[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A61K 7/13

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191054.7

[45]授权公告日 2001 年 6 月 20 日

[11]授权公告号 CN 1067237C

[22]申请日 1994.11.18 [24]颁证日 2001.2.3
[21]申请号 94191054.7
[30]优先权
[32]1993.11.30 [33]CH [31]3568/1993 - 9
[86]国际申请 PCT/EP94/03826 1994.11.18
[87]国际公布 WO95/15144 英 1995.6.8
[85]进入国家阶段日期 1995.7.31
[73]专利权人 希巴特殊化学控股公司
地址 瑞士巴塞尔
[72]发明人 P·莫克里
[56]参考文献
GB 1360562 1974. 4.17 A61K7/13
GB 1491930 1977.11.16 A61K7/13
审查员 唐晓帆

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 李 勇

权利要求书 9 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于染色含角蛋白纤维的阳离子染料

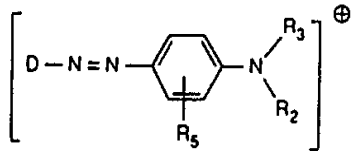
[57]摘要

本发明公开了用染料染色含角蛋白纤维、特别是人的毛发的方法。

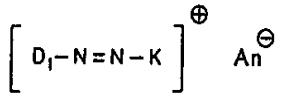
ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

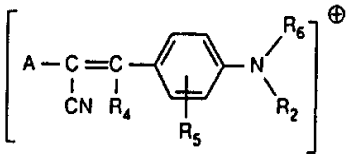
1. 含角蛋白纤维的染色方法，它包括用下式所示染料处理所述纤维



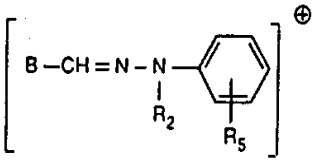
(1),



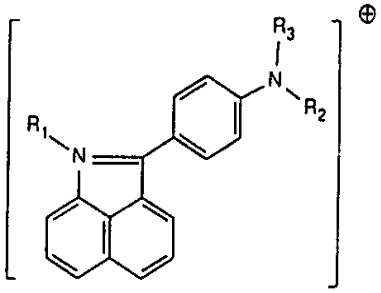
(2),



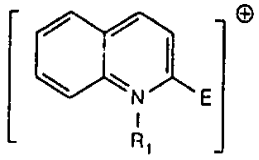
(3),



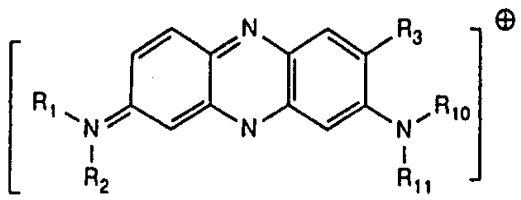
(4),



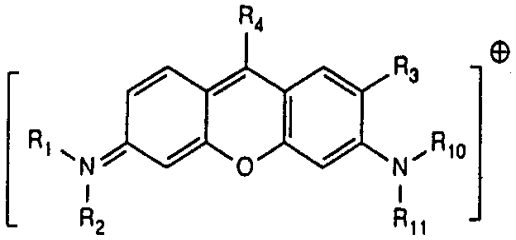
(5),



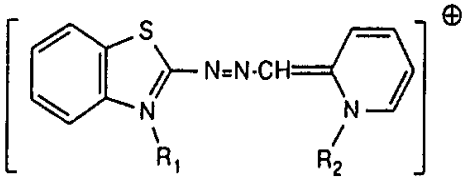
(6),



(7),



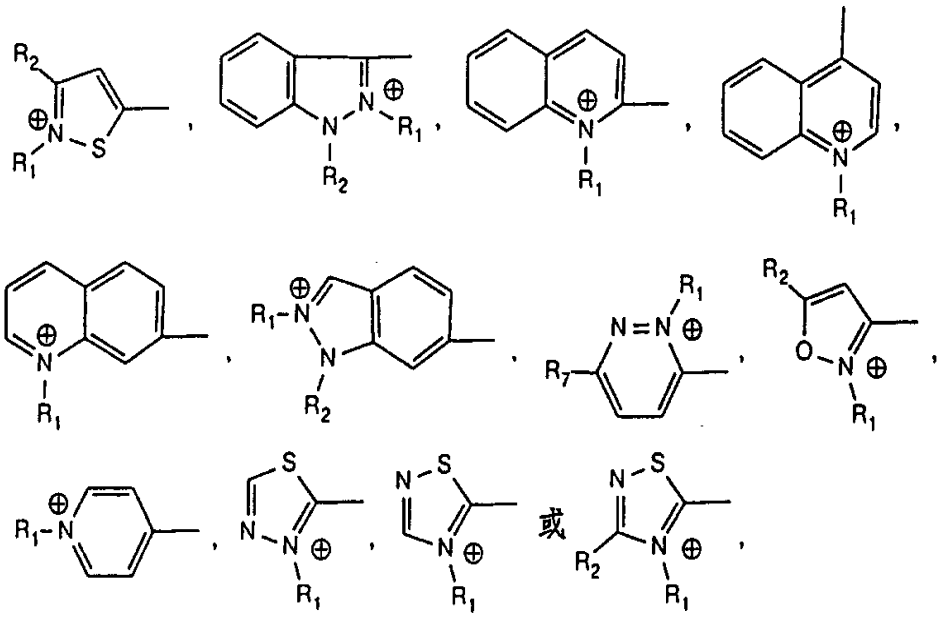
(8) 或



(9)

其中

D 是下式所示重氮组分的基团



R_1 是未取代的、或者被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基，

R_2 和 R_3 相互独立地为氢原子、或者未取代或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基，或 R_3 和 R_2 与与它们相连的氮原子一起形成 5 元或 6 元环，

