



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1847325 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200610082038.3

(22) 申请日 2006.03.30

(30) 优先权数据

0550835 2005.03.31 FR

(73) 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 F·勒格朗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘维升 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09B 67/00 (2006.01)

A61K 8/73 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 0245674 A, 2002.06.13, 说明书第2页第
15行-第3页第2行, 实施例2、5, 第47页第

10-25行, 第28页第11行-第31页第15行.

US 6436151 B2, 2002.08.20, 说明书第2栏
第28-67行, 第3栏第1-6行, 第6栏第50-51
行, 第8栏第44-47行, 第9栏第10-11行, 第
13栏第7-9行、第39行、第54-55行, 第27栏第
43-44行, 第28栏第5-21行, 第29栏第25-27
行、第35-45行, 第30栏第29-33行, 第32栏实
施例, 第33栏实施例.

审查员 曲在丹

权利要求书 2 页 说明书 33 页

(54) 发明名称

具有还原量原料的染料组合物及其染色方法

(57) 摘要

具有还原量原料的染料组合物及其染色方法
本发明涉及一种染料组合物, 包含按重量计至少
40%水含量, 也涉及一种使用该染料组合物给角
蛋白纤维, 特别是人角蛋白纤维染色的方法。这
种染料组合物还包含至少一种氧化染色前体和/
或至少一种直接染料、至少一种非离子或阴离子
表面活性剂或其混合物、至少包含羟乙基纤维素;
至少一种脂质; 非离子和阴离子表面活性剂总量
对脂质总量的重量比大于或等于 1.75; 和至少一
种阳离子缔合聚合物。本发明还涉及一种多间格
装置, 该装置一方面包含染料组合物, 另一方面包
含氧化组合物。

1. 一种染料组合物,其在适合角蛋白纤维染色的介质中包含:
 - 至少一种氧化染料前体;
 - 至少一种非离子或阴离子表面活性剂或其混合物,其中,非离子表面活性剂选自氧化烯化或甘油化脂肪醇;
 - 至少羟乙基纤维素,其中,羟乙基纤维素平均分子量为至少 700000;
 - 至少一种阳离子缔合聚合物,其中,阳离子缔合聚合物选自季铵化的纤维素衍生物、阳离子聚氨酯、阳离子聚乙烯内酰胺和阳离子丙烯酸三元共聚物;
 - 至少一种脂质,其选自非-氧烯化和非甘油化脂肪醇或其混合物;
 - 非离子和阴离子表面活性剂总量对脂质总量的重量比大于或等于 1.75;且
 - 染料组合物水含量相对所述染料组合物重量按重量计为至少 40%。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于,水含量相对所述染料组合物重量按重量计为至少 45%。
3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,水含量相对所述染料组合物重量按重量计为至少 50%。
4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,阴离子表面活性剂选自:
 - (C₆-C₃₀) 烷基硫酸盐、(C₆-C₃₀) 烷基醚硫酸盐、(C₆-C₃₀) 烷基酰胺醚硫酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐、单甘油酯硫酸盐;
 - (C₆-C₃₀) 烷基磺酸盐、(C₆-C₃₀) 烷基酰胺磺酸盐、(C₆-C₃₀) 烷基芳基磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐、石蜡磺酸盐;
 - (C₆-C₃₀) 烷基磷酸盐;
 - (C₆-C₃₀) 烷基磺基丁二酸盐, (C₆-C₃₀) 烷基醚磺基丁二酸盐, (C₆-C₃₀) 烷基酰胺磺基丁二酸盐;
 - (C₆-C₃₀) 烷基磺基乙酸盐;
 - (C₆-C₂₄) 酰基肌氨酸盐;
 - (C₆-C₂₄) 酰基谷氨酸盐;
 - (C₆-C₃₀) 烷基多苷羧基醚;(C₆-C₃₀) 烷基多苷磺基丁二酸盐;
 - (C₆-C₃₀) 烷基磺基丁二酸盐;
 - (C₆-C₂₄) 酰基羟乙基磺酸盐;
 - N-(C₆-C₂₄) 酰基牛磺酸盐;
 - (C₆-C₃₀) 脂肪酸盐;椰子油酸盐或氢化椰子油酸盐;
 - (C₈-C₂₀) 酰基乳酰盐;
 - (C₆-C₃₀) 烷基-D-半乳糖苷糖醛酸盐;
 - 聚氧烯化 (C₆-C₃₀) 烷基醚羧酸盐;聚氧烯化 (C₆-C₃₀) 烷基芳基醚羧酸盐,聚氧烯化 (C₆-C₃₀) 烷基酰胺醚羧酸盐;
 - 及其混合物。
5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,非离子和/或阴离子表面活性剂总含量按重量计相对染料组合物重量为 0.01% -50%。
6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于,脂质含量为按重量计相对染料组合物重量不大于 10%。

7. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,非离子和阴离子表面活性剂总量对脂质量的重量比大于 2。

8. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,非离子和阴离子表面活性剂总量对脂质量的重量比小于 20。

9. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,羟乙基纤维素含量按重量计相对染料组合物重量为 0.01% -5%。

10. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,阳离子缔合聚合物含量按重量计相对染料组合物重量为 0.01% -5%。

11. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,氧化染料前体选自氧化显色碱和成色剂或其混合物。

12. 根据权利要求 11 的组合物,其特征不在于氧化显色碱的含量按重量计相对染料组合物重量为 0.0005% -12%。

13. 根据权利要求 11 的组合物,其特征不在于成色剂含量按重量计相对染料组合物重量为 0.0001% -15%。

14. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,组合物包含至少一种碱化剂。

15. 根据权利要求 14 的组合物,其特征不在于,碱化剂选自氨水、烷醇胺以及 C₂-C₁₀ 烷醇胺和碱金属或碱土金属硅酸盐的组合物。

16. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,包含至少一种阳离子或两性直接聚合物。

17. 根据权利要求 16 的组合物,其特征不在于,阳离子或两性直接聚合物含量按重量计相对染料组合物重量为 0.01% -10%。

18. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征不在于,包含至少一种氧化剂。

19. 一种角蛋白纤维染色的方法,其中将根据权利要求 1-18 中任何一项的染料组合物应用于所述的湿的纤维或干的纤维。

20. 一种角蛋白纤维染色的方法,其中将根据权利要求 1-18 中任何一项的染料组合物应用于所述的湿的纤维或干的纤维,在氧化组合物存在的情况下,所述氧化组合物同时或相继应用染料组合物,无需中间冲洗,混合物保留在纤维上,冲洗纤维。

21. 一种角蛋白纤维染色的方法,其中将根据权利要求 1-18 中任何一项的染料组合物应用于所述的湿的纤维或干的纤维,在氧化组合物存在的情况下,在应用前将其和染料组合物混合,混合物保留在纤维上,冲洗纤维。

具有还原量原料的染料组合物及其染色方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种染料组合物,该染料组合物包含按重量计至少 40%水含量,还涉及使用该染料组合物给角蛋白纤维,具体地说是人角蛋白纤维染色的方法。同样地,本发明还涉及一种多间格装置,该装置一方面包含染料组合物,另一方面包含氧化组合物。

背景技术

[0002] 主要存在两种类型的角蛋白纤维染色,具体地说是人角蛋白纤维例如头发的染色。

[0003] 第一种,众所周知的是氧化染色或永久性染色,通过使用氧化染料前体进行染色,该前体是无色的或基本无色的化合物。当这些化合物同氧化剂接触,它们通过纤维自身内部发生的氧化缩合作用产生有色物质,该有色物质保持陷入纤维。

[0004] 第二种,众所周知的是直接染色或半永久性染色,通过使用对应用其上的角蛋白纤维有亲和力的有色或着色化合物进行染色。这种染色不需要使用氧化剂显色,尽管不排除在此方法中存在这种试剂。所提及的后者使直接染色变轻松。

[0005] 现有技术的染料组合物,大多数是流体、胶体或乳体的形式,如果必要,在应用到纤维前先将它们和氧化组合物混合。

[0006] 通常情况下,染料组合物原料相对丰富,在这些原料中通常能发现脂质、表面活性剂和 / 或聚合物。配制的这些组合物因其延展的性质和质地,而很容易快速而容易地应用于纤维,同时,足够稠厚而不会溢出预想着色区域以外。此外,这些组合物在纤维上的停留时间内必须保持稳定,并且一旦着色以后应当很容易地通过冲洗而清除。

[0007] 现在,并不难发现很多原料不利于这些组合物的染色质量。可能观察到不利的动力学、得到的减少的色调强度、纤维之间颜色的不均匀性和 / 或取决于纤维(根 / 端)定位,等。

发明内容

[0008] 本发明的目的是因此提出一种染料组合物,该组合物没有当前染料组合物的上述缺点,却同时保留了上述性质。

[0009] 这样的目的通过本发明达到,因此主题之一是染料组合物,它包含在介质中的适合角蛋白纤维染色的以下物质:

- [0010] • 至少一种氧化染料前体和 / 或至少一种直接染料;
- [0011] • 至少一种非离子或阴离子表面活性剂或它们的混合物;
- [0012] • 至少一种羟乙基纤维素;
- [0013] • 至少一种阳离子缔合聚合物;
- [0014] • 至少一种脂质 (fatty substance);
- [0015] • 非离子和阴离子表面活性剂总量和脂质总量的重量比大于或等于 1.75 ;且
- [0016] • 染料组合物中水含量相对于所述染料组合物重量按重量计至少 40%。

[0017] 本发明的主题也包括在存在适当氧化组合物的情况下,使用这种组合物给角蛋白纤维染色的方法。

[0018] 最后,本发明涉及包含第一间格(含有依照本发明的染料组合物),第二间格(含有氧化组合物)的装置。

[0019] 依照本发明的组合物,它的着色性很少降解,可以获得更强的、更均匀的和更易染的染色,同时赋予处理过的纤维良好的美容性质并限制它们的降解。

[0020] 此外,依照本发明的组合物对于用在人角蛋白纤维,尤其是头发的染色,具有理想的质地。具体而言,它们是奶油状的,足够稠厚能够快速和易于施用,通过冲洗很好去除,并且不会溢出预想处理的头发区域以外。

[0021] 尽管如此,本发明的其他特点和优点通过阅读接下来的说明书和实施例将展现地更加清楚。

[0022] 在下文中,除非其他指明,需要指出的是值的范围的边界包括在这些范围之内。

[0023] 当提及具有脂肪链的化合物时,脂肪链是包含 8-30 个碳原子,优选 10-24 个碳原子的直链或支链、饱和或不饱和烃-基链。

[0024] 此外,本发明适合角蛋白纤维染色,尤其是人角蛋白纤维,更尤其是例如头发。

[0025] 因此,如前所述,依照本发明的染料组合物水含量相对于所述染料组合物重量按重量计至少 40%。

[0026] 依照一个更具体的实施方式,依照本发明的组合物水含量相对于所述染料组合物重量按重量计至少 45%。

[0027] 根据本发明尤其优选的实施方案,水含量相对于所述染料组合物重量按重量计至少 50%。

[0028] 此外,依照本发明组合物包含至少一种非离子或阴离子表面活性剂、或它们的混合物。

[0029] 更详细地说,非离子表面活性剂选自:

[0030] • 氧化烯化或甘油化 (glycerolated) 脂肪醇;

[0031] • 氧化烯化烷基酚,其中烷基链是 C_8-C_{18} ;

[0032] • 氧化烯化或甘油化脂肪酰胺;

[0033] • 氧化烯化植物油;

[0034] • 任选地氧化烯化 C_6-C_{30} 酸山梨聚糖酯;

[0035] • 任选地氧化烯化脂肪酸蔗糖酯;

[0036] • 聚乙二醇脂肪酸酯;

[0037] • (C_6-C_{30}) 烷基多苷;

[0038] • $N-(C_6-C_{30})$ 烷基葡萄糖胺衍生物;

[0039] • 氧化胺例如 $(C_{10}-C_{14})$ 烷基氧化胺或 $N-$ 酰氨基丙基吗啉氧化物;

[0040] • 环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物;

[0041] • 它们的混合物。

[0042] 更详细地,氧化烯单元的平均数优选 2-150 个。优选地,它们是氧化乙烯或氧化丙烯单元,或其混合物。

[0043] 关于聚合甘油化表面活性剂,它们优选包含平均 1-20,尤其是 1.5-5 个丙三醇基

团。

[0044] 根据本发明尤其有利的实施方案,组合物包含至少一种选自氧化烯化或甘油化 C_6-C_{30} 醇的非离子表面活性剂。

[0045] 关于阴离子表面活性剂,更优选自:

[0046] • (C_6-C_{30}) 烷基硫酸盐、(C_6-C_{30}) 烷基醚硫酸盐、(C_6-C_{30}) 烷基酰胺醚硫酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐、单甘油酯硫酸盐;

