[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A61K 7/13
B65D 81/32

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99111494.9

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246331A

[22]申请日 1999.7.8 [21]申请号 99111494.9

[30]优先权

[32]1998.7.9 [33]FR [31]98/08834

[71]申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 C·龙多 G·朗 J·科特雷特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 44 页 说明书 49 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有阳离子直接染料与聚合物增稠剂的用于角蛋白纤维的染色组合物

[57]摘要

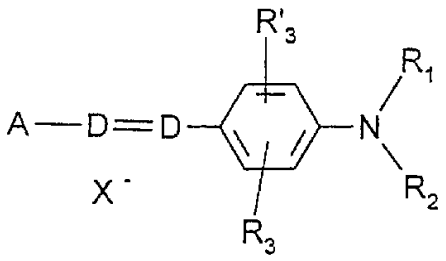
本发明涉及一个用于角蛋白纤维,特别是人体的角蛋白纤维,如头发的染色组 合物,其中在适用于染色的介质中,含有至少一个确定化学式的阳离子直接染 料,其特征是它还含有至少一个聚合物增稠剂。本发明也涉及用该组合物实施染 色的方法与装置。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1，用于角蛋白纤维，特别是人体的角蛋白纤维，如头发的染色的组合物，其中在适用于染色的介质中含有（i）至少一个具有如下化学式（I），（II），（III），（III'），（IV）的化合物，

a）具有化学式（I）的化合物：



(I)

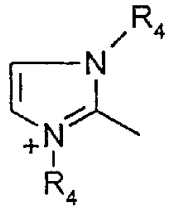
式中的 D 代表一个氮原子或 CH 基，

R_1 与 R_2，可以是相同或不同的，代表一个氢原子；一个 C_1—C_4 烷基，它可被一个 CN，OH 或 NH_2 基所取代或与苯环的一个碳原子形成一个任选含氧或氮的杂环，并可被一个或多个的 C_1—C_4 烷基所取代；或一个 4'-氨基苯基，

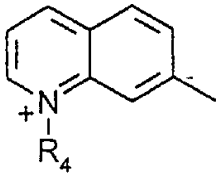
R_3 与 $R_{3'}$，可以是相同或不同的，代表一个氢原子或卤素原子，如氯、溴、碘与氟，氰基，C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基或乙酰氧基，

X^- 代表一个阴离子，优先选自氯离子，甲基硫酸根和醋酸根，

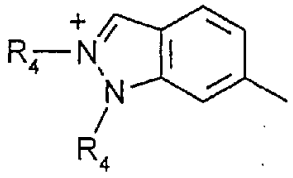
A 代表一个具有下列结构 A1—A19 的基团：



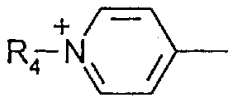
A_1 ;



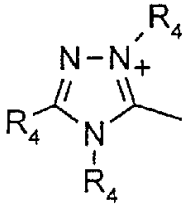
A_2 ;



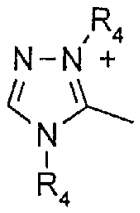
A_3



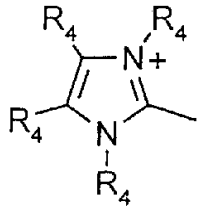
A_4 ;



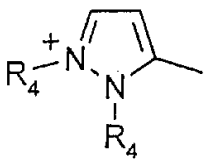
A_5 ;



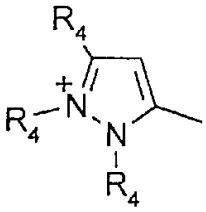
A_6 ;



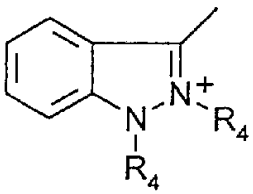
A_7 ;



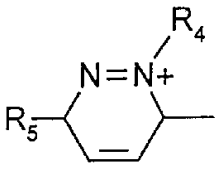
A_8 ;



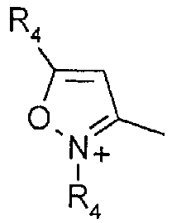
A_9 ;



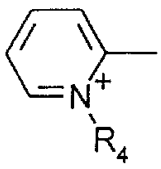
A_{10} ;



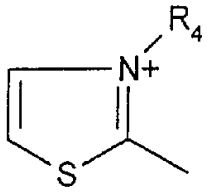
A_{11} ;



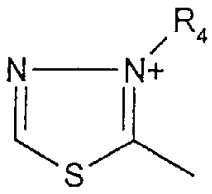
A_{12}



A_{13} ;

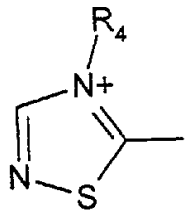


A_{14} ;

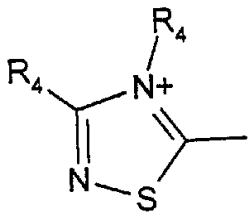


A_{15}

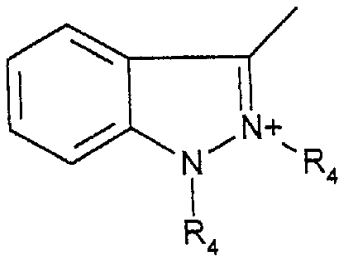
99.07.10



；

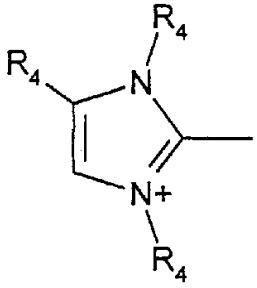


；



A_{16} A_{17} A_{18}

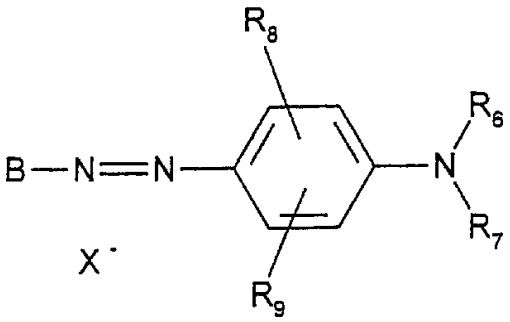
和



A_{19} ；

式中的 R_4 代表一个可被一个羟基取代的 C_1—C_4 烷基，R_5 代表一个 C_1—C_4 烷氧基，条件是，当 D 代表 CH 基时，A 代表 A_4 或 A_{13}，而 R_3 不是一个烷氧基，R_1 与 R_2 不同时是一个氢原子：

b）具有化学式（II）的化合物：



(II)

式中的 R_6 代表一个氢原子或 C_1—C_4 烷基，

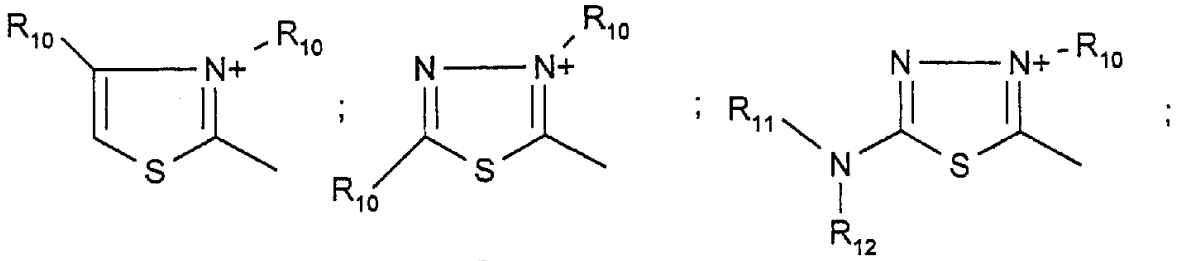
R_7 代表一个氢原子，一个可被 CN 基或氨基取代的烷基，一个 4'-氨基苯基或与 R_6 形成一个可被 C_1—C_4 烷基取代的氧化和/或氮化的杂环，

R_8 与 R_9，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，一个卤素原子，如溴、氯、碘或氟，一个 C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基，一个 CN 基，

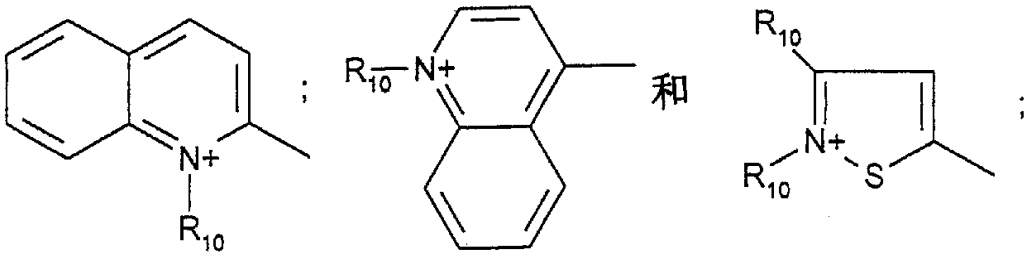
X-代表一个阴离子，优先选自氯离子，甲基硫酸根与醋酸根，

B 代表一个具有如下结构式 B1—B6 的基团：

98.07.10



B1 B2 B3

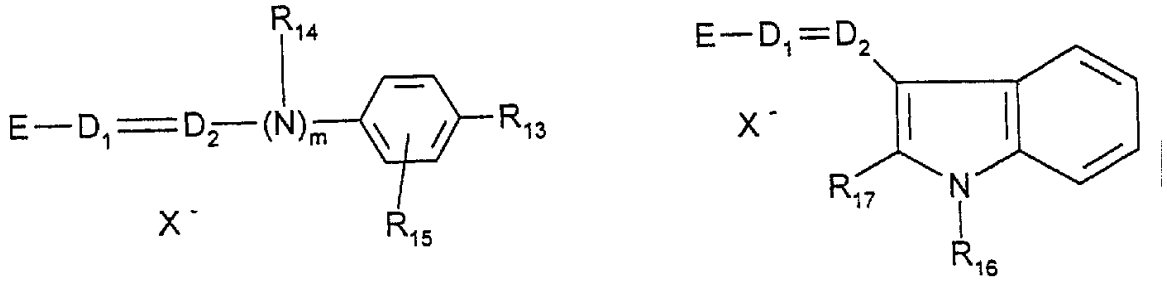


B4 B5 B6

式中的 R_{10} 代表一个 C_1—C_4 烷基，

R_{11} 与 R_{12}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，或一个 C_1—C_4 烷基；

c）具有化学式（III）与（III'）的化合物



(III) (III')

式中的 R_{13} 代表一个氢原子，一个 C_1—C_4 烷基，一个卤素原子，如溴、氯、碘或氟，或一个氨基，

R_{14} 代表一个氢原子，一个 C_1—C_4 烷基，或与一个苯环的碳原子形成一个可被一个或多个 C_1—C_4 烷基取代的任选含氧和/或氮的杂环，

R_{15} 代表一个氢原子或一个卤素原子，如溴、氯、碘或氟，

R_{16} 与 R_{17}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，或一个 C_1—C_4 烷基，

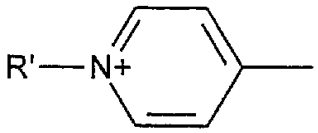
D_1 与 D_2，可以是相同或不同的，代表一个氮原子或 CH 基，

m=0 或 1

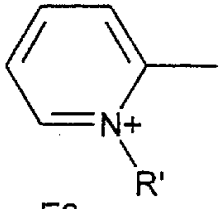
当 R_{13} 代表一个未取代的氨基时，D_1 与 D_2 同时代表一个 CH 基，m=0，

X-代表一个阴离子，优先选自氯离子，甲基硫酸根与醋酸根，

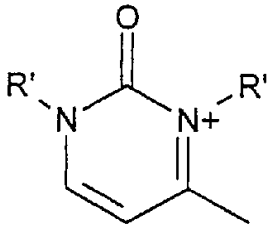
E 代表一个具有下列结构式 E1—E8 的基团：



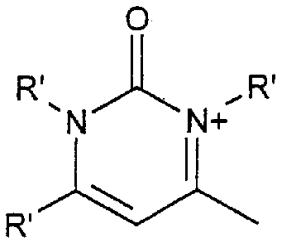
E1 ；



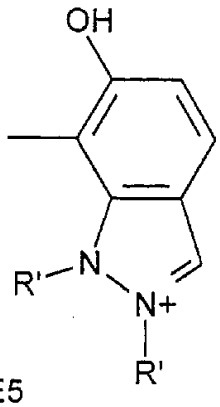
E2 ；



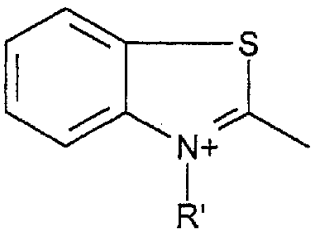
E3 ；



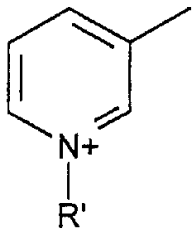
E4 ；



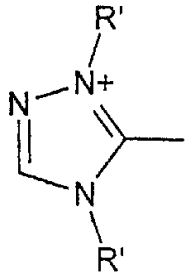
E5



E6 ；



E7 和

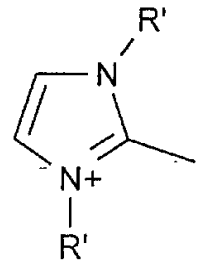


E8

式中的 R'代表一个 C_1—C_4 烷基；

当 m=0，D_1 代表一个氮原子时，E 可以是具有结构式 E9 的基团：

E9

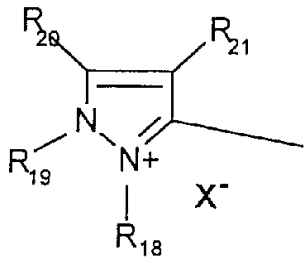


式中的 R'代表一个 C_1—C_4 烷基；

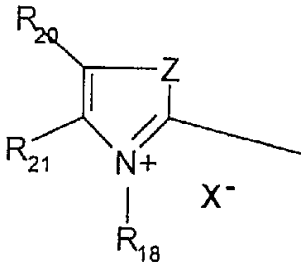
d）具有化学式（IV）的化合物

$$G - N = N - J \qquad (IV)$$

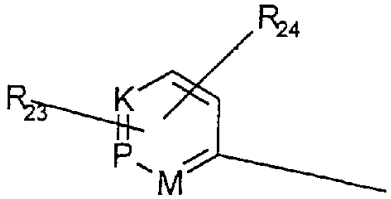
式中的 G 代表一个具有如下结构式 G_1—G_3 的基团：



G_1



G_2



G_3

结构式 G_1—G_3 中，R_{18} 代表一个 C_1—C_4 烷基，一个可被 C_1—C_4 烷基取代的苯基，或一个卤素原子，如氯、溴、碘与氟；

R_{19} 代表一个 C_1—C_4 烷基或苯基；

R_{20} 与 R_{21}，可以是相同或不同的，代表一个 C_1—C_4 烷基，苯基，或在 G_1 结构式中共同形成一个被一个或多个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基或 NO_2 基取代的苯环，或在 G_2 结构式中共同形成一个可能被一个或多个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，或 NO_2 基取代的苯环；

R_{20} 还可以是一个氢原子；

Z 代表一个氧原子，硫原子或-NR_{19} 基；

M 代表一个-CH，-CR 基（R 代表 C_1—C_4 烷基）或-NR_{22}（X^-）r 基；

K 代表一个-CH，-CR（R 代表 C_1—C_4 烷基）或-NR_{22}（X^-）r 基；

P 代表一个-CH，-CR（R 代表 C_1—C_4 烷基）或-NR_{22}（X^-）r 基；r 代表零或 1；

R_{22} 代表一个 O^- 原子，C_1—C_4 烷氧基或一个 C_1—C_4 烷基；

R_{23} 与 R_{24}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子或卤素原子，如氯、溴、碘与氟，一个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，-NO_2 基；

X^- 代表一个阴离子，优先选自氯离子，碘离子，甲基硫酸根，乙基硫酸根，醋酸根与高氯酸根；

条件是：

当 R_{22} 是 O^- 时，r=0；

当 K 或 P 或 M 是-N-（C_1—C_4 烷基）X^- 时，R_{23} 或 R_{24} 不是一个氢原子；

当 K 是-NR_{22}（X^-）r 时，M = P =-CH，-CR；

当 M 是-NR_{22}（X^-）r 时，K = P =-CH，-CR；

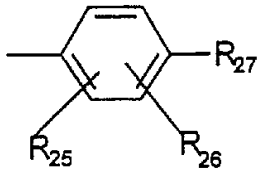
当 P 是-NR_{22}（X^-）r 时，K = M =-CH 或-CR；

当 Z 是一个硫原子，并 R_{21} 是 C_1—C_4 烷基时，R_{20} 不是一个氢原子；

当 Z 是-NR_{22}，并 R_{19} 是 C_1—C_4 烷基时，在结构式 G_2 中的至少一个 R_{18}，R_{20} 或 R_{21} 不是一个 C_1—C_4 烷基；

式中的 J 代表：

(a) 一个具有如下结构式 J_1 的基团：



J_1

在结构式 J_1 中，R_{25} 代表一个氢原子，一个卤素原子，如氯、溴、碘与氟，一个 C_1—C_4 烷基，一个 C_1—C_4 烷氧基，一个-OH，-NO_2，-NHR_{28}，-$NR_{29}R_{30}$，-NHCO（C_1—C_4 烷基），或与 R_{26} 共同形成一个含有或不含有一个或多个杂原子，如氮，氧或硫的具有 5 或 6 个链节的环；

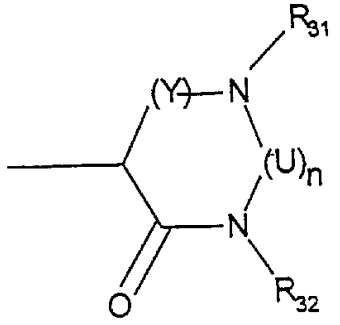
R_{26} 代表一个氢原子，一个卤素原子，如氯、溴、碘与氟，一个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，或与 R_{27} 或 R_{28} 共同形成一个含有或不含有一个或多个杂原子，如氮，氧或硫的具有 5 或 6 个链节的环；

R_{27} 代表一个氢原子，一个-OH 基，-NHR_{28} 基，-$NR_{29}R_{30}$ 基；

R_{28} 代表一个氢原子，一个 C_1—C_4 烷基，单羟基烷基（C_1—C_4），多羟基烷基（C_2—C_4），苯基；

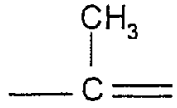
R_{29} 与 R_{30}，可以是相同或不同的，代表一个 C_1—C_4 烷基，单羟基烷基（C_1—C_4），多羟基烷基（C_2—C_4）；

（b）一个具有 5 或 6 个链节的含氮杂环，它也可以含有其它的杂原子和/或羰基，并可被一个或多个的 C_1—C_4 烷基，氨基或苯基取代，特别具有下列的结构式 J_2：



J_2

在 J_2 结构式中，R_{31} 与 R_{32}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，一个 C_1—C_4 烷基，苯基；

Y 代表-CO-基或  基；

n=0 或 1，当 n=1 时，U 代表-CO-基；

其特征在于该组合物还含有（ii）至少一个聚合物增稠剂，包括：

1-丙烯酸的交联均聚物；

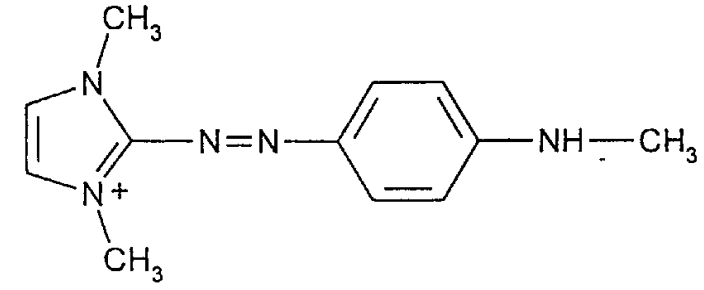
2-完全中和或部分中和的 2-丙烯基酰胺-2-甲基丙烷磺酸的均聚物和共聚物；

3-丙烯酸铵的均聚物和丙烯酸铵与丙烯酰胺的共聚物；

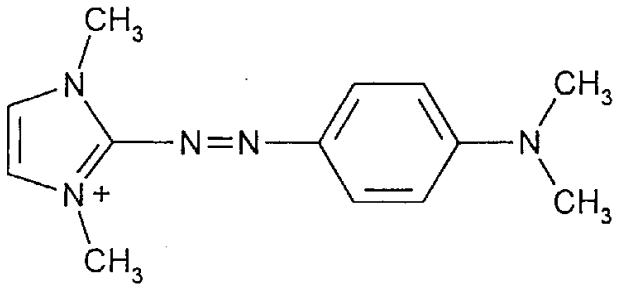
4-C_1—C_6 烷基的丙烯酸酯与（甲基）丙烯酸的交联共聚物；

5-含有酯型和/或酰胺型的不饱和烯基单体的非离子性共聚物与均聚物；

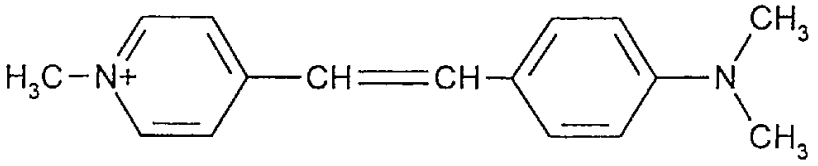
2，据权利要求 1 的组合物，其特征是上述具有化学式（I）的阳离子直接染料可以选自具有下列结构（I1）—（I54）的化合物：



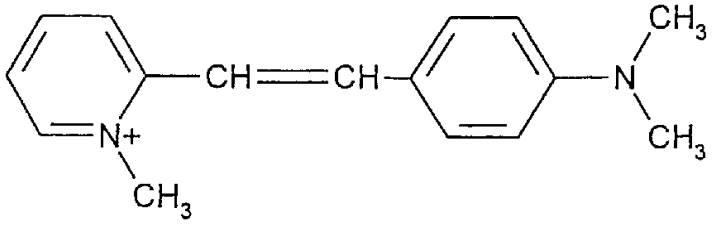
(I1)



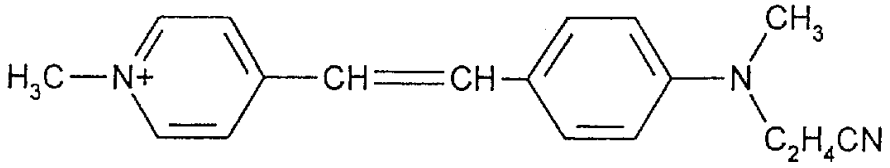
(I2)



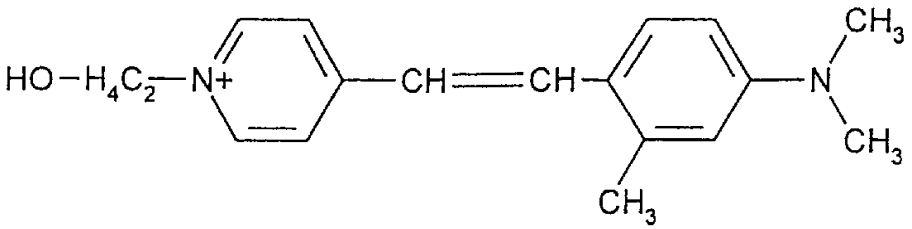
(I3)



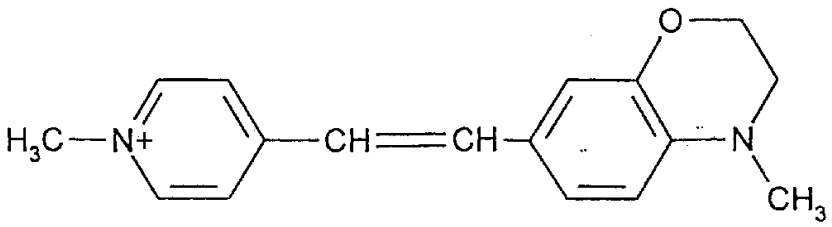
(I4)



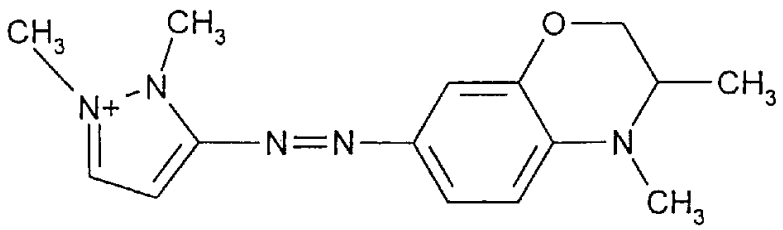
(I5)



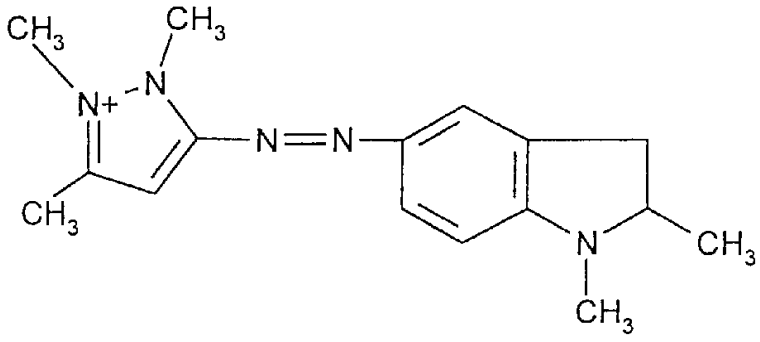
(I6)



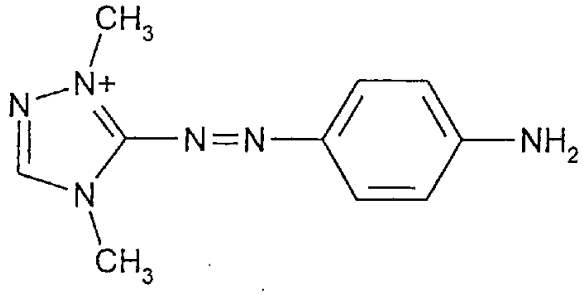
Cl^- (I7)



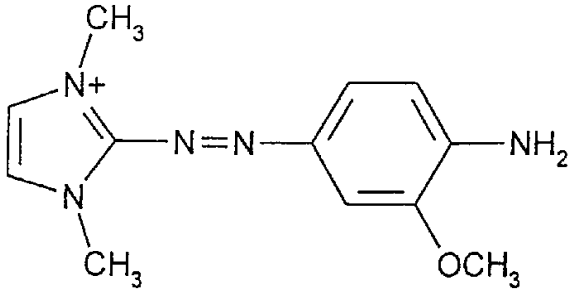
Cl^- (I8)



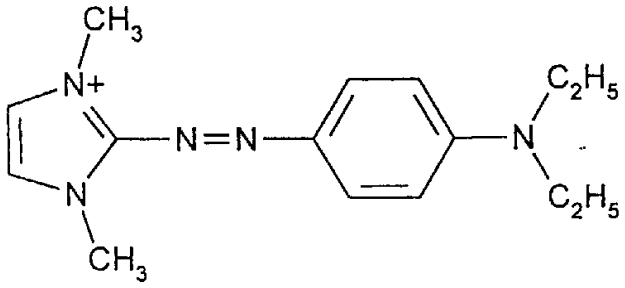
Cl^- (I9)



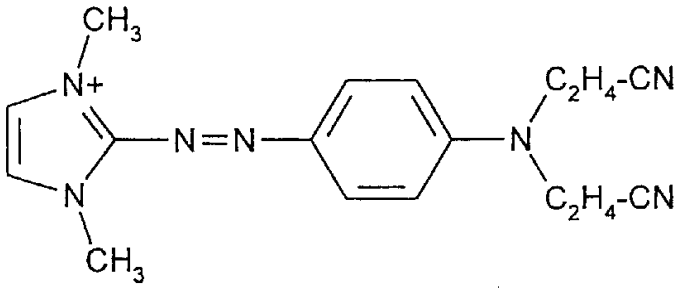
Cl^- (I10)



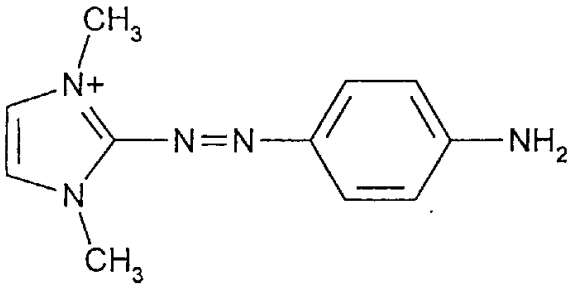
Cl^- (I11)



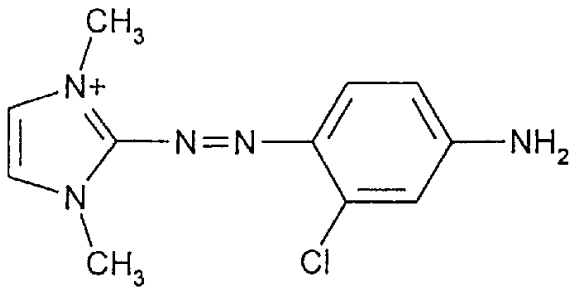
Cl^- (I12)



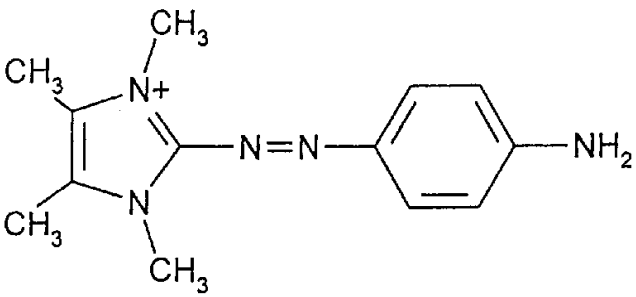
Cl^- (I13)



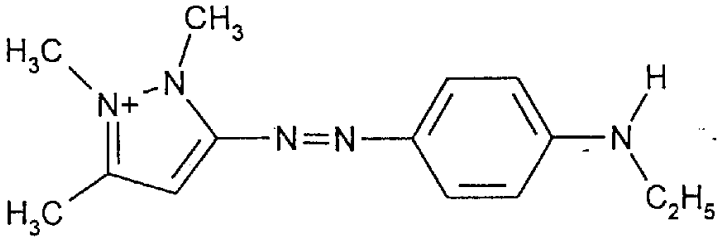
Cl^- (I14)