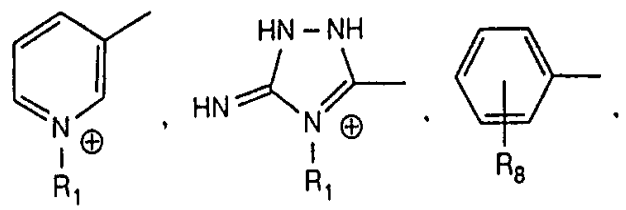
R_4 是氢原子或 CN，

R_5 是氢原子、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷基羰基氨基，或者 R_5 和 R_2 与与它们相连的氮和碳原子一起形成 5 元或 6 元环，

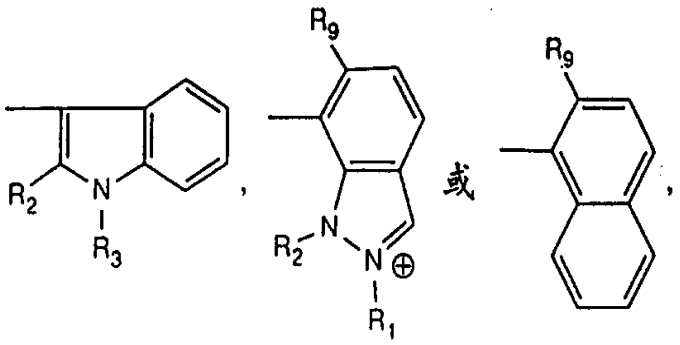
R_6 是氢原子、或者未取代或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基、二（C_1—C_4 烷基）氨基或三（C_1—C_4 烷基）铵取代的 C_1—C_4 烷基，

R_7 是氢原子、未取代的或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基，

D_1 是下式所示重氮组分的基团



K 是下式所示偶连组分的基团



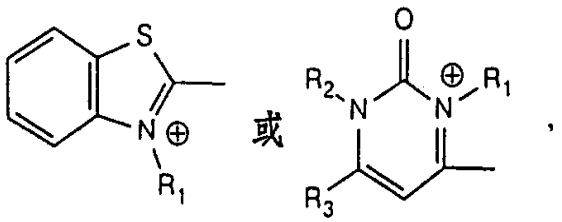
限制条件是，或者 D_1 或者 K 带有正电荷，

R_8 是氢原子、C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤原子或氨基，

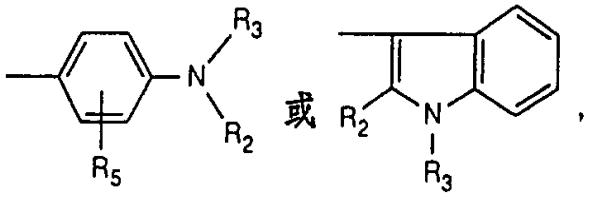
R_9 是羟基或氨基，

A 是 CN 或三（C_1—C_4 烷基）铵取代的 C_1—C_4 烷氧基羰基，

B 是下式所示基团



E 是下式所示基团



R_{10} 和 R_{11} 相互独立地为氢原子、或者未取代的或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基，或者 R_{10} 和 R_{11} 与与它们相连的氮原子一起形成 5 元或 6 元环，和

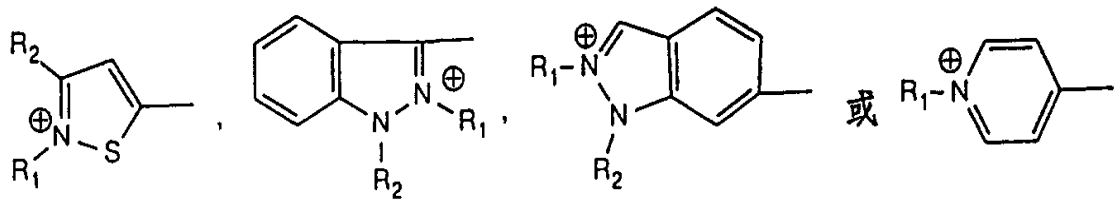
$An^{\ominus}$ 是无色阴离子。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，所用染料为式（1）和（2）所示染料。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中，所用染料为式（1）所示染料，式（1）中的 R_1 是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基。

4. 根据权利要求 1—3 中任一项要求的方法，其中，所用染料为式（1）所示染料，式（1）中的 R_5 是氢原子、甲氧基、乙氧基、氟原子、甲基或乙基。

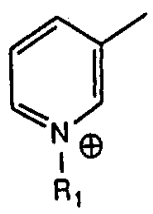
5. 根据权利要求 1—4 中任一项要求的方法，其中，所用染料为式（1）所示染料，式（1）中的 D 为下式的所示重氮组分的基团



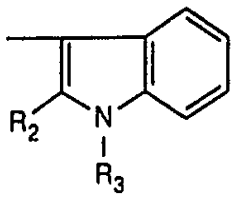
上式中，R_1 是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基，R_2 是氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中，所用染料为式（2）所示染料，式（2）中：

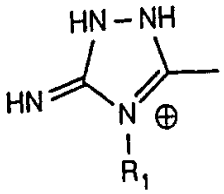
D_1 是下式所示重氮组分的基团，



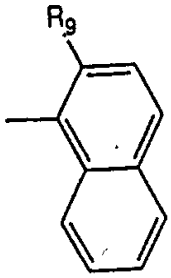
并且K是下式所示偶连组分的基团；



或者，D_1是下式所示重氮组分的基团，



并且K是下式所示偶连组分的基团



上述式中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_2和R_3相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_9是羟基或氨基。

7. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（3）所示染料，式（3）中，A是CN，R_5是氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_2是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_6是三（C_1—C_2烷基）铵基团。

8. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（3）所示染

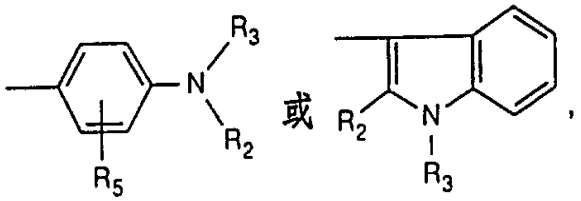
料，式（3）中，A是三（C_1—C_2烷基）铵基团，R_2和R_6相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_5是氢原子、甲氧基、乙氧基、氟原子、甲基或乙基。

9. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（4）所示染料，式（4）中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_2和R_5相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

10. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（5）所示染料，式（5）中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

11. 根据权利要求1或10的方法，其中，所用染料为式（5）所示染料，式（5）中，R_2和R_3相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

12. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（6）所示染料，式（6）中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，E是下式所示基团



上述式中，R_2和R_3相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_5是氢原子或未取代的C_1—C_4烷基，特别是氢原子。

13. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（7）所示

染料，式（7）中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

14. 根据权利要求1或13的方法，其中，所用染料为式（7）所示染料，式（7）中，R_2和R_3相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_{10}和R_{11}均是氢原子。

15. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（8）所示染料，式（8）中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

16. 根据权利要求1或15的方法，其中，所用染料为式（8）所示染料，式（8）中，R_2、R_3、R_{10}和R_{11}相互独立地氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

17. 根据权利要求1的方法，其中，所用染料为式（9）所示染料，式（9）中，R_1和R_2相互独立地为未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

18. 根据权利要求1—17中任一项要求的方法，其中，用至少两种式（1）—（9）所示阳离子染料的混合物处理所述纤维。

19. 根据权利要求8的方法，其中，用至少三种式（1）—（9）所示阳离子染料的混合物处理所述纤维。

20. 根据权利要求19的方法，其中，用式（1）—（9）所示黄色、红色和蓝色阳离子染料的混合物处理所述纤维。

21. 根据权利要求1—20中任一项要求的方法，它用于染色人的毛发。

22. 根据权利要求1—20中任一项要求的方法，它用于染色家养动物的毛发。

23. 动物和人的毛发的染色方法，它包括采用权利要求 1—20 中之一项的方法、并结合比色法得到预计的颜色。

24. 一种用于染色的化妆品配方，它包括至少一种权利要求中的式（1）—（9）所示染料和其它助剂。

25. 动物或人的毛发的染色方法，它包括使用至少两种已配好的式（1）—（6）所示染料的混合物、优选用黄色、红色和蓝色染料的混合物，并结合比色法得到预计的颜色。

说　　明　　书

用于染色含角蛋白纤维的阳离子染料

本发明涉及用阳离子染料染色含角蛋白纤维、特别是人的毛发的方法。

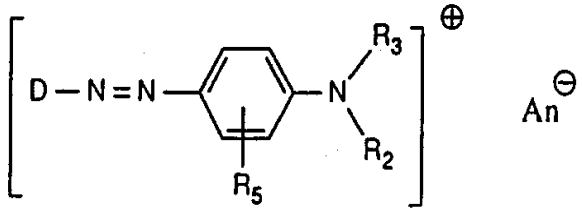
至今，大部分的毛发染色采用所谓的“氧化染色”，它向毛发上施用无色小分子前体，并用氧化法使它们反应形成有颜色的大分子。虽然这种方法可形成最长久的（“永久的”）染色，但由于使用的原料和氧化中间体和确切组成难于控制的终产物都有可能是毒性的，因此越来越不被采用。其它缺点是较复杂的应用方法以及（特别是）所用苛性化学品对毛发的损害。

其它所谓“半永久的”和“暂时的”染色采用已制好的染料、特别是不带电的分散染料和微溶于水的酸性染料。但很少采用阳离子染料。如“半永久的”和“暂时的”所示，这些染色只有中等至较差的坚牢度。特别是已知阳离子染料具有较差的耐水解和耐光性能，并且不能均匀染色毛发，例如在发根和发屑之间染色不均匀（参见：John F. Corbett: The Chemistry of Hair－care Products, JSDC August 1976, P. 290）。此外，已知的阳离子染料没有足够的上染率，即，即使提高用量，也不可能超过某一特定的、较低的颜色强度。例如，使用实际应用中最重要的阳离子毛发染料碱性黄57、碱性红76、碱性蓝99、碱性棕16和碱性棕17不可能得到深

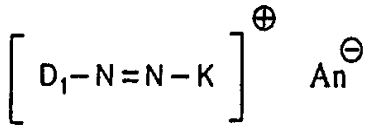
黑色的染色。因此，用这些染料不能染色深颜色天然毛发。

现已出人意料地发现，下式所示阳离子染料没有上述缺点。它们可以极简便的方式、在温和条件下得到具有优异的光、洗涤和摩擦牢度的极深染色。由于它们具有极清晰的色调，它们还大大扩大的混合色调的范围，特别是可用于日益重要的鲜明色调的染色。

