

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510121664.4

[51] Int. Cl.

A61K 8/58 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 12 月 20 日

[11] 公开号 CN 1879592A

[22] 申请日 2005.12.22

[21] 申请号 200510121664.4

[30] 优先权

[32] 2004.12.23 [33] FR [31] 0453219

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 L·赫考伊特 A·拉格兰格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 段晓玲

权利要求书 10 页 说明书 52 页

[54] 发明名称

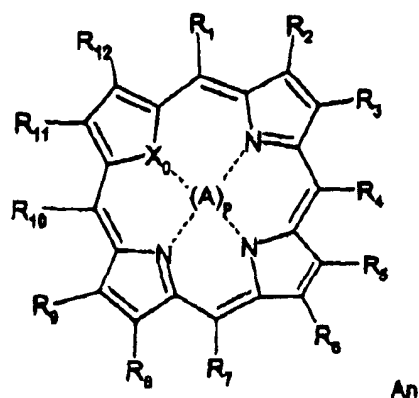
特殊卟啉或酞菁用于人角蛋白材料染色的应用、含它们的组合物、染色法及所用化合物

[57] 摘要

本发明涉及特殊卟啉或酞菁型化合物用于人角蛋白材料染色的应用。本发明同样涉及在适于染色的介质中含至少一种作为直接染料的特殊卟啉或酞菁型化合物的组合物，以及含此(这些)直接染料的备用组合物。本发明也涉及使用该组合物或备用组合物的染色方法，并且还涉及用于实施该方法的装置。最后，本发明涉及特殊酞菁型化合物本身。

1. 至少一种卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物作为用于人角蛋白材料特别是纤维染色的直接染料的应用, 该化合物包括作为金属元素的元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或多种金属或金属离子, 锌和硅。

2. 根据在前的权利要求的应用, 其特征在于该阳离子化合物对应于下式(1), 及其互变异构体, 具有至少一个阳离子电荷:



其中:

R_1 到 R_{12} 的基团, 可以是相同或不同的, 表示:

- 氢原子;
- 直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 烯基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 炔基;
- 所述烷基、烯基和炔基能被至少一个选自下列基团的一价基团或其组合取代:
 - 羟基;
 - 氨基;
 - 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
 - 一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
 - 羧基(-COH);
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮,

任选具有至少一个阳离子电荷；所述杂环能与芳香环耦合，所述芳香环优选是6-元的；

• 和/或所述的烷基、烯基和炔基能被至少一个选自下列基团的二价基团间隔：

- 氧原子；
- 氨基；
- 直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基；
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基；
- 羰基 (-CO-);
- 任选取代的 5-或 6-元杂环，它包括一个或多个杂原子，例如氧或氮，任选具有至少一个阳离子电荷；
- 任选取代的 C_6 - C_{30} 芳基；任选取代的 (C_1 - C_{30})烷基 (C_6 - C_{30})芳基；任选取代的(C_6 - C_{30})芳基(C_1 - C_{30})烷基；
- 羟基；
- 任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷氧基；
- 氨基；具有一个或多个任选取代的直链或支链 C_1 - C_{30} 烷基的氨基；
- 基团-SO₂-NH₂、-SO₂NH-烷基或-NH-SO₂-烷基，其中烷基是任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基；
- 任选阳离子的、优选芳香的、5-或 6-元杂环基，包括至少一个氮原子，和任选的至少一个其他的杂原子，它们可以是相同或不同的；所述杂环基团是任选取代的；
- 基团 R_1 至 R_{12} 中的至少一个具有至少一个阳离子电荷；

X_0 表示氮原子或氧原子；

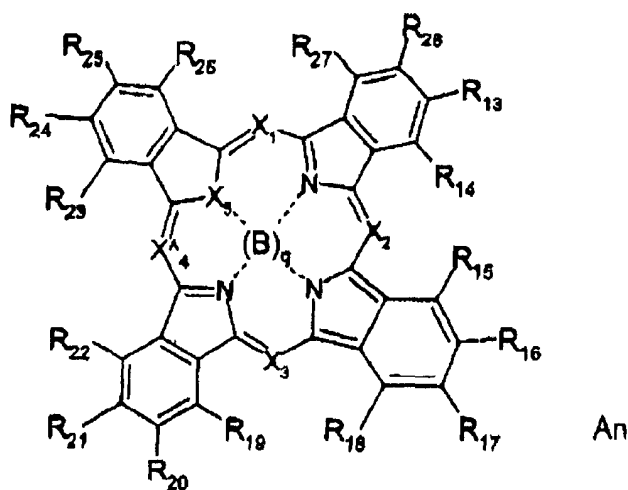
A 表示来自元素周期表IA 或IIA 列的金属或金属离子，例如钠、钾、镁或钙；
锌或硅；

p 是 0, 1 或 2，取决于元素 A 的性质。

An 表示一个或多个化妆上可接受的、平衡化合物的总阳离子电荷的阴离子。

3. 根据在前的任一权利要求的应用，其特征在于：该阳离子化合物对应

于下式 (2)，及其互变异构体，具有至少一个阳离子电荷：



其中：

基团 R_{13} 至 R_{28} ，可以是相同或不同的，表示

- 氢原子；
- 直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基；直链或支链的 C_2 - C_{30} 烯基；直链或支链的 C_2 - C_{30} 炔基；
- 所述烷基、烯基和炔基能被至少一个选自下列基团的一价基团或其组合取代：

- 羟基；
- 氨基；
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基；
- 一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基；
- 羧基 (-COH)；
- 任选取代的 5-或 6-元杂环，包括一个或多个杂原子，例如氧或氮，任选具有至少一个阳离子电荷；所述杂环能与芳香环稠合，所述芳香环优选是 6-元的；
- 和/或所述的烷基、烯基和炔基能被至少一个选自下列基团的二价基团

间隔:

- 氧原子;
- 氨基;
- 直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 羰基 ($-CO-$);
- 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷;
- 任选取代的 C_6 - C_{30} 芳基; 任选取代的(C_1 - C_{30})烷基(C_6 - C_{30})芳基; 任选取代的(C_6 - C_{30})芳基(C_1 - C_{30})烷基;
- 羟基;
- 任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷氧基;
- 氨基; 具有一个或多个任选取代的直链或支链 C_1 - C_{30} 烷基的氨基;
- 基团 $-SO_2-NH_2$, $-SO_2NH$ -烷基或 $-NH-SO_2$ -烷基, 其中烷基是任选取代的直链或支链 C_1 - C_{30} 烷基;
- 任选阳离子的、优选芳香的、5-或 6-元杂环基, 包括至少一个氮原子, 和任选的至少一个其他杂原子, 它们可以是相同或不同的; 所述杂环基是任选取代的;
- 基团 R_{13} 至 R_{28} 的至少一个具有至少一个阳离子电荷;

X_1 至 X_4 , 它们可以是相同或不同的, 表示氮原子或基团 $-CR_{29}$, R_{29} 的定义与上述 R_{13} 至 R_{28} 的相同;

X_5 表示氮原子、氧原子或硫原子;

B 表示来自元素周期表IA 或IIA 列的金属或金属离子, 例如钠、钾、镁或钙; 锌或硅;

q 是 0, 1 或 2, 取决于元素 B 的性质;

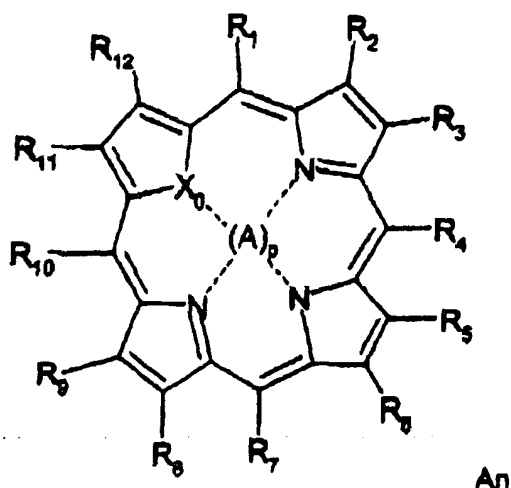
An 表示一个或多个化妆上可接受的、平衡化合物的总阳离子电荷的阴离子。

4. 根据在前任一权利要求的应用, 其特征在于: 在至少一种氧化剂的存在下使用非金属阳离子化合物。

5. 根据在前任一权利要求的应用, 其特征在于: 在不存在氧化剂下使用非金属阳离子化合物。

6. 染料组合物, 它包括, 在适于人角蛋白材料染色的介质中, 作为人角蛋白材料尤其是纤维染色用直接染料的至少一种卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物, 该化合物包括作为金属元素的来自元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或者多种金属或金属离子, 锌和硅, 和至少一种聚合物和/或至少一种表面活性剂。

7. 根据权利要求6的组合物, 其特征在于该阳离子化合物对应于下式(1), 及其互变异构体, 具有至少一个阳离子电荷:



其中:

R_1 到 R_{12} 的基团, 可以是相同或不同的, 表示:

- 氢原子;
- 直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 烯基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 炔基;
- 所述烷基、烯基和炔基能被至少一个选自下列基团的一价基团或其组合取代:

- 羟基;
- 氨基;
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的

铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;

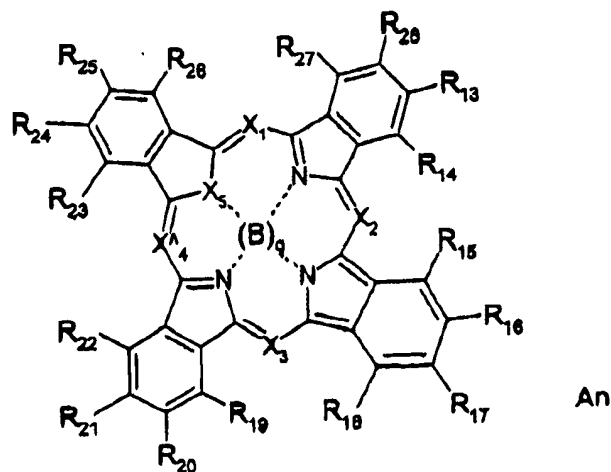
- 羧基(-COH);
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷; 所述杂环能与芳香环稠合, 所述芳香环优选是 6-元的;
 - 和/或所述的烷基、烯基和炔基能被一个或多个选自下列基团的二价基团间隔:
 - 氧原子;
 - 氨基;
 - 直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
 - 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
 - 羰基 (-CO-);
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环, 它包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷;
 - 任选取代的 C_6 - C_{30} 芳基; 任选取代的 (C_1 - C_{30})烷基 (C_6 - C_{30})芳基; 任选取代的(C_6 - C_{30})芳基(C_1 - C_{30})烷基;
 - 羟基;
 - 任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷氧基;
 - 氨基; 具有一个或多个任选取代的直链或支链 C_1 - C_{30} 烷基的氨基;
 - 基团-SO₂-NH₂, -SO₂NH-烷基或-NH-SO₂-烷基, 其中烷基是任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基;
 - 任选阳离子的、优选芳香的、5-或 6-元杂环基, 包括至少一个氮原子, 和任选的至少一个其他的杂原子, 它们可以是相同或不同的; 所述杂环基团是任选取代的;
 - 基团 R₁ 至 R₁₂ 中的至少一个具有至少一个阳离子电荷;
- X₀ 表示氮原子或氧原子;
- A 表示来自元素周期表IA 或IIA 列的金属或金属离子, 例如钠、钾、镁或钙;

锌或硅;

p 是 0, 1 或 2, 取决于元素 A 的性质;

An 表示一个或多个化妆上可接受的平衡化合物的总阳离子电荷的阴离子。

8. 根据权利要求 6 和 7 任一项的组合物, 其特征在于: 该阳离子化合物对应于下式, 及其互变异构体, 具有至少一个阳离子电荷:



其中:

基团 R_{13} 至 R_{28} , 可以是相同或不同的, 表示

- 氢原子;
- 直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 烯基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 炔基;

• 所述烷基、烯基和炔基可被至少一个选自下列基团的一价基团或其组合取代:

- 羟基;
- 氨基;
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 羧基 (-COH);
- 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷; 所述杂环能与芳香环稠合, 所述芳香

环优选是6-元的;

• 和/或所述的烷基、烯基和炔基能被一个或多个选自下列基团的二价基团间隔:

- 氧原子;
 - 氨基;
 - 直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
 - 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
 - 羰基 ($-CO-$);
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷;
 - 任选取代的 C_6 - C_{30} 芳基; 任选取代的(C_1 - C_{30})烷基(C_6 - C_{30})芳基; 任选取代的(C_6 - C_{30})芳基(C_1 - C_{30})烷基;
 - 羟基;
 - 任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷氧基;
 - 氨基; 具有一个或多个任选取代的直链或支链 C_1 - C_{30} 烷基的氨基;
 - 基团- SO_2 - NH_2 , - SO_2NH -烷基或 - $NH-SO_2$ -烷基, 其中烷基是任选取代的直链或支链 C_1 - C_{30} 烷基;
 - 任选阳离子的、优选芳香的、5-或 6-元杂环基, 包括至少一个氮原子, 和任选的至少一个其他杂原子, 它们可以是相同或不同的; 所述杂环基是任选取代的;
 - 基团 R_{13} 至 R_{28} 的至少一个具有至少一个阳离子电荷;
- X_1 至 X_4 , 它们可以是相同或不同的, 表示氮原子或基团- CR_{29} , R_{29} 的定义与上述 R_{13} 至 R_{28} 的相同;
- X_5 表示氮原子、氧原子或硫原子;
- B 表示来自元素周期表IA 或IIA 列的金属或金属离子, 例如钠、钾、镁或钙; 锌或硅;
- q 是 0, 1 或 2, 取决于元素 B 的性质;
- An 表示一个或多个化妆上可接受的、平衡化合物的总阳离子电荷的阴离子。

9. 根据权利要求 7 和 8 的任一项的组合物, 其特征在于: 相对于染料组合物的重量, 阳离子化合物的含量以重量计为 0.0005%-20%。

10. 根据权利要求 7 至 9 的任一项的组合物, 其特征在于: 表面活性剂具非离子、阴离子、阳离子或两性性质。

11. 根据在前的权利要求的组合物, 其特征在于相对于染料组合物的重量, 表面活性剂的含量以重量计是 0.001%-30%。

12. 根据权利要求 7 至 11 的任一项的组合物, 其特征在于: 聚合物具非离子、阴离子、阳离子或两性性质。

13. 根据权利要求 7 到 12 的任一项的组合物, 其特征在于: 聚合物是缔合或非缔合的增稠聚合物。

14. 根据在前的权利要求的组合物, 其特征在于: 相对于染料组合物的重量, 缔合或非缔合的增稠聚合物的含量以重量计是 0.01%-10%, 以重量计更特别地是 0.1%-5%。

15. 根据权利要求 7 至 14 的任一项的组合物, 其特征在于: 聚合物是调理聚合物或定型聚合物。

16. 根据在前权利要求的组合物, 其特征在于: 相对于染料组合物的重量, 调理聚合物或定型聚合物的含量以重量计是 0.01%-20%, 以重量计更优选 0.1%-5%。

17. 根据权利要求 7 至 16 的任一项的组合物, 其特征在于: 它包括至少一种不同于所述非金属阳离子化合物的附加的直接染料。

18. 根据在前权利要求的组合物, 其特征在于相对于组合物的重量, 附加的直接染料的含量以重量计是 0.0005%-12%。

19. 根据权利要求 7 至 18 的任一项的组合物, 其特征在于: 它包含至少一种氧化发色基, 任选与至少一种成色剂组合。

20. 根据在前权利要求的组合物, 其特征在于: 相对于染料组合物的总重量, 每种氧化发色基的含量以重量计是 0.0005%-12%。

21. 根据权利要求 19 的组合物, 其特征在于: 相对于染料组合物的总重量, 每种成色剂的含量以重量计是 0.0001%-10%。

22. 根据权利要求 7 至 21 的任一项的组合物, 包括至少一种氧化剂。

23. 备用组合物, 它包括, 在适于人角蛋白材料染色的介质中, 至少一种

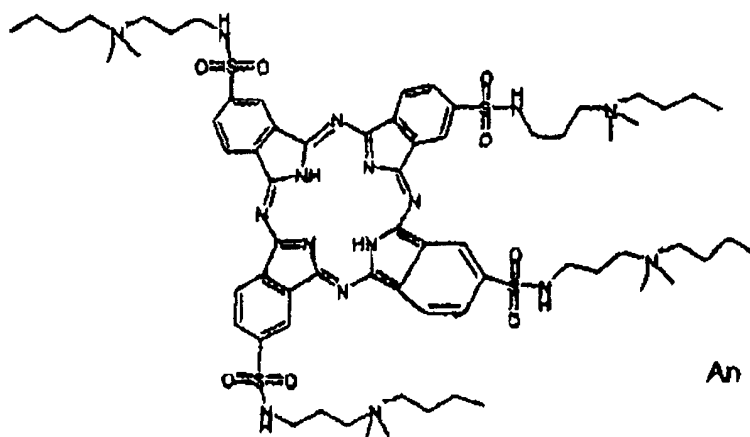
卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物，该化合物包括作为金属元素的来自元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或者多种金属或金属离子，锌和硅，和至少一种氧化剂。