[0047] • (C_6-C_{30}) 烷基磺酸盐、(C_6-C_{30}) 烷基酰胺磺酸盐、(C_6-C_{30}) 烷基芳基磺酸盐、 α -烯炔磺酸盐、石蜡磺酸盐;

[0048] • (C_6-C_{30}) 烷基磷酸盐;

[0049] • (C_6-C_{30}) 烷基磺基丁二酸盐, (C_6-C_{30}) 烷基醚磺基丁二酸盐, (C_6-C_{30}) 烷基酰胺磺基丁二酸盐;

[0050] • (C_6-C_{30}) 烷基磺基乙酸盐;

[0051] • (C_6-C_{24}) 烷酰基肌氨酸盐;

[0052] • (C_6-C_{24}) 酰基谷氨酸盐;

[0053] • (C_6-C_{30}) 烷基多苷羧基醚;

[0054] • (C_6-C_{30}) 烷基多苷磺基丁二酸盐;

[0055] • (C_6-C_{30}) 烷基磺基丁二酸盐 ((C_6-C_{30})alkyl sulfosuccinamates)

[0056] • (C_6-C_{24}) 酰基羟乙基磺酸盐;

[0057] • N-(C_6-C_{24}) 酰基牛磺酸盐;

[0058] • 脂肪酸盐;椰子油酸盐或氢化椰子油酸盐;

[0059] • (C_8-C_{20}) 酰基乳酰盐 (lactylates);

[0060] • (C_6-C_{30}) 烷基-D-半乳糖苷糖醛酸盐;

[0061] • 聚氧烯化 (C_6-C_{30}) 烷基醚羧酸盐;聚氧烯化 (C_6-C_{30}) 烷基芳基醚羧酸盐,聚氧烯化 (C_6-C_{30}) 烷基酰胺醚羧酸盐;

[0062] • 及其混合物。

[0063] 根据本发明,这些阴离子表面活性剂优选地以盐的形式存在于组合物中,尤其是碱金属,例如钠的形式;碱土金属,例如镁的形式;铵盐形式;胺盐形式;氨基醇盐形式。视情况,它们也可以是其酸的形式。

[0064] 需要注意的是这些多种化合物的烷基或酰基优选包含 12-20 个碳原子。芳基优选苯或苄基。

[0065] 此外,聚氧烯化阴离子表面活性剂优选包含 2-50 个烯基氧化物,尤其是环氧乙烷基。

[0066] 根据本发明优选实施方案,阴离子表面活性剂选自脂肪酸盐。

[0067] 根据本发明一个具体的实施方案,非离子和/或阴离子表面活性剂总含量相对染料组合物重量按重量计为 0.01% -50%,优选 0.5% -40%。

[0068] 根据本发明,羟乙基纤维素也在组合物成分之中。

[0069] 优选地,根据本发明组合物所包含的羟乙基纤维素分子量至少 700000,更优选至少 10^6 。

[0070] 分子量可通过几种技术方法来测定,包括凝胶渗透层析法和分子筛析色谱法。

[0071] 在合适的化合物中,特别提到的是分子量 1.3×10^6 羟乙基纤维素,例如 Aqualon(Hercules) 公司销售的商品名 Natrosol 250 HHR,分子量 10^6 的羟乙基纤维素, Amerchol 公司销售的商品名 Cellosize Hydroxyethyl CeHulose PCG-10,或分子量 720000 的羟乙基纤维素, Aqualon(Hercules) 公司销售的商品名 Natrosol250MR。

[0072] 有利地,羟乙基纤维素含量以重量计相对染料组合物的重量为 0.01% -5%,优选 0.05% -2.5%,更优选 0.1% -1%。

[0073] 如前所示,组合物也包含至少一种脂质。

[0074] 有利地,脂质选自非氧化烯化和非甘油化脂肪醇、非氧化烯化和非甘油化脂肪酸酰胺、羧酸单酯和多酯、矿物油和植物油,或其混合物。

[0075] 关于脂肪醇,可以是 C_8 - C_{30} ,尤其是 C_{10} - C_{24} ,优选 C_{12} - C_{24} 饱和或不饱和,直链或支链醇,任选包含至少一种其他羟基,可以列举的例子尤其是包括油醇、月桂醇、棕榈醇、肉豆蔻醇、山嵛醇、硬脂醇、亚油醇、亚麻醇、辛醇和花生四烯醇,或其混合物。

[0076] 脂肪酸酰胺更优选自烷醇胺和 C_8 - C_{30} 脂肪酸衍生的化合物。优选自 C_2 - C_{10} 烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺,更优选自 C_2 - C_{10} 烷醇胺和 C_{14} - C_{22} 脂肪酸的酰胺。

[0077] 有利地,脂肪酸酰胺选自:

[0078] - 油酸二乙醇酰胺,例如 Chimes 公司销售的商品名 Mexanyl[®] GT 酰胺,

[0079] - 肉豆蔻酸单乙醇酰胺,例如 Cognis 公司销售的商品名 Comperlan[®] MM 酰胺,

[0080] - 大豆脂肪酸二乙醇酰胺,例如 Cognis 公司销售的商品名 Comperlan[®] VOD 酰胺,

[0081] - 硬脂酸乙醇酰胺,例如 Uniqema 公司销售的商品名 Monamid[®] S 酰胺,

[0082] - 油酸单异丙醇酰胺,例如 Witco 公司销售的商品名 Witcamide[®] 61 酰胺,

[0083] - 亚油酸二乙醇酰胺,例如 Zschimmer Schwarz 公司销售的商品名 Purton[®] SFD 酰胺,

[0084] - 硬脂酸单乙醇酰胺,例如 ICI/Uniqema 公司销售的商品名 Monamid[®] 972 酰胺,

[0085] - 山嵛酸单乙醇酰胺,例如 Croda 公司销售的商品名 Incromide[®] BEM 酰胺,

[0086] - 异硬脂酸单异丙醇酰胺,例如 Witco 公司销售的商品名 Witcamide[®] SPA 酰胺,

[0087] - 芥酸二乙醇酰胺,例如 Stéarineries Dubois 公司销售的商品名芥酸二乙醇酰胺(erucic acid diethanolamide)的酰胺,

[0088] - 蓖麻油酸单乙醇酰胺,例如 Stéarineries Dubois 公司销售的商品名蓖麻油酸单乙醇酰胺(ricinoleic monoethanolamide)的酰胺,

[0089] 关于直链或支链,饱和或不饱和羧酸单酯或多酯,它们最好包含至少一个 C_8 - C_{30} ,尤其是 C_{10} - C_{24} ,优选 C_{12} - C_{24} 来自酸或醇部分的烃-基链,并且包含至少一个 C_1 - C_8 ,优选 C_1 - C_6 链。此外,如果羧酸包含几种羧基官能团,它们优选全都被酯化。最后,需要指出的是醇优选单一官能团的醇。

[0090] 可以列举的实施例包括油酸酯、月桂酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、山嵛酸酯、硬脂酸酯、亚油酸酯、亚麻酸酯、癸酸酯或花生四烯酸酯,或其混合物,例如,优选油酸棕榈酸酯、

油酸硬脂酸酯、棕榈酸硬脂酸酯等混合物。

[0091] 此外,更值得一提的是还有癸二酸异丙基二酯(癸二酸二异丙基二酯)、己二酸二辛酯和二辛酰马来酸酯。

[0092] 优选选自 C_{12} - C_{24} 酸得到的酯,特别是包含羧基的,和饱和的直链的或支链 C_3 - C_6 单醇得到的酯。

[0093] 根据本发明更优选的实施方式,该酯是单独地或混合地选自棕榈酸异丙酯和肉豆蔻酸异丙基酯。

[0094] 液状石蜡是矿物油的实施例,可用作组合物中的脂质。

[0095] 关于植物油,最好是酪梨油、橄榄油或液状霍霍巴树蜡。

[0096] 优选地,脂质选自非氧化烯化或非甘油化脂肪醇。

[0097] 根据本发明有利的实施方案,脂质总含量按重量计相对于染料组合物重量不高于 10%,优选 1% -9%。

[0098] 根据本发明,非离子和阴离子表面活性剂总量与脂质量重量比大于 1.75,尤其是大于 2,优选大于 3。

[0099] 非离子和阴离子表面活性剂总量与脂质总量重量比小于 20,尤其是小于 15,优选小于 10。

[0100] 如前所示,根据本发明的组合物包含至少一种阳离子缔合聚合物。

[0101] 缔合聚合物的化学结构具有的特征是存在亲水区和疏水区,亲水区确保在水中可溶,通过疏水区聚合物在水性介质中互相聚集或同其他分子的疏水部分聚集。这些聚合物也可以在水性介质中可逆地互相聚集或同其他分子聚集。

[0102] 本发明文中所用的缔合聚合物更特别包含至少一个脂肪链的两性分子聚合物。

[0103] 基于本发明的目的,术语“聚合物”指在它们的结构中至少具有不是环氧乙烷或环氧丙烷或甘油在内的一种重复序列,假如这种类型的序列存在。

[0104] 有利地,根据本发明组合物中的阳离子缔合聚合物选自季铵化纤维素衍生物、阳离子聚氨酯、阳离子聚乙烯酰胺、和阳离子丙烯酸三元共聚物,这些化合物包含至少一个脂肪链。

[0105] 季铵化纤维素衍生物

[0106] 这些聚合物最好选自:

[0107] - 由包含至少一个脂肪链,例如烷基、芳基烷基或烷基芳基,优选包含至少 8 个碳原子的基团,或其混合物改性的季铵化纤维素,

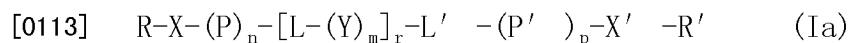
[0108] - 由包含至少一个脂肪链,例如烷基、芳基烷基或烷基芳基,优选包含至少 8 个碳原子的基团,或其混合物改性的季铵化羟乙基纤维素,

[0109] 上述季铵化纤维素或季铵化羟乙基纤维素的烷基优选包含 8-30 个碳原子。芳基优选苯基、苄基、萘基或蒽基。

[0110] 季铵化烷基羟乙基纤维素实施例包含 C_8 - C_{30} 脂肪链,可能提及包括的产品有 Amerchol 公司销售的 Quatrisoft LM 200、Quatrisoft LM-X 529-18-A、Quatrisoft LM-X 529-18B(C_{12} 烷基)和 Quatrisoft LM-X 529-8(C_{18} 烷基),和 Croda 公司销售的产品 Crodacel QM、Crodacel QL(C_{12} 烷基)和 Crodacel QS(C_{18} 烷基)。

[0111] 阳离子聚氨酯类

[0112] 根据本发明的一个优选实施方式,合适的阳离子缔合聚氨酯符合以下通式 (Ia) :



[0114] 其中 :

[0115] R 和 R' ,可以相同或不同,代表疏水基或氢原子 ;

[0116] X 和 X' ,可以相同或不同,代表包含胺官能团,任选地包含疏水基,或 L'' 基 ;

[0117] L、L' 和 L'' ,可以相同或不同,代表二异氰酸酯衍生基团 ;

[0118] P 和 P' ,可以相同或不同,代表包含胺官能团的基团,任选地包含疏水基 ;

[0119] Y 代表亲水基 ;

[0120] r 是 1-100 之间的整数,优选 1-50,更优选 1-25 ;

[0121] n、m 和 p 相互独立,每个范围为 0-1000 ;

[0122] 包含至少一个质子化官能团或季铵化胺官能团和至少一个疏水基的分子。

[0123] 这些化合物详见欧洲专利申请 EP 1 174 450。

[0124] 优选的实施方式,唯一的疏水基是链端的 R 和 R' 基。

[0125] 优选的阳离子两性聚氨酯族符合上述通式 (Ia),其中 :

[0126] R 和 R' ,两者独立地代表疏水基,

[0127] X 和 X' 各自代表 L'' 基,

[0128] n 和 p 在 1-1000 之间,且

[0129] L、L'、L''、P、P'、Y 和 m 代表上述已给出的意义。

[0130] 另一个优选的阳离子两性聚氨酯族符合上述通式 (Ia),其中

[0131] R 和 R' ,两者独立地代表疏水基,

[0132] X 和 X' 各自代表 L'' 基, n 和 p 是 0, 且

[0133] L、L'、L''、Y 和 m 代表上述已给出的意义。

[0134] n 和 p 是 0 意味着这些聚合物不包含单体衍生单元,该单元含有胺官能团,在缩聚作用中合并成聚合物。这些聚氨酯质子化的胺官能团由于在链端的异氰酸酯过度水解引起,随后由含有疏水基的烷化剂形成的伯胺官能团烷化,亦即 RQ 或 R' Q 类型的化合物,其中 R 和 R' 如上述定义, Q 表示离去基团例如卤素、硫酸盐等。

