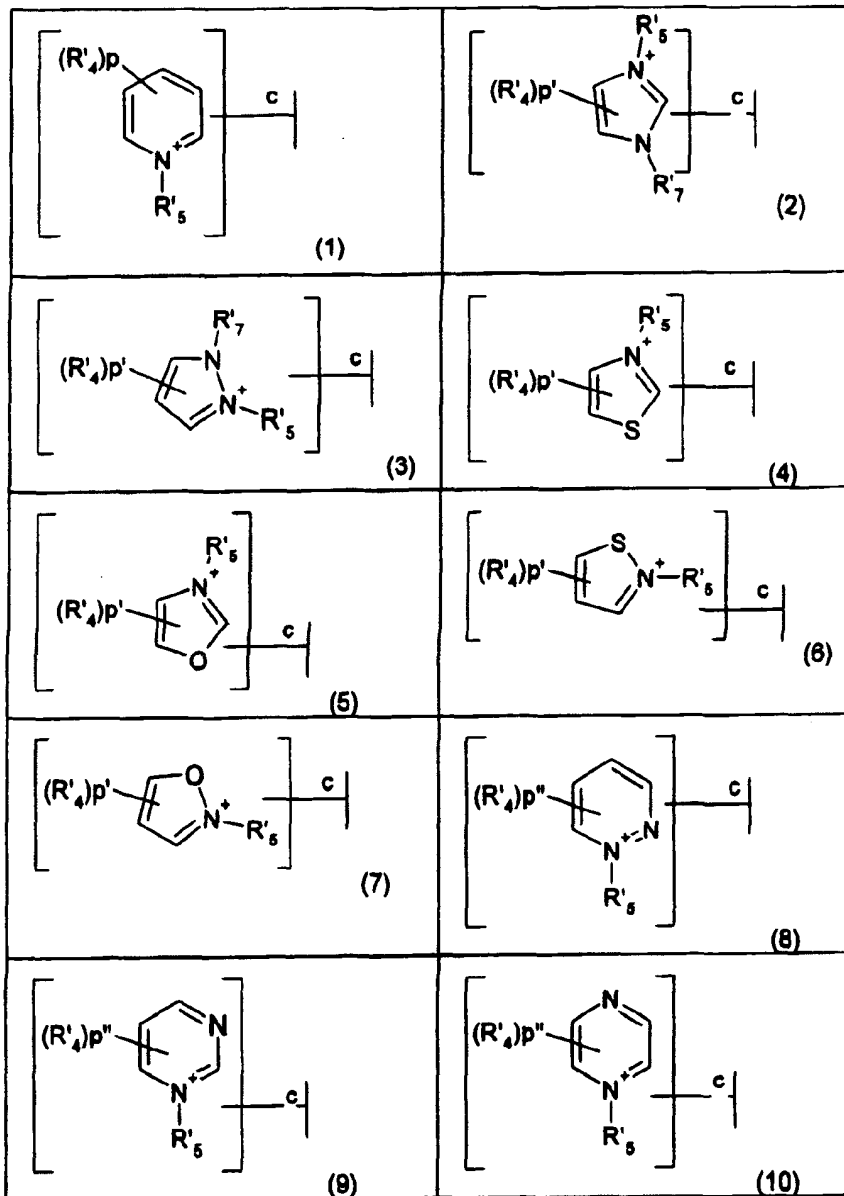
- X₁ 表示氮原子或基团 CR₇;
- X₂ 表示氮原子或基团 CR₈;
- 5 - Z₁ 表示氮原子或基团 CR₁₀;
- Z₂ 表示氮原子或基团 CR₁₁;
- R₄, R₅, R₆, R'₆, R₇, R₈, R₁₀ 和 R₁₁ 相互独立地表示:
 - 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₁₆ 烃链, 该烃链能形成一个或多个任选取代的 3-到 6 元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂
 - 10 原子或含至少一个杂原子的一个或多个基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;
 - 羟基,
 - C₁-C₄ 烷氧基, C₂-C₄(多)羟基烷氧基; 烷氧基羰基(RO-CO-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基, 或烷基羰氧基(RCO-O-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基;
 - 氨基, 被一个或多个相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的
 - 15 氨基, 这两个烷基可能与它们所连接的氮原子形成任选含其它的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环; 烷基羰基氨基(RCO-NR-), 其中基团 R 相互独立地表示 C₁-C₄ 烷基; 氨基甲酰基((R)₂N-CO-), 其中 R 基可以相同或不同, 相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 脲基(N(R)₂-CO-NR'-), 其中基团 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 氨磺酰基((R)₂N-SO₂-), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 烷基磺酰氨基(RSO₂-NR'-), 其中基团 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 胍基(R'₂N-C(=NH₂⁺)-NR-), 其中基团 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基;
 - 硝基; 氰基; 卤素原子, 优选氯或氟;
 - R₄, R₅, R₆, R'₆, R₇, R₈, R₁₀ 和 R₁₁ 可以表示氢原子;
 - R₄, R₅, R₆, R'₆, R₇, R₈, R₁₀ 和 R₁₁ 相互独立地可以任选与所有或部分 W₁ 或
 - 25 W₆ 基团形成饱和或不饱和的、任选取代的 5-到 7-元杂环;
 - 从 W₅ 到 W₆ 或到 LK 基团的键;

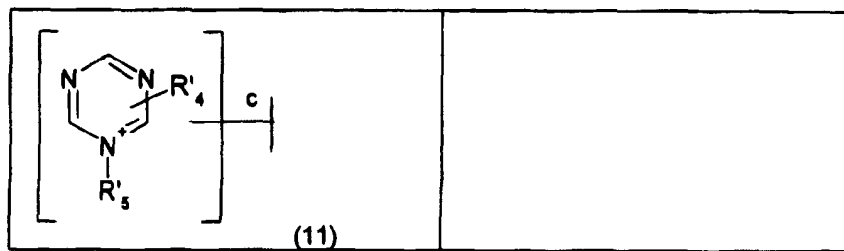
- a 表示从 W_2 、 W_5 或 W'_5 到偶氮基-N=N-的键;
- b 表示从 W_2 到 W_1 、从 W_5 到 W_6 、或从 W'_5 到 W_6 的键;
- R_9 表示:
-氢原子,

5 -直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1 - C_{16} 烃链, 该烃链能形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环,

- n 和 n' 表示整数而且它们的总和小于或等于 6; 应当注意, 当 n 和 n' 的总和小于 6 时, 各缺少的取代基是氢原子;

W_3 和 W_4 相互独立地表示下列(1)到(11)的结构式所示的阳离子杂芳基:





其中

-R'₄ 可以是相同或不同的, 取代主环, 其表示:

- 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₁₆ 链, 该链能形成一个或多个 3-到 6-元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂原子或一个或多个含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;
- 羟基,
- C₁-C₄ 烷氧基, C₂-C₄(多)羟基烷氧基; 烷氧基羰基(RO-CO-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基或烷基羰基(RCO-O-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基;
- 氨基, 被一个或多个相互独立的任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基, 两个烷基可能与它们所连接的氮原子形成任选含其它的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环; 烷基羰基氨基(RCO-NR'), 其中 R 基表示 C₁-C₄ 烷基, R'基表示氢或 C₁-C₄ 烷基; 氨基甲酰基 ((R)₂N-CO-), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 脲基 (N(R)₂-CO-NR'), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 氨基磺酰基 ((R)₂N-SO₂-), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 烷基磺酰氨基 (RSO₂-NR'), 其中基团 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 胍基(R')₂N-C(=NH₂⁺)-NR-, 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基;
- 硝基; 氰基; 卤素原子, 优选氯或氟;
- 主环的两个相邻碳原子上连接的两个 R'₄ 基可以任选形成芳香族或非芳香族的 5-或 6-元次级环, 该环任选被下列基团所取代: 至少一个氢; 至少一个羟基; 至少一个 C₁-C₄ 烷基; 至少一个 C₁-C₄ 烷氧基; 至少一个 C₂-C₄(多)羟基烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个相同或不同的、任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基; 优选该次级环是如上所述任选取代的 6-元芳环;
- 季铵化氮原子上连接的 R'₅, 在 W₄ 的情况下, 表示直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₁₆ 烃链, 该链能形成一个或多个任选取代的 3-到 6-元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂原子或一个或多个含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧或氮; R'₅ 基中直接连接到季铵化氮原子的原子是碳原子;

- 季铵化氮原子上连接的 R'_5 , 在 W_3 的情况下, 表示到 LK 的键;
 - R'_7 表示任选取代的 C_1-C_4 烷基; 任选取代的苯基; 任选取代的苄基;
 - 键 c 连接结构式(1)到(11) 所定义的阳离子基团到偶氮基, 所述键可以是在主环或次级环上; 优选地, 带偶氮基的键 a 在主环上;
- 5 - p 是 0 到 4 的整数, p' 是 0 到 2 的整数, p'' 是 0 到 3 的整数; 应当注意当主环不带有最大数目的取代基时, 则未取代的位置带有氮原子;

LK 表示饱和或不饱和的、直链或支链、环或非环、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_2-C_{40} 并优选 C_2-C_{20} 的烃链, 其任选被至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧或氮; 并且 LK 基团不含过氧基、硝基或亚硝基或键; 如果 LK 被连接到 W_5 , LK 可以以杂原子或含至少一个杂原子的基团封端, 杂原子优选氧或氮; 如果 LK 被连接到 W_6 , LK 可以以含至少一个杂原子的选自 $-CO-$ 和 $-SO_2-$ 的基团封端; 如果 LK 被连接到 W_3 , 经碳原子发生键合;

通过一个或多个美容上可接受的阴离子 An 确保上述化合物的电中性。

2. 根据在前的权利要求所述的化合物, 其特征在于 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R'_1 相互独立地表示:

- 氢原子;
- 任选取代的 C_1-C_6 烷基;
- 芳基或芳基烷基, 例如苯基或苄基, 芳基部分任选被取代;
- W_6 中的基团 R_1 、 R_2 或 R_3 相互独立, 可任选与部分 LK 基团和各自所连接的氮或氧原子形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环;
- W_6 中的 R'_1 基可以任选与它连接的氮原子和部分 LK 基团形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选含选自氮和氧的其它杂原子的、任选被取代的 5、6 或 7-元杂环。

3. 根据在前权利要求中任一项所述的化合物, 其特征在于基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R'_1 可以相同或不同, 表示:

- 氢原子;
- 任选取代的 C_1-C_3 烷基, 例如甲基、乙基、2-羟基乙基或 2-甲氧基乙基;
- 苯基, 任选被一个或多个选自羟基、 C_1-C_2 烷氧基和氨基或被任选带有至少一个羟基的一个或多个 C_1-C_4 基取代的氨基的基团取代;
- W_6 中的 R'_1 基能够与它所连接的氮原子和部分 LK 基团形成吡咯烷、哌啶、哌嗪或高哌嗪型 5-或 6-元杂环, 该环任选被一个或多个甲基、羟基、氨基或 (二) 甲基氨

基取代。

4. 根据在前的权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R'_1 可以相同或不同, 表示:

- 氢原子;
- 5 - 甲基、乙基、或2-羟基乙基;
- 苯基, 其任选被羟基、甲氧基、氨基、(二)甲基氨基或(二)(2-羟基乙基)氨基取代;
- W_6 中的 R'_1 基能够与它所连接的氮原子和部分 LK 基团形成 5-到 7-元杂环, 例如吡咯烷、3-羟基吡咯烷、3-二甲基氨基吡咯烷、哌啶, 2-(2-羟基乙基哌啶)、4-(氨基甲基)哌啶、4-(2-羟基乙基)哌啶、4-(二甲基氨基)哌啶、哌嗪、1-甲基哌嗪、1-(2-羟基乙基)哌嗪、1-(2-氨基乙基)哌嗪、1-羟基乙基乙氧基哌嗪、高哌嗪或 1-甲基-1, 4-全氢二氮杂草。

