



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101491487 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200810191035. 2

A61Q 5/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0760273 2007. 12. 21 FR

EP 1291006 A1, 2003. 03. 12,

EP 1598052 A1, 2005. 11. 23,

CN 1599590 A, 2005. 03. 23,

CN 1522686 A, 2004. 08. 25,

(73) 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

审查员 陶可鑫

(72) 发明人 L·赫考特 M·贾弗里

A·拉格兰奇

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段家荣 黄可峻

(51) Int. Cl.

A61K 8/92 (2006. 01)

A61K 8/41 (2006. 01)

A61Q 5/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

在特定有机胺存在下增亮直接染色或氧化染色的方法、其装置和无水组合物

(57) 摘要

本发明涉及在特定有机胺存在下增亮直接染色或氧化染色的方法、其装置和无水组合物。本发明涉及一种在氧化剂存在下染色人角蛋白纤维的方法,该方法包括使用化妆品无水组合物,该组合物含有一种或多种脂肪物质和一种或多种表面活性剂、氧化组合物、包含一种或多种直接染料和/或氧化染料以及一种或多种在 25°C 时其 pKb 小于 12 的有机胺的组合物。本发明还涉及多隔室的装置,其第一隔室包含上述的无水化妆品组合物,第二隔室包含氧化组合物,和第三隔室包含含有一种或多种染料和一种或多种上述有机胺的组合物。最后,本发明涉及一种无水的组合物,其含有一种或多种脂肪物质、一种或多种表面活性剂、一种或多种染料和一种或多种上述有机胺。

CN 101491487 B

1. 一种在氧化剂存在下染色人角蛋白纤维的方法,其中向所述纤维施用以下:

- (a) 包含一种或多种脂肪物质和一种或多种表面活性剂的无水化妆品组合物(A);
- (b) 包含一种或多种氧化剂的组合物(B);
- (c) 包含一种或多种氧化染料、一种或多种直接染料或其混合物和一种或多种在25°C时其pKb小于12的有机胺的组合物(C),所述有机胺选自单、二和三链烷醇胺,包含一至三个相同或不同的C₁-C₄羟基烷基;有机胺的含量为相对于组合物(C)的重量的0.1重量%至40重量%;

其中组合物(A)+(C)/(B)的量的重量比R1使得氧化性含水组合物(B)占施用至头发上的组合物(A)、(B)和(C)的混合物的总重量的50%至70%;和组合物(A)/(C)的量的重量比R2为0.1-10。

2. 根据上述权利要求的方法,其特征在于所述一种或多种脂肪物质选自液体矿脂、聚癸烯和液体酯或它们的混合物。

3. 根据上述权利要求中任一项的方法,其特征在于脂肪物质的含量为相对于组合物(A)重量的10重量%至99重量%。

4. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于存在于组合物(A)中的表面活性剂选自单氧化烯化或多氧化烯化的,单甘油化或多甘油化的非离子表面活性剂。

5. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于表面活性剂的含量为相对于无水组合物(A)的重量的0.1重量%至50重量%。

6. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于有机胺是链烷醇胺。

7. 根据权利要求6的方法,其特征在于该链烷醇胺选自2-氨基-2-甲基-1-丙醇和单乙醇胺或它们的混合物。

8. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于有机胺的含量为相对于组合物(C)的重量的0.5重量%至20重量%。

9. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于不需中间漂洗,连续施用组合物(A)、(B)和(C)。

10. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,连续施用由在施用前混合组合物(A)和(C)所获得的组合物,然后氧化组合物(B),且不需中间漂洗。

11. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于施用通过在施用前临时混合组合物(A)、(B)和(C)所获得的组合物。

12. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于组合物(A)+(C)/(B)的量的重量比R1和组合物(A)/(C)的量的重量比R2为0.3-3。

13. 多隔室装置,其包括含有根据权利要求1或2的无水组合物(A)的第一隔室,包含含有一种或多种氧化剂的组合物(B)的第二隔室,和包含含有根据权利要求1的组合物(C)的第三隔室,其中组合物(C)包含一种或多种氧化染料、一种或多种直接染料或它们的混合物和一种或多种在25°C时其pKb小于12的有机胺,其选自单、二和三链烷醇胺,包含一至三个相同或不同的C₁-C₄羟基烷基;有机胺的含量为相对于组合物(B)的重量的0.5重量%至20重量%。

在特定有机胺存在下增亮直接染色或氧化染色的方法、其装置和无水组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在氧化剂存在下用于染色人角蛋白纤维的方法,该方法包括使用包含一种或多种脂肪物质和一种或多种表面活性剂的无水组合物、氧化组合物、包含一种或多种染料和一种或多种在 25°C 时其 pKb 小于 12 的有机胺的组合物。

[0002] 最后,本发明涉及一种无水的组合物,其含有一种或多种脂肪物质、一种或多种表面活性剂、一种或多种染料和一种或多种上述有机胺。

[0003] 本发明还涉及多隔室的装置,其第一隔室包含上述的无水化妆品组合物,第二隔室包含氧化组合物,和第三隔室包含含有一种或多种染料和一种或多种上述有机胺的组合物。

背景技术

[0004] 在染色人角蛋白纤维(例如头发)的方法中,可以提及的是氧化染色或永久染色。更具体地,这种染色方法使用一种或多种氧化染料前体,通常为任选地与一种或多种偶合剂组合的一种或多种氧化碱。

[0005] 通常,氧化碱选自邻-或对-苯二胺、邻-或对-氨基苯酚和杂环化合物。这些氧化碱是无色的或者弱有色的化合物,当它们与氧化产品组合时,经氧化浓缩方法可以得到有色物种。

[0006] 使用这些氧化碱获得的色调通常通过将它们与一种或多种偶合剂组合进行变化,这些偶合剂尤其选自是芳香族间二胺、间氨基苯酚、间二苯酚和一些杂环化合物,例如吡啶化合物。

[0007] 用作氧化碱和偶合剂的分子的多样性可获得宽范围的色彩。

[0008] 直接染色或半永久染色是已知的。在直接染色中通常使用的方法在于将直接染料施用于角蛋白纤维上,该直接染料是有色的且染色分子,其对纤维具有亲合力,将它们留置一段时间以通过扩散使得分子渗透至纤维中,然后冲洗掉它们。

[0009] 通常使用的直接染料选自硝基苯、蒽醌、硝基吡啶、偶氮、次甲基(methine)、偶氮甲碱、咕吨、吡啶、吡嗪和三芳基甲烷直接染料。

[0010] 此类方法显现颜色不需要使用氧化剂以显色。但是,为了与染色一起获得增亮的效果,不排除使用一种氧化剂。该方法在增亮条件下还被称为直接染色或半永久性染色。

[0011] 在增亮条件下的永久或半永久染色的方法在于:在大多数情况中在碱性 pH 条件下,与染料组合物一起使用含有至少一种氧化剂的无水组合物。该氧化剂的作用为降解头发的黑色素,根据存在的氧化剂的性质,其获得或强或弱地增亮纤维。因此,对于相对弱的增亮作用,氧化剂通常为过氧化氢。当期望更强的物质增亮时,在过氧化氢存在下通常使用过氧化盐,例如过硫酸盐。

[0012] 难题之一来源于这些方法是在碱性条件下进行实施,并且最常用的碱性试剂是氨水。在这类方法中特别有利地是氨水。其原因是由于它可以使组合物的 pH 被调整至碱性

pH 以可使氧化剂活化。然而,这种试剂也能引起角蛋白纤维的膨胀,同时使其鳞片(scale)打开,这促进氧化剂以及染料(基本上为氧化染料)渗透进入纤维中,并因此提高了反应效力。

[0013] 然而,这种碱化试剂是非常易挥发的,所述使用者会因为这种强烈的特征(在该方法期间散发出的氨的非常令人不愉快的气味)而感到不愉快。

[0014] 此外,挥发的氨量要求使用比所需更高的含量以补偿这种损耗。这并不是对使用者没有影响,他们不仅由于这种气味而仍然感到不便,而且也可能面临更大的不能忍耐的危险,例如对头皮的刺激(刺痛)。

[0015] 至于纯粹地和简单地用一种或多种其他标准的碱化试剂代替全部或部分的氨水的选择,这不能得到与那些基于氨水的组合物一样有效的组合物,特别是由于这些碱化试剂在氧化剂存在下不能对有颜色的纤维充分地增亮。

发明内容

[0016] 本发明的一个目的是提出在氧化剂存在下实施的染色方法,该方法没有现有的方法的缺点(由于存在大量氨水),而同时在获得的染色力、沿纤维颜色的染色性和染色的均一性方面至少保持同样有效。特别是,根据本发明的方法得到可以使100%的灰色头发被覆盖的强染色。

[0017] 这些目标和其它目标通过本发明达到,本发明的一个主题是在氧化剂存在下染色人角蛋白纤维的方法,其中向所述纤维施用以下:

[0018] (a) 包含一种或多种脂肪物质和一种或多种表面活性剂的无水化妆品组合物(A);

[0019] (b) 包含一种或多种氧化剂的组合物(B);

[0020] (c) 包含一种或多种氧化染料、一种或多种直接染料或其混合物和一种或多种在25°C时其pKb小于12的有机胺的组合物(C)。

[0021] 本发明还涉及多隔室装置,其在第一隔室包含无水组合物(A),在第二隔室包含含有至少一种氧化剂的组合物(B),和在第三隔室中包含组合物(C),该组合物(C)包含一种或多种氧化染料和/或一种或多种直接染料以及一种或多种在25°C时其pKb小于12的有机胺。

[0022] 本发明的最后一个主题包括一种无水组合物,其含有一种或多种脂肪物质、一种或多种表面活性剂、一种或多种氧化染料、一种或多种直接染料或其混合物以及一种或多种在25°C时pKb小于12的有机胺。

[0023] 本发明的其它特点和优点可通过阅读以下说明书和实施例将更清晰地显现。

[0024] 在下文中,除非另有指出,否则数值范围的极限值包含在该范围内。

[0025] 通过本发明的方法处理的人角蛋白纤维优选是头发。

[0026] 如前指出的,染色方法在无水组合物(A)存在下进行。

[0027] 更具体地,为了本发明的目的,术语“无水组合物”是其水含量相对于所述组合物的重量为少于5重量%,优选少于2重量%,且更优选少于1重量%的组合物。应该注意,水也可以是结合水形式,例如盐的结晶水,或者由制备根据本发明的组合物中使用的初始原料所吸收的痕量水。

[0028] 正如已经提及的,无水化妆品组合物(A)含有一种或多种脂肪物质。

[0029] 如前所述,无水化妆品组合物(A)含有一种或多种脂肪物质。

[0030] 术语“脂肪物质”表示在常温(25°C)和大气压(760mmHg)下不溶于水的有机化合物(溶解度小于5%,优选小于1%,且更优选小于0.1%)。此外,脂肪物质在相同的温度和压力条件下溶于有机溶剂,例如氯仿、乙醇或苯。

[0031] 更特别地,脂肪物质选自在室温和大气压下为液态或者糊状的化合物。

[0032] 有利地,脂肪物质选自烷烃、脂肪醇、脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪醇酯、矿物油、植物油、动物油、合成油、聚硅氧烷和蜡。

[0033] 需要提醒的是,对于本发明的目的,脂肪醇、脂肪酯和脂肪酸更特别地含有至少一种直链或支链,饱和或不饱和的含有6至30个碳原子的烃基基团,该基团任选地被取代,特别地被一个或多个羟基基团(特别地1至4个)取代。如果它们是不饱和的,这些化合物可含有一至三个共轭或非共轭的碳-碳双键。

[0034] 关于烷烃,那些含有6至30个碳原子的烷烃是直链的或支链的或可能环状的。可提及的实例包括己烷和十二烷。

[0035] 作为在本发明组合物中可以使用的油,可提及的实例包括:

[0036] - 动物来源的烃基油,例如全氢化角鲨烯;

[0037] - 植物来源的烃基油,例如含有6至30个碳原子的液态脂肪酸甘油三酸酯,例如庚酸或者辛酸甘油三酸酯,或者,例如葵花籽油、玉米油、大豆油、骨髓油(marrow oil)、葡萄籽油、芝麻油、榛子油、杏仁油、澳洲坚果油、arara oil、蓖麻油、鳄梨油、辛/癸酸甘油三酸酯,例如,由Stéarineries Dubois公司销售的那些或由Dynamit Nobel公司以名称Miglyol[®] 810、812和818销售的那些,霍霍巴油和牛油果油(shea butter oil);