24. 用于人角蛋白材料尤其是纤维染色的方法，它在于涂敷根据权利要求 7 至 21 的任一项的组合物至角蛋白材料，优选湿或干的纤维，不用最后冲洗该组合物。

25. 用于人角蛋白材料尤其是纤维染色的方法，它在于在至少一种氧化剂的存在下，涂敷根据权利要求 7 至 22 的任一项的组合物至湿或干的角蛋白材料，保留该组合物作用足以得到希望的着色的一段时间，然后除去该组合物。

26. 用于实施根据权利要求 25 的方法的多室装置，用于角蛋白材料尤其是纤维染色，包括一室或多室，在室中具有：在适于人角蛋白纤维染色的介质中，至少一种卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物，该化合物含作为金属元素的元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或多种金属或金属离子，锌和硅，任选的至少一种附加的直接染料，任选的至少一种氧化发色基和/或至少一种成色剂；这些化合物存在于一种或多种组合物中，可以或可以不被混合，以及，此外，包括含有包含在适于人角蛋白纤维染色的介质中至少一种氧化剂的组合物的室。

27. 具有下列结构式的化合物：



特殊卟啉或酞菁用于人角蛋白材料染色的
应用、含它们的组合物、染色法及所用化合物

本发明涉及特殊卟啉或酞菁型化合物用于人角蛋白材料染色的应用。本发明也涉及组合物，它包括，在适当的染色介质中，至少一种作为直接染料的特殊卟啉或酞菁型化合物，以及还涉及包括这种（这些）直接染料的备用（ready-to-use）组合物。本发明进一步地涉及使用该组合物或备用组合物的染色方法，以及用于实施此方法的装置。最后，本发明涉及特殊酞菁型化合物本身。

更具体而言，本发明涉及人角蛋白纤维尤其是头发的染色领域。

此外，本发明涉及“半永久性”的染色领域，亦称为直接染色，它在于涂敷包括至少一种扩散渗入纤维和/或在其表面保持吸附的着色分子作为染料的染料组合物。在不存在或存在至少一种氧化剂的情况下施用该组合物。在后一种情形，将其称为调淡色彩条件（lightening conditions）下的直接染色。就蓝色、绿色乃至褐色直接染料而言可能遇到问题。具体地，这样的直接染料，对光线或化学试剂如氧化剂和/或还原剂，通常表现出稳定性可能被认为是不够的。

本发明的一个主题是化合物（不同于迄今已用的那些化合物）作为人角蛋白材料以及更特别的纤维染色用的直接染料的应用，这得以能获取稳定和耐久的蓝色、绿色或褐色的色泽，而且此外，颜色不会随时间流逝而改变。

因此，本发明的一个主题是至少一种卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物作为用于人角蛋白材料且特别是纤维染色的直接染料的应用，所述化合物包括作为金属元素的来自元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或者多种金属或金属离子，锌和硅。

本发明的主题还是一种染料组合物，它包括：在适于人角蛋白材料染色的介质中，作为直接染料的至少一种卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物，该化合物包括作为金属元素的来自元素周期表IA 或IIA 列的仅一种或者多种金属或金属离子，锌和硅，和至少一种表面活性剂和/或至少一种聚合物。

本发明的另一个主题在于一种备用组合物，包括：作为直接染料的至少一

种卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物，它包括作为金属元素的来自元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或者多种金属或金属离子，锌和硅，和至少一种氧化剂。

本发明的主题同样是一种用于人角蛋白材料尤其是纤维染色的方法，该方法在于在不存在氧化剂的情况下，施用按照本发明的组合物，最后冲洗或不冲洗。

按照本发明的另一变异，该方法在于在存在氧化剂的情况下，施用按照本发明的组合物，并使其作用足以得到希望的染色的一段时间。

最后，本发明涉及用于角蛋白材料且尤其是纤维染色的多室装置，其包括一个或多个室，它们具有，在适于人角蛋白纤维染色的介质中，卟啉和/或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物，它包括作为金属元素的来自元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或者多种金属或金属离子，锌和硅，任选的至少一种附加的直接染料，任选的至少一种氧化发色基(oxidation base)和/或至少一种成色剂(coupler)；这些化合物存在于一种或多种组合物中，它们可以混合或不混合，和，此外，含有下述组合物的室，即，所述组合物包括：在适于人角蛋白纤维染色的介质中，至少一种氧化剂。

事实上已经注意到，完全出乎意料，特殊卟啉和酞菁型非金属或金属阳离子化合物使处理过的材料可能获得良好、随意选定的染色，此染色，例如，对于洗涤而言是耐久的，并且与实施该染色方法的pH 无关。

还发现这类化合物在调淡色彩或不调淡色彩(non-lightening)的条件下均产生好的结果。

如前定义的卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物构成对通常使用的、特别是染色敏化毛发用的直接染料的有益替换物。

为此的原因是这些染料在这种类型头发上显示非常好的耐反复洗发性。

通常，本发明范围中使用的这些卟啉或酞菁可以同时呈现许多优点，例如让头发得到牢固和均匀的染色，甚至在调淡色彩条件下（存在氧化剂和碱剂(alkaline agent)）。最后，它们的特殊化学结构，和更特别地它们的高摩尔质量，以及至少一个阳离子电荷的存在，限制它们的经皮渗透。

然而，本发明的其它优点和特征将更清楚地显露在说明书和随后的实施例中。

需要指出,除非另作说明,所给出的数值的范围的界限包括在这些范围内。此外,参照的元素周期表是刊登于第 12 版“默克索引”(Merck Index)的表。

此外,除非更具体地指明,术语取代的烷基、烯基或炔基表示烷基、烯基或炔基,其至少具有:

- 一个羟基;
- 一个直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 一个氨基;
- 一个氨基,它被一个或多个直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基取代,该烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基,所述基团和它们相连的氮原子可能形成 5-或 6-元杂环,该杂环任选包括另一杂原子,更特别地是氮或氧原子;至少一个直链或支链 C_6 芳基或 (C_6) 芳基 $(C_1$ - $C_{10})$ 烷基;
- 一个具有三个相同或不同的选自下述的基团的铵基:氢原子,直链或支链任选具有一个或多个羟基或者直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基的 C_1 - C_{10} 烷基,烷基中的两个加上它们相连的氮原子可形成 5-或 6-元杂环,该杂环任选包括另一个杂原子,更特别地是氮原子、氧原子或硫原子。

此外,除非更具体指出,术语取代的芳基表示下述芳基基团,即,其至少具有:

- 一个羟基;
- 一个直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 一个氨基;
- 一个氨基,它被一个或多个直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基取代,该烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基,所述基团和它们相连的氮原子可能形成 5-或 6-元杂环,该杂环任选包括另一杂原子,更特别地是氮、氧或硫原子;至少一个直链或支链 C_6 芳基或 (C_6) 芳基 $(C_1$ - $C_{10})$ 烷基;
- 一个具有三个相同或不同的选自下述的基团的铵基:氢原子,直链或支链任选具有一个或多个羟基或者直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基的 C_1 - C_{10} 烷基,烷基中的两个加上它们相连的氮原子可形成 5-或 6-元杂环,该杂环任选包括另一个杂原子,更特别地是氮原子、氧原子或硫原子;
- 一个 $-CONH_2$ 或 $-NHCOR$ 基团,其中 R 表示直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基;

- 一个饱和或不饱和的, 5-或 6-元的, 任选取代的杂环, 包括至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;

- 一个硝基;

- 一个卤素原子, 尤其是氯。

需要指出的是, 以上给出的说明无论对于简单基团或复合基团(例如烷氧基, 芳烷基, 烷芳基等类型)均是有效的,

最后, 术语取代的杂环基表示杂环基, 它具有至少:

- 一个羟基;

- 一个直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;

- 一个氨基;

- 一个氨基, 它被一个或多个直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基取代, 该烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基, 所述基团和它们相连的氮原子可能形成 5-或 6-元杂环, 该杂环任选包括另一杂原子, 更特别地是氮、氧或硫原子; 至少一个直链或支链 C_6 芳基或 (C_6) 芳基 (C_1 - C_{10}) 烷基;

- 一个具有三个相同或不同的选自下述的基团的铵基: 氢原子, 直链或支链任选具有一个或多个羟基或者直链或支链 C_1 - C_{10} 烷氧基的 C_1 - C_{10} 烷基, 烷基中的两个加上它们相连的氮原子可能形成 5-或 6-元杂环, 该杂环任选包括另一个杂原子, 更特别地是氮原子、氧原子或硫原子;

- 一个卤素原子, 尤其是氯。

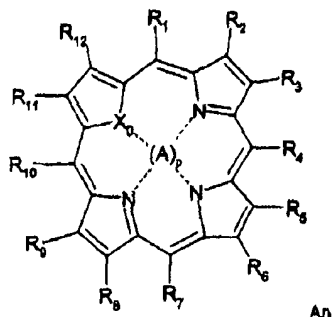
如前所示, 本发明的一个主题是卟啉或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物作为用于人角蛋白材料并更特别地用于人角蛋白纤维, 例如头发的直接染料的应用, 所述化合物包括作为金属元素的来自元素周期表IA 或IIA 列的唯一一种或者多种金属或金属离子, 锌和硅。

更特别地, 金属或非金属阳离子卟啉或酞菁化合物不含任何易使氧化剂分解的金属。应当注意所述化合物不包括以平衡离子形式与之缔合的金属。

在易使氧化剂, 尤其是过氧化氢分解的金属中, 可以被提及的特别是过渡金属(即电子层不饱和的那些)。可以被提及的更特别的例子包括铜、铁、钴和镍。

根据本发明的一个有益特性, 金属或非金属阳离子的卟啉或酞菁化合物在所用含量、室温和大气压下溶解在所述组合物中。

在本发明的范围内可以采用的卟啉型金属或非金属阳离子化合物中，可以被提及的更特别的化合物对应于下式（1），及其互变异构体，具有至少一个阳离子电荷：



其中：

基团 R_1 至 R_{12} ，可以是相同或不同的，表示

- 氢原子；
- 直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基；直链或支链 C_2 - C_{30} 烯基；直链或支链 C_2 - C_{30} 炔基；

• 所述烷基、烯基和炔基可被至少一个选自下列基团的一价基团或其组合取代：

- 羟基；
- 氨基；
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基；
- 一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基；
- 羧基(-COH)；
- 任选取代的 5-或 6-元杂环，包括一个或多个杂原子，例如氧或氮，任选具有至少一个阳离子电荷；所述杂环能与芳香环稠合，所述芳环优选是 6-元的；

• 和/或所述的烷基、烯基和炔基可能被至少一个选自下列基团的二价基团间隔：

- 氧原子；

- 氨基
 - 直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_{10} 烷氧基;
 - 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基取代的铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_{10} 烷氧基;
 - 羰基 (-CO-);
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环, 它包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷;
 - 任选取代的 C_6-C_{30} 芳基; 任选取代的 (C_1-C_{30}) 烷基 (C_6-C_{30}) 芳基; 任选取代的 (C_6-C_{30}) 芳基 (C_1-C_{30}) 烷基;
 - 羟基;
 - 任选取代的直链或支链的 C_1-C_{30} 烷氧基;
 - 氨基; 具有一个或多个任选取代的直链或支链 C_1-C_{30} 烷基的氨基;
 - 基团-SO₂-NH₂, -SO₂NH-烷基或-NH-SO₂-烷基, 其中的烷基是任选取代的直链或支链的 C_1-C_{30} 烷基;
 - 任选阳离子的、优选芳香的、5-或 6-元杂环基, 包括至少一个氮原子, 和任选的至少一个其他的杂原子, 它们可以是相同或不同的; 所述杂环基团是任选取代的;
 - 基团 R_1 至 R_{12} 中的至少一个具有至少一个阳离子电荷;
- X_0 表示氮原子, 氧原子或硫原子;
- A 表示来自元素周期表IA 或IIA 列的金属或金属离子, 例如钠、钾、镁或钙; 锌或硅;
- p 是 0, 1 或 2, 取决于元素 A 的性质;
- An 表示一个或多个化妆上可接受的、平衡化合物的总阳离子电荷的阴离子。
- 有利地, 基团 $R_2, R_3, R_5, R_6, R_8, R_9, R_{11}$ 和 R_{12} , 它们可以是相同或不同的, 表示:
- 氢原子;
 - 直链或支链的 C_1-C_{12} 并优选 C_1-C_8 烷基, 该烷基任选被至少一个由一个、两个或三个相同或不同的直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的铵基取代, 其中的烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基;

• -SO₂NH-烷基，其中的烷基是直链或支链的 C₁-C₁₂ 烷基，任选被至少一个由一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C₁-C₈ 烷基取代的铵基取代，其中的烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C₁-C₈ 烷氧基；

- 任选取代的苯基；
- 直链或支链的 C₁-C₁₂ 并优选 C₁-C₈ 烷氧基；
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基取代的氨基，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C₁-C₈ 烷氧基；
- 任选取代的 5-或 6-元杂环，包括一个或多个杂原子例如氧或氮，任选具有至少一个阳离子电荷。

此外，根据本发明的一个特别实施方案，基团 R₁、R₄、R₇ 和 R₁₀，它们可以是相同或不同的，表示：

- 优选经杂环的碳原子之一相连的吡啶𬍎基；
- 任选取代的喹啉𬍎基；
- 苯基，任选被至少以下基团取代：

一个由一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C₁-C₈ 烷基取代的铵基，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C₁-C₈ 烷氧基；

氯原子，

硝基，

羟基，

直链或支链的 C₁-C₈ 烷氧基；

-CONH₂ 基团，

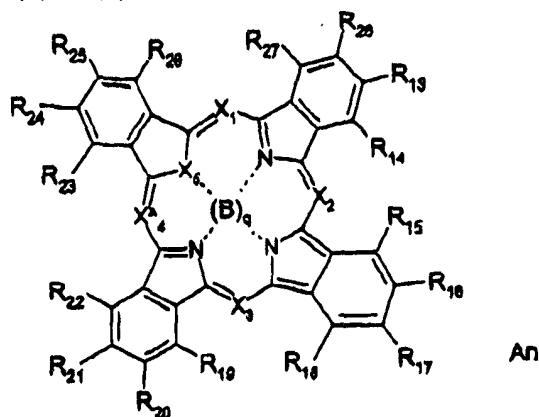
-CO-NHR 基团，R 表示直链或支链的 C₁-C₈ 烷基；

任选取代的 5-或 6-元杂环，包括一个或多个杂原子例如氧或氮，任选具有至少一个阳离子电荷。

根据本发明的一个更特别的变异，当 A 表示非一价金属时，并且更特别地是在硅的情况下，此金属可以与任选具有至少一个阳离子电荷的烃-基基团共价结合。在此情形，所述烃-基基团表示直链或支链的 C₁-C₃₀ 烷基；直链或支链的 C₂-C₃₀ 烯基；直链或支链的 C₂-C₃₀ 炔基；所述的烷基、烯基和炔基能被至少一个氧原子，羰基，-NR-或-N⁺R₂ 基团取代和/或间隔，其中 R 基，可以是相同或

不同的,表示氢原子,任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基,任选取代的包括一个或多个杂原子例如氧或氮的、任选具有至少一个阳离子电荷的 5-或 6-元杂环。

可在本发明范围中使用的特殊酞菁型非金属或金属阳离子化合物中,可以被提及的、更特别的化合物对应于下式(2),及其互变异构体,具有至少一个阳离子电荷:



其中:

基团 R_{13} 至 R_{28} , 可以是相同或不同的, 表示

- 氢原子;
- 直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 烯基; 直链或支链的 C_2 - C_{30} 炔基;

• 所述烷基、烯基和炔基可被至少一个选自下列基团的一价基团或其组合取代:

- 羟基;
- 氨基;
- 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基取代的铵, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基;
- 羧基 (-COH);
- 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子, 例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷; 所述杂环能与芳香环稠合, 所述芳环优选是 6-元的;