5. 根据在前权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R'_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 这些基团可以相同或不同, 表示:

- 15 - 氢原子, 对于 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 而言;
- 任选取代的 C_1 - C_{16} 并优选 C_1 - C_8 的烷基;
- 卤素原子, 例如氯、氟或溴;
- 羟基;
- C_1 - C_2 烷氧基; C_2 - C_4 (多)羟基烷氧基;
- 20 - 氨基; 被一个或两个可以相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基取代的氨基或 C_1 - C_4 二烷基氨基;
- 烷基羰基氨基($RCO-NR'$), 其中 R 基表示 C_1 - C_4 烷基, R' 基表示氢或 C_1 - C_4 烷基; 氨基甲酰基 ($(R)_2N-CO-$), 其中 R 基可以相同或不同, 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基; 烷基磺酰氨基($R'SO_2-NR-$), 其中 R 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基, R' 基表示 C_1 - C_4 烷基; 氨磺酰基($(R)_2N-SO_2-$), 其中 R 基可以相同或不同, 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基;
- 从 W_5 到 W_6 的键。

6. 根据在前权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于基团 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R'_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 可以相同或不同, 表示:

- 30 - 氢原子, 对于 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R'_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 而言;
- C_1 - C_4 烷基, 其任选被一个或多个选自下列基团的取代基取代: 羟基和酰

氨基, 或被两个相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C₁-C₂ 烷基取代的氨基; 或 C₁-C₂ 烷氧基;

- 氨基; 被一个或两个任选含有至少一个羟基的相同或不同的 C₁-C₂ 烷基取代的氨基, 酰氨基; 氨基甲酰基; 氨基磺酰基;

5 - 羟基; C₁-C₂ 烷氧基;

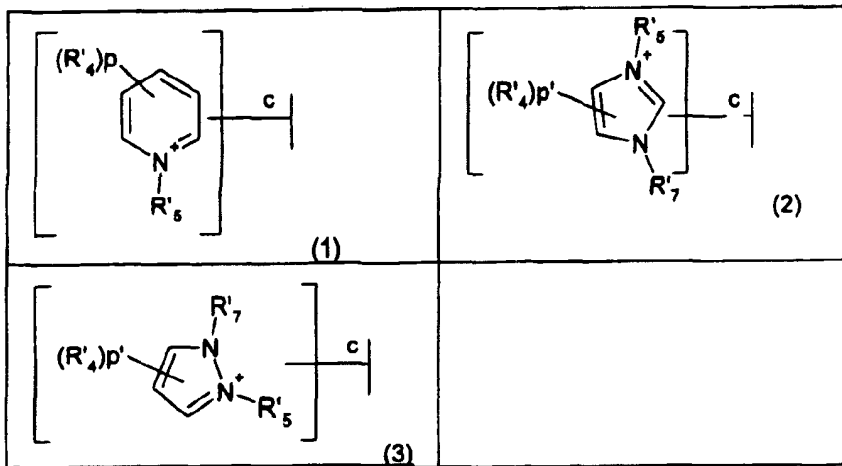
- 从 W₅ 到 W₆ 的键。

7. 根据在前权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于 W₂、W₅ 和 W₅ 可以相同或不同, 表示结构式(a) 或 (c)的化合物。

8. 根据在前权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于 X₁ 表示基团 CR₇。

10 9. 根据在前权利要求所述的化合物, 其特征在于 X₂ 表示基团 CR₈。

10. 根据在前权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于 W₃ 和 W₄ 相互独立地表示以下结构式 (1)到 (3)的杂环:



其中 R₄, R₅, R₇, p, p' 和 a 如上所定义。

15 11. 根据在前权利要求所述的化合物, 其特征在于芳香族杂环选自 2-咪唑^鎓, 2-苯并咪唑^鎓, 2-吡啶^鎓, 3-吡啶^鎓, 4-吡啶^鎓, 2-喹啉^鎓, 4-喹啉^鎓, 3-吡唑^鎓, 4-吡唑^鎓, 3-吡唑^鎓, 4-吡唑^鎓, 5-吡唑^鎓, 6-吡唑^鎓和 7-吡唑^鎓; 两个基团 W₃ 或 W₄ 中至少一个不表示未取代的咪唑^鎓基团。

20 12. 根据在前权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于 LK 不带任何阳离子电荷。

13. 根据在前权利要求中一项所述的化合物, 其特征在于 LK 表示直链、支链或环状的、芳香族或非芳香族 C₁-C₂₀ 烷基链:

- 任选被至少一个杂原子和/或含至少一个杂原子的基团间断, 例如-O-、-NR'-、-CO-

或-SO₂-, 条件是在LK基团内无硝基、亚硝基或过氧基或键;

- 如果LK 连接到 W₅, 任选以杂原子或带有至少一个杂原子的基团封端, 杂原子子优选氧或氮;

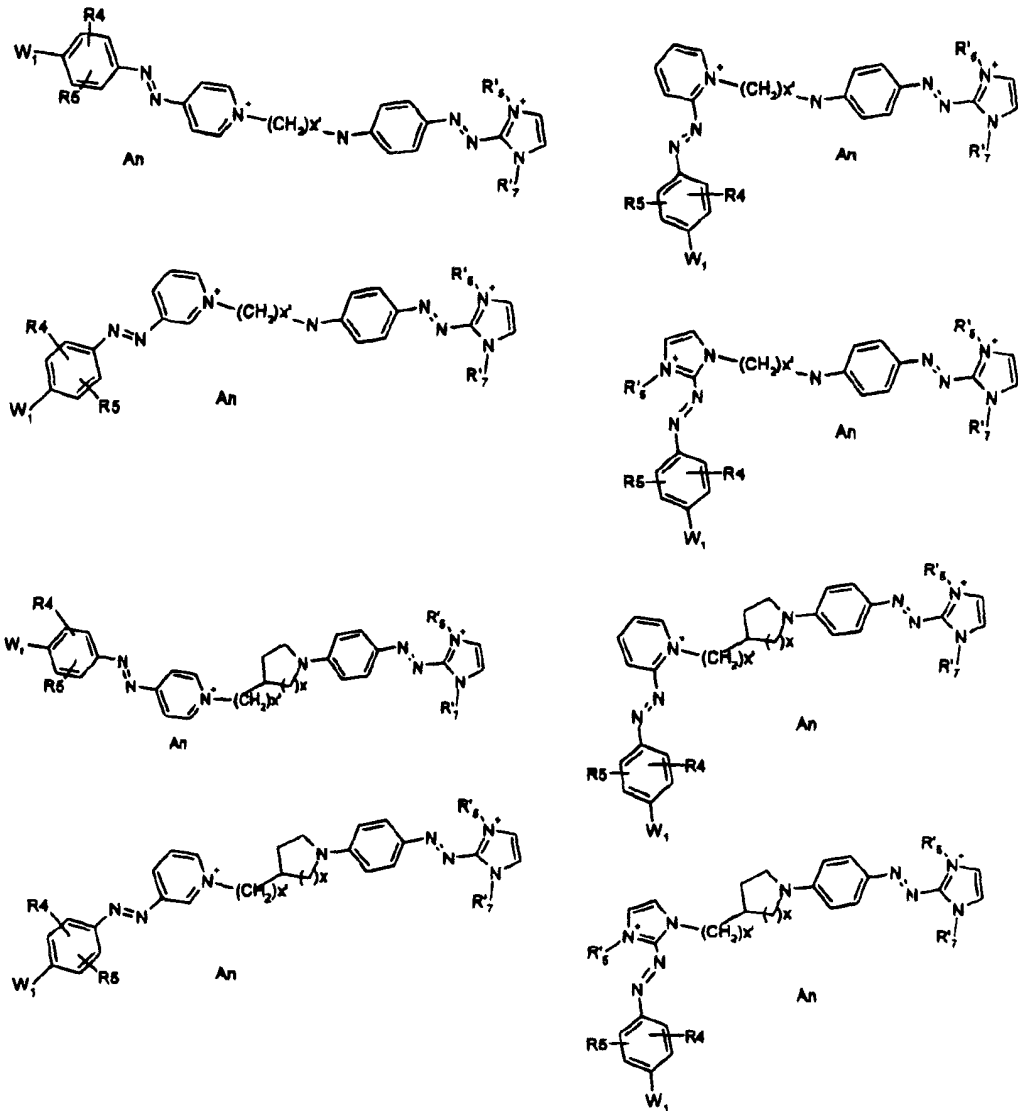
5 端;

- 如果LK 连接到 W₆, 任选带有至少一个杂原子的选自-CO- 和-SO₂-的的基团封

- 如果LK 经由季铵化氮原子连接到 W₃, 则LK 经由碳原子直接连接到 W₃, 换而言之, LK 因此不能以杂原子或带有至少一个杂原子的基团封端;

- 任选被一个或多个选自羟基、C₁-C₂ 烷氧基、C₂-C₄ (多)羟基烷氧基、被任选带有至少一个羟基的一个或多个直链或支链 C₁-C₂ 烷基取代的氨基中的基团取代。

10 14. 根据在前权利要求中任意一项所述的化合物, 其特征在于它们对应于下列结构式:



其中结构式 W_1 、 R_4 、 R_5 、 R'_5 和 R'_7 如上面所定义；

- x 和 x' 可以相同或不同，是 1 和 10 之间的整数，优选在 1 和 6 之间；
- 分子的电中性用一个或多个美容上可接受的如上所定义的阴离子 An 保证。

- 5 15. 根据在前权利要求中任意一项所述的化合物，其特征在于美容上可接受的阴离子选自卤化物例如氯化物，溴化物，氟化物或碘化物；氢氧化物；硫酸盐；硫酸氢盐； (C_1-C_6) 烷基硫酸盐例如甲基硫酸盐或乙基硫酸盐；磷酸盐；碳酸盐，碳酸氢盐；高氯酸盐；醋酸盐；酒石酸盐；柠檬酸盐；草酸盐； (C_1-C_6) 烷基磺酸盐例如甲基磺酸盐；芳基磺酸盐，其未被取代或被 C_1-C_4 烷基取代，例如 4-甲基磺酸盐。
- 10 16. 染料组合物，其在适于染色角蛋白纤维的介质中包含至少一种根据前述权利要求中任意一项所述的式 (I) 化合物或其与酸的加成盐作为直接染料。

17. 根据前述权利要求所述的组合物, 其特征在于相对于染料组合物的总重量, 式(I)化合物的含量或式(I)的每种化合物的含量范围在 0.001wt%到 20wt%之间, 优选在 0.01wt%到 10wt%之间。
18. 根据权利要求 16 和 17 中任意一项所述的组合物, 其特征在于它含至少一种其它
5 的直接染料, 以及至少一种任选与至少一种成色剂结合的氧化显色碱, 或其混合物。
19. 根据在前权利要求所述的组合物, 其特征在于其它的直接染料是阳离子或阴离子染料, 其选自硝基苯染料, 偶氮, 甲亚胺, 次甲基, 四氮杂五甲炔, 葱醌, 萘醌, 苯醌, 吩噻嗪, 靛青类染料, 咕吨, 菲啶, 酞菁和基于三芳基甲烷的染料和天然染料, 或它们的混合物。
- 10 20. 根据权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于氧化显色碱选自邻-苯二胺类, 对-苯二胺类, 双碱, 邻氨基苯酚类, 对氨基苯酚类和杂环碱, 它们与酸的加成盐及其混合物。
21. 根据权利要求 18 所述的组合物, 其特征在于成色剂选自间-氨基苯酚类, 间-苯二胺类, 间-二酚类, 萘酚类和杂环成色剂, 它们与酸的加成盐及其混合物。
- 15 22. 根据权利要求 16 到 21 中任意一项所述的组合物, 其特征在于它包含至少一种氧化剂。
23. 角蛋白纤维染色方法, 其中包括将根据权利要求 16 到 22 中任意一项所述的组合物与所述湿润或干燥的纤维接触足以获得所需效果的一段时间。
- 20 24. 多室装置, 其中第一室包含根据权利要求 16 到 21 中任意一项所述的组合物, 第二室包含氧化组合物。