[0135] 另一个优选的阳离子两性聚氨酯族是符合上述通式 (Ia),其中

[0136] R 和 R' ,两者独立地代表疏水基,

[0137] X 和 X' 各自代表包含季胺的基团, n 和 p 是 0, 且

[0138] L、L'、Y 和 m 代表上述已给出的意义。

[0139] 阳离子两性聚氨酯数均分子量优选 400-500000,尤其是 1000-400000,理想的是 1000-300000。

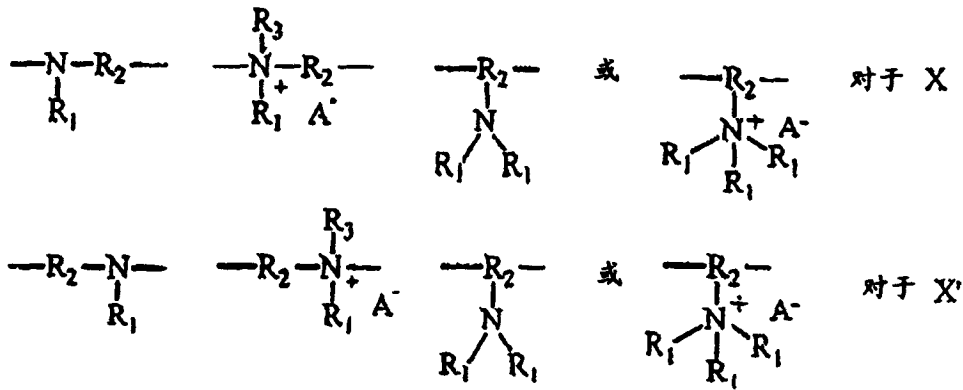
[0140] “疏水基”表示含有饱和或不饱和、直链或支链烃链的基团或聚合物,它包含一个或多个杂原子例如 P、O、N 或 S,或含有全氟或硅酮链的基团。当疏水基表示为烃基时,它包含至少 10 个碳原子,优选 10-30 碳原子,尤其是 12-30 个碳原子,更优选 18-30 个碳原子。

[0141] 优选地,烃基是由单官能团化合物衍生得到的。

[0142] 根据实施例,疏水基可以是由脂肪醇例如硬脂醇、十二烷醇或癸醇得到的。也可以是烃基聚合物,例如聚丁二烯。

[0143] 当 X 和 / 或 X' 表示包含叔胺或季胺的基团, X 和 / 或 X' 可表示为下式之一 :

[0144]



[0145] 其中：

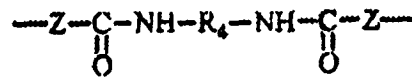
[0146] R₂代表直链或支链的含有1-20碳原子的烯烷基，任选地含有饱和或不饱和环或亚芳基、可能被选自N、S、O和P的杂原子取代的一个或多个碳原子。

[0147] R₁和R₃，可以相同或不同，表示直链或支链C₁-C₃₀烷基或烯基或芳基、至少一个可能被选自N、S、O和P的杂原子取代的碳原子；

[0148] A⁻是生理学上可接受的平衡离子。

[0149] 基团L、L'和L''代表下式基团：

[0150]



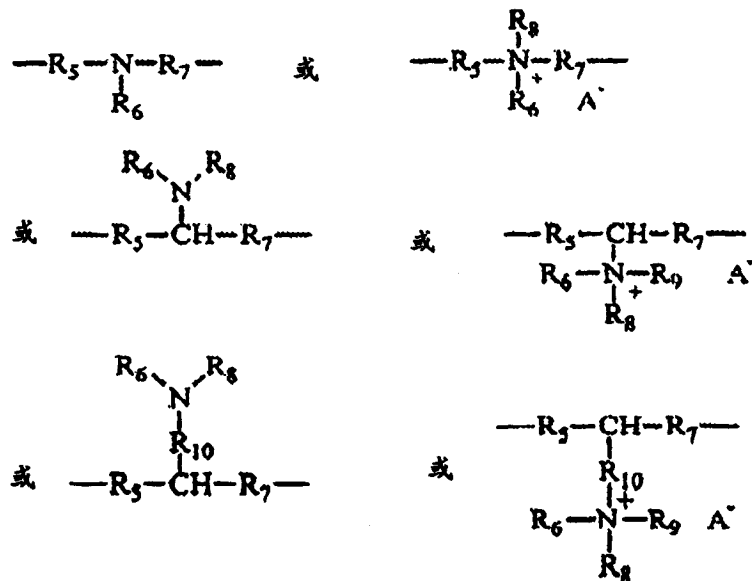
[0151] 其中：

[0152] z代表-O-、-S-或-NH-；且

[0153] R₄代表直链或支链烯基，含有1-20个碳原子，任选地含有饱和或不饱和环或亚芳基、一个或多个可能被选自N、S、O和P的杂原子取代的碳原子。

[0154] 包含胺官能团的P和P'基团代表至少下式之一：

[0155]



[0156] 其中：

[0157] R₅和R₇同上述R₂定义相同；R₆、R₈和R₉同上述R₁和R₃定义相同；

[0158] R_{10} 代表直链或支链,任选地可能含有一个或多个选自 N、O、S 和 P 的杂原子不饱和烯烃基;并且 A^- 是生理学上可接受的平衡离子。

[0159] 关于 Y 的含义,术语“亲水基”指聚合的或非聚合的水溶性基团。

[0160] 根据实施例,当不是聚合物时,亲水基可以是乙二醇、二乙二醇和丙二醇。

[0161] 当是亲水聚合物时,根据本发明优选实施方案,可以是,例如聚醚、磺化多元酯、磺化聚酰胺或这些聚合物的混合物。亲水化合物优选聚醚特别是聚(环氧乙烷)或聚(环氧丙烷)。

[0162] 式 (Ia) 所示的亲水基 Y 是任选的。具体而言,包含质子化或季胺官能团的单元,能够提供这种类型聚合物在含水溶液中需要的可溶性或水-分散能力。

[0163] 尽管存在亲水基 Y 是任选的,阳离子两性聚氨酯优选含有这样的基团。

[0164] 所述的阳离子两性聚氨酯是水溶性的或水分散性的。

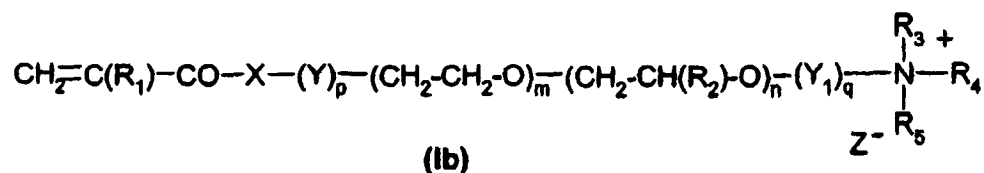
[0165] 阳离子聚乙烯酰胺 (cationic polyvinyl lactams)

[0166] 本发明文中可能用到的缩合的阳离子聚(乙烯酰胺)聚合物包含:

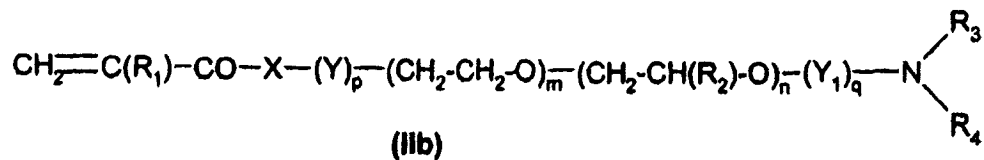
[0167] -a) 至少一个乙烯酰胺或烷基乙烯酰胺型单体;

[0168] -b) 至少一个如下 (Ib) 或 (IIb) 结构的单体:

[0169]



[0170]



[0171] 其中:

[0172] X 表示氧原子或 NR_6 基,

[0173] R_1 和 R_6 各自独立地表示氢原子,或直链或支链 C_1-C_5 烷基,

[0174] R_2 表示直链或支链 C_1-C_4 烷基, R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地表示氢原子,或直链或支链 C_1-C_{30} 烷基,或式 (IIIb) 基团

[0175] $-(\text{Y}_2)_r-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-\text{O})_x-\text{R}_8$ (IIIb)

[0176] Y 、 Y_1 和 Y_2 各自独立地表示直链或支链 C_2-C_{16} 烯烃基,

[0177] R_7 表示氢原子,或直链或支链 C_1-C_4 烷基,或直链或支链 C_1-C_4 羟烷基,

[0178] R_8 表示氢原子,或直链或支链 C_1-C_{30} 烷基,

[0179] p、q 和 r 各自独立地表示或 0 或 1,

[0180] m 和 n 各自独立地表示 0-100 的整数。

[0181] x 表示 1-100 的整数,

[0182] Z 表示有机或无机酸阴离子,

[0183] 附带条件:

[0184] - 取代基 R_3 、 R_4 、 R_5 或 R_8 至少一个表示直链或支链 C_8-C_{30} , 优选为 C_9-C_{30} 烷基,

[0185] - 如果 m 或 n 不是零,那么 q 等于 1,

[0186] - 如果 m 或 n 等于零,那么 p 或 q 等于 0

[0187] 本发明可能用到的缔合的阳离子聚(乙烯酰胺)聚合物可交联或非交联,也可以是嵌段聚合物。

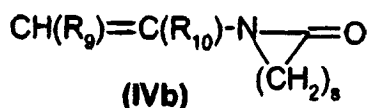
[0188] 优选地,式 (Ib) 单体平衡离子 Z⁻ 选自卤化物离子、磷酸盐离子、硫酸二甲酯离子和甲苯磺酸盐离子。

[0189] 优选地, R₃、R₄ 和 R₅ 各自独立地表示氢原子,或直链或支链 C₁-C₃₀ 烷基。

[0190] 更优选,单体 b) 是式 (1b) 单体,更优选 m 和 n 等于 0。

[0191] 乙烯酰胺或烷基乙烯酰胺单体优选结构 (IVb) 的化合物:

[0192]



[0193] 其中:

[0194] s 表示 3-6 的整数,

[0195] R₉ 表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基,

[0196] R₁₀ 表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基,

[0197] 附带条件是 R₉ 和 R₁₀ 中的至少一个表示氢原子。

[0198] 更优选,单体 (IVb) 是乙烯吡咯烷酮。

[0199] 阳离子聚(乙烯酰胺)聚合物也可包含一个或多个其他单体,优选阳离子或非离子单体。

[0200] 根据本发明更优选的化合物,至少包含下列三元共聚物:

[0201] a) 一种式 (IVb) 的单体,

[0202] b) 一种式 (Ib) 的单体,其中 p = 1, q = 0, R₃ 和 R₄ 各自独立地表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基, R₅ 表示 C₈-C₂₄ 优选 C₉-C₂₄ 烷基,且

[0203] c) 一种式 (IIb) 单体,其中 R₃ 和 R₄ 各自独立地表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基。

[0204] 更优选地,使用的三元共聚物包含,以重量计,40% -95% 单体 (a), 0.1% -55% 单体 (c) 和 0.25% -50% 单体 (b)。

[0205] 这样的聚合物详见专利申请 WO 00/68282, 该申请内容形成本发明整体中的一部分。

[0206] 根据本发明的阳离子聚(乙烯酰胺)聚合物,特别使用乙烯基吡咯烷酮 / 二甲基-氨基丙基甲基丙烯酰胺 / 十二烷基二甲基甲基丙烯氨基丙基铵甲苯磺酸盐三元共聚物、乙烯吡咯烷酮 / 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺 / 椰油基二甲基甲基丙烯氨基丙基铵甲苯磺酸盐三元共聚物、乙烯吡咯烷酮 / 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺 / 月桂基二甲基甲基丙烯氨基丙基铵甲苯磺酸盐或氯化三元共聚物。

[0207] 根据本发明的阳离子缔合聚(乙烯酰胺)聚合物的重均分子量优选 500-20 × 10⁶。最好是 200000-2 × 10⁶, 更优选 400000-800000。

[0208] 丙烯酸三元共聚物

[0209] 在这些聚合物中,丙烯酸三元共聚物包含:

[0210] - 按重量计,5% -80%, 优选 15% -70%, 更优选 40% -70%, 选自丙烯酸 C₁-C₆ 烷

基酯和甲基丙烯酸 C₁-C₆ 烷基酯的丙烯酸酯单体 (a) ;

[0211] - 按重量计, 5% -80%, 优选 10% -70%, 更优选 20% -60%, 选自杂环乙烯化合物的单体 (b), 包含至少一个氮原子或硫原子、(甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸单或二 (C₁-C₄) 烷基氨基 (C₁-C₄) 烷基酯和单或二 (C₁-C₄) 烷基氨基 (C₁-C₄) 烷基 (甲基) 丙烯酰胺;