[0038] - 矿物或合成来源的直链或支链烃,例如挥发性或非挥发性液体链烷烃及其衍生物、矿脂、液体矿脂、聚癸烯、氢化聚异丁烯(例如Parleam[®])、异链烷烃,例如异十六烷和异癸烷。

[0039] - 含有8至30个碳原子的直链或支链的,饱和或不饱和脂肪醇,例如十六烷醇、十八烷醇及它们的混合物(十六/十八烷基醇)、辛基十二烷醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-十一烷基十五烷醇、油醇或亚油醇(linoleyl alcohol)。

[0040] - 部分地烃基的和/或聚硅氧烷基的含氟油(fluoro oils),例如在文献JP-A-2-295 912中描述的那些;可以提及的含氟油也包括全氟甲基环戊烷和全氟-1,3-二甲基环己烷,其由BNFL Fluorochemicals公司以名称Flutec[®] PC1和Flutec[®] PC3进行销售;全氟-1,2-二甲基环丁烷;全氟烷烃,例如十二氟戊烷和十四氟己烷,其由3M公司以名称PF 5050[®]和PF 5060[®]进行销售,或溴代全氟辛烷(bromoperfluorooctyl),其由Atochem公司以名称Foralkyl[®]进行销售;九氟甲氧基丁烷和九氟乙氧基异丁烷;全氟吗啉衍生物,例如4-三氟甲基全氟吗啉,其由3M公司以名称PF 5052[®]进行销售。

[0041] 上述一种或多种蜡选自巴西棕榈蜡、小烛树蜡、西班牙草蜡、石蜡、地蜡(ozokerites)、植物蜡,例如橄榄蜡、米糠蜡、氢化霍霍巴蜡或者花的纯蜡(absolutewax of flowers),例如由Bertin(法国)公司销售的黑醋栗花精蜡(essential wax of blackcurrant blossom),动物蜡,例如蜂蜡或改性蜂蜡(cerabellina);根据本发明可以

使用的其它蜡或者蜡质起始材料尤其是海生蜡 (marine wax), 例如由 Sophim 公司以商标 M82 销售的产品, 以及聚乙烯蜡或者通常的聚烯烃蜡。

[0042] 该脂肪酸可以是饱和或不饱和脂肪酸, 且含有 6 至 30 个碳原子, 且特别是含有 9 至 30 个碳原子。它们更特别地选自肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山嵛酸、油酸、亚油酸、亚麻酸和异硬脂酸。

[0043] 上述酯为饱和或不饱和、直链或支链的 C_1-C_{26} 脂肪族单或多元酸的和饱和或不饱和、直链或支链的 C_1-C_{26} 脂肪族单或多元醇的酯, 所述酯的碳原子总数大于或等于 10。

[0044] 在单酯中, 可提及山嵛酸二氢松香酯、山嵛酸辛基十二烷酯 (octyldodecylbehenate)、山嵛酸异十六烷酯、乳酸十六烷酯、 $C_{12}-C_{15}$ 烷基乳酸酯、乳酸异十八烷酯、乳酸十二烷酯、乳酸亚油醇酯、乳酸油醇酯、辛酸 (异) 十八烷酯、辛酸异十六烷酯、辛酸辛酯、辛酸十六烷酯、油酸癸酯、异硬脂酸异十六烷酯、月桂酸异十六烷酯、硬脂酸异十六烷酯、辛酸异癸酯、油酸异癸酯、异壬酸异壬酯、棕榈酸异十八烷酯、甲基乙酰基蓖麻油酸酯、硬脂酸十四烷酯、异壬酸辛酯、异壬酸 2- 乙基己酯、棕榈酸辛酯、壬酸辛酯、硬脂酸辛酯、芥酸辛基十二烷酯 (octyldodecyl erucate)、芥酸油醇酯、棕榈酸乙酯和异丙酯、棕榈酸 2- 乙基己酯、棕榈酸 2- 辛基癸酯、肉豆蔻酸烷基酯, 例如豆蔻酸异丙酯、豆蔻酸丁酯、豆蔻酸十六烷酯、豆蔻酸 2- 辛基十二烷酯、豆蔻酸十四烷酯或者豆蔻酸十八烷酯、硬脂酸己酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸异丁酯、苹果酸二辛酯、月桂酸己酯、月桂酸 2- 己基癸酯。

[0045] 仍旧在该变型背景中, 还可使用 C_4-C_{22} 二羧酸或三羧酸的和 C_1-C_{22} 醇的酯以及单、二或三羧酸的和 C_2-C_{26} 二、三、四或五羟基醇的酯。

[0046] 尤其可以提及以下: 癸二酸二乙酯、癸二酸二异丙酯、己二酸二异丙酯、己二酸二正丙酯、己二酸二辛酯、己二酸二异十八烷酯、马来酸二辛酯、十一碳烯酸甘油酯、辛基十二烷基硬酯酰基硬脂酸酯、单蓖麻醇酸季戊四醇酯、四异壬酸季戊四醇酯、四壬酸季戊四醇酯、四异硬脂酸季戊四醇酯、四辛酸季戊四醇酯、二辛酸丙二醇酯、二癸酸丙二醇酯、芥酸十三烷基酯、柠檬酸三异丙酯、柠檬酸三异十八烷酯、三乳酸甘油酯、三辛酸甘油酯、柠檬酸三辛基十二烷酯、柠檬酸三油基酯、二辛酸丙二醇酯、新戊基乙二醇二庚酸酯 (neopentylglycol diheptanoate)、二异壬酸二甘醇酯和聚二硬脂酸二甘醇酯。

[0047] 在上述提及的酯中, 优选使用棕榈酸乙酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸十四烷酯、棕榈酸十六烷酯或者棕榈酸十八烷酯、棕榈酸 2- 乙基己酯、棕榈酸 2- 辛基癸酯、肉豆蔻酸烷基酯, 例如肉豆蔻酸异丙酯、肉豆蔻酸丁酯、肉豆蔻酸十六烷酯或者肉豆蔻酸 2- 辛基十二烷酯、硬脂酸己酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸异丁酯、苹果酸二辛酯、月桂酸己酯、月桂酸 2- 己基十二烷酯、异壬酸异壬酯或辛酸十六烷酯。

[0048] 该组合物还可含有如 C_6-C_{30} , 优选地 $C_{12}-C_{22}$ 脂肪酸的糖酯和二酯作为脂肪酯。需提醒的是, 术语“糖”表示带氧的烃基化合物, 其含有多个醇官能团, 带有或不带有醛或酮官能团, 并且其至少含有四个碳原子。所述糖可以是单糖、寡糖或者多糖。

[0049] 可以提及的适宜的糖的实例包括蔗糖 (sucrose) (或者蔗糖 (saccharose))、葡萄糖、半乳糖、核糖、果糖、麦芽糖、甘露糖、阿拉伯糖、木糖和乳糖及它们的衍生物, 尤其是烷基衍生物, 例如甲基衍生物, 例如甲基葡萄糖。

[0050] 所述脂肪酸的糖酯特别地可以选自包括如前所述的糖的和直链或支链、饱和或不饱和的 C_6-C_{30} , 优选地 $C_{12}-C_{22}$ 的脂肪酸的酯或这些酯的混合物。如果它们是不饱和的, 这些

化合物可含有一至三个共轭或非共轭的碳-碳双键。

[0051] 根据该变型的酯可选择单、二、三、四酯和聚酯及它们的混合物。

[0052] 这些酯可选自,例如油酸酯、月桂酸酯、棕榈酸酯、肉豆蔻酸酯、山嵛酸酯、椰油酸酯、硬脂酸酯、亚油酸酯、亚麻酸酯、癸酸酯和花生四烯酸酯,或者它们的混合物,例如,尤其是油酸-棕榈酸酯、油酸-硬脂酸酯和棕榈酸-硬脂酸酯的混合酯。

[0053] 更特别地,优选使用单酯和二酯,尤其是蔗糖、葡萄糖或甲基葡萄糖的单或二油酸酯、硬脂酸酯、山嵛酸酯、油酸棕榈酸酯、亚油酸酯、亚麻酸酯和油酸硬脂酸酯。

[0054] 可以提及的实例为由 Amerchol 公司销售的名称为 **Glucate**[®] D0 的产品,其是一种甲基葡萄糖二油酸酯。

[0055] 作为糖和脂肪酸的酯或酯的混合物的例子,还可以提及:

[0056] - 由 Crodesta 公司销售的名称为 F160、F140、F110、F90、F70 和 SL40 的产品,它们分别表示由 73% 的单酯和 27% 的二酯和三酯形成的蔗糖棕榈酸-硬脂酸酯,61% 的单酯和 39% 的二酯、三酯和四酯形成的蔗糖棕榈酸-硬脂酸酯,52% 的单酯和 48% 的二酯、三酯和四酯形成的蔗糖棕榈酸-硬脂酸酯,45% 的单酯和 55% 的二酯、三酯和四酯形成的蔗糖棕榈酸-硬脂酸酯,39% 的单酯和 61% 的二酯、三酯和四酯形成的蔗糖棕榈酸-硬脂酸酯及蔗糖单月桂酸酯;

[0057] - 以名称为 Ryoto Sugar Esters 销售的产品,例如被称为 B370 且对应于由 20% 的单酯和 80% 的二-三酯-聚酯组成的蔗糖山嵛酸酯;

[0058] - Goldschmidt 公司销售的名称为 **Tegosoft**[®] PSE 的蔗糖单-二棕榈酸-硬脂酸酯。

[0059] 在本发明的化妆品组合物中可以使用的聚硅氧烷为挥发性或非挥发性、环状、直链或支链的聚硅氧烷,其是未被改性的或用有机基团进行改性,其 25℃ 的粘度为 5×10^{-6} - $2.5 \text{ m}^2/\text{s}$,且优选地 1×10^{-5} - $1 \text{ m}^2/\text{s}$ 。

[0060] 根据本发明可使用的硅氧烷可为油、蜡、树脂或树胶的形式。

[0061] 优选地,硅氧烷选自聚二烷基硅氧烷,尤其是聚二甲基硅氧烷 (PDMS),和含有至少一种选自聚(氧化烯)基团、氨基基团和烷氧基基团的官能团的有机改性的聚硅氧烷。

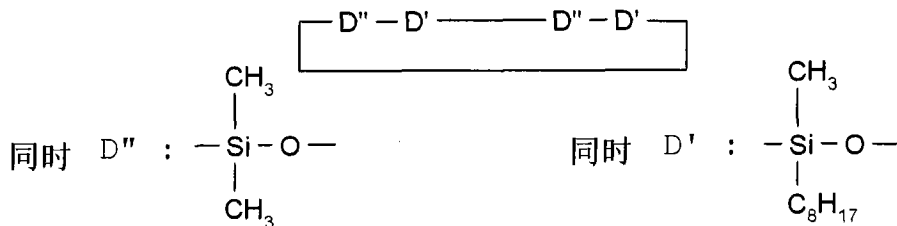
[0062] 在 Walter Noll 著的“Chemistry and Technology of Silicones”(1968) Academic Press 中更详细地定义了有机聚硅氧烷。它们可以是挥发性的或非挥发性的。

[0063] 当硅氧烷为挥发性时,它们更特别地选自沸点为 60℃ 至 260℃ 的那些,更优选地选自:

[0064] (i) 具有 3 至 7 个且优选地 4 至 5 个硅原子的环状聚二烷基硅氧烷。例如,它们为八甲基环四硅氧烷,其特别地由 Union Carbide 公司以名称 Volatile **Silicone**[®] 7207 销售,或由 Rhodia 公司以 **Silbione**[®] 70045V 2 销售,十甲基环五硅氧烷,其由 Union Carbide 公司以名称 Volatile **Silicone**[®] 7158 销售或由 Rhodia 公司以 **Silbione**[®] 70045V 5 销售,以及其混合物。

[0065] 还可提及具有如下通式的二甲基硅氧烷/甲基烷基硅氧烷类型的环状共聚物,例如由 Union Carbide 公司以 **Silicone**[®] FZ 3109 销售的,其式为:

[0066]



[0067] 还可提及的环状聚二烷基硅氧烷与有机硅化合物的混合物，例如八甲基环四硅氧烷和四-三甲基甲硅烷基季戊四醇(50/50)的混合物和八甲基环四硅氧烷与氧-1,1'-双(2,2,2',2',3,3'-六三甲基甲硅烷氧基)新戊烷的混合物；