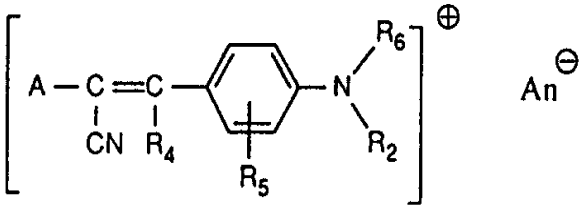
因此，本发明提供含角蛋白纤维的染色方法，它包括，用下式所示染料处理所述纤维



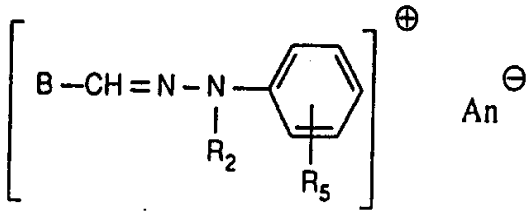
(1),



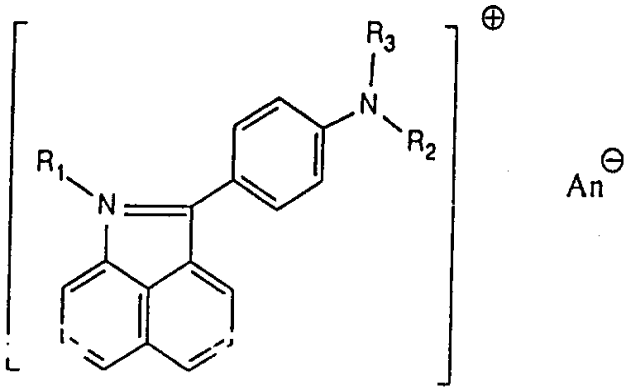
(2),



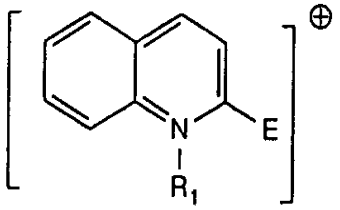
(3),



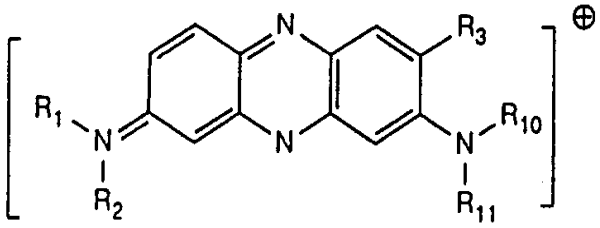
(4),



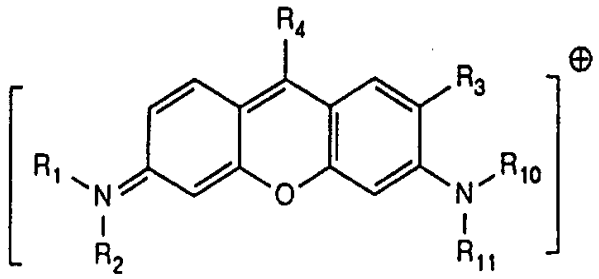
(5),



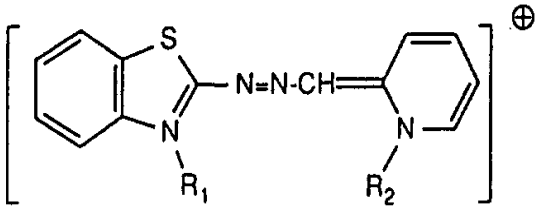
(6),



(7),



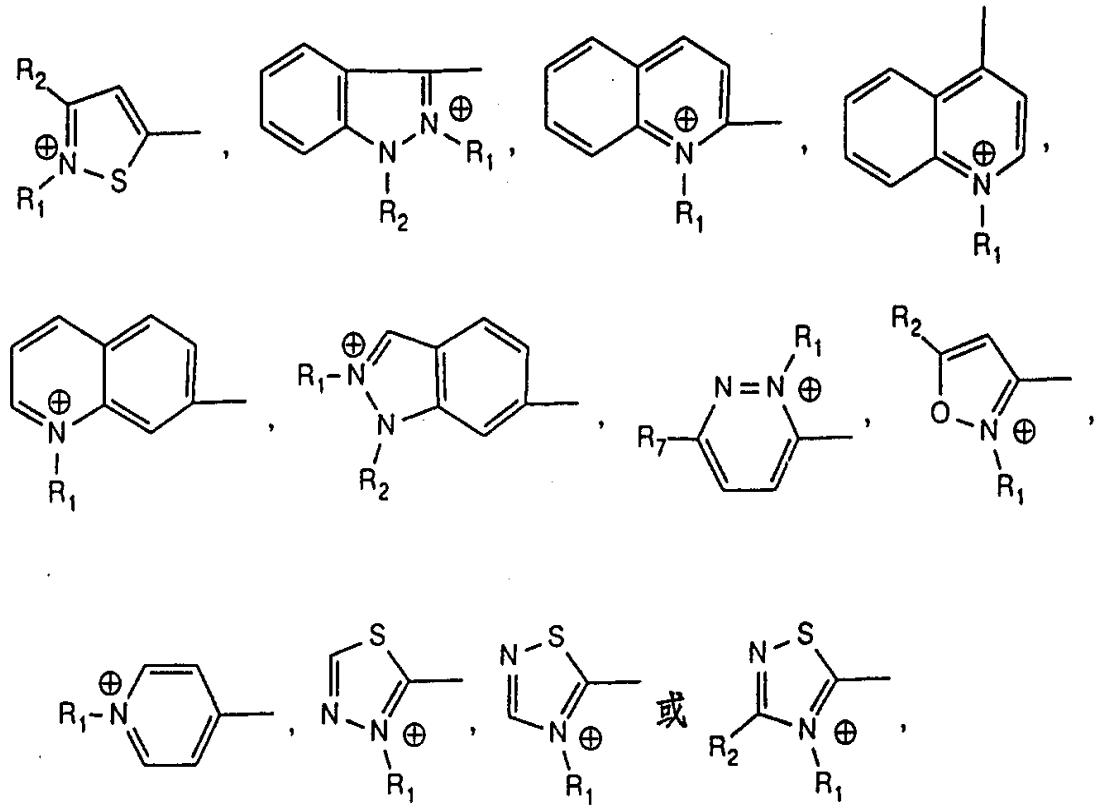
(8)或



(9)

其中

D是下式所示的重氮组分的基团



R_1 是未取代的、或者被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基，

R_2 和 R_3 相互独立地为氢原子、或者未取代或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基，或 R_3 和 R_2 与与它们相连的氮原子一起形成 5 元或 6 元环，

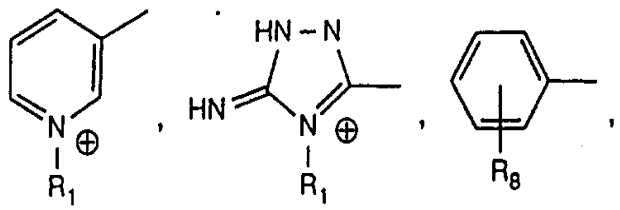
R_4 是氢原子或 CN，

R_5 是氢原子、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷基羰基氨基，或者 R_5 和 R_2 与与它们相连的氮和碳原子一起形成 5 元或 6 元环，