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

5

本发明涉及特殊阳离子重氮化合物, 涉及在适于染色角蛋白纤维的介质中包含这种化合物作为直接染料的染料组合物, 还涉及使用该组合物的角蛋白纤维染色方法及多室装置。

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

如果期望获得纤维同时的亮泽, 这些染料通常任选地在氧化剂的存在下被施加于纤维。一旦保留时间过去, 则纤维可被漂洗, 任选地冲洗和干燥。

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

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

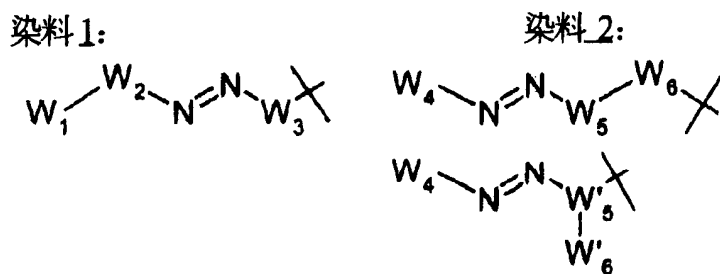
20 本发明的目的在于提供不具有现有直接染料缺陷的直接染料。

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

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

25 染料 1-LK-染料 2 (I)

其中染料 1 和染料 2 表示:



在结构式中:

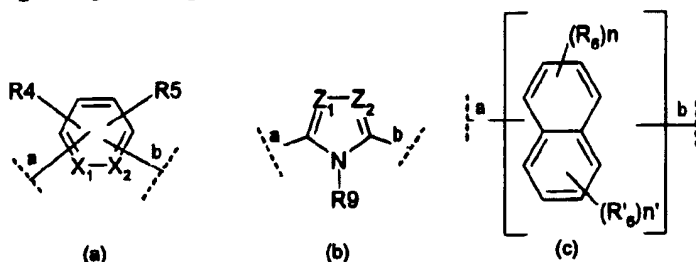
5 W_1 和 W_6 相互独立地表示基团 $-NR_1R_2$ 或 $-OR_3$, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立地表示氢原子或饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1-C_{20} 并且优选 C_1-C_{16} 的烃链, 该烃链能够形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂原子或一个或多个含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧和氮; R_1 和 R_2 可能与它们所连接的氮原子形成任选取代的 5-或 7-元杂环, 该杂环任选含另外的氮或非氮杂原子;

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

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

15 W_6 中的 R'_1 基可以任选与它所连接的氮原子和部分 LK 基团形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环, 该杂环任选地包含选自氮和氧的另外的杂原子;

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

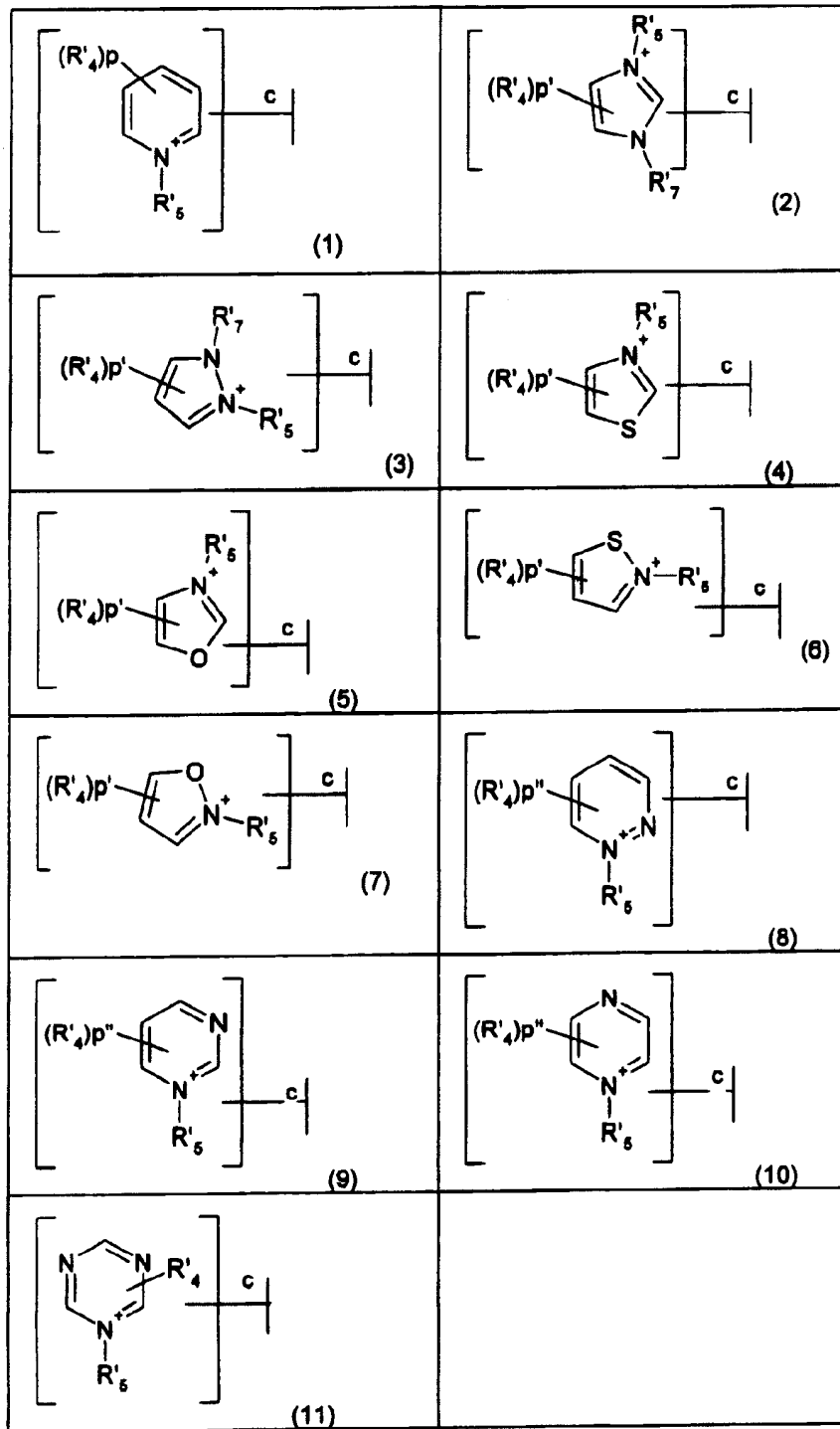


20

在结构式中:

- X_1 表示氮原子或基团 CR_7 ;
- X_2 表示氮原子或基团 CR_8 ;
- Z_1 表示氮原子或基团 CR_{10} ;

- Z_2 表示氮原子或基团 CR_{11} ;
- $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 相互独立地表示:
 - 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1-C_{16} 烃链, 该烃链能形成一个或多个任选取代的 3-到 6-元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂
- 5 原子或含至少一个杂原子的一个或多个基团间断, 杂原子优选选自氧和氮;
 - 羟基,
 - C_1-C_4 烷氧基; C_2-C_4 (多)羟基烷氧基; 烷氧基羰基($RO-CO-$), 其中 R 表示 C_1-C_4 烷基; 或烷基羰氧基 ($RCO-O-$), 其中 R 表示 C_1-C_4 烷基;
 - 氨基; 被一个或多个相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基取代的
- 10 氨基, 两个烷基可能与它们所连接的氮原子形成任选含其它的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环; 烷基羰基氨基($RCO-NR-$), 其中基团 R 相互独立地表示 C_1-C_4 烷基; 氨基甲酰基 ($(R)_2N-CO$), 其中 R 基可以相同或不同, 相互独立地表示氢原子或 C_1-C_4 烷基; 脲基 ($N(R)_2-CO-NR'$), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C_1-C_4 烷基; 氨磺酰基 ($(R)_2N-SO_2-$), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C_1-C_4 烷基; 烷基磺酰氨基 (RSO_2-
- 15 NR'), 其中 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 C_1-C_4 烷基; 胍基($(R')_2N-C(=NH_2^+)-NR-$), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C_1-C_4 烷基;
 - 硝基; 氰基; 卤素原子, 优选氯或氟;
 - $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 可以表示氢原子;
 - $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 相互独立地与全部或部分 W_1 或 W_6 基
- 20 团形成饱和或不饱和的、任选取代的 5-到 7-元杂环;
 - 从 W_5 到 W_6 或到 LK 基团的键;
 - a 表示从 W_2, W_5 或 W_5 到偶氮基-N=N-的键;
 - b 表示从 W_2 到 W_1 、从 W_5 到 W_6 、或从 W_5 到 W_6 的键;
 - R_9 表示:
- 25 -氢原子,
 - 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C_1-C_{16} 烃链, 它能形成一个或多个任选取代的 3-到 7-元碳环,
 - n 和 n' 表示整数而且它们的总和小于或等于 6; 应当注意, 当 n 和 n'的总和小于 6 时, 各缺少的取代基是氢原子;
- 30 W_3 和 W_4 相互独立地表示阳离子杂芳香基, 由下列(1)到 (11) 的结构式之一所表示:



其中

-R₄'可以相同或不同，取代主环，表示：

- 直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₁₆ 烃链，该烃链能形成一个或多个 3-到 6-元碳环，该碳环任选被一个或多个杂原子或一个或多个带有至少一个杂原子的基团间断，杂原子优选选自氧和氮；

- 羟基,
 - C₁-C₄ 烷氧基; C₂-C₄(多)羟基烷氧基; 烷氧基羰基(RO-CO-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基; 或烷基羰氧基(RCO-O-), 其中 R 表示 C₁-C₄ 烷基;
 - 氨基; 被一个或多个相互独立的、任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基, 两个烷基可能与其所连接的氮原子形成任选带有其它的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环; 烷基羰基氨基(RCO-NR'-), 其中 R 基表示 C₁-C₄ 烷基, R'基表示氢或 C₁-C₄ 烷基; 氨基甲酰基 ((R)₂N-CO-), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 脲基 (N(R)₂-CO-NR'-), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 氨磺酰基 ((R)₂N-SO₂-), 其中 R 基相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 烷基磺酰氨基 (RSO₂-NR'-), 其中 R 和 R'相互独立地表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基; 胍基((R')₂N-C(=NH₂⁺)-NR-), 其中 R 和 R'相互独立表示氢原子或 C₁-C₄ 烷基;
 - 硝基; 氰基; 卤素原子, 优选氯或氟;
 - 主环上两个相邻碳原子上连接的两个 R₄基可以任选形成芳香族或非芳香族的 5-或 6-元次级环 (secondary ring), 该环任选被下列基团所取代: 至少一个氢; 至少一个羟基; 至少一个 C₁-C₄ 烷基; 至少一个 C₁-C₄ 烷氧基; 至少一个 C₂-C₄(多)羟基烷氧基; 至少一个氨基; 至少一个被一个或多个相同或不同、任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基; 优选次级环是如上所述任选取代的 6-元芳环;
 - 季铵化氮原子上连接的 R'₅, 在 W₄ 的情况下, 表示直链或支链的、饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₁-C₁₆ 烃链, 该烃链能形成一个或多个任选取代的 3-到 6-元碳环, 该碳环任选被一个或多个杂原子或一个或多个带有至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选选自氧或氮; R'₅ 基上直接与季铵化氮原子相连的原子是碳原子;
 - 季铵化氮原子上连接的 R'₅, 在 W₃ 的情况下, 表示到 LK 的键;
 - R'₇表示任选取代的 C₁-C₄ 烷基; 任选取代的苯基; 任选取代的苄基;
 - c 键连接结构式(1)到 (11) 所定义阳离子基团到偶氮基, 所述键可以在主环或次级环上; 优选地, 带偶氮基的键在主环上;
 - p 是 0 到 4 的整数, p'是 0 到 2 的整数, p''是 0 到 3 的整数; 应当注意, 当主环不含最大数目的取代基时, 则未取代的位置带有氮原子;
- LK 表示饱和或不饱和的、直链或支链、环或非环的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 C₂-C₄₀ 并优选 C₂-C₂₀ 的烃链, 其任选被至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团间断, 杂原子优选氧或氮; 此外 LK 基团不含过氧基、硝基或亚硝基或键; 如果 LK