[0068] (ii) 在 25°C 时粘度低于或等于 $5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 的含有 2 至 9 个硅原子的挥发性直链聚二烷基硅氧烷。实例为，十甲基四硅氧烷，其特别地由 Toray Silicone 公司以名称 SH 200 销售。属于这类聚硅氧烷还被描述在 *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, 第 27-32 页中刊登的文章 Todd & Byers "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics" 中。

[0069] 优选使用非挥发性聚二烷基硅氧烷，聚二烷基硅氧烷胶和树脂，用上述有机官能团改性的聚有机硅氧烷和它们的混合物。

[0070] 这些聚硅氧烷更特别地选自聚二烷基硅氧烷，其中可提及的主要是包含三甲基甲硅烷氧烷基端基的聚二甲基硅氧烷。所述聚硅氧烷粘度是例如在 25°C 时根据 ASTM 标准 445 Appendix C 测量的。

[0071] 在这些聚二烷基硅氧烷中，可非限制性地提到下述商品：

[0072] - 由 Rhodia 公司销售的 47 和 70047 系列的 **Silbione**[®] 油或者 **Mirasil**[®] 油，例如 70047V 500000 油；

[0073] - 由 Rhodia 公司销售的 **Mirasil**[®] 系列的油；

[0074] - 来自 Dow Corning 公司的 200 系列的油，例如粘度为 $60000 \text{mm}^2/\text{s}$ 的 DC200；

[0075] - 来自 General Electric 公司的 **Viscasil**[®] 油和来自 General Electric 公司的 SF 系列 (SF 96, SF 18) 的一些油。

[0076] 还可以提及含二甲基硅烷醇端基的聚二甲基硅氧烷，也称为 Dimethiconol (CTFA)，如 Rhodia 公司的 48 系列的油。

[0077] 在这类聚二烷基硅氧烷中，还可以提及的为由 Goldschmidt 公司以名称 **Abil Wax**[®] 9800 和 9801 销售的产品，它们是聚 ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) 二烷基硅氧烷。

[0078] 根据本发明所用的硅氧烷胶特别地是聚二烷基硅氧烷，优选地是具有 200000 至 1000000 的高数均分子量的聚二甲基硅氧烷，它们单独地或以在溶剂中的混合物进行使用。这种溶剂可选自挥发性聚硅氧烷、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 油、聚苯基甲基硅氧烷 (PPMS) 油、异链烷烃、聚异丁烯、二氯甲烷、戊烷、十二烷和十三烷或它们的混合物。

[0079] 更特别地根据本发明可用的产品是混合物，如：

[0080] • 在链末端被羟基化的聚二甲基硅氧烷，或聚二甲基硅氧烷醇 (CTFA) 和环状聚二甲基硅氧烷 (也被称为环状聚二甲基硅酮 (CTFA)) 形成的混合物，例如由 Dow Corning 公司销售的产品 Q21401；

[0081] • 由聚二甲基硅氧烷胶和环状聚硅氧烷形成的混合物，例如来自 General Electric 公司的产品 SF 1214 Silicone Fluid；该产品是溶于 SF 1202 Silicone Fluid 油 (对应于十甲基环五硅氧烷) 中的具有 500000 数均分子量的 SF30 胶 (对应于聚二甲硅酮

(dimethicone)) ;

[0082] • 两种不同粘度的 PDMS 的混合物,更特别地是 PDMS 胶和 PDMS 油,例如来自 General Electric 公司的产品 SF 1236。产品 SF 1236 是如上定义的粘度为 $20\text{m}^2/\text{s}$ 的 SE 30 胶和粘度为 $5 \times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ 的 SF 96 油的混合物。这种产品优选含有 15% SE 30 胶和 85% SF 96 油。

[0083] 根据本发明可用的有机聚硅氧烷树脂是含有下述单元的交联硅氧烷体系:

[0084] $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 和 $\text{SiO}_{4/2}$,

[0085] 其中 R 表示具有 1 至 16 个碳原子的烃基基团。在这些产品中,特别优选的是其中 R 代表 C_1 - C_4 的低级烷基(更特别地是甲基)的那些。

[0086] 在这些树脂中,可以提及的是以名称 Dow Corning 593 销售的产品或 General Electric 公司以名称 Silicone Fluid SS 4230 和 SS 4267 销售的那些,其为具有二甲基/三甲基硅氧烷结构的聚硅氧烷。

[0087] 还可以提及特别地由 Shin-Etsu 公司以名称 X22-4914、X21-5034 和 X21-5037 销售的甲硅烷氧基硅酸三甲基酯类树脂。

[0088] 根据本发明可使用的有机改性的聚硅氧烷是如上定义的聚硅氧烷,并且其在它们的结构中含有一个或多个通过烃基基团连接的有机官能团。

[0089] 除了上述描述的聚硅氧烷,有机改性的聚硅氧烷可为聚二芳基硅氧烷,特别是聚二苯基硅氧烷和用前述有机官能团官能化的聚烷基芳基硅氧烷。

[0090] 该聚烷基芳基硅氧烷特别地选自在 25°C 具有 $1 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 至 $5 \times 10^{-2}\text{m}^2/\text{s}$ 粘度的直链和/或支链的聚二甲基/甲基苯基硅氧烷和聚二甲基/二苯基硅氧烷,。

[0091] 在这些聚烷基芳基硅氧烷中,可以提及的实例包括以如下名称进行销售的产品:

[0092] • 来自 Rhodia 的 70641 系列的 **Silbione**[®] 油;

[0093] • 来自 Rhodia 的 **Rhodoursil**[®] 70633 和 763 系列的油;

[0094] • 来自 Dow Corning 的 Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid 油;

[0095] • 来自 Bayer 的 PK 系列的聚硅氧烷,例如产品 PK20;

[0096] • 来自 Bayer 的 PN 和 PH 系列的聚硅氧烷,例如产品 PN1000 和 PH1000;

[0097] • 来自 General Electric 的 SF 系列的一些油,例如 SF 1023、SF 1154、SF 1250 和 SF 1265。

[0098] 在所述有机改性的硅氧烷中,可以提及的聚有机硅氧烷包含:

[0099] - 任选地含有 C_6 - C_{24} 烷基的聚乙烯氧基和/或聚丙烯氧基基团,例如由 Dow Corning 公司以 DC1248 销售的被称为聚二甲硅氧烷共聚醇的产品或由 Union Carbide 公司销售的 **Silwet**[®] L722、L7500、L77 和 L711 油和由 Dow Corning 公司以名称 Q25200 销售的 (C_{12}) 烷基甲基硅氧烷共聚醇;

[0100] - 取代或未取代的胺基团,例如由 Genesee 公司以 GP 4 Silicone Fluid 和 GP7100 销售的产品,或者由 Dow Corning 公司以名称 Q2 8220 和 Dow Corning 929 或 939 销售的产品。取代的胺基团尤其是 C_1 - C_4 氨基烷基基团;

[0101] - 烷氧基化基团,例如由 SWS Silicones 以名称 Silicone Copolymer F-755 销售的产品和由 Goldschmidt 公司以 Abil **Wax**[®] 2428, 2434 和 2440 销售的产品。

[0102] 优选地,所述脂肪物质是在 25°C 的温度和大气压下为液态的化合物。

- [0103] 优选地,所述脂肪物质选自液体矿脂、聚癸烯和液体酯类,或它们的混合物。
- [0104] 相对于无水组合物重量,该无水化妆品组合物中的脂肪物质含量有利地是 10 重量%至 99 重量%,优选 20 重量%至 90 重量%,更优选 25 重量%至 80 重量%。
- [0105] 该无水化妆品组合物 (A) 还含有一种或多种表面活性剂。
- [0106] 优选地,所述一种或多种的表面活性剂选自非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。
- [0107] 阴离子表面活性剂更特别地选自下列化合物的盐(特别是碱金属盐,特别是钠盐、铵盐、胺盐、氨基醇盐或者碱土金属盐,例如镁盐):
- [0108] - 烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基酰氨基醚硫酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐、甘油一硫酸酯盐;
- [0109] - 烷基磺酸盐、烷基酰胺磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐、链烷磺酸盐;
- [0110] - 烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐;
- [0111] - 烷基磺基琥珀酸盐(alkylsulfosuccinates)、烷基醚磺基琥珀酸盐、烷基酰胺磺基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐;
- [0112] - 烷基磺基醋酸盐(alkylsulfoacetates);
- [0113] - 酰基肌氨酸盐、酰基羟乙基磺酸盐和 N-酰基牛磺酸盐;
- [0114] - 脂肪酸盐,其中脂肪酸例如油酸、蓖麻酸、棕榈油酸或硬脂酸、椰油酸或氢化椰油酸;
- [0115] - 烷基-D-半乳糖苷糖醛酸盐;
- [0116] - 酰基乳酸盐;
- [0117] - 多氧化烯化烷基醚羧酸的盐、多氧化烯化烷基芳基醚羧酸的盐或多氧化烯化烷基酰氨基醚羧酸的盐,特别是含有 2 至 50 个环氧乙烷基团(ethylene oxide group)的那些。
- [0118] - 及它们的混合物。
- [0119] 应注意的是这些不同的化合物中的烷基和酰基有利地含有 6 至 24 个碳原子,并优选含有 8 至 24 个碳原子,芳基优选地表示苯基或苄基基团。
- [0120] 非离子表面活性剂特别地选自单氧化烯化(monooxyalkylenated)或多氧化烯化(polyoxyalkylenated)的、单甘油化(monoglycerolated)或多甘油化(polyglycerolated)的非离子表面活性剂。该氧化烯单元更特别地是氧化乙烯或氧化丙烯单元或者它们的组合,优选是氧化乙烯单元。
- [0121] 可以提及的所述氧化烯化非离子表面活性剂的实例包括:
- [0122] • 氧化烯化的(C_8-C_{24})烷基苯酚,
- [0123] • 饱和或不饱和的,直链或支链的氧化烯化的 C_8-C_{30} 醇,
- [0124] • 饱和或不饱和的,直链或支链的氧化烯化的 C_8-C_{30} 酰胺,
- [0125] • 饱和或不饱和的,直链或支链的氧化烯化的 C_8-C_{30} 胺,
- [0126] • 饱和或不饱和的,直链或支链的 C_8-C_{30} 酸和聚乙二醇的酯,
- [0127] • 饱和或不饱和的,直链或支链的 C_8-C_{30} 酸和山梨糖醇的聚氧乙烯化酯,
- [0128] • 饱和或不饱和的,氧化乙烯化植物油,
- [0129] • 环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的缩合物,尤其地,它们是单独的或作为混合物。
- [0130] 表面活性剂包含 1 至 50 摩尔数的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷,优选 2 至 30 摩尔数。

有利地,非离子表面活性剂不含有任何氧化丙烯单元。

[0131] 根据本发明的一个优选实施方案,氧化烯化的非离子表面活性剂选自氧化乙烯化的 C_8 - C_{30} 醇和氧化乙烯化的 C_8 - C_{30} 胺。

[0132] 作为单甘油化或多甘油化的非离子表面活性剂的实例,优选使用单甘油化的或多甘油化的 C_8 - C_{40} 醇。

[0133] 特别地,单甘油化或多甘油化 C_8 - C_{40} 醇对应于如下通式:

[0134] $RO-[CH_2-CH(CH_2OH)-O]_m-H$

[0135] 其中 R 代表直链或支链的 C_8 - C_{40} 烷基或烯基,优选地 C_8 - C_{30} 的烷基或烯基, m 代表 1 至 30,优选地 1 至 10 之间的数。

[0136] 作为在本发明背景中适用的化合物的实例,可以提及的是含有 4mol 甘油的月桂醇 (INCI 名称:聚甘油基-4 月桂基醚)、含有 1.5mol 甘油的月桂醇、含有 4mol 甘油的油醇 (INCI 名称:聚甘油基-4 油基醚)、含有 2mol 甘油的油醇 (INCI 名称:聚甘油基-2 油基醚)、含有 2mol 甘油的十六/十八醇、含有 6mol 甘油的十六/十八醇、含有 6mol 甘油的油醇/十六醇 (oleocetyl alcohol) 和含有 6mol 甘油的十八烷醇。