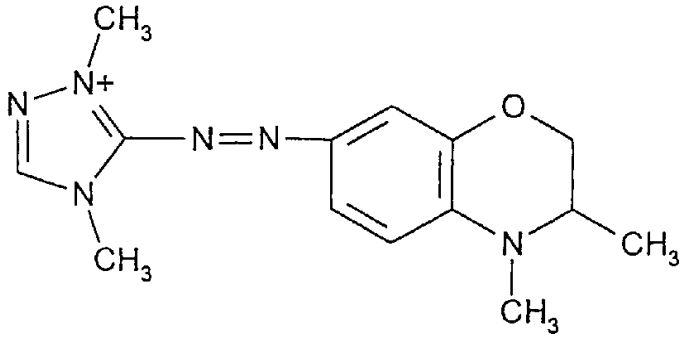
Cl^- (I15)



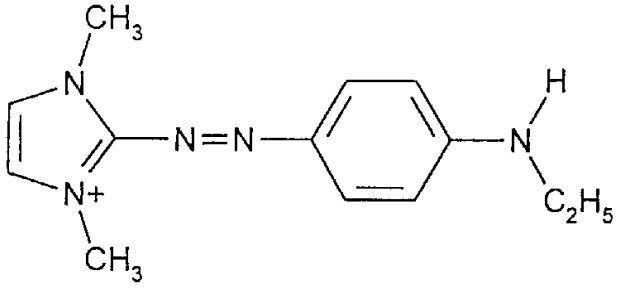
Cl^- (I16)



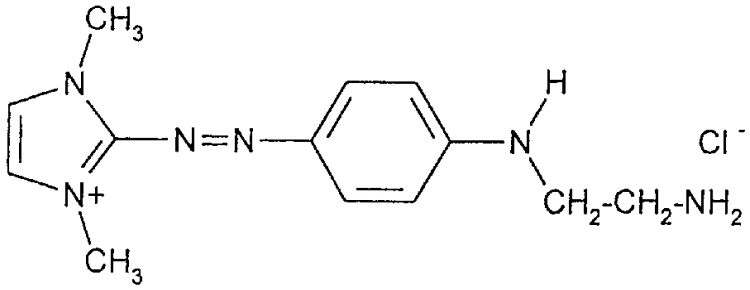
Cl^- (I17)



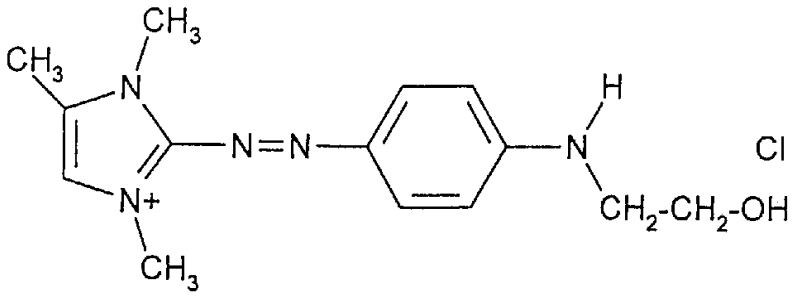
Cl^- (I18)



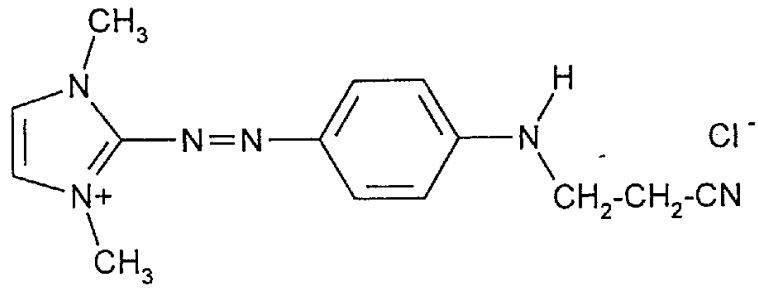
Cl^- (I19)



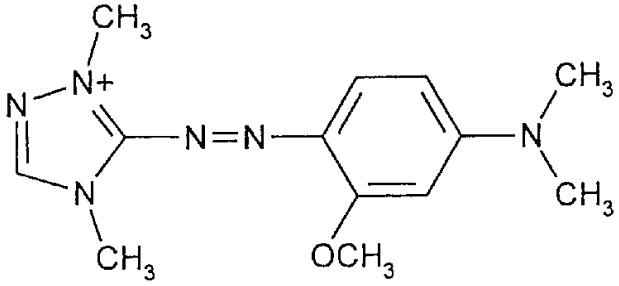
Cl^- (I20)



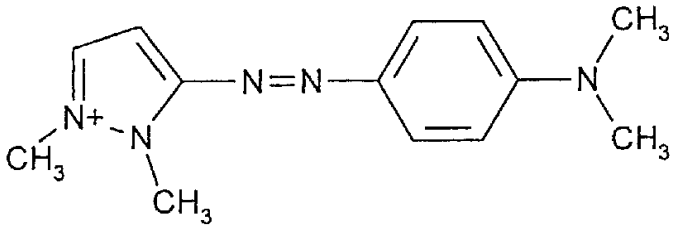
Cl^- (I21)



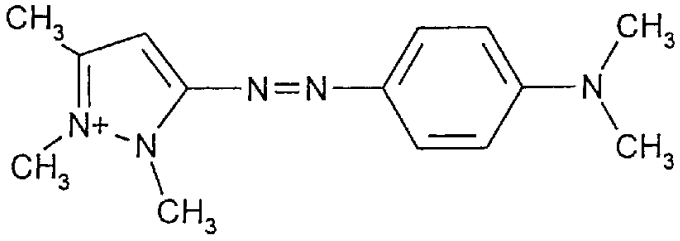
(I22)



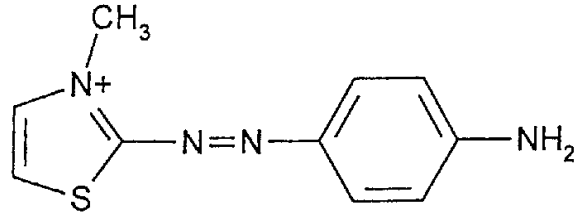
(I23)



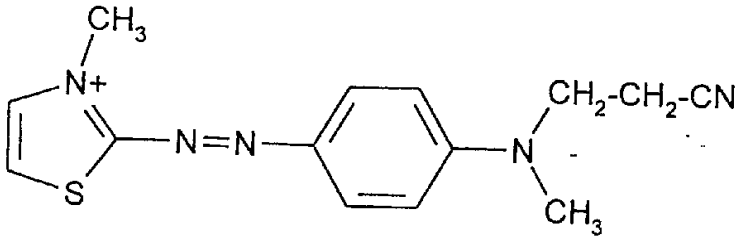
(I24)



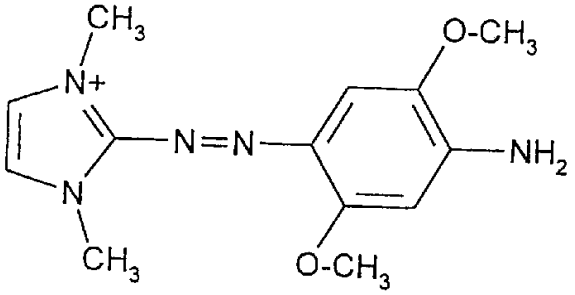
(I25)



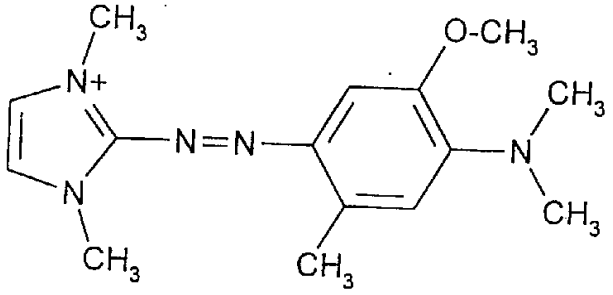
(I26)



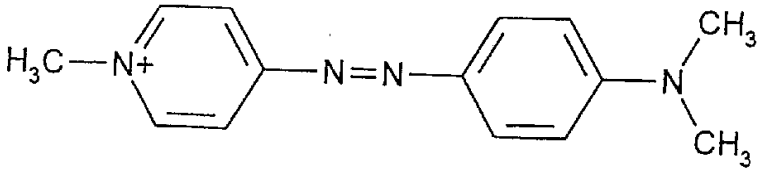
Cl⁻ (I27)



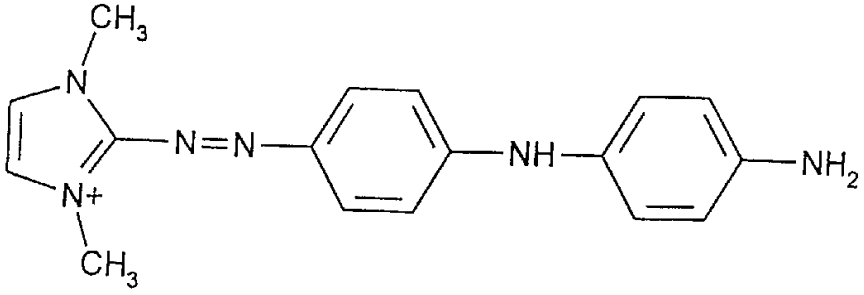
Cl⁻ (I28)



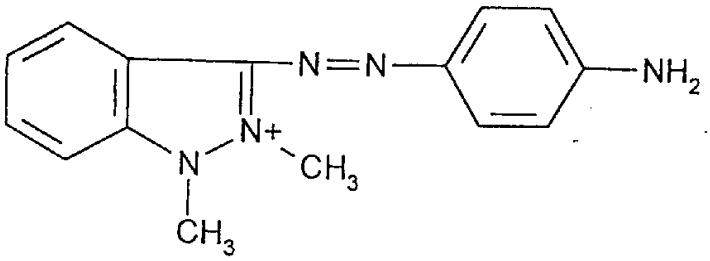
Cl⁻ (I29)



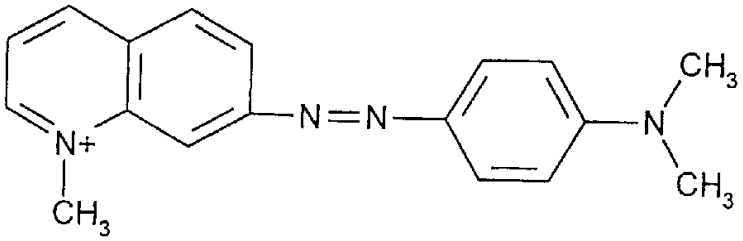
Cl⁻ (I30)



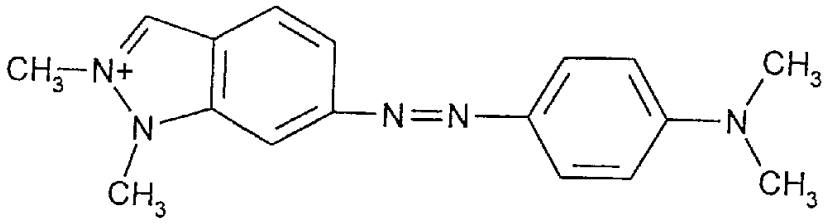
Cl⁻ (I31)



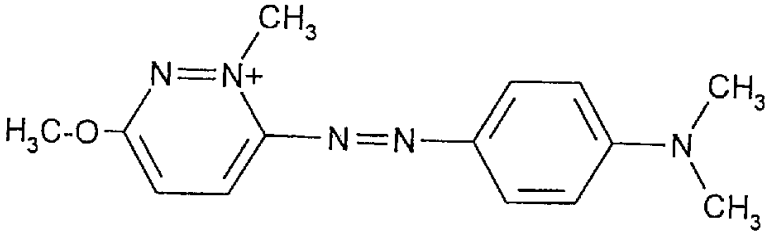
(I32)



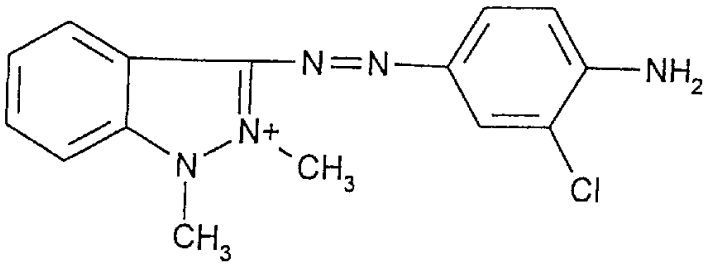
(I33)



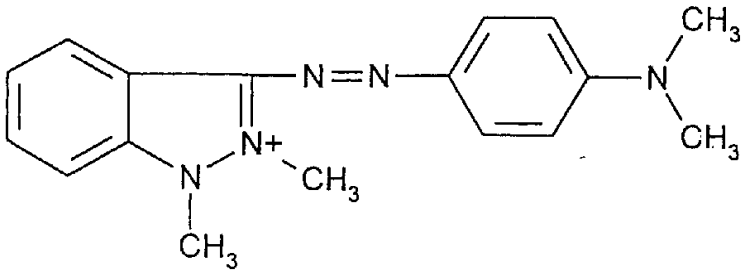
(I34)



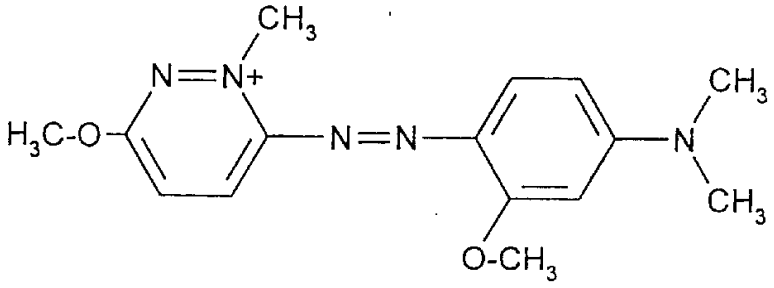
(I35)



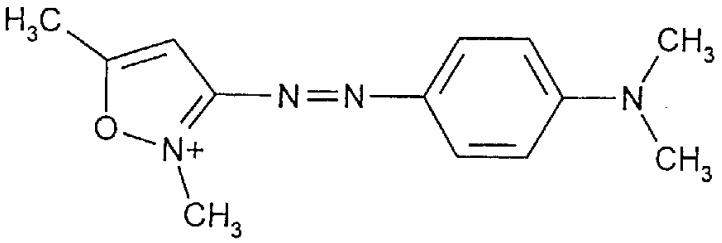
(I36)



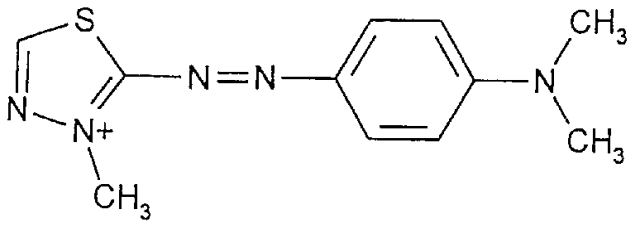
(I37)



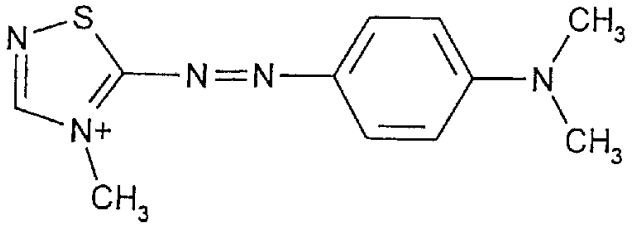
(I38)



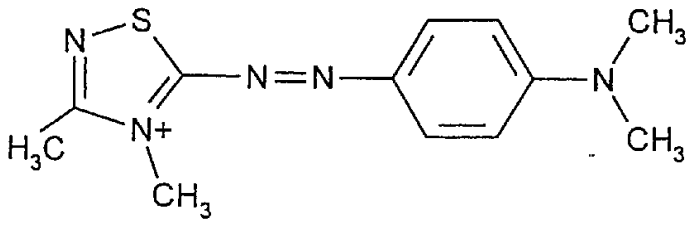
(I39)



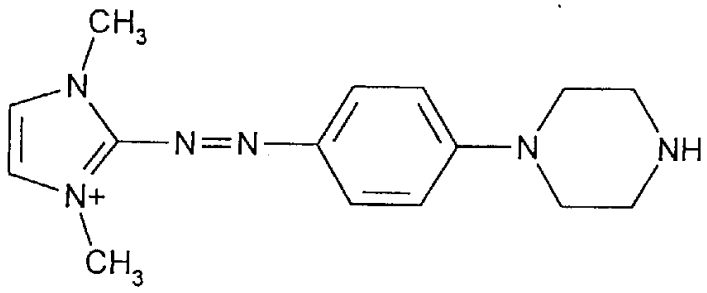
(I40)



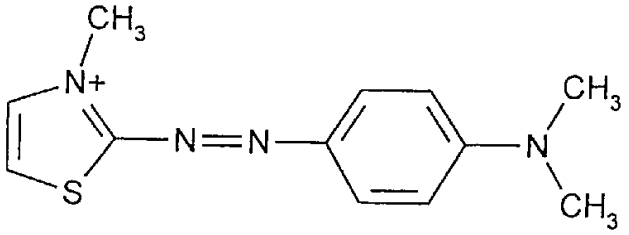
(I41)



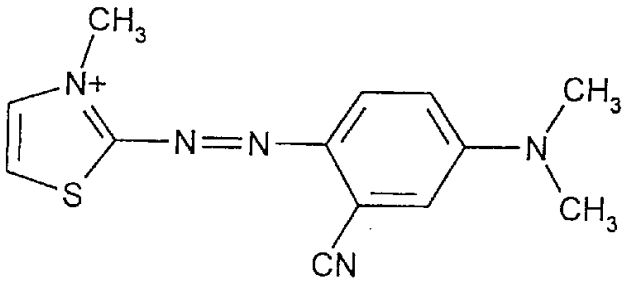
(I42)



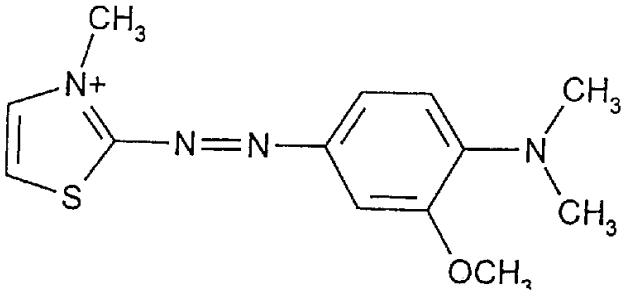
(I43)



(I44)

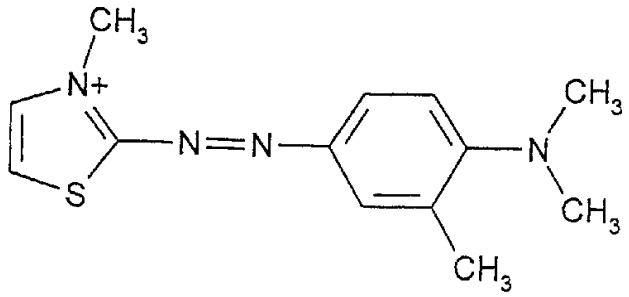


(I45)

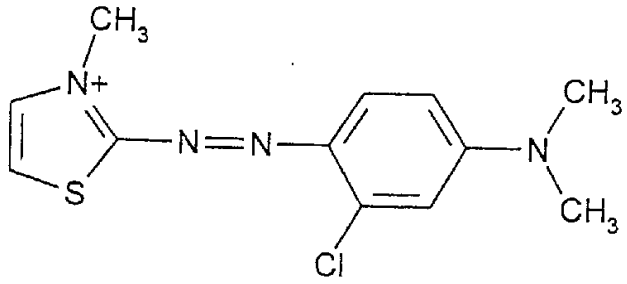


(I46)

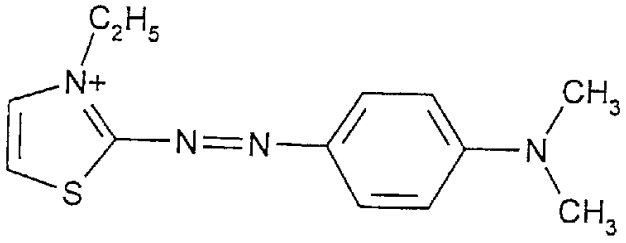
88-07-10



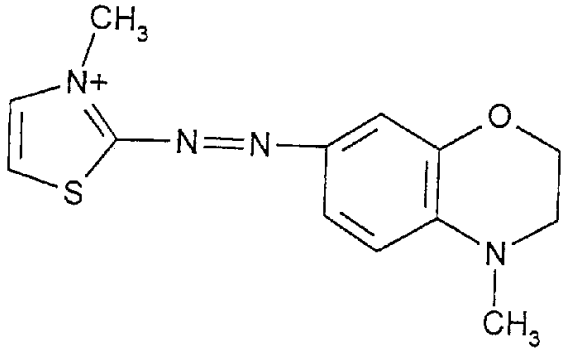
(147)



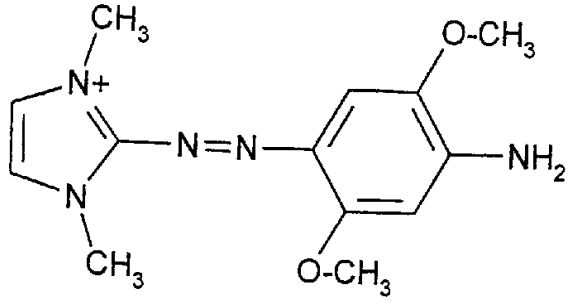
(148)



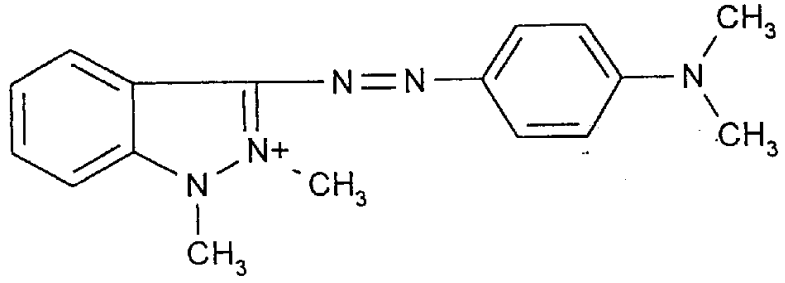
(149)



(150)

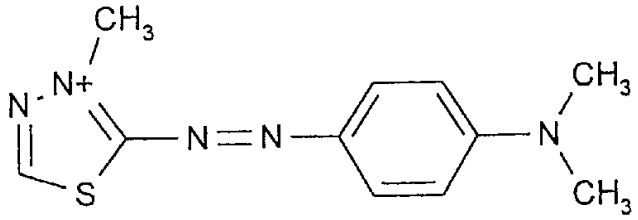


(151)



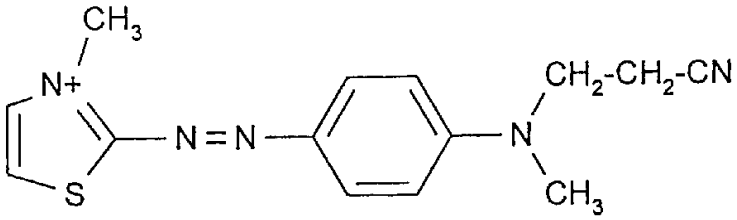
(I52)

;



(I53)

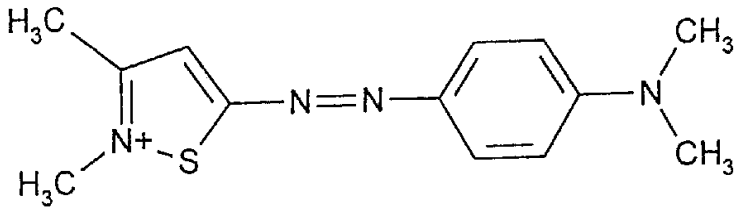
;



(I54)

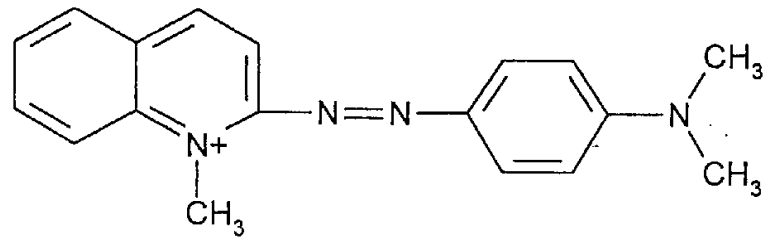
3，据权利要求 2 的组合物，其特征是上述阳离子直接染料是具有结构式（I1），（I2），（I14），与（I31）的化合物。

4，据权利要求 1 的组合物，其特征是上述具有化学式（II）的阳离子直接染料可以是具有下列结构式（II1）—（II9）的化合物：



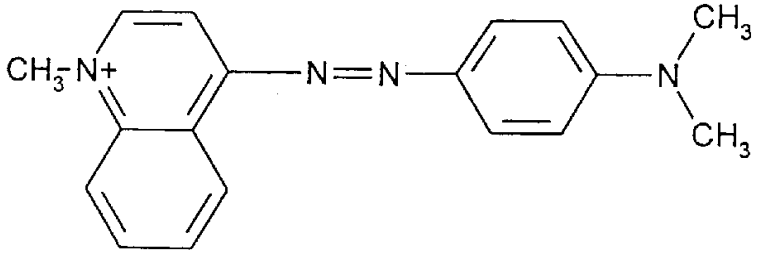
(II1)

;



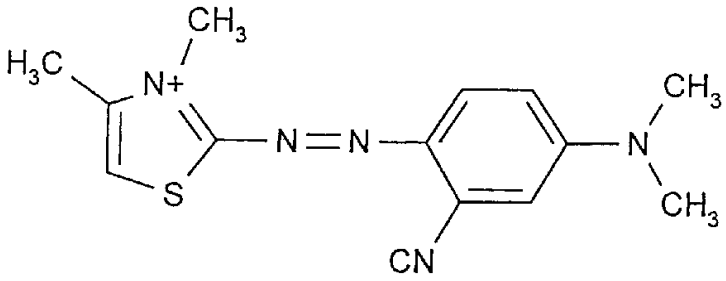
(II2)

;



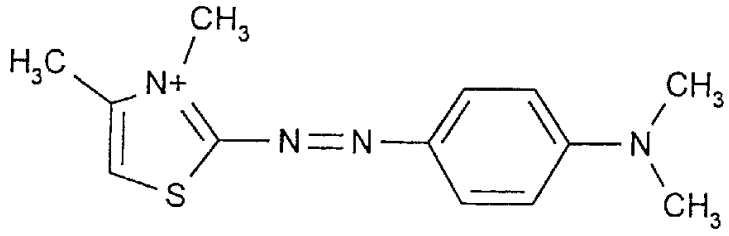
(II3)

;



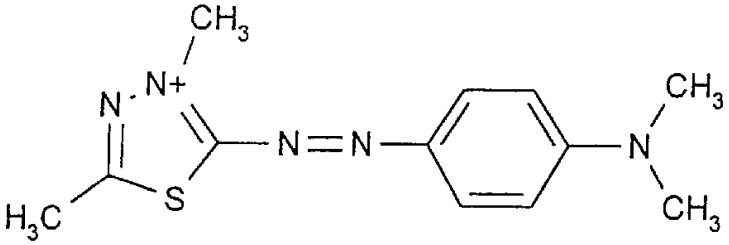
(II4)

;



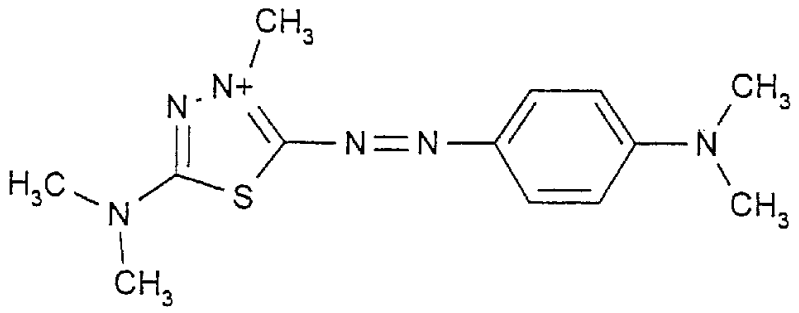
(II5)

;



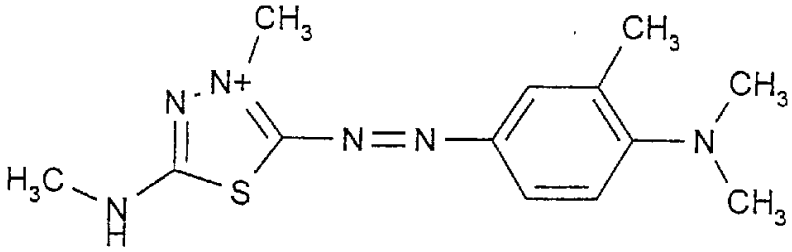
(II6)

SIPO



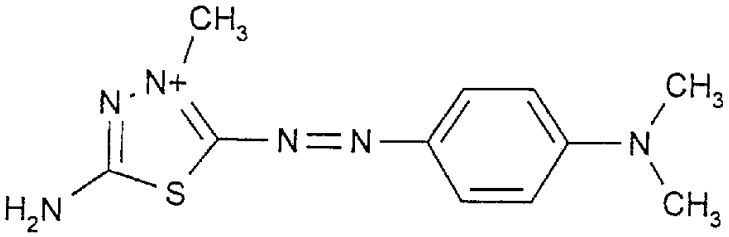
$CH_3SO_4^-$ (II7)

;



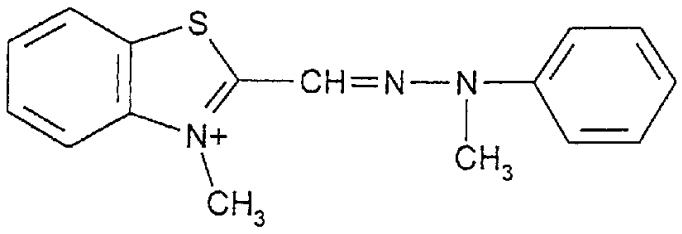
$CH_3SO_4^-$ (II8)