• 和/或所述的烷基、烯基和炔基能被至少一个选自下列基团的二价基团间隔：

- 氧原子；
 - 氨基；
 - 直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基取代的氨基，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_{10} 烷氧基；
 - 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基取代的铵，所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_{10} 烷氧基；
 - 羰基 (-CO-);
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环，包括一个或多个杂原子，例如氧或氮，任选具有至少一个阳离子电荷；
 - 任选取代的 C_6-C_{30} 芳基；任选取代的 (C_1-C_{30}) 烷基 (C_6-C_{30}) 芳基；任选取代的 (C_6-C_{30}) 芳基 (C_1-C_{30}) 烷基；
 - 羟基；
 - 任选取代的直链或支链的 C_1-C_{30} 烷氧基；
 - 氨基；具有一个或多个任选取代的直链或支链 C_1-C_{30} 烷基的氨基；
 - $-SO_2-NH_2$ ， $-SO_2NH$ -烷基或 $-NH-SO_2$ -烷基，其中的烷基是任选取代的直链或支链 C_1-C_{30} 烷基；
 - 任选阳离子的、优选芳香的、5-或 6-元杂环基，包括至少一个氮原子，和任选至少一个其他杂原子，它们可以是相同或不同的；所述杂环基是任选取代的；
 - 基团 R_{13} 至 R_{28} 的至少一个具有至少一个阳离子电荷；
- X_1 至 X_4 ，它们可以是相同或不同的，表示氮原子或基团 $-CR_{29}$ ， R_{29} 的定义与上述 R_{13} 至 R_{28} 的相同；
- X_5 表示氮原子、氧原子或硫原子；
- B 表示来自元素周期表 IA 或 IIA 列的金属或金属离子，例如钠、钾、镁或钙；锌或硅；
- q 是 0, 1 或 2，取决于元素 B 的性质；
- An 表示一个或多个化妆上可接受的、平衡化合物的总阳离子电荷的阴离子。
- 有利地，基团 R_{13} 至 R_{28} ，它们可以是相同或不同的，表示：

- 氢原子;
 - 直链或支链的 C_1-C_{12} 并优选 C_1-C_8 烷基, 它任选被至少一个由一个、两个或三个相同或不同的直链或支链 C_1-C_8 烷基取代的铵基取代, 其中的烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基;
 - $-SO_2NH-$ 烷基, 其中烷基是直链或支链的 C_1-C_{12} 烷基, 任选被至少一个由一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1-C_8 烷基取代的铵基取代, 其中的烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基;
 - 直链或支链的 C_1-C_{12} 并优选 C_1-C_8 烷氧基;
 - 一个或两个相同或不同的直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基取代的氨基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基;
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷, 优选吡啶鎓或喹啉鎓基;
 - 苯基, 任选被至少以下基团取代:
 - 一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1-C_8 烷基取代的铵基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基;
 - 氯原子,
 - 硝基,
 - 羟基,
 - 直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基,
 - $-CONH_2$ 基团,
 - $-CO-NHR$ 基团, R 表示直链或支链的 C_1-C_8 烷基;
 - 任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷。
- 至于 R_{29} , 这些基团, 可以是相同或不同的, 更特别地表示:
- 优选经杂环的碳原子之一相连的吡啶鎓基;
 - 任选取代的喹啉鎓基;
 - 苯基, 任选被至少以下基团取代:
 - 一个由一个、两个或三个相同或不同的直链或支链的 C_1-C_8 烷基取代的铵基, 所述烷基任选具有一个或多个羟基或者直链或支链的 C_1-C_8 烷氧基;

氯原子,

硝基,

羟基,

直链或支链的 C_1 - C_8 烷氧基;

-CONH₂ 基团,

-CO-NHR 基团, R 表示直链或支链的 C_1 - C_8 烷基;

任选取代的 5-或 6-元杂环, 包括一个或多个杂原子例如氧或氮, 任选具有至少一个阳离子电荷。

至于式 (1) 和 (2) 的化合物的合成, 专利 US 6 087 493, 专利申请 WO 00/74674 和 "卟啉手册 (The Porphyrin Handbook)", Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roger Guilard: vol. 19, p. 105, 2003 版, 出版物 "Cis-Pyridyl Core-Modified Porphyrins for the Synthesis of Cationic Water-Soluble Porphyrins and Unsymmetrical Non-Covalent Porphyrin Arrays", Sangita Santra, Duraisamy Kumaresan, Neeraj Agarwal, D. Mangalampalli Ravikanth, Tetrahedron (2003) 2353-2362 可以作为参考。

此外, 以上两个结构式中, 化妆上可接受的阴离子优选自氯离子、溴离子、碘离子、磷酸根、硫酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、甲苯磺酸根、苯磺酸根、柠檬酸根、琥珀酸根、酒石酸根、乳酸根和醋酸根。

通常, 在染料组合物中, 如上所述的非金属阳离子化合物的含量, 相对于该组合物的重量, 以重量计是 0.005% 至 20%, 更特别地是 0.05% 至 10%, 优选 0.1% 到 8%。

适于角蛋白材料染色的这些染料组合物的介质通常由水或水和一种或多种常规有机溶剂的混合物组成。

更特别地, 当有机溶剂存在时, 它们选自直链或支链的, 优选饱和的一元醇或多元醇, 含 2 到 10 个碳原子, 例如乙醇, 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, 例如乙二醇单甲基、单乙基或单丁基醚, 丙二醇或其醚例如丙二醇单甲醚, 丁二醇和一缩二丙二醇; 和二甘醇烷基醚, 尤其是 C_1 - C_4 烷基醚, 例如二甘醇单乙基醚或单丁基醚, 单独的或作为混合物。

如上所述的溶剂, 当它们存在时, 相对于染料组合物的总重量, 以重量计

通常是1%至40%，并更优选以重量计5%至30%。

染料组合物还包括不同于所述卟啉和酞菁型非金属阳离子化合物的至少一种附加的直接染料。

更具体地，附加的直接染料是非离子，阳离子或阴离子性质。

可以提及的非限制性实例包括硝基苯染料，偶氮，甲亚胺，次甲基，四氮杂二碳菁染料（tetraazapentamethine），蒽醌，萘醌，苯醌，酚噻嗪，靛系染料，咕吨，菲啉，酞菁和基于三芳基甲烷的染料和天然染料，单独的或作为混合物。

例如，可以选自下列红色或橙色硝基苯染料：

- 1-羟基-3-硝基-4-N-(γ -羟丙基) 氨基苯，
- N-(β -羟乙基) 氨基-3-硝基-4-氨基苯，
- 1-氨基-3-甲基-4-N-(β -羟乙基) 氨基-6-硝基苯，
- 1-羟基-3-硝基-4-N-(β -羟乙基) 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 -羟乙基)-2-硝基-对-苯二胺，
- 1-氨基-2-硝基-4-(β -羟乙基) 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 -二羟丙基) 氧基-3-硝基-4-(β -羟乙基) 氨基苯，
- 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。

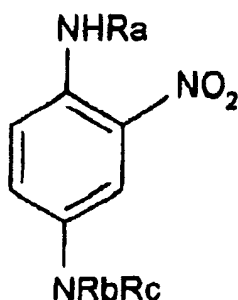
附加的直接染料还可选自黄和绿-黄硝基苯直接染料；例如，可以被提及的化合物选自：

- 1- β -羟基乙氧基-3-甲氨基-4-硝基苯，
- 1-甲氨基-2-硝基-5-(β,γ -二羟丙基) 氧基-苯，

- 1-(β -羟乙基) 氨基-2-甲氧基-4-硝基苯,
- 1-(β -氨基乙基) 氨基-2-硝基-5-甲氧基苯,
- 1,3-二(β -羟乙基) 氨基-4-硝基-6-氯-苯,
- 1-氨基-2-硝基-6-甲基苯,
- 1-(β -羟乙基) 氨基-2-羟基-4-硝基苯,
- N-(β -羟乙基)-2-硝基-4-三氟甲基-苯胺,
- 4-(β -羟乙基) 氨基-3-硝基苯磺酸,
- 4-乙氨基-3-硝基苯甲酸,
- 4-(β -羟乙基) 氨基-3-硝基氯苯,
- 4-(β -羟乙基) 氨基-3-硝基甲苯,
- 4-(β,γ -二羟丙基) 氨基-3-硝基三氟甲苯,
- 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(羟甲基)甲基]氨基-5-硝基苯,
- 1-(β -羟乙基) 氨基-2-硝基苯, 和
- 4-(β -羟乙基) 氨基-3-硝基苯甲酰胺。

还可被提及的蓝色或紫色硝基苯直接染料有, 例如:

- 1-(β -羟乙基) 氨基-4-N,N-双(β -羟乙基)-氨基-2-硝基苯,
- 1-(γ -羟丙基) 氨基-4,N,N-双(β -羟乙基)-氨基-2-硝基苯,
- 1-(β -羟乙基) 氨基-4-(N-甲基-N- β -羟乙基) 氨基-2-硝基苯,
- 1-(β -羟乙基) 氨基-4-(N-乙基-N- β -羟乙基) 氨基-2-硝基苯,
- 1-(β,γ -二羟丙基) 氨基-4-(N-乙基-N- β -羟乙基) 氨基-2-硝基苯,
- 具有下式的 2-硝基-对苯二胺:



其中:

- Rb 表示 C_1 - C_4 烷基或 β -羟乙基, β -羟丙基或 γ -羟丙基;
- Ra 和 Rc, 它们可以是相同或不同的, 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 至少之一表示 γ -羟丙基, 并且当 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 描述的那些。

在本发明可以采用的偶氮直接染料中, 可以提及在专利申请 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 2 807 650, WO 02/078 660, WO 02/100 834, WO 02/100 369 和 FR 2 844 269 中描述的阳离子偶氮染料。

在这些化合物中, 更特别地提及下列染料:

- 1,3-二甲基-2-[[4-(二甲基氨基)苯基]偶氮]-1H-咪唑鎓氯化物,
- 1,3-二甲基-2-[(4-氨基苯基)偶氮]-1H-咪唑鎓氯化物,
- 1-甲基-4-[(甲基苯胺)甲基]吡啶鎓甲基硫酸盐。

在偶氮直接染料中还可以被提及的是染料国际索引 (COLOUR INDEX INTERNATIONAL) 第三版中描述的下列染料:

- 分散红 17
- 酸性黄 9
- 酸性黑 1
- 碱性红 22
- 碱性红 76
- 碱性黄 57
- 碱性褐 16
- 酸性黄 36

- 酸性橙 7
- 酸性红 33
- 酸性红 35
- 碱性褐 17
- 酸性黄 23
- 酸性橙 24
- 分散黑 9。

还可以提及 1- (4' -氨基二苯基偶氮) -2-甲基-4- [双 (β -羟乙基) 氨基]苯和 4-羟基-3- (2-甲氧基苯基-偶氮) -1-萘磺酸。

在酞直接染料中, 可以提及下列染料:

- 分散红 15
- 溶剂紫 13
- 酸性紫 43
- 分散紫 1
- 分散紫 4
- 分散蓝 1
- 分散紫 8
- 分散蓝 3
- 分散红 11
- 酸性蓝 62
- 分散蓝 7
- 碱性蓝 22
- 分散紫 15
- 碱性蓝 99,

以及下列化合物:

- 1-N-甲基吗啉~~基~~丙基氨基-4-羟基蒽醌、
- 1-氨基丙基氨基-4-甲基氨基蒽醌、
- 1-氨基丙基氨基蒽醌、
- 5- β -羟乙基-1,4-二氨基蒽醌、
- 2-氨基乙基氨基蒽醌、

– 1,4-双(β,γ -二羟丙基氨基)蒽醌。

吡嗪染料中可提及下列化合物：

- 碱性蓝 17
- 碱性红 2。

在阳离子次甲基直接染料中，还可以提及的是碱性红 14, 碱性黄 13 和碱性黄 29。

按照本发明可以采用的三芳基甲烷染料中，可以提及下列化合物：

- 碱性绿 1
- 酸性蓝 9
- 碱性紫 3
- 碱性紫 14
- 碱性蓝 7
- 酸性紫 49
- 碱性蓝 26
- 酸性蓝 7。

按照本发明可以采用的吲哚胺染料中，可以提及下列化合物：

- 2- β -羟乙基氨基-5-[双(β -4'-羟乙基)-氨基]苯胺基-1,4-苯醌;
- 2- β -羟乙基氨基-5-(2'-甲氧基-4'-氨基)-苯胺基-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'-甲氨基)苯基脲基-6-甲基-1,4-苯醌亚胺;
- 3-[4'-N-(乙基氨基甲酰基甲基)氨基]苯基脲基-6-甲基-1,4-苯醌亚胺。

所述组合物还可以包括天然直接染料，例如指甲花醌，胡桃醌，茜素，红紫素，胭脂红酸，胭脂酮酸，红梣酚，原儿茶醛，靛蓝，靛红，姜黄素，小刺青霉素或芹菜定。也可以使用含这些天然染料的提取物或煎剂，尤其是基于指甲花属植物的泥鞣剂或提取物。

附加的直接染料含量有利地为，相对于组合物重量以重量计，0.0005%至12%，优选相对组合物重量以重量计0.005%到6%。

按照本发明的组合物还可以包括至少一种氧化发色基，它选自通常适用于氧化染色的氧化发色基，并且其中可特别提及对苯二胺、双(苯基)-亚烷基二胺、对-氨基酚类，邻-氨基酚类和杂环碱，及其与酸或碱剂的加成盐。

可以被提及的对苯二胺中, 特别的有例如, 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)-对苯二胺和 4'-氨基苯基-1-(3-羟基)吡咯烷, 及其与酸或碱剂的加成盐。

在上述对苯二胺中, 最特别优选的是对苯二胺、对甲苯二胺、2-异丙基对苯二胺、2-β-羟乙基对苯二胺、2-β-羟基乙氧基对苯二胺、2,6-二甲基对苯二胺、2,6-二乙基对苯二胺、2,3-二甲基对苯二胺、N,N-双(β-羟乙基)对苯二胺、2-氯对苯二胺和 2-β-乙酰氨基-乙氧基-对苯二胺, 及其与酸或碱剂的加成盐。

在可以被提及的双(苯基)亚烷基二胺中, 更特别地是, 例如, N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)乙二胺、N,N'-双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(β-羟乙基)-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)-3,5-二氧杂辛烷, 及其与酸或碱剂的加成盐。

在可以被提及的对氨基酚类中, 更特别地是, 例如, 对氨基苯酚、4-氨基-3-甲酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲酚、4-氨基-2-羟甲基苯酚、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, 及其与酸或碱剂的加成盐。

在可以被提及的邻氨基酚类中, 更特别地是, 例如, 2-氨基苯酚、2-氨基-5-甲酚、2-氨基-6-甲酚和 5-乙酰氨基-2-氨基苯酚及其与酸或碱剂的加成盐。

在可以被提及的杂环碱中, 更特别地是, 例如, 吡啶衍生物、嘧啶衍生物和吡唑衍生物及其与酸或碱剂的加成盐。

使用它们时, 相对于组合物的总重量, 氧化发色基以重量计优选为 0.0005% 至 12%, 甚至更优选为以重量计 0.005% 至 6%。

该组合物还可以包括，与至少一种氧化发色基混合，至少一种成色剂以随色调 (tints) 改进或富集所得色译 (shades)。

可以使用的成色剂选自氧化发色基中常用的成色剂，其中可以特别提及的是间-苯二胺类、间-氨基酚类、间二酚类和杂环成色剂，及其与酸或碱剂的加成盐。

这些成色剂更具体地选自 2-甲基-5-氨基苯酚、5-N- (β-羟乙基) 氨基-2-甲酚、3-氨基苯酚、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、芝麻酚、α-萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-羟基-N-甲基吲哚、6-羟基二氢吲哚、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，及其与酸或碱剂的加成盐。

在成色剂存在时，相对于组合物的总重量，它们以重量计优选为 0.0001% 至 10%，甚至以重量计更优选 0.005% 至 5%。

通常，与酸的加成盐尤其选自盐酸盐、氢溴化物、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。

按照本发明的染料组合物还可包括一种或多种聚合物和/或表面活性剂。

当组合物包括至少一种聚合物时，优选缔合或非缔合增稠聚合物，调理聚合物和定型聚合物。

需要指出，缔合聚合物是亲水聚合物，能在水性介质中可逆地结合在一起，或与其它分子可逆地结合。

它们的化学结构更特别地包括至少一个亲水区和至少一个疏水区。

在按照本发明的组合物中存在的缔合聚合物可以具有非离子、阴离子、阳离子或两性离子特性。

在缔合聚氨酯衍生物中，可以被提及的是经下述物料聚合作用得到的阴离子共聚物：

- 按重量计约 20% 至 70% 的 α,β-单烯键式不饱和羧酸，
- 按重量计约 20% 至 80% 的非表面活性剂 α,β-单烯键式不饱和单体，它不同于前面的单体，