[0137] 该醇可表示醇的混合物,同样地, m 值代表统计值,它表示,在商品中,多甘油化脂肪醇的几个物种可以以混合物的形式共存。

[0138] 在单甘油化醇或多甘油化醇中,特别优选地使用含有 1mol 甘油的 C_8/C_{10} 醇、含有 1mol 甘油的 C_{10}/C_{12} 醇和含有 1.5mol 甘油的 C_{12} 醇。

[0139] 优选地,在无水组合物中存在的表面活性剂为非离子表面活性剂。

[0140] 在无水组合物 (A) 中的表面活性剂的含量更特别地相对于为无水组合物的重量为 0.1 重量%至 50 重量%,优选地 0.5 重量%至 30 重量%。

[0141] 该无水组合物 (A) 也可含有各种通常用于头发染料组合物中的助剂,例如阴离子、阳离子、非离子、两性 (amphoteric) 或两性离子 (zwitterionic) 聚合物或它们的混合物;无机增稠剂,特别是例如粘土、云母的粉体填充剂;有机增稠剂,特别是阴离子、阳离子、非离子和两性聚合物的缔合型增稠剂 (associativethickeners);抗氧化剂;渗透剂;整合剂;芳香剂;分散剂;成膜剂;神经酰胺;防腐剂;遮光剂。

[0142] 上述助剂通常每种各自占组合物 (A) 的重量的 0.01 重量%至 20 重量%。

[0143] 根据本发明的一种有利的变型,无水组合物 (A) 包含至少一种二氧化硅,优选地具有疏水性,例如火成二氧化硅。

[0144] 当它们存在时,二氧化硅占无水组合物 (A) 的重量的 1 重量%至 30 重量%。

[0145] 有利地,组合物是凝胶或乳膏形式。

[0146] 如前指出的,根据本发明的方法是在含有一种或多种氧化剂的组合物 (B) 存在下进行的。

[0147] 更特别地,所述一种或多种氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或铁氰酸盐和过氧化盐 (peroxygenated salts),例如碱金属或碱土金属过硫酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐以及过酸及其前体。

[0148] 该氧化剂有利地由过氧化氢组成,特别是作为水溶液 (过氧化氢含水溶液),其滴定度更特别地可以为 1 至 40 体积,甚至更优选地 5 至 40 体积。

[0149] 根据所期望的增亮程度,氧化剂还可包括优选地选自过氧化盐的氧化剂。

- [0150] 优选地,氧化剂不选自过氧化盐,过酸和其前体。
- [0151] 该氧化组合物可为含水或无水的。术语“含水组合物”表示含有大于 5 重量%的水,优选地含有大于 10 重量%的水,更有利地大于 20 重量%的水的组合物。
- [0152] 优选地,组合物 (C) 为含水组合物。
- [0153] 它还可含有一种或多种有机溶剂。
- [0154] 可以提及的有机溶剂的实例包括直链或支链的 C₂-C₄ 链烷醇,例如乙醇和异丙醇;甘油;多元醇和多元醇醚,例如 2-丁氧基乙醇、丙二醇、一缩二丙二醇、丙二醇单甲醚、一缩二乙二醇单甲醚和单乙醚和芳香醇,例如苯甲醇或苯氧基乙醇,及它们的混合物。
- [0155] 当所述一种或多种溶剂存在时,它们通常为相对于氧化组合物 (C) 的重量的 1 重量%至 40 重量%,优选地 5 重量%至 30 重量%。
- [0156] 氧化组合物 (B) 可含有一种或多种酸化剂。
- [0157] 可以提及的酸化剂的实例包括无机或有机酸,例如盐酸、原磷酸、硫酸、羧酸,例如乙酸、酒石酸、柠檬酸或乳酸,以及磺酸。
- [0158] 通常,当氧化组合物 (B) 是含水时,其 pH 值小于 7。
- [0159] 该氧化组合 (B) 也可含有其它在本领域中常用的成分,尤其如在前面无水组合物 (A) 的上下文中所详述的那些。
- [0160] 最后,氧化组合物 (B) 为各种形式,例如,溶液、乳液或凝胶。
- [0161] 根据本发明的方法是在含有一种或多种氧化染料、一种或多种直接颜料或其混合物的组合物 (C) 存在下进行的。
- [0162] 所述氧化染料通常选自一种或多种任选地与一种或多种偶合剂组合的氧化碱。
- [0163] 该氧化碱选自例如对苯二胺、双(苯基)烷撑二胺(bis(phenyl)alkylenediamines)、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚或者杂环碱,及其加成盐。
- [0164] 在对苯二胺中,可以提及的是,例如对苯二胺、对甲苯二胺、2-氯代-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-氟代-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-氨基甲苯和 3-羟基-1-(4'-氨基苯基)吡咯烷,以及它们与酸的加成盐。
- [0165] 在上述的对苯二胺中,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-氯代-对苯二胺和 2-β-乙酰基氨基乙氧基-对苯二胺,以及它们与酸的加成盐。
- [0166] 在双(苯基)烷撑二胺中,可以提及的是,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,以及它们的加成盐。

[0167] 在对氨基苯酚中,可以提及的是,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-氯苯酚、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,以及它们与酸的加成盐。

[0168] 在邻氨基苯酚中,可以提及的是,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,以及它们的加成盐。

[0169] 在杂环碱中,可以提及的是,例如吡啶衍生物、嘧啶衍生物和吡唑衍生物。

[0170] 在吡啶衍生物中,可以提及的是,例如在专利GB1 026 978和GB1 153 196中描述的化合物,例如2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶和3,4-二氨基吡啶,以及它们的加成盐。

[0171] 在本发明中可用的其它吡啶氧化碱为例如在专利申请FR 2 801 308中描述的3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶氧化碱或其加成盐。可以提及的实例包括吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基胺、2-乙酰基氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基胺、2-吗啉-4-基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基胺、3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-2-甲酸、2-甲氧基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基胺、(3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-7-基)甲醇、2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-5-基)乙醇、2-(3-氨基-吡唑并[1,5-a]吡啶-7-基)乙醇、(3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-2-基)甲醇、3,6-二氨基吡唑并[1,5-a]吡啶、3,4-二氨基吡唑并[1,5-a]吡啶、吡唑并[1,5-a]吡啶-3,7-二胺、7-吗啉-4-基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基胺、吡唑并[1,5-a]吡啶-3,5-二胺、5-吗啉-4-基吡唑并[1,5-a]吡啶-3-基胺、2-[3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-5-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇、2-[(3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-7-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇、3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-5-醇、3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-4-醇、3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-6-醇和3-氨基吡唑并[1,5-a]吡啶-7-醇以及它们的加成盐。

[0172] 在嘧啶衍生物中,可以提及的是,例如在专利DE 2 359 399、JP88-169571、JP05-63124、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,以及它们的加成盐和其互变异构体(当存在互变异构平衡时)。

[0173] 在吡唑衍生物中,可以提及的是在专利DE 3 843 892和DE4 133 957以及专利申请WO 94/08969、WO 94/08970、FR-A-2733749和DE 195 43 988中描述的化合物,例如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'-氯苯基)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'-甲氧基苯基)吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡

唑、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑、3,4,5-三氨基吡唑、1-甲基-3,4,5-三氨基吡唑、3,5-二氨基-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,以及它们的加成盐。还可以使用4,5-二氨基-1-(β -甲氧基乙基)吡唑。

[0174] 还可以使用的杂环碱是2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮或其盐。

[0175] 根据本发明的组合物可以任选地含有一种或多种偶合剂,其有利地选自通常在染色角蛋白纤维中使用的那些。

[0176] 在这些偶合剂中,尤其可以提及的特别是间苯二胺、间氨基苯酚、间二苯酚、基于萘的偶合剂和杂环偶合剂以及其加成盐。

[0177] 可以提及例如1,3-二羟基苯、1,3-二羟基-2-甲基苯、4-氯代-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-亚甲基二氧基苯、 α -萘酚、2-甲基-1-萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-羟基-N-甲基吲哚、2-氨基-3-羟基吡啶、6-羟基苯并咪唑、3,5-二氨基-2,6-二甲氧基吡啶、1-N-(β -羟基乙基)-氨基-3,4-亚甲基二氧基苯、2,6-双(β -羟基乙基氨基)甲苯、6-羟基二氢吲哚、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1-H-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,以及它们与酸的加成盐和它们的混合物。

[0178] 通常,在本发明上下文中可以使用的氧化碱和偶合剂的加成盐尤其选自与酸的加成盐,例如盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、磷酸盐和醋酸盐。

[0179] 所述一种或多种氧化碱的每种有利地为相对于该组合物总重量的0.0001重量%-10重量%,且优选地为相对于该组合物总重量的0.005重量%-5重量%。

[0180] 如果存在所述的一种或多种偶合剂,有利地其含量为相对于该组合物总重量的0.0001重量%至10重量%,且优选为相对于该组合物总重量的0.005重量%至5重量%。

[0181] 关于直接染料,这些染料更具体地选自离子和非离子物种,优选地阳离子或非离子物种。

[0182] 可以提及的适合的直接染料的实例包括偶氮、次甲基、羰基、吡嗪、硝基(杂)芳基、三(杂)芳基甲烷、卟啉、酞菁染料直接染料和天然直接染料,它们为单独的或作为混合物。

[0183] 更特别地,偶氮染料含有N=N官能团,其两个氮原子不同时参与成环。但是,不排除序列(sequence)-N=N-的两个氮原子中的一个参与成环。

[0184] 次甲基种类(methine family)染料更特别地是含有至少一个选自 $>C=C<$ 和 $>N=C<$ 序列的化合物,其两个原子不同时参与成环。但是需要指出的是所述序列的氮原子或碳原子中一个可以参与成环。更特别地,该类染料是衍生自如次甲基(methines)、偶氮甲碱、单-或二芳基甲烷、靛胺(indoamines)(或二苯基胺)、靛酚、靛苯

胺 (indoanilines)、羰花青、氮杂羰花青和其异构体、二杂氮羰花青和其异构体、四氮杂羰花青和半菁 (hemicyanins) 类的化合物。

[0185] 关于羰基种类染料,可以提及的实例包括选自吡啶酮、苯醌、葱醌、萘醌、苯并葱酮 (benzanthrone)、anthranthone、皮葱酮、吡唑葱酮 (pyrazolanthrone)、嘧啶葱酮 (pyrimidinoanthrone)、黄烷士酮、idanthrone、黄酮、(异)紫葱酮、异吡啶满酮、苯并咪唑啉酮、异喹啉酮、葱吡啶酮 (anthrapyridone)、吡唑并喹啉酮 (pyrazoloquinazolone)、紫环酮 (perinone)、喹吡啶酮 (quinacridone)、喹酞酮 (quinophthalone)、靛青类、硫靛、萘二甲酰亚胺、葱素嘧啶、二酮吡咯并吡咯 (diketopyrrolopyrrole) 和香豆素的染料。

[0186] 关于环吡嗪种类的颜料,尤其可以提及的是吡嗪、咕吨、噻吨、fluorindine、吡啶、(二)噻嗪、(二)噻嗪和派洛宁 (pyronin)。

[0187] 关于硝基(杂)芳族染料更特别地是硝基苯或硝基吡啶直接染料。

[0188] 关于卟啉或酞菁类染料颜料,可以使用阳离子或非阳离子化合物,任选含有一个或多个金属或金属离子,例如碱金属、碱土金属、锌和硅

[0189] 可以提及的特别适合的直接染料的实例包括硝基苯染料、偶氮直接染料、偶氮甲碱直接染料、次甲基直接染料、氮杂羰花青直接染料,例如四氮杂五甲炔花青 (tetraazapentamethines)、醌,且特别是葱醌、萘醌或苯醌直接染料、吡嗪、咕吨、三芳基甲烷、靛胺、靛青类、酞菁染料、卟啉和天然直接染料,单独的或作为混合物。

[0190] 这些染料可以是单发色 (monochromophoric) 染料 (即仅含有一种染料) 或多发色 (polychromophoric) 染料,优选二-或三-发色染料,该发色团可以相同或不同,且选自相同或其他的化学种类 (family)。需要注意的是多发色染料含有多个基团,其每个基团衍生自在 400-800nm 可见光区进行吸收的分子。此外,染料的吸收不需要对其进行任何预先氧化,或与任何其它化学物种组合。