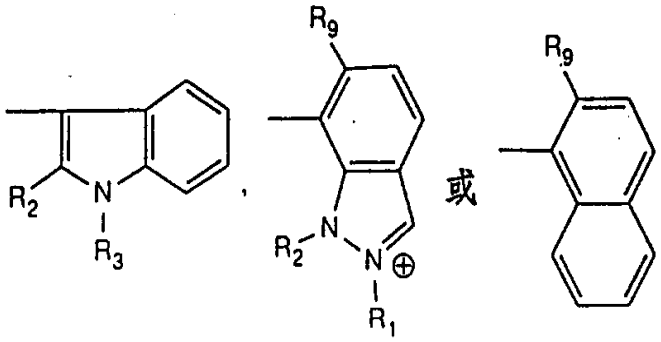
R_6 是氢原子、或者未取代或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基、二（C_1—C_4 烷基）氨基或三（C_1—C_4 烷基）铵取代的 C_1—C_4 烷基，

R_7 是氢原子、未取代的或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 烷氧基，

D_1 是下式所示重氮组分的基团



K 是下式所示偶连组分的基团



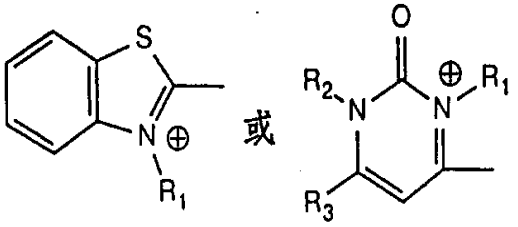
限制条件是，或者 D_1 或者 K 带有正电荷，

R_8 是氢原子、C_1—C_4 烷基、C_1—C_4 烷氧基、卤原子或氨基，

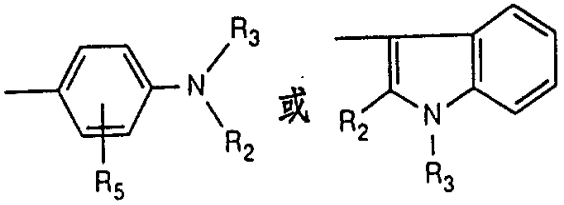
R_9 是羟基或氨基，

A 是 CN 或三（C_1—C_4 烷基）铵取代的 C_1—C_4 烷氧基羰基，

B 是下式所示基团



E 是下式所示基团



R_{10} 和 R_{11} 相互独立地为氢原子、或者未取代的或被 OH、C_1—C_4 烷氧基、卤原子、CN、氨基、C_1—C_4 烷氨基或二（C_1—C_4 烷基）氨基取代的 C_1—C_4 烷基，或者 R_{10} 和 R_{11} 与与它们相连的氮原子一起形成 5 元或 6 元环，和

$An^{\ominus}$是无色阴离子。

在本发明中，烷基通常为直链或支链 C_1—C_4 烷基，例如为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基。

适宜烷氧基为 C_1—C_4 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基。

卤原子意指氟、溴、碘或特别是氯原子。

如果 R_5 和 R_2 与氮原子以及 2 个碳原子一起形成 5 元或 6 元环，该环可含有另一杂原子、如氧或硫原子。此外，该环例如可被羟基、烷氧基、烷基、卤原子、CN 或苯基取代，或者与苯环稠合。R_5、R_2 与相连的碳原子和氮原子形成的环优选为带有 0—4 个甲基的吡咯啉、二氢噁嗪和二或四氢吡啶环。

R_2 和 R_3 也可以与相连的氮原子一起形成哌啶、吗啉或哌嗪基。哌嗪基可在不与苯环相连的氮原子上被 C_1—C_4 烷基或 C_1—C_4 羟烷基或 C_1—C_4 氨烷基取代。优选的取代基是羟乙基。

适宜阴离子 $An^{\ominus}$包括有机和无机阴离子，例如氯离子、溴离子、硫酸根、硫酸氢根、硫酸甲酯根、磷酸根、四氟化硼离子、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、甲酸根、乙酸根、丙酸根、乳酸根离子，或者复合阴离子如氯化锌复盐阴离子。

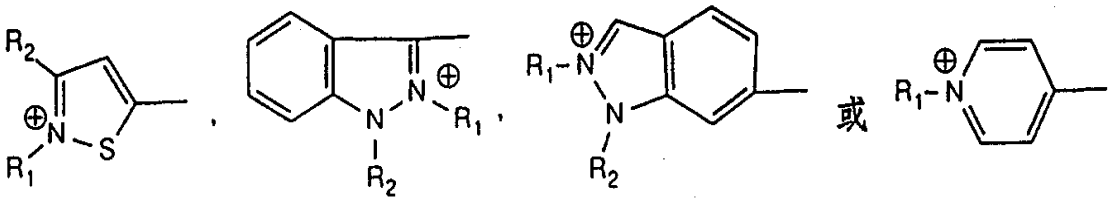
阴离子通常由制备方法决定。优选的阴离子是氯离子、硫酸根、硫酸氢根、硫酸甲酯根、磷酸根、甲酸根、乙酸根或乳酸根离子。

本发明染色方法优选使用式（1）或（2）所示染料。

特别优选式中的 R_1 是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基的式（1）所示染料。

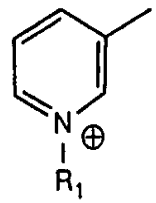
还特别优选式中的 R_2 和 R_3 相互独立地为氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基，并且 R_5 是氢原子、甲氧基、乙氧基、氟原子、甲基或乙基的式 (1) 所示染料。

还特别优选式中的 D 为下式所示重氮组分的基团的式 (1) 所示染料

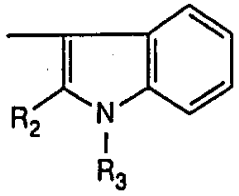


其中，R_1 是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基，R_2 是氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基。

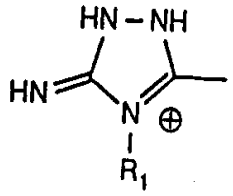
在式 (2) 所示染料中，优选式中的 D_1 是下式所示重氮组分的基团



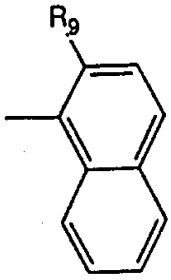
并且 K 是下式所示偶连组分的基团



以及，式中的 D_1 是下式所示重氮组分的基团



并且K是下式所示偶连组分的基团



上述式中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_2和R_3相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_9是羟基或氨基。