；和



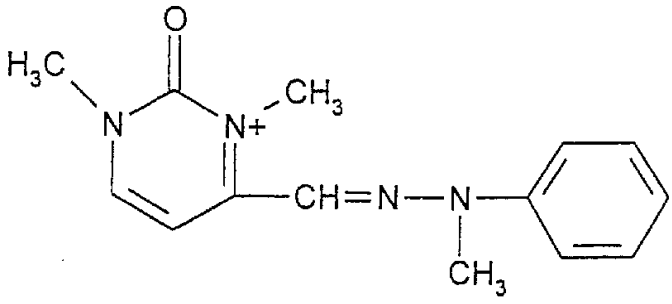
$CH_3SO_4^-$ (II9)

5，据权利要求 1 的组合物，其特征是上述具有化学式（III）的阳离子直接染料可以是具有下结构式（III1）—（III18）的化合物：

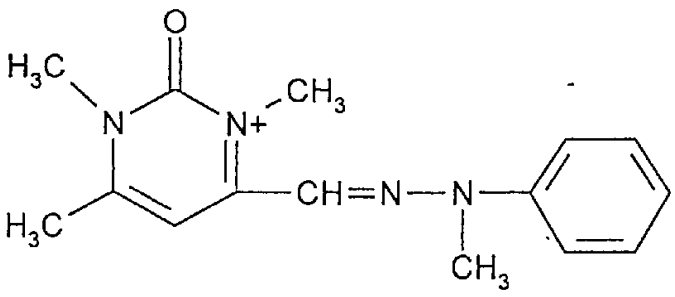


Cl^- (III1)

;

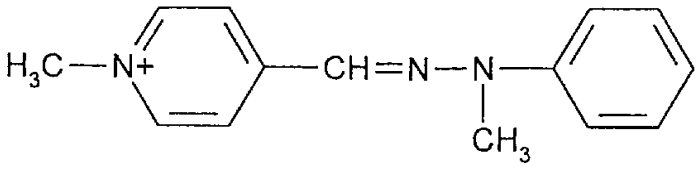


Cl^- (III2)



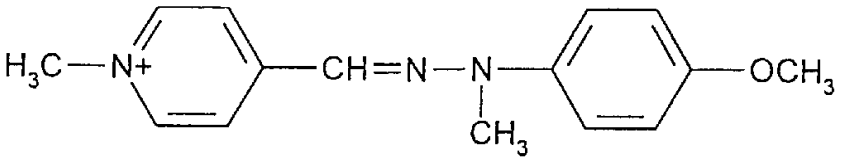
Cl^- (III3)

;



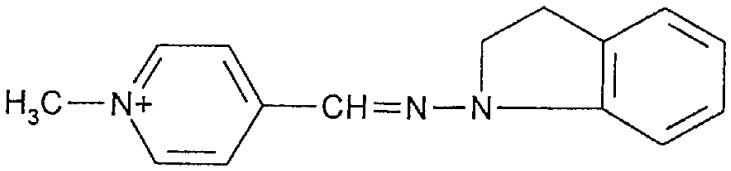
$CH_3SO_4^-$ (III4)

;



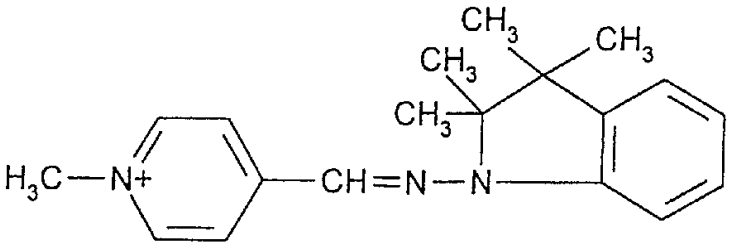
Cl^- (III5)

;



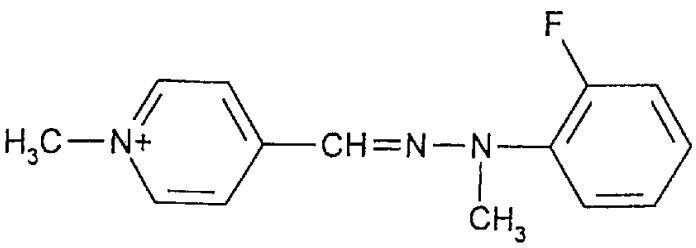
$CH_3SO_4^-$ (III6)

;



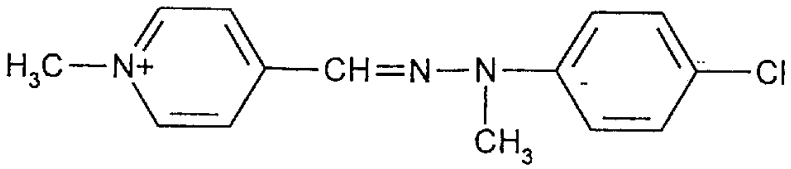
$CH_3SO_4^-$ (III7)

;



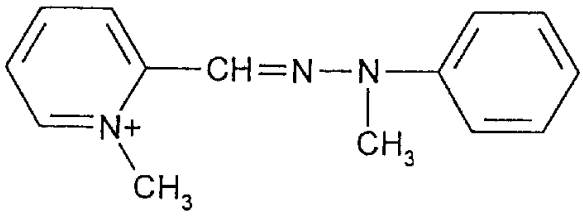
Cl^- (III8)

;



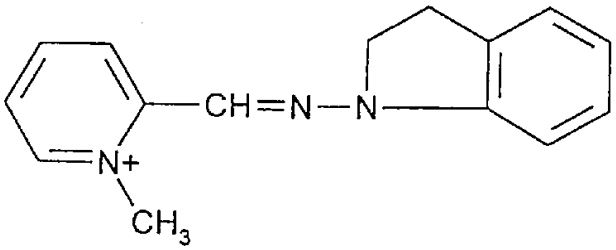
(III9)

;



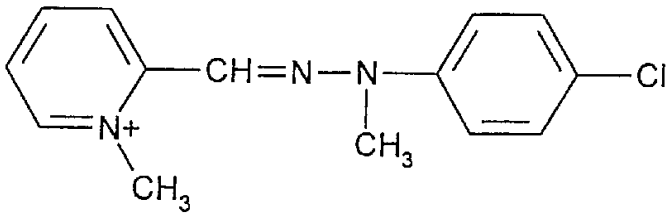
(III10)

;



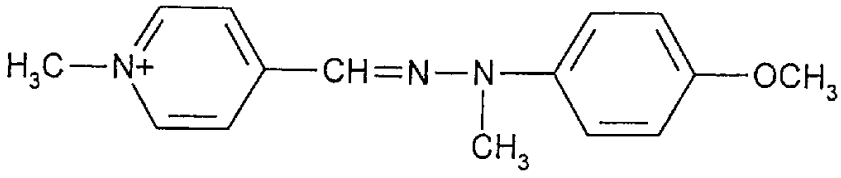
(III11)

;



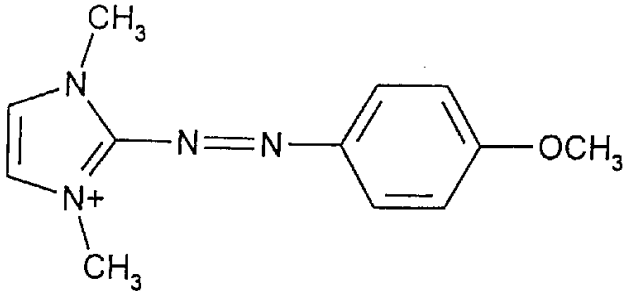
(III12)

;



(III13)

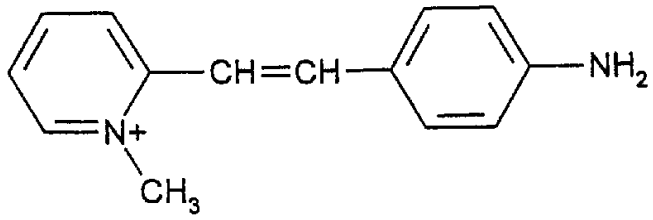
;



(III14)

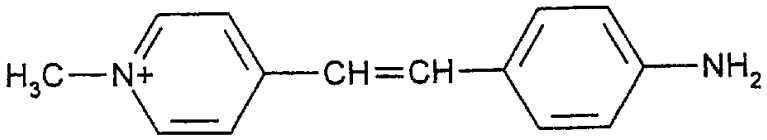
;

99.07.10



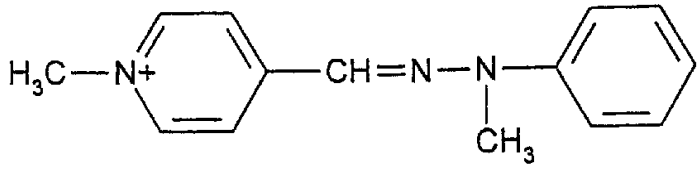
(III15)

;



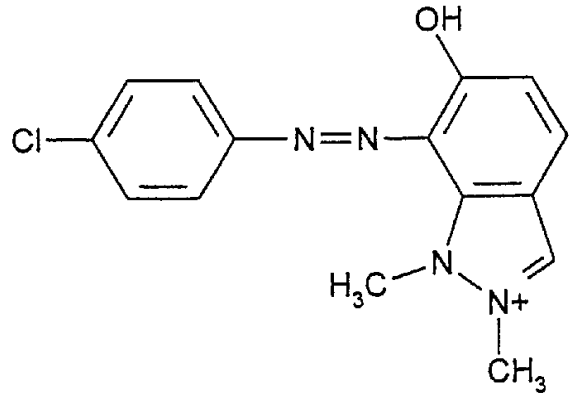
(III16)

;



(III17)

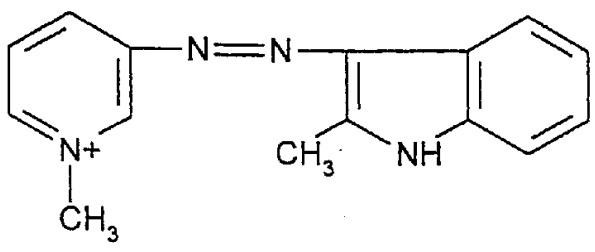
；和



(III18)

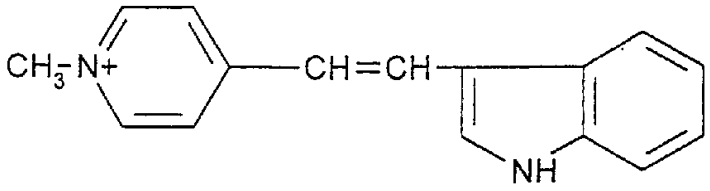
6，据权利要求5的组合物，其特征是上述具有化学式（III）的阳离子直接染料可以是具有结构式（III 4），（III 5），与（III13）的化合物。

7，据权利要求1的组合物，其特征是上述具有化学式（III′）的阳离子直接染料可以是具有下列结构式（III′ 1）—（III′3）的化合物：



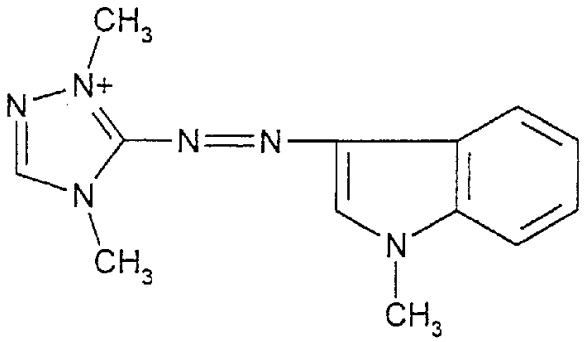
(III'1)

08.07.10



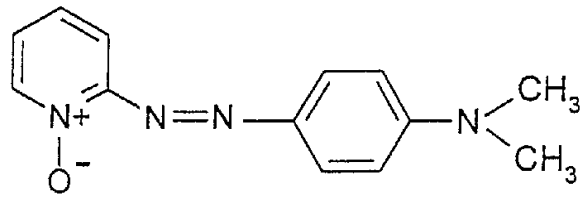
Cl⁻ (III'2)。

；和

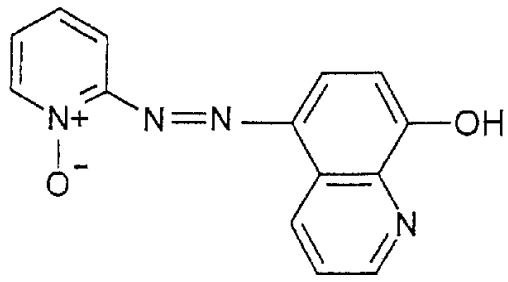


Cl⁻ (III'3)

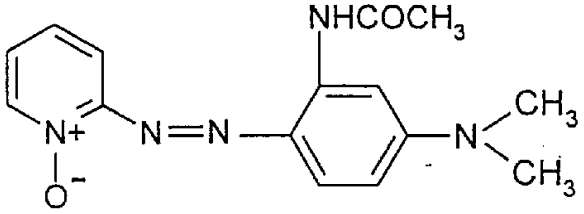
8，据权利要求 1 的组合物，其特征是上述具有化学式（IV）的阳离子直接染料可以是具有下列结构式(IV)$_1$—(IV)$_{77}$的化合物：



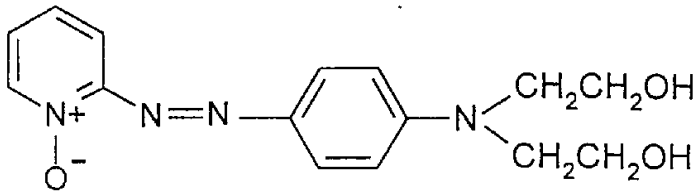
(IV)$_1$



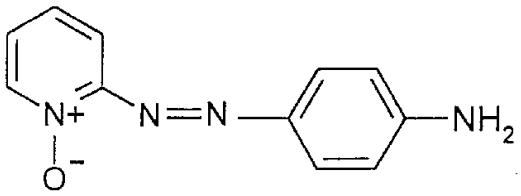
(IV)$_2$



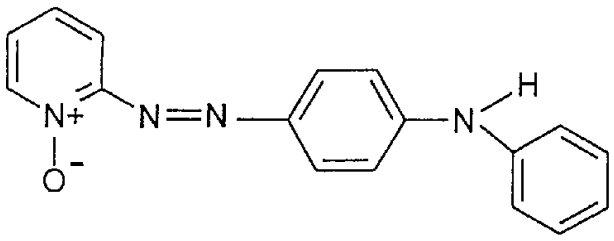
$(IV)_3$



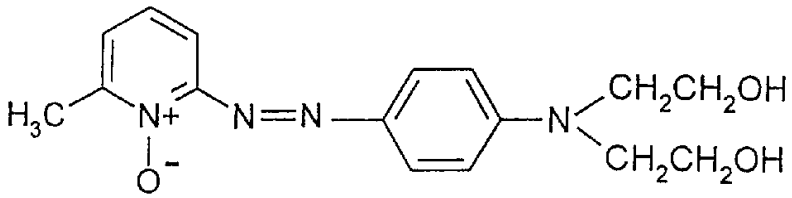
$(IV)_4$



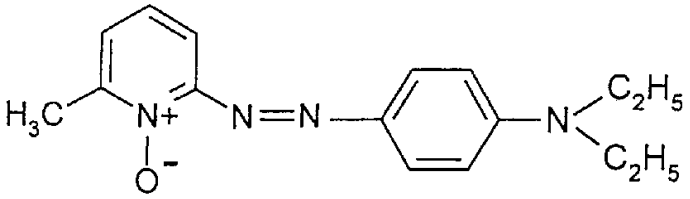
$(IV)_5$



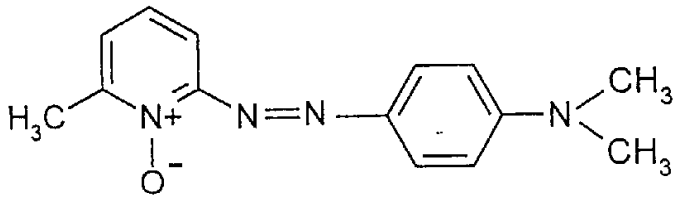
$(IV)_6$



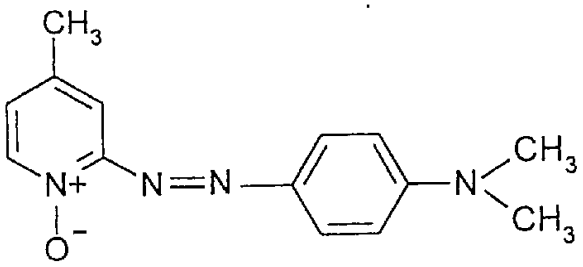
$(IV)_7$



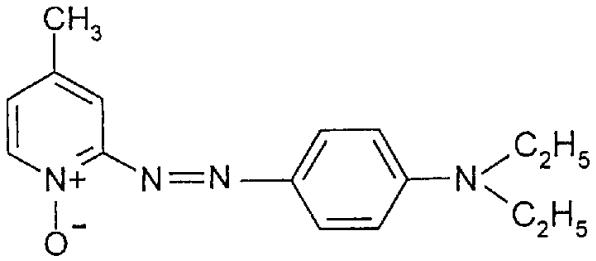
$(IV)_8$



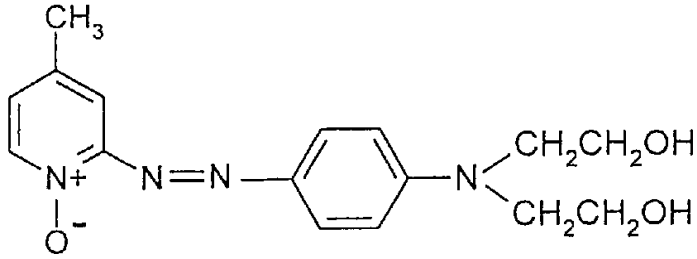
$(IV)_9$



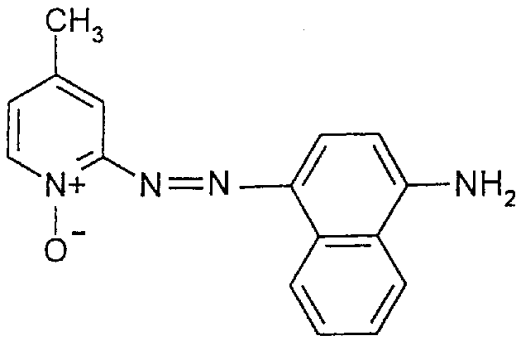
$(IV)_{10}$



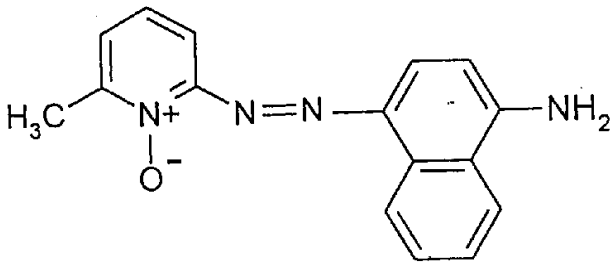
$(IV)_{11}$



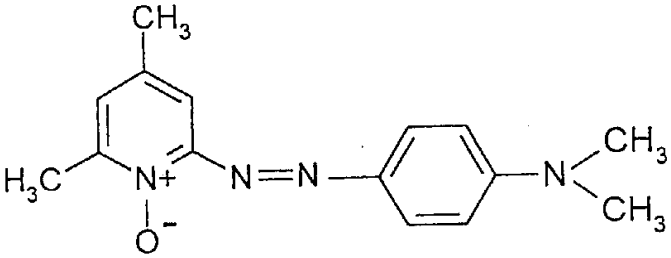
$(IV)_{12}$



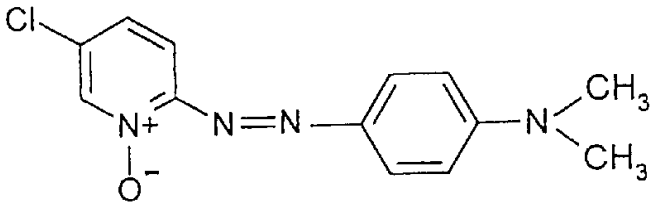
$(IV)_{13}$



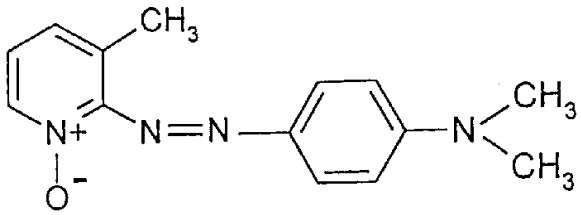
$(IV)_{14}$



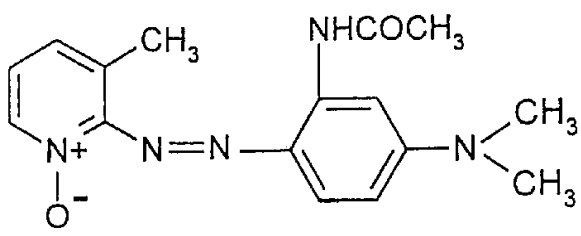
$(IV)_{15}$



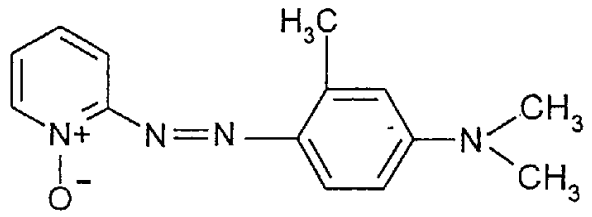
$(IV)_{16}$



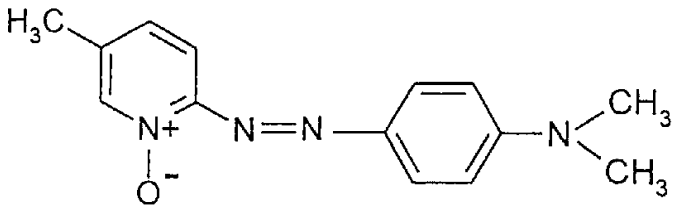
$(IV)_{17}$



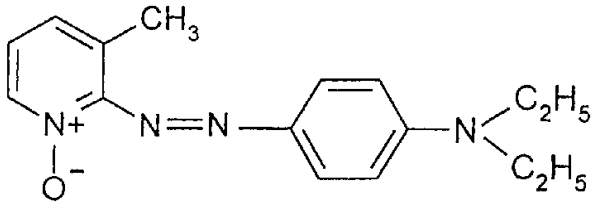
$(IV)_{18}$



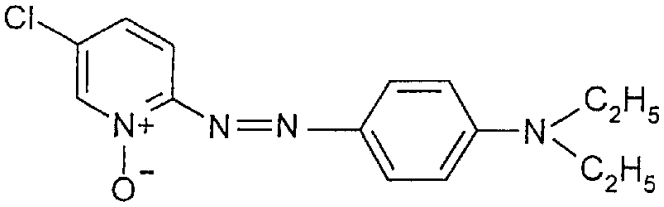
(IV)$_{19}$



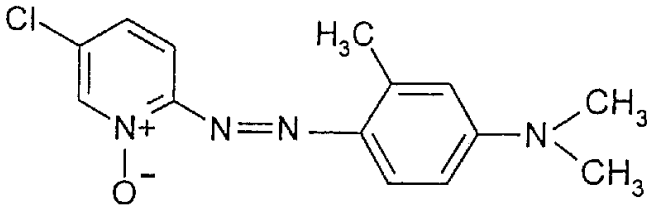
(IV)$_{20}$



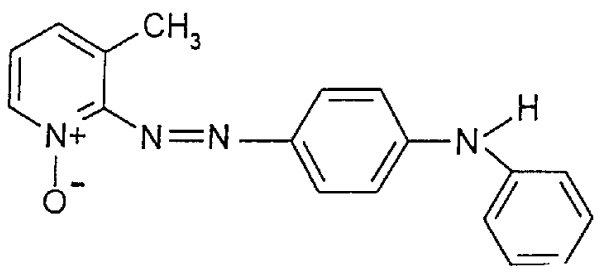
(IV)$_{21}$



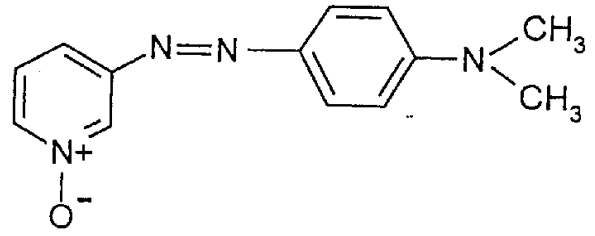
(IV)$_{22}$



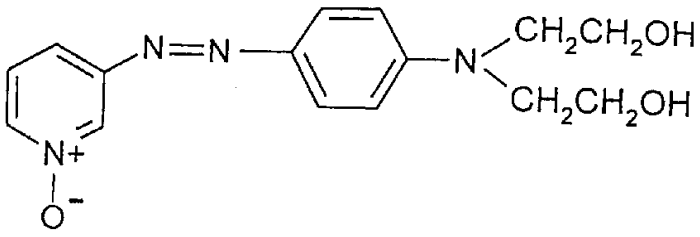
(IV)$_{23}$



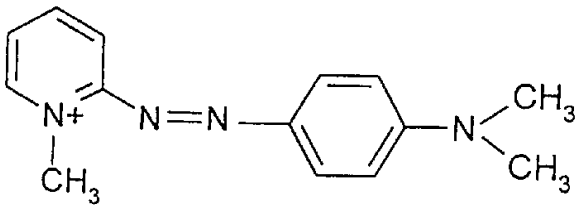
(IV)$_{24}$



$(IV)_{25}$

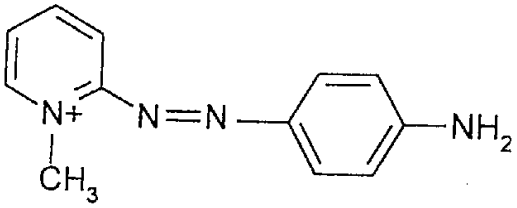


$(IV)_{26}$



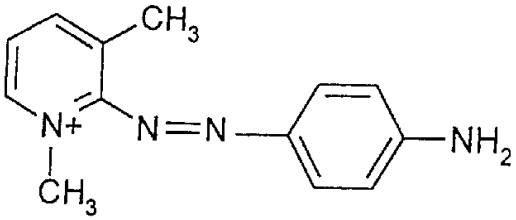
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{27}$



$CH_3SO_4^-$

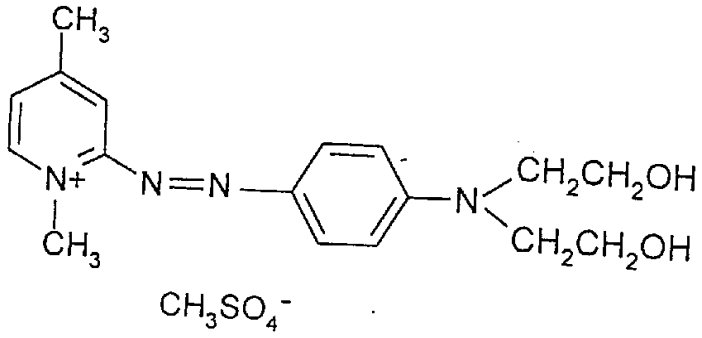
$(IV)_{28}$



$CH_3SO_4^-$

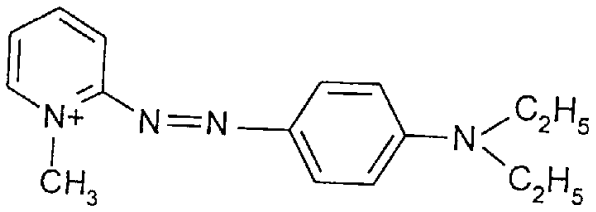
$(IV)_{29}$

99.07.10



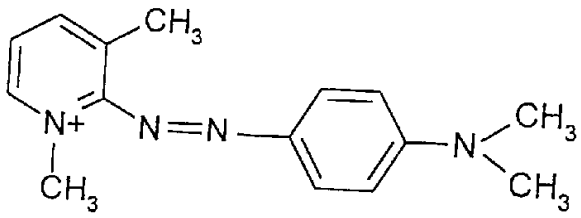
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{30}$



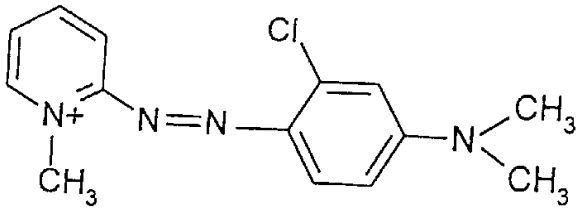
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{31}$



$CH_3SO_4^-$

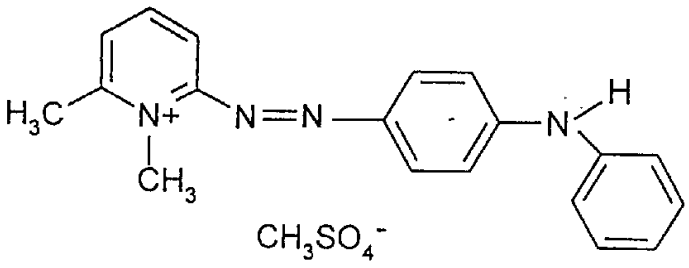
$(IV)_{32}$



$CH_3SO_4^-$

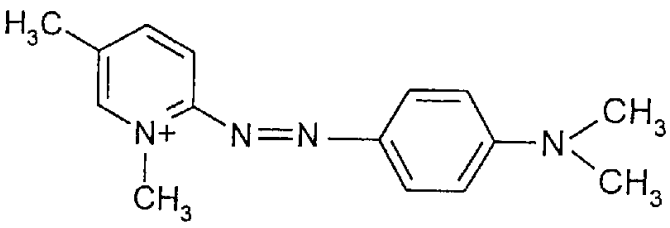
$(IV)_{33}$

99.07.10



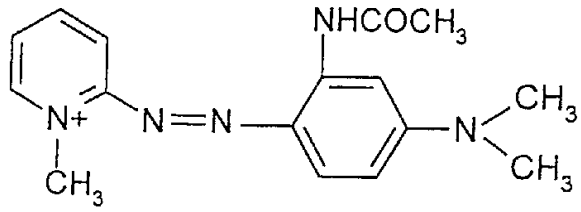
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{34}$



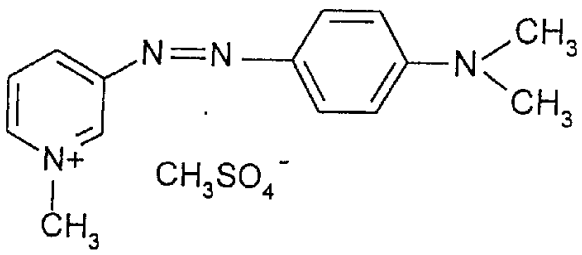
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{35}$