[0191] 在多发色染料的情况下,所述发色团通过至少一个连接子 (linker) 连接,该连接子可以是阳离子或非阳离子的连接子。

[0192] 优选地,连接子是直链、支链或环状 C_1-C_{20} 烷基链,任选地插入至少一个杂原子 (例如氮或氧) 和 / 或插入至少一个含有上述原子的基团 (CO 、 SO_2), 任选插入至少一个杂环,该杂环可以或不可以与苯环稠合,并且含有至少一个参与形成所述环的季铵化氮原子,和任选地至少一个其它杂原子 (如氧、氮或硫), 任选地插入至少一种取代的或未取代的苯基或萘基, 任选地至少一个季铵基团,该季铵基团用两个任选被取代的 C_1-C_{15} 烷基取代,该连接子不含有任何硝基、亚硝基或过氧基团。

[0193] 如果杂环或芳环被取代,它们可以例如被一个或多个 C_1-C_8 烷基 (其任选被羟基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_2-C_4 羟烷基氧基、乙酰基氨基或氨基取代,其中所述氨基用一个或两个 C_1-C_4 烷基取代,该烷基任选带有至少一个羟基,或者这两个基团可能与跟它们连接的氮原子形成 5 或 6 元杂环,该杂环任选含有其它与氮相同或不同的杂原子)、卤原子、羟基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_2-C_4 羟烷基氧基、氨基、用一个或两个相同或不同的任选地带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基基团取代的氨基。

[0194] 在本发明可以使用的苯直接染料 (benzenic direct dyes) 中,可以非限定性地提及下列化合物:

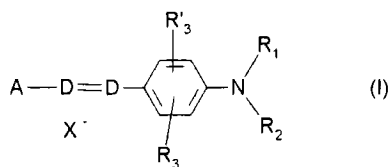
[0195] -1,4-二氨基 -2-硝基苯;

- [0196] -1-氨基 -2-硝基 -4-β-羟基乙基氨基苯；
 [0197] -1-氨基 -2-硝基 -4-双(β-羟基乙基)氨基苯；
 [0198] -1,4-双(β-羟基乙基氨基)-2-硝基苯；
 [0199] -1-β-羟基乙基氨基 -2-硝基 -4-双(β-羟基乙基氨基)苯；
 [0200] -1-β-羟基乙基氨基 -2-硝基 -4-氨基苯；
 [0201] -1-β-羟基乙基氨基 -2-硝基 -4-(乙基)(β-羟基乙基)氨基苯；
 [0202] -1-氨基 -3-甲基 -4-β-羟基乙基氨基 -6-硝基苯；
 [0203] -1-氨基 -2-硝基 -4-β-羟基乙基氨基 -5-氯苯；
 [0204] -1,2-二氨基 -4-硝基苯；
 [0205] -1-氨基 -2-β-羟基乙基氨基 -5-硝基苯；
 [0206] -1,2-双(β-羟基乙基氨基)-4-硝基苯；
 [0207] -1-氨基 -2-三(羟基甲基)甲基氨基 -5-硝基苯；
 [0208] -1-羟基 -2-氨基 -5-硝基苯；
 [0209] -1-羟基 -2-氨基 -4-硝基苯；
 [0210] -1-羟基 -3-硝基 -4-氨基苯；
 [0211] -1-羟基 -2-氨基 -4,6-二硝基苯；
 [0212] -1-β-羟基乙氧基 -2-β-羟基乙基氨基 -5-硝基苯；
 [0213] -1-甲氧基 -2-β-羟基乙基氨基 -5-硝基苯；
 [0214] -1-β-羟基乙氧基 -3-甲基氨基 -4-硝基苯；
 [0215] -1-β, γ-二羟基丙氧基 -3-甲基氨基 -4-硝基苯；
 [0216] -1-β-羟基乙基氨基 -4-β, γ-二羟基丙氧基 -2-硝基苯；
 [0217] -1-β, γ-二羟基丙基氨基 -4-三氟甲基 -2-硝基苯；
 [0218] -1-β-羟基乙基氨基 -4-三氟甲基 -2-硝基苯；
 [0219] -1-β-羟基乙基氨基 -3-甲基 -2-硝基苯；
 [0220] -1-β-氨基乙基氨基 -5-甲氧基 -2-硝基苯；
 [0221] -1-羟基 -2-氯 -6-乙基氨基 -4-硝基苯；
 [0222] -1-羟基 -2-氯 -6-氨基 -4-硝基苯；
 [0223] -1-羟基 -6-双(β-羟基乙基)氨基 -3-硝基苯；
 [0224] -1-β-氨基乙基氨基 -2-硝基苯；
 [0225] -1-羟基 -4-β-羟基乙基氨基 -3-硝基苯。

[0226] 在根据本发明可用的偶氮、偶氮甲碱、次甲基和四氮杂五甲炔花青直接染料中,可以提及描述在专利申请 WO 95/15144、WO 95/01772 和 EP 714954、FR2189006、FR 2285851、FR 2140205、EP 1378544 和 EP 1674073 中的阳离子染料。

[0227] 因此,最特别地可以提及以下式 (I) 至 (IV) 的染料,且优选地式 (I) 和 (III) 的化合物:

[0228]



[0229] 其中

[0230] D 表示氮原子或 -CH 基团；

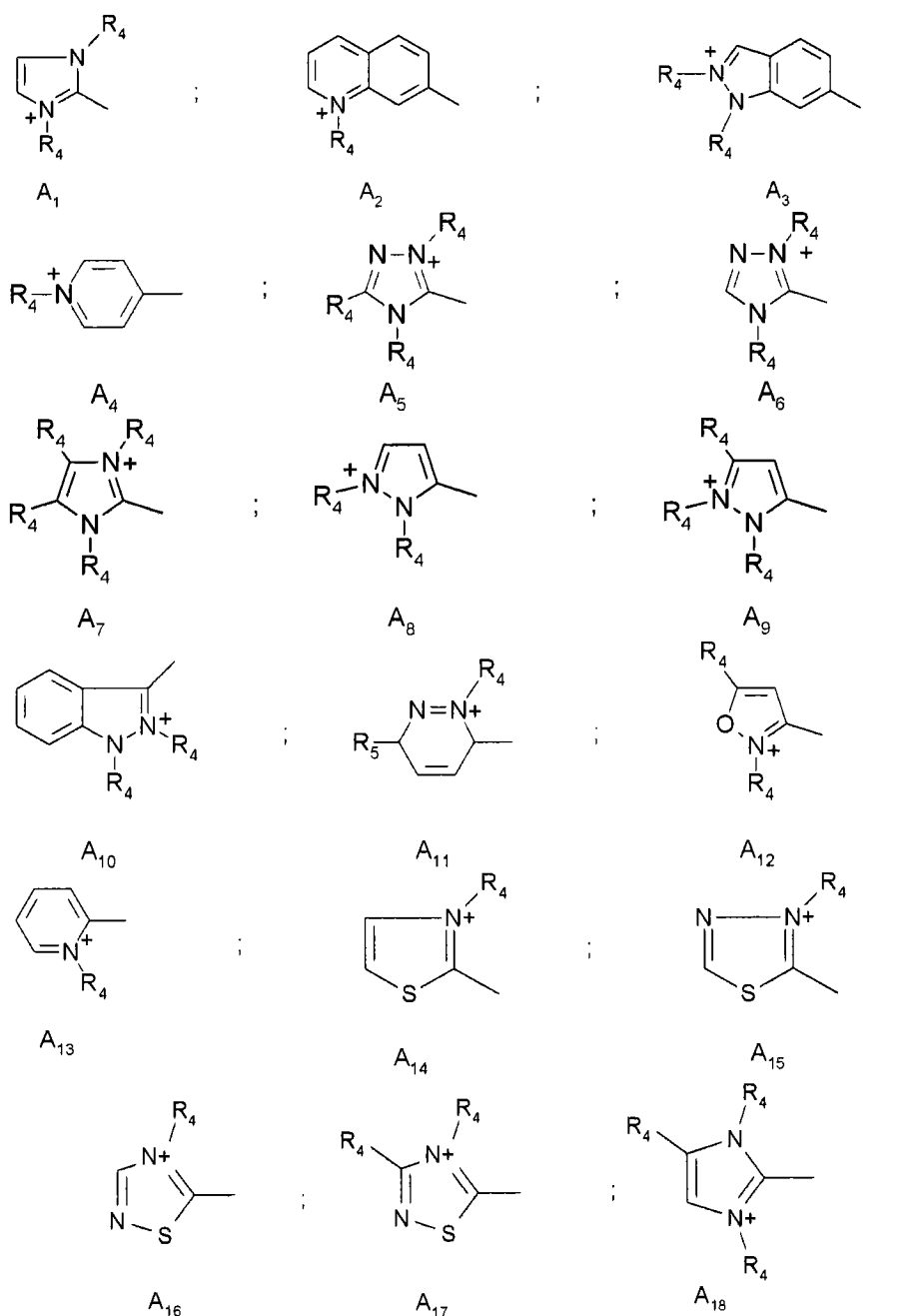
[0231] R_1 和 R_2 可以是相同或不同的，表示氢原子、 C_1 - C_4 烷基（其可被 -CN、-OH 或 -NH₂ 基团取代，或与苯环的碳原子一起形成任选地含氧或氮的杂环，它可以被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代）、4'-氨基苯基，

[0232] R_3 和 R'_3 可以是相同或不同的，表示氢原子或选自氯、溴、碘、氟的卤素原子或氰基， C_1 - C_4 烷基， C_1 - C_4 烷氧基或乙酰氧基团，

[0233] X⁻ 表示优选自氯离子、甲基硫酸根和醋酸根的阴离子，

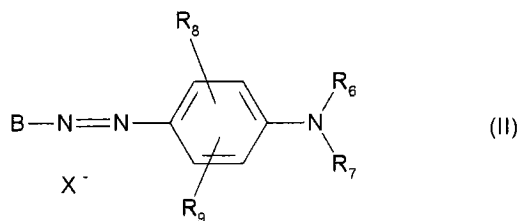
[0234] A 表示选自下面 A1 至 A18 结构的基团：

[0235]



[0236] 其中 R_4 表示可被羟基取代的 C_1 - C_4 烷基，和 R_5 表示 C_1 - C_4 烷氧基；

[0237]



[0238] 其中：

[0239] R_6 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基，

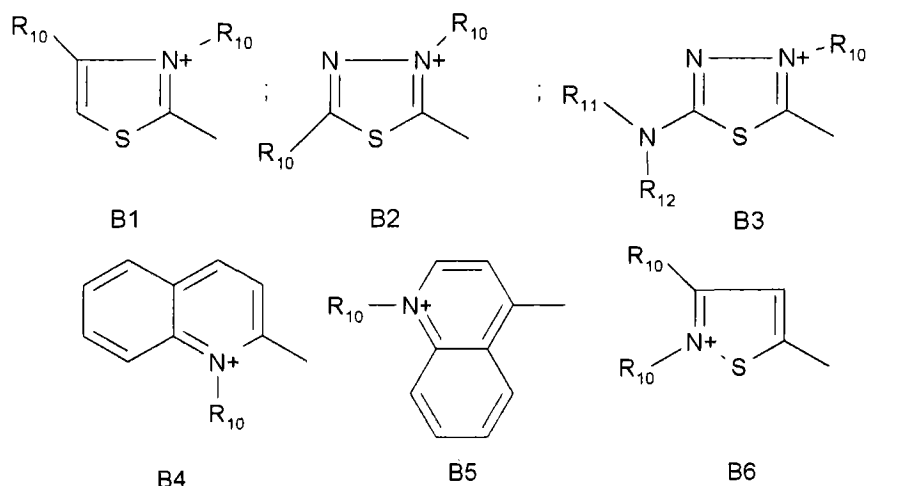
[0240] R_7 表示氢原子，可被 $-CN$ 或氨基取代的烷基，4'-氨基苯基或与 R_6 形成任选含氧和 / 或氮的杂环，它可以被 C_1-C_4 烷基取代，

[0241] R_8 和 R_9 可以是相同或不同的，表示氢原子，如氯、溴、碘或氟的卤素原子， C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基或 $-CN$ 基团，