在式（3）所示染料中，或者基团A、或者基团R_6必须带有三烷基铵基团。

在式（3）所示染料中，优选式中的A是CN，R_5是氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_2是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_6是三（C_1—C_2烷基）铵。

式（3）所示染料中的三烷基铵基团A优选为三（C_1—C_2烷基）铵基。在这些染料中，优选R_2和R_6相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_5优选是氢原子、甲氧基、乙氧基、氯原子、甲基或乙基。

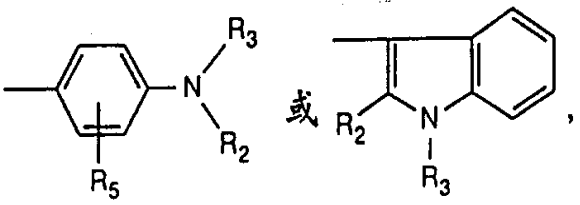
在优选的式（4）所示染料中，R_1是未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基，R_2和R_5相互独立地为氢原子或未取代的C_1—C_4烷基、特别是甲基或乙基。

在式（5）所示染料中，优选式中的R_1是未取代的C_1—C_4烷

基、特别是甲基或乙基。

还特别优选式中的 R_2 和 R_3 相互独立地为氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基的式 (5) 所示染料。

在式 (6) 所示染料中，优选 R_1 是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基，E 是下式所示基团



式中，R_2 和 R_3 相互独立地为氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基，R_5 是氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是氢原子。

在式 (7) 所示染料中，优选式中的 R_1 是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基。

还特别优选式中的 R_2 和 R_3 相互独立地为氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基，R_{10}和 R_{11}均是氢原子的式 (7) 所示染料。

在式 (8) 所示染料中，优选 R_1 是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基。

还特别优选式中的 R_2、R_3、R_{10}和 R_{11}相互独立地为氢原子或未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基的式 (8) 所示染料。

在式 (9) 所示染料中，优选 R_1 和 R_2 均是未取代的 C_1—C_4 烷基、特别是甲基或乙基。

式 (1) — (9) 所示染料是已知的，或者可用本质上已知的方

式制备。

本发明还提供一种含角蛋白纤维的染色方法，它包括用至少两种式（1）—（9）所示阳离子染料的混合物处理所述纤维。

优选使用至少三种式（1）—（9）所示阳离子染料的混合物，特别是式（1）—（9）所示黄色、红色和兰色阳离子染料的混合物。

本发明方法适于染色毛皮以及动物和人的毛发、特别是活人头发和家养动物毛发。由于所用染料的高亲合力和良好水溶性，无需任何助剂就可在室温下用水溶液染色。

但是，也可使用在染色毛发时常用的阳离子染料助剂，例如湿润剂、膨胀剂、穿透助剂或香料。此外，这些染料可掺入香波、护发素、胶乳或膏剂中。本发明还包括这些染色毛发的化妆品配方，它含有至少一种上述式（1）—（6）所示染料以及助剂。

用本发明方法染色毛发的一个突出优点是，由于这些染料的良好上染率，可用三色原理调配颜色，即，可以适宜地混合黄色、红色和蓝色染料，几乎可以调配出所有的颜色。此外，可以准确的预测形成的颜色，而使用所谓的“氧化染料”时，由于终产物的组成变化不能预测。

采用测量比色法，通过测定毛发本身颜色的黄、红和蓝色量，并从希望的色调配方中减去此色量，可以在未漂白的天然毛发上形成希望的颜色。这一点用先有的毛发染料也不可能实现。