[0212] - 按重量计, 0.1% -30%, 优选 0.1% -10% 的单体 (c), 选自 (i) 氨基甲酸乙酯, 由单乙烯不饱和和异氰酸酯和带有 (C₁-C₄) 烷氧基端的非离子型表面活性剂反应得到; (ii) 1, 2-环氧丁烷嵌段共聚物和 1, 2-环氧乙烷嵌段共聚物; (iii) 共聚乙烯不饱和和表面活性剂单体, 通过具有 α , β -乙烯不饱和羧酸或它的酸酐的非离子型表面活性剂缩合得到; (iv) 选自例如单乙烯不饱和和单异氰酸酯的尿素和含有胺官能团的非离子型表面活性剂反应产生的产物的表面活性剂单体; (v) 式 CH₂ = CR₁CH₂OA_mB_nA_pR₂ 的 (甲基) 烯丙基醚, 其中 R₁ 表示氢原子或甲基, A 表示丙烯氧基或丁烯氧基, B 表示乙烯氧, n 等于 0 或表示小于或等于 200 的整数, 优选小于 100, m 和 p 表示 0 或小于 n 的整数, R₂ 是至少 8 个碳原子, 优选 C₈-C₃₀ 的疏水基; (vi) 氨基甲酸乙酯型非离子单体, 由一氢非离子型表面活性剂和单乙烯不饱和和异氰酸酯反应得到; 该单体重量百分比是基于三元共聚物的单体总重量的百分比。

[0213] 丙烯酸酯单体 (a) 尤其优选丙烯酸 C₂-C₆ 烷基酯。最优选丙烯酸乙酯。

[0214] 优选的单体 (b) 的实施例中值得一提的是甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙基酯 (DMAEMA)、丙烯酸 N, N-二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸 N, N-二乙基氨基乙基酯、丙烯酸 N-叔丁基氨基乙基酯、甲基丙烯酸 N-叔丁基氨基乙基酯、N, N-二甲氨基-丙基丙烯酰胺、N, N-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、N, N-二乙氨基丙基丙烯酰胺和 N, N-二乙氨基丙基甲基丙烯酰胺。最优选甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙基酯。

[0215] 优选单体 (c) 是共聚乙烯不饱和和表面活性剂单体, 通过缩合具有 α , β -乙烯不饱和和羧酸或其酸酐, 优选 C₃-C₄ 单或二羧酸或其酸酐, 更优选丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆油酸、马来酸、马来酸酐, 最优选衣康酸和衣康酸酐的非离子型表面活性剂而得到的。

[0216] 尤其优选的单体 (c) 相应的共聚乙烯不饱和和表面活性剂单体, 通过缩合非离子型表面活性剂和衣康酸得到。在非离子型表面活性剂中, 尤其值得一提的是 C₁₀-C₃₀ 脂肪醇的烷基化是用 2-100mol, 优选 5-50mol 的烯基氧化物, 例如 C₁₀-C₃₀ 脂肪醇的聚乙二醇醚, 最好是鲸蜡醇聚乙二醇醚, 参见 CTFA 字典中的 Ceteth, 第 7 版, 1997。

[0217] 制备这些丙烯酸三元共聚物的常规方法是本领域公知的。这些方法包括溶液聚合、沉淀聚合和乳液聚合。根据本发明的三元共聚物和制备它们的方法详见专利申请 EP-A-0 824 914 和 EP-A-0825 200 的说明。

[0218] 在这些三元共聚物中, 特别优选使用 " Structure [®] Plus " 聚合物, 由 National Starch 公司销售, 包括丙烯酸酯、氨基 (甲基) 丙烯酸酯和衣康酸 C₁-C₃₀ 烷基酯, 是以包含 20% Active Material (活性物质) 水分散的形式, 用 20mol 环氧乙烷聚氧乙烯化得到的。

[0219] 除这些单体外, 三元共聚物包含其他允许所述的三元共聚物交联的单体, 这些单体以很低的比例被使用, 至多占用于制备三元共聚物的单体总量的 2%。这些交联的单体包含含有数个乙烯基取代物的芳香族单体、含有数个乙烯基取代物的脂环族单体、双官能团苯二酸酯、双官能团甲基丙烯酸酯、多官能团丙烯酸酯、N-亚甲基双丙烯酰胺和含有数个乙烯基取代物例如双烯、三烯和四烯的脂肪族单体。

[0220] 交联的单体,优选地,可以是二乙烯基苯、三乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基-环己烯、1,5-己二烯、1,5,9-癸三烯、1,9-癸二烯、1,5-庚二烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、五-和四-丙烯酸酯、三烯丙基季戊四醇、八烯丙基蔗糖、环烷烃、环烯烃和N-亚甲基双丙烯酰胺。

[0221] 本发明中,阳离子缔合聚合物用量相对于染料组合物重量按重量计为0.01%-5%,优选0.05%-2.5%。根据更优选的实施方案,阳离子缔合聚合物含量相对于染料组合物重量按重量计为0.1%-1%。

[0222] 根据本发明组合物,也包含至少一种氧化染料前体和/或至少一种直接染料。

[0223] 氧化染料前体选自氧化显色碱、成色剂或其混合物。

[0224] 氧化显色碱选自常规用于氧化染色的氧化显色碱,其中尤其值得一提的是,为对苯二胺、双(苯)亚烷基二胺、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚和杂环碱,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0225] 对-苯二胺类中,更值得一提的是,例如,对苯二胺、对-甲苯二胺、2-氯-对-苯二胺、2,3-二甲基-对-苯二胺、2,6-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,5-二甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-对-苯二胺、N,N-二乙基-对-苯二胺、N,N-二丙基-对-苯二胺、4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺、N,N-双(β-羟乙基)-对-苯二胺、4-N,N-双(β-羟乙基)氨基-2-甲基苯胺、4-N,N-双(β-羟乙基)-氨基-2-氯苯胺、2-β-羟乙基-对-苯二胺、2-氟-对-苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、N-(β-羟丙基)-对-苯二胺、2-羟甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对-苯二胺、N-乙基-N-(β-羟乙基)-对-苯二胺、N-(β,γ-二羟丙基)-对-苯二胺、N-(4'-氨基苯)-对-苯二胺、N-苯基-对-苯二胺、2-β-羟乙基氧-对-苯二胺、2-β-乙酰氨基乙基氧-对-苯二胺、N-(β-甲氧乙基)-对-苯二胺和4'-氨基苯-1-(3-羟基)吡咯烷,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0226] 上述对-苯二胺类中,最优选的是对-苯二胺、对-甲苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、2-β-羟乙基-对-苯二胺、2-β-羟乙氧基-对-苯二胺、2,6-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,3-甲基-对-苯二胺、N,N-双(β-羟乙基)-对-苯二胺、2-氯-对-苯二胺和2-β-乙酰氨基-乙基氧-对-苯二胺,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0227] 上述(苯基)亚烷基二胺中,更值得一提的是,例如,N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯)-1,3-二氨基丙醇、N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯)乙二胺、N,N'-双(4-氨基苯)-丁二胺、N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4-氨基苯)丁二胺、N,N'-双(4-甲基氨基苯)丁二胺、N,N'-双-(乙基)-N,N'-双(4'-氨基3'-甲基)乙二胺和1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧杂辛烷,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0228] 对-氨基苯酚中,更值得一提的是,例如,对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲酚、4-氨基-3-氟-苯酚、4-氨基-3-羟基甲酚、4-氨基-2-甲酚、4-氨基-2-羟基甲酚、4-氨基-2-甲氧基甲酚、4-氨基-2-氨基甲酚、4-氨基-2-(β-羟乙基氨基甲基)苯酚和4-氨基-2-氟苯酚,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0229] 邻-氨基苯酚中,更值得一提的是,例如2-氨基苯酚、2-氨基-5-甲酚、2-氨基-6-甲酚和5-乙酰胺基-2-氨基苯酚,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0230] 杂环碱中,更值得一提的是,例如吡啶衍生物,尤其是 2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶;嘧啶衍生物,特别是,例如 2,4,5,6-四氨基嘧啶或 4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶;和吡唑衍生物,尤其是 1N-β-羟乙基-4,5-二氨基吡唑;和酸剂或碱剂的加成盐。

[0231] 当使用它们时,氧化显色碱按重量计相对于染料组合物的重量优选 0.0005% -12%,更优选 0.005% -6%。

[0232] 组合物也可包括结合至少一种显色氧化显色碱、至少一个成色剂,以改性或丰富得到的色调着色。

[0233] 可用的成色剂可选自氧化染色中常规使用的成色剂,具体地说,选自偏-苯二胺、偏-氨基苯酚、偏二酚和杂环成色剂,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0234] 这些成色剂更优选地,选自 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β-羟乙基)氨基-2-甲酚、3-氨基苯酚、2-甲基-5-氨基-6-氯酚、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-羟乙基氧)苯、2-氨基-4-(β-羟乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基胺、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、α-萘酚、6-羟基吡啶、4-羟基吡啶、4-羟基-N-甲基吡啶、6-羟基二氢吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1H-3-甲基吡唑-5-酮、1-苯基-3-甲基吡唑-5-酮、2,6-二甲基吡唑并[1,5-b]-1,2,4-三唑、2,6-二甲基[3,2-c]-1,2,4-三唑和 6-甲基-吡唑并[1,5-a]苯并咪唑,和酸剂或碱剂的加成盐。

[0235] 当这些成色剂存在时,更优选地,按重量计相对染料组合物的重量为 0.0001% -15%,优选 0.005% -12%。根据更有利的实施方案,成色剂按重量计相对染料组合物的总重量是 0.01% -10%。

[0236] 一般而言,同酸的加成盐具体选自:氯化物、溴化物、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

[0237] 更详细的说,直接染料是非离子、阳离子或阴离子性质的。

[0238] 可提及的非限制性实施例包括硝基苯染料、偶氮、偶氮甲碱、次甲基、四氮杂五次甲基、葱醌、萘醌、苯醌、吩噻嗪、靛青类、咕吨、菲啶、酞菁和三芳基甲烷-基染料和自然染料,单独使用或作为混合物使用。

[0239] 例如,可选自下列红色或橙色硝基苯染料:

[0240] - 1-羟基-3-硝基-4-N-(γ-羟丙基)氨基苯,

[0241] - N-(β-羟乙基)氨基-3-硝基-4-氨基苯,

[0242] - 1-氨基-3-甲基-4-N-(β-羟乙基)氨基-6-硝基苯,

[0243] - 1-羟基-3-硝基-4-N-β-羟乙基)氨基-苯,

[0244] - 1,4-二氨基-2-硝基苯,

[0245] - 1-氨基-2-硝基-4-甲基氨基苯,

[0246] - N-(β-羟乙基)-2-硝基-对-苯二胺,

[0247] - 1-氨基-2-硝基-4-(β-羟乙基)氨基-5-氯-苯,

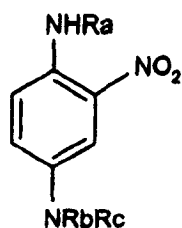
[0248] - 2-硝基-4-氨基二苯胺,

[0249] - 1-氨基-3-硝基-6-羟基苯,

[0250] - 1-(β-氨基乙基)氨基-2-硝基-4-(β-羟乙基-氧)苯,

[0251] - 1-(β, γ-二羟丙基)氧-3-硝基-4-(β-羟乙基)氨基苯,

- [0252] - 1-羟基-3-硝基-4-氨基苯，
- [0253] - 1-羟基-2-氨基-4,6-二硝基苯，
- [0254] - 1-甲氧基-3-硝基-4-(β-羟乙基)氨基苯，
- [0255] - 2-硝基-4'-羟基二苯胺，和
- [0256] - 1-氨基-2-硝基-4-羟基-5-甲基苯。
- [0257] 直接染料也可选自黄色和黄绿色硝基苯直接染料；例如，选自下列化合物：
- [0258] - 1-β-羟乙基氧-3-甲基氨基-4-硝基苯，
- [0259] - 1-甲基氨基-2-硝基-5-(β, γ-二羟丙基)氧-苯酚，
- [0260] - 1-(β-羟乙基)氨基-2-甲氧基-4-硝基苯，
- [0261] - 1-(β-氨基乙基)氨基-2-硝基-5-甲氧基苯，
- [0262] - 1,3-二(β-羟乙基)氨基-4-硝基-6-氯-苯，
- [0263] - 1-氨基-2-硝基-6-甲基苯，
- [0264] - 1-(β-羟乙基)氨基-2-羟基-4-硝基苯，
- [0265] - N-(β-羟乙基)-2-硝基-4-三氟代甲基-苯胺，
- [0266] - 4-(β-羟乙基)氨基-3-硝基苯磺酸，
- [0267] - 4-乙基氨基-3-硝基苯甲酸，
- [0268] - 4-(β-羟乙基)氨基-3-硝基氯代苯，
- [0269] - 4-(β-羟乙基)氨基-3-硝基甲基苯，
- [0270] - 4-(β, γ-二羟丙基)氨基-3-硝基三氟代-甲基苯，
- [0271] - 1-(β-脲乙基)氨基-4-硝基苯，
- [0272] - 1,3-二氨基-4-硝基苯，
- [0273] - 1-羟基-2-氨基-5-硝基苯，
- [0274] - 1-氨基-2-[三(羟甲基)甲基]氨基-5-硝基苯，
- [0275] - 1-(β-羟乙基)氨基-2-硝基苯，和
- [0276] - 4-(β-羟乙基)氨基-3-硝基苯甲酰胺。
- [0277] 也可以是蓝色或紫色硝基苯直接染料，例如：
- [0278] - 1-(β-羟乙基)氨基-4-N,N-双(β-羟乙基)-氨基-2-硝基苯，
- [0279] - 1-(γ-羟丙基)氨基-4,N,N-双(β-羟乙基)-氨基-2-硝基苯，
- [0280] - 1-(β-羟乙基)氨基-4-(N-甲基-N-β-羟乙基)氨基-2-硝基苯，
- [0281] - 1-(β-羟乙基)氨基-4-(N-乙基-N-β-羟乙基)氨基-2-硝基苯，
- [0282] - 1-(β, γ-二羟丙基)氨基-4-(N-乙基-N-β-羟乙基)氨基-2-硝基苯，
- [0283] - 具备下式的2-硝基-对-苯二胺类：
- [0284]