[0242] X^- 表示优选选自氯离子、甲基硫酸根和醋酸根的阴离子，

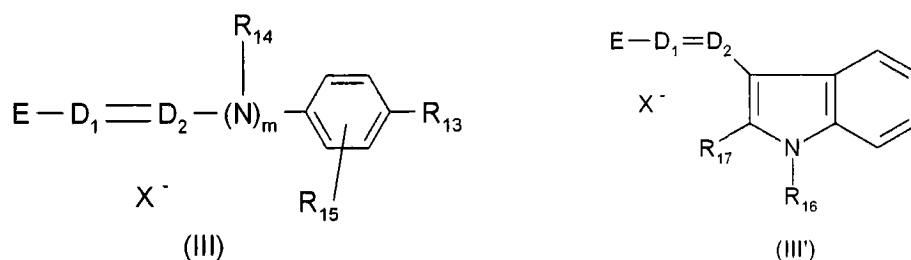
[0243] B 表示选自下列 B1 至 B6 结构的基团：

[0244]



[0245] 其中 R_{10} 表示 C_1-C_4 烷基， R_{11} 和 R_{12} 可以相同或不同，表示氢原子或 C_1-C_4 烷基；

[0246]



[0247] 其中：

[0248] R_{13} 表示氢原子、 C_1-C_4 烷氧基，如溴、氯、碘或氟的卤素原子或氨基，

[0249] R_{14} 表示氢原子、 C_1-C_4 烷基或与苯环的碳原子形成任选地含氧的和 / 或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的杂环，

[0250] R_{15} 表示氢原子或如溴、氯、碘或氟的卤素原子，

[0251] R_{16} 和 R_{17} 可以是相同或不同的，表示氢原子或 C_1-C_4 烷基，

[0252] D_1 和 D_2 可以是相同或不同的，表示氢原子或 $-CH$ 基团，

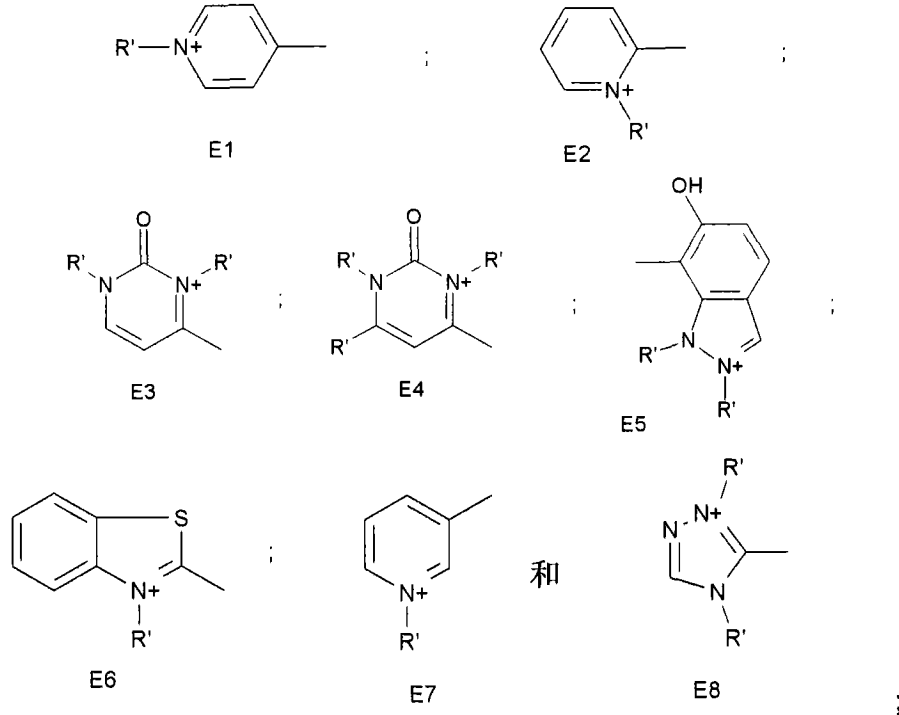
[0253] m = 0 或 1,

[0254] 应了解, 当 R₁₃ 表示未取代的氨基时, 那么 D₁ 和 D₂ 同时表示 -CH 基团和 m = 0,

[0255] X⁻ 表示优选自氯离子、甲基硫酸根和醋酸根的阴离子,

[0256] E 表示选自下面 E1 至 E8 结构的基团:

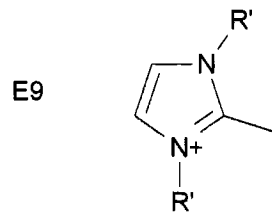
[0257]



[0258] 其中 R' 表示 C₁-C₄ 烷基;

[0259] 当 m = 0 且 D₁ 表示氮原子时, 则 E 还可以表示下面 E9 结构的基团:

[0260]



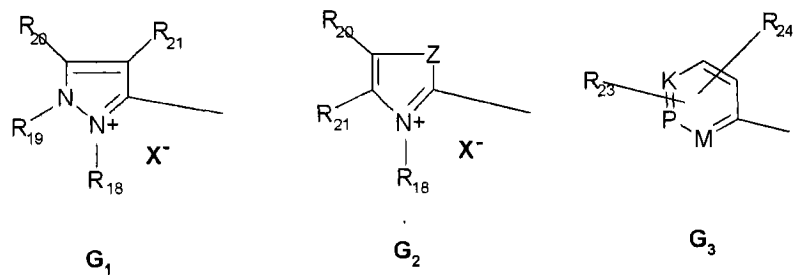
[0261] n 其 R' 表示 C₁-C₄ 烷基。

[0262] G-N = N-J (IV)

[0263] 其中:

[0264] 符号 G 表示选自下面 G₁ 至 G₃ 结构的基团:

[0265]



[0266] 在 G₁ 至 G₃ 结构中:

[0267] R_{18} 表示 C_1-C_4 烷基、可以被 C_1-C_4 烷基取代的苯基、或选自氯、溴、碘和氟的卤素原子；

[0268] R_{19} 表示 C_1-C_4 烷基或苯基；

[0269] R_{20} 和 R_{21} 可以是相同或不同的，表示 C_1-C_4 烷基、苯基，或者在 G_1 中一起形成被一个或多个 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 NO_2 基团取代的苯环，或者在 G_2 中一起形成任选被一个或多个 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或 NO_2 基团取代的苯环；

[0270] R_{20} 还可以表示氢原子；

[0271] Z 表示氧或硫原子或者 $-NR_{19}$ 基团；

[0272] M 表示基团 $-CH$ 、 $-CR$ (R 表示 C_1-C_4 烷基) 或者 $-NR_{22}(X^-)_r$ ；

[0273] K 表示基团 $-CH$ 、 $-CR$ (R 表示 C_1-C_4 烷基) 或者 $-NR_{22}(X^-)_r$ ；

[0274] P 表示基团 $-CH$ 、 $-CR$ (R 表示 C_1-C_4 烷基) 或者 $-NR_{22}(X^-)_r$ ；

[0275] r 表示 0 或 1；

[0276] R_{22} 表示 O^- 原子、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 烷基；

[0277] R_{23} 和 R_{24} 可以是相同或不同的，表示氢原子或者选自氯、溴、碘和氟的卤素原子、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基或 $-NO_2$ 基团；

[0278] X^- 表示阴离子，其优选选自氯离子、碘离子、甲基硫酸根 (methyl sulfate)、乙基硫酸根、醋酸根和高氯酸根的阴离子；

[0279] 条件是

[0280] 如果 R_{22} 表示 O^- ，则 r 表示 0；

[0281] 如果 K 或 P 或 M 表示 $-N-(C_1-C_4)$ 烷基 X^- ，则 R_{23} 或 R_{24} 不与氢原子不同；

[0282] 如果 K 表示 $-NR_{22}(X^-)_r$ ，则 $M = P = -CH$ 、 $-CR$ ；

[0283] 如果 M 表示 $-NR_{22}(X^-)_r$ ，则 $K = P = -CH$ 、 $-CR$ ；

[0284] 如果 P 表示 $-NR_{22}(X^-)_r$ ，则 $K = M$ 和表示 $-CH$ 或 $-CR$ ；

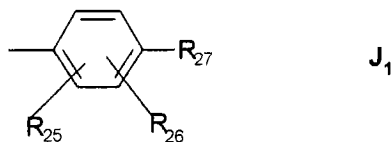
[0285] 如果 Z 表示硫原子，同时 R_{21} 表示 (C_1-C_4) 烷基，则 R_{20} 不是氢原子；

[0286] 如果 Z 表示 $-NR_{22}$ ，同时 R_{19} 表示 C_1-C_4 烷基，则 G_2 结构的 R_{18} 、 R_{20} 或 R_{21} 的至少一个基团不是 C_1-C_4 烷基；

[0287] 符号 J 表示：

[0288] -(a) 下面 J_1 结构的基团：

[0289]



[0290] 在该 J_1 结构中：

[0291] R_{25} 表示氢原子、选自氯、溴、碘和氟的卤素原子、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-NHR_{28}$ 、 $-N_{29}R_{30}$ 或 C_1-C_4-NHCO 烷基，或者与 R_{26} 形成任选含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子的 5- 或 6- 元环；

[0292] R_{26} 表示氢原子、选自氯、溴、碘和氟的卤素原子、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基，或者与 R_{27} 或 R_{28} 形成任选含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子的 5- 或 6- 元环；

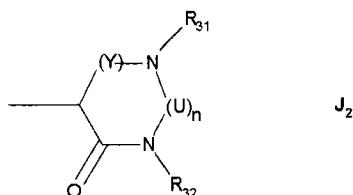
[0293] R_{27} 表示氢原子、 $-OH$ 基团、 $-NHR_{28}$ 基团或者 $-NR_{29}R_{30}$ 基团；

[0294] R_{28} 表示氢原子、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 单羟基烷基、 C_2-C_4 多羟基烷基或苯基；

[0295] R_{29} 和 R_{30} 可以是相同或不同的，表示 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 单羟基烷基或 C_2-C_4 多羟基烷基；

[0296] -(b) 5-或 6-元含氮杂环基团，其可以含有其它杂原子和 / 或羰基并且可以被一个或多个 C_1-C_4 烷基、氨基或苯基取代，尤其是下面 J_2 结构的基团：

[0297]



[0298] 其中 J_2 结构：

[0299] R_{31} 和 R_{32} 可以是相同或不同的，表示氢原子、 C_1-C_4 烷基或苯基；

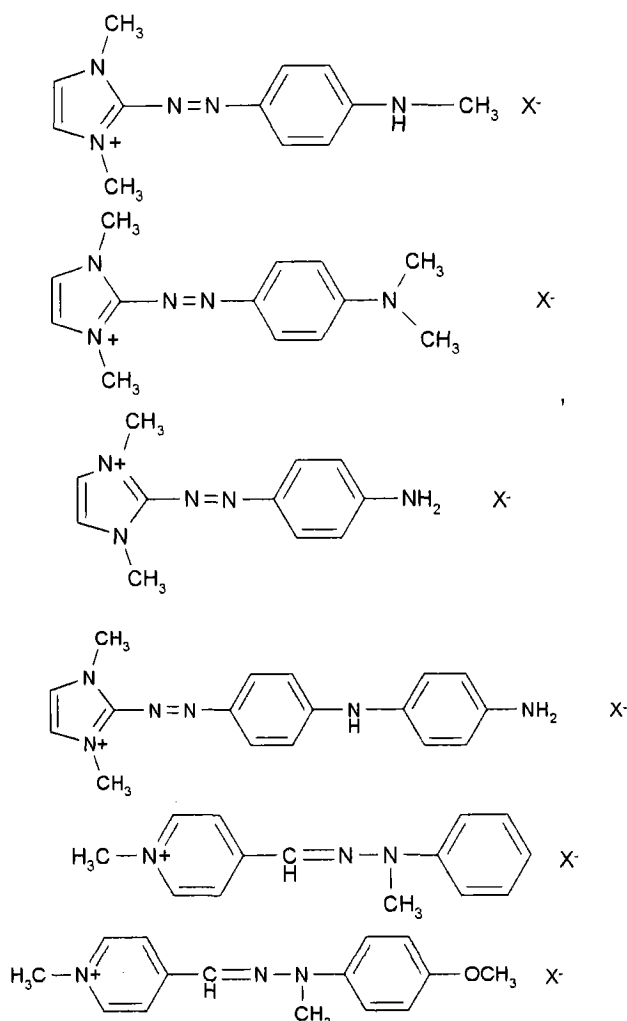
[0300] Y 表示 $-CO-$ 基团或 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C= \end{array}$ 基团；

[0301] $n = 0$ 或 1 ，其中当 n 表示 1 时，U 表示 $-CO-$ 基团。

[0302] 在上面定义的 (I) 至 (IV) 结构中， C_1-C_4 烷基或烷氧基基团优选表示甲基、乙基、丁基、甲氧基或乙氧基。

[0303] 在式 (I) 和 (III) 的化合物中，优选下式化合物：

[0304]