形成的颜色具有摩擦、水、洗涤和光坚牢度，并且对永久变形试剂如巯基乙酸是稳定的。

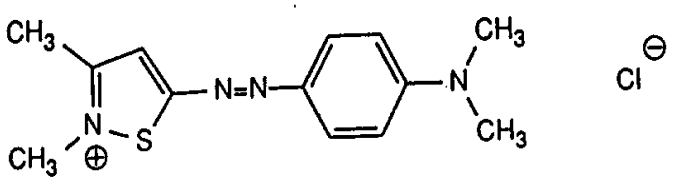
下列实施例用于说明本发明。其中的份数和百分数以重量计，

温度为摄氏温度。

实施例 1

按常规方法，用含有下列组分的染料乳液在 25℃ 将未处理的天色金黄色人的毛发染色 5 分钟：

0.1% 下式所示蓝色染料



3.5% Ceteary Alcohol

1.0% Ceteareth 80

0.5% 甘油单—二硬脂酸酯

3.0% 硬脂酰胺 DEA

1.0% 硬脂基二丙基磺酸盐（stearamphopropyl sulfonate）

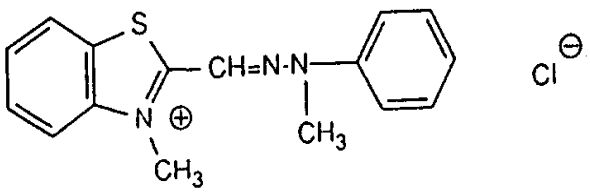
0.5% 聚季铵—6 和

用水调至 100%。

然后将毛发彻底漂洗，并用吹风机干燥。得到非常鲜亮的蓝色。本发明染色的光、洗涤和摩擦坚牢度非常优异。

实施例 2

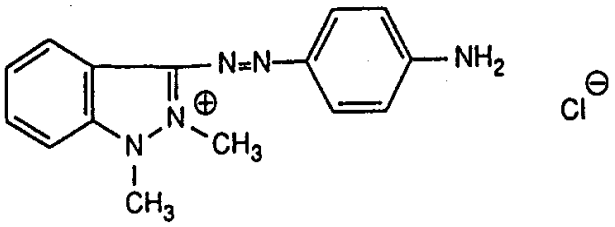
用下式所示染料重复实施例 1



形成鲜明的黄色染色，它们同样具有优异的坚牢度。

实施例 3

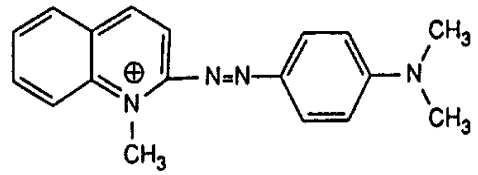
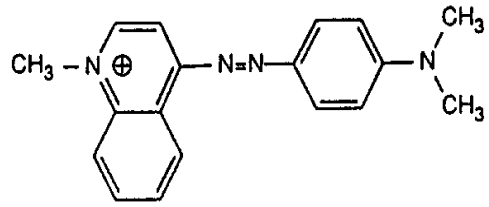
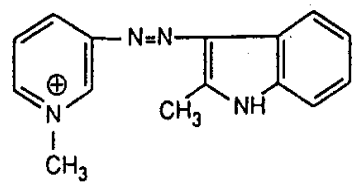
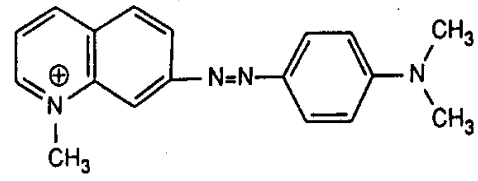
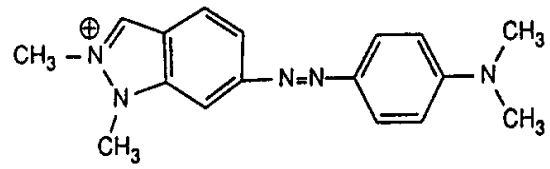
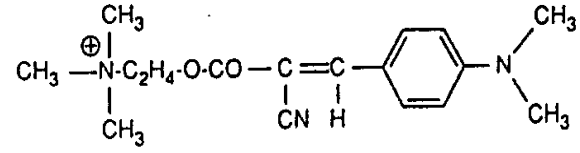
将下式所示染料在 10% 可可二甘氨酸盐 (cocoamphoglycinate) 与 90% 水混合物中的 1% 溶液施用到漂白的中国耗牛毛发上，在 25℃ 处理 5 分钟，

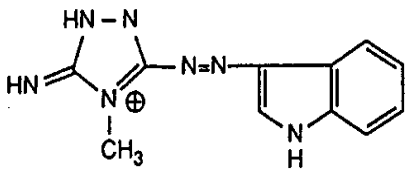


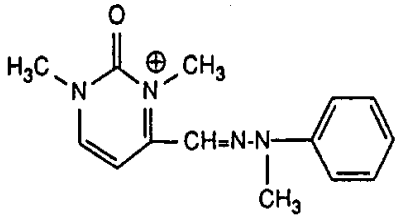
然后将毛发彻底漂洗，并用吹风机干燥。得到具有良好光坚牢度的红色染色。

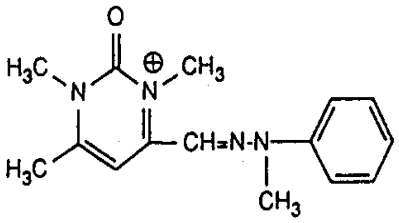
实施例 4—35

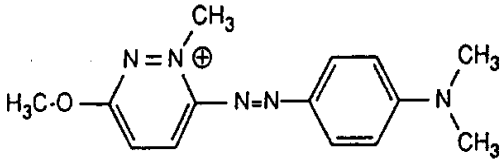
用下表中所示染料，重复实施例 1—3，形成表中所列色调的染色。

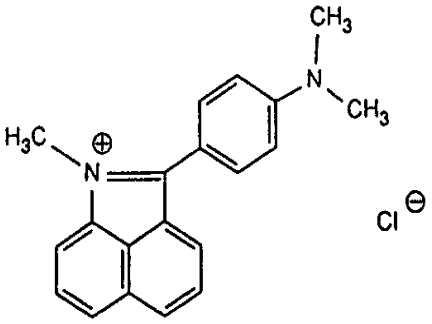
实施例	染料	色调
4		蓝
5		蓝
6		黄
7		橙
8		红橙
9		黄