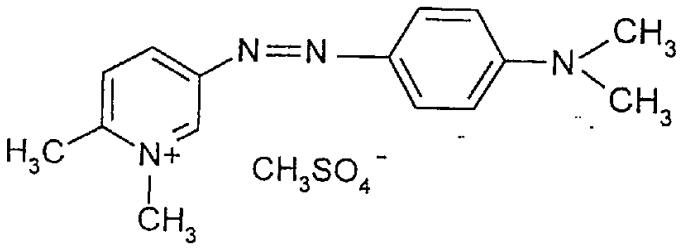
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{36}$

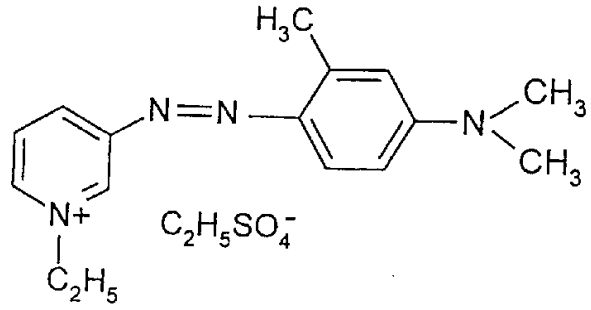


$CH_3SO_4^-$

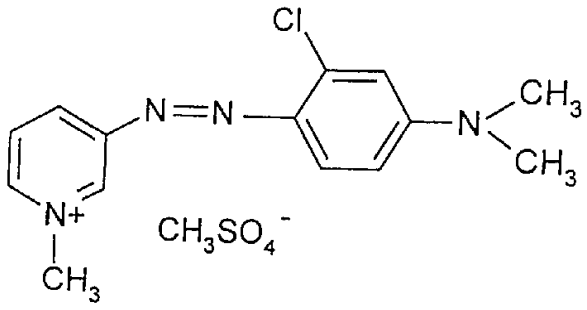
$(IV)_{37}$



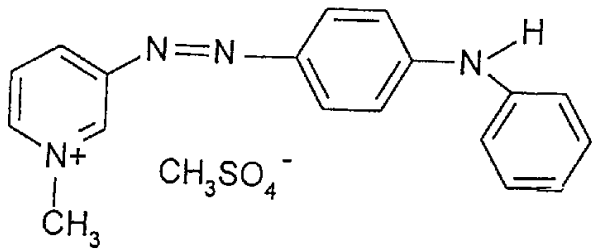
$(IV)_{38}$



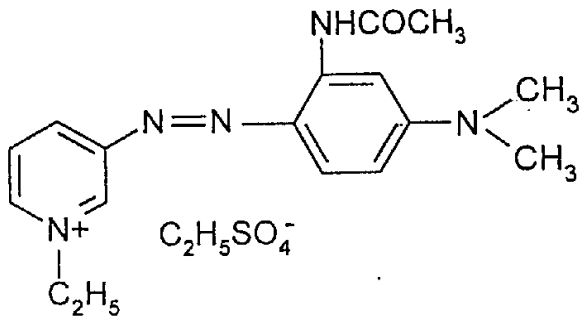
$(IV)_{39}$



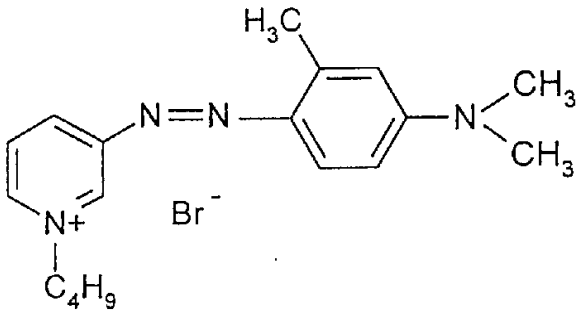
$(IV)_{40}$



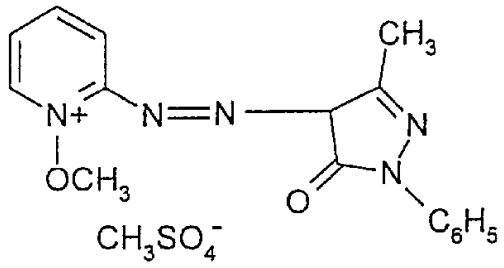
$(IV)_{41}$



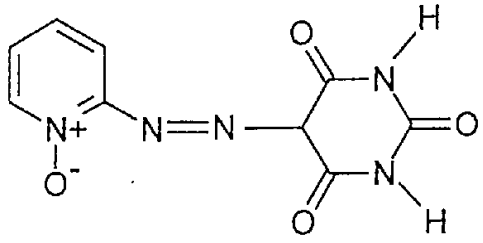
$(IV)_{42}$



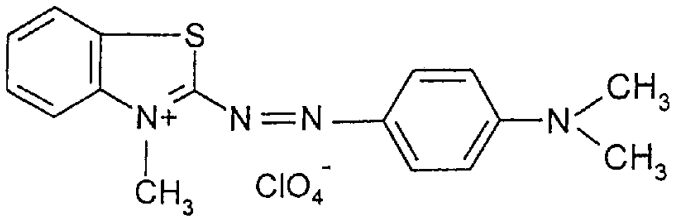
$(IV)_{43}$



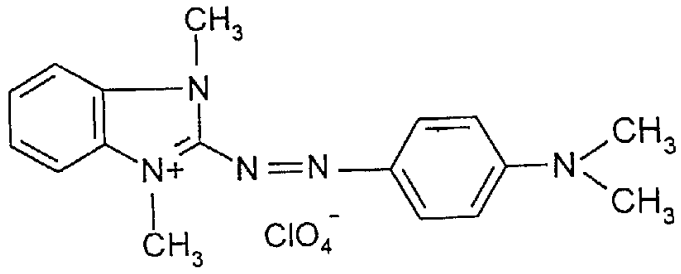
$(IV)_{44}$



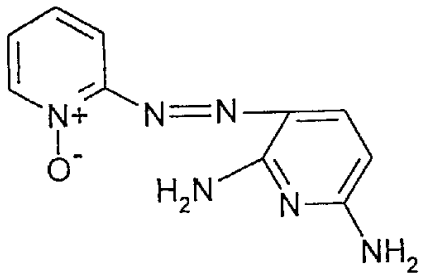
$(IV)_{45}$



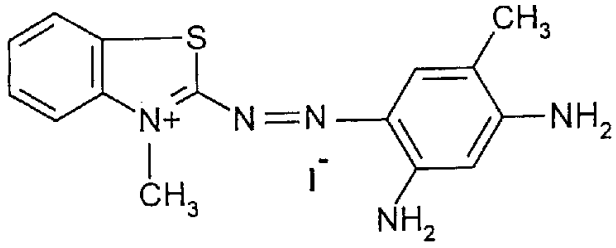
$(IV)_{46}$



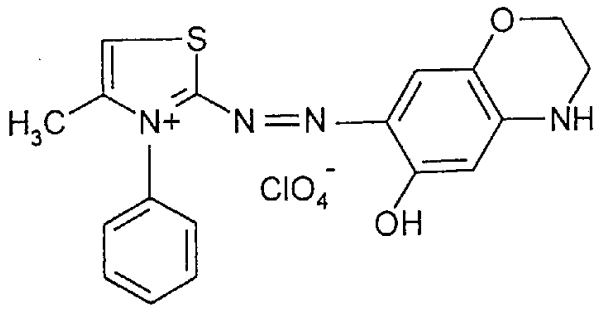
$(IV)_{47}$



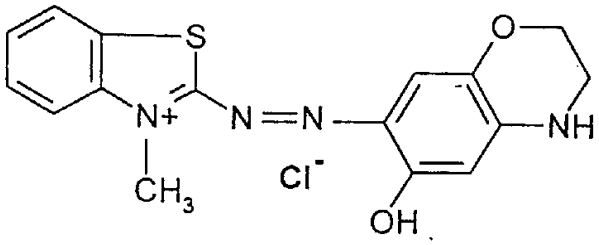
$(IV)_{48}$



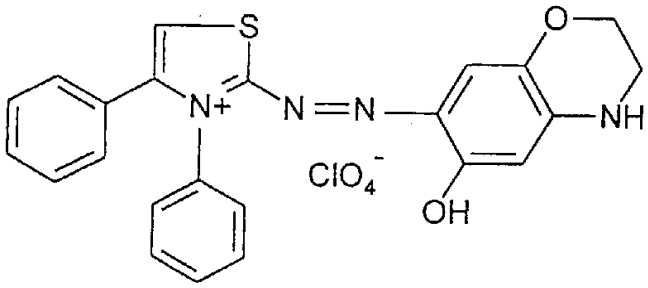
$(IV)_{49}$



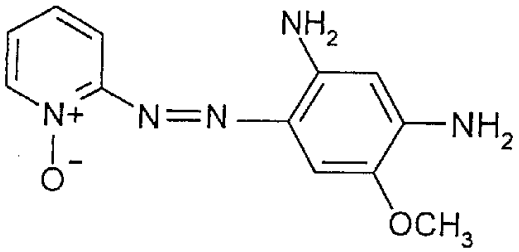
$(IV)_{50}$



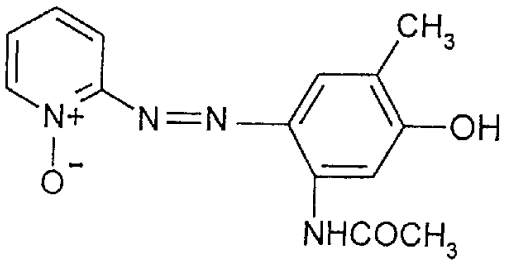
$(IV)_{51}$



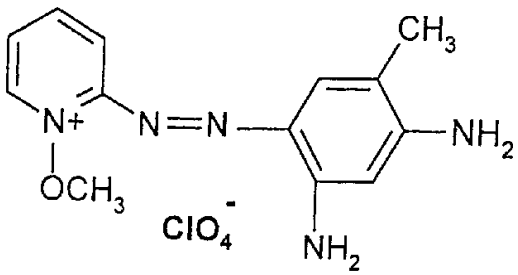
$(IV)_{52}$



$(IV)_{53}$

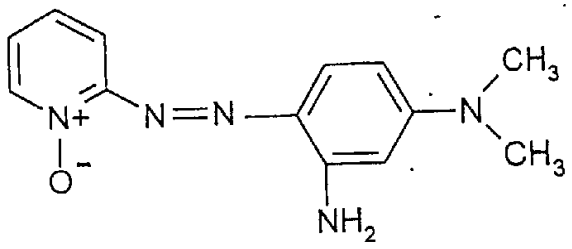


$(IV)_{54}$

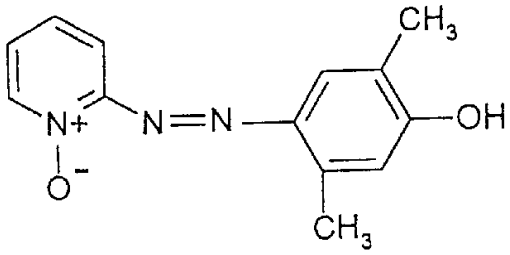


$(IV)_{55}$

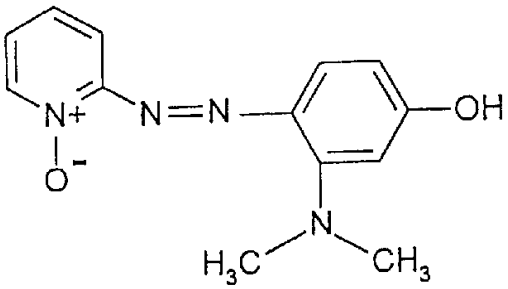
99.07.10



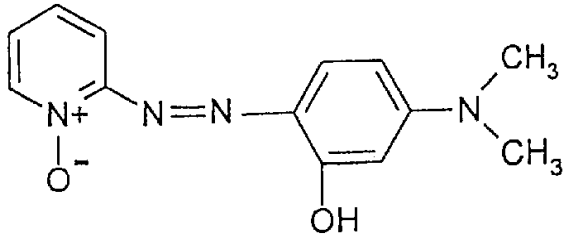
$(IV)_{56}$



$(IV)_{57}$

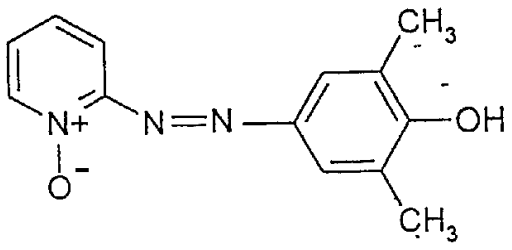


$(IV)_{58}$

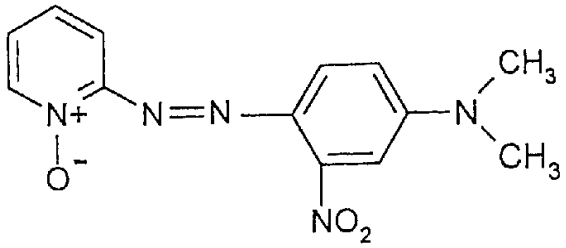


$(IV)_{59}$

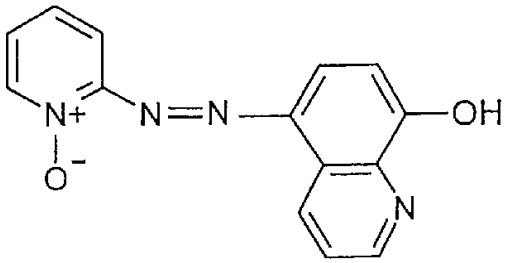
99.07.10



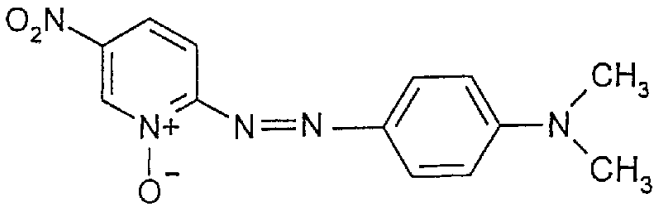
$(IV)_{60}$



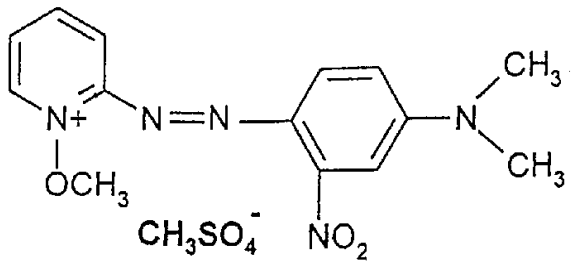
$(IV)_{61}$



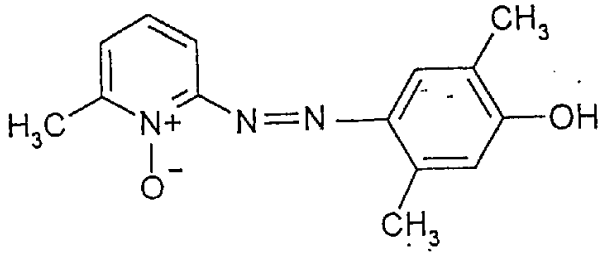
$(IV)_{62}$



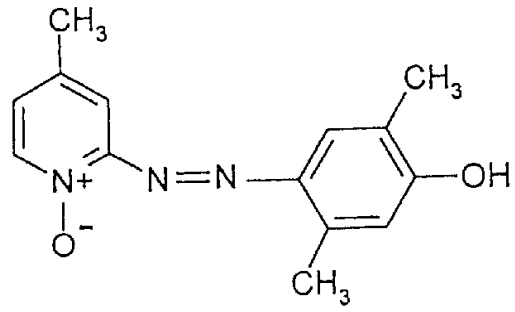
$(IV)_{63}$



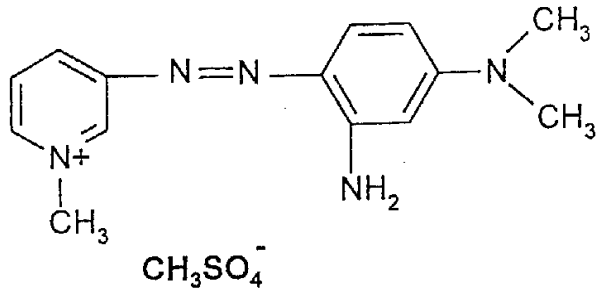
$(IV)_{64}$



$(IV)_{65}$

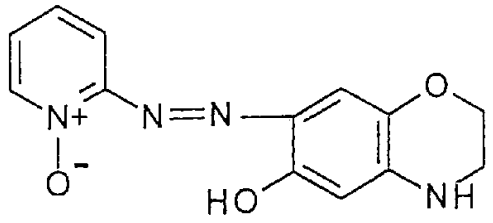


$(IV)_{66}$

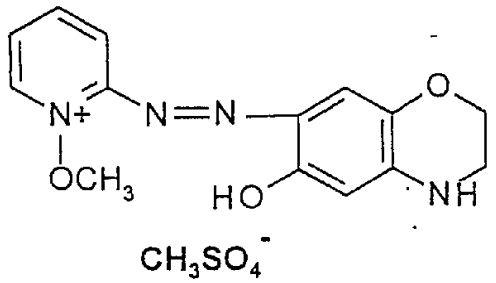


$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{67}$

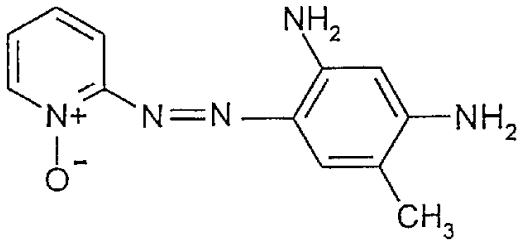


$(IV)_{68}$

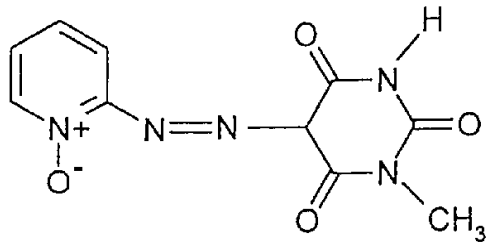


$CH_3SO_4^-$

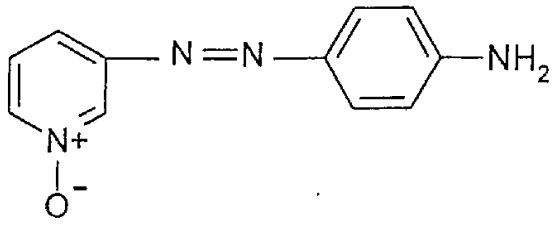
$(IV)_{69}$



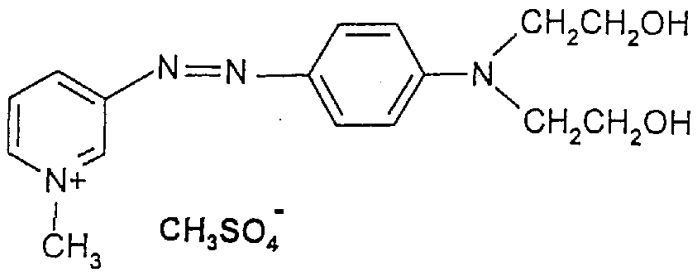
$(IV)_{70}$



$(IV)_{71}$



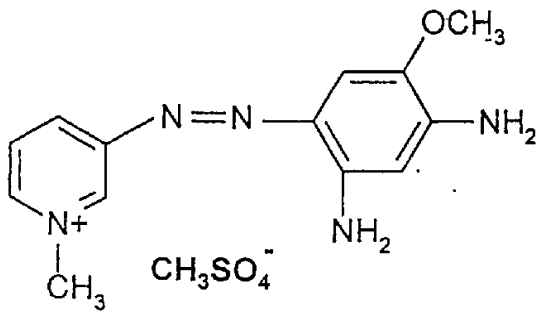
$(IV)_{72}$



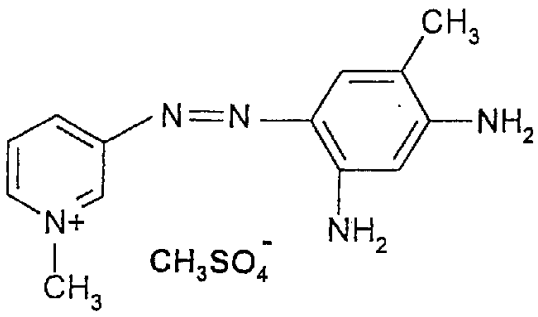
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{73}$

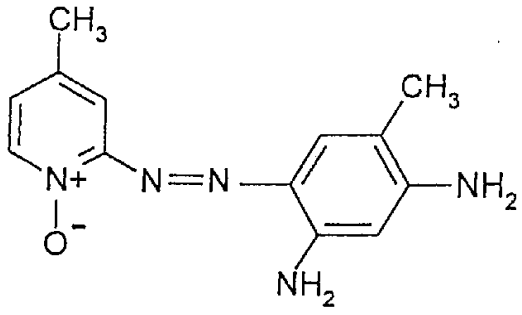
99.07.10



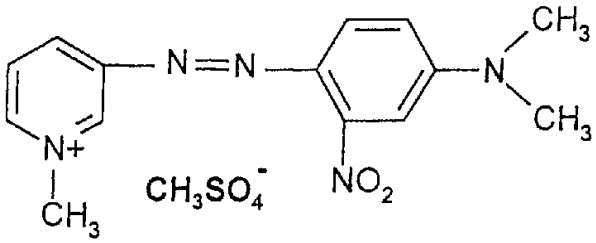
$(IV)_{74}$



$(IV)_{75}$



$(IV)_{76}$



$(IV)_{77}$

9，据上述权利要求中之一的组合物，其特征是上述具有化学式（I），（II），（III），（III′）或（IV）的阳离子直接染料占据该组合物总重量的0.001—10%(重量)。

10，据权利要求 9 的组合物，其特征是上述具有化学式（I），

（II），（III），（III′）或（IV）的阳离子直接染料占据该组合物总重量的0.005—5%（重量）。

11，据上述权利要求1的组合物，其特征是上述第4种聚合物增稠剂是一个甲基丙烯酸与丙烯酸乙酯的交联共聚物。

12，据权利要求1的组合物，其特征是上述的第4种聚合物增稠剂是一个丙烯酸与丙烯酸乙酯的交联共聚物。。

13，据权利要求1，11与12中之一的组合物，其特征是上述的聚合物增稠剂（ii）占据该组合物总重量的0.01—10%(重量)。

14，据权利要求13的组合物，其特征是上述聚合物增稠剂（ii）占据该组合物总重量的0.1—5%（重量）。

15，据上述权利要求中之一的组合物，其特征是上述的适用于染色的介质（或载体）可以是水或者由水与至少一个有机溶剂组成的混合物。

16，据上述权利要求中之一的组合物，其特征是其pH值为2—11，并以5—10为宜。

17，据上述权利要求中之一的组合物，其特征是用于氧化的染色，它含有一个或多个氧化的碱基物，如对苯二胺，二苯基烷撑二胺，对氨基苯酚，邻氨基苯酚，以及杂环的碱基物。

18，据权利要求17的组合物，其特征是上述的氧化的碱基物占据该制染料的组合物总重量的0.0005—12%（重量）。

19，据权利要求18的组合物，其特征是上述的氧化的碱基物占据该制染料的组合物总重量的0.005—6%（重量）。

20，据权利要求17—19中之一的组合物，其特征是它还含有一个或多个的偶合剂（发色剂），如间苯二胺，间氨基苯酚，间二苯酚以及杂环的偶合剂。

21，据权利要求20的组合物，其特征是上述的偶合剂占据该制染料组合物的总重量的0.0001—10%（重量）。

22，据权利要求21的组合物，其特征是上述偶合剂占据该制染料组合物的总重量的0.005—5%（重量）。

23，据上述权利要求中之一的组合物，其特征是用于氧化的染色

或使颜色浅淡（明亮）的直接染色，并含有至少一个氧化剂。

24，角蛋白纤维，尤其是人体的角蛋白纤维如头发的染色方法，其特征是把据权利要求 1—23 中之一的至少一个制染料的组合物涂敷在纤维上，在充分的形成染色的所需时间以后，将其冲洗，并用洗发剂洗涤，再次冲洗并干燥之。

25，角蛋白纤维，尤其是人体的角蛋白纤维如头发的染色方法，其特征是把据权利要求 1—23 中之一的至少一个制染料的组合物涂敷在纤维上，在充分的形成染色的所需时间以后，不进行最后的冲洗过程。

26，角蛋白纤维，尤其是人体角蛋白纤维如头发的染色方法，其特征是在第一步骤分别把一个在一个适用于染色介质中含有至少一个据权利要求 1—10 限定的阳离子直接染料（i）与至少一个氧化的碱基物的组合物（A1）与另一个在一个适用于染色介质中含有至少一个氧化剂的组合物（B1）各自单独准备好。然后，在实施染色之前，把上述两个分离放置的组合物相互混合，混合后即时涂敷在角蛋白纤维上，上述组合物（A1）或组合物（B1）含有据权利要求 1 与 11—14 的聚合物增稠剂（ii）。

27，角蛋白纤维，尤其是人体角蛋白纤维如头发的染色方法，其特征是在第一步骤分别把一个在一个适用于染色介质中含有至少一个据权利要求 1—10 限定的阳离子直接染料（i）的组合物（A2）与另一个在一个适用于染色介质中含有至少一个氧化剂的组合物（B2）各自单独准备好，在实施染色之前，把上述两个分离放置的组合物相互混合，混合后即时涂敷在角蛋白纤维上，上述组合物（A2）或组合物（B2）含有据权利要求 1 与 11—14 的聚合物增稠剂（ii）。

28，具有许多格间的装置或具有许多格间的染色用的“用具”，其特征是在第一个格间中装有据权利要求 26 或 27 限定的组合物（A1）或（A2），在第二个格间中装有据权利要求 26 或 27 限定的组合物（B1）或（B2）。

99.07.10

说　　明　　书

含有阳离子直接染料与聚合物增稠剂的用于角蛋白纤维的染色组合物

本发明涉及一个用于角蛋白纤维，特别是人体的角蛋白纤维如头发的染色组合物，其中在适用于染色的介质中，含有至少一个确定化学式的阳离子直接染料以及至少一个特定的聚合物增稠剂。

本发明也涉及用该组合物实施染色的方法与装置。

在染发领域中，分有两个类型的染发。

第一个类型是半永久性或临时性染发，或称直接染发，它是借助于能够向头发的天然色彩提供或所或少经受住多种洗发剂的颜色上的改进的染料。这种染料叫作直接染料；它们可以与或不与氧化剂一起加以使用。加入氧化剂的目的是为了获得颜色浅淡（明亮）的染色。在头发上涂敷即时配置的直接染料与氧化剂的混合物就可以实施使颜色浅淡（明亮）的染发，尤其是根据头发的黑素解说，能获得有力的效果，例如在花白头发的情况下能染成单一发色，或在天然染色头发的情况下能突出该颜色。

第二个类型是永久性染发，它是借助于所谓的“氧化”染料加以实现的，该染料含有氧化染发的母体及其偶合剂（发色剂）。通常称上述氧化染发的母体为“氧化的碱基物”。它们是本身无色或弱色的化合物，当在实施的过程中即时加入氧化剂时，它们就显示了在头发上的染色能力，导致了染色化合物与染料的形成。上述染色化合物与染料的形成是上述“氧化碱基物”本身进行氧化性缩合作用的结果，或者是上述“氧化碱基物”在用于改进染色的化合物中进行氧化性缩合作用的结果，该改进染色的化合物通常称“偶合剂”（发色剂），而且通常是存在于用于氧化染色的制染料组合物中。

为了改变据上述氧化的染料所形成的染发的色调或使其富有光泽，有时会向其加入直接染料。

在适用于角蛋白纤维，尤其是人的角蛋白纤维的染色领域的阳离

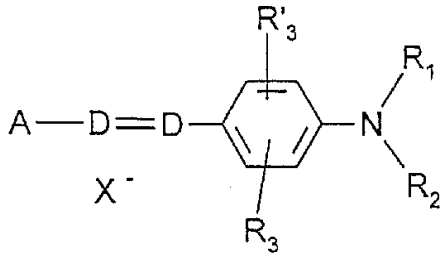
子直接染料中，我们已经知道一些其结构将在下文中显示的化合物；然而，这些染料化合物所形成的染色特性，例如，在沿纤维长度的染色均匀度等方面是不够充分的，而且其染色是太有选择性；另外，在耐久性方面，即在抗耐头发可能受到的各种外来影响（日光，恶劣的气候，洗发），也是不够充分的。

然而，本发明申请人经过大量的研究以后，现在发现可以制备新的用于角蛋白纤维的染色的组合物，由该组合物实施的染色效果好，选择性小，而且能很好抗耐头发可能受到的各种外来影响；组合物含有至少一个特定的聚合物增稠剂以及至少一个现有技术已知的阳离子直接染料，其化学式将在下文分别表示。

本发明是以上述发现为基。本发明首先涉及一个用于角蛋白纤维，特别是人的角蛋白纤维如头发的染色的组合物，其中在一个适用于染色的介质中含有（i）至少一个具有如下化学式（I）—（IV）的阳离子直接染料，其特征是它还含有（ii）至少一个特定的聚合物增稠剂。

（i）用于本发明的阳离子直接染料是具有下列化学式（I），（II），（III），（III′），（IV）的化合物：

a）具有化学式（I）的化合物：



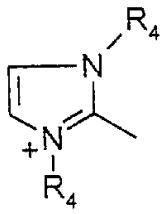
(I)

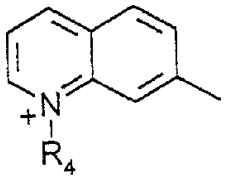
式中的 D 代表一个氮原子或 CH 基，

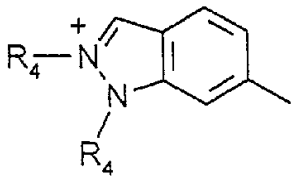
R_1 与 R_2，可以是相同或不同的，代表一个氢原子；一个 C_1—C_4 烷基，它可被一个 CN，OH 或 NH_2 基取代或与苯环的一个碳原子形成一个任选含氧或氮的杂环，并可被一个或多个的 C_1—C_4 烷基所取代；或一个 4′-氨基苯基，

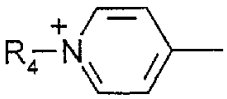
R_3 与 $R_{3'}$，可以是相同或不同的，代表一个氢原子或卤素原子，如氯、溴、碘与氟，氰基，C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基或乙酰氧基，