[0305] 在偶氮直接原料中,还可以提及以下描述在Colour Index International第三版中的颜料,

[0306] - 分散红 17

[0307] - 碱性红 22

[0308] - 碱性红 76

[0309] - 碱性黄 57

[0310] - 碱性棕 16

[0311] - 碱性棕 17

[0312] - 分散黑 9。

[0313] 还可以提及的是 1-(4'-氨基二苯基偶氮)-2-甲基-4-双(β-羟乙基)氨基苯。

[0314] 在醌类直接染料中,可以提及的是以下染料;

[0315] - 分散红 15

[0316] - 溶剂紫 13

[0317] - 分散紫 1

[0318] - 分散紫 4

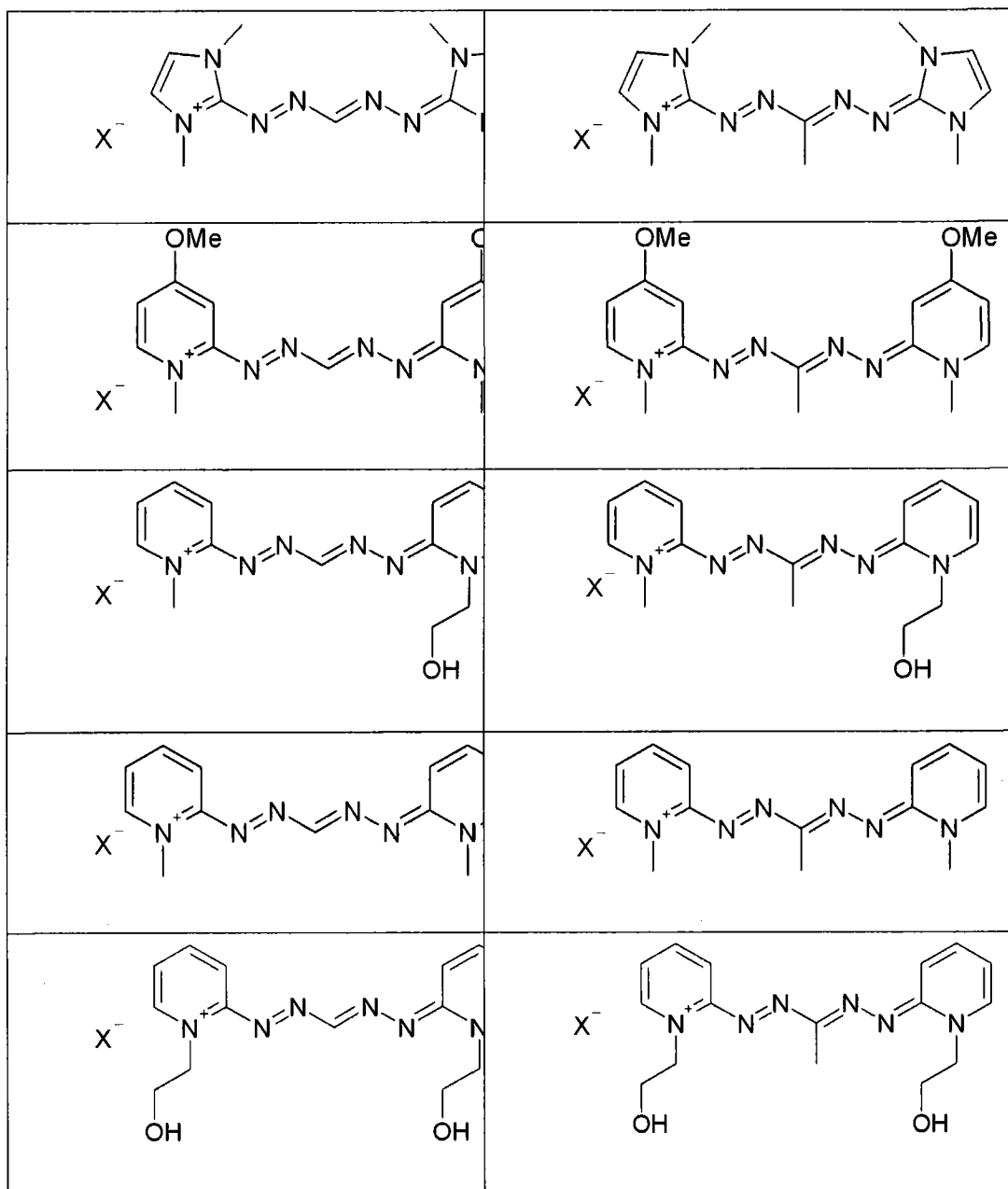
[0319] - 分散蓝 1

[0320] - 分散紫 8

[0321] - 分散蓝 3

- [0322] - 分散红 11
- [0323] - 分散蓝 7
- [0324] - 碱性蓝 22
- [0325] - 分散紫 15
- [0326] - 碱性蓝 99
- [0327] 以及以下化合物：
- [0328] -1-N- 甲基吗啉鎓丙基氨基 4- 羟基蒽醌
- [0329] -1- 氨基丙基氨基 -4- 甲基氨基蒽醌
- [0330] -1- 氨基丙基氨基蒽醌
- [0331] -5- β - 羟基乙基 -1,4- 二氨基蒽醌
- [0332] -2- 氨基乙基氨基蒽醌
- [0333] -1,4- 双 (β , γ - 二羟基丙基氨基) 蒽醌。
- [0334] 在吡嗪染料中,可以提及以下化合物：
- [0335] - 碱性蓝 17
- [0336] - 碱性红 2。
- [0337] 在根据本发明可使用的三芳基甲烷染料中,可以提及以下化合物：
- [0338] - 碱性绿 1
- [0339] - 碱性紫 3
- [0340] - 碱性紫 14
- [0341] - 碱性蓝 7
- [0342] - 碱性蓝 26。
- [0343] 在根据本发明可使用的靛胺 (indoamine) 染料中,可以提及以下化合物：
- [0344] -2- β - 羟基乙基氨基 -5-[双 (β -4'- 羟乙基) 氨基] 苯胺基 -1,4- 苯醌
- [0345] -2- β - 羟基乙基氨基 -5-(2'- 甲氧基 -4'- 氨基) 苯胺基 -1,4- 苯醌
- [0346] -3-N-(2'- 氯代 -4'- 羟基) 苯基乙酰基氨基 -6- 甲氧基 -1,4- 苯醌亚胺
- [0347] -3-N-(3'- 氯代 -4'- 甲基氨基) 苯基脒基 -6- 甲基 --1,4- 苯醌亚胺
- [0348] -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。
- [0349] 在根据本发明可使用的四氮杂五甲炔花青类染料中,可以提及的是在下表中给出的化合物：

[0350]



[0351] X^- 表示阴离子,其优选选自氯离子、碘离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根、醋酸根和过氯酸根;

[0352] 在多发色染料中,更特别地可以提及的是对称的或非对称的偶氮和/或偶氮甲碱(胂)二-或三发色染料,一方面,所述染料含有至少一个任选稠合的5-或6-元芳香杂环,含有至少一个参与形成所述杂环的季铵化氮原子,和任选地至少一个其它杂原子(例如氮、硫或氧),和另一方面,含有至少一个任选地被取代的苯基或萘基,其任选带有至少一个OR基团,其中R表示氢原子、任选取代的 C_1-C_6 烷基、任选取代的苯基环,或至少一个 $N(R')$ 基团,其中 R' 可以是相同或不同的,表示氢原子、任选取代的 C_1-C_6 烷基、任选取代的苯基环,该 R' 基团可以与它们连接的氮原子形成饱和的5或6元杂环,或者 R' 基团的一个和/或两个可以每一个与芳香环的位于氮原子邻位的碳原子形成饱和的5或6元杂环。

[0353] 可以优选提及的芳香阳离子杂环包括含有1至3个氮原子,优选地1或2个氮原子的5-或6-元环,其中一个氮原子被季铵化;所述杂环而且任选地与一个苯环稠合。类似

地应该注意到,该杂环可以任选地包含不同于氮的另一杂原子,例如硫或氧。

[0354] 如果杂环或苯基或萘基被取代,它们被例如一个或多个 C_1-C_8 烷基(任选被羟基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_2-C_4 羟基烷氧基、乙酰氨基或氨基取代,所述氨基被一个或两个任选地带有至少一个羟基的 C_1-C_4 烷基取代,或者这两个基团可以与它们连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环,该杂环任选含有其它与氮相同或不同的杂原子)、卤原子、羟基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_2-C_4 羟基烷氧基、氨基,被一个或两个相同或不同的 C_1-C_4 烷基基团(任选地带有至少一个羟基基团)取代的氨基基团取代。

[0355] 这些多发色团通过至少一个连接子被连接在一起,该连接子任选含有至少一个季铵化氮原子,该氮原子可以或不参与形成饱和或者非饱和的任选地芳杂环。

[0356] 优选地,该连接子是直链、支链或环状 C_1-C_{20} 烷基链,任选可插入至少一个杂原子(例如氮或氧)和/或插入至少一个含有上述杂原子的基团(CO 、 SO_2),任选插入至少一个杂环,该杂环可以或不与苯环稠合并且含有至少一个参与形成所述环的季铵化氮原子,和任选地至少一个其它杂原子(例如氧、氮或硫),任选地插入至少一个取代的或未取代的苯基或萘基,任选地至少一个被两个任选被取代的 C_1-C_{15} 烷基取代的季铵基团;该连接子不含有任何硝基、亚硝基或过氧基团。

[0357] 连接子和每个发色团之间的键合通常通过杂原子取代基(在苯基或萘基环上)或通过阳离子杂环的季铵化氮原子来发生。

[0358] 该染料可以含有相同或不同的发色团。

[0359] 作为这些染料的实例,尤其可以参考专利申请 EP 1 637 566、EP 1 619 221、EP 1 634 926、EP 1 619 220、EP 1 672 033、EP 1 671 954、EP 1 671 955、EP 1 679312、EP 1 671 951、EP 167 952、EP 167 971、WO 06/063866、WO 06/063867、WO 06/063868、WO 06/063869、EP 1 408 919、EP 1 377 264、EP 1 377 262、EP 1 377 261、EP 1 377 263、EP 1 399 425、EP 1 399 117、EP 1 416 909、EP 1 399 116 和 EP 1 671 560。

[0360] 还可以使用在以下专利申请中提及的阳离子直接染料,EP 1 006 153,其描述了含有通过阳离子型连接子连接的两个蒽醌类发色团的染料;EP 1 433 472、EP 1 433 474、EP 1 433 471 和 EP 1 433 473,其描述了通过阳离子或非阳离子连接子连接的相同或不同的二发色染料,以及 EP 6 291 333,其特别地描述了含有三个发色团的染料,其中它们中的一个蒽醌发色团,其与两个偶氮、二氮杂羰花青类发色团或其异构体连接。

[0361] 在根据本发明可使用的天然直接染料中,可以提及的为 2-羟基-1,4-萘醌、胡桃醌、茜素、红紫素、胭脂红酸、胭脂酮酸、红梣酚、原儿茶醛(protocatechaldehyde)、靛蓝、靛红、姜黄素、小刺青霉素、芹菜定(apigenidin)和苕红素。还可使用包含这些天然染料的提取物或煎剂(decoctions),尤其是基于海娜粉的巴布剂(henna-based poultices)或提取物。

[0362] 当所述一种或多种直接染料存在时,它们更特别地为相对于该组合物总重量的 0.0001 重量% -10 重量%,优选 0.005 重量% -5 重量%。

[0363] 组合物(C)可以含有一类和/或其它类的染料。可任选相应于两种染料组合物,其中一种组合物含有所述一种或多种氧化染料,另一种含有所述一种或多种直接染料。

[0364] 组合物(C)的其它组分是一种或多种在 25°C 时其 pK_b 小于 12 的有机胺,优选小于 10 且甚至更优选地小于 6。

[0365] 应该注意的是 pKb 对应最高碱性的函数。

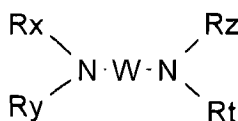
[0366] 根据本发明的第一种变型,有机胺含有一个或两个伯、仲、叔胺官能团,和一个或多个带有一个或多个羟基基团的直链或支链 C₁-C₈ 烷基。