被连接到 W_5 , LK 可以以杂原子或含至少一个杂原子的基团封端, 杂原子优选氧或氮;
如果 LK 被连接到 W_6 , LK 可以以含至少一个杂原子的选自 $-CO-$ 和 $-SO_2-$ 的基团封端;
如果 LK 被连接到 W_3 , 经碳原子发生键合;

通过一个或多个美容上可接受的阴离子 A_n 确保该化合物的电中性。

- 5 本发明的主题还在于染料组合物, 该组合物在适合角蛋白纤维染色的介质中含有上述化合物或其与酸的加成盐作为直接染料。

本发明也涉及角蛋白纤维染色的方法, 它包括使上述组合物与所述湿润或干燥纤维接触足以得到所需效果的一段时间。

- 10 最后, 本发明涉及一种多室装置其在第一室中包含本发明的组合物, 而在第二室中包含氧化组合物。

已经发现结构式(1)的化合物相对于外部试剂例如尤其是香波表现出良好的染色坚牢度, 甚至在角蛋白纤维被敏化时。

此外, 准许用于染色的不均匀化合物与均匀化合物相比不易着色。

- 15 然而, 本发明其它特性和优点通过阅读说明书和所述实施方案将更加清楚地显现。

在以下的正文中, 除非另有说明, 定义数值范围的界限包括在该范围中。

而且, 形成本发明处理主题的角蛋白纤维是人角蛋白纤维, 尤其是头发。

在本发明中, 除非另有说明:

- 20 -烷基是直链或支链的,
-当烷基或基团的烷基部分包含至少一个选自下列基团的取代基时, 称其被取代:
•羟基,
• C_1-C_4 烷氧基, C_2-C_4 (多) 羟基烷氧基,
•氨基, 被一个或多个相同或不同的、任选带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基取代的氨基, 所述烷基可能与它们所连接的氮形成任选含至少一个另外的氮或非氮杂原子的 5-
25 或 6-元杂环,
-当芳基或杂芳基或基团的芳基或杂芳基部分包含至少一个与碳原子相连的取代基时, 称其被取代, 所述取代基:
• C_1-C_{16} 并优选 C_1-C_8 的烷基, 任选被选自以下的一个或多个基团取代: 羟基, C_1-C_2 烷氧基, C_2-C_4 (多) 羟基烷氧基, 酰氨基, 被两个相同或不同的 C_1-C_4 烷基取代的氨基,
30 该烷基任选带有至少一个羟基或这两个基团可能与它们所连接的氮原子形成任选含其它的氮或非氮杂原子的 5-到 7-元杂环, 并优选 5-或 6-元杂环,

- 卤素原子, 例如氯、氟或溴;
 - 羟基;
 - C₁-C₂ 烷氧基; C₂-C₄(多)羟基烷氧基;
 - 氨基; 被一个或两个相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基,
- 5 基, 或带有两个任选取代的 C₁-C₂ 烷基的氨基;
- 酰氨基 (-NR-COR'), 其中基团 R 是氢原子, 任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基, 并且基团 R' 是 C₁-C₂ 烷基; 氨基甲酰基((R)₂N-CO-), 其中 R 基可以相同或不同, 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基; 烷基磺酰氨基 (R'SO₂-NR-), 其中 R 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基, 并且 R' 基表示 C₁-C₄ 烷基或苯基;
- 10 氨基磺酰基 ((R)₂N-SO₂-), 其中 R 基可以相同或不同, 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基,
- 当非芳香族基团的环或杂环部分包含至少一个与碳原相连的取代基时, 称其被取代, 所述取代基选自下列基团:
 - 羟基,
- 15
- C₁-C₄ 烷氧基, C₂-C₄(多)羟基烷氧基,
 - 烷基羰基氨基((RCO-NR'-), 其中 R' 基是氢原子或任选带有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基, R 基是 C₁-C₂ 烷基、被两个相同或不同的任选具有至少一个羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基, 所述烷基可能与它们所连接的氮原子形成任选含至少一个其它的氮或非氮杂原子的 5-或 6-元杂环,
- 20 如前所述, 本发明的第一主题包括对应于上述结构式(I)的化合物。
- 更特别地是, 结构式(I)的化合物染料 1-LK-染料 2 的化合物中, R₁、R₂、R₃ 和 R'₁ 基相互独立地表示:
- 氢原子;
 - 任选取代的 C₁-C₆ 烷基;
- 25
- 芳基或芳烷基, 例如苯基或苄基, 烷基部分被任选取代;
 - W₆ 中的基团 R₁、R₂ 或 R₃ 相互独立地能够任选与部分 LK 基团以及各自所连接的氮或氧原子形成饱和或不饱和的、芳香族或非芳香族的、任选取代的 5-到 7-元杂环;
- W₆ 中的 R'₁ 基可以任选与它所连接的氮原子和部分 LK 基团形成饱和或不饱和
- 30 的、芳香族或非芳香族的、任选含选自氮和氧的其它杂原子的任选取代的 5、6 或 7-元杂环。

按照本发明的一种优选实施方案， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R'_1 基可以相同或不同，表示：

- 氢原子；
 - 任选取代的 C_1 - C_3 烷基，例如甲基，乙基，2-羟基乙基或2-甲氧基乙基；
 - 苯基，其任选被一个或多个选自羟基、 C_1 - C_2 烷氧基和氨基或被任选带有至少一个羟基的一个或多个 C_1 - C_4 取代的氨基中的基团取代；
- 5 - W_6 中的 R' 基能够与它所连接的氮原子和部分 LK 基团形成吡咯烷、哌啶、哌嗪或高哌嗪型 5-或 6-元杂环，该杂环任选被一个或多个甲基、羟基、氨基或(二)甲基氨基取代。

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

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

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

- 20 - 氢原子，对于 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 而言；
 - 任选取代的 C_1 - C_{16} 并优选 C_1 - C_8 的烷基；
 - 卤素原子，例如氯、氟或溴；
 - 羟基；
 - C_1 - C_2 烷氧基； C_2 - C_4 (多)羟基烷氧基；
 - 25 - 氨基；被一个或两个可以相同或不同的任选带有至少一个羟基或 C_1 - C_4 二烷基氨基的 C_1 - C_4 烷基取代的氨基；
 - 烷基羰基氨基($RCO-NR'$)，其中 R 基表示 C_1 - C_4 烷基以及 R' 基表示氢或 C_1 - C_4 烷基；氨基甲酰基 ($(R)_2N-CO-$)，其中 R 基可以相同或不同，表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基；烷基磺酰氨基($R'SO_2-NR-$)，其中 R 表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基； R' 基表示 C_1 - C_4 烷基；氨磺酰基($(R)_2N-SO_2-$)，其中 R 基
- 30 可以相同或不同，表示氢原子或任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_4 烷基；

- 从 W_5 到 W_6 的键。

更优选的, 所述基团可以相同或不同, 表示:

- 氢原子, 对于 $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 而言;
 - C_1 - C_4 烷基, 其任选被一个或多个选自羟基和酰氨基, 或氨基酸基的取代,
- 5 所述氨基被两个相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_2 烷基取代; 或 C_1 - C_2 烷氧基;

- 氨基; 被一个或两个相同或不同的任选带有至少一个羟基的 C_1 - C_2 烷基取代的氨基; 酰氨基; 氨基甲酰基; 磺酰氨基;

- 羟基; C_1 - C_2 烷氧基;

- 10 - 从 W_5 到 W_6 的键。

按照本发明优选的变体, $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 基团相互独立地表示:

- 氢原子, 对于 $R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7, R_8, R_{10}$ 和 R_{11} 而言;

- 甲基, 乙基, 丙基, 2-羟基乙基, 甲氧基, 乙氧基, 2-羟基乙氧基, 3-羟基丙氧基或 2-甲氧乙基;

- 15 - 磺酰氨基; 氨基, 甲基氨基, 二甲基氨基, 2-羟基乙氨基, 3-羟基丙氨基或酰氨基; 羟基;

- 氯原子;

- 从 W_5 到 W_6 的键。

- 20 关于 R_9 基, 它表示氢原子或 C_1 - C_{15} 烷基; C_2 - C_6 单羟基烷基; C_2 - C_6 多羟基烷基; $(C_1$ - $C_6)$ 烷氧基(C_2 - C_6)烷基, 任选取代的芳基, 例如苯基; 任选取代的芳烷基, 例如苄基; C_2 - C_6 酰氨基烷基; C_2 - C_6 氨基烷基, 其胺被两个相同或不同的任选取代的 C_1 - C_4 烷基取代。另外, R_9 基中直接连接到氮原子的原子是碳原子。

- 25 优选地, R_9 表示氢原子, C_1 - C_6 烷基或 C_2 - C_6 单羟基烷基; C_2 - C_6 多羟基烷基; $(C_1$ - $C_6)$ 烷氧基(C_2 - C_6)烷基; 任选被至少一个氯原子、羟基、基团 $RCO-NH$ -取代的苯基, 其中 R 表示 C_1 - C_4 烷基或被两个不同或相同的 C_1 - C_4 烷基取代的氨基; 苄基; C_1 - C_6 氨基烷基; C_1 - C_6 氨基烷基, 其中胺被两个相同或不同的 C_1 - C_4 烷基取代。此外, R_9 基中直接连接到氮原子的原子是碳原子。

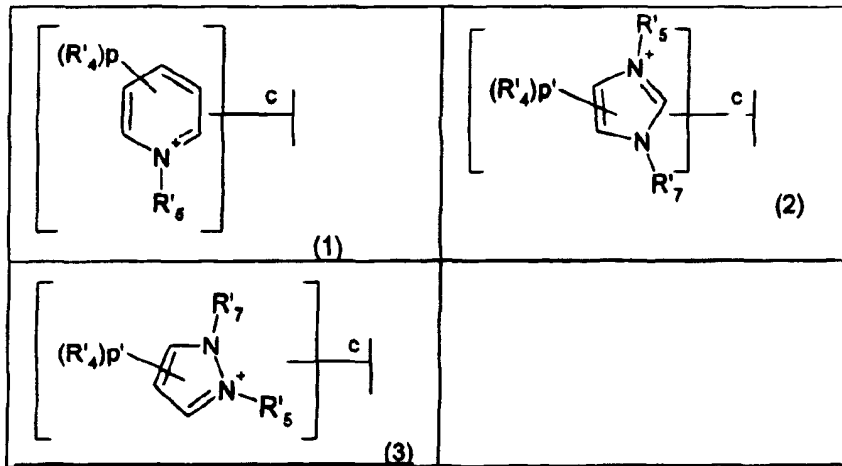
按照本发明的一个特殊变体, W_2 、 W_5 和 W_5 相互独立地表示结构式(a)或(c)的基团。