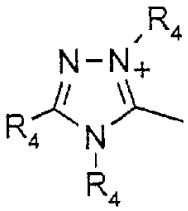
X⁻代表一个阴离子，优先选自氯离子，甲基硫酸根与醋酸根，A 代表一个具有如下结构 A1—A19 的基团：

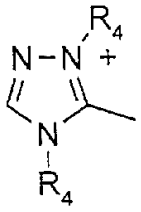

A1

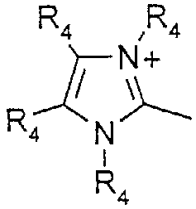

A2

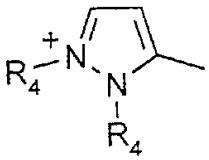

A3

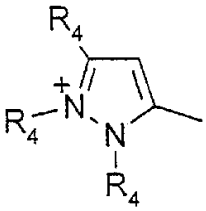

A4

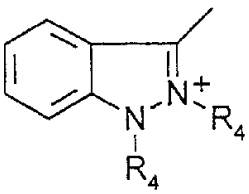

A5

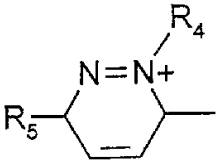

A6

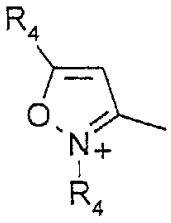

A7

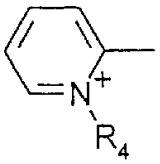

A8

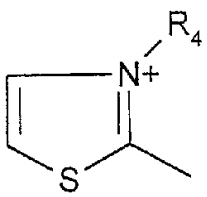

A9

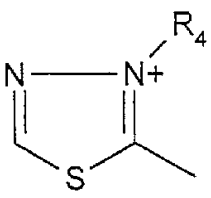

A10


A11

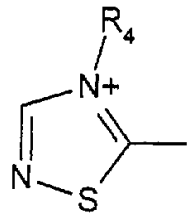

A12


A13

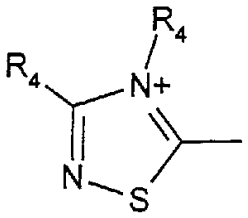

A14


A15

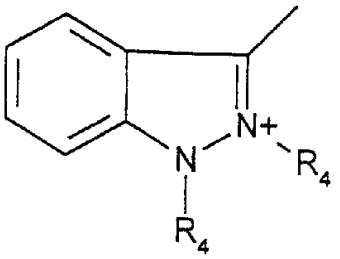
99.07.10



；

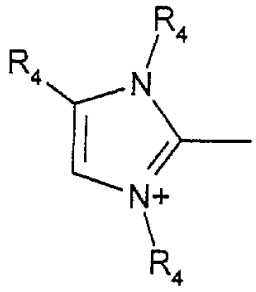


；



A_{16} A_{17} A_{18}

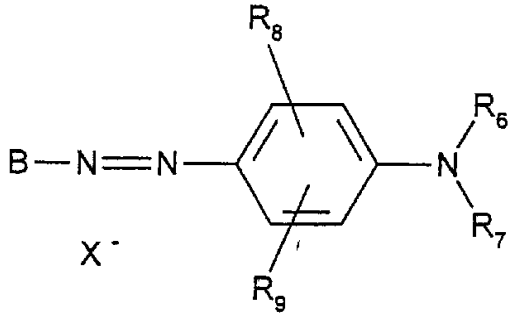
和



A_{19}；

式中的 R_4 代表一个可被一个羟基取代的 C_1—C_4 烷基，R_5 代表一个 C_1—C_4 烷氧基。但是，当 D 代表 CH 基时，则 A 代表 A_4 或 A_{13}，而 R_3 不是烷氧基，R_1 与 R_2 不同时是一个氢原子：

b）具有化学式（II）的化合物：



(II)

式中的 R_6 代表一个氢原子或 C_1—C_4 烷基，

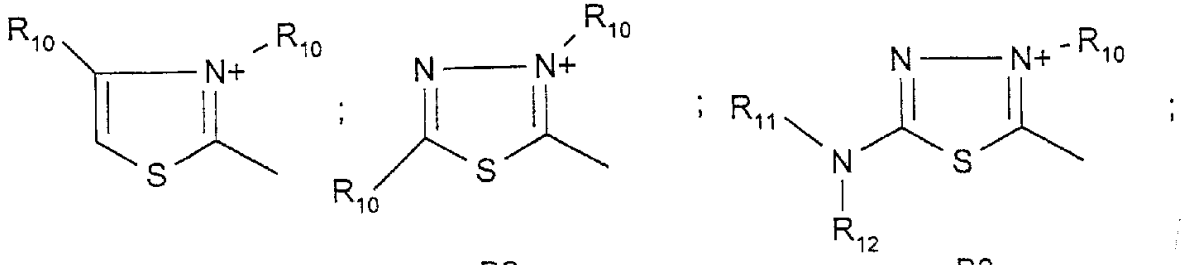
R_7 代表一个氢原子，一个可被 CN 基或氨基取代的烷基，一个

4′-氨基苯基或与 R_6 形成一个可被 C_1—C_4 烷基取代的任选含氧和/或含氮的杂环，

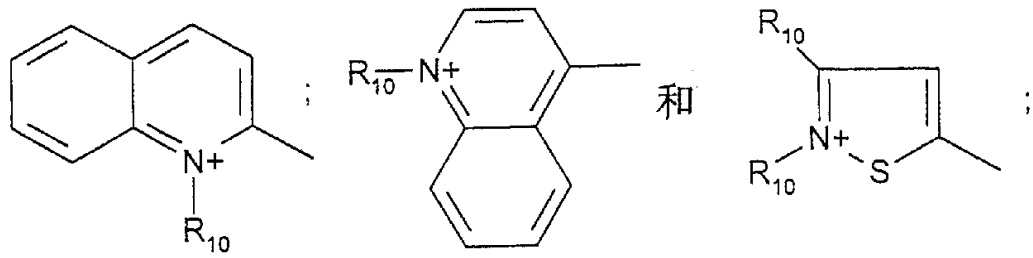
R_8 与 R_9，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，一个卤素原子，如溴、氯、碘或氟，一个 C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基，一个 CN 基，

X^- 代表一个阴离子，优先选自氯离子，甲基硫酸根与醋酸根，

B 代表一个具有如下结构式 B1—B6 的基团：



B1 ; B2 ; B3 ;

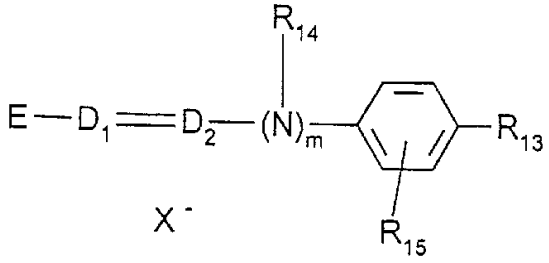


B4 ; B5 和 B6 ;

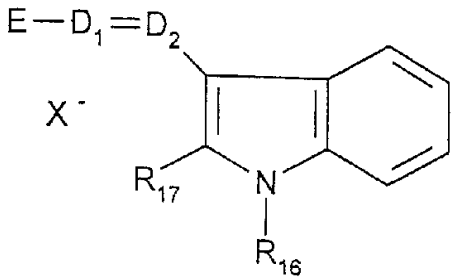
式中的 R_{10} 代表一个 C_1—C_4 烷基，

R_{11} 与 R_{12}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，或一个 C_1—C_4 烷基；

c）具有化学式（III）与（III′）的化合物：



(III)



(III')

式中的 R_{13} 代表一个氢原子，一个 C_1—C_4 烷氧基，一个卤素原子，如溴、氯、碘或氟，或一个氨基，

R_{14} 代表一个氢原子，一个 C_1-C_4 烷基，或与一个苯环的碳原子形成一个可被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的任选含氧和/或含氮的杂环，

R_{15} 代表一个氢原子或一个卤素原子，如溴、氯、碘或氟，

R_{16} 与 R_{17}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，或一个 C_1—C_4 烷基，

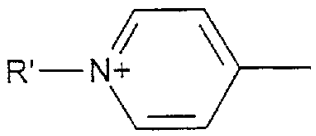
D_1 与 D_2，可以是相同或不同的，代表一个氮原子或 CH 基，

m=0 或 1

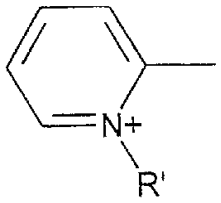
当 R_{13} 代表一个未取代的氨基时，D_1 与 D_2 同时代表一个 CH 基，m=0，

X^- 代表一个阴离子，优先选自氯离子，甲基硫酸根与醋酸根，

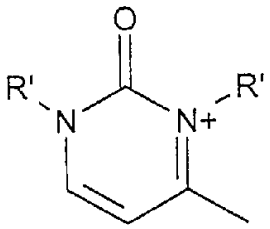
E 代表一个具有下列结构式 E1—E8 的基团：



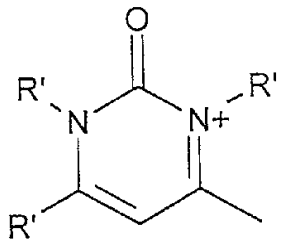
E1 ；



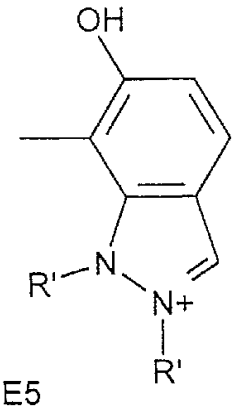
E2 ；



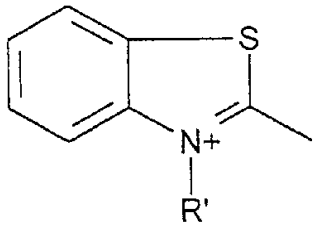
E3 ；



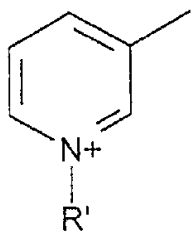
E4 ；



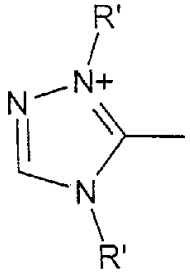
E5



E6 ；



E7 和

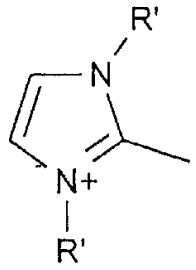


E8

式中的 R′ 代表一个 C1—C4 烷基；

当 m=0 与 D1 代表一个氮原子时，E 可以是具有结构式 E9 的基团：

E9

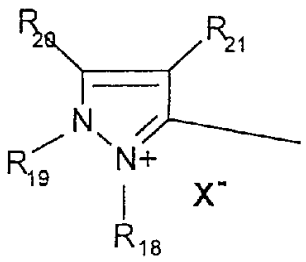


式中的 R'代表一个 C1—C4 烷基。

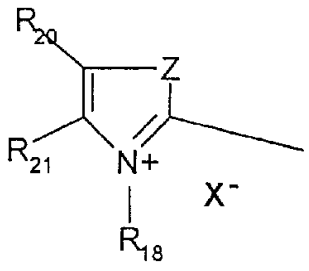
d）具有化学式（IV）的化合物

G — N = N — J　　（IV）

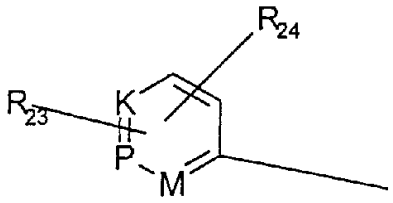
式中的 G 代表一个具有如下结构式 G1—G3 的基团：



G_1



G_2



G_3

式中的 R18 代表一个 C1—C4 烷基，一个可被 C1—C4 烷基取代的苯基或一个卤素原子，如氯、溴、碘与氟；

R19 代表一个 C1—C4 烷基或苯基；

R20 与 R21，可以是相同或不同的，代表一个 C1—C4 烷基，苯基，

或在 G_1 结构式中共同形成一个被一个或多个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基或 NO_2 基取代的苯环，或在 G_2 结构式中共同形成一个可能被一个或多个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，或 NO_2 基取代的苯环；

R_{20} 还可以是一个氢原子；

Z 代表一个氧原子，硫原子或-NR_{19} 基；

M 代表一个-CH，-CR 基（R 代表 C_1—C_4 烷基）或-NR_{22}（X^-）r 基；

K 代表一个-CH，-CR 基（R 代表 C_1—C_4 烷基）或-NR_{22}（X^-）r 基；

P 代表一个-CH，-CR 基（R 代表 C_1—C_4 烷基）或-NR_{22}（X^-）r 基；r 代表零或 1；

R_{22} 代表一个 O^- 原子，C_1—C_4 烷氧基或一个 C_1—C_4 烷基；

R_{23} 与 R_{24}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子或卤素原子，如氯、溴、碘与氟，一个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，-NO_2 基；

X^- 代表一个阴离子，优先选自氯离子，碘离子，甲基硫酸根，乙基硫酸根，醋酸根与高氯酸根；

条件是：

当 R_{22} 是 O^- 时，r=0；

当 K 或 P 或 M 是-N-（C_1—C_4 烷基）X^- 时，R_{23} 或 R_{24} 不是氢原子；

当 K 是-NR_{22}（X^-）r 时，M = P =-CH，-CR；

当 M 是-NR_{22}（X^-）r 时，K = P =-CH，-CR；

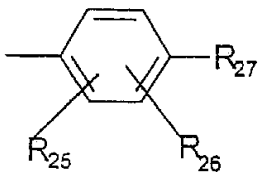
当 P 是-NR_{22}（X^-）r 时，K = M =-CH 或-CR；

当 Z 是一个硫原子，并 R_{21} 是 C_1—C_4 烷基时，R_{20} 不是氢原子；

当 Z 是-NR_{22}，并 R_{19} 是 C_1—C_4 烷基时，在结构式 G_2 中的至少一个 R_{18}，R_{20} 或 R_{21} 不是一个 C_1—C_4 烷基；

式中的 J 代表：

（a）一个具有如下结构式 J_1 的基团



J_1

结构式 J_1 中，

R_{25} 代表一个氢原子，一个卤素原子，如氯、溴、碘与氟，一个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，一个-OH，$-NO_2$，$-NHR_{28}$，$-NR_{29}R_{30}$，-NHCO（C_1—C_4 烷基），或与 R_{26} 共同形成一个含有一个或多个杂原子，如氮，氧或硫的具有 5 或 6 个链节的环；

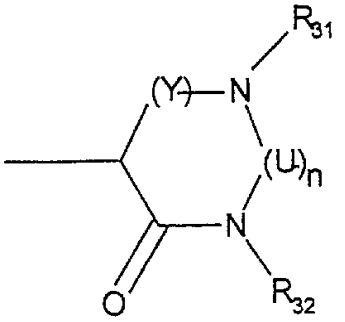
R_{26} 代表一个氢原子，一个卤素原子，如氯、溴、碘与氟，一个 C_1—C_4 烷基，C_1—C_4 烷氧基，或与 R_{27} 或 R_{28} 共同形成一个含有或不含有一个或多个杂原子，如氮，氧或硫的具有 5 或 6 个链节的环；

R_{27} 代表一个氢原子，一个-OH 基，$-NHR_{28}$ 基，$-NR_{29}R_{30}$ 基；

R_{28} 代表一个氢原子，一个 C_1—C_4 烷基，单羟基烷基（C_1—C_4），多羟基烷基（C_2—C_4），苯基；

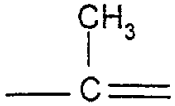
R_{29} 与 R_{30}，可以是相同或不同的，代表一个 C_1—C_4 烷基，单羟基烷基（C_1—C_4），多羟基烷基（C_2—C_4）；

（b）一个具有 5 或 6 个链节的含氮杂环，它也可以含有其它的杂原子和/或羰基，并可被一个或多个的 C_1—C_4 烷基，氨基或苯基取代，特别具有如下列的结构式 J_2：



J_2

在 J_2 结构式中，R_{31} 与 R_{32}，可以是相同或不同的，代表一个氢原子，一个 C_1—C_4 烷基，苯基；

Y 代表-CO-基或  基；

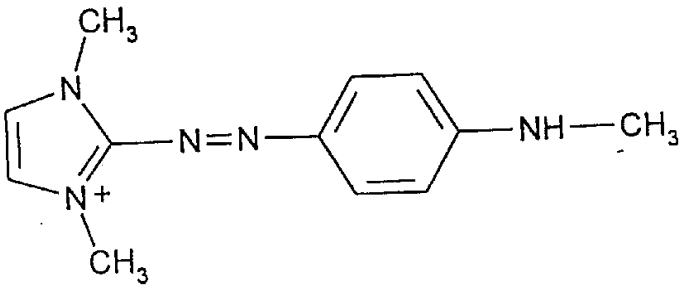
n=0 或 1，当 n=1 时，U 代表-CO-基，

在上述的结构式（I）—（IV）中的 C_1—C_4 烷基或烷氧基最好是甲基，乙基，丁基，甲氧基，乙氧基。

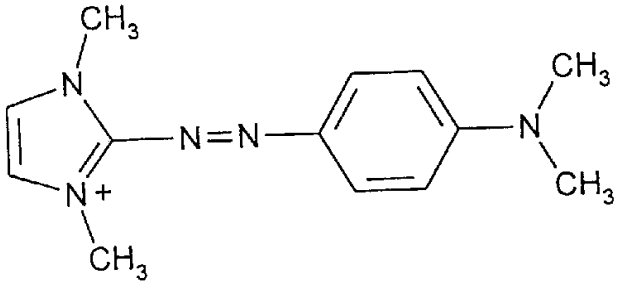
用于本发明的制备染料的组合物中的具有化学式（I），（II），（III），（III'）的阳离子直接染料，可以是一些已知的化合物，例如在专利申请文献中 WO95/01772，WO95/15144 与 EP-A-0714954 描述过的化合物。可用于本发明的制染料的组合物中的具有化学式（IV）的阳离子直接染料也是已知的化合物，并已在专利申请文献 FR-2189006，FR-2285851 与 FR-2140205 及其增补证书中揭示了。

可用于本发明的制染料的组合物的具有化学式（I）阳离子直接染料中，我们特别优选具有如下列结构式（I1）—（I54）的化合物：

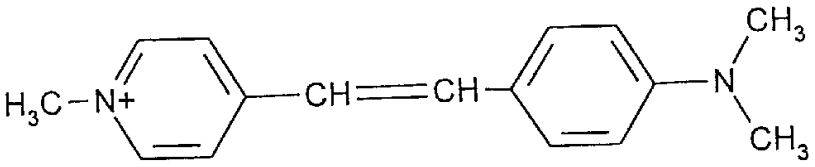
99.07.10



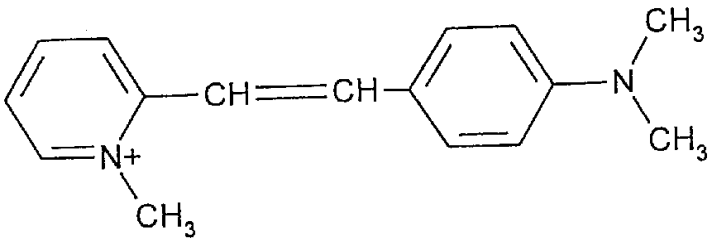
(I1)



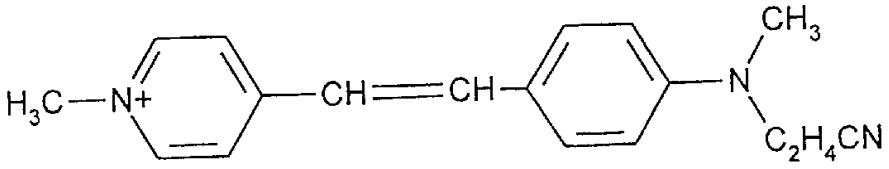
(I2)



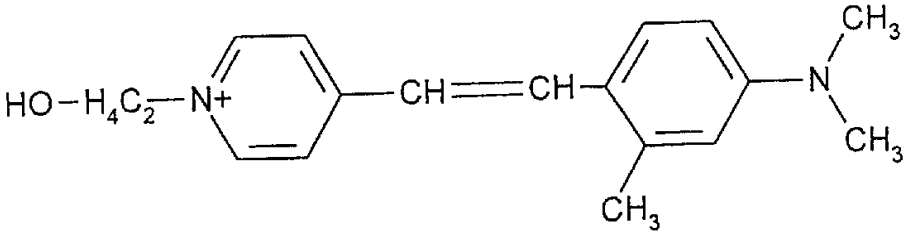
(I3)



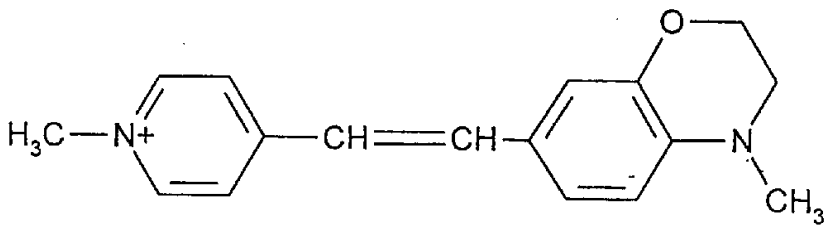
(I4)



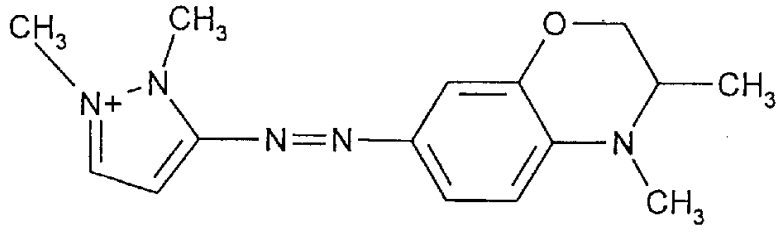
(I5)



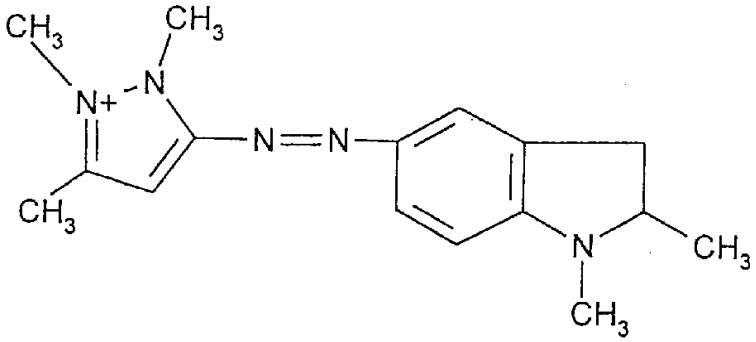
(I6)



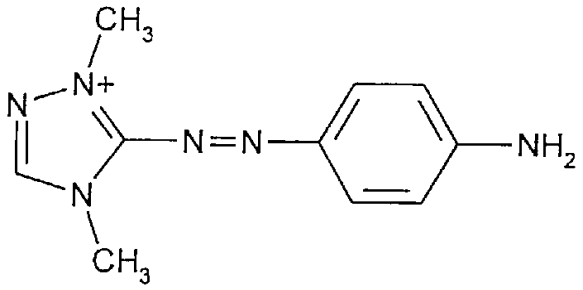
Cl⁻ (I7)



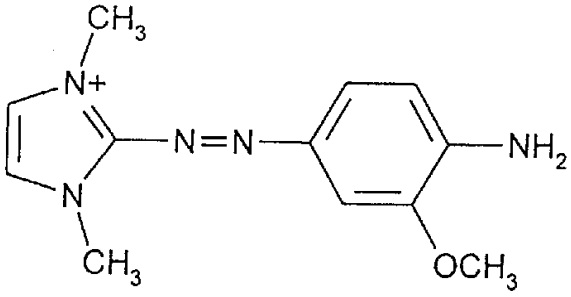
Cl⁻ (I8)



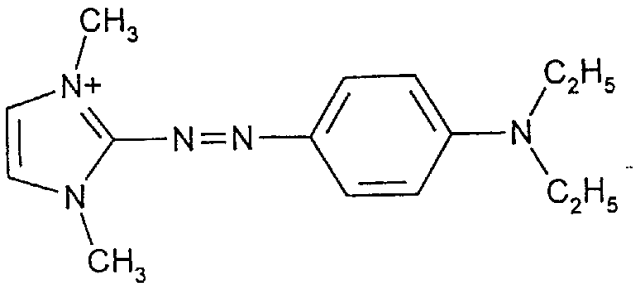
Cl⁻ (I9)



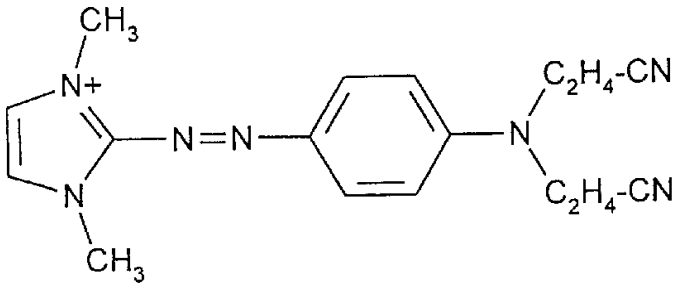
Cl⁻ (I10)



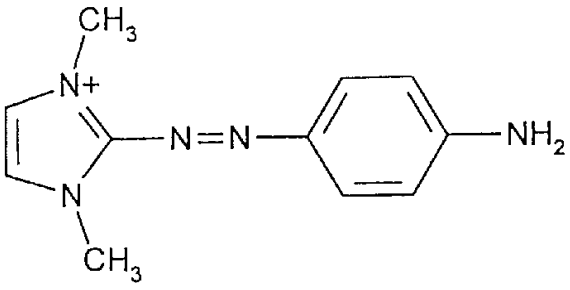
Cl⁻ (I11)



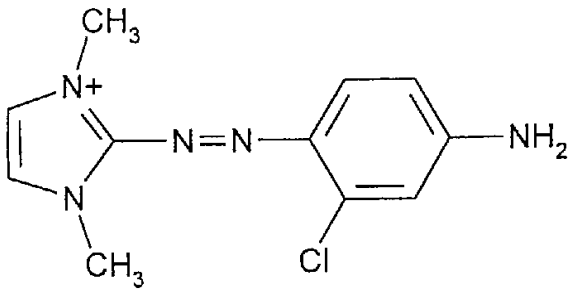
Cl⁻ (I12)



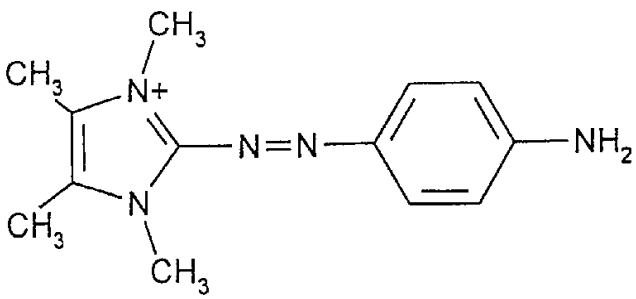
Cl⁻ (I13)



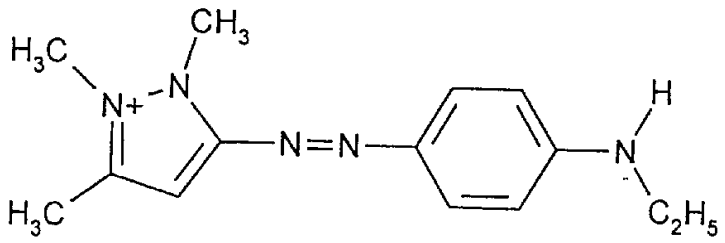
Cl⁻ (I14)



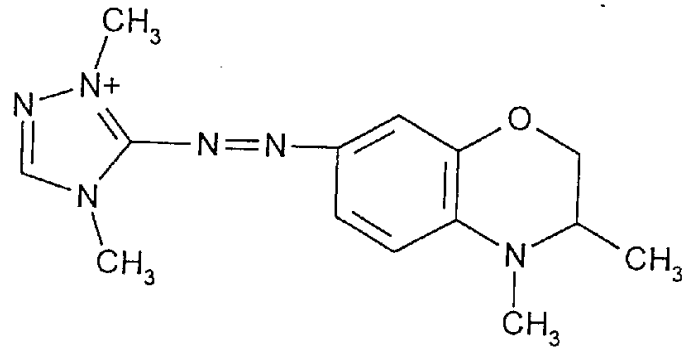
Cl⁻ (I15)



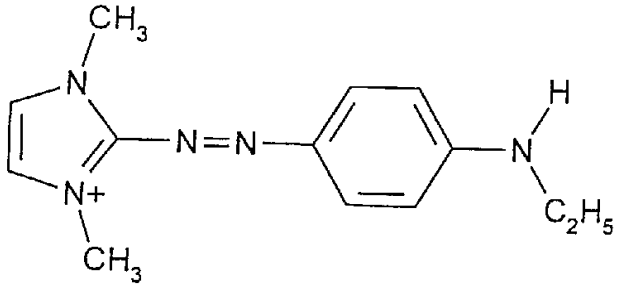
Cl⁻ (I16)



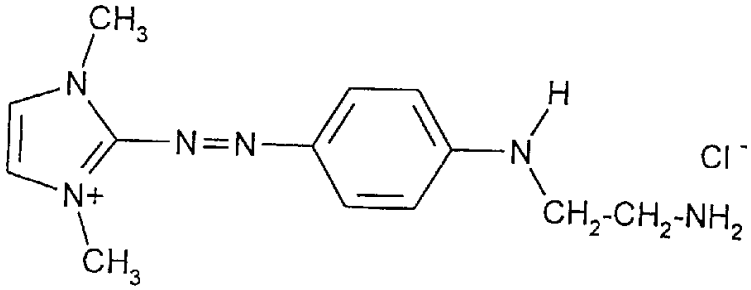
(I17)



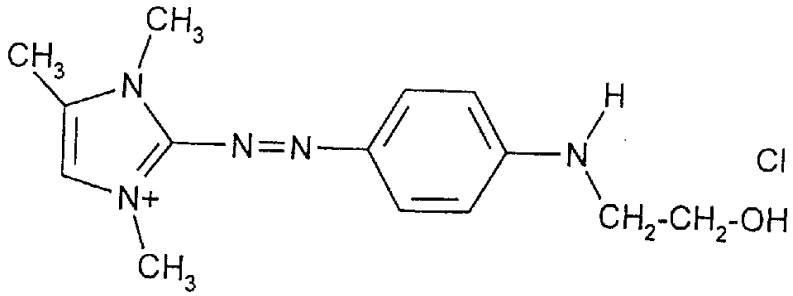
(I18)