— 按重量计约 0.5%至 60%的非离子单氨基甲酸酯,它是单羟基化表面活性剂与单烯键式不饱和单异氰酸酯反应的产物。

EP 173 109 特别描述了这样的聚合物,而且在实施例 3 中更加具体。更具体地讲,此聚合物是乙氧基化二十二烷醇(40 EO)的,甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯/二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯三聚物,25%水分散体。此产品由 Amerchol 公司以 Viscophobe DB1000 销售。

专利申请 FR 0 009 609 中描述的阳离子缔合聚氨酯类也适用。

本发明的缔合聚氨酯衍生物也可以是非离子聚氨酯聚醚。更具体地,所述聚合物在它们的链中不但包括通常具有聚氧乙烯化性质的亲水嵌段,而且包括可以是单独的脂肪族链和/或环脂族和/或芳族链的疏水嵌段。

优选地,这些聚氨酯聚醚包括至少两个被亲水嵌段分隔的含有 6-30 个碳原子的烃-基亲脂链,该烃-基链可以是侧链或在亲水嵌段末端的链。特别地,可能存在一个或多个侧链。另外,该聚合物可包括在亲水嵌段的一端或两端的烃-基链。

该聚氨酯聚醚可以是多嵌段,尤其是以三嵌段形式。疏水嵌段可以在链的每一端(例如:含亲水中心嵌段的三嵌段共聚物),或既分布在链端又分布在链中(如多嵌段共聚物)。上述这些聚合物也可以是接枝聚合物或星爆式(starburst)聚合物。

脂肪链非离子聚氨酯聚醚可以是三嵌段共聚物,其亲水嵌段是包括 50 至 1000 个氧乙烯基的聚氧乙烯化链。

作为可以用在本发明中的疏水链非离子聚氨酯聚醚的例子,可以使用 Rheox 公司销售的含脲官能团的 Rheolate 205[®],或者 Rheolates[®] 208, 204 或 212 或 Acrysol RM 184[®]。

可以提及的产品是出自 Akzo 的含 C₁₂₋₁₄ 烷基链的 Elfacos T210[®]和含 C₁₈ 烷基链的 Elfacos T212[®]。

也可以采用出自 Rohm & Haas 公司含 C₂₀ 烷基链和氨基甲酸酯键的产品 DW 1206B[®],以水中的固体含量占 20%销售。

也可能使用这些聚合物的溶液或分散体,尤其是在水中或在水-醇介质中。可提及的这样聚合物的例子是由 Rheox 公司销售的 Rheolate[®]255, Rheolate[®]278 和 Rheolate[®]244。也可以采用 Rohm & Haas 销售的产品 DW 1206F 和 DW

1206J。

按照本发明可以采用的聚氨酯聚醚还可以选自 G. Fonnum, J. Bakke 和 Fk. Hansen 的论文- Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993)描述的那些。

甚至更具体地, 根据本发明, 优选使用由至少三种化合物经缩聚反应得到的聚氨酯聚醚, 所述化合物包括(i)至少一种含 150-180mol 环氧乙烷的聚乙二醇, (ii)硬脂醇或癸醇, 和(iii)至少一种二异氰酸酯。

这样的聚氨酯聚醚特别是由 Rohm & Haas 公司以商品名 Aculyn 46[®]和 Aculyn 44[®]出售[Aculyn 46[®]是含有 150 或 180mol 环氧乙烷的聚乙二醇、硬脂醇和亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(SMDI)]的缩聚物, 在麦芽糖糊精(4%)和水(81%)的基质中占 15 重量%; Aculyn 44[®]是含有 150 或 180mol 环氧乙烷的聚乙二醇、癸醇和亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(SMDI)]的缩聚物, 在丙二醇(39%)和水(26%)的混合物中占 35 重量%。

该组合物也可以包括衍生于缔合纤维素的聚合物, 例如:

- 以包括至少一个疏水链, 例如含至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基或烷芳基或其混合物的基团改性的季铵化阳离子纤维素,
- 以包括至少一个疏水链, 例如含至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基或烷芳基或其混合物的基团改性的季铵化阳离子羟乙基纤维素。

以上季铵化纤维素或羟乙基纤维素具有的烷基优选含 8 至 30 个碳原子。芳基优选为苯基, 苯甲基, 萘基或蒽基。

可以提及的含有 C₈-C₃₀ 疏水链的季铵化烷基羟乙基纤维素的例子包括 Amerchol 公司销售的产品 Quatrisoft LM 200[®]、Quatrisoft LM-X 529-18-A[®]、Quatrisoft LM-X 529-18B[®](C₁₂ 烷基)和 Quatrisoft LM-X 529-8[®](C₁₈ 烷基)和 Croda 公司销售的产品 Crodacel QM[®]、Crodacel QL[®](C₁₂ 烷基)和 Crodacel QS[®](C₁₈ 烷基)。

- 以包括至少一个疏水链, 例如烷基、芳烷基或烷芳基或其混合物的基团改性的非离子纤维素衍生物, 例如羟乙基纤维素类, 其中烷基优选 C₈-C₂₂, 例如 Aqualon 公司销售的产品 Natrosol Plus Grade 330 CS[®] (C₁₆ 烷基), 或 Berol Nobel 公司销售的产品 Bermocoll EHM 100[®],
- 以聚亚烷基二醇烷基酚醚基团改性的纤维素衍生物, 例如 Amerchol 公司销售的产品 Amercell Polymer HM-1500[®]。

至于缔合聚乙烯基内酰胺，可提及的例子包括 FR 0 101 106 特别描述的聚合物。

还可提及的三元共聚物包括，以重量计，40%至 95%的单体 (a)，0.1%至 55%的单体 (c) 和 0.25%至 50%的单体 (b)。

在专利申请 WO 00/68282 中具体描述了这样的聚合物，该专利的内容构成本发明的组成部分。

作为聚(乙烯基内酰胺)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酸酰胺/十二烷基二甲基甲基丙烯酸酰胺/氨基丙基铵，甲苯磺酸盐三元共聚物，乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/椰油基二甲基甲基丙烯酸酰胺/氨基丙基铵，甲苯磺酸盐三元共聚物，乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/十二烷基二甲基甲基丙烯酸酰胺/氨基丙基铵，甲苯磺酸盐或氯化物三元共聚物。

本发明的缔合聚乙烯基内酰胺衍生物也可以是乙烯基吡咯烷酮和含疏水链的疏水单体的非离子共聚物，其中可以提及，例如：

- ISP 公司销售的产品 Antaron V216®或 Ganex V216® (乙烯基吡咯烷酮/十六碳烯共聚物)
- ISP 公司销售的产品 Antaron V220®或 Ganex V220®(乙烯基吡咯烷酮/二十碳烯共聚物)。

缔合不饱和缩多酸衍生物中，可提及的是包括至少一个不饱和烯属羧酸型亲水单元和至少一个不饱和羧酸(C₁₀-C₃₀) 烷基酯型疏水单元的那些。

例如，根据美国专利 3 915 921 和 4 509 949，已经公开并制备的这种类型的阴离子聚合物。

在这种类型阴离子缔合聚合物中，特别使用由包括以下单体的混合物形成的聚合物：

- (i) 基本上为丙烯酸，
- (ii) 含 12 至 22 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯，和
- (iii) 交联剂，它是公知的可共聚的多烯键不饱和单体，例如邻苯二甲酸二烯丙酯，(甲基) 丙烯酸烯丙酯，二乙烯基苯，二甲基丙烯酸 (聚) 乙二醇酯或亚甲基双丙烯酸酰胺。

在这种类型的阴离子缔合聚合物中，优选的那些是由 95 重量%至 60 重量

%的丙烯酸(亲水单元)、4重量%至40重量%的丙烯酸 C_{10} - C_{30} 烷基酯(疏水单元)和0重量%至6重量%的交联聚合单体组成的那些,或者,由98重量%至96重量%的丙烯酸(亲水单元)、1重量%至4重量%的丙烯酸 C_{10} - C_{30} 烷基酯(疏水单元)和0.1重量%至0.6重量%的交联聚合单体组成的那些,所述交联聚合单体为例如如上所述的那些。

在上述聚合物中,最特别优选的那些是 Goodrich 公司以商品名 Pemulen TR1[®], Pemulen TR2[®] 和 Carbopol 1382[®]销售的产品,甚至更优选的是 Pemulen TR1[®], 和 SEPPIC 公司销售的名为 Coatex SX[®]的产品。

在缔合不饱和缩多酸衍生物中,还可提及的是在它们的单体中含 α,β -单烯键式不饱和羧酸和由 α,β -单烯键式不饱和羧酸与氧化烯化脂肪醇形成的酯的那些。

还优选的这些化合物包括作为单体的由 α,β -单烯键式不饱和羧酸和 C_1 - C_4 醇形成的酯。

可以提及的这种类型的化合物的实例是 Rohm & Haas 公司销售的 Aculyn 22[®], 该产品是甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/氧化烯化硬脂基甲基丙烯酸酯的三元共聚物。

至于非缔合增稠聚合物,这些聚合物不含 C_{10} - C_{30} 脂肪链。

在非缔合增稠聚合物中,可提及的是用,例如,糖系列醇的烯丙基醚交联的丙烯酸均聚物,例如 Noveon 公司销售的名为 Carbopol 980, 981, 954, 2984 和 5984 的产品,或者是 3VSA 公司销售的名为 Synthalen M 和 Synthalen K 的产品。

在非缔合增稠聚合物中,还可提及的是交联的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸均聚物,及其交联的丙烯酰胺共聚物,它们被部分或完全中和。专利申请 EP 815 828 描述的均聚物,在此方面可以参考,是特别适用的。在 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸和丙烯酰胺的部分或全部中和的交联共聚物中,特别可以提及的是文献 EP 503 853 实施例 1 中描述的产品,关于这些聚合物可以参考所述文献。应当注意,中和化合物时,这特别通过使用例如氢氧化钠、氢氧化钾或胺的碱完成。

丙烯酸铵均聚物或由丙烯酸铵和丙烯酰胺的共聚物也适于用作非缔合增稠聚合物。

在丙烯酸铵均聚物中，可提及的是 Hoechst 公司以名称 Microsap PAS 5193 销售的产品。在丙烯酸铵和丙烯酰胺共聚物中，可提及的是 Hoechst 公司销售的名称为 Bozopol C Nouveau 或 PAS 5193 的产品。至于这样的化合物的描述和制备可参见文献 FR 2416723、US 2798053 和 US 2923692。

甲基氯季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯均聚物或者甲基氯和丙烯酰胺季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯共聚物也可以用作非缔合增稠聚合物。

在此类的均聚物中，可以提及的是 Ciba-Allied Colloids 公司销售的名称为 Salcare 95 和 Salcare 96 的产品。在此类的共聚物中，可以提及的是 Ciba-Allied Colloids 销售的产品 Salcare SC92 或 Hoechst 销售的产品 PAS 5194。文献 EP 395 282 中特别描述和制备了这些聚合物，它可以作为参考。

未改性的非离子瓜尔胶，例如 Unipectine 公司以名称 Vidogum GH 175 销售的那些，以及 Meyhall 公司以名称 Jaguar C 销售的那些也适于应用。

以 C_1 - C_6 羟烷基基团（特别是羟甲基，羟乙基，羟丙基和羟丁基基团）改性的非离子瓜尔胶是同样可应用的。

这样的以羟烷基改性的非离子瓜尔胶由，例如，Meyhall 公司以商品名 Jaguar HP8，Jaguar HP60 和 Jaguar HP120，Jaguar DC 293 和 Jaguar HP105 销售，或者由 Aqualon 公司以名称 Galactosol 4H4FD2 销售。

微生物起源的生物多糖胶，例如硬葡聚糖胶或黄原胶；源自植物渗出物的胶，例如阿拉伯胶、印度树胶、卡拉雅胶和西黄蓍胶；羟丙基或羧甲基纤维素；果胶和藻酸盐，也适于使用。在 McGraw Hill 图书公司出版（1980）的 Robert L. Davidson 所著的名为《水溶性胶和树脂手册》(Handbook of Water soluble gums and resins)书中特别描述了这样的化合物。

染料组合物中缔合或非缔合增稠聚合物的浓度，相对于染料组合物的重量，以重量计可以是 0.01% 至 10%，以重量计更特别的是 0.1% 至 5%。

如前所述，按照本发明的组合物可以包括至少一种调理聚合物或一种定型聚合物。

首次再调用的术语“调理剂”意指任何具有下述功能的试剂：改善角蛋白材料如头发的化妆性能，特别是在柔软性、蓬松、手感、光滑性和静电性。

适合的调理聚合物选自阳离子聚合物和阳离子或非离子聚有机硅氧烷。

术语“阳离子聚合物”意指任何含阳离子基团和/或可离子化成阳离子基

团的基团的聚合物。

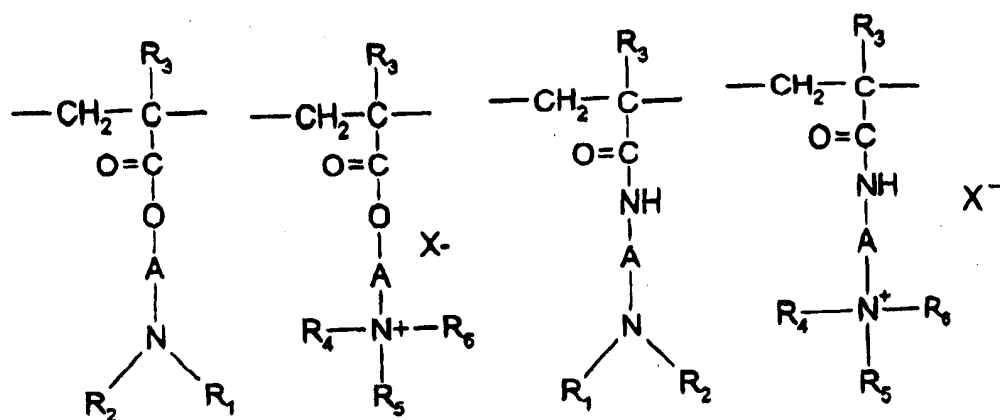
这些阳离子聚合物选自所有本身因其改善由洗涤剂组合物处理的头发的化妆性能的能力而已知的那些。尤其可以提及的是下述专利申请描述的那些，如在专利申请 EP 0 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596 和 FR 2 519 863 中描述的那些。

优选的阳离子聚合物选自含有包括伯、仲、叔和/或季胺基团单元的那些，所述基团形成大分子主链的一部分，或者由直接连接其上的侧基所携带。

在可以提及的阳离子聚合物中，更特别地是聚胺，聚氨基酰胺和聚季铵型聚合物。它们是已知的产品。

依照本发明可以使用的、并且可特别提及的关于聚胺、聚氨基酰胺和聚季铵型的聚合物，是法国专利 2 505 348 或 2 542 997 中描述的那些。在这些聚合物中，特别值得一提的有：

(1) 源自含胺官能团的丙烯酸或甲基丙烯酸酯或酰胺的均聚物或共聚物，包含下式单元的至少一个：



其中：

R_3 ，可以是相同或不不同的，表示氢或 CH_3 基；

A，可以是相同或不同的，表示直链或支链的 1 到 6 个碳原子的烷基，优选 2 或 3 个碳原子，或 1 到 4 个碳原子的羟烷基；

R_4 , R_5 和 R_6 ，可以相同或不同，表示含有 1-18 个碳原子的烷基或苄基，优选含有 1-6 个碳原子的烷基；

R_1 和 R_2 ，可以相同或不同，表示氢原子或含有 1-6 个碳原子的烷基，优选

甲基或乙基:

X⁻表示衍生自无机或有机酸的阴离子, 例如甲基硫酸根阴离子或卤阴离子例如氯阴离子或溴阴离子。

(1)类共聚物还可以含有一个或多个衍生自共聚单体的单元, 共聚单体可以选自丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 双丙酮丙烯酰胺, 在氮上被 C₁-C₄ 低级烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯、乙烯基内酰胺(例如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺)或乙烯基酯的基团。

在(1)类的这些共聚物中, 尤其可以提及的是:

- 丙烯酰胺和以硫酸二甲酯或二甲基卤季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物, 例如 Hercules 公司销售的名称为 Hercofloc 的产品,