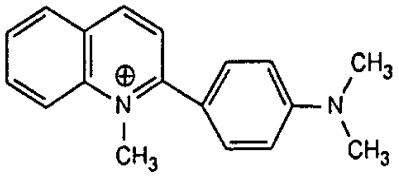
10  $Cl^{\ominus}$ 红黄

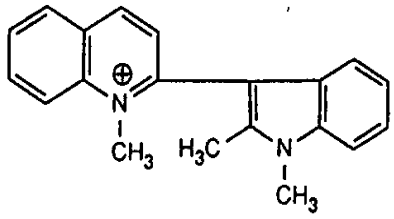
11  $Cl^{\ominus}$ 黄

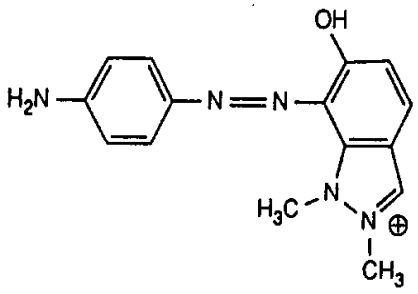
12  $Cl^{\ominus}$ 黄

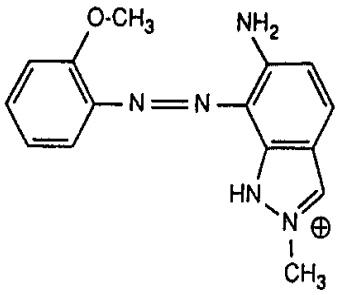
13  $Cl^{\ominus}$ 发红蓝的紫色

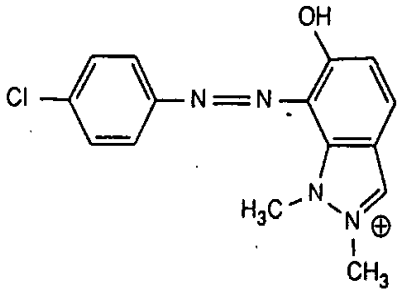
14  $Cl^{\ominus}$ 发蓝的紫色

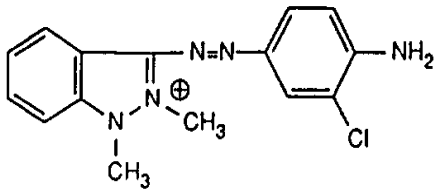
15  $Cl^{\ominus}$ 橙

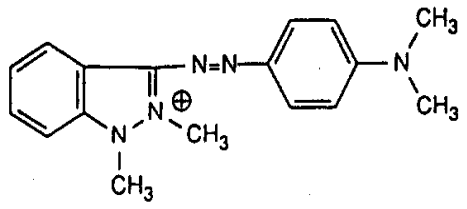
16  $Cl^{\ominus}$ 黄

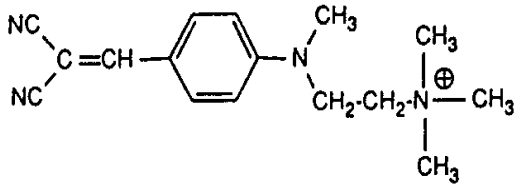
17  $Cl^{\ominus}$ 棕

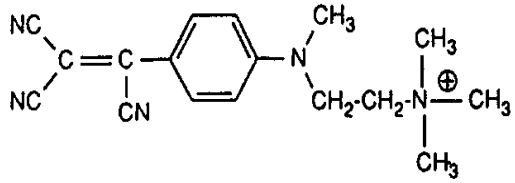
18  $Cl^{\ominus}$ 红

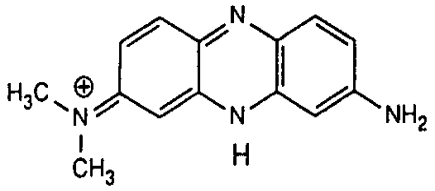
19  $Cl^{\ominus}$ 黄

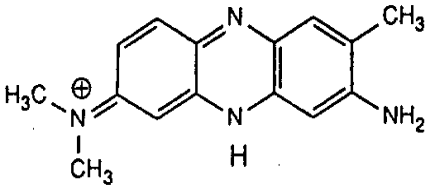
20  $Cl^{\ominus}$ 深红

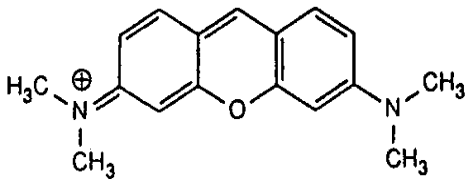
21  $Cl^{\ominus}$ 紫

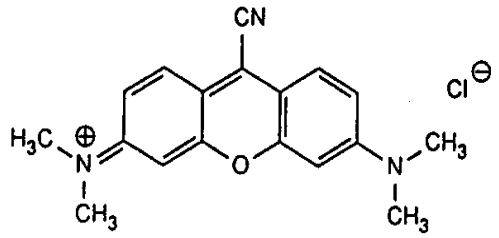
22  $Cl^{\ominus}$ 黄

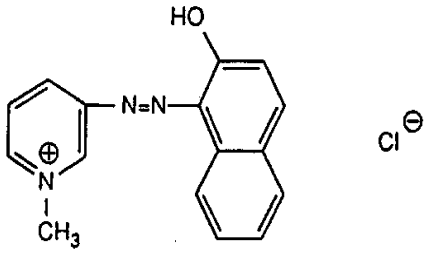
23  $Cl^{\ominus}$ 红

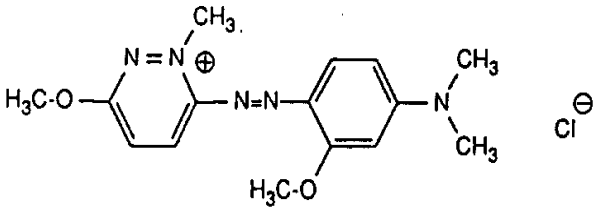
24  $Cl^{\ominus}$ 紫（中等）

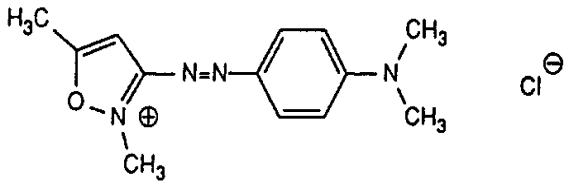
25  $Cl^{\ominus}$ 红（中等）

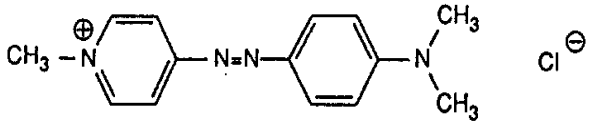
26  $Cl^{\ominus}$ 红

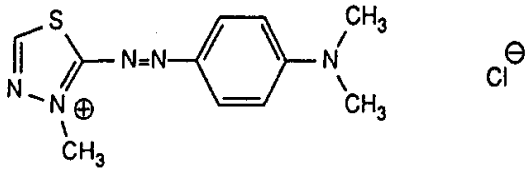
27  蓝

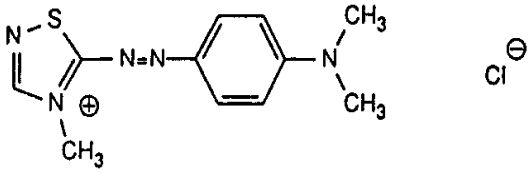
28  黄

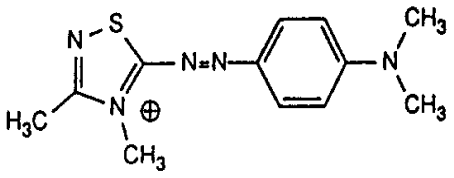
29  红

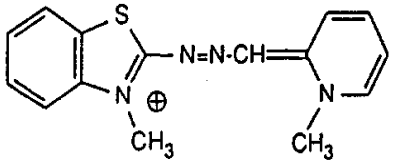
30  红

31  紫

32  紫

33  紫

34  $Cl^{\ominus}$ 紫

35  $Cl^{\ominus}$ 黄