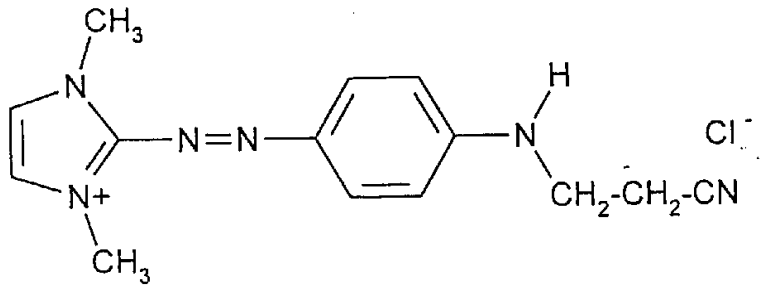
(I19)



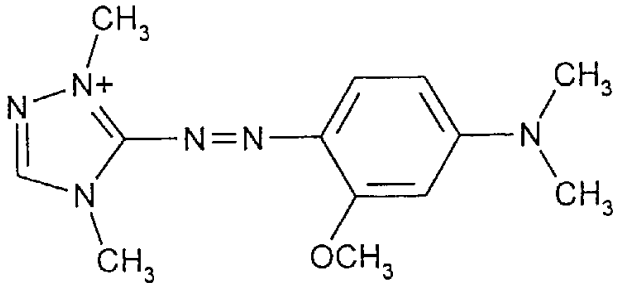
(I20)



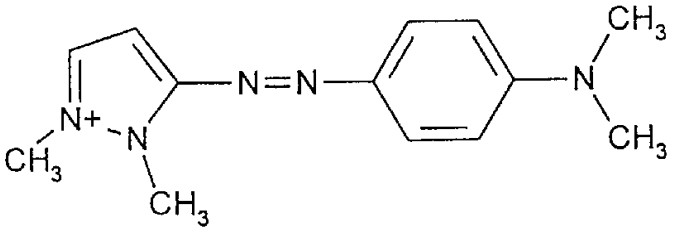
(I21)



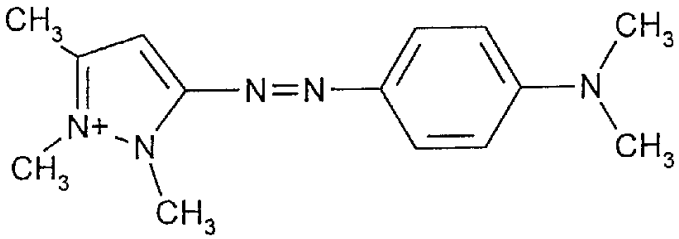
(I22)



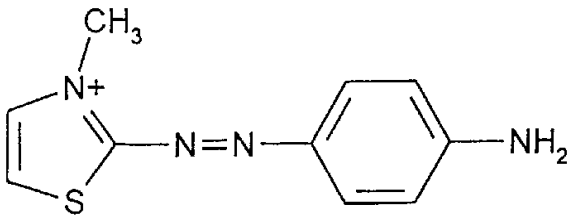
(I23)



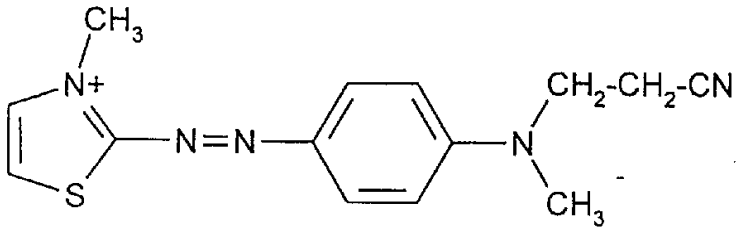
(I24)



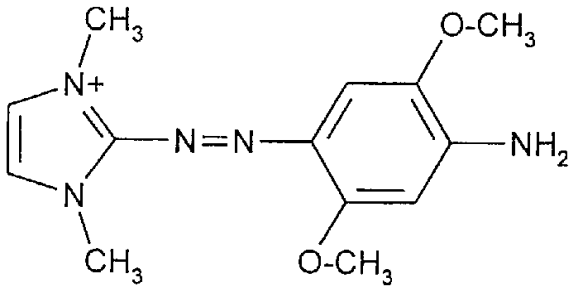
(I25)



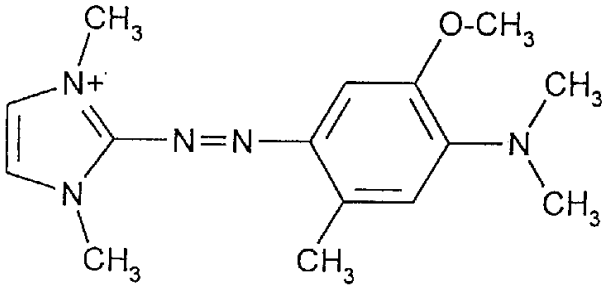
(I26)



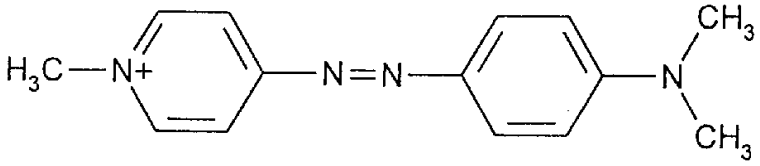
(I27)



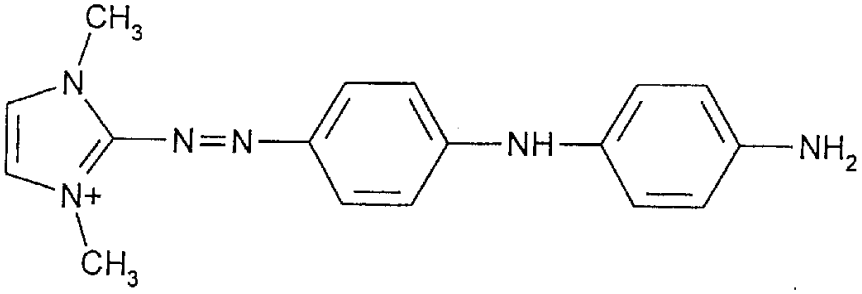
(I28)



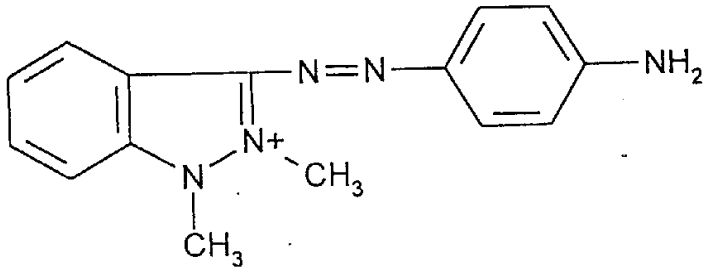
(I29)



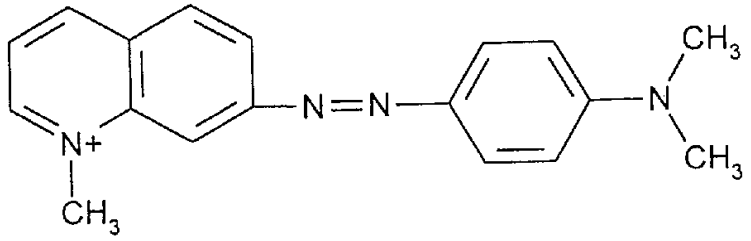
(I30)



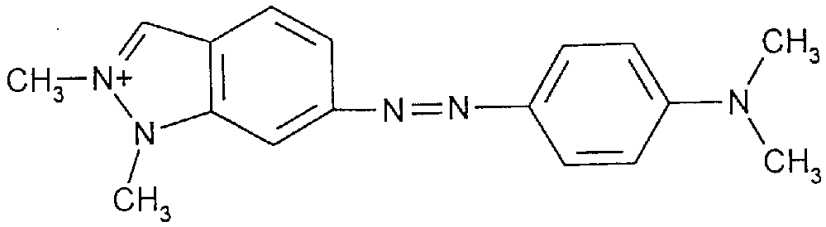
(I31)



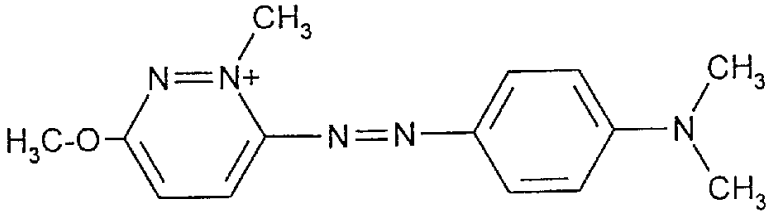
(I32)



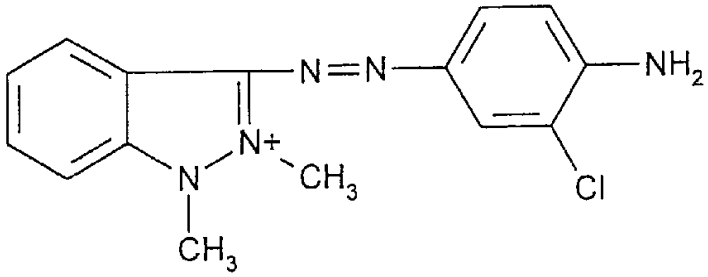
(I33)



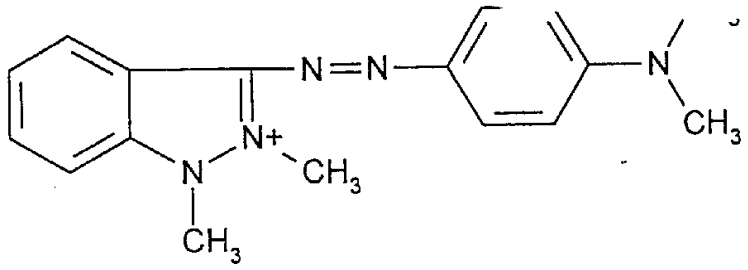
(I34)



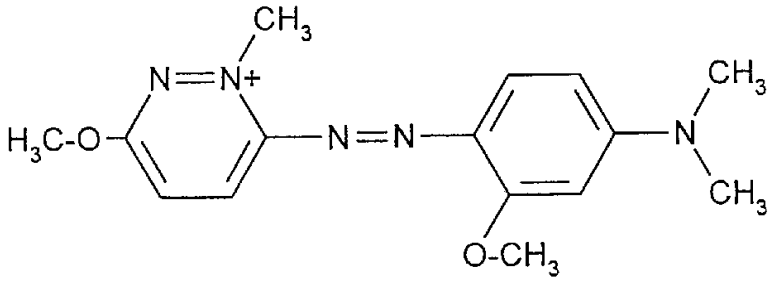
(I35)



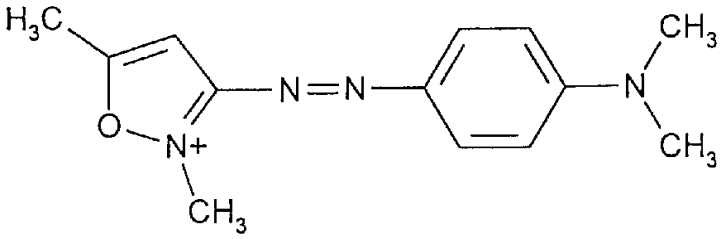
(I36)



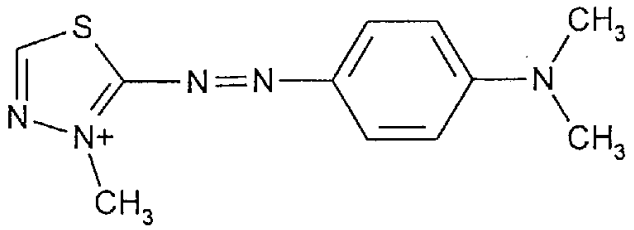
(I37)



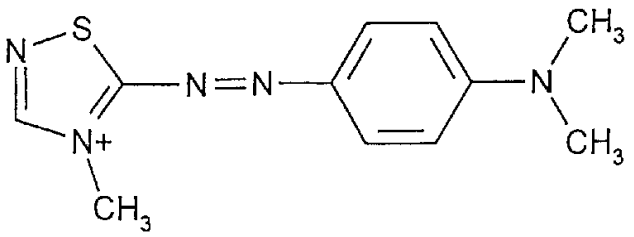
(I38)



(I39)

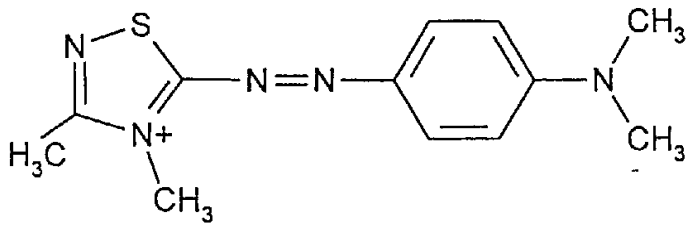


(I40)

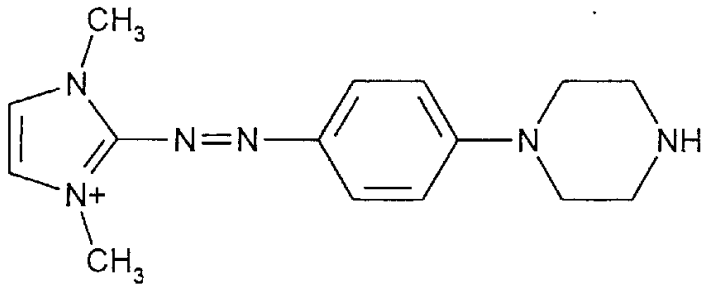


(I41)

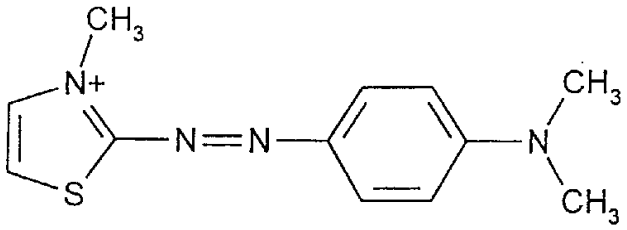
99.07.10



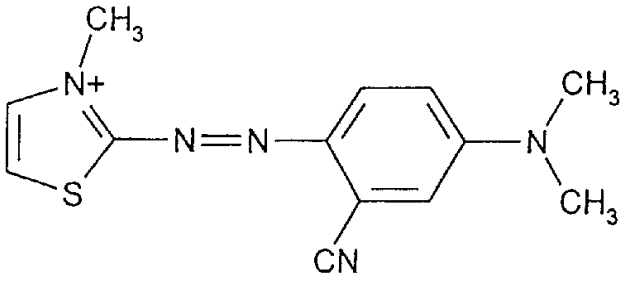
(I42)



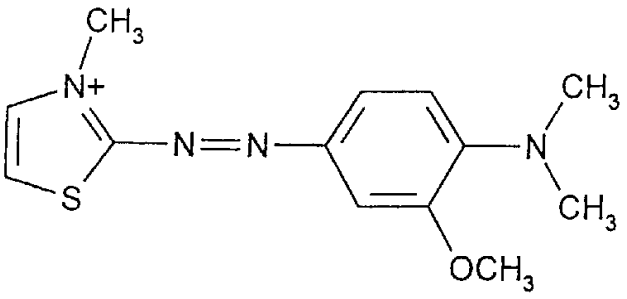
(I43)



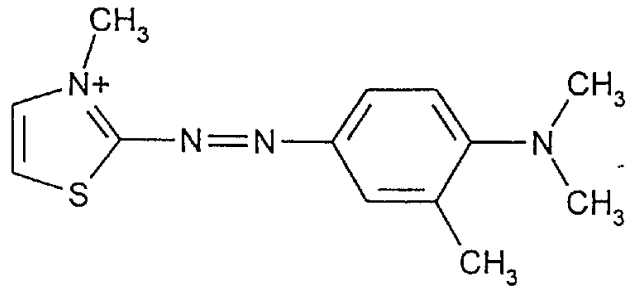
(I44)



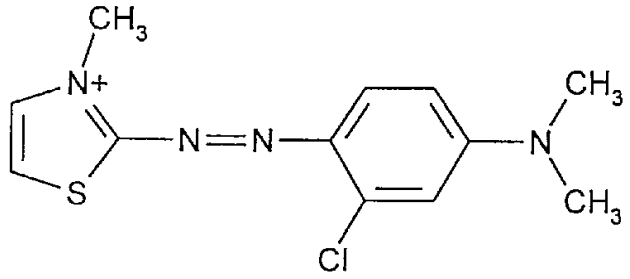
(I45)



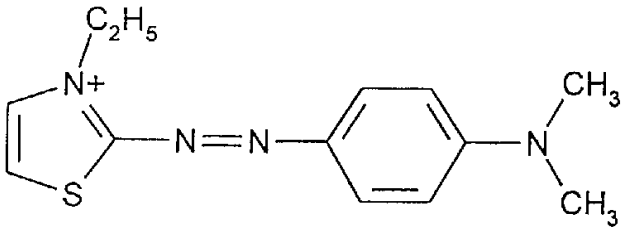
(I46)



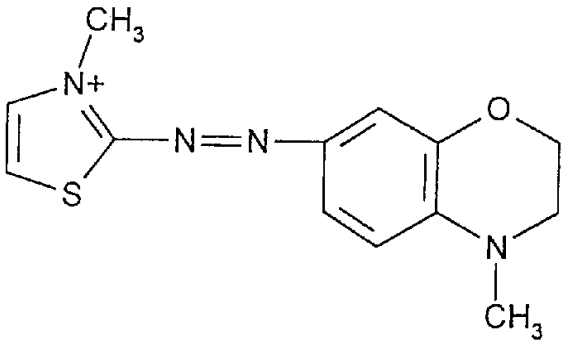
Cl^- (I47)



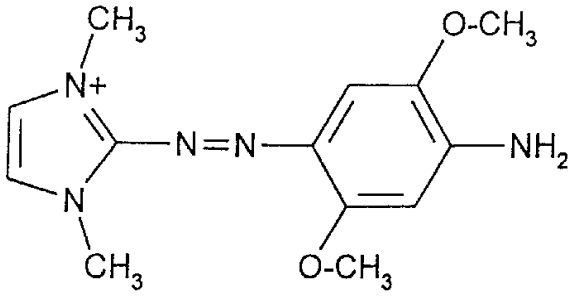
$CH_3SO_4^-$ (I48)



$CH_3SO_4^-$ (I49)

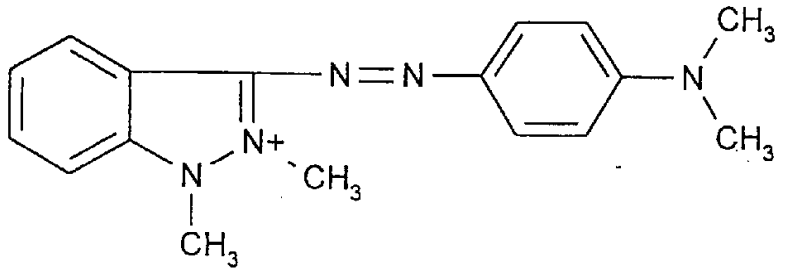


Cl^- (I50)



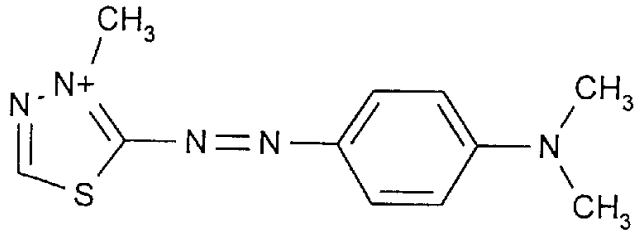
Cl^- (I51)

99.07.10



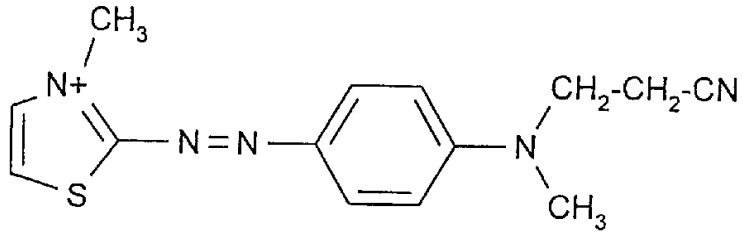
(I52)

;



(I53)

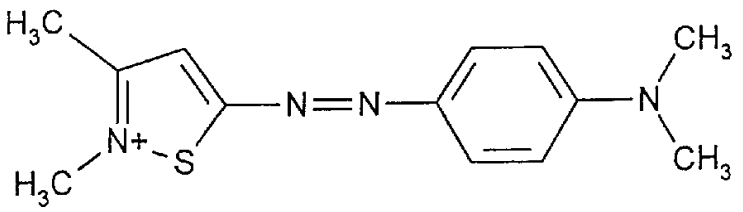
;



(I54)

在上述具有结构式（I1）—（I54）的化合物中，我们尤其优选具有结构式（I1），（I2），（I14），与（I31）的化合物。

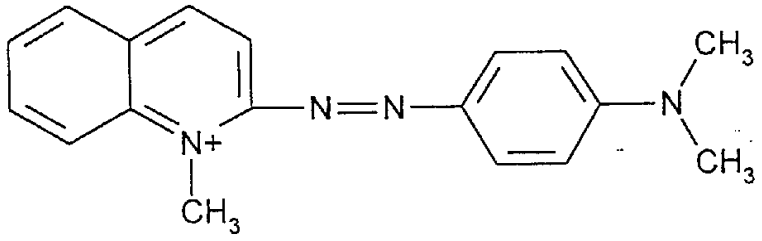
在可用于本发明的制染料的组合物的具有化学式（II）的阳离子直接染料中，我们特别优选具有如下列结构式（II1）—（II9）的化合物：



(II1)

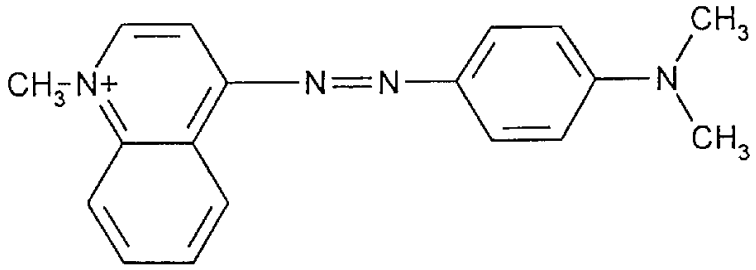
;

99.07.10



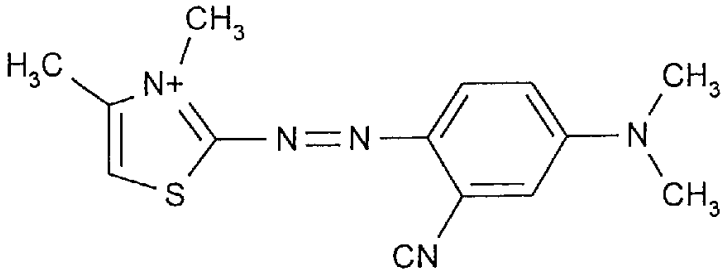
(II2)

;



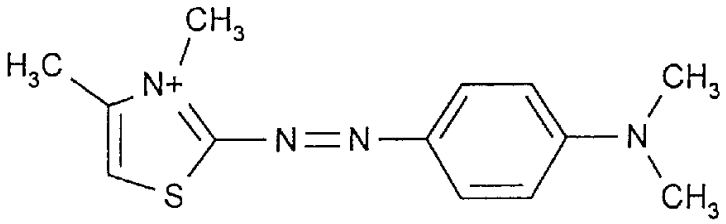
(II3)

;



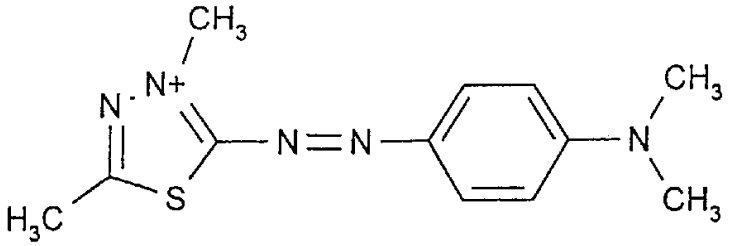
(II4)

;



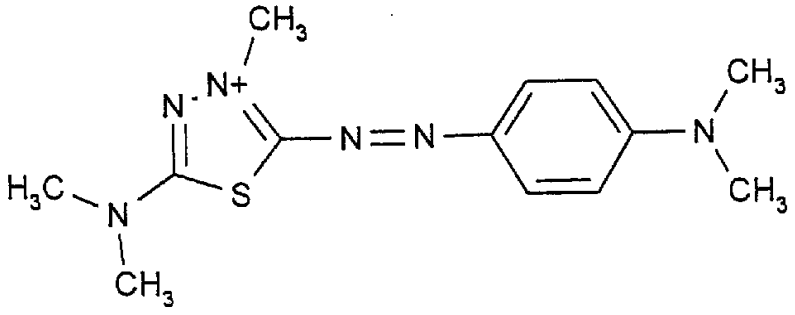
(II5)

;



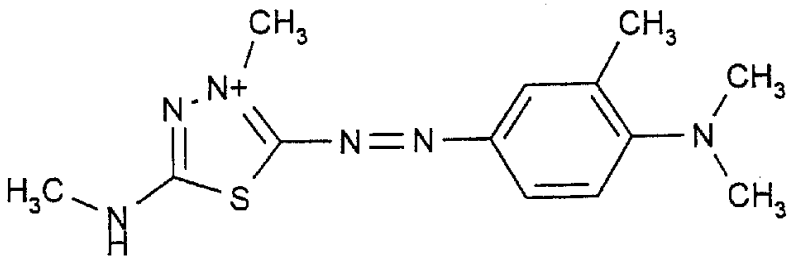
(II6)

;



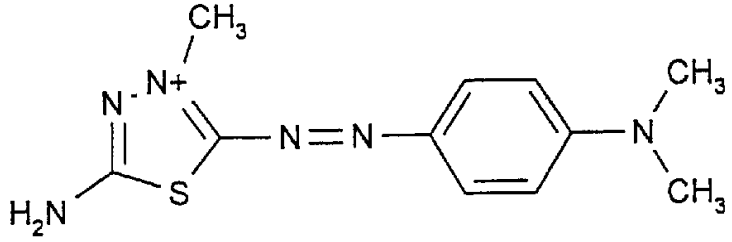
$CH_3SO_4^-$ (II7)

;



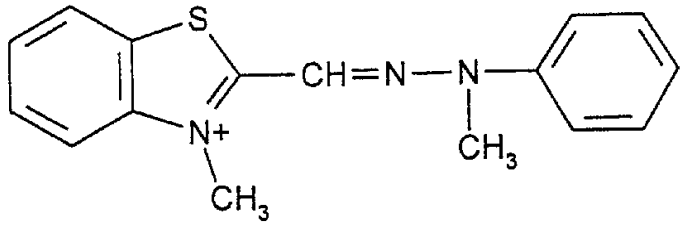
$CH_3SO_4^-$ (II8)

；和

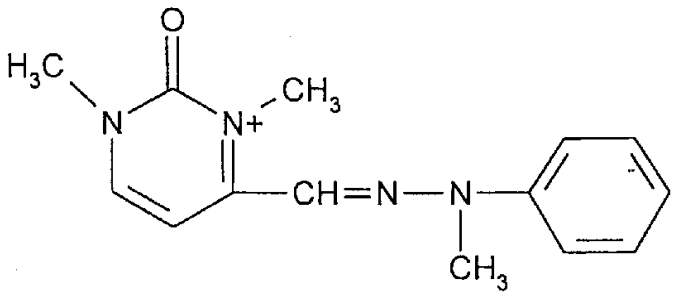


$CH_3SO_4^-$ (II9)

在可用于本发明的制染料的组合物的具有化学式（III）的阳离子直接染料中，我们特别优选具有如下列结构式（III1）—（III18）的化合物：

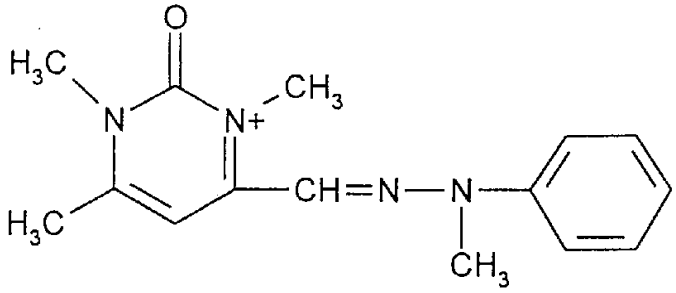


Cl^- (III1)



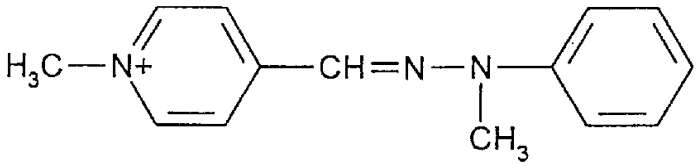
Cl^- (III2)

;



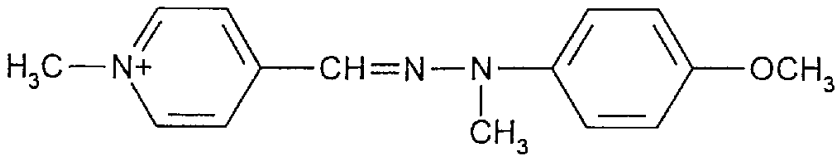
Cl^- (III3)

;



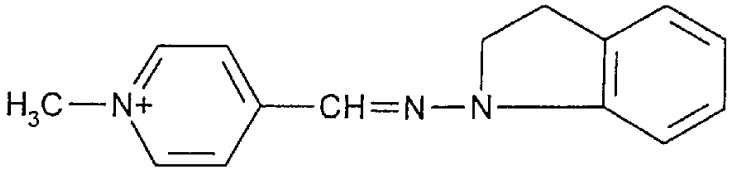
$CH_3SO_4^-$ (III4)

;