- 30 按照该变体, X_1 优选地表示基团 CR_7 。

优选地, 按照该变体, X_2 表示基团 CR_8 。

R_4, R_5, R_6, R'_6, R_7 和 R_8 相互独立地具有与上述相同的含义。

关于基团 W_3 和 W_4 , 这些基团相互独立地更具体地表示下列结构式 (1) 到 (3) 的杂环:



5 其中 R_4, R_5, R_7, p, p' 和 a 如上所定义。

优选地, R_5 和 R_7 具有如 R_9 的相同定义, 除了氢以外。

按照本发明一种优选的实施方案, 阳离子芳香族杂环基团选自 2-咪唑𬀩, 2-苯并咪唑𬀩, 2-吡啶𬀩, 3-吡啶𬀩, 4-吡啶𬀩, 2-喹啉𬀩, 4-喹啉𬀩, 3-吡唑𬀩, 4-吡唑𬀩, 3-吡唑𬀩, 4-吡唑𬀩, 5-吡唑𬀩, 6-吡唑𬀩和 7-吡唑𬀩。

10 按照本发明更特别的实施方案, 基团 W_3 和 W_4 相互独立地表示阳离子芳香族杂环, 选自 2-咪唑𬀩, 2-吡啶𬀩, 3-吡啶𬀩, 4-吡啶𬀩, 2-喹啉𬀩, 4-喹啉𬀩, 3-吡唑𬀩, 4-吡唑𬀩, 3-吡唑𬀩, 4-吡唑𬀩和 7-吡唑𬀩。

在为 W_3 时, 阳离子杂环基团通过季铵化氮原子即通过 R'_5 连接到 LK 基团。

在结构式(1)中, LK 不带有阳离子电荷。

15 更特别地是, LK 表示直链、支链或环状的、芳香族或非芳香族 C_2-C_{20} 烷基链:

- 任选被至少一个杂原子和/或含至少一个杂原子的基团间断, 例如-O-, -NR'-, -CO-或-SO₂-, 条件是在 LK 基团内无硝基、亚硝基或过氧基或键;

- 如果 LK 连接到 W_5 , 任选以杂原子或带有至少一个杂原子的基团封端, 杂原子优选氧或氮;

20 - 如果 LK 连接到 W_6 , 任选以具有至少一个杂原子选自-CO- 和-SO₂-的基团封端;

- 如果 LK 经由季铵化氮原子连接到 W_3 , 则 LK 经由碳原子直接连接到 W_3 , 换言之, 因此 LK 不能以杂原子或含至少一个杂原子的基团封端;

- 任选被一个或多个选自下列基团的取代基取代: 羟基, C_1-C_2 烷氧基, C_2-C_4 (多)

羟基烷氧基, 被一个或多个直链或支链的任选带有至少一个羟基的 C_1-C_2 烷基取代的氨基。

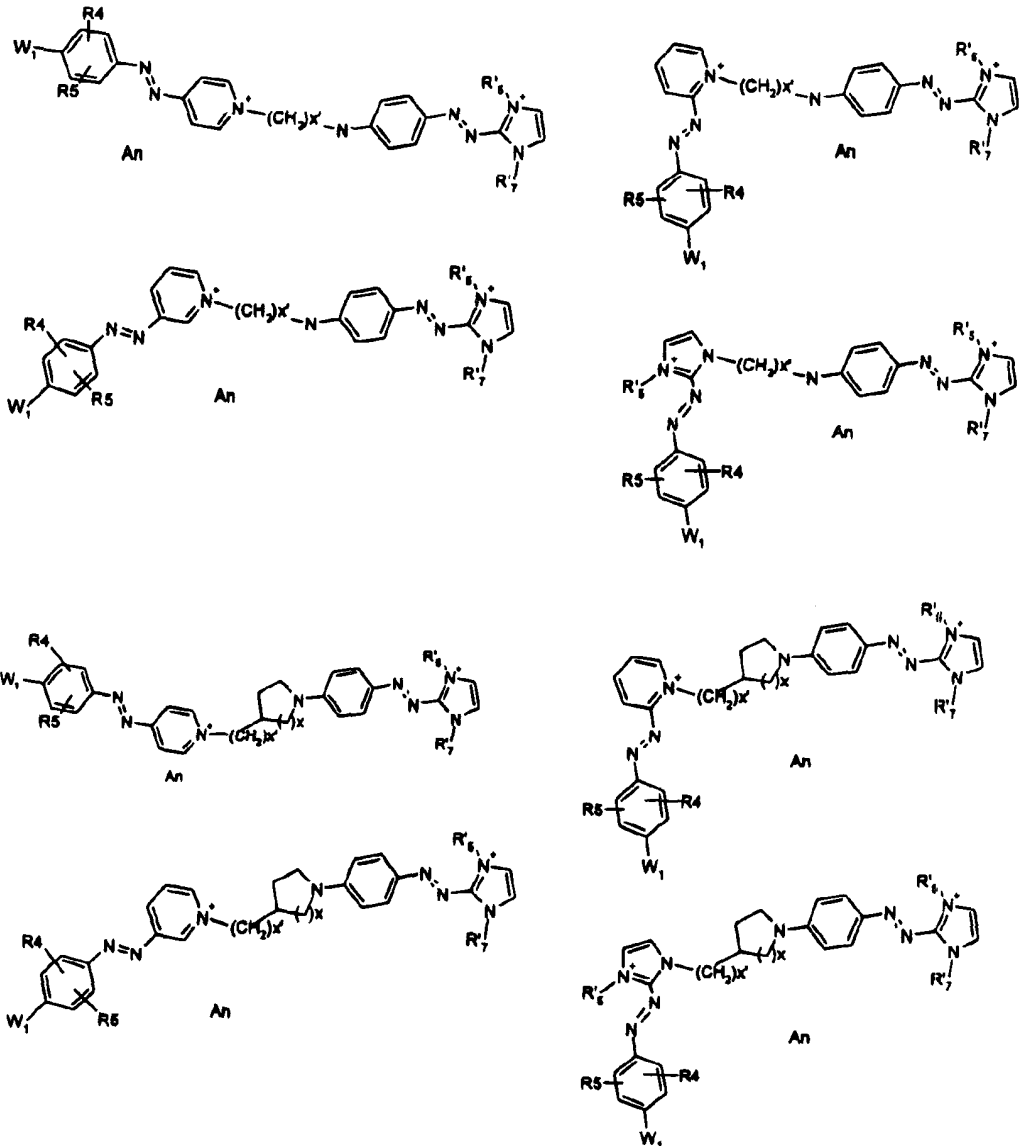
优选地, LK 表示直链或支链的 C_2-C_{20} 烷基链, 该烷基链任选被羟基、被几个直链或支链的任选含至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基取代的氨基所取代。此外, 当 LK 连接到
5 W_5 时, LK 可以任选以至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团封端, 例如-O-,
-NR'-, -CO-或-SO₂-。

按照本发明的另一个特定实施方案, LK 表示直链或支链的 C_2-C_8 烷基链, 其任选被一个或多个选自羟基, C_1-C_2 烷氧基和 C_1-C_2 (二)烷基氨基的基团或被杂环取代。此外, 当 LK 连接到 W_5 时, LK 可任选以至少一个杂原子或含至少一个杂原子的基团封
10 端, 例如-O-, -NR'-, -CO-或-SO₂-。

An 是有机或无机阴离子或阴离子混合物, 以保持化合物的电中性, 例如, 选自卤化物例如氯化物, 溴化物, 氟化物或碘化物; 氢氧化物; 硫酸盐; 硫酸氢盐; (C_1-C_6) 烷基硫酸盐, 例如甲基硫酸盐或乙基硫酸盐, 磷酸盐; 碳酸盐, 碳酸氢盐; 高氯酸盐; 醋
15 酸盐; 酒石酸盐; 柠檬酸盐; 草酸盐; (C_1-C_6)烷基磺酸盐例如甲基磺酸盐; 芳基磺酸盐,
它们被 C_1-C_4 烷基取代或未取代, 例如 4-甲基苯基磺酸盐。

结构式(I)的化合物与酸的加成盐可以是, 例如, 卤化物如氯化物或溴化物, 硫酸盐, 直链或支链烷基部分是 C_1-C_6 的烷基硫酸盐, 例如二甲基硫酸盐 (methosulfate) 或二乙
基硫酸盐 (ethosulfate) 离子, 碳酸氢盐, 高氯酸盐, 羧酸盐, 例如醋酸盐; 柠檬酸盐;
20 酒石酸盐, 它们可是单独的或联合的。

按照本发明一个优选的实施方案, 化合物尤其对应于下面的结构式:



- 其中结构式 W_1 , R_4 , R_5 , R'_5 和 R'_7 如上所定义;
- x 和 x' 可以相同或不同, 是 1 和 10 之间的整数, 优选 1 和 6 之间;
- 电中性的分子用一个或多个美容上可接受的如上所定义的阴离子 An 保持。

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

10 本发明的另一个主题包括一种组合物, 该组合物在适于染色角蛋白纤维的介质中含有结构式(I)中的至少一种化合物或其与酸的加成盐作为直接染料。

结构式(I)的化合物浓度或结构式(I)中每种化合物的浓度可以在相对于染料组合物

总重量的0.001wt%和20wt%的范围内,更尤其是在重量百分比0.01%和10%之间,并优选在重量百分比0.05%和5%之间。

按照本发明的组合物还可包含氧化显色碱,该氧化显色碱可以选自在氧化染色中常规使用的氧化显色碱(oxidation base),例如对苯二胺类,双(苯基)亚烷基二胺类,对氨基苯酚类,邻氨基苯酚类和杂环碱类。

例如,可更具体列举的对苯二胺类是对苯二胺、对甲苯二胺、2-氯对苯二胺、2,3-二甲基对苯二胺、2,6-二甲基对苯二胺、2,6-二乙基对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、N,N-二甲基对苯二胺、N,N-二乙基对苯二胺、N,N-二丙基对苯二胺、4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺、N,N-双(β -羟基乙基)对苯二胺、4-N,N-双(β -羟基乙基)氨基-2-甲基苯胺、4-N,N-双(β -羟基乙基)氨基-2-氯苯胺、2- β -羟基乙基对苯二胺、2-氟对苯二胺、2-异丙基对苯二胺、N-(β -羟基丙基)对苯二胺、2-羟基甲基对苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基对苯二胺、N-乙基-N-(β -羟基乙基)对苯二胺、N-(β , γ -二羟基丙基)对苯二胺、N-(4'-氨基苯基)对苯二胺、N-苯基对苯二胺、2- β -羟基乙氧基对苯二胺、2- β -乙酰氨基乙氧基对苯二胺、N-(β -甲氧基乙基)对苯二胺、4-氨基苯基吡咯烷、2-噻吩基对苯二胺、2- β -羟基乙基氨基-5-氨基甲苯及它们与酸的加成盐。

在上述对苯二胺类中,特别优选对苯二胺、对甲苯二胺、2-异丙基对苯二胺、2- β -羟基乙基对苯二胺、2- β -羟基乙氧基对苯二胺、2,6-二甲基对苯二胺、2,6-二乙基对苯二胺、2,3-二甲基对苯二胺、N,N-双(β -羟基乙基)对苯二胺、2-氯对苯二胺和2- β -乙酰氨基乙氧基对苯二胺及它们与酸的加成盐。

在双(苯基)亚烷基二胺类中,可以提到,例如,N,N'-双(β -羟基乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、N,N'-双(β -羟基乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)乙二胺、N,N'-双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(β -羟基乙基)-N,N'-双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(4-甲基氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(乙基)-N,N'-双(4'-氨基-3'-甲基苯基)乙二胺和1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,6-二氧杂辛烷及它们与酸的加成盐。

可以列举的对氨基苯酚类是,例如,对氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚、4-氨基-2-(β -羟基乙基氨基甲基)苯酚和4-氨基-2-氟苯酚及它们与酸的加成盐。