- 丙烯酰胺和氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵的共聚物, 例如在专利申请 EP-A-080 976 中描述的, 由 Ciba Geigy 公司销售, 名称为 Bina Quat P 100,

- 丙烯酰胺和甲基硫酸甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵的共聚物, 其由 Hercules 公司销售, 名称为 Reten,

- 季铵化或非季铵化的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸或甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯共聚物, 例如由 ISP 公司销售的名称为 Gafquat®的产品, 例如 Gafquat® 734 或 Gafquat® 755, 或者被称为 Copolymer 845、958 和 937 的产品。这些聚合物在法国专利 2 077 143 和 2 393 573 中有详细描述,

- 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元共聚物, 例如由 ISP 公司销售的名称为 Gaffix® VC 713 的产品,

- 乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰氨基丙基二甲胺共聚物, 其特别由 ISP 公司销售, 名称为 Styleze® CC 10, 以及

- 季铵化乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺共聚物, 例如由 ISP 公司销售的名称为 Gafquat® HS 100 的产品。

(2)在法国专利 1 492 597 中描述的含有季铵基团的纤维素醚衍生物, 特别是由 Union Carbide Corporation 销售的名称为 “JR”(JR 400, JR 125 和 JR 30M)或者 “LR”(LR 400, LR 30M)的聚合物。这些聚合物在 CTFA 字典中也定义为与用三甲基铵基团取代的环氧化物起反应的羟乙基纤维素季铵。

(3)阳离子纤维素衍生物, 例如用水溶性季铵单体接枝的纤维素或者纤维素衍生物的共聚物, 特别是在美国专利 4 131 576 中描述的, 例如特别是用甲基

丙烯酰基乙基三甲基铵、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐接枝的羟烷基纤维素，例如羟甲基-、羟乙基-或羟丙基-纤维素。

与该定义相应的商品更特别是由 National Starch 公司销售的名称为 Celquat® L 200 和 “Celquat® H 100 的产品。

(4)美国专利 3 589 578 和 4 031 307 中更特别描述了阳离子多糖，例如含有三烷基铵阳离子基团的瓜尔胶。例如使用经 2,3-环氧丙基三甲基铵盐(例如氯化物)改性的瓜尔胶。

这样的产品特别由 Meyhall 公司销售，商品名为 Jaguar ® C13S、Jaguar® C15、Jaguar® C17 和 Jaguar® C162。

(5)由哌嗪基单元和含有直链或支链，任选被氧、硫或氮原子或被芳香环或杂环间隔的二价亚烷基或羟基亚烷基组成的聚合物，以及这些聚合物的氧化和/或季铵化产物。这种聚合物特别在法国专利 2 162 025 和 2 280 361 中有描述。

(6)特别通过酸性化合物与多胺缩聚反应制备的水溶性的聚氨基酰胺；这些聚氨基酰胺可以用环氧卤丙烷、双环氧化合物、双酐、不饱和的双酐、双不饱和衍生物、双卤代醇、双氮杂环丁烷(bis-azetidinium)、双卤代酰基二胺、双烷基卤交联，或者供选择地，用自双官能团化合物与双卤代醇、双氮杂环丁烷、双卤代酰基二胺、双烷基卤、环氧卤丙烷、双环氧化合物或双不饱和衍生物反应产生的低聚物交联；交联剂以每聚氨基酰胺的胺基 0.025-0.35 摩尔的比例使用；这些聚氨基酰胺可以是烷基化的或者，如果它们含有一个或多个叔胺官能团，它们可以是季铵化的。这样的聚合物特别在法国专利 2 252 840 和 2 368 508 中有描述；

(7)由多亚烷基多胺与多羧酸缩合随后用双官能的试剂烷基化产生的聚氨基酰胺衍生物。可以提及的是，例如己二酸/二烷基氨基羟基烷基二亚烷基三胺聚合物，其中烷基含有 1-4 个碳原子，优选表示甲基、乙基或丙基，亚烷基含有 1-4 个碳原子，优选表示亚乙基。这样的聚合物特别在法国专利 1 583 363 中有描述。

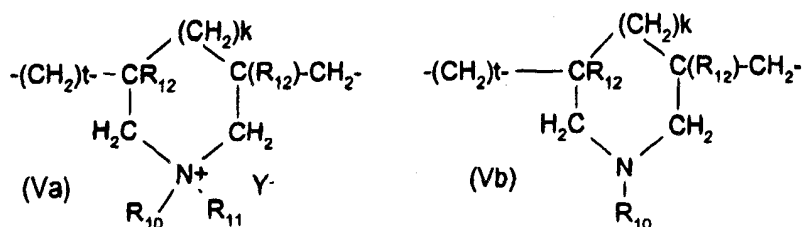
在这些衍生物中，可以更特别提及的是己二酸/二甲基氨基羟丙基/二亚乙基三胺聚合物，其由 Sandoz 公司销售，名称为 Cartaretine® F, F4 或 F8。

(8)由含有两个伯胺基团和至少一个仲胺基团的多亚烷基多胺与选自二甘醇酸和含有 3-8 个碳原子的饱和脂族二羧酸的二羧酸反应得到的聚合物。多亚烷

基多胺和二羧酸的摩尔比为 0.8:1-1.4:1; 从此得到的聚氨基酰胺与环氧氯丙烷起反应, 环氧氯丙烷相对于聚氨基酰胺的仲胺基团的摩尔比为 0.5:1-1.8:1.。这样的聚合物特别在美国专利 3 227 615 和 2 961 347 中有描述。

这种类型的聚合物特别由 Hercules Inc. 公司销售, 名称为 Hercosett® 57, 或者就己二酸/环氧丙基/二亚乙基三胺共聚物来说由 Hercules 公司销售, 名称为 PD 170 或 Delsette® 101。

(9)烷基二烯丙基胺或二烷基二烯丙基铵的环状聚合物, 例如含有相应于式(Va)或(Vb)的单元作为链主要成分的均聚物或共聚物:



其中

k 和 t 等于 0 或 1, $k+t$ 的总和等于 1:

R_1 表示氢原子或甲基;

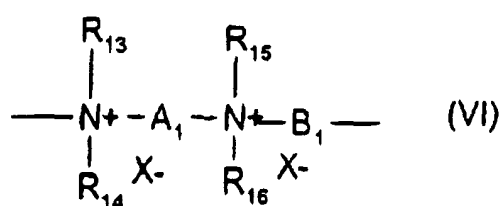
R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地表示含有 1-22 个碳原子的烷基, C_{1-5} 羟烷基, 低级 (C_1 - C_4) 酰氨基烷基, 或 R_{10} 和 R_{11} 可以与同它们连接的氮原子一起表示杂环基团例如哌啶基或吗啉基;

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、硫酸氢根、亚硫酸氢根、硫酸根或磷酸根。

这些聚合物特别在法国专利 2 080 759 及其增补证书 2 190 406 中有描述。

在上文定义的聚合物中，可以更特别提及的是由 Calgon 公司销售 的名称为 Merquat® 100 的氯化二甲基二烯丙基铵均聚物(及其低重均分子量的同系物) 以及销售 的名称为 Merquat ® 550 的氯化二烯丙基二甲基铵和丙烯酰胺共聚 物。

(10)含有相应于式(VI)的重复单元的季二铵聚合物:



其中:

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} , 可以相同或不同, 表示含有 1-20 个碳原子的脂肪族、脂环族或芳基脂肪族基团或者低级羟烷基脂肪族基团, 或者, R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 一起或分别地, 与它们连接的氮原子构成任选含有不是氮的第二杂原子的杂环, 或者, R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 表示被腈、酯、酰基或酰胺基团或者基团- $\text{CO-O-R}_{17}\text{-D}$ 或 $-\text{CO-NH-R}_{17}\text{-D}$ 取代的直链或支链的 C_{1-6} 烷基, 其中 R_{17} 是亚烷基, D 是季铵基团;

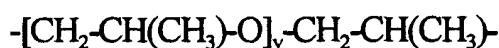
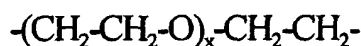
A_1 和 B_1 表示含有 2-20 个碳原子的多亚甲基基团, 该基团可以是直链或者支链、饱和或者不饱和的, 它可以含有与主链连接的或在主链中插入的一个或多个芳环或者一个或多个氧或硫原子或亚砷、砷、二硫化物、氨基、烷氨基、羟基、季铵、脲基、酰胺或者酯基团, 和

X^- 表示衍生自无机或有机酸的阴离子;

A_1 、 R_{13} 和 R_{15} 可以与同它们连接的两个氮原子形成哌嗪环; 此外, 如果 A_1 表示直链或支链、饱和或不饱和的亚烷基或羟基亚烷基基团, B_1 还可以表示基团: $-(\text{CH}_2)_n\text{-CO-D-OC-(CH}_2)_n-$,

其中 D 表示:

a) 式- O-Z-O -的二醇残基, 这里 Z 表示直链或支链烃-基基团或相应于下式之一的基团:



其中 x 和 y 表示 1-4 的整数, 代表所限定的和独特的聚合度, 或者 1-4 的任何数, 代表平均聚合度;

b) 双仲二胺残基例如哌嗪衍生物;

c) 式- NH-Y-NH -的双伯二胺残基, 这里 Y 表示直链或者支链烃-基基团, 或者, 二价基团- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$;

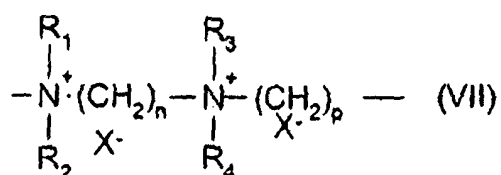
d) 式- NH-CO-NH -的 1,3-亚脲基基团。

优选地, X^- 是阴离子例如氯离子或者溴离子。

这些聚合物的数均分子量通常在 1000-100,000 之间。

这种类型的聚合物特别在法国专利 2 320 330、2 270 846、2 316 271、2 336 434 和 2 413 907 以及美国专利 2 273 780、2 375 853、2 388 614、2 454 547、3 206 462、2 261 002、2 271 378、3 874 870、4 001 432、3 929 990、3 966 904、4 005 193、4 025 617、4 025 627、4 025 653、4 026 945 和 4 027 020 中有描述。

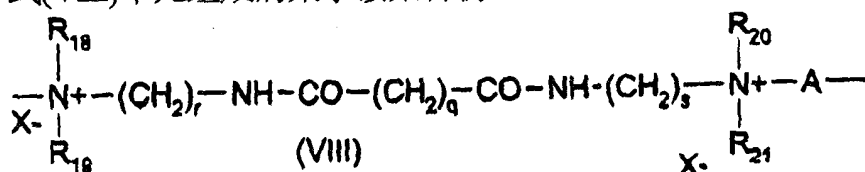
使用对应于下式的重复单元组成的聚合物是特别可能的,



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 , 可以相同或不同, 表示含有大约 1-4 个碳原子的烷基或者羟烷基基团, n 和 p 是大约 2-20 的整数, X^- 是衍生自无机或者有机酸的阴离子。

式 (VII) 特别优选的一种化合物是这样一种, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 表示甲基和 $n=3$, $p=6$ 和 $X=Cl$, 它被称为氯化己二甲铵 (hexadimethrine chloride) (CTFA)。

(11) 式(VIII)单元组成的聚季铵聚合物,



其中: R_{18} , R_{19} , R_{20} 和 R_{21} , 可以是相同或不同的, 表示氢原子或甲基、乙基、丙基、 β -羟乙基、 β -羟丙基或 $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$ 基, 这里 p 等于 0 或 1-6 的整数, 条件是 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 不同时表示氢原子,

r 和 s , 可以是相同或不同的, 是 1 到 6 的整数,

q 等于 0 或是 1 到 34 的整数,

X^- 是阴离子例如卤离子,

A 表示二卤化物基团或优选表示 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 。

专利申请 EP-A-122 324 特别描述了这样的化合物。

在这些产品中, 可以提及的是, 例如, Mirapol 公司销售的“Mirapol® A 15”、“Mirapol® AD1”、“Mirapol® AZ1”和“Mirapol® 175”。

(12) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的四元聚合物 (quaternary polymer), 例如由 BASF 公司销售的名称为 Luviquat® FC 905、FC 550 和 FC 370 的产品。尤其可以提及的是乙烯基吡咯烷酮和氯化甲基乙烯基咪唑鎓的共聚物。

(13) 聚胺, 例如由 Henkel 销售的 Polyquart® H, 其在 CTFA 字典中给定的参考名为“聚乙二醇(15)牛脂多胺”。

(14) 交联或未交联的甲基丙烯酰氧基(C₁₄)烷基三(C₁₄)烷基铵盐聚合物, 例如通过用氯代甲烷季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的均聚, 或者通过丙烯酰胺与用氯代甲烷季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚得到的聚合物, 均聚或共聚之后用含有烯属不饱和现象的化合物特别是亚甲基双丙烯酰胺交联。更具体地, 可以使用为矿物油中含有 50 重量%共聚物的分散体形式的丙烯酰胺/氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵交联共聚物(以重量计 20/80)。该分散体由 Allied Colloids 公司以 Salcare® SC 92 名称销售。还可以使用在矿物油或液体酯中含有大约 50 重量%均聚物的氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵的交联均聚物。这些分散体由 Allied Colloids 公司以 Salcare® SC 95 和 Salcare® SC 96 名称销售。

本发明范围中可以采用的其它阳离子聚合物是阳离子蛋白或阳离子蛋白水解物, 聚亚烷基亚胺, 尤其是聚乙烯亚胺, 含乙烯基吡啶或乙烯基吡啶鎓单元的聚合物, 多胺和环氧氯丙烷的缩合物, 季聚 1,3-亚胺基 (quaternary polyureylenes) 和阳离子壳多糖衍生物。

至于氨基或非氨基聚有机硅氧烷 (或有机硅氧烷或硅酮), 优选非挥发性的, 也可以用作调理剂。它们具体可以是油、蜡、树脂或树胶的形式。

可更具体提及的是聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、硅橡胶胶料 (silicone gums) 和树脂, 和用有机官能基团改性的聚有机硅氧烷, 及其混合物。

这些硅酮更具体地选自聚烷基硅氧烷, 其中主要可提及的是在 25°C 粘度为 5×10^{-6} 至 $2.5 \text{ m}^2/\text{s}$, 优选 1×10^{-5} 至 $1 \text{ m}^2/\text{s}$ 的含三甲基甲硅烷基端基的聚二甲基硅氧烷。硅酮的粘度是在例如 25°C 下按照 ASTM 标准 445 附录 C 测定的。

在这些聚烷基硅氧烷中, 以非限制方式可以提及下列商品:

— Rhodia Chimie 销售的 47 和 70 047 系列的 Silbione®油或 Mirasil®油, 例如, 油 70 047V 500 000;

- Rhodia Chimie 公司销售的 Mirasil 系列油;
- Dow Corning 公司的 200 系列油, 例如, 更特别地, 具有 60 000cSt(mm²/s) 粘度的 DC200;
- General Electric 公司的 Viscasil[®]油和 General Electric 的 SF 系列(SF 96, SF 18) 的某些油。

还可以提到的是含有二甲基甲硅烷醇端基的聚二甲基硅氧烷(按照 CTFA 命名的聚二甲基硅氧烷醇(Dimethiconol)), 例如 Rhodia Chimie 公司的 48 系列油; 而且还有 Goldschmidt 公司以 Abil Wax[®] 9800 和 9801 名称销售的产品, 它们是聚(C₁-C₂₀)烷基硅氧烷。

聚烷基芳基硅氧烷更特别可以选自 25℃下粘度为 1×10⁻⁵ 至 5×10⁻² m²/s 的直链和/或支链聚二甲基甲基苯基硅氧烷和聚二甲基二苯基硅氧烷。

在这些聚烷基芳基硅氧烷中, 举例来说, 可以提及以下列名称销售的产品:

- Rhodia Chimie 的 70 641 系列的 Silbione 油;
- Rhodia Chimie 的 Rhodorsil 70 633 和 763 系列的油;
- Dow Corning 的 Dow Corning 556 化妆品级流体油;
- Bayer 的 PK 系列硅酮, 例如产品 PK20;
- Bayer 的 PN 和 PH 系列硅酮, 例如产品 PN1000 和 PH1000;
- General Electric 的 SF 系列的某些油, 例如 SF 1023、SF 1154、SF 1250 和 SF 1265。

按照本发明可以使用的硅橡胶胶料特别是具有 200 000 和 1 000 000 之间的高数均分子量的聚二有机硅氧烷, 它可以单独使用或以溶剂中混合物的形式使用。该溶剂可以选自挥发性硅酮、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。