[0367] 选自链烷醇胺的有机胺,例如含有一到三个相同或不同的 C₁-C₄ 羟基烷基的单、二或三链烷醇胺特别地适用于本发明。

[0368] 在这类化合物中可以提及的是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、N-二甲基氨基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三异丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、3-氨基-1,2-丙二醇、3-二甲基氨基-1,2-丙二醇和三(羟甲基氨基)甲烷。

[0369] 还适合使用具有如下通式的有机胺:

[0370]



[0371] 其中 W 为任选地用羟基或 C₁-C₆ 烷基取代的 C₁-C₆ 的亚烷基残基, R_x、R_y、R_z 和 R_t 可以是相同或不同的,代表氢原子或 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 羟基烷基或 C₁-C₆ 氨基烷基。

[0372] 可以提及的这种胺的实例包括 1,3-二氨基丙烷、1,3-二氨基-2-丙醇、精胺和亚精胺。

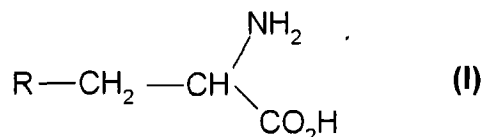
[0373] 根据本发明的另一种变型,有机胺选自氨基酸。

[0374] 更特别地,可以使用的氨基酸是天然或合成来源的,呈 L、D 或外消旋形式,并含有至少一种特别地选自羧酸、磺酸、膦酸和磷酸官能团的酸官能团。氨基酸可为中性或离子形式。

[0375] 有利地,该氨基酸为含有任选地被包括在环或脲基官能团中的其它胺官能团的碱性氨基酸。

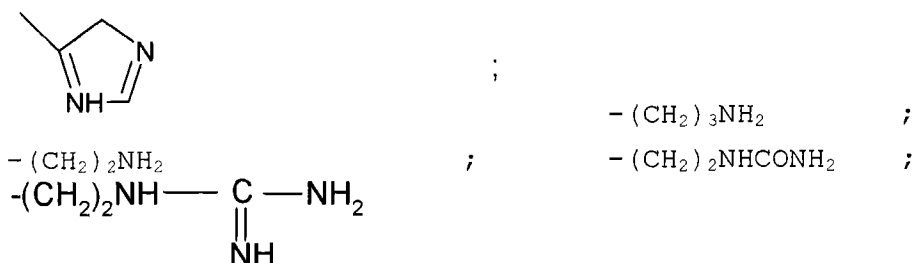
[0376] 这种碱性氨基酸优选地选自对应于以下通式 (I) 的氨基酸:

[0377]



[0378] 其中 R 代表选自以下的基团:

[0379]



[0380] 对应于通式 (I) 的化合物为组氨酸、赖氨酸、精氨酸、鸟氨酸和瓜氨酸。

[0381] 作为在本发明中可以使用的氨基酸,尤其可以提及天门冬氨酸、谷氨酸、丙氨酸、精氨酸、鸟氨酸、瓜氨酸、天门冬酰胺、肉碱、半胱氨酸、谷氨酰胺、赖氨酸、组氨酸、赖氨酸、异亮氨酸、白氨酸、蛋氨酸、N-苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、牛磺酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸

和缬氨酸。

[0382] 所述的一种或多种氨基酸可以以与一种或多种固体或糊状, 优选粉状的助剂的混合物进行使用。所述助剂可选自粘土、盐类、阴离子、非离子、阳离子或两性离子表面活性剂、天然或合成的增稠剂、任选地被改性的淀粉、玻璃珠、二氧化硅、尼龙、氧化铝、二氧化钛、沸石、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、壳聚糖、麦芽糖糊精、环糊精、单或二糖, 例如葡萄糖、蔗糖、山梨糖醇或果糖, 氧化锌、氧化锆、树脂颗粒, 例如聚硅氧烷或二氧化硅珠、云母、硼硅酸盐, 特别是硼硅酸钙, 聚乙烯、棉、聚四氟乙烯 (PTFE)、纤维素及其衍生物、超强吸收性的化合物、碳酸镁、碳酸钙、谷种 (corn seeds)、聚二甲基硅氧烷胶、聚丙烯酰胺、多孔羟基磷灰石、丝、胶原、木屑 (sawdust)、海藻粉 (wrack powder)、交联聚乙烯吡咯烷酮、藻酸钙、活性炭、和聚 (偏氯乙烯 / 丙烯腈) 颗粒, 特别是由 Akzo Nobel 公司以通用名 **Expancel**[®], 特定名称 **Expancel**[®] WE 或 **Expancel** DE 销售的那些, 及它们的混合物。

[0383] 根据本发明的一种优选的变型, 有机胺选自碱性氨基酸。特别优选的氨基酸是精氨酸、赖氨酸和组氨酸, 或者它们的混合物。

[0384] 根据本发明的另一种变型, 有机胺选自杂环类有机胺。除已经在氨基酸中提及的组氨酸外, 可以特别提及吡啶, 哌啶、咪唑、三唑、四唑和苯并咪唑。

[0385] 根据本发明的另一种变型, 有机胺选自氨基酸二肽。作为在本发明中可以使用的氨基酸二肽, 特别地可以提及肌肽、鹅肌肽和 baleine。

[0386] 根据本发明的另一种变型, 有机胺选自含有胍官能团的化合物。作为在本发明中可用的这类胺, 除了已经被提及作为氨基酸的精氨酸外, 特别地可以提及的是肌氨酸、肌氨酸酐、1,1- 二甲基胍、1,1- 二乙基胍、胍基乙酸、二甲双胍 (metformin)、胍基丁胺、N- 胍基丙氨酸、3- 胍基丙酸、4- 胍基丁酸和 2-([氨基 (亚氨基) 甲基] 氨基) 乙烷 -1- 磺酸。

[0387] 优选地, 在无水组合物中存在的有机胺为链烷醇胺。更优选地, 该有机胺选自 2- 氨基 -2- 甲基 1- 丙醇和单乙醇胺或它们的混合物。甚至更优选地, 有机胺为单乙醇胺。

[0388] 有利地, 组合物 (C) 的有机胺含量相对于所述组合物的重量为 0.1 重量%至 50 重量%, 优选 0.5 重量%至 20 重量%。

[0389] 组合物 (C) 可为含水或无水组合物。术语“含水组合物”表示含有大于 5 重量%水, 更优选含有大于 10 重量%的水, 更有利地大于 20 重量%的水的组合物。

[0390] 优选地, 组合物 (C) 为含水组合物。

[0391] 组合物可任选地含有一种或多种溶剂。已经在描述含水组合物 (B) 的上下文中提及的溶剂 (在也被说明的浓度时) 可以适用于组合物 (C)。

[0392] 组合物 (C) 还可以含有标准的添加剂, 如已经在前面列举的那些, 并且在这里作为参考。

[0393] 如果组合物 (C) 是含水组合物, 它的 pH 在 2 和 12 之间, 且优选地在 8 和 11 之间。通过使用酸化剂或碱化剂 (如在前所提及的那些) 来调整 pH。

[0394] 根据本发明的第一种变型, 不需中间漂洗, 将组合物 (A)、(B) 和 (C) 连续施用于湿或干的角蛋白纤维, 且更特别地是先施用组合物 (A) 然后组合物 (C) 然后组合物 (B), 或者先施用 (C) 然后 (A) 然后 (B)。

[0395] 在实施这种变型的一种特别方法中, 连续施用在施用前混合组合物 (A) 和 (C) 得到的组合物, 然后氧化组合物 (B), 且不需中间漂洗。

[0396] 在根据本方法的第二种变型中,通过将施用前临时混合的组合物(A)、(B)和(C)获得的组合物施用于湿或干角蛋白纤维。

[0397] 根据这些变型,且特别是在后者变型中,组合物(A)+(C)/(B)的量的重量比R1与组合物(A)/(C)的量的重量比R2的比值为0.1至10,且优选地0.3至3。

[0398] 根据一种优选的方式,氧化含水组合物(B)占施用至头发上的组合物(A)、(B)和(C)的混合物的总重量的50%至70%。

[0399] 此外,与所使用的变型相独立地,使在纤维上存在的混合物(其由临时混合所述组合物产生,或者连续施用这些组合物产生)静置一段时间,通常是1分钟至1小时,且优选地为5分钟至30分钟。

[0400] 在该方法过程中的温度通常在室温(15-25°C)至80°C之间,且优选地在室温至60°C之间。

[0401] 经处理后,人角蛋白纤维在被干燥或晾干前,任选地用水漂洗或任选地用洗发水洗涤然后用水漂洗。

[0402] 应指出的是,如果施用于头发的组合物(包含组合物(A)、(B)和(C))含有氨水,其含量(用NH₃表示)将优选地小于或等于最终组合物的0.03重量%,并且更特别地相对于最终组合物小于或等于0.01重量%。它表明最终组合物通过混合组合(A)、(B)和(C)制得;这些混合物在被施用于角蛋白纤维之前进行制备(临时制备)或者直接施用于角蛋白纤维(预混合或不用预混合地连续施用,无需中间漂洗)。

[0403] 但是,组合物(A)、(B)和(C)优选地不含有氨水。

[0404] 最后,本发明涉及多隔室装置,其包括含有上述无水组合物(A)的第一隔室,包含含有一种或多种氧化剂的组合物(B)的第二隔室,和包含含有组合物(C)的第三隔室,该组合物(C)包含一种或多种氧化染料、一种或多种直接染料或它们的混合物和一种或多种在25°C时其pK_b小于12的有机胺。

具体实施方式

[0405] 下述实施例用于说明本发明,而在性质上并不限制本发明。

[0406] 实施例1

[0407] 制备下述组合物(含量用克表示):

[0408] 组合物(A)

[0409]

氧化乙烯化(4EO)脱水山梨糖醇单月桂酸酯	21.67
疏水性质的火成二氧化硅	11
液体矿脂	适量 100

[0410] 组合物(C)

[0411]

对苯二胺	6.55
------	------

间苯二酚	4.95
2-甲基间苯二酚	1.86
2,4-二氨基苯氧基乙醇 HCl	0.15
偏亚硫酸氢钠	0.455
异抗坏血酸	0.31
纯单乙醇胺	40.07
水	适量 100

[0412] 使用时,通过将下述物质混合在一起得到染料混合物:

[0413] -9 重量份的组合物 (A)

[0414] -1 重量份的组合物 (C)

[0415] -10 重量份的包含 6% 的 pH 2.3 过氧化氢和大约 80% 水的含水氧化组合物。

[0416] 然后将其 pH 约为 10 的所得混合物施用于一绺含有 90% 白发 (NW) 的天然头发,和施用于永久卷曲的 NW 发绺 (PWW) 上。

[0417] 在室温下 (大约 25°C) 保留 30 分钟。

[0418] 在该保留时间后,将这些发绺漂洗然后用 Elève 多维生素洗发水洗涤。

[0419] 如在下表中所示,本发明的组合物产生无光泽的 (matt)、强的并略微选择性 (sparingly selective) 的染色。

[0420]

	L*	a*	b*	选择性
NW	20.37	2.53	3.83	3.18
PWW	17.78	1.68	2.19	

[0421] 实施例 2

[0422] 制备下述组合物:

[0423] 组合物 (A) (与实施例 1 相同)

[0424] 组合物 (C)

[0425]

1-羟基-4-氨基苯	3.27
2-氨基-3-羟基吡啶	3.30
偏亚硫酸氢钠	0.455
异抗坏血酸	0.31

纯单乙醇胺	40.0
具有 2mol 甘油的聚甘油化油醇	2.1
具有 4mol 甘油的聚甘油化油醇	3.0AM
油酸	1.58
含有 2mol 环氧乙烷的油胺 (来自 Akzo 的 Ethomeen 012)	3.69
月桂基氨基琥珀酰胺酸二乙基氨基丙基酯, 钠盐 (diethylaminopropyl laurylamino succinamate, sodium salt (55% 活性物质))	1.58AM
油醇	2.64
油酸二乙醇酰胺	6.32
乙醇	3.69
丙二醇	1.84
二丙二醇	0.26
丙二醇单甲醚	4.74
软化水适量	100g

[0426] 与在实施例 1 中详述的相同条件下进行染色。

[0427] 如下表显示的, 本发明的组合物产生铜色的强的和略微选择性的染色。

[0428]

	L*	a*	b*	选择性
NW	42.23	19.29	29.42	2.09
PWW	42.47	21.34	29.73	