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

可以列举的杂环碱类为, 例如, 吡啶衍生物、嘧啶衍生物和吡唑衍生物。

可以列举的吡啶衍生物是, 例如, 在 GB 1 026 978 和 GB 1 153 196 中描述的化合物, 如 2, 5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶、2, 3-二氨基-6-甲氧基吡啶、2-(β -甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶和 3, 4-二氨基吡啶及它们与酸的加成盐。

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

可以列举的吡唑衍生物是, 例如, DE 3843 892、DE 4 133 957、WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2 733 749 和 DE 195 43 988 中描述的化合物, 如 4, 5-二氨基-1-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-(β -羟基乙基)吡唑、3, 4-二氨基吡唑、4, 5-二氨基-1-(4'-氯苄基)吡唑、4, 5-二氨基-1, 3-二甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-甲基-1-苯基吡唑、4, 5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑、4-氨基-1, 3-二甲基-5-胍基吡唑、1-苄基-4, 5-二氨基-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-(β -羟基乙基)-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苄基)吡唑、4, 5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-羟基甲基-1-甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-羟基甲基-1-异丙基吡唑、4, 5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、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-甲基氨基吡唑和 3, 5-二氨基-4-(β -羟基乙基)氨基-1-甲基吡唑及它们与酸的加成盐。

本发明组合物还可以含有一种或多种通常用于角蛋白纤维染色的成色剂

(coupler)。其中,尤其可以提及的是间苯二胺类、间氨基苯酚类、间二酚类、萘基成色剂(naphthalene-based coupler)和杂环成色剂。

可以列举的实例包括 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β -羟基乙基)氨基-2-甲基苯酚、6-氯-2-甲基-5-氨基苯酚、3-氨基苯酚、1, 3-二羟基苯、1, 3-二羟基-2-甲基苯、4-氯-1, 3-二羟基苯、2, 4-二氨基-1-(β -羟基-乙氧基)苯、2-氨基-4-(β -羟基乙基氨基)-1-甲氧基苯、1, 3-二氨基苯、1, 3-双(2, 4-二氨基苯氧基)丙烷、3-脲基苯胺、3-脲基-1-二甲基氨基苯、芝麻酚、1- β -羟基乙基氨基-3, 4-亚甲二氧基苯、 α -萘酚、2-甲基-1-萘酚、6-羟基吡啶、4-羟基吡啶、4-羟基-N-甲基吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、6-羟基-苯并吗啉、3, 5-二氨基-2, 6-二甲氧基吡啶、1-N-(β -羟基乙基)氨基-3, 4-亚甲二氧基苯和 2, 6-双(β -羟基乙基氨基)甲苯及它们与酸的加成盐。

在本发明的组合物中,相对于染料组合物的总重量,成色剂的重量通常在 0.001wt%-10wt%的范围内,更优选为 0.005wt%-6wt%。相对于染料组合物的总量,氧化显色碱的存在量优选 0.001wt%-10wt%,更优选为 0.005wt%-6wt%。

一般,在本发明的染料组合物中,可以适用于氧化显色碱和成色剂的酸加成盐尤其选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、磷酸盐和乙酸盐。

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

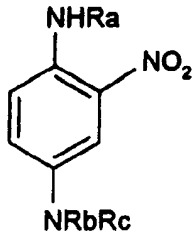
可以列举的非限制性实例包括单独或混合的硝基苯染料,偶氮,甲亚胺,次甲基(methine),四氮杂五甲炔(tetraazapentamethine),葱醌,萘醌,苯醌,吩噻嗪,靛青类染料(indigoid),咕吨,菲啶,酞菁和三芳基甲烷基染料(triarylmethane-based dye)和天然染料。

可以选自例如下列红色或橙色的硝基苯染料:

- 1-羟基-3-硝基-4-N-(γ -羟基丙基)氨基苯,
- N-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基-4-氨基苯,
- 1-氨基-3-甲基-4-N-(β -羟基乙基)氨基-6-硝基苯,
- 1-羟基-3-硝基-4-N-(β -羟基乙基)氨基苯,
- 1,4-二氨基-2-硝基苯,
- 1-氨基-2-硝基-4-甲基氨基苯,
- N-(β -羟基乙基)-2-硝基-对苯二胺,
- 1-氨基-2-硝基-4-(β -羟基乙基)氨基-5-氯苯,

- 2-硝基-4-氨基二苯胺,
 - 1-氨基-3-硝基-6-羟基苯,
 - 1-(β -氨基乙基)氨基-2-硝基-4-(β -羟基乙氧基)苯,
 - 1-(β, γ -二羟基丙基)氧基-3-硝基-4-(β -羟基乙基)-氨基苯,
 - 5 - 1-羟基-3-硝基-4-氨基苯
 - 1-羟基-2-氨基-4,6-二硝基苯,
 - 1-甲氧基-3-硝基-4-(β -羟基乙基)氨基苯,
 - 2-硝基-4'-羟基二苯胺, 和
 - 1-氨基-2-硝基-4-羟基-5-甲基苯。
 - 10 其它直接染料也可以选自黄色和绿色-黄色硝基苯直接染料: 可以提到, 例如选自以下的化合物:
 - 1- β -羟基乙氧基-3-甲基氨基-4-硝基苯,
 - 1-甲基氨基-2-硝基-5-(β, γ -二羟基丙基)氧基苯,
 - 1-(β -羟基乙基)氨基-2-甲氧基-4-硝基苯,
 - 15 - 1-(β -氨基乙基)氨基-2-硝基-5-甲氧基苯,
 - 1,3-二(β -羟基乙基)氨基-4-硝基-6-氯苯,
 - 1-氨基-2-硝基-6-甲基苯,
 - 1-(β -羟基乙基)氨基-2-羟基-4-硝基苯,
 - N-(β -羟基乙基)-2-硝基-4-三氟甲基苯胺,
 - 20 - 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基苯磺酸,
 - 4-乙基氨基-3-硝基苯甲酸,
 - 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基氯苯,
 - 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基甲基苯,
 - 4-(β, γ -二羟基丙基)氨基-3-硝基三氟甲基苯,
 - 25 - 1-(β -脲基乙基)氨基-4-硝基苯,
 - 1,3-二氨基-4-硝基苯,
 - 1-羟基-2-氨基-5-硝基苯,
 - 1-氨基-2-[三(羟基甲基)甲基]氨基-5-硝基苯,
 - 1-(β -羟基乙基)氨基-2-硝基苯, 和
 - 30 - 4-(β -羟基乙基)氨基-3-硝基苯甲酰胺。
- 还可提到蓝色或紫色硝基苯直接染料, 例如:

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



其中:

- R_b 表示 C_1 - C_4 烷基或 β -羟基乙基, β -羟基丙基 或 γ -羟基丙基;
- 10 - R_a 和 R_c 可以相同或不同, 表示 β -羟基乙基, β -羟基丙基, γ -羟基丙基或 β , γ -二羟基丙基, R_b , R_c 或 R_a 中至少一个表示 γ -羟基丙基, 并且当 R_b 是 γ -羟基丙基时, R_b 和 R_c 不同时表示 β -羟基乙基, 例如在法国专利 FR 2 692 572 中所公开的那些。

在可按照本发明使用的偶氮直接染料中, 可提到专利申请 WO 95/15144、WO
15 95/01772 和 EP 714 954 中所公开的阳离子偶氮染料:

在这些化合物中, 可尤其提到下面的染料:

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

氯化 1,3-二甲基-2-[(4-氨基苯基)偶氮基]-1H-咪唑𬰐

1-甲基-4-[(甲基苯基亚肼基 (phenylhydrazono))甲基]吡啶𬰐甲基硫酸盐。

20 偶氮直接染料还可以提到在国际染料索引 (Colour Index International) 第3版中描述的那些染料:

分散红 17

酸性黄 9

酸性黑 1

25 碱性红 22

碱性红 76

碱性黄 57

- 碱性棕 16
 酸性黄 36
 酸性橙 7
 酸性红 33
 5 酸性红 35
 碱性棕 17
 酸性黄 23
 酸性橙 24
 分散黑 9。
- 10 还可提到 1-(4'-氨基二苯基偶氮基)-2-甲基-4-[双(β -羟基乙基)氨基]苯和 4-羟基-3-(2-甲氧基苯基偶氮基)-1-萘磺酸。
- 在酞直接染料中, 可以提到下述染料:
- 分散红 15
 溶剂紫 13
 15 酸性紫 43
 分散紫 1
 分散紫 4
 分散蓝 1
 分散紫 8
 20 分散蓝 3
 分散红 11
 酸性蓝 62
 分散蓝 7
 碱性蓝 22
 25 分散紫 15
 碱性蓝 99
- 以及下述化合物:
- 1-N-甲基吗啉丙基氨基-4-羟基蒽醌、
 1-氨基丙基氨基-4-甲基氨基蒽醌、
 30 1-氨基丙基氨基蒽醌、
 5- β -羟基乙基-1, 4-二氨基蒽醌、

2-氨基乙基氨基葱醌、

1, 4-双(β , γ -二羟基丙基氨基)葱醌。

在吡嗪染料中, 可提到下面的化合物:

碱性蓝 17

5 碱性红 2。

可在本发明中使用的三芳基甲烷染料可以列举下述化合物:

碱性绿 1

酸性蓝 9

碱性紫 3

10 碱性紫 14

碱性蓝 7

酸性紫 49

碱性蓝 26

酸性蓝 7。

15 在可用于本发明的吡啶胺染料中, 可以提及下述化合物:

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

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

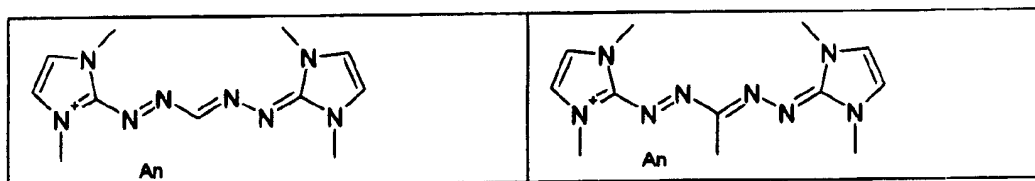
3-N(2'-氯-4'-羟基)苯基乙酰氨基-6-甲氧基-1, 4-苯醌亚胺;