[0285] 其中：

- [0286] -Rb 表示 C₁-C₄ 烷基或 β-羟乙基、β-羟丙基或 γ-羟丙基；
- [0287] -Ra 和 Rc, 可以相同或不同, 表示 β-羟乙基、β-羟丙基、γ-羟丙基或 β, γ-二羟丙基, Rb、Rc 或 Ra 至少有一个代表 γ-羟丙基, 且当 Rb 是 γ-羟丙基时 Rb 和 Rc 不能同时表示 β-羟乙基, 例如法国专利 FR 2 692 572 的说明。
- [0288] 根据本发明可用到的偶氮直接染料中, 可以是如下列专利申请所述阳离子偶氮染料: WO 95/15144, WO 95/01772, EP 714 954, FR 2 822 696, FR 2 825 702, FR 2 825 625, FR 2 822 698, FR 2 822 693, FR 2 822 694, FR 2 829 926, FR 2 807650, W002/078660, W002/100834, W002/100369 和 FR 2 844269。
- [0289] 这些化合物中, 最好是下列染料:
- [0290] - 1,3-二甲基-2-[[4-(二甲基氨基)苯基]偶氮]-1H-咪唑鎓氯化物,
- [0291] - 1,3-二甲基-2-[4-(氨基苯)偶氮]-1H-咪唑鎓氯化物,
- [0292] - 1-甲基-4-[(甲基苯基亚胍基)甲基]-吡啶鎓硫酸甲酯。
- [0293] 偶氮直接染料也可以是 Colour Index International 第 3 版所述的:
- [0294] Disperse Red
- [0295] 17, Acid Yellow 9, Acid Black 1, Basic Red 22, Basic
- [0296] Red 76, Basic Yellow 57, Basic Brown 16, Acid Yellow
- [0297] 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 35, Basic
- [0298] Brown 17, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse
- [0299] Black 9。
- [0300] 也可以是 1-(4'-氨基二苯偶氮)-2-甲基-4-[双(β-羟乙基)氨基]苯和 4-羟基-3-(2-甲氧基苯-偶氮)-1-萘磺酸。
- [0301] 醌直接染料可以是下列染料:
- [0302] Disperse Red 15,
- [0303] Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1,
- [0304] Disperse Violet 4, Disperse Blue 1, Disperse Violet 8,
- [0305] Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62,
- [0306] Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15,
- [0307] Basic Blue 99,
- [0308] 也可以是下列化合物:
- [0309] - 1-N-甲基吗啉鎓丙基氨基-4-羟基-蒽醌
- [0310] - 1-氨基丙基氨基-4-甲基氨基蒽醌
- [0311] - 1-氨基丙基氨基蒽醌
- [0312] - 5-β-羟乙基-1,4-二氨基蒽醌
- [0313] - 2-氨基乙基氨基蒽醌
- [0314] - 1,4-双(β, γ-二羟丙基氨基)蒽醌。
- [0315] 吖嗪染料, 可以是下列化合物:
- [0316] Basic Blue 17, Basic Red 2。
- [0317] 阳离子次甲基直接染料, 也可以是 Basic Red 14, Basic Yellow 13 和 Basic Yellow

29。

[0318] 根据本发明可用的三芳基甲烷染料,可以是下列化合物:

[0319] Basic Green 1, Acid Blue 9,

[0320] Basic Violet 3, Basic Violet 14, Basic Blue 7, Acid

[0321] Violet 49, Basic Blue 26, Acid Blue 7

[0322] 根据本发明可用的靛胺染料,可以是下列组合物:

[0323] - 2-β-羟乙基氨基-5-[双(β-4'-羟乙基)-氨基]苯胺基-1,4-苯醌;

[0324] - 2-β-羟乙基氨基-5-(2'-甲氧基-4'-氨基)-苯胺基-1,4-苯醌;

[0325] - 3-N(2'-氯-4'-羟基)苯乙酰氨基-6-甲氧基-1,4-苯醌亚胺;

[0326] - 3-N(3'-氯-4'-甲氨基)苯脲基-6-甲基-1,4-苯醌亚胺;

[0327] - 3-[4'-N-(乙基氨甲酰基甲基)氨基]苯脲基-6-甲基-1,4-苯醌亚胺。

[0328] 组合物也包含自天然直接染料,例如指甲花醌、胡桃醌、茜素、红紫素、卡红酸、胭脂酮酸、红梣酚、原儿茶(酚)醛、靛青、靛红、酸性黄、刺曲霉素或芹菜配质苷,也可使用包含这些天然染料的提取物或煎煮物,具体而言,例如指甲花糊或指甲花提取物。

[0329] 直接染料的含量,如果存在的话,相对染料组合物的重量按重量计,有利地是 0.0005% -15%,优选 0.005% -12%,根据本发明更有利的实施方案,直接染料的含量相对染料组合物的重量按重量计是 0.01% -5%。

[0330] 根据本发明组合物也可包含至少一种碱化剂。

[0331] 可提到的碱化剂,例如,氨水、碱金属碳酸盐、C₂-C₁₀ 烷醇胺例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物、氧乙基化和 / 或氧丙基化羟基烷基胺和乙二胺、氢氧化钠、氢氧化钾、碱金属或碱土金属硅酸盐,和符合下式的化合物:

[0332]



[0333] 其中 R 是被羧基或 C₁-C₄ 烷基任选地取代的亚丙基残基;R₃₈、R₃₉、R₄₀ 和 R₄₁,可以相同或不同,表示氢原子、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 羟烷基。

[0334] 优选地,碱化剂选自氨水、烷醇胺以及烷醇胺和碱金属或碱土金属硅酸盐的混合物。

[0335] 根据本发明的有利实施方案,组合物不包含作为碱化剂的氨水。

[0336] 此外,值得注意的是也可使用酸化剂调整 pH 值,例如,矿物酸或有机酸,例如盐酸、正磷酸或硫酸、羧酸,例如乙酸、酒石酸、柠檬酸或乳酸、或磺酸。

[0337] 更详细的说,碱化剂和 / 或酸化剂的含量是使得染料组合物的 pH 为 3-12,最好是 4-11,优选 7-11。

[0338] 根据本发明的组合物也可包含一个或多个阳离子或两性直接聚合物(substantive polymer)。

[0339] 值得一提的是,基于本发明的目的,术语“阳离子型聚合物”表示任何包含阳离子的基团和 / 或可电离成阳离子的基团的聚合物。

[0340] 这些聚合物可选自那些已知的本身用于改善头发化妆品性质的聚合物,也就是,

具体而言,见专利申请 EP-A-337 354 和法国专利 FR-2 270 846,2 383 660,2 598 611,2 470 596 和 2 519 863 的说明。

[0341] 阳离子型聚合物优选自那些包含伯胺、仲胺、叔胺和 / 或季胺基团的单元,这些单元或形成部分主聚合链,或可由旁取代物直接接触到那里产生。

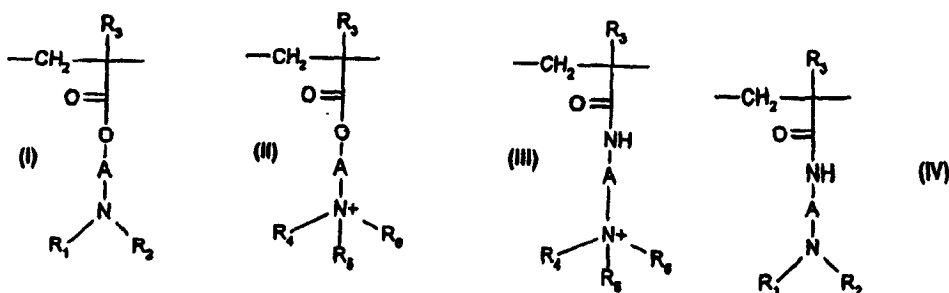
[0342] 通常使用的阳离子型聚合物的平均分子量大约是 $500-5 \times 10^6$, 优选大约 $10-33 \times 10^6$ 。

[0343] 司提到的阳离子型聚合物中,优选的是聚胺、聚氨基酰胺、和聚季胺型的聚合物。

[0344] 这些都是已知的产品,详细说明见法国专利号 2 505 348 和 2 542 997。在所述的聚合物中,可以是:

[0345] (1) 由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或酰胺得到的均聚物或共聚物,包含至少一个下式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的单元:

[0346]



[0347] 其中:

[0348] R_3 , 可以相同或不同,表示氢原子或 CH_3 基;

[0349] A, 可以相同或不同,代表 1-6 个碳原子的直链或支链烷基,优选 2 或 3 个碳原子,或 1-4 个碳原子的羟烷基;

[0350] R_4 、 R_5 和 R_6 , 可以相同或不同,代表包含 1-18 个碳原子的烷基或苄基,优选包含 1-6 个碳原子的烷基;

[0351] R_1 和 R_2 , 可以相同或不同,代表氢或包含 1-6 个碳原子的烷基,优选甲基或乙基;

[0352] X 表示由无机酸或有机酸得到的阴离子,例如甲硫酸阴离子或卤离子例如氯或溴。

[0353] 族 (1) 的聚合物也包含一个或多个来自共聚单体的单元,共聚单体可选自族: 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺和低 (C_1-C_4) 烷基取代氮的甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯、乙烯酰胺例如乙烯吡咯烷酮或乙烯己内酰胺和乙烯酯。

[0354] 因此,这些族 (1) 的聚合物,可列举如下:

[0355] - 二甲基硫酸盐或二甲基卤化物季铵化的丙烯酰胺共聚物和二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺共聚物,例如 Hercules 公司销售的名称为 Hercofloc 的产品。

[0356] - 丙烯酰胺共聚物和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物,详见,例如专利申请 EP-A-080 976 的说明和 Ciba Geigy 公司销售的名为 Bina Quat P 100。

[0357] - 丙烯酰胺共聚物和甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵甲硫酸盐 (methosulfate) 共聚物, Hercules 公司销售,名为 Reten。

[0358] - 季铵化的或非季铵化的乙烯吡咯烷酮 / 丙烯酸二烷基氨基酯或甲基丙烯酸二烷基氨基酯共聚物,例如名为 "Gafquat" 的产品,ISP 公司销售,例如 "Gafquat 734" 或 "Gafquat 755", 或选择性的已知为 "Copolymer 845, 958 和 937" 的产品。这些聚合

物详见法国专利 2 077 143 和 2 393 573 的说明。

[0359] - 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 / 乙烯己内酰胺 / 乙烯吡咯烷酮三元共聚物, 例如名为 Gaffix VC 713, ISP 公司销售的产品。

[0360] - 乙烯吡咯烷酮 / 甲基丙烯氨基丙基二甲胺共聚物, 名为 Styleze CC 10, ISP 公司销售, 季铵化乙烯吡咯烷酮 / 二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺共聚物, 例如名为 " Gafquat HS 100 ", ISP 公司销售产品。

[0361] (2) 包含季铵基的纤维素醚衍生物, 见法国专利 1 492 597 的说明, 优选名为 " JR " (JR400、JR125、JR30M) 或 " LR " (LR400、LR 3CM), Union Carbide Corporation 公司销售的聚合物。这些聚合物也见 CTFA 字典定义的三甲基铵取代的环氧化物反应得到的聚合物羟乙基纤维素季铵。