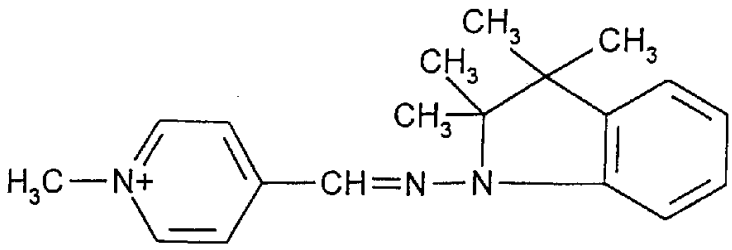
Cl^- (III5)

;



$CH_3SO_4^-$ (III6)

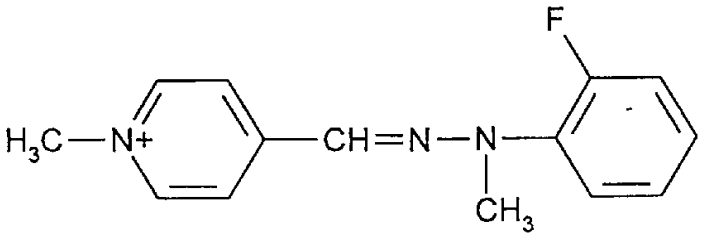
;



$CH_3SO_4^-$ (III7)

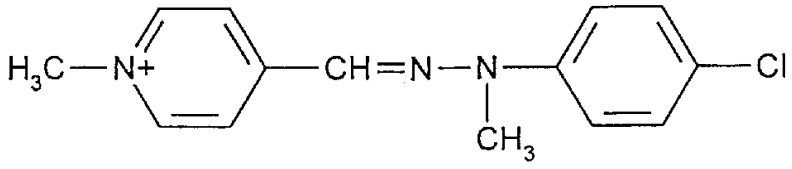
;

99·07·10



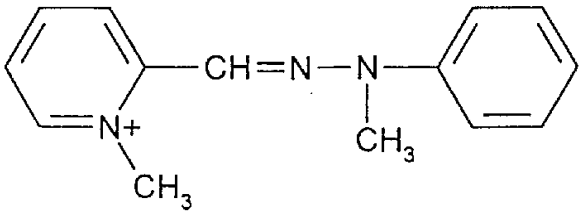
Cl⁻ (III8)

;



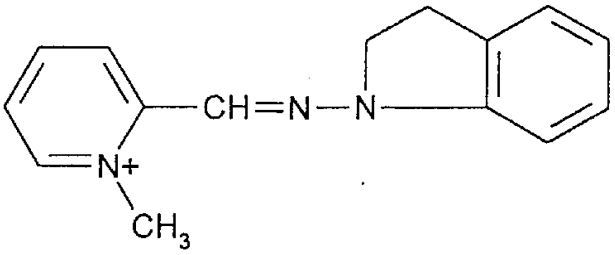
Cl⁻ (III9)

;



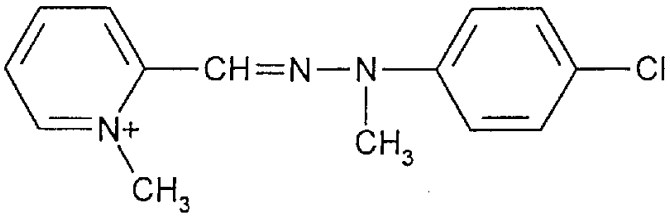
$CH_3SO_4^-$ (III10)

;



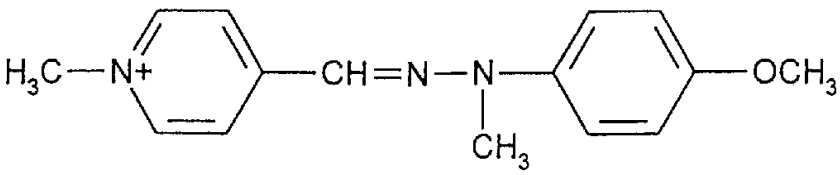
$CH_3SO_4^-$ (III11)

;



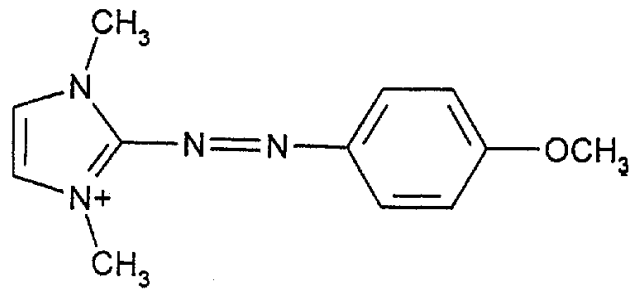
$CH_3SO_4^-$ (III12)

;



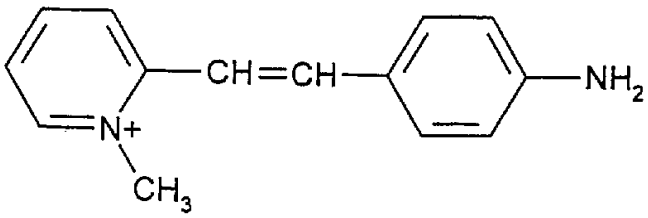
$CH_3SO_4^-$ (III13)

;



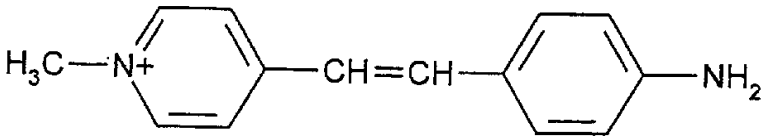
(III14)

;

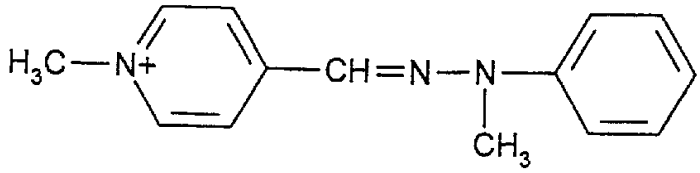


(III15)

;

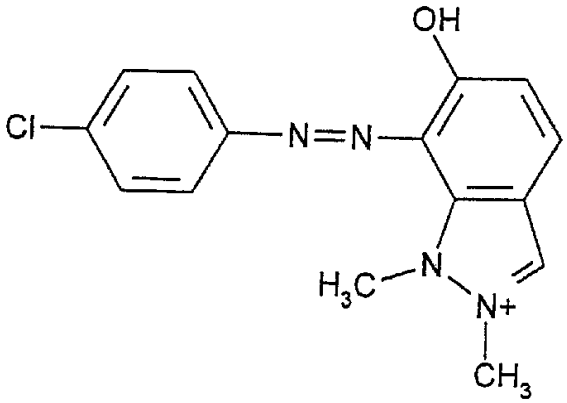


(III16)



(III17)

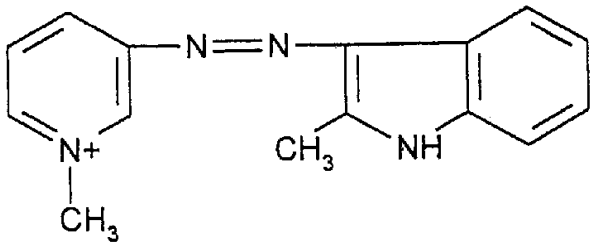
；和



(III18)

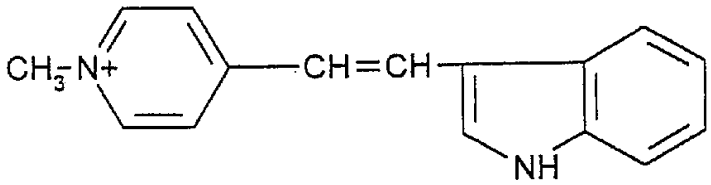
在上述具有结构式（III1）—（III18）的化合物中，我们尤其优选具有结构式（III4），（III5）与（III13）的化合物。

在可用于本发明的制染料的组合物的具有化学式（III'）的阳离子直接染料中，我们特别优选具有如下结构式（III'1）—（III'3）的化合物：



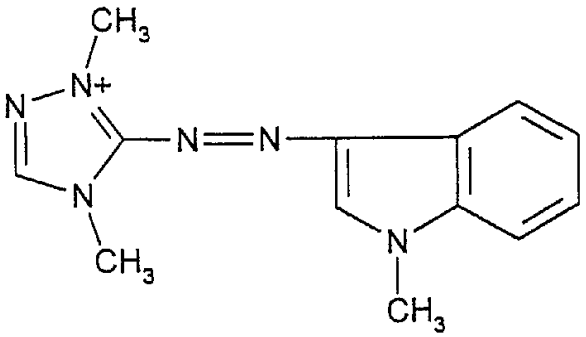
Cl^- (III'1)

;



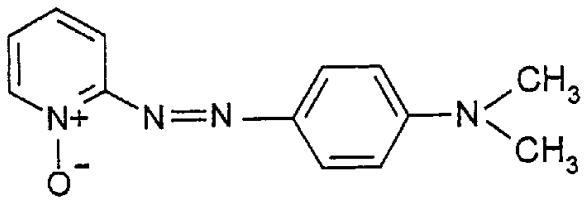
Cl^- (III'2)

；和

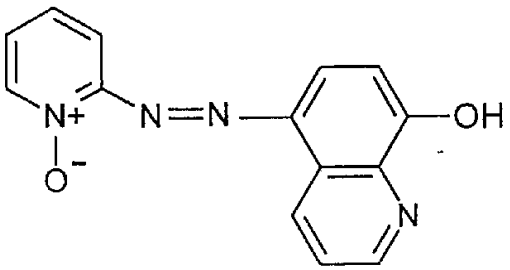


Cl^- (III'3)

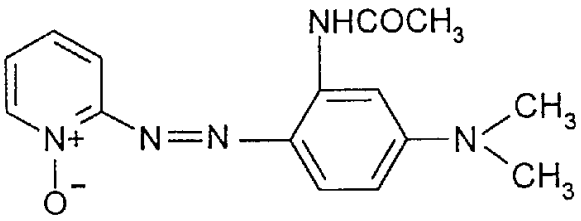
用于本发明的制染料的组合物中的具有化学式（IV）的阳离子直接染料可以包括具有下列结构式 $(IV)_1$—$(IV)_{77}$ 的化合物：



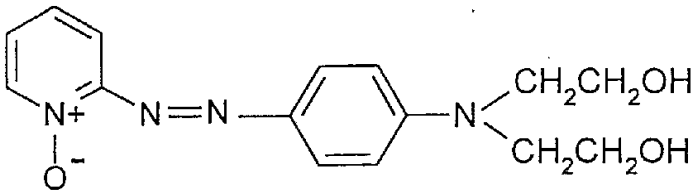
$(IV)_1$



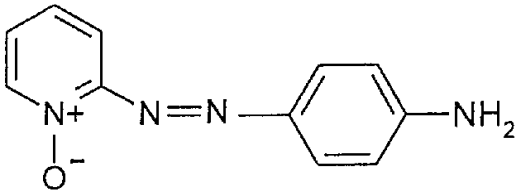
$(IV)_2$



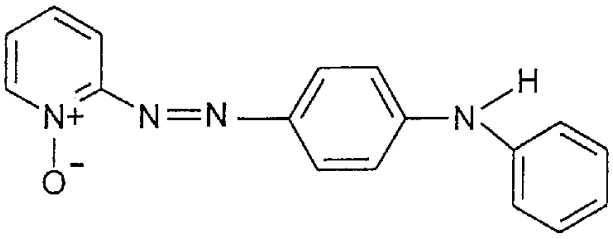
$(IV)_3$



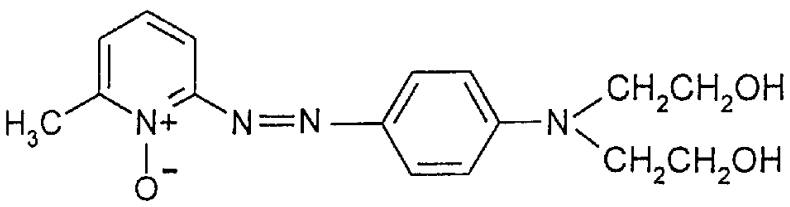
$(IV)_4$



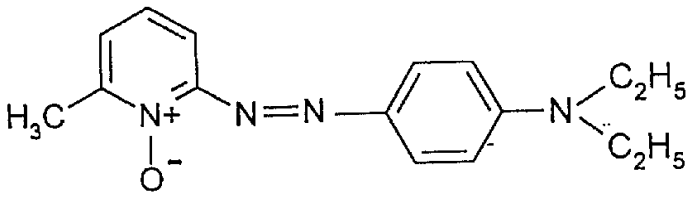
$(IV)_5$



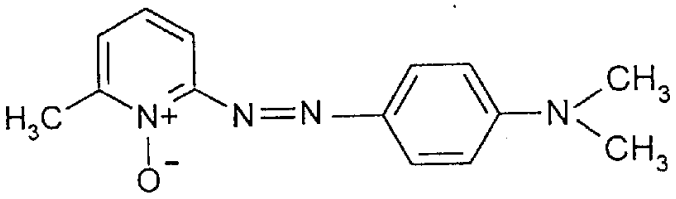
$(IV)_6$



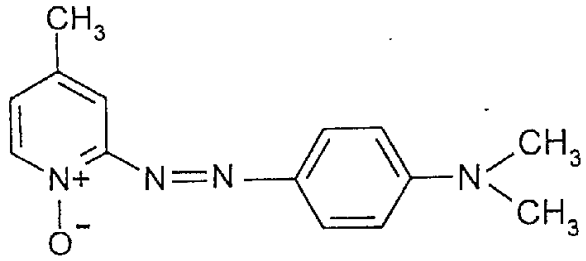
$(IV)_7$



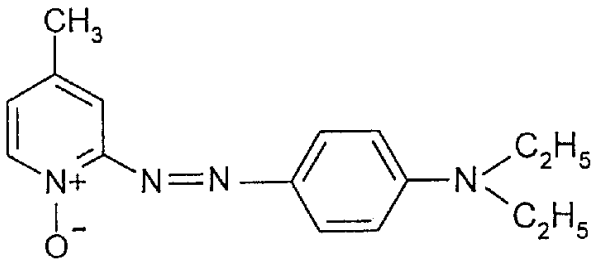
$(IV)_8$



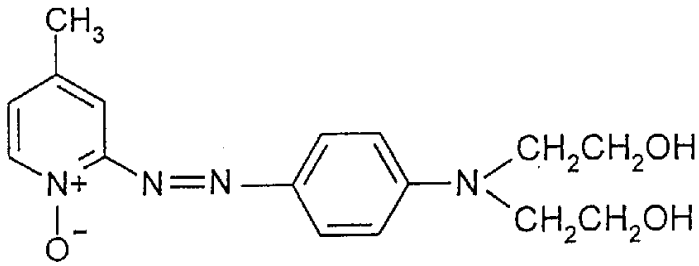
$(IV)_9$



$(IV)_{10}$

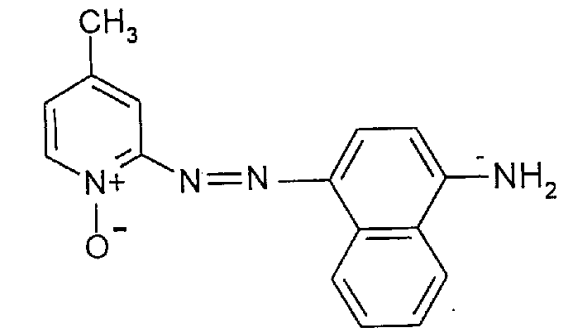


$(IV)_{11}$

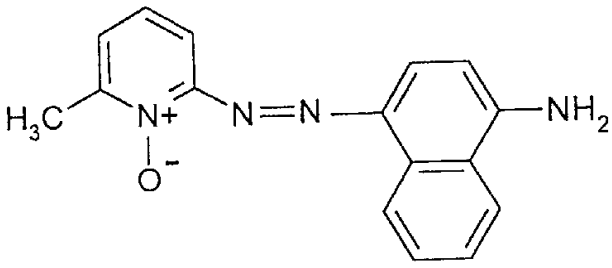


$(IV)_{12}$

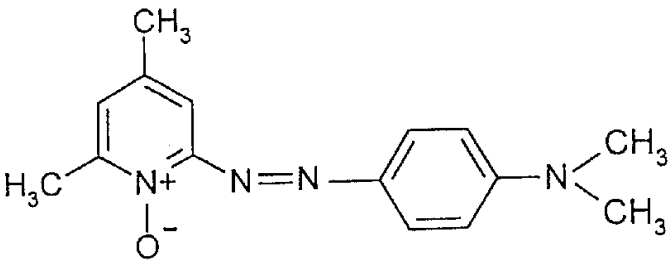
99.07.10



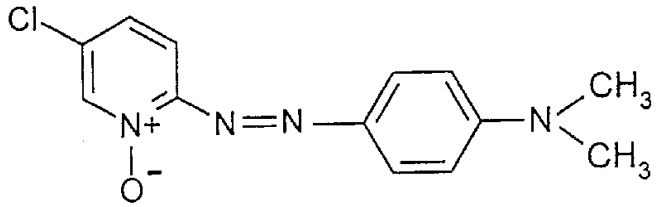
$(IV)_{13}$



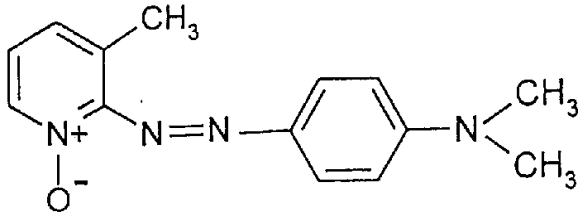
$(IV)_{14}$



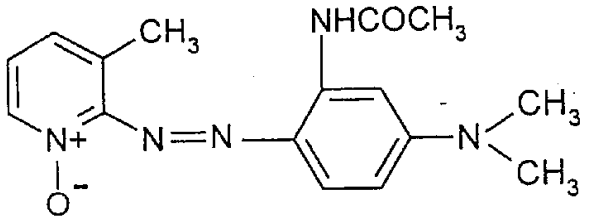
$(IV)_{15}$



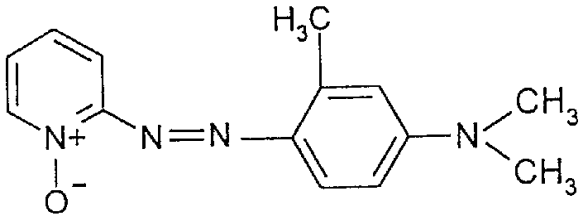
$(IV)_{16}$



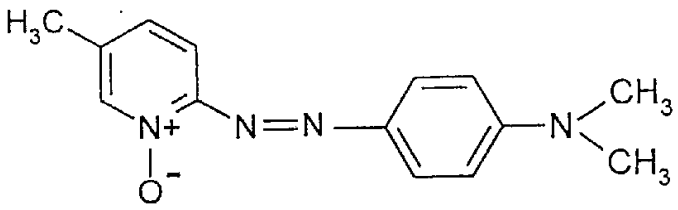
$(IV)_{17}$



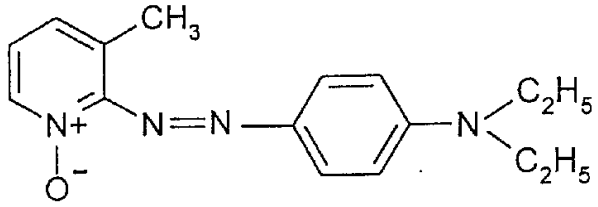
$(IV)_{18}$



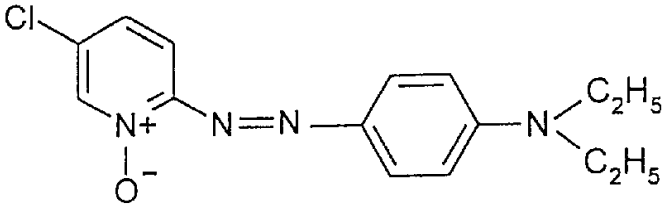
$(IV)_{19}$



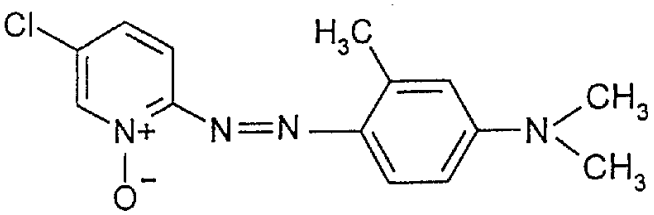
$(IV)_{20}$



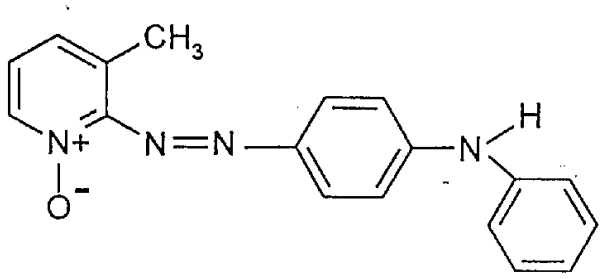
$(IV)_{21}$



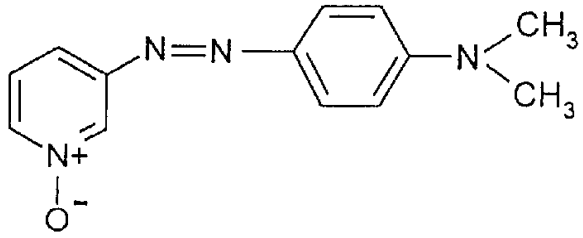
$(IV)_{22}$



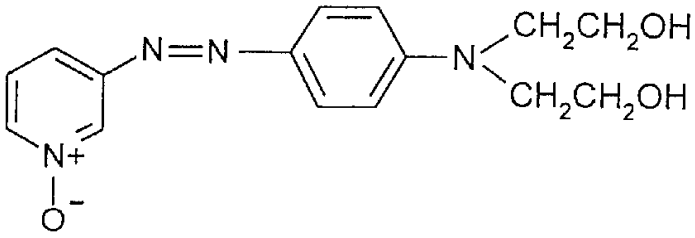
$(IV)_{23}$



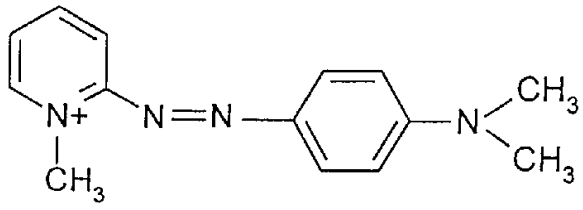
$(IV)_{24}$



$(IV)_{25}$

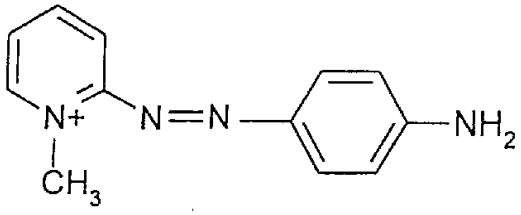


$(IV)_{26}$



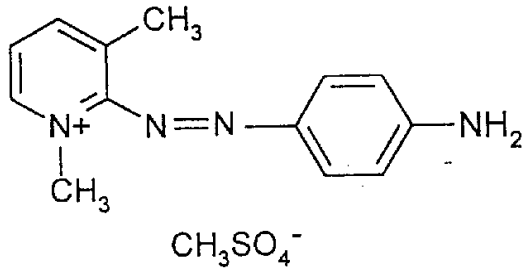
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{27}$