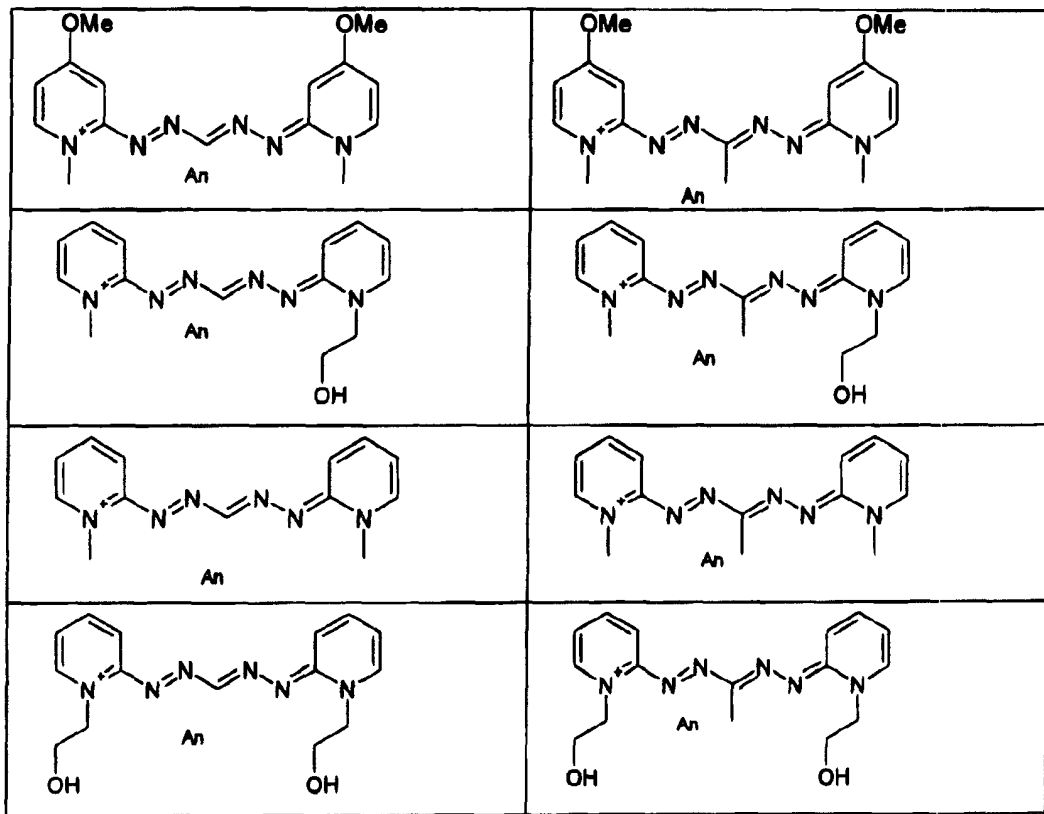
3-N(3'-氯-4'-甲基氨基)苯基脒基-6-甲基-1, 4-苯醌亚胺;

20 3-[4'-N-(乙基氨基甲酰甲基)氨基]苯基脒基-6-甲基-1, 4-苯醌亚胺。

在本发明所用的四氮杂五甲炔染料中, 可提及的化合物在下表中给出, An 如上所

定义:





在本发明的天然直接染料中，可提到 2-羟基-1,4-萘醌，胡桃醌，茜素，红紫素，胭脂红酸，胭脂酮酸，红梣酚，原儿茶醛 (protocatechaldhyde)，靛蓝，靛红，姜黄素，小刺青霉素和芹菜定。也可以使用含这些天然染料的提取物或煎煮液，而且尤其是

5 基于指甲花染料的泥膏剂 (henna-based poultice) 或提取物。

当它们存在时，相对于组合物总重量，组合物中附加直接染料的含量通常在 0.001wt%-20wt% 范围，并优选 0.01wt%-10wt%。

适于染色的介质，也称为染料载体，通常包括水或由水和至少一种用于溶解水溶性小的化合物的有机溶剂组成的混合物。

10 更特别地，有机溶剂选自直链或支链的，优选含 2 到 10 个碳原子的饱和一元醇或二醇，例如单独或相互混合的乙醇，异丙醇，己二醇，(2-甲基-2,4-戊二醇)，新戊二醇和 3-甲基-1,5-戊二醇，芳香族醇例如苄醇和苯乙醇；二醇或二醇醚，例如乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚和乙二醇单丁醚，丙二醇及其醚例如丙二醇单甲醚，丁二醇和二丙二醇；和二乙二醇烷基醚，尤其是 C₁-C₄ 烷基醚，例如二乙二醇单乙醚或单丁醚。

15 上述常规溶剂，当它们存在时，相对于组合物总重量，通常占 1wt% 到 40wt%，并更优选 5wt% 到 30wt%。

本发明染料组合物还可以含有通常在染色毛发用组合物中常规使用的各种助剂，

例如，阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子表面活性剂或其混合物，阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子聚合物或其混合物，无机或有机增稠剂，特别是阴离子、阳离子、非离子或两性缔合性聚合增稠剂（amphoteric associative polymeric thickeners），抗氧化剂，渗透剂，螯合剂，芳香剂，缓冲剂，分散剂，调节剂，例如硅氧烷，其可以

5 是挥发性或非挥发性的或是改性的或未改性的，成膜剂，神经酰胺类，防腐剂和遮光剂。

相对于组合物重量，上述各助剂的量一般为0.01wt%-20wt%。

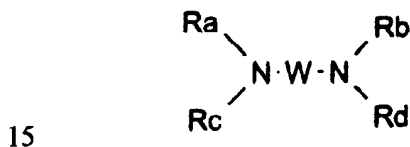
显然，本领域技术人员应当小心选择这种或这些任选添加的化合物，以使本发明氧化染料组合物固有的有益性质不受或基本上不受预计添加物的不利影响。

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

10 色通常采用的酸化剂或碱化剂，或者，使用标准缓冲体系，可以将pH调节至所需数值。

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

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



其中W是被羟基或C₁-C₄烷基任选取代的亚丙基残基；R_a、R_b、R_c和R_d可以相同或不同，表示氢原子、C₁-C₄烷基或C₁-C₄羟烷基。

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

20 本发明的组合物还可以含至少一种氧化剂。在此情形中，组合物称为备用组合物。

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

所述组合物还可以通过将氧化组合物与本发明的组合物混合而获得。

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

氧化剂含量通常为相对于备用组合物重量的1wt%到40wt%，并优选在相对于备用组合物重量的1wt%到20wt%。

一般地，所用氧化组合物是水溶组合物并可以采用溶液或乳剂的形式。

通常，使不含氧化剂的组合物与约 0.5-10 重量当量的氧化组合物混合。

应当注意备用组合物的 pH 更尤其是 4 至 12，并优选 7 至 11.5。

可以采用酸化剂或碱化剂调整组合物的 pH，酸化剂或碱化剂特别选自本发明的说明书上文中所提及的那些。

- 5 本发明的主题还包括施加本发明染色组合物到湿润或干燥角蛋白纤维的染色方法。

可在氧化剂存在下进行染料组合物到纤维的施加，染料组合物包括结构式 (I) 的化合物或其与酸的加成盐，任选与至少一种成色剂结合的任选至少一种氧化显色碱，和任选至少一种另外的直接染料。

- 10 可在使用时向包含结构式 (I) 的化合物和任选氧化显色碱、成色剂和/或附加直接染料的组合物中加入氧化剂，或直接将氧化剂加入到角蛋白纤维上。

该氧化组合物还可以含各种常规用于染发组合物的助剂并如以上所定义。

- 15 含氧化剂的氧化组合物的 pH 是这样的，与染料组合物混合后，用于角蛋白纤维的所得组合物的 pH 优选大约在 4 和 12 的范围并甚至更优选地在 7 和 11.5 的范围。它通过角蛋白纤维染色中常用的并如上所定义的酸化剂或碱化剂可以被调整到所需数值。

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

根据一个特别的实施方案，本发明的组合物不含氧化显色碱和成色剂。

所应用的组合物任选含至少一种氧化剂。

- 20 因此该组合物被用于湿润或干燥的角蛋白纤维并随后保留一段时间以确保获得预期的染色。

无论采用什么样的变体（有或无氧化剂），保留时间通常在几秒和一小时之间并优选在 3-30 分钟。

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

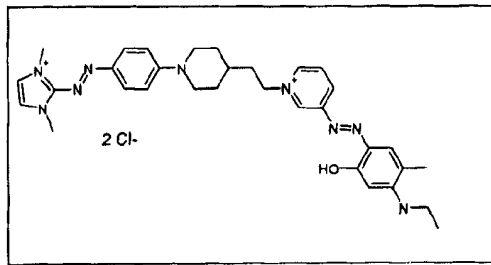
保留时间之后，用水漂洗除去组合物，随后任选地采用香波清洗并任选干燥。

本发明的另一个主题是一种多室装置或染色“盒”，其中，第一室中装有本发明染料组合物，第二室中装有氧化组合物。该装置可以装配一种用于向毛发施用所需混合物的工具，如专利 FR-2 586 913 中描述的装置。

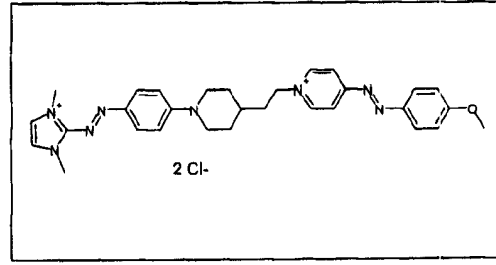
- 30 下列实施例用于说明本发明，但不限定本发明。

实施例

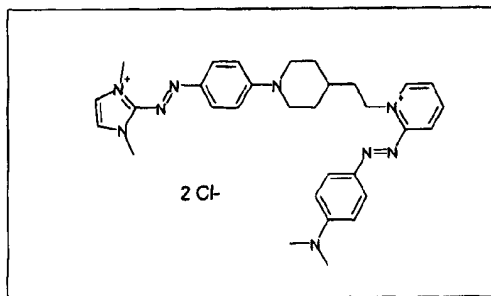
1/下列化合物的合成



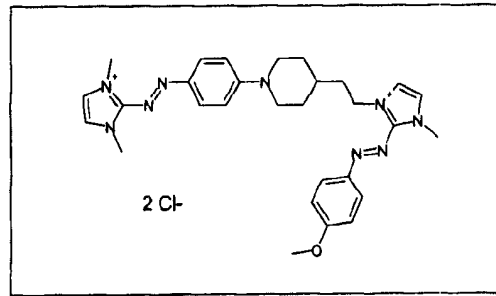
实施例 1



实施例 2



实施例 3

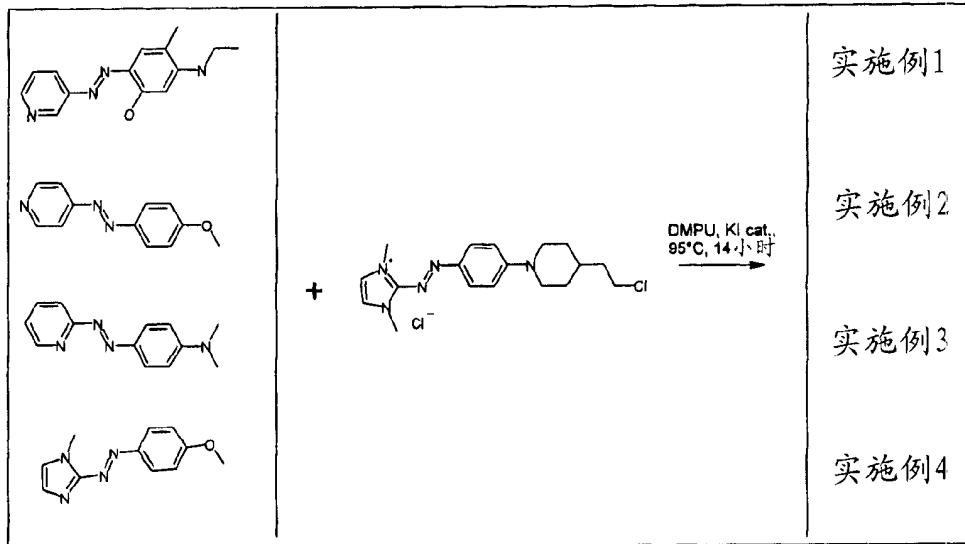


实施例 4

5

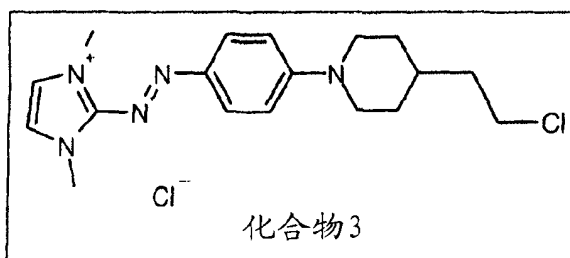
E

采用下列方式可以获得这些化合物:

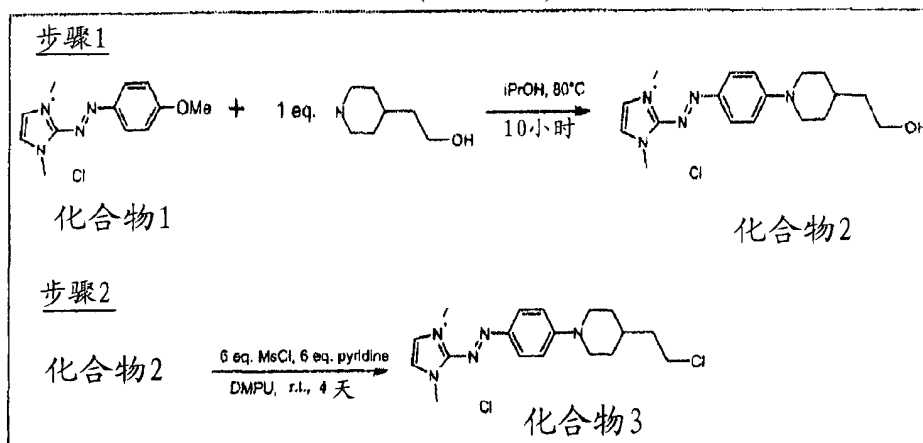


10

卤代衍生物的合成



采用下列方式制备卤代衍生物 (化合物 3)



按照专利 US 5 708 151 合成化合物 1

5 过程

步骤 1

在三颈烧瓶内把化合物 1 (10g) 经搅拌置于 50ml 异丙醇中; 胺 (4.85 g; 1 当量) 先在 20ml 的异丙醇中溶解, 然后加入到上述反应介质中。混合物搅拌加热到 80°C (外部温度)

10 10 小时后, 停止加热并使混合物冷却到室温。

沉淀后, 丙酮/醋酸乙酯混合物 (100 ml/400 ml) 的产物随后被过滤, 回收得到 10.83g 的红紫色固体。

核磁共振和质谱与化合物 2 一致。

步骤 2

15 化合物 2 (1g), 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(H)-嘧啶酮 (20 ml), 甲烷磺酰氯 (1.27 ml, 6 当量) 和吡啶 (1.3 g, 6 当量) 被放置在三颈烧瓶中。

上述混合物在室温下搅拌 4 天。

从乙酸乙酯中沉淀产物, 然后滤出。沉淀物在水中溶解并随后用二氯甲烷萃取。用硫酸钠干燥有机相, 过滤并随后浓缩。

回收得到无光泽的暗红粉末的形式的化合物 3。

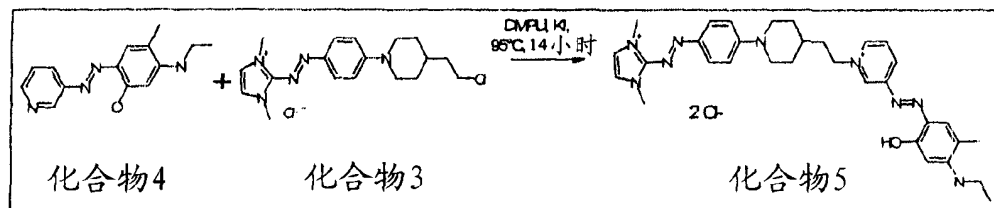
核磁共振和质谱与化合物 3 一致。

实施例 1 到 4 的合成:

按照同样的方法合成该 4 个实施例。

- 5 化合物 3 (2.61 mmol), 另一种染料 (2.61 mmol), 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(HH)-嘧啶酮 (4 ml)和催化量(10%)的 KI 在 95°C 下在圆底烧瓶中放置 14 小时。然后从乙酸乙酯中沉淀产物, 随后采用色谱法纯化。

实施例 1 的合成



- 10 在酸性介质中通过 3-氨基吡啶的重氮盐和 3-(乙基氨基)-4-甲基苯酚的偶合反应得到化合物 4。

用量:

化合物 4: 67 mg

化合物 3: 100 mg

- 15 进行的分析与为化合物 5 的结构一致。

染色实施例:

制备以下组合物

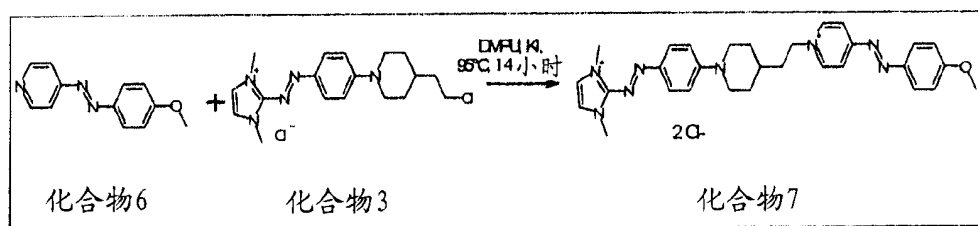
成分	量
(50/50 C8/C10)烷基多聚葡萄糖苷 (2)作为缓冲的 60%水溶液	12 g
纯无水乙醇	20 g
纯苯甲醇	4g
聚乙二醇 400 (8EO)	6 g
软化水	足量至 100 g

$5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 的化合物 5 被溶解在上述组合物中。

因此所得到的组合物被用于含 90%白发的头发分级下脚毛 (locks of hair)。

- 20 用化合物 5 得到橘红色色调。

实施例 2 的合成:



按照出版物 *Tetrahedron*, 1983, 39 (7), 1091-1101 所述的方法得到化合物 6。

用量:

化合物 6: 55.8 mg

5 化合物 3: 100 mg

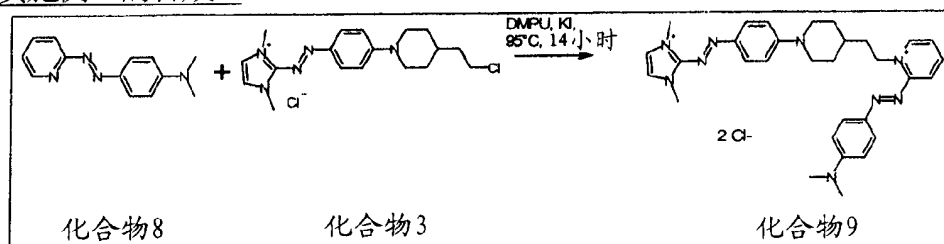
进行的分析与为化合物 7 的结构一致。

染色实施例:

如以上实施例 1 完成该过程。

用化合物 7 得到橘红色色调。

10 实施例 3 的合成:



化合物 8 是市售产品。

用量:

化合物 8: 59.2 mg

15 化合物 3: 100 mg

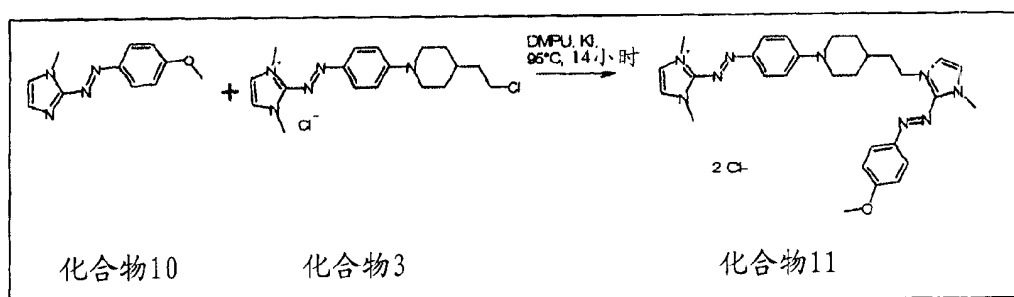
进行的分析与为化合物 9 的结构一致。

染色实施例:

如以上实施例 1 完成该过程。

用化合物 9 得到不褪色紫色色调 (fast violet shade)。

20 实施例 4 的合成:



三步得到化合物10:

- 对-氨基苯酚重氮盐与咪唑的偶合反应。
- 酸性介质中在甲醇中回流加热进行 O-烷基化反应。
- 5 - 在回流碳酸二甲酯和 K_2CO_3 的存在下进行 N-烷基化反应。

用量:

化合物10: 56.6 mg

化合物3: 100 mg

进行的分析与为化合物11的结构一致。

10

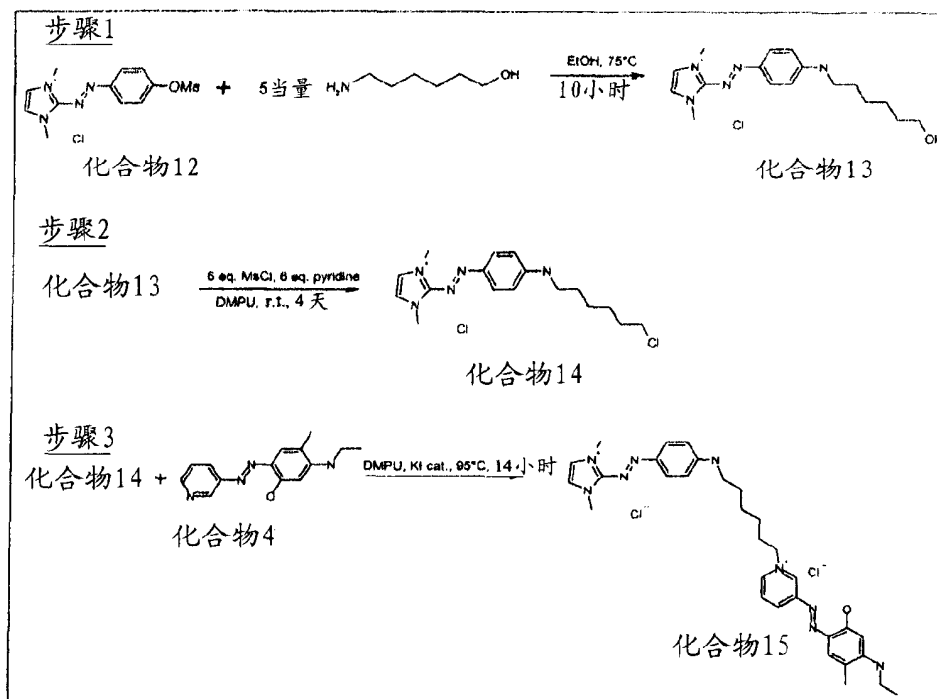
染色实施例:

如以上实施例1完成该过程。

用化合物11得到紫红色色调 (fuchsia-red)。

2/实施例5的合成:

步骤1



方法

步骤1

化合物 12 (20 g)和乙醇 (200 ml)被置于三颈烧瓶中并加入 6-氨基己醇 (43.9 g, 5 eq.)。

混合物被搅拌加热到 70°C (外部温度)。

10 小时后, 停止加热并使混合物冷却到室温。

溶剂挥发后, 回收得到化合物 13。

得到红色的固体。核磁共振和质谱与化合物 13 一致。

步骤2

化合物 13 (3g)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-咪唑啉酮(80 ml)、甲磺酰氯 (4 ml, 6 eq.) 和吡啶 (4.12 ml, 6 eq.) 被放置在三颈烧瓶中。

该混合物在室温下搅拌 4 天。

15 从乙酸乙酯中沉淀产物并过滤。沉淀物在水中溶解并随后用二氯甲烷萃取。在硫酸钠上面干燥有机相, 过滤并随后浓缩。

以无光泽的暗红粉末的形式回收得到化合物 14。

核磁共振和质谱与化合物 14 一致。

步骤3

化合物 14 (100mg)和 4 (69mg)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-咪唑啉酮 (4 ml)

和催化量(10%)的 KI 被置于三颈烧瓶中

混合物在 95°C 下搅拌 14 小时。

然后从乙酸乙酯中沉淀产物并随后过滤。采用色谱法纯化沉淀物。

进行的分析与为化合物 15 的结构一致。

5 染色实施例:

如以上实施例 1 完成该过程。

用化合物 15 得到橘红色色调。

10