[0362] (3) 阳离子纤维素衍生物, 例如纤维素共聚物或水溶性季铵单体接枝的纤维素衍生物, 具体说明见美国专利 US 4 131 576, 例如羟烷基纤维素, 特别是甲基丙烯酰基乙基三甲基铵、甲丙烯氨基丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐接枝的羟甲基 -、羟乙基 - 或羟丙基纤维素。

[0363] 符合这种定义的商业产品, 优选的, 是 National Starch 公司销售的名为 Celquat L 200 和 Celquat H 100。

[0364] (4) 阳离子瓜尔胶, 更详细的说明见美国专利 US 3 589 578 和 4 031 307, 例如包含三烷基铵阳离子基团的瓜尔胶。例如, 使用 2,3- 环氧丙基三甲基铵盐 (例如氯化物) 改性的瓜尔胶。

[0365] 具体而言, 这些产品商品名为 Jaguar C13S、Jaguar C15、Jaguar C17 和 Jaguar C162, Meyhall 公司销售。

[0366] (5) 包含哌嗪基团、包含直链或支链的二价的亚烷基或羟亚烷基, 任选地被氧原子、硫原子或氮原子或芳香族环或杂环中断的聚合物, 和这些聚合物的氧化和 / 或季铵化产物。这样的聚合物详见法国专利 2 162 025 和 2 280 361 的说明。

[0367] (6) 特别由酸性化合物和聚胺缩聚作用制备的水溶性聚氨基酰胺; 这些聚氨基酰胺可以和表卤代醇、二环氧化物、二酸酐、不饱和二酸酐、双 - 不饱和衍生物、双 - 卤代醇、双 - 氮杂环丁烷、双 - 卤酰基二胺、双 - 烷基卤化物交联, 或选择性地同由双官能团化合物和双 - 卤代醇、双 - 氮杂环丁烷、双 - 卤酰基二胺、双 - 烷基卤化物, 表卤代醇、二环氧化物或双 - 不饱和衍生物反应得到的低聚物交联; 交联剂使用比例范围为 0.025-0.35mol 每聚氨基酰胺胺基; 这些聚氨基酰胺可被烷基化, 或如果它们包含一个或多个叔胺官能团, 它们可被季铵化。这样的聚合物详见法国专利 2 252 840 和 2 368 508 的说明。

[0368] (7) 由聚亚烷基聚胺和多元羧酸缩合, 随后被双官能团试剂烷化得到的聚氨基酰胺衍生物。例如脂肪酸 / 二羟基氨基羟基烷基二烯基三胺聚合物, 其中烷基包含 1-4 个碳原子, 优选甲基、乙基或丙基。这些聚合物详见法国专利 1 583 363 的说明。

[0369] 这些衍生物中, 更值得一提的是己二酸 / 二甲氨基羟丙基 / 二亚乙基三胺聚合物, 由 Sandoz 公司销售的名为 " Cartaretine F、F4 或 F8 "。

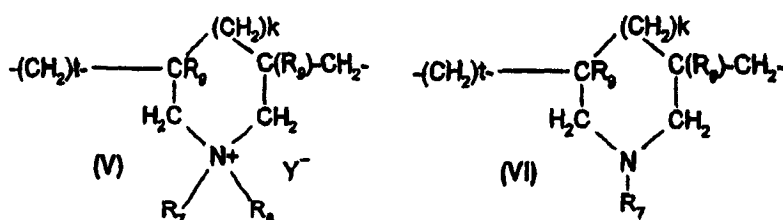
[0370] (8) 由包含两个伯胺和至少一个仲胺基的聚亚烷基聚胺, 同选自二羟乙酸和 3-8 个碳原子的饱和脂肪族二羧酸反应得到的聚合物。聚亚烷基聚胺和二羧酸的摩尔比为 0.8 : 1-1.4 : 1; 这里得到的聚氨基酰胺和表氯醇以摩尔比为表氯醇相对于聚氨基酰胺的

仲胺 0.5 : 1-1.8 : 1 的比例反应。这样的聚合物详见美国专利 US 3 227 615 和 2 961 347 的说明。

[0371] 这种类型的聚合物由 Hercules Inc. 公司销售, 名为 "Hercosett 57", 或选择性的名为 "PD 170" 或 "Delsette 101", 是 Hercules 公司销售的己二酸 / 环氧丙基 / 二亚乙基三胺共聚物。

[0372] (9) 烷基二烯丙基胺或二烷基二烯丙基铵共聚物, 例如包含符合式 (V) 或 (VI) 主链成分的均聚物或共聚物:

[0373]

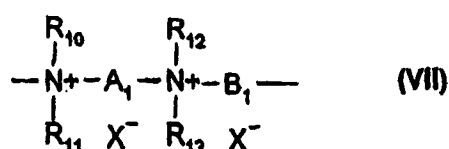


[0374] 式中 k 和 t 等于 0 或 1, $k+t$ 的和等于 1; R_9 表示氢原子或甲基; R_7 和 R_8 各自各自表示 1-6 个碳原子的烷基、烷基优选 1-5 个碳原子的羟烷基、低级 (C_1-C_4) 酰氨基, 或 R_7 和 R_8 可同附加的氮原子一同表示杂环基, 例如哌啶基、吗啉基; 优选 R_7 和 R_8 各自各自代表 1-4 个碳原子的烷基; Y^- 是阴离子, 例如溴离子、氯离子、醋酸根、硼酸根、柠檬酸根、酒石酸根、重硫酸根、重亚硫酸根、硫酸根或磷酸根。这些聚合物详见法国专利 2080759 和 Certificate of Addition 2190 406 中的说明。

[0375] 上述聚合物中, 值得一提的是为二甲基二烯丙基 - 氯化铵均聚物, Calgon 公司销售, 名为 "Merquat 100" (和它的低平均分子量的同系物), 丙烯酰胺的二烯丙基二甲基铵氯化物共聚物, 销售名为 "Merquat 550"。

[0376] (10) 包含符合下式的重复单元的季二铵聚合物:

[0377]



[0378] 式 (VII) 中:

[0379] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} , 可以相同或不同, 表示含有 1-20 碳原子的脂肪族、脂环族、芳基脂肪族的基团, 或低级羟烷基脂肪族基团, 或选择性地, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 一同或分开, 和所附加的氮原子组成杂环, 任选包含除氮原子外的第二种杂原子, 或选择性地 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 表示腈、酯、酰或酰胺基或 $-CO-O-R_{14}-D$ 或 $-CO-NH-R_{14}-D$ 取代的直链或支链 C_1-C_6 烷基, 其中 R_{14} 是亚烷基, D 是季铵;

[0380] A_1 和 B_1 代表包含 2-20 个碳原子的聚亚甲基, 该聚亚甲基可以是直链或支链、饱和或不饱和, 可包含在主链连接或插入的一个或多个芳族环或一个或多个氧原子或硫原子或亚砷、砷、二硫化物、氨基、烷基氨基、羟基、季铵、脲基、酰胺或酯的聚亚甲基, X^- 表示来自有机酸或无机酸的阴离子;

[0381] A_1 、 R_{10} 和 R_{12} 可以和两个附加的氮原子形成哌嗪环, 另外, 如果 A_1 表示直链或支链、饱和或不饱和亚烷基或羟亚烷基, B_1 也可表示 $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$, 其中 n 是 1-100,

优选 1-50, D 表示 :

[0382] a) 式 : -O-Z-O- 的乙二醇残基, 其中 Z 表示直链或支链烃基或符合下式之一的基团 :

[0383] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

[0384] $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

[0385] x 和 y 代表 1-4 的整数, 表示固定的和唯一聚合度, 或 1-4 的任何数字, 表示平均聚合度 ;

[0386] b) 双 - 仲二胺残基, 例如哌嗪衍生物 ;

[0387] c) 式 : -NH-Y-NH- 的双伯二胺残基, 其中 Y 表示直链或支链烃基, 或选择性地为二价基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

[0388] d) 式 : -NH-CO-NH- 亚脲基。

[0389] 优选 X^- 是例如氯或溴的阴离子。

[0390] 这些聚合物一般具有数均分子量 1000-100000。

[0391] 这种类型的聚合物详见法国专利

[0392] 2 320 330, 2 270 846,

[0393] 2 316 271, 2 336 434 and 2 413 907 和 US 专利

[0394] 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462,

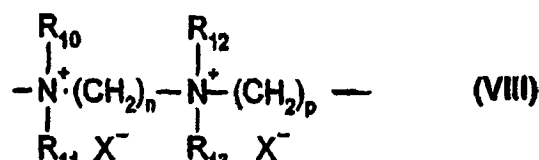
[0395] 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990,

[0396] 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653,

[0397] 4 026 945 和 4 027 020 的说明。

[0398] 尤其有可能使用包含符合式 (VIII) 重复单元的聚合物 :

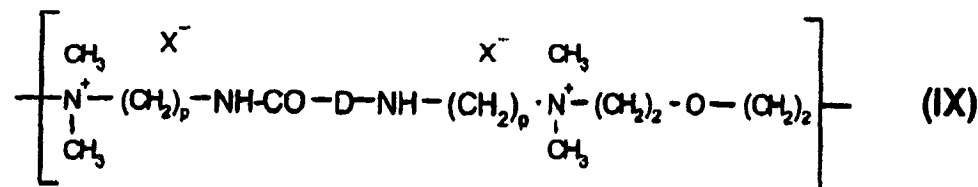
[0399]



[0400] 其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} , 可以相同或不同, 表示大约含有 1-4 碳原子的烷基或羟烷基, n 和 p 是大约 2-20 的整数, X^- 是由无机酸或有机酸得到的阴离子。

[0401] (11) 包含式 (IX) 的单元的聚季铵聚合物 :

[0402]



[0403] 其中 p 表示大约 1-6 的整数, D 可以没有或表示 $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$, 其中 r 表示等于 4 或 7 的数字,

[0404] X^- 是阴离子。

[0405] 这样的聚合物可根据美国专利 4 157 388、4 702 906 和 4 719 282 说明的方法制备。具体的说明见专利申请 EP-A-122 324。

[0406] 这些聚合物中, 包括例如 Miranol 公司销售的产品 " Mirapol A

15"、" MirapolAD1"、" Mirapol AZ1" 和" Mirapol 175"。

[0407] (12) 乙烯吡咯烷酮和乙烯咪唑的季聚合物,例如 BASF 公司销售的名为 Luviquat FC 905、FC 550 和 FC 370 的产品。

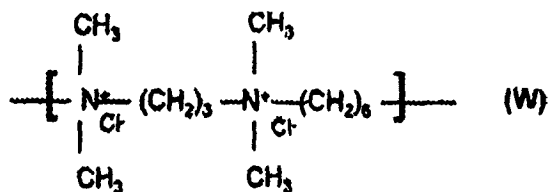
[0408] (13) 聚胺,例如 Henkel 销售的 Polyquart H,在 CTFA 字典中参考名为" Polyethylene glycol(15)tallow Polyamine(聚乙二醇(15)牛脂聚胺)"。

[0409] (14) 交联的甲基丙烯酰基氧(C₁-C₄)烷基三(C₁-C₄)-烷基铵盐聚合物,例如,由均聚氯甲烷季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯得到的聚合物,或共聚丙烯酰胺和氯甲烷季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯得到的聚合物,包含烯族不饱和物,尤其是亚甲基双丙烯酰胺的化合物交联均聚或共聚物得到的聚合物。更特别地,使用交联的丙烯酰胺/甲基丙烯酰基氧乙基三甲基氯化铵共聚物(20/80按重量计),共聚物是以在矿物油中包含50%重量所述共聚物的分散体的形式的共聚物。该分散体由 Allied Colloids 公司销售,名为" Salcare ® SC 92"。也可使用交联的甲基丙烯酰基氧乙基三甲基氯化铵均聚物,均聚物为在矿物油中或在液态酯中含有大约50%重量的均聚物。这些分散体由 Allied Colloids 公司销售,名为" Salcare ® SC 95"和" Salcare ® SC 96"。

[0410] (15) 本发明文中可使用的其他的阳离子型聚合物是聚亚烷基亚胺,尤其是聚亚乙基亚胺、包含乙烯吡啶或乙烯吡啶鎓单元的聚合物、聚胺的缩合物和表氯醇缩合物、季聚亚胺基的缩合物和甲壳素衍生物。

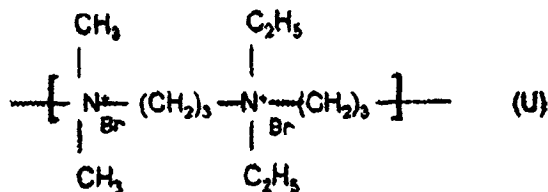
[0411] 本发明文中可使用的阳离子型聚合物中,优选使用族(1)、(9)、(10)、(11)和(14)的聚合物,更优选包含下式(W)和(U)重复单元的聚合物:

[0412]



[0413] 尤其是,由凝胶渗透色谱法测定的分子量为9500-9900的聚合物;

[0414]



[0415] 特别是,由凝胶渗透色谱法测定的分子量大约为1200的聚合物。

[0416] 关于根据本发明可使用到的两性聚合物,可选自包括在聚合链无规分布的K和M单元的聚合物,其中K表示由包含至少一个碱性氮原子的单体衍生的单元,M表示包含一个或多个羧基或磺基酸性单体衍生的单元,选择性地,K和M可表示两性离子羧基甜菜碱或磺基甜菜碱单体衍生的基团。K和M也可表示包含伯胺、仲胺、叔胺或季胺基团的阳离子型聚合物链,其中至少一个胺基团含有通过烃基连接的羧基或磺基,或选择性地,K和M形成聚合链的部分,聚合链包含 α , β -二羧基乙烯单元,其中羧基之一和包含一个或多个伯胺或仲胺基的聚胺反应。

[0417] 符合上面定义的两性聚合物更优选以下聚合物：

[0418] (1) 共聚单体得到的聚合物，该单体衍生自包含羧基的乙烯化合物，优选地，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 α -氯丙烯酸，和包含至少一个碱性原子的取代的乙烯化合物得到的单体，优选地，例如二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和-丙烯酰胺。这样的化合物见美国专利号 3 836 537 的说明。也可以是 Henkel 公司销售的名为 Polyquart KE3033 的丙烯酸钠 / 丙烯基酰氨基丙基三甲基氯化铵共聚物。

[0419] 乙烯化合物也可以是二烷基二烯丙基铵盐，例如，二甲基二烯丙基氯化铵。丙烯酸共聚物和后者的单体的共聚物是 Calgon 公司销售的名为 Merquat 280、Merquat 295 和 Merquat Plus 3330。

[0420] (2) 聚合物包含的单元来自：

[0421] a) 至少一种选自烷基取代氮的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单体。

[0422] b) 至少一种包含一个或多个活性的羧基的酸性单体，和

[0423] c) 至少一种碱性共聚单体，例如包含丙烯酸和甲基丙烯酸的伯胺、仲胺、叔胺或季胺取代基的酯，和硫酸二甲基酯和硫酸二乙基酯季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯产物。

[0424] 根据本发明更优选的 N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其中烷基包含 2-12 个碳原子的基团，最特别地，N-乙基丙烯酰胺、N-叔-丁基丙烯酰胺、N-叔-辛基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-癸基丙烯酰胺、N-十二烷基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺。

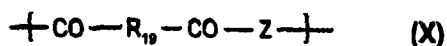
[0425] 详细而言，酸性共聚单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆油酸、衣康酸、马来酸和延胡索酸，和马来酸或延胡索酸或酸酐的 1-4 个碳原子的烷基单酯。

[0426] 优选的碱性共聚单体是氨基乙基、丁基氨基乙基、N,N'-二甲基氨基乙基和 N-叔-丁基氨基乙基甲基丙烯酸。

[0427] 最好使用以下共聚物 CTFA (第 4 版, 1991 年) 命名为辛基丙烯酰胺 / 丙烯酰酯 / 丁基氨基乙基甲基丙烯酰酯共聚物，例如，National Starch 公司销售的名为 Amphomer 或 Lovocry 147 的产品。

[0428] (3) 聚氨基酰胺是交联和部分烷基化或全部来自如下通式的聚氨基酰胺：

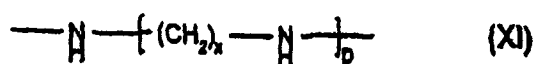
[0429]



[0430] 其中 R_{19} 表示由饱和二羧酸、包含乙烯双键的单或二羧基脂肪族酸、1-6 个碳原子低级醇的酯、由任何一个所述酸与双(伯)胺或双(仲)胺加成衍生的这些酸的酯或基团的酯衍生的二价基团，Z 表示双(伯)、单-或双(仲)聚烯基-聚酰胺基，优选表示：

[0431] a) 60-100mol% 比例的 XI 基

[0432]



[0433] 其中 $x = 2$, $p = 2$ 或 3, 或选择性地, $x = 3$ 且 $p = 2$

[0434] 由二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺衍生的基团；

[0435] b) 0-40mol% 比例的上述 (XI) 基团，其中 $x = 2$, $p = 1$ 且由乙二胺衍生得到，或由哌嗪得来的基团：

[0436]



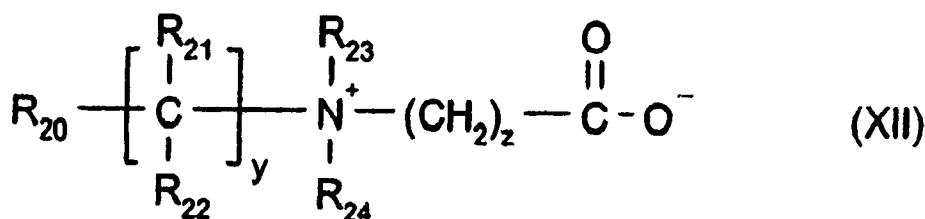
[0437] c) 0-20mol% 比例, 由六亚甲基二胺衍生得到的 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ 基团, 这些聚氨基胺以 0.025-0.35mol 交联剂每聚氨基酰胺胺基的用量比例, 通过双官能团交联剂的加成而交联, 双官能团交联剂选自表卤代醇、二环氧化物、二酸酐和双-不饱和衍生物, 并用丙烯酸、氯乙酸或烷磺内酰胺或其盐烷基化。

[0438] 饱和的羧酸优选自 6-10 个碳原子的酸, 例如己二酸、2,2,4-三甲基己二酸和 2,4,4-三甲基己二酸、对苯二甲酸和包含烯双键的酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。

[0439] 烷基化所用的烷磺内酰胺优选丙烷磺内酰胺或丁烷磺内酰胺, 烷基化剂的盐优选钠盐和钾盐。

[0440] (4) 包含下式两性离子单元的聚合物:

[0441]



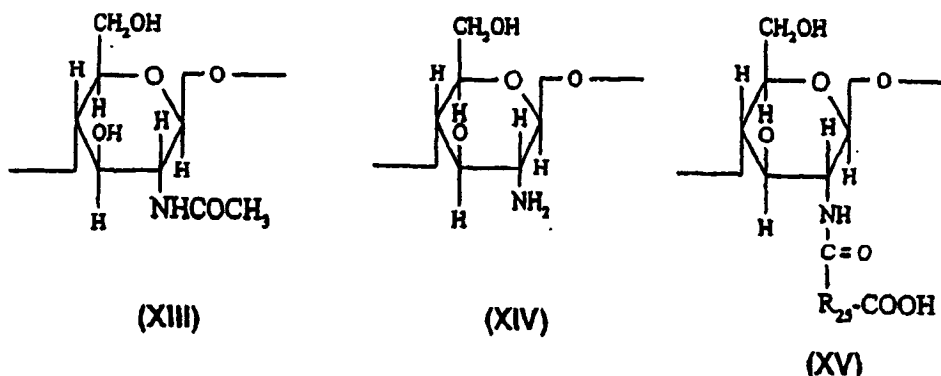
[0442] 其中, R_{20} 表示可聚合的不饱和基团, 例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, y 和 z 代表 1-3 的整数, R_{21} 和 R_{22} 表示氢原子、甲基、乙基或丙基, R_{23} 和 R_{24} 表示氢原子或烷基, R_{23} 和 R_{24} 的碳原子的总数之和不超过 10。

[0443] 包含这样的单元的聚合物也包含由非两性离子单体衍生得到的单元, 例如丙烯酸二甲基酯或丙烯酸二乙基氨基乙基酯或其甲基丙烯酸酯或丙烯酸烷基酯或其甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或其甲基丙烯酰胺或乙酸乙烯酯。

[0444] 根据实施例, 可以是甲基丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸二甲基羧甲基铵乙基酯共聚物, 例如 Sandoz 公司销售的名为 Diaformer Z301 的产品。

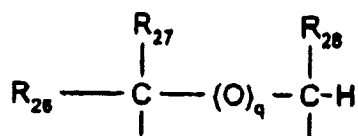
[0445] (5) 包含符合下式 (XIII)、(XIV) 和 (XV) 的单体单元的脱乙酰壳多糖-基聚合物:

[0446]



[0447] 单元 (XIII) 比例为 0-30%, 单元 (XIV) 为 5% -50%, 单元 (XV) 为 30% -90%, 需要了解的是在 (XV) 单元中, R_{25} 表示下式基团:

[0448]



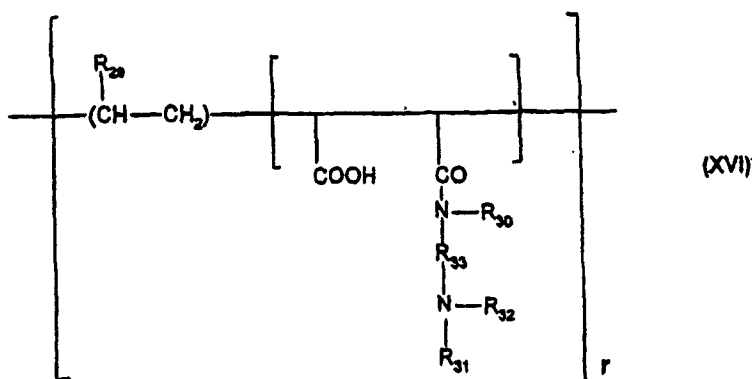
[0449] 其中：

[0450] 如果 $q = 0$, R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} , 可以相同或不同, 每个代表氢原子、甲基、羟基、乙酸基或氨基残基、单烷基胺残基或二烷基胺残基, 任选地被一个或多个氮原子中断, 和 / 或任选地被一个或多个氨基、羟基、羧基、烷基硫代或磺酸基团取代, 烷基硫代残基, 其中烷基包含氨基残基, 在这里, R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} 至少一个是氢原子, 或如果 $q = 1$, R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} 每个都表示氢原子, 也可以是这些化合物和酸或碱形成的盐。

[0451] (6) 脱乙酰壳多糖 N-羧基烷基化得到的聚合物, 例如 Jan Dekker 公司销售的名为 "Evalsan" 的 N-羧甲基脱乙酰壳多糖或 N-羧丁基脱乙酰壳多糖。

[0452] (7) 符合通式 (XVI) 的聚合物, 例如, 法国专利 1 400 366 说明的聚合物：

[0453]



[0454] 其中 R_{29} 代表氢原子、 CH_3O 、 CH_3CH_2O 或苯基, R_{30} 表示氢原子或低级烷基, 例如甲基或乙基, R_{31} 表示氢原子或低级烷基例如甲基或乙基, R_{32} 表示低级烷基例如甲基或乙基, 或符合式 $-R_{33}-N(R_{31})_2$ 的基团, R_{33} 代表 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 基团, R_{31} 和上述意义相同, 也可表示包含至多 6 个碳原子的这些基团的高级同系物。

[0455] (8) -D-X-D-X- 型两性聚合物, 选自：

[0456] a) 氯乙酸或氯乙酸钠对包含至少一个下式单元的化合物作用得到的聚合物：

[0457] -D-X-D-X-D- (XVII)

[0458] D 表示基：

[0459]



[0460] X 表示符号 E 或 E', E 或 E' 可以相同或不同, 表示主链包含至多 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基的二价基团, 该二价基团是羟基取代或非取代的、包含除氧、氮和硫原子外 1-3 个芳香族环和 / 或杂环的二价基团; 氧、氮和硫原子是以醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷基胺、烯基胺基团、羟基、苄胺、氧化胺、季铵、酰胺、二酰亚胺、醇、酯和 / 或尿烷基的形式存在的；

[0461] b) 下式聚合物：

[0462] -D-X-D-X- (XVIII)

[0463] D 表示基

[0464]



[0465] X 表示符号 E 或 E'，且至少一次是 E'，E 和上述意义相同，E' 表示主链包含至多 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基的二价基团，该二价基团是一个或多个羟基取代或非取代、包含一个或多个氮原子的二价基团，氮原子被任选氧原子中断的烷基链取代，该二价基团还必须包含一个或多个羧基官能团或一个或多个羟基官能团，并且和氯乙酸或氯乙酸钠反应内铵化。

[0466] (9) 用 N, N-二烷基氨基烷基胺，例如 N, N-二甲氨基丙胺半酰胺化部分改性的 (C₁-C₅) 烷基乙烯醚 / 马来酸酐共聚物，或用 N, N-二烷醇胺半酯化改性。这些共聚物也可以包含其他的乙烯共聚单体例如乙烯己内酰胺。