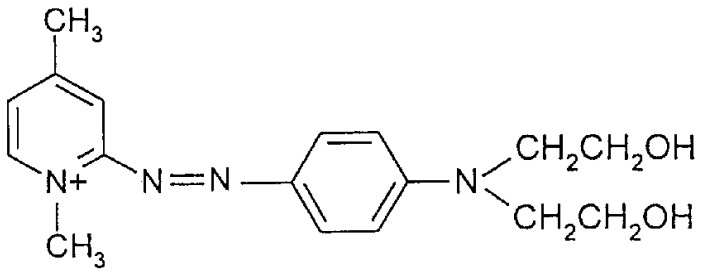


$CH_3SO_4^-$

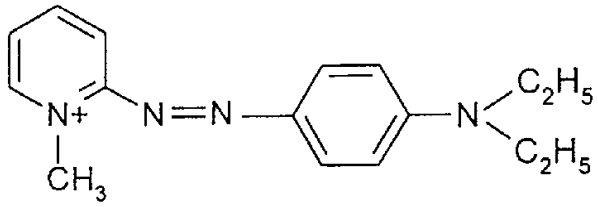
$(IV)_{28}$



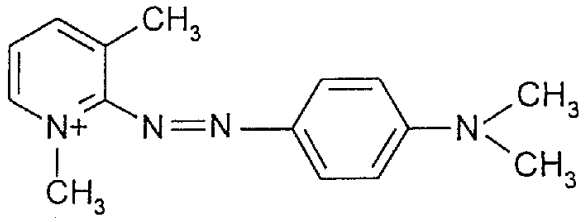
$CH_3SO_4^-$ $(IV)_{29}$



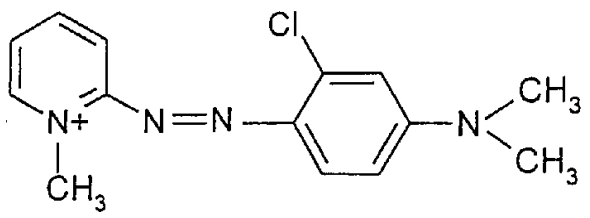
$CH_3SO_4^-$ $(IV)_{30}$



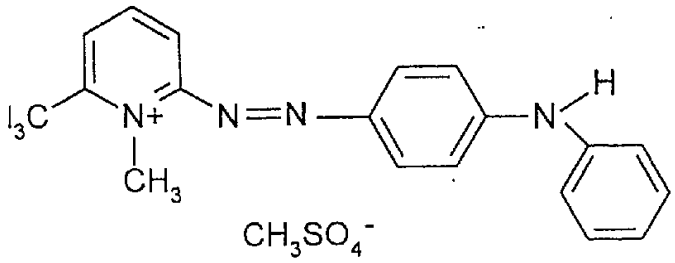
$CH_3SO_4^-$ $(IV)_{31}$



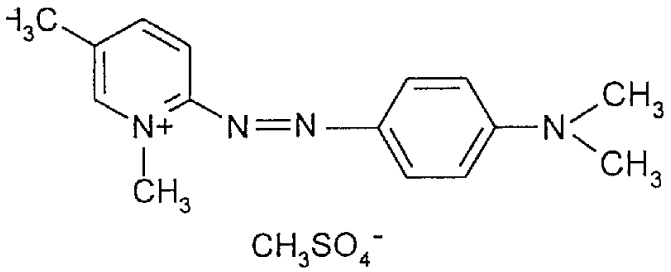
$CH_3SO_4^-$ $(IV)_{32}$



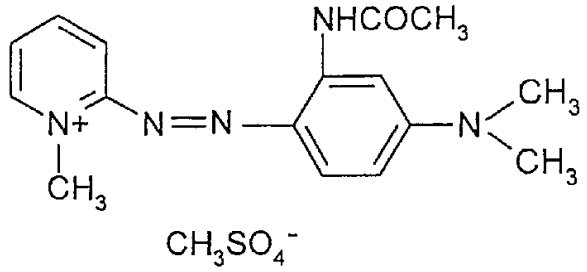
$CH_3SO_4^-$ $(IV)_{33}$



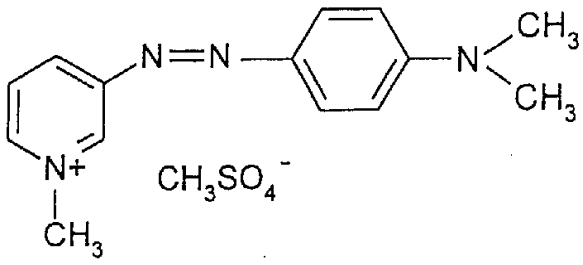
$(IV)_{34}$



$(IV)_{35}$

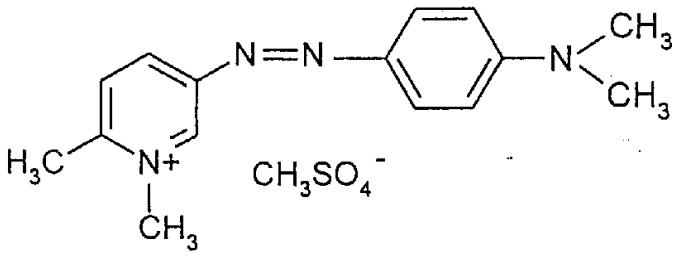


$(IV)_{36}$

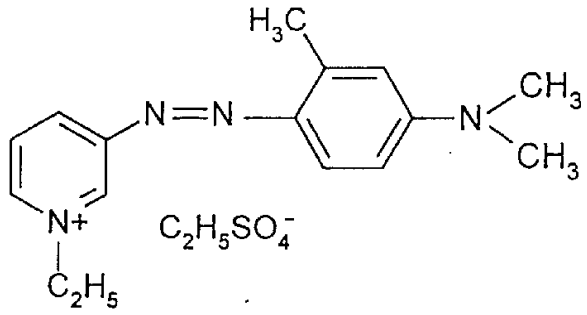


$(IV)_{37}$

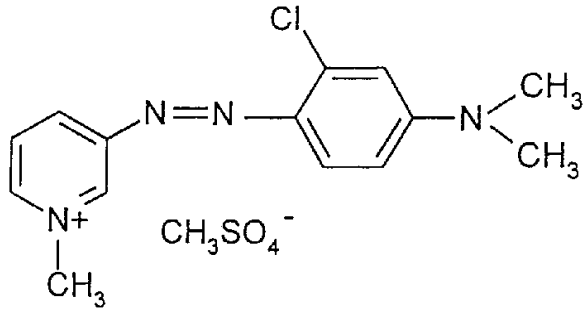
99.07.10



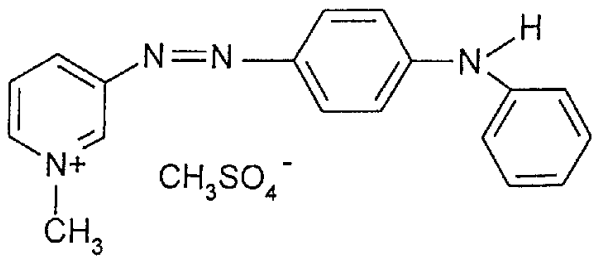
$(IV)_{38}$



$(IV)_{39}$

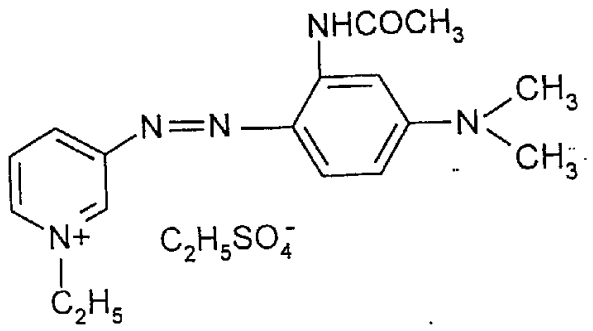


$(IV)_{40}$

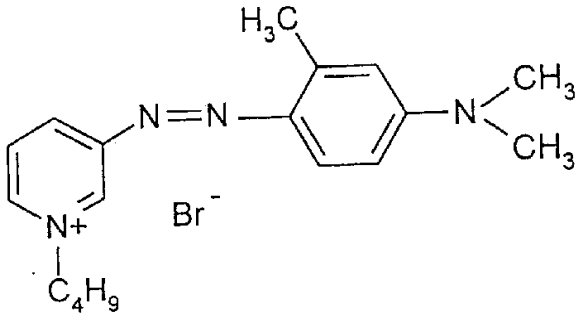


$(IV)_{41}$

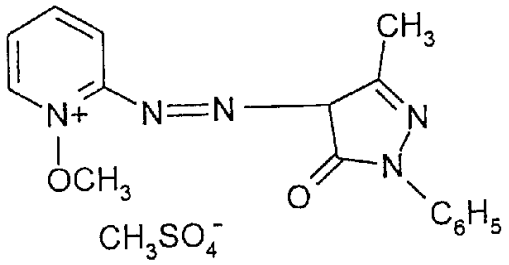
99.07.10



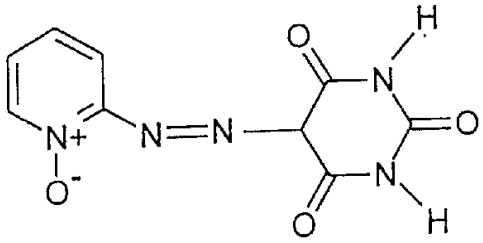
(IV)$_{42}$



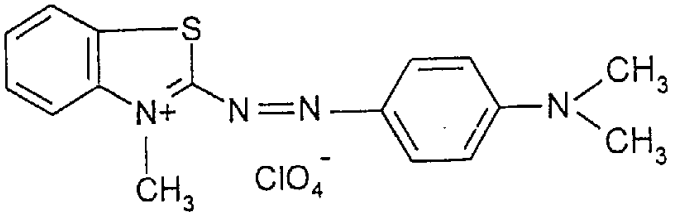
(IV)$_{43}$



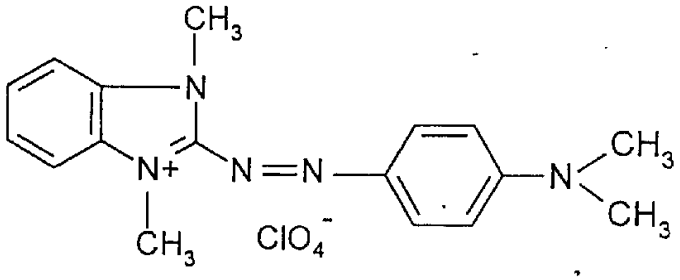
(IV)$_{44}$



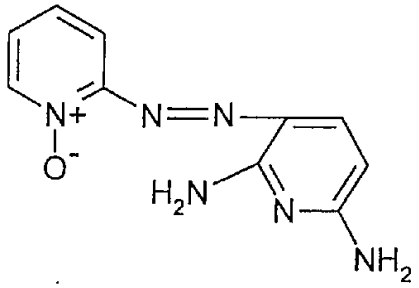
(IV)$_{45}$



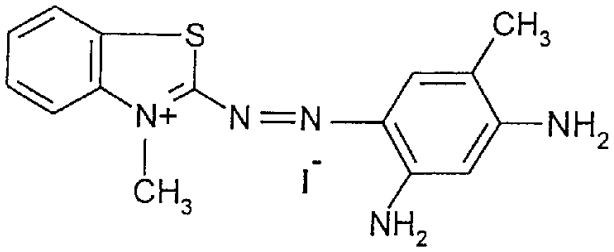
(IV)$_{46}$



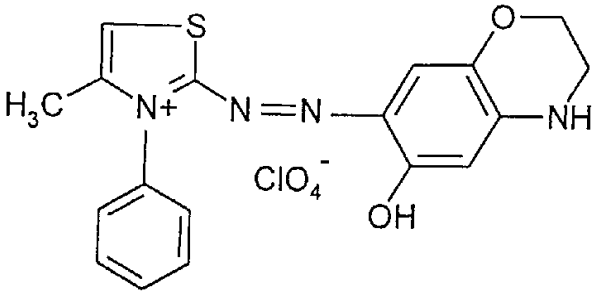
$(IV)_{47}$



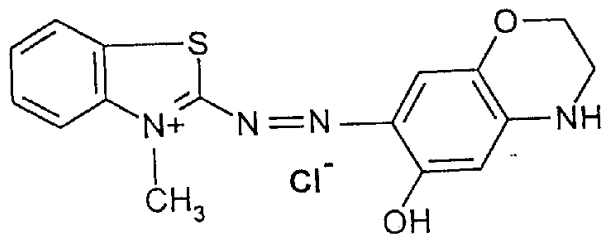
$(IV)_{48}$



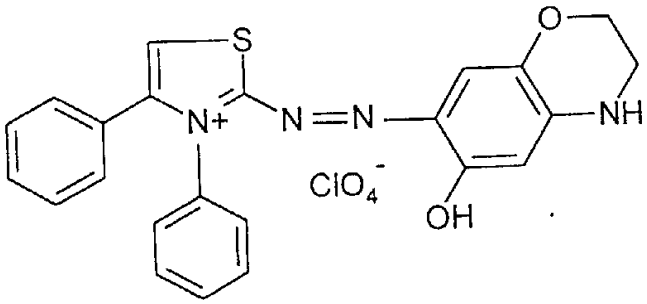
$(IV)_{49}$



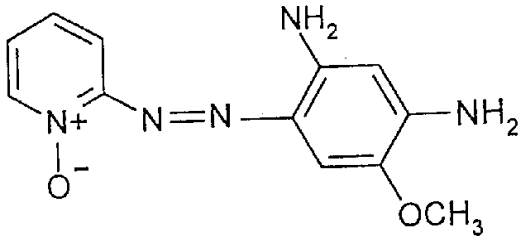
$(IV)_{50}$



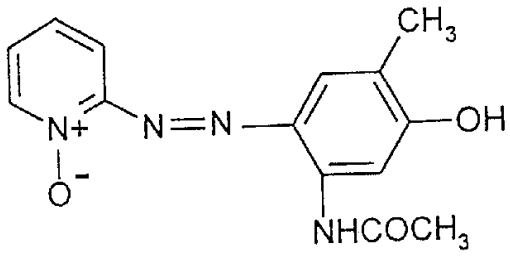
$(IV)_{51}$



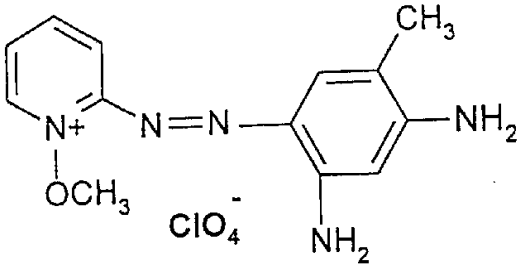
$(IV)_{52}$



$(IV)_{53}$

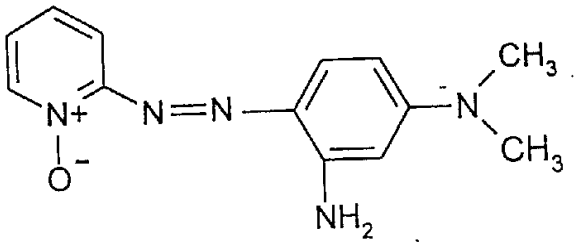


$(IV)_{54}$

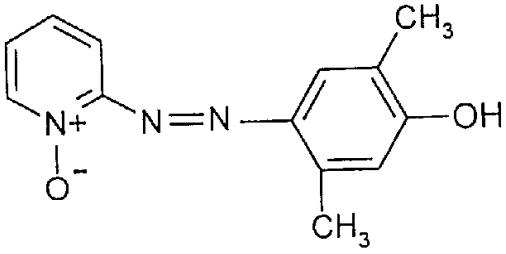


$(IV)_{55}$

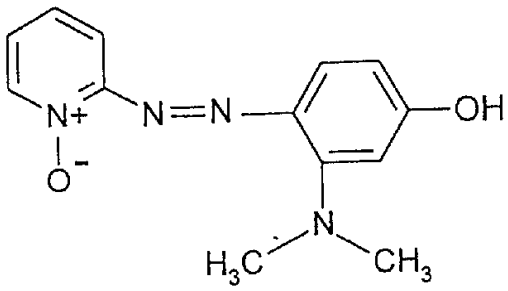
99.07.10



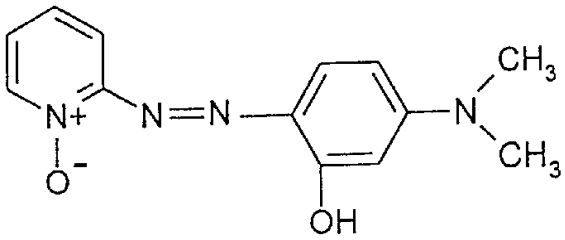
$(IV)_{56}$



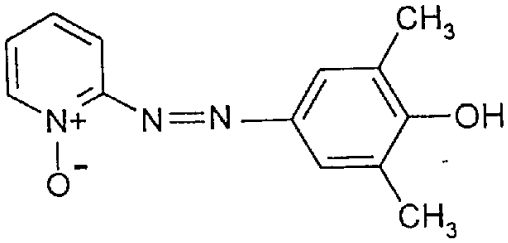
$(IV)_{57}$



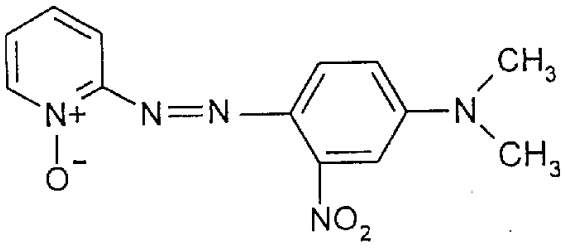
$(IV)_{58}$



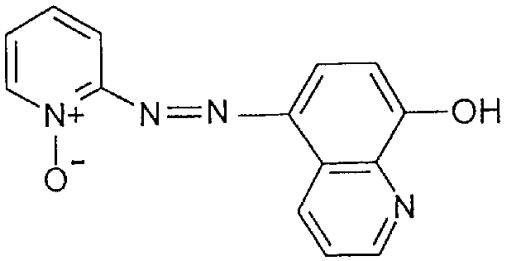
$(IV)_{59}$



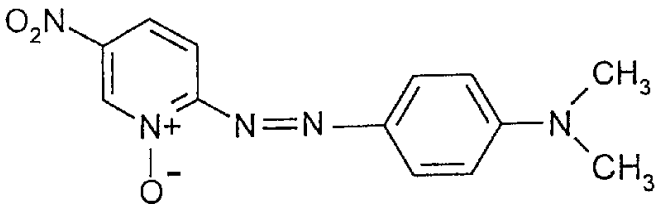
$(IV)_{60}$



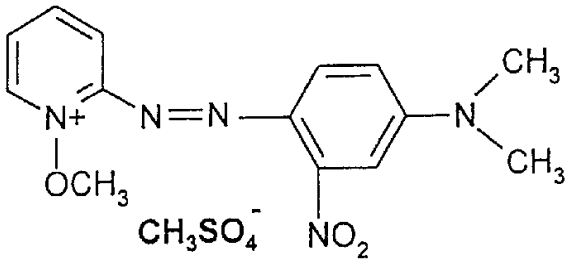
$(IV)_{61}$



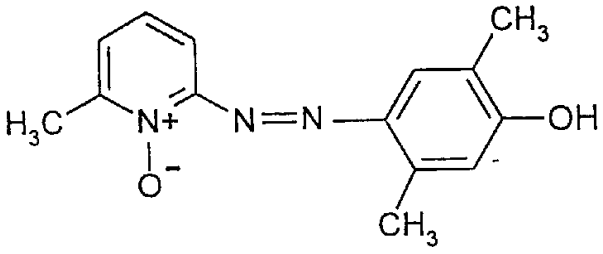
$(IV)_{62}$



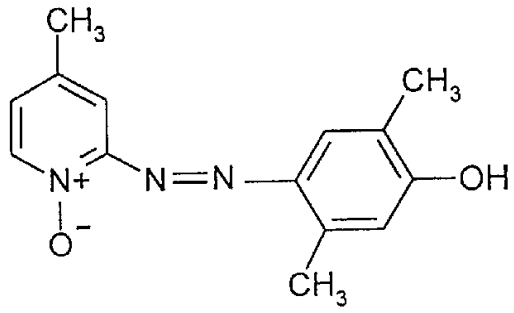
$(IV)_{63}$



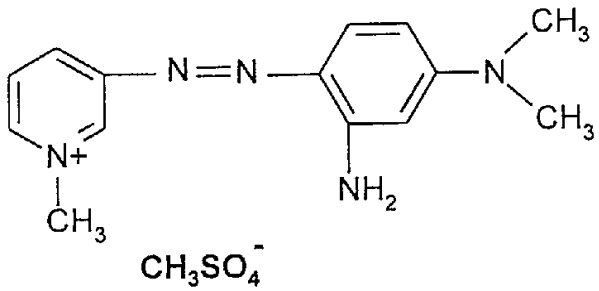
$(IV)_{64}$



$(IV)_{65}$

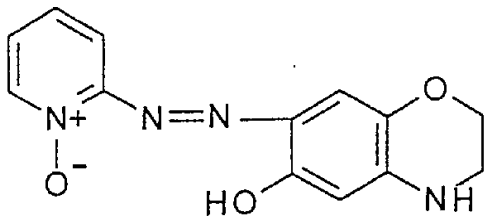


$(IV)_{66}$



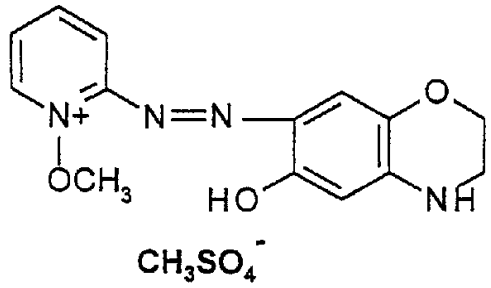
$CH_3SO_4^-$

$(IV)_{67}$



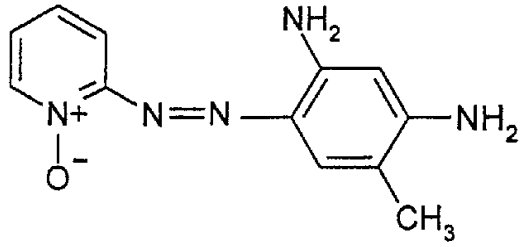
$(IV)_{68}$

99.07.10

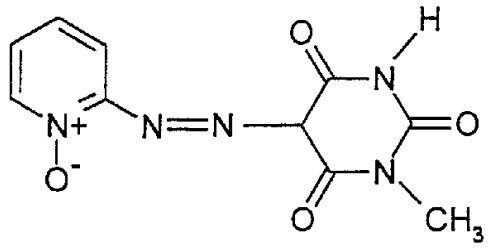


$CH_3SO_4^-$

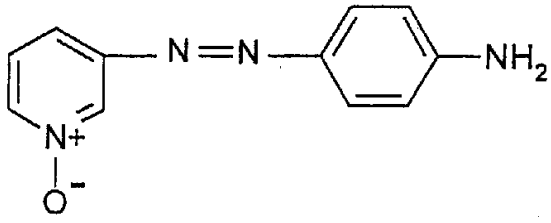
$(IV)_{69}$



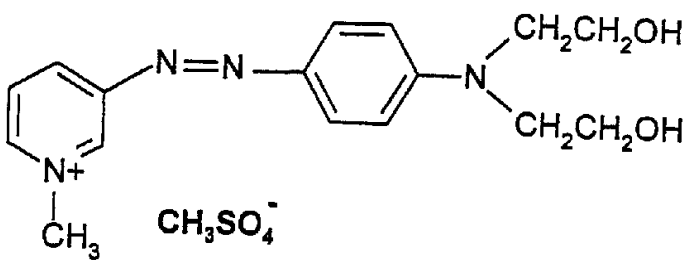
$(IV)_{70}$



$(IV)_{71}$

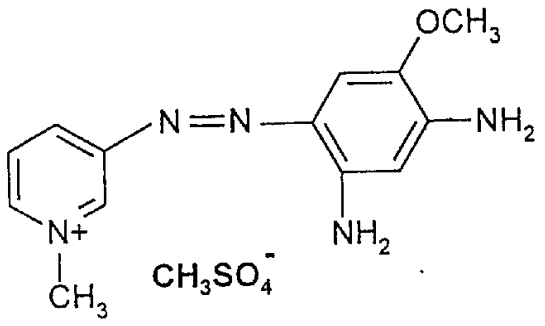


$(IV)_{72}$

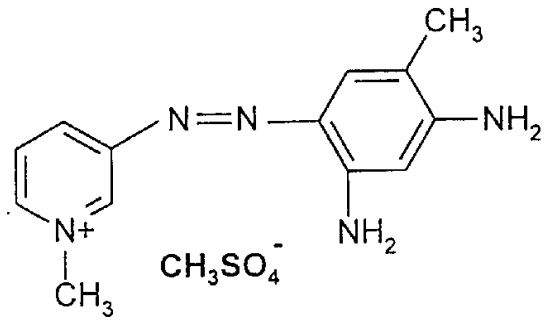


$CH_3SO_4^-$

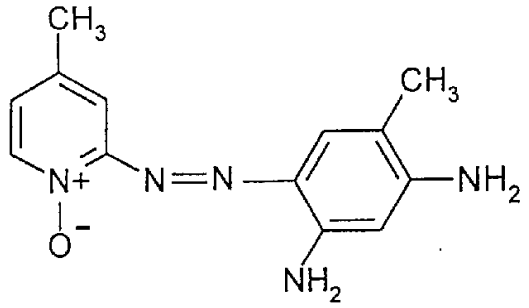
$(IV)_{73}$



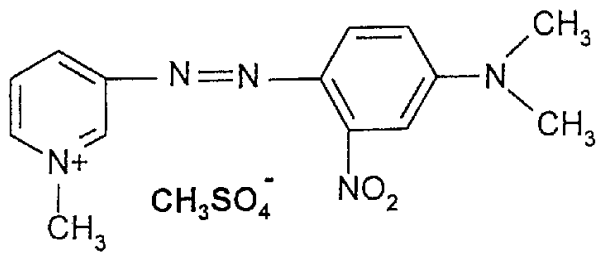
(IV)$_{74}$



(IV)$_{75}$



(IV)$_{76}$



(IV)$_{77}$

本发明所用的阳离子直接染料的含量，相对于制染料的组合物的总重量，占据0.001—10%（重量），并以0.005—5%（重量）为

宜。

（ii）本发明所用的聚合物增稠剂可以包括：

1. 丙烯酸的交联均聚物；

2. 完全中和或部分中和的 2-丙烯基酰胺-2-甲基丙烷磺酸的均聚物和共聚物；

3. 丙烯酸铵的均聚物和丙烯酸铵与丙烯酰胺的共聚物；

4. C_1—C_6 烷基的丙烯酸酯与（甲基）丙烯酸的交联共聚物；

5. 含有酯型和/或酰胺型的不饱和烯基单体的非离子性共聚物与均聚物；

上述丙烯酸的交联均聚物可以是由 GOODRICH 公司销售的 CARBOPOLS 980，981，954，2984 与 5984 产品，或是由 3VSA 公司销售的 SYNTHALEN M 与 SYNTHALEN K 产品；

上述的 2-丙烯基酰胺-2-甲基丙烷磺酸的均聚物已经在专利申请文献 EP-A-0815828（说明书的整体部分）中揭示，它也包括 HENKEL 公司销售的 COSMEDIA HSP1160 产品。上述的完全中和或部分地中和的 2-丙烯基酰胺-2-甲基丙烷磺酸的共聚物（被一个碱，如苏打，钾碱或胺所中和）已经在专利申请文献 EP-A-503853 的实例 1 中（说明书的整体部分）揭示，它特别是 SEPPIC 公司销售的 SEPIGEL 305 产品。

上述的丙烯酸铵的均聚物可以包括 HOECHST 公司销售的 MICROSAP PAS 5193 产品。上述的丙烯酸铵与丙烯酰胺的共聚物可以包括 HOECHST 公司销售的 BOZEPOL C NOUVEAU 与 PAS 5193 产品（已在专利文献 FR2416723，USP2798053 与 USP2923692 中描述）。

上述的 C_1—C_6 烷基的丙烯酸酯与（甲基）丙烯酸的交联共聚物可以包括 COATEX 公司销售的 VISCOATEX 538C 产品，它是具有 38%活性物质的丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸的交联共聚物的含水分散液；或由 ROHM & HAAS 公司销售的 ACULYN 33 产品，它是具有 28%活性物质的丙烯酸乙酯与丙烯酸的交联共聚物的含水分散液。

上述的含有酯型和/或酰胺型的不饱和烯基单体的非离子性共聚物或均聚物可以包括：由 CYTEC 公司销售的 CYANAMER P250(聚丙烯酰

胺）；由 US COSMETICS 公司销售的 PMMA MBX-8C 产品（甲基丙烯酸甲酯/二甲基丙烯酸乙撑二醇酯的共聚物）；由 ROHM & HAAS 公司销售的 ACRYLOID B66 产品（甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯的共聚物）；由KOBO 公司销售的 BPA 500 产品（聚甲基丙烯酸甲酯）。

据本发明我们优先采用上述的第 1，2，3，4 种的聚合物增稠剂，即上述的 1，丙烯酸的交联均聚物；2，完全中和或部分中和的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的共聚物与均聚物和 3，丙烯酸铵的均聚物和丙烯酸铵与丙烯酰胺的共聚物；4，C_1—C_6 烷基的丙烯酸酯与（甲基）丙烯酸的交联共聚物。

本发明所用的聚合物增稠剂（ii）的含量，相对于上述制染料的组合物的总重量，占据 0.01—10%（重量），并以 0.1—5%（重量）为宜。

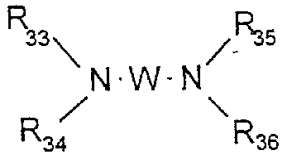
适用于染色的介质（或载体）通常包括水或由水与至少一个有机溶剂组成的混合物，后者用于溶解不能充分溶解于水的化合物，上述有机溶剂包括 C_1—C_4 的脂肪族醇，如乙醇，异丙醇；芳族醇，如苯甲醇，以及其类似物与混合物。

上述有机溶剂的含量，相对与制染料的组合物的总重量，占据约 1—40%（重量），并以 5—30%（重量）为宜。

本发明的制染料的组合物的 pH 值通常是约 2—11，并以 5—10 为宜。可以借助于在角蛋白染色领域中惯用的酸化剂或碱化剂调节上述 PH 值的高低。

上述酸化剂可以是无机的或有机的酸，例如盐酸，正磷酸，硫酸，羧酸，如醋酸，酒石酸，柠檬酸，乳酸，磺酸。

上述碱化剂可以是氨水，碱金属碳酸盐，脂族醇胺，例如一乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺及其衍生物，氢氧化钠或氢氧化钾，以及具有如下化学式（V）的化合物：



(V)

式中的 W 是一个可能被一个羟基或 C_1—C_6 烷基取代的丙烯基。

R_{33}，R_{34}，R_{35} 与 R_{36} 可以是相同或不同的，代表一个氢原子，C_1—C_6 的烷基或 C_1—C_6 的羟烷基。

本发明的制染料的组合物除了上述限定的阳离子直接染料（i）外，还可以包含一个或多个附加的非阳离子性直接染料，例如非阳离子性的硝化的含苯染料，蒽醌染料，萘醌染料，三芳基甲烷染料,咕吨染料，偶氮染料。

当用于氧化染色时，本发明的制染料的组合物，除了上述阳离子直接染料（i）外，还含有一个或多个氧化的碱基物，它们可以是用于氧化染色的传统氧化的碱基物，特别是对苯二胺，二苯基烷撑二胺，对氨基苯酚，邻氨基苯酚，以及杂环的碱基物，如果使用上述氧化碱基物时，其含量，相对于上述制染料的组合物的总重量，占据约 0.0005—12%（重量），并以 0.005—6%（重量）为宜。

当用于氧化染色时，本发明的制染料的组合物，除了上述阳离子直接染料（i）与聚合物增稠剂（ii），以及上述氧化的碱基物，也可以含有一个或多个偶合剂用于改进使用上述阳离子直接染料（i）与氧化的碱基物时所形成的色调，并使该色调富有光泽。

可用于本发明的制染料的组合物中的偶合剂包括在氧化的染色领域中惯用的偶合剂，特别是间苯二胺，间氨基苯酚，间二苯酚，以及杂环的偶合剂。

如果使用上述偶合剂时，其含量占据上述制染料的组合物总重量的约 0.0001—10%（重量），并以 0.005—5%（重量）为宜。

本发明的制染料的组合物也可以含有各种惯用于染发组合物的添加剂，例如抗氧化剂，渗透剂，多价螯合剂，香水，缓冲剂，分散剂，表面活性剂，成膜剂，陶瓷，防腐剂，过滤剂，遮光剂。

当然，本领域技术人员应谨慎地选用上述附加物质，以使得上述添加剂的加入不会或基本上不会改变本发明的制染料的组合物原有的内在优点。

本发明的制染料的组合物可以以各种形态存在，例如液体状，洗发剂状，膏状，凝胶状或其它一切适用于实施角蛋白纤维，尤其是人

的头发的染色的形态。它也可以使两种物质即时混合而形成的，例如使一个粉末状的含有阳离子直接染料的组合物与一个含有特定聚合物增稠剂的组合物进行即时混合而形成的。

当据本发明把阳离子直接染料（i）与据本发明的聚合物增稠剂（ii）一起结合使用于旨在氧化染色的组合物中时，（也使用一个或多个的氧化的碱基物，以及一个或多个的偶合剂）或者使用于旨在使颜色浅淡（明亮）的直接染色的组合物中时，那么本发明的制染料的组合物还含有至少一个氧化剂，例如过氧化氢，过氧化脲，碱金属的溴酸盐，过酸盐，如过硼酸盐，过硫酸盐，以及酶，例如过氧化酶，乳糖酶及具有两个电子的氧化环原酶，其中优选使用过氧化氢或酶类。

本发明还涉及角蛋白纤维，尤其是人的角蛋白纤维，如头发的染色方法，其中使用上述限定的制染料的组合物。

据本发明的第一实施方案的染色方法，把上述限定的至少一个制染料的组合物涂敷在纤维上，在充分的形成染色的所需时间以后，将其冲洗，并用洗发剂洗涤之，再次冲洗并干燥。

在角蛋白纤维上形成染色的所需时间通常是 3—60 分钟，并以 5—40 分钟为宜。

据本发明的第二实施方案的染色方法，把上述限定的至少一个制染料的组合物涂敷在纤维上，在充分的形成染色的所需时间以后，不进行最后的冲洗过程。

据上述的染色方法的一个实施方式，而且当本发明的制染料的组合物含有至少一个氧化的碱基物与至少一个氧化剂时，该染色方法的第一步骤是分别把一个在一个适用于染色的介质中含有至少一个上述限定的阳离子直接染料（i）与至少一个氧化的碱基物的组合物（A1）与另一个在一个适用于染色的介质中含有至少一个氧化剂的组合物（B1）各自单独准备好，然后，在实施染色以前，把上述两个分离放置的组合物相互混合，混合后即时涂敷在角蛋白纤维上。上述组合物（A1）或组合物（B1）含有如上述限定的聚合物增稠剂（ii）。

据上述染色方法的第二个实施方式，当本发明的制染料的组合物

含有至少一个氧化剂时，该染色方法的第一个步骤是分别把一个在一个适用于染色的介质中含有至少一个上述限定的阳离子直接染料（i）的组合物（A2）与另一个在一个适用于染色的介质中含有至少一个氧化剂的组合物（B2）各自单独准备好。在实施染色以前，把上述两个分离放置的组合物相互混合，混合后即时涂敷在角蛋白纤维上。上述组合物（A2）或组合物（B2）含有如上述限定的聚合物增稠剂。

本发明还涉及一个具有许多格间的装置或染色“用具”或者具有许多格间的包装物品，其中在第一个格间中可盛装如上述限定的组合物（A1）或（A2），在第二个格间中可盛装如上述限定的组合物（B1）或（B2）。上述装置以可装备成把所希望的混合物料涂敷在头发上。本发明申请人拥有的另一个专利，FR2586913 已描述过上述装置。

下列实例进一步描述本发明，但并不构成对本发明范围的限制。

实例

实例 1—4：

制备四个如下表中所示的直接染色的组合物（所有含量按克重量计）：

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4
化学式(I1)的阳离子直接染料	0.2			
化学式(I14)的阳离子直接染料		0.2		
化学式$(IV)_{27}$的阳离子直接染料			0.1	
化学式$(IV)_{10}$的阳离子直接染料				0.2
由 Goodrich 公司销售的 Carbopol 2984 产品，交联的聚丙烯酸	1.0 MA*			
由 Hoechst 公司销售的 Bozepol C Nouveau 产品，丙烯酸铵/丙烯酰胺的共聚物		1.0 MA*		
由 Coatex 公司销售的 Viscoatex 538C 产品，具有 38%活性物质的交联的甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯的共聚物的含水分散液			1.0 MA*	
由 Rohm & Haas 公司销售的 Aculyn 33 产品，含有 28%活性物质的丙烯酸/丙烯酸乙酯的交联的共聚物的含水分散液				1.0 MA*
乙醇	10	10	10	10
2-氨基-2-甲基-1-丙醇　　适量	pH9	pH9	pH9	pH9
脱矿物质水　　适量加至	100	100	100	100

MA*表示活性物质

分别把上述各个组合物涂敷在有 90%白发的天然花白的发绺上，30 分钟以后，将其冲洗，用标准的洗发剂洗涤，并干燥之。

染色后的发绺的色调如下表所示：

实例	形成的色调
1	强烈红色
2	强烈桔黄色
3	强烈紫色
4	强烈红色