可更具体地提及下列聚二甲基硅氧烷类型产品: 聚二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷胶料, 聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷, 聚二甲基硅氧烷/苯基甲基硅氧烷, 聚二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷胶料。

根据本发明特别可以使用的产品是混合物, 例如:

- 由在链端羟基化的聚二甲基硅氧烷(按照 CTFA 词典中的命名法称为聚二甲基硅氧烷醇(dimethiconol))和环状聚二甲基硅氧烷(按照 CTFA 词典中的命名

法称为环二甲基硅酮(cyclomethicone))形成的混合物,例如 Dow Corning 公司销售的产品 Q2 1401;

- 由聚二甲基硅氧烷胶料与环状硅酮形成的混合物,例如 General Electric 公司的产品 SF 1214 Silicone Fluid; 此产品是溶于对应于十甲基环戊硅氧烷的 SF 1202 Silicone Fluid 的,对应于二甲聚硅氧烷的 SF30 胶料,数均分子量为 500000;

- 不同粘度的二种 PDMS 的混合物,并且更特别地是 PDMS 胶料和 PDMS 油的混合物,例如 General Electric 公司的产品 SF 1236。产品 SF 1236 是上述定义的粘度为 $20\text{m}^2/\text{s}$ 的 SE 30 胶料和粘度为 $5\times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ 的 SF 96 油的混合物。这种产品优选含有 15% SE 30 胶料和 85% SF 96 油。

按照本发明可以使用的聚有机硅氧烷树脂是含有下列单元的交联硅氧烷体系: $\text{R}_2\text{SiO}_{22}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{12}$ 、 RSiO_{32} 和 SiO_{42} , 其中 R 表示含有 1-16 个碳原子的烃-基基团或苯基。在这些产品中,特别优选的产品是其中 R 表示 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 低级烷基(更特别地是甲基或苯基)的那些产品。

在这些树脂中,可以提到的是以 Dow Corning 593 名称销售的产品,或 General Electric 公司以 Silicone Fluid SS 4230 和 SS 4267 名称销售的那些产品,这些产品是二甲基/三甲基硅氧烷结构的硅酮。

还可以提到的是 Shin-Etsu 公司特别以 X22-4914, X21-5034 和 X21- 5037 名称销售的甲硅烷氧基硅酸三甲酯型树脂。

按照本发明可以使用的有机改性的硅酮是如上定义的硅酮,而且在它们的结构中包括一个或多个经烃-基基团连接的有机官能团。这些有机官能化合物不同于氨基。

在不同于式(I)或(II)的有机改性的硅酮中,可以提及的聚有机硅氧烷包括:

- 任选地含有 C_6C_{24} 烷基的聚乙烯氧基和/或聚丙烯氧基,例如 Dow Corning 公司以 DC 1248 名称销售的称作聚二甲基硅氧烷共聚醇的产品,和 Dow Corning 公司以 Q2 5200 名称销售的聚(C_{12})烷基甲基硅氧烷共聚醇。

- 硫醇基,例如 Genesee 公司以 GP 72A 和 GP 71 名称销售的产品;

- 烷氧基化基团,例如 SWS Silicones 以 Silicone Copolymer F-755 名称销售的产品,和 Goldschmidt 公司销售的 Abil Wax 2428、2434 和 2440;

- 羟基化基团,例如法国专利申请 FR-A-85/16334 描述的含有羟烷基官能

团的聚有机硅氧烷;

- 酰氧基烷基, 例如 US-A-4957 732 专利中描述的聚有机硅氧烷;
- 羧酸型阴离子基团, 例如, 在 Chisso Corporation 公司的 EP 186 507 专利描述的产品中, 或者烷基羧基型阴离子基团, 例如在 Shin-Etsu 公司的 X-22-3701E 产品中的那些; 磺酸 2-羟烷基酯; 硫代硫酸 2-羟烷基酯, 例如 Goldschmidt 公司以 Abil S201 和 Abil S255 名称销售的产品;

按照本发明, 还可以使用含有聚硅氧烷部分和由非硅酮有机链组成的部分的硅酮, 这二部分中之一构成了聚合物的主链, 另一个接枝到所述主链上。在例如专利申请 EP-A-412 704、EP-A-412 707、EP-A-640105、WO 95/00578、EP-A-582 152 和 WO 93/23009 和美国专利 4693 935, 4728 571 和 4972 037 中描述了这些聚合物。这些聚合物优选是阴离子或非离子型。

接枝的硅酮聚合物的其他例子特别是, 通过硫代丙烯类型连接单元接枝聚(甲基)丙烯酸类和聚(甲基)丙烯酸烷基酯类混合聚合物单元的聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 以及, 通过硫代丙烯类型连接单元接枝聚(甲基)丙烯酸异丁基酯类型聚合物单元的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。

应当注意硅酮也可以以乳液、毫微乳液 (nanoemulsions) 或微乳液 (microemulsions) 的形式使用。

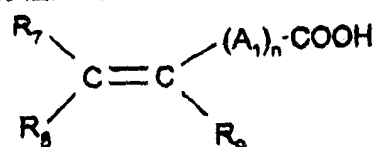
本发明的目的, 术语“定型聚合物”意谓任何用于产生或保持发型的聚合物。

优选地, 可以使用的定型聚合物选自阴离子, 两性或非离子聚合物, 及其混合物。

定型聚合物可以溶于化妆上可以接受的介质或不溶于该类介质, 在这种情况下, 以固体或液体聚合物颗粒的分散体形式使用 (胶乳或假胶乳)。

通常使用的阴离子定型聚合物是含源于羧酸、磺酸或磷酸的基团并具有约在 500 和 5000 000 之间的数均分子量的聚合物。

羧基由例如符合下式的那些不饱和的单羧酸或二羧酸单体提供:



其中 n 是 0-10 的整数, A_1 表示亚甲基, 任选连接到不饱和基团的碳原子上,

或当 n 大于 1 时经杂原子例如氧或硫连接到相邻的亚甲基上, R_7 表示氢原子或苯基或苯甲基, R_8 表示氢原子或低级烷基或羧基, R_9 表示氢原子、低级烷基或 $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 、苯基或苯甲基。

在上述通式中, 低级烷基优选表示具有 1-4 个碳原子的基团, 特别是甲基和乙基。

按照本发明优选的含有羧基的阴离子定型聚合物是:

A) 丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物或它们的盐类, 特别是 Allied Colloid 公司以 Versicol® E 或 K 名称销售的产品和 BASF 公司销售的 Ultrahold®, 丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物, 聚羧基羧酸的钠盐。

B) 丙烯酸或甲基丙烯酸与单烯键单体例如乙烯、苯乙烯、乙烯基酯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚物, 任选地接枝在聚亚烷基二醇例如聚乙二醇上并任选地交联。这样的聚合物特别描述在法国专利 1,222,944 和德国专利申请 2,330,956 中, 如卢森堡专利申请 75370 和 75371 所具体描述的, 这类共聚物在其链中含有任选地 N-烷基化和/或羟烷基化丙烯酰胺单元。还可以提到的是丙烯酸和甲基丙烯酸 C_1 - C_4 烷基酯的共聚物, 乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸和 C_1 - C_{20} 烷基例如月桂基的甲基丙烯酸酯的三元共聚物, 例如 ISP 公司以 Acrylidone® LM 名称销售的产品, 和甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/丙烯酸叔丁酯的三元共聚物, 例如 BASF 公司以名称 Luvimer® 100 P 销售的产品。

C) 巴豆酸共聚物, 例如在其链上含有醋酸乙烯酯或丙酸乙烯酯单元和含有任选的其他单体的那些共聚物, 所述的其他单体是例如具有长的烃链(例如含有至少 5 个碳原子的那些烃链)的直链或支链饱和羧酸的烯丙基酯或甲代烯丙基酯、乙烯醚或乙烯基酯, 这些聚合物可任选被接枝或交联, 或者, 其它的 α -或 β -环羧酸的乙烯基酯、烯丙基酯或甲代烯丙基酯单体。这样的聚合物特别描述在法国专利 1 222 944、1 580 545、2 265 782、2 265 781、1 564 110 和 2 439 798 中。属于这类的商品是 National Starch 公司销售的树脂 28-29-30。

D) 得自 C_4 - C_8 单不饱和羧酸或酸酐的共聚物, 其选自:

- 含有(i)一种或多种马来酸, 富马酸或衣康酸或酸酐和(ii)至少一种选自乙烯基酯、乙烯基醚、卤乙烯、苯基乙烯基衍生物、丙烯酸及其酯的单体的共聚物, 这些共聚物的酸酐官能团任选被单酯化或单酰胺化。这样的聚合物尤其描述在美国专利 2047 398、2723 248 和 2102 113 和英国专利 839 805 中。商品尤

其是 ISP 公司以 Gantrez[®] AN 或 ES 名称销售的那些。

— 含有(i)一种或多种马来酸酐、柠康酸酐或衣康酸酐单元和(ii)一种或多种选自在其链上任选含有一种或多种丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 α -烯烃、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸或甲基丙烯酸或乙烯基吡咯烷酮基团的烯丙基酯或甲代烯丙基酯的单体的共聚物。

这些共聚物的酸酐官能团可任选被单酯化或单酰胺化。

这些聚合物描述在，例如申请人的法国专利 2350 384 和 2357 241 中。

E)含有羧酸酯基团的聚丙烯酰胺。

含有磺基的聚合物是含有乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、萘磺酸或丙烯酰胺基烷基磺酸单元的聚合物。

这些聚合物可以特别选自：

— 具有分子量为约 1000-100 000 的聚乙烯基磺酸盐，以及与不饱和共聚单体的共聚物，该不饱和共聚单体是例如丙烯酸或甲基丙烯酸及其酯，以及丙烯酰胺或其衍生物、乙烯基醚和乙烯基吡咯烷酮；

— 聚苯乙烯磺酸盐，例如 National Starch 公司以 Flexan[®] 130 名称销售的钠盐。这些化合物描述在专利 FR 2198 719 中；

— 聚丙烯酰胺磺酸盐，例如在美国专利 4128 631 中提到的那些，更特别地是聚丙烯酰胺基乙基丙烷磺酸。

按照本发明，上述阴离子定型聚合物中，优选的是丙烯酸共聚物，例如 BASF 公司具体以 Ultrahold[®] Strong 名称销售的丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物，得自巴豆酸的共聚物，例如醋酸乙烯酯/叔丁基苯甲酸乙烯基酯/巴豆酸三元共聚物和巴豆酸/醋酸乙烯酯/新月桂酸乙烯基酯三元共聚物，National Starch 公司具体以 Resin 28-29-30 名称销售，得自马来酸、富马酸或衣康酸或酸酐与乙烯基酯、乙烯基醚、卤乙烯、苯乙烯基衍生物和丙烯酸及其酯的聚合物，例如 ISP 公司以 Gantrez[®]名称销售的甲基乙烯基醚/单酯化马来酐共聚物，Rohm Pharma 公司以 Eudragit[®] L 名称销售的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物，BASF 公司以 Luvimer[®] MAEX 或 MAE 名称销售的甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物，以及醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物和用聚乙二醇接枝的醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物，由 BASF 公司以 Aristoflex[®] A 名称销售。

在上述的阴离子定型聚合物中，最优选的那些选自 ISP 公司以 Gantrez[®] ES

425 名称销售的甲基乙烯基醚/单酯化马来酐共聚物, BASF 公司以 Ultrahold® Strong 名称销售的丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物, Rohm Pharma 公司以 Eudragit® L 名称销售的甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物, 醋酸乙烯酯/叔丁基苯甲酸乙烯基酯/巴豆酸三元共聚物和巴豆酸/醋酸乙烯酯/新月桂酸乙烯酯三元共聚物, National Starch 公司以 Resin 28-29-30 名称销售, BASF 公司以 Luvimer® MAEX 或 MAE 名称销售的甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯的共聚物, ISP 公司以 Acrylidone® LM 名称销售的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸/甲基丙烯酸月桂酯三元共聚物。

按照本发明可以使用的两性定型聚合物可选自含有在聚合物链中随机分布的单元 B 和 C 的聚合物, 其中 B 表示得自含有至少一个碱性氮原子的单体的单元, C 表示得自含有一个或多个羧基或磺基的酸性单体的单元, 或者, B 和 C 可以表示得自羧基甜菜碱或磺基甜菜碱两性离子单体的基团;

B 和 C 还可以表示含有伯、仲、叔或季胺基团的阳离子聚合物链, 其中至少一个胺基具有经烃基连接的羧基或磺基, 或者, B 和 C 形成含有 α,β -二羧基亚乙基单元的聚合物链的一部分, 其中羧基之一已经与含有一个或多个伯或仲胺基团的多胺反应。

特别优选的符合上述定义的两性定型聚合物选自下列聚合物:

(1)由得自具有羧基, (例如, 更特别地是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 α -氯代丙烯酸)的乙烯基化合物的单体, 与得自含有至少一个碱性原子的取代的乙烯基化合物的碱性单体(例如, 更特别地, 甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯和丙烯酸二烷基氨基烷基酯, 二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和二烷基氨基烷基丙烯酰胺)的共聚合反应生成的聚合物。这样的化合物描述在美国专利 3836 537 中。

(2)含得自下列单体的单元的聚合物:

a)至少一种选自在氮原子上用烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单体,

b)至少一种含有一个或多个活性羧基的酸性共聚单体, 和

c)至少一种碱性共聚单体, 例如丙烯酸和甲基丙烯酸的含有伯、仲、叔和季胺取代基的酯, 和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯以硫酸二甲酯或硫酸二乙酯季铵化的产物。

本发明特别优选的 N-取代丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其中烷基含有 2-12

个碳原子的化合物，特别是 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-月桂基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺。

酸性共聚单体特别选自丙烯酸，甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸和富马酸以及马来酸或富马酸或酐的具有 1-4 个碳原子的烷基单酯。

优选的碱性共聚单体是甲基丙烯酸氨乙酯、甲基丙烯酸丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N, N'-二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸 N-叔丁基氨基乙酯。

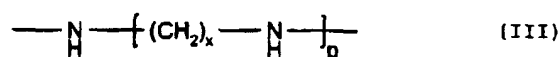
优选使用的共聚物是 CTFA(第 4 版, 1991)名称为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯的共聚物，例如 National Starch 公司以 Amphomer® 或 Lovocryl® 47 名称销售的产品。

(3)部分或全部得自下列通式的聚氨基酰胺的交联的和酰化的聚氨基酰胺：



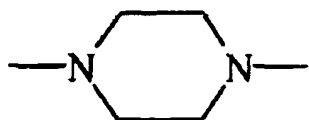
其中 R_{10} 表示二价基团，该二价基团来源于饱和二元羧酸、含有烯属双键的单或二羧基脂肪酸、这些酸的低级链烷醇(具有 1-6 个碳原子)的酯或者得自任何一个所述酸加成双(伯)或双(仲)胺的基团，Z 表示得自双(伯)、单-或双(仲)多亚烷基多胺的基团，优选表示：

a)比例为 60-100mol%的下式基团



这里 $x=2$, $p=2$ 或 3, 或者, $x=3$ 和 $p=2$, 该基团来源于二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺；

b)比例为 0-40 摩尔%的以上基团(IIIa), 其中 $x=2$ 和 $p=1$, 该基团来源于乙二胺，或来源于哌嗪的基团：



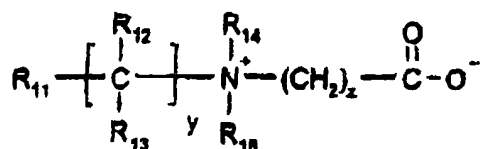
c)比例为 0-20mol%的来源于六亚甲基二胺的-NH-(CH₂)₆-NH-基团，

这些聚氨基酰胺通过双官能团交联剂的加成反应进行交联并通过丙烯酸、氯乙酸或链烷磺酸内酯或其盐的作用酰化，该交联剂选自表卤代醇、双环氧化合物、二酐和双不饱和衍生物，每个聚氨基酰胺的胺基使用 0.025-0.35 摩尔交联剂。

饱和羧酸优选选自具有 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, 含烯属双键的酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。

用于酰化的链烷磺酸内酯优选是丙磺酸内酯或丁磺酸内酯, 酰化剂的盐优选是钠或钾盐。

(4)含有下式两性离子单元的聚合物:

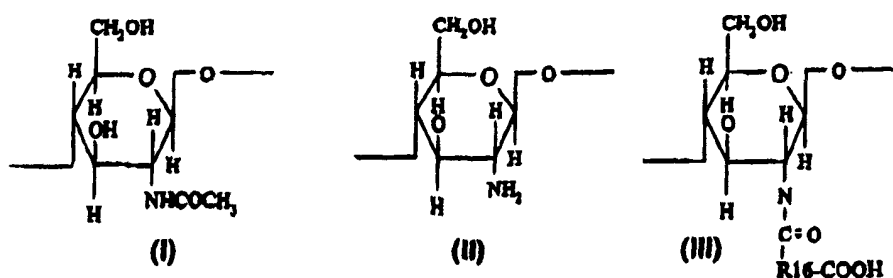


其中 R_{11} 表示可聚合的不饱和基团, 例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺基团, y 和 z 表示 1-3 的整数, R_{12} 和 R_{13} 表示氢原子、甲基、乙基或丙基, R_{14} 和 R_{15} 表示氢原子或烷基, R_{14} 和 R_{15} 中的碳原子总数不超过 10。

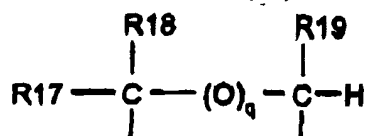
含有这样的单元的聚合物还可以含有来源于非两性离子单体的单元, 例如丙烯酸或甲基丙烯酸的二甲基氨基乙基酯或二乙氨基乙基酯或者烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或醋酸乙烯酯。

举例来说, 可以提到的有甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲基二甲基羧基甲基铵基乙基酯的共聚物。

(5)来源于含有相应于下式单体单元的脱乙酰壳多糖的聚合物:



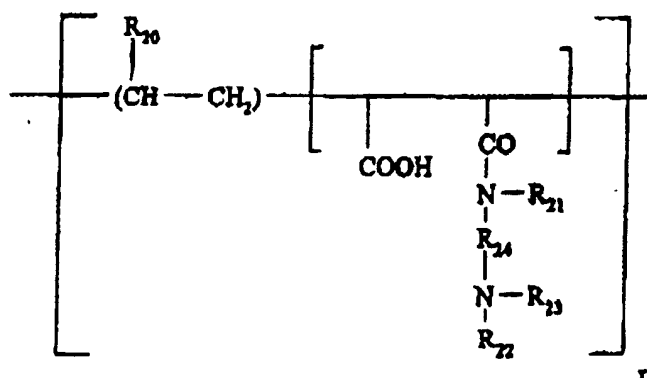
单元(I)的比例为 0-30%, 单元(II)的比例为 5-50%, 单元(III)的比例为 30-90%, 应当理解的是, 在单元(III)中, R_{16} 表示下式基团:



其中, 如果 $q=0$, R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} , 可以是相同的或不同的, 各自表示氢原子, 甲基, 羟基, 乙酰氧基或氨基残基, 任选被一个或多个氮原子间隔和/或任选被一个或多个胺、羟基、羧基、烷硫基或磺基取代的单烷基胺残基或二烷基胺残基, 烷基具有氨基残基的烷硫基残基, 在这种情况下, 基团 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 中的至少一个是氢原子;

或者, 如果 $q=1$, R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自表示氢原子, 以及这些化合物与碱或酸形成的盐。

(6)例如在法国专利 1 400 366 中描述的对应于通式(V)的聚合物:



其中 R_{20} 表示氢原子、 CH_3O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 或苯基, R_{21} 表示氢原子或低级烷基例如甲基或乙基, R_{22} 表示氢原子或 C_1 - C_6 低级烷基例如甲基或乙基, R_{23} 表示 C_1 - C_6 低级烷基例如甲基或乙基或对应于式 $-\text{R}_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ 的基团, R_{24} 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基团, R_{22} 具有上述含义。

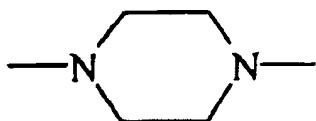
(7)来源于脱乙酰壳多糖的 N-羧基烷基化的聚合物, 例如 N-羧甲基脱乙酰壳多糖或 N-羧丁基脱乙酰壳多糖。

(8)-D-X-D-X-型两性聚合物, 选自:

a)氯乙酸或氯乙酸钠与含有至少一个下式单元的化合物作用得到的聚合物:



这里 D 表示基团:



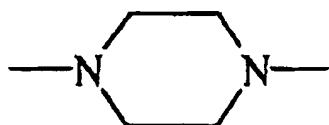
和 X 表示符号 E 或 E', E 或 E', 可以是相同的或不同的, 表示二价基团,

该基团是直链或支链的、在主链上含最多 7 个碳原子的亚烷基基团，它是未取代的或被羟基取代的，并且它能含有，除了氧、氮和硫原子之外，1-3 个芳香环和/或杂环；氧、氮和硫原子是以醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷基胺或链烯基胺基团、羟基、苄胺、氧化胺、季铵、酰胺、酰亚胺、醇、酯和/或氨基甲酸酯基团的形式存在；

b)下式的聚合物：

-D-X-D-X- (VI')

这里 D 表示基团：



和 X 表示符号 E 或 E' 和至少一个 E'；E 具有以上给出的含义，E' 是二价基团，该基团是直链或支链的、在主链上含最多 7 个碳原子的亚烷基基团，它是未取代的或被一个或多个羟基取代并含有一个或多个氮原子，该氮原子被烷基链取代，该烷基链任选被氧原子间隔并必须含有一个或多个羧基官能团或一个或多个羟基官能团，并且通过与氯乙酸或氯乙酸钠反应而甜菜碱化(betainized)。

(9) 通过以 N,N-二烷基氨基烷基胺如 N,N-二甲基氨基丙胺半酰胺化或以 N,N-二烷基氨基链烷醇半酯化部分改性的(C₁-C₃)烷基乙烯基醚/马来酸酐共聚物。这些共聚物还可以含有其他的乙烯基共聚单体，例如乙烯基己内酰胺。

在上述的两性定型聚合物中，按照本发明最优选的是第(3)项的那些，例如 CTFA 名称为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯的共聚物，例如 National Starch 公司以 Amphomer®, Amphomer® LV 71 或 Lovocryl® 47 名称销售的产品和第(4)项的那些，例如甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲酯二甲基羧基甲基铵基乙基酯 (methyl dimethylcarboxymethylamminoethyl methacrylate) 共聚物。

按照本发明可采用的非离子定型聚合物选自，例如：

- 聚烷基噁唑啉；
- 醋酸乙烯酯均聚物；
- 醋酸乙烯酯和丙烯酸酯的共聚物；
- 醋酸乙烯酯和乙烯的共聚物；
- 醋酸乙烯酯和马来酸酯，例如马来酸二丁酯，的共聚物，

– 丙烯酸酯的共聚物，例如丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯共聚物，如 Rohm & Haas 公司以 Primal® AC-261 K 和 Eudragit® NE 30 D 名称销售的产品，BASF 公司以 8845 名称销售的产品，Hoechst 公司以 Appretan® N9212 名称销售的产品；

– 丙烯腈与选自例如丁二烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的非离子单体的共聚物；可以提及的是 Rohm & Haas 公司以 CJ 0601 B 名称销售的产品；

– 苯乙烯均聚物；

– 苯乙烯与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物，如 Hoechst 公司销售的产品 Mowilith® LDM 6911、Mowilith® DM 611 和 Mowilith® LDM 6070, Rhodia Chimie 公司销售的产品 Rhodopas® SD 215 和 Rhodopas® DS 910；

– 苯乙烯、甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯共聚物；

– 苯乙烯与丁二烯的共聚物；

– 苯乙烯、丁二烯和乙烯基吡啶共聚物；

– 丙烯酸烷基酯和氨基甲酸酯共聚物；

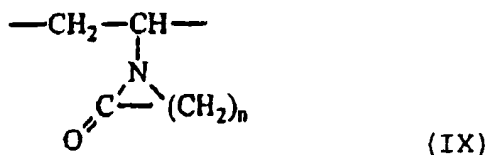
– 聚酰胺；

– 乙烯基内酰胺均聚物和共聚物。

上述非离子聚合物的烷基优选地具有 1-6 个碳原子。

根据本发明，含乙烯基内酰胺单元的非离子定型聚合物可以是专利 US 3 770 683, US 3 929 735, US 4 521 504, US 5 158 762 和 US 5 506 315 以及专利申请 WO 94/121148, WO 96/06592 和 WO 96/10593 中所描述的那些。它们可以是粉状或以溶液或悬浮液的形式。

含乙烯基内酰胺单元的均聚物或共聚物包括式(IX)的单元：



其中 n 独立地为 3, 4 或 5。

含乙烯基内酰胺单元的聚合物的数均分子量通常大于约 5000，优选在约 10000 和 1 000 000 之间并最优选在约 10 000 和 100 000 之间。

在这些定型聚合物中，可以提及的是聚乙烯基吡咯烷酮，例如 BASF 公司以 Luviskol® K30 名称销售的那些；聚乙烯基己内酰胺，例如 BASF 公司以

Luviskol® PLUS 名称销售的那些；聚(乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯)共聚物，例如 ISP 公司以 PVPVA® S630L 名称销售的那些，BASF 公司的 Luviskol® VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 和 VA 28；和聚(乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯/丙烯酸乙烯酯)三元共聚物，例如 BASF 公司以 Luviskol® VAP 343 名称销售的那些。

按照本发明的定型聚合物也可以选自任选地基于硅酮的非离子或阴离子聚氨酯。

相对于染料组合物的重量，调理聚合物或定型聚合物含量的有利范围为以重量计 0.01% 到 20%，以重量计优选 0.1% 到 5%。

当该组合物含至少一种表面活性剂时，此表面活性剂选自非离子、阴离子、阳离子、两性和两性离子类。

例如可以单独或作为混合物使用的阴离子表面活性剂，可以提及的尤其是下列化合物的盐（特别是碱土金属盐或碱金属盐，尤其是钠盐、镁盐、铵盐、胺盐、或氨基醇盐）：烷基硫酸酯、烷基醚硫酸酯、烷基酰胺醚硫酸酯、烷基芳基聚醚硫酸酯、甘油一硫酸酯、烷基磺酸酯、烷基磷酸酯、烷基酰胺磺酸酯、烷基芳基磺酸酯、 α -烯基磺酸酯、链烷烃磺酸酯；(C₆-C₂₄)烷基磺基丁二酸酯、(C₆-C₂₄)烷基醚磺基丁二酸酯、(C₆-C₂₄)烷基酰胺磺基丁二酸酯、(C₆-C₂₄)烷基磺基醋酸酯、(C₆-C₂₄)酰基肌氨酸酯和(C₆-C₂₄)酰基谷氨酸酯。

还可以使用(C₆-C₂₄)烷基多苷羧酸酯，例如烷基葡萄糖苷柠檬酸酯，烷基多苷酒石酸酯和烷基多苷磺基琥珀酸酯，烷基磺基琥珀酰胺酸酯；酰基羟乙磺酸酯和 N-酰基牛磺酸酯(N-acyltaurates)，所有这些不同化合物的烷基或酰基都优选包含 12~20 个碳原子，芳基基团优选表示苯基或苄基。

还可以使用的阴离子表面活性剂中，可以提及的有脂肪酸盐，例如油酸、蓖麻油酸、棕榈酸和硬脂酸盐，椰子油酸或氢化椰子油酸；酰基乳酸盐(acyl lactylate)，其中酰基是 C₈-C₂₀ 基团。

还可以使用烷基 D-半乳糖苷糖醛酸及其盐，聚氧烯化的(C₆-C₂₄)烷基醚羧酸，聚氧烯化的(C₆-C₂₄)烷基芳基醚羧酸，聚氧烯化的(C₆-C₂₄)烷基酰氨基醚羧酸及它们的盐，特别是含 2~50 个氧化烯基团，尤其是环氧乙烷基的那些，以及它们的混合物。

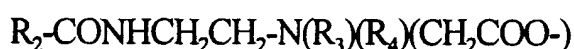
可以提及的非离子表面活性剂的例子，尤其，包括 C₈-C₁₈ 聚乙氧基化或聚丙氧基化的，烷基酚， α -二醇或醇，环氧乙烷或环氧丙烷基的数目是 2~50 之

间。

还可以提及环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物，环氧乙烷和环氧丙烷与脂肪醇的缩合物；优选含 2~30 摩尔环氧乙烷的聚乙氧基化脂肪酰胺，平均含 1~5 个，特别是 1.5~4 个甘油基团的聚甘油化脂肪酰胺；优选具有 2~30 摩尔环氧乙烷的聚乙氧基化脂肪胺；具有 2-30 摩尔环氧乙烷的脱水山梨醇氧乙烯化脂肪酸酯；蔗糖脂肪酸酯，聚乙二醇脂肪酸酯，烷基多苷，N-烷基葡萄糖胺衍生物，氧化胺如(C₁₀-C₁₄)烷基氧化胺或 N-酰基氨基丙基吗啉氧化物。

至于两性或两性离子表面活性剂，可以提及的是，无限制其于此的希望，脂肪族仲或叔胺衍生物，其中脂肪基是含 8 至 18 个碳原子的直链或支链并至少含一个水溶性阴离子基(例如羧酸根，磺酸根，硫酸根，磷酸根或膦酸根)；还可以提及(C₈-C₂₀)烷基甜菜碱，磺基甜菜碱，(C₈-C₂₀)烷基酰氨基(C₁-C₆)烷基甜菜碱或(C₈-C₂₀)烷基酰氨基(C₁-C₆)烷基磺基甜菜碱。

这些胺衍生物中，可以提及的是以 Miranol 名称出售的产品，如美国专利 US2 528 378 和 2 781 354 中所述的，而在 CTFA 字典(第 3 版，1982)中分类命名为两性羧基甘氨酸盐和两性羧基丙酸盐，各自具有如下结构：



其中：

R₂ 表示存在于水解的椰子油中的酸 R₂-COOH 的烷基基团，庚基、壬基或十一烷基基团，R₃ 表示β-羟乙基，R₄ 表示羧甲基；

和



其中：

B 表示-CH₂CH₂OX'，C 表示-(CH₂)_z-Y'，z=1 或 2，

X'表示-CH₂CH₂-COOH 基或氢原子，

Y'表示-COOH 或-CH₂-CHOH-SO₃H 基，

R₂表示存在于椰子油或水解亚麻子油中酸 R₂-COOH 的烷基基团，烷基基团，特别是 C₇、C₉、C₁₁ 或 C₁₃ 烷基基团，C₁₇ 烷基基团及其异构形式，或不饱和的 C₁₇ 基团。

在 CTFA 字典(第 5 版，1993)中以下列名称分类这些化合物：N-椰油酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二乙酸二钠 (disodium cocoamphodiacetate)，N-月桂酰

氨基乙基-N-羟乙基氨基二乙酸二钠(disodium lauroamphodiacetate), N-己酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二乙酸二钠(disodium caproamphodiacetate), N-辛酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二乙酸二钠(disodium capryloamphodiacetate), N-椰油酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二丙酸二钠(disodium cocoamphodipropionate), N-月桂酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二丙酸二钠(disodium lauroamphodipropionate), N-己酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二丙酸二钠(disodium caproamphodipropionate), N-辛酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二丙酸二钠(disodium capryloamphodipropionate), N-月桂酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二丙酸(lauroamphodipropionic acid), N-椰油酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二丙酸(cocoamphodipropionic acid)和 N-椰油酰氨基乙基-N-羟乙基氨基羧乙基羟丙基磺酸二钠(disodium cocoamphocarboxyethyl hydroxypropyl sulfonate)。

作为示例,可以提及 Rhodia Chimie 公司销售的 N-椰油酰氨基乙基-N-羟乙基氨基二乙酸盐,其商品名为 Miranol® C2M Concentrate。

在阳离子表面活性剂中,可特别提及的是任选聚氧化烯化的伯、仲或叔脂肪胺盐;季铵盐,例如四烷基铵,烷基酰氨基烷基三烷基铵,三烷基苄基铵,三烷基羟烷基铵和烷基吡啶𬝓氯化物或溴化物;咪唑啉衍生物;或者阳离子性质的氧化胺;通称为酯季铵盐的单季或双季酯(quaternary ester)。

表面活性剂的含量,当它们存在时,相对于染料组合物的重量更具体地表示为以重量计 0.001%~30%,优选为 0.05%~30%。

组合物也可以包括本领域通常的添加剂,例如,特别是,无机增稠剂,抗氧化剂,渗透剂,螯合剂,芳香剂,缓冲剂,分散剂,调理剂,例如阳离子、挥发性或非挥发性、改性或未改性的硅酮,成膜剂、神经酰胺、防腐剂、稳定剂和遮光剂。