[0467] 根据本发明优选的两性聚合物是族 (1) 的聚合物。

[0468] 根据本发明，阳离子或两性直接聚合物，当存在时，有利地为按重量计相对染料组合物的重量为 0.01% -10%，尤其是 0.05% -5%，优选 0.1% -3%。

[0469] 适合角蛋白纤维染色的介质一般包括水，或水和至少一种用于溶解水溶性不足的化合物的有机溶剂的混合物。有机溶剂实例包括 C₁-C₄ 低级链烷醇，例如乙醇、异丙醇；多元醇和多元酯，例如 2-丁氧基乙醇、丙二醇、丙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚和一甲基醚，也包括芳族醇，例如苯甲醇或苯氧乙醇，及其混合物。

[0470] 溶剂的比例按重量计相对染料组合物是 1% -40%，优选 5% -30%。

[0471] 该组合物也包括本领域的常用添加剂，具体而言，例如，除上述羟乙基纤维素的有机增稠剂，或矿物增稠剂；抗氧化剂；渗透剂；多价螯合剂；芳香剂；缓冲剂；分散剂；除阳离子或两性直接聚合物的调节剂，例如阳离子、或挥发性或非挥发性、改性或非改性性硅酮；薄膜形成剂；神经酰胺；保存剂；稳定剂；遮光剂。

[0472] 无需说明，本领域技术人员将会仔细选择任选的附加化合物，使得附加物不会，或基本上不会相反地影响与根据本发明的组合物紧密联系的有利性质。

[0473] 如前所示，本发明也涉及一种角蛋白材料染色的方法，该方法使用本发明组合物。

[0474] 根据第一个实施方式，该方法包括在没有氧化剂的情况下，将组合物应用到角蛋白材料，优选湿或干纤维，最后冲洗或不冲洗该组合物。

[0475] 关于这种实施方式，根据本发明的组合物不包含任何氧化染料前体，而仅包含一个或多个直接染料。

[0476] 根据本发明第二个实施方式，该方法包括在有氧化剂的情况下，将根据本发明的组合物应用到湿或干的角蛋白材料，然后保留在上面一段足够长的时间，直到获得想要的颜色。

[0477] 根据第一种可能性，根据本发明的一个或多个染料组合物，和氧化组合物同时或相继应用到所述的角蛋白纤维，而不立即冲洗。

[0478] 优选地，应用的组合物是“即用组合物 (ready-to-use composition)”，也就是临时混合一个或多个根据本发明的染料组合物和包含至少一种氧化剂的组合物。

[0479] 在这里，染料组合物可包含一个或多个氧化染色前体。当染色的同时想要角蛋白

纤维颜色变浅时,也可包含一个或多个直接染料。

[0480] 显然,染料组合物可包含与氧化染料前体的结合和与直接染料的结合。

[0481] 在氧化组合物中的氧化剂可选自,例如,过氧化氢、脲过氧化物、碱金属溴酸盐、过酸盐例如过硼酸盐和过硫酸盐,和酶例如过氧化物酶,两电子或四电子氧化还原酶类。优选使用过氧化氢。

[0482] 氧化剂的含量一般占即用组合物重量的 1% -40%,优选 1% -20%。

[0483] 一般而言,所用的氧化组合物是含水组合物,也可以是溶液或乳液的形式。

[0484] 通常地,不含氧化剂的组合物和大约 0.5-10 化学当量的氧化组合物混合。

[0485] 值得注意的是,即用组合物的 pH 最好是 3-12,优选 4-11,更优选 6.5-10.5。

[0486] 即用组合物的 pH 可使用选自前述碱化剂或酸化剂调整。

[0487] 在应用有氧化剂的组合物的情况下,此方法可包括一个独立储藏的预步骤,一方面,是根据本发明的一个或多个染料组合物,另一方面,是在适合给人角蛋白纤维染色的介质中包含至少一种氧化剂的组合物,然后,在将该混合物应用到湿或干角蛋白材料前,在使用时将它们混合在一起。

[0488] 不管采用何种实施方式,也就是说,有或没有氧化剂的情况下,染色需要的时间大约几秒钟到 60 分钟,优选约 1-50 分钟。

[0489] 染色需要的温度一般是室温 (15-25°C) 至 250°C,优选室温至 180°C,更优选室温至 60°C。

[0490] 一旦染色需要的时间过去,优选将组合物去除。

[0491] 可采用常规操作,或进行至少一次冲洗操作,或进行一次或多次洗涤和冲洗操作,或进行组合操作,最后,干燥角蛋白材料,或留待干燥。

具体实施方式

[0492] 下面的实施例用于解释说明本发明,但并不用于限制本发明的范围。

[0493] 实施例 1

[0494] 制备下列碱性染料组合物 A(量表示为克)

[0495]

	量 (g%)
油酸	2
纯单乙醇胺	0.47
氧乙烯化 (30 OE) 油鲸蜡基 (oleocetyl) 醇	3.15
氧乙烯化 (12 OE) 月桂醇	4.4
氧乙烯化 (5 OE) 癸醇	3.15
氧乙烯化 (3 OE) 癸醇	12

油醇	1.8
椰子酸单异丙醇酰胺	4
羟乙基纤维素 (MW :1300000 ; Natrosol 250HHR ;来自 Aqualon (Hercules)	0.2
取代的月桂基二甲基铵环氧化物季铵	0.15
化的羟乙基纤维素 (Polyquaternium-24 ; Quatrisoft LM 200 ;来自 Amerchol)	
丙三醇	3
在水中 40%的聚二甲基二烯丙基氯化 铵 (Polyquaternium-6)	3
抗坏血酸	0.25
EDTA	0.2
硫代乳酸铵含水 58%溶液	0.8
氨水 (20%氨)	8
1- 羟基 -4- 氨基苯	0.545
1- 甲基 -2- 羧基 -4- 氨基苯	0.615
芳香剂	0.95
去离子水	51.32

[0496] 染料组合物 A 储存稳定。

[0497] 染料组合物 A 在使用时,在塑料碗中,和包含 6%过氧化氢的含水氧化组合物,以 1 份的染料组合物每 1.5 份的氧化组合物的比例,混和 2 分钟,混和快速而容易。

[0498] 得到的混合物用于包含 90%白发的自然头发上,留在头发上 20 分钟。应用快速而容易。产品完全停留在原处,不溢出,从发根很好地蔓延到发梢。

[0499] 然后用水冲洗头发束,标准的香波洗,再用水冲洗,然后干燥,散开。混合物令人满意地被冲洗清除。

[0500] 头发染色为很强的赤铜色调。

[0501] 此外,头发不粗糙。

[0502] 实施例 2

[0503] 制备下列碱性染料组合物（量表示为克）

[0504]

	发明组合物 B	对比组合物 C
油酸	2	2
纯单乙醇胺	0.47	0.47
氧乙烯化 (30 OE) 油鲸蜡基醇	3.15	4.5
氧乙烯化 (12 OE) 月桂醇	4.4	63
氧乙烯化 (5 OE) 癸醇	3.15	4.5
氧乙烯化 (3 OE) 癸醇	12	17.2
油醇	1.8	1.8
椰子酸单异丙醇酰胺	4	4
羟乙基纤维素 (MW :1300000 ;Natrosol 250HHR ;来自 Aqualon (Hercules))	0.2	/
取代的月桂基二甲基铵环氧化物季铵化的羟乙基纤维素 (Polyquaternium-24 ;Quatrisoft LM200 ;来自 Amerchol)	0.15	0.15
丙三醇	3	3
四甲基六亚甲基二胺 /1,3 二氯丙烯缩聚物含水 60% 溶液	2	2
在水中 40% 的聚二甲基二烯丙基氯化铵, 非稳定的 (Polyquaternium-6)	2	2
抗坏血酸	0.25	0.25
EDTA	0.2	0.2
硫代乳酸铵含水 5% 溶液	0.8	0.8
氨水 (20% 氨)	8	8
1- 羟基 -4- 氨基苯	0.545	0.545
1- 甲基 -2- 羟基 -4- 氨基苯	0.615	0.615
芳香剂	0.95	0.95
去离子水	50.32	40.72

[0505] 染料组合物 B 和 C 储存稳定。

[0506] 染料组合物 B 和 C 在使用时,在塑料碗中,和包含 6%过氧化氢的含水氧化组合物,以 1 份的染料组合物每 1.5 份的氧化组合物的比例,混和 2 分钟。混和快速而容易,尤其是对于组合物 B。

[0507] 每次得到的混合物用于包含 90%白发的自然头发上,留在头发上 20 分钟。

[0508] 需要指出的是组合物 B 完全停留在原处,不溢出,从发根蔓延到发梢同组合物 C 相比要好。

[0509] 用水冲洗每一缕头发,标准的香波洗,再用水冲洗,然后干燥,散开。

[0510] 通过水洗令人满意地除去混合物。

[0511] 使用这两种组合物,头发染成很强的赤铜色调。

[0512] 使用本发明组合物 B 色调稍微强,选择性更低。

[0513] 此外,使用根据本发明组合物 B 得到的混合物,头发更少粗糙,

[0514] 实施例 3

[0515] 制备下述无氨染料组合物 D(量表示为克)

[0516]

	组合物 D
油酸	2
纯单乙醇胺	4.72
油鲸蜡醇 (30 OE)	3.15
氧乙烯化 (12 OE) 月桂醇	4.4
氧乙烯化 (5 OE) 癸醇	3.15
氧乙烯化 (3 OE) 癸醇	12
油醇	1.8
椰子酸单异丙醇酰胺	2
羟乙基纤维素 (MW:1300000) 销售商品名为 Natrosol 250HHR ;来自 Aquakon (Hercules)	0.3
取代的月桂基二甲基铵环氧化物季铵化的羟乙基纤维素 (Polyquaternium-24 ; Quatrisoft LM200 ;来自 Amerchol)	0.2
丙三醇	3
四甲基六亚甲基二胺 /1,3 二氯丙烯缩聚物含水 60%溶液	3
在水中 40%聚二甲基二烯丙基氯化铵,非稳定的 (Polyquaternium-6)	3

抗坏血酸	02.5
EDTA	0.2
偏亚硫酸氢钠	0.46
无水偏硅酸钠 (anhydrous sodium metasilicate)	2
1-羧基-4-氨基苯	0.545
1-甲基-2-羟基-4-氨基苯	0.615
芳香剂	0.95
去离子水	52.26

[0517] 染料组合物D在使用时,在塑料碗中,和包含6%过氧化氢的含水氧化组合物,以1份的染料组合物每1.5份的氧化组合物的比例,混和2分钟,混和快速而容易。

[0518] 得到的混合物用于包含90%白发的自然头发上,留在头发上20分钟。应用快速而容易。产品完全停留在原处,不溢出,从发根很好地蔓延到发梢。

[0519] 然后用水冲洗头发,标准的香波洗,再用水冲洗,然后干燥,散开。混合物令人满意地被冲洗清除。

[0520] 头发染色为很强的赤铜色调。此外,头发还不粗糙。

[0521] 实施例 4

[0522] 最后,制备下述无氨染料组合物 E(量表示为克)

[0523]

	组合物 E
油酸	2
纯单乙醇胺	0.47
氧乙烯化 (30 OE) 油鲸蜡基醇	3.15
氧乙烯化 (12 OE) 月桂醇	4.4
氧乙烯化 (5 OE) 癸醇	3.15
氧乙烯化 (3 OE) 癸醇	12
油醇	1.8
椰子酸单异丙醇酰胺	2
羟乙基纤维素 (MW:1300000) 销售品名为 Natrosol 250HHR;来自 Aqualon(Hercules)	0.3
取代的月桂基二甲基铵环氧化物季铵化的羟乙基纤维素 (Polyquaternium-24; 销售的商品名为 Quatrisoft LM200;来自 Amerchol	0.2
丙三醇	3
四甲基六亚甲基胺 /1,3 二氯丙烯缩聚物含水 60%溶液	3
在水中 40%的聚二甲基二烯丙基氯化铵,非稳定的 (Polyquaternium-6)	3

抗坏血酸	0.25
EDTA	0.2
偏亚硫酸氢钠	0.46
1-羟基-4-氨基苯	0.545
1-甲基-2-羟基-4-氨基苯	0.615
芳香剂	0.95
去离子水	48.51

[0524] 染料组合物E在使用时,在塑料碗中,和包含6%过氧化氢的含水氧化组合物,以1份的染料组合物每1.5份的氧化组合物的比例,混和2分钟,混和快速而容易。

[0525] 得到的混合物用于包含90%白发的自然头发上,留在头发上20分钟。应用快速而容易。产品完全停留在原处,不溢出,从发根很好地蔓延到发梢。

[0526] 然后用水冲洗头发,标准的香波洗,再用水冲洗,然后干燥,散开。混合物令人满意地被冲洗清除。

[0527] 头发染色为很强的赤铜色调。此外,头发不粗糙。