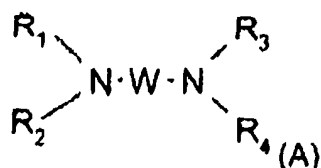
无须赘述,本领域的技术人员会注意选择这种或这些任选的附加化合物,以使本发明的组合物固有的有益性质不受,或者基本不受预计添加的负面影响。

按照本发明的组合物的 pH 一般约为 3~12,优选约为 4~10。

可以使用酸化或碱化试剂将 pH 调节到所需的值。

可以提及的酸化剂的例子包括无机或有机酸,如盐酸,正磷酸,硫酸,羧酸,如乙酸、酒石酸、柠檬酸和乳酸,以及磺酸。

可以提及的碱化剂的例子包括氨水, 碱性碳酸盐, 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, 氢氧化钾和如下式(A)的化合物:



其中 W 是由羟基或 C₁-C₆ 烷基基团任选取代的亚丙基残基; R₁、R₂、R₃ 和 R₄, 可以相同或不同, 代表氢原子或 C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 羟烷基。

按照本发明的组合物可以是各种形式, 例如以液体、香波、乳膏、凝胶或摩丝或其它适宜的形式。

本发明的一个主题还是包括含至少一种式 (1) 或 (2) 化合物的染料组合物的备用组合物。

需用强调, 备用组合物对应于准备立即应用到角蛋白纤维的组合物, 即它本身可以贮存或使用前由即时混合两种或更多组合物产生。

按照本发明的第一种变化, 刚刚描述的染料组合物是可以直接应用到角蛋白材料的组合物。更具体地, 此组合物不含氧化剂。

这样的组合物是特别适合的, 当其包括卟啉或酞菁化合物, 任选的一种或多种附加直接染料时, 并且当在纤维上不希望获得使色译变淡效果 (lightening effect) 时。

按照本发明的第二种变化, 除卟啉或酞菁化合物以外, 备用组合物包括至少一种氧化剂。在这种情况下, 该组合物也可以任选包括至少一种附加的直接染料, 至少一种氧化发色基和/至少一种成色剂。还可包括至少一种表面活性剂和/或聚合物。

氧化剂可以选自, 例如过氧化氢, 过氧化脲, 碱金属溴酸盐, 过酸盐例如过硼酸盐和过硫酸盐, 和酶例如过氧化酶和二电子或四电子氧化还原酶。特别优选使用过氧化氢或酶。

按照第二种变化的备用组合物的获得方法, 可以包括: 在使用之前将一种或多种含直接染料 (卟啉和/或酞菁和附加的直接染料, 如果它们存在) 和/或染料前体 (发色基/成色剂) 的染料组合物, 它可以或不混合在一种或多种组合物中, 与含至少一种氧化剂的组合物 (氧化组合物) 混合。

氧化剂的含量相对于备用组合物重量以重量计通常是 1%-40%, 以重量计

优选 1%-20%。

一般地，采用的氧化组合物是水性组合物并可以是溶液或乳液的形式。

通常，将不含氧化剂的组合物与约 0.5 至 10 重量当量的氧化组合物混合。

应当注意，备用组合物的 pH 更特别地是在 3 和 12 之间并优选 4 和 10 之间。

备用组合物的 pH 可以采用尤其是选自前述的那些的碱化或酸化剂调节。

如前所述，本发明进一步涉及使用按照本发明的组合物对角蛋白纤维染色的方法。

按照第一种的变化，该方法在于，在氧化剂不存在下，涂敷组合物至湿或干的角蛋白材料，优选纤维，最后冲洗或不冲洗该组合物。

按照本发明的第二种变化，该方法在于，在氧化剂存在下，涂敷本发明的组合物至湿或干的角蛋白材料，然后使其作用一段足以得到希望的着色的时间。

所涂敷的组合物可以是备用组合物，即，通过即时混合一种或多种含染料的染料组合物与含至少一种氧化剂的组合物所得的组合物。

按照第二种变化的方法还可以在于涂敷不含氧化剂的染料组合物，然后涂敷含至少一种氧化剂的组合物，或反之亦然，中间清洗或不清洗。

显色所需时间是约几秒到 60 分钟，更特别地是约 1 到 40 分钟。

显色所需温度通常是在室温（15 到 25°C）和 250°C 之间，更特别地在室温和 180°C 之间和优选地在室温和 60°C 之间。

一旦显色所需时间过去，优选去除组合物。这可以用常规的方式实施，或者通过进行至少一次冲洗操作，或者通过进行一次或多次洗涤和冲洗操作，或者通过它们的组合进行。最后，干燥角蛋白材料或任其自然干燥。

当备用组合物不含氧化发色基前体（发色基或成色剂）而仅含一种或多种式（1）和/或（2）的直接染料和任选的一种或多种不同的附加直接染料作为染料时，在“调淡色彩（lightening）”条件下进行该步骤。

当在氧化剂存在下涂敷该组合物时，该方法可以包括在于单独贮存的预备步骤，一方面，一种或多种组合物含，在适于人角蛋白纤维染色的介质中，式（1）和或（2）的化合物，任选的至少一种附加的直接染料，任选的至少一种氧化发色基和/或至少一种成色剂，和，另一方面，含，在适于人角蛋白纤维染

色的介质中，至少一种氧化剂的组合物，然后，在使用时将它们混合在一起，然后涂敷此混合物至湿或干的角蛋白材料，持续足以显示希望着色的一段时间，此后，将角蛋白材料，在任选已将其冲洗后，任选以洗发剂洗涤，被再次冲洗并干燥。

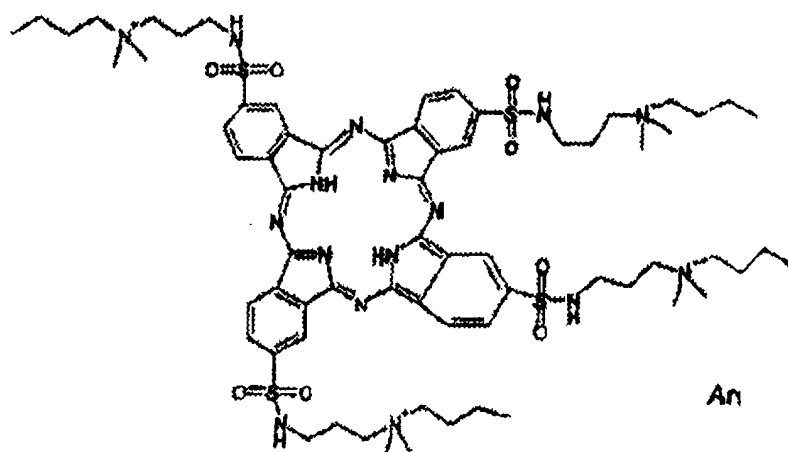
显色所需时间通常为约几秒到60分钟，更特别地为约1到40分钟。

显色所需温度通常是在室温（15 到 25°C）和 250°C 之间，更特别地在室温和 180°C 之间和最优选地在室温和 60°C 之间。

本发明的另一主题是用于角蛋白材料尤其是纤维染色的多室装置，包括一室或多室，在室中具有：在适于人角蛋白纤维染色的介质中，卟啉和/或酞菁型非金属阳离子或金属阳离子化合物，该化合物含作为金属元素的元素周期表IA或IIA 列的唯一一种或多种金属或金属离子，锌和硅；任选的至少一种附加的直接染料；任选的至少一种氧化发色基和/或至少一种成色剂；这些化合物存在于一种或多种组合物中，可以或可以不被混合，和，另一方面，包括含有包括在适于人角蛋白纤维染色的介质中至少一种氧化剂的组合物的室。

此装置可以配备适于涂敷所需混合物至纤维的装置，如专利 FR 2 586 913 所述的装置。

最后，本发明涉及具有下式的阳离子酞菁型化合物：



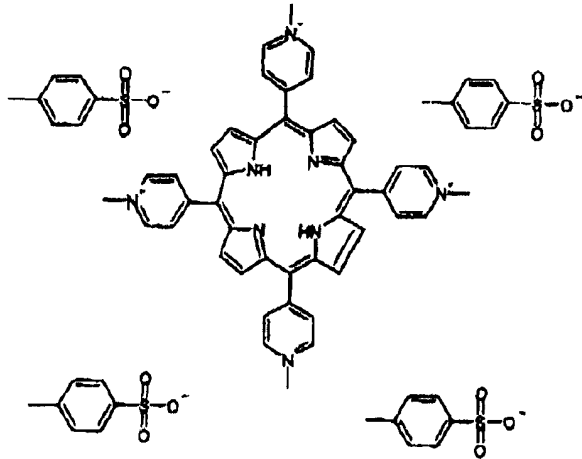
An 如前定义。

现在将提出本发明的具体但非限制性的实施例。

实施例

实施例 1:

染料 1: 5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶并)-卟啉四(对甲苯磺酸盐)



制备下面组合物 A:

化合物	浓度(g%)
(50/50 C8/C10)烷基多葡糖苷(2) , 60%的缓冲水溶液	10
苯甲醇	10
聚乙二醇 400 (8 EO)	12
染料 1	0.5
20.6% 氨水	13
水	加至 100%

染料的吸收

- 配制物 A 与市售的 40-体积（40-volumes）的过氧化氢水溶液混合（重量/重量混合物（weight-for-weight mixture）），然后涂敷至含 90%白发的永久卷发的发络上（配制物/发络质量比：10/1），
 - 在室温下(T = 25°C ± 3°C) 20 分钟保留时间后，将发络冲洗并用洗发剂洗发一次 (Elsève 多种维他命剂)，
 - 使用比色计测定颜色吸收(CM2002 比色计，标准光源 D65- 10° SCI)
- 如下表所示，在头发上染料表现出良好的吸收。

	颜色
未染色的发络	灰色
染料 1	深褐色

相对反复洗发的牢固性

- 配制物 A 与市售的 40-体积的过氧化氢水溶液混合（重量/重量混合物），

然后涂敷至含 90%白发的灰发的发络上，经漂白敏化配制物/发络质量比是 10/1，

- 在室温下($T = 25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$)20 分钟保留时间后，冲洗发络并干燥，测定比色值，
- 接着用洗发剂洗发络 6 次，之后再次测定比色值，
- 洗发 6 次后测定的比色值与洗发前的比色值相比较。

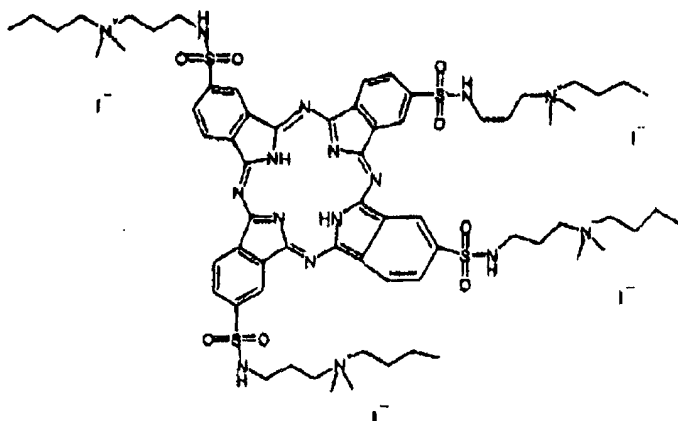
结果表明敏化后的毛发（褐色）上得到的色彩相对反复洗发表现出非常好的牢固性。

染料 1

	ΔE^{*ab} (洗发前/后)
洗发前的染料 1	1.19
洗发 6 次后的染料 1	

实施例 2:

染料 2: 式 $\text{C}_{66}\text{H}_{102}\text{N}_{18}\text{O}_8\text{S}_4\text{I}_4$



制备下面组合物 B:

化合物	浓度 (g%)
(50/50 C8/C10)烷基多葡糖苷 (2) , 60%的缓冲水溶液	10
苯甲醇	10
聚乙二醇 400 (8 EO)	12
染料 2	0.5
20.6% 氨水	13

水	加至 100%
---	---------

染料的吸收

- 配制物 B 与市售的 40-体积的过氧化氢水溶液混合（重量/重量混合物），然后涂敷至含 90%白发的永久卷发的发络上（配制物/发络质量比：10/1），
 - 在室温下($T = 25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$) 20 分钟保留时间后，将发络冲洗并用洗发剂洗发一次 (Elsève 多种维他命剂)，
 - 使用比色计测定颜色吸收(CM2002 比色计，标准光源 D65- 10° SCI)
- 如下表所示，在毛发上染料表现出良好的吸收。

	颜色
未染色的发络	灰色
染料 2	深绿蓝色

相对反复洗发的牢固性

- 配制物 B 与市售的 40-体积的过氧化氢水溶液混合（重量/重量混合物），然后涂敷至含 90%白发的永久卷曲灰发的发络上，经漂白敏化。配制物/发络质量比是 10/1，
- 在室温下($T = 25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$)20 分钟保留时间后，冲洗发络并干燥，测定比色值。
- 接着用洗发剂洗发络 6 次，之后再次测定比色值
- 洗发 6 次测定的比色值与洗发前的比色值相比较。

结果表明敏化后的毛发（绿兰色）上得到的色彩相对反复洗发表现出非常好的牢固性。

染料 2

	ΔE^*_{ab} (洗发前/后)
洗发前的染料 2	1.68
洗发 6 次后的染料 2	

染料 2 的光稳定性

- 配制物 B 与市售的 40-体积的过氧化氢水溶液混合（重量/重量混合物）然后涂敷至含 90%白发的永久卷曲灰发（PWG）络上（配制物/发络质量比：10/1），
- 在室温下($T = 25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$) 20 分钟保留时间后，冲洗发络并干燥，测定比

色值,

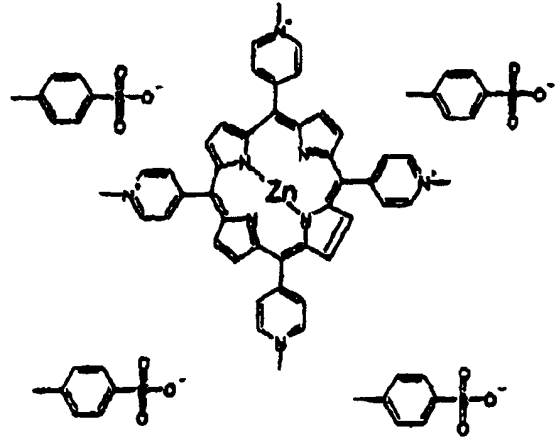
- 然后将每绺卷发的一半置于“日晒试验”中测试 18 小时（强度等于在 8 月份日照三星期），未光照射的一半用作对照，
- 被光照射后测定的比色值与照射前的值相比较。

如下表所示，染料 2 表现出很好的光稳定性。

	ΔE^*ab (洗发前/后)
光试验前的染料 2	2.28
光试验后的染料 2	

实施例 3:

染料 3 5,10,15,20-四(4-(N-甲基吡啶鎓)-21H,23H-卟啉四甲苯磺酸锌



制备下面组合物 C:

组分	g%
以 2mol 甘油多甘油化的油醇	4
以 4mol 甘油多甘油化的油醇	5.69AM
油酸	3
Akzo 公司以商品名 Ethomeen 012 销售的含 2mol 环氧乙烷的油胺	7
月桂基氨基琥珀酰胺酸二乙基氨基丙基酯，钠盐，含 55% AM	3.0AM
油醇	5
油酸二乙醇酰胺	12
乙醇	7
丙二醇	3.5
二丙二醇	0.5

丙二醇单甲基醚	9
抗氧化剂/螯合剂	适量
醋酸铵	0.8
35%焦亚硫酸钠的水溶液	0.455
染料 3	3.71
20%氨水	10
软化水, 加至	100g

染料的吸收

- 配制物 C 与市售的 20-体积的过氧化氢水溶液混合（重量/重量混合物），然后涂敷至含 90%白发的漂白发的发络上（配制物/发络质量比：10/1），
 - 在室温下($T = 25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$) 20 分钟保留时间后，冲洗发络并用洗发剂洗发一次 (Elsève 多种维他命剂)，
 - 使用比色计测定颜色吸收(CM2002 比色计，标准光源 D65-10° SCI)
- 如下表所示，在毛发上染料表现出良好的吸收。

	颜色
未染色的发络	灰色
染料 3	深绿色

染料 3 的光稳定性

- 经如上所述方案染色的发络（见“染料吸收”段落）置于“日晒试验”中测试 18 小时（强度等于在 8 月份日照三星期），
 - 被光照射后测定的比色值与照射前的值相比较。
- 如下表所示，染料 3 表现出良好的光稳定性。

	ΔE^*_{ab} (洗发前/后)
光试验前的染料 3	4.51
光试验后的染料 3	