

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310120140.4

[51] Int. Cl.

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/42 (2006.01)

A61K 8/40 (2006.01)

A61K 8/90 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年7月12日

[11] 授权公告号 CN 1263441C

[22] 申请日 2003.12.8

[21] 申请号 200310120140.4

[30] 优先权

[32] 2002.12.6 [33] FR [31] 0215476

[71] 专利权人 欧莱雅

地址 法国巴黎

[72] 发明人 弗朗索瓦·科塔尔

克里斯蒂娜·龙多

审查员 丁伟

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王旭

权利要求书 11 页 说明书 50 页

[54] 发明名称

用于角蛋白纤维氧化染色的组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于角蛋白纤维，特别是人的角蛋白纤维，如头发，氧化染色的组合物，其在适于染色的介质中含有 a) 至少一种氧化染料， b) 至少一种非亚烷氧基化脂肪醇， c) 至少一种缔合聚合物，和 d) 至少一种链烷醇胺和 C₁₄ - C₃₀ 脂肪酸的酰胺。

1. 一种用于角蛋白纤维的氧化染色组合物，其特征在于它在适于染色的介质中包括，
- 至少一种氧化染料，
 - 至少一种非亚烷氧化脂肪醇，
 - 至少一种缔合聚合物，和
 - 和至少一种链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺。
2. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺选自 C₂-C₁₀ 链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺。
3. 根据权利要求 2 的组合物，特征在于链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺选自 C₂-C₁₀ 链烷醇胺和 C₁₄-C₂₂ 脂肪酸的酰胺。
4. 根据权利要求 2 的组合物，特征在于链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺选自：
- 二羟乙替油酰胺，
 - 肉豆蔻酸单乙醇酰胺，
 - 大豆脂肪酸二乙醇酰胺，
 - 硬脂酸乙醇酰胺，
 - 油酸单异丙醇酰胺，
 - 亚油酸二乙醇酰胺，
 - 硬脂酸单乙醇酰胺，
 - 山嵛酸单乙醇酰胺，
 - 异硬脂酸单异丙醇酰胺，
 - 芥酸二乙醇酰胺，和
 - 蓖麻油酸单乙醇酰胺。
5. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺在组合物中的存在量是组合物总重量的 0.1-10%。

6. 根据权利要求5的组合物,特征在于链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺在组合物中的存在量是组合物总重量的 1-5%。

7. 根据权利要求1的组合物,特征在于非亚烷氧化化脂肪醇选自月桂基、鲸蜡基、硬脂基、油基、山嵛基、亚油基、十一碳烯基、十六碳烯基、花生四烯基和瓢尔菜醇及其混合物。

8. 根据权利要求1的组合物,特征在于非亚烷氧化化脂肪醇在组合物中的存在量是组合物总重量的 0.1-20%。

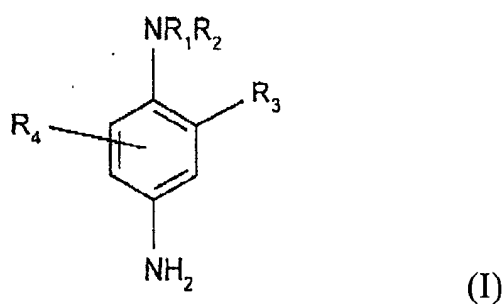
9. 根据权利要求8的组合物,特征在于非亚烷氧化化脂肪醇在组合物中的存在量是组合物总重量的 1-10%。

10. 根据权利要求1的组合物,特征在于氧化染料选自氧化显色碱和/或成色剂。

11. 根据权利要求10的组合物,特征在于它含有至少一种氧化显色碱。

12. 根据权利要求11的组合物,特征在于氧化显色碱选自邻和对苯二胺、二元碱、邻和对氨基苯酚、杂环碱、及这些化合物与酸的加成盐。

13. 根据权利要求12的组合物,特征在于对苯二胺选自下面的化学式(I)表示的化合物:



20 其中:

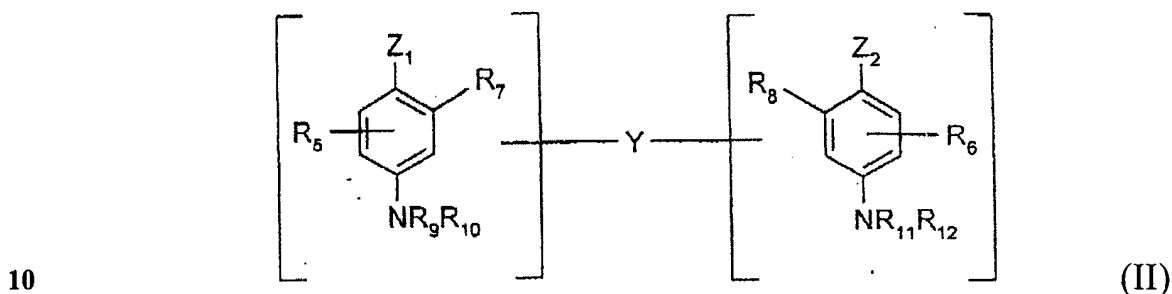
-R₁ 表示氢原子, C₁-C₄ 烷基, C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷基, (C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基或被含氨基、苯基或 4'-氨基苯基取代的 C₁-C₄ 烷基;

-R₂ 表示氢原子, C₁-C₄ 烷基, C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷

基, (C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基或被含氮基取代的 C₁-C₄ 烷基;
-R₁ 和 R₂ 也可以和带有它们的氮原子形成任选地被一个或多个烷
基、羟基或脲基取代的 5 或 6 元氮杂环。

- 5 -R₃ 表示氢原子、卤素原子、C₁-C₄ 烷基, 磺基、羧基、C₁-C₄ 单羟
基烷基、C₁-C₄ 羟基烷氧基、乙酰氨基 (C₁-C₄) 烷氧基, 甲磺酰
氨基 (C₁-C₄) 烷氧基或氨基甲酰氨基 (C₁-C₄) 烷氧基,
-R₄ 表示氢原子或卤素原子或 C₁-C₄ 烷基。

14、根据权利要求 12 的组合物, 特征在于二元碱选自下式 (II)
的化合物:



其中:

-Z₁ 和 Z₂, 相同或不同, 其表示羟基或可以被 C₁-C₄ 烷基或连接
臂 Y 取代的 -NH₂ 基;

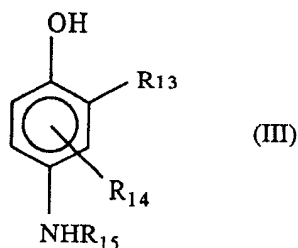
- 15 -连接臂 Y 表示含有 1-14 个碳原子的直链或支链亚烷基链, 它任
选地插入或终止于一个或多个含氮基和/或一个或多个如氧、硫或
氮原子的杂原子, 并且任选地被一个或多个羟基或 C₁-C₆ 烷氧基
取代;

-R₅ 和 R₆ 表示氢或卤素原子, C₁-C₄ 烷基, C₁-C₄ 单羟基烷基,
C₂-C₄ 多羟基烷基, C₁-C₄ 氨基烷基或连接臂 Y;

- 20 -R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ 和 R₁₂, 相同或不同, 其表示氢原子、连
接臂 Y 或 C₁-C₄ 烷基;

可以理解, 式 (II) 的化合物的每分子中只含一个连接臂 Y。

15、根据权利要求 12 的组合物, 特征在于对氨基苯酚选自下式
(III) 的化合物:



其中：

R_{13} 表示氢原子、卤素原子、或 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 单羟基烷基、
 (C_1-C_4) 烷氧基 (C_1-C_4) 烷基、 C_1-C_4 氨基烷基或羟基 (C_1-
 5 C_4) 烷基氨基 (C_1-C_4) 烷基。

R_{14} 表示氢原子、卤素原子、或 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 单羟基烷基、
 C_2-C_4 多羟基烷基、 C_1-C_4 氨基烷基、 C_1-C_4 氰基烷基或 (C_1-
 C_4) 烷氧基 (C_1-C_4) 烷基。

R_{15} 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基。

10 16、根据权利要求 12 的组合物，特征在于杂环碱选自吡啶衍生物、
 嘧啶衍生物和吡唑衍生物。

17、根据上述权利要求 10- 16 中任何一项的组合物，特征在于氧化
 显色碱占组合物总重量的 0.0005-12%。

15 18、根据权利要求 10 的组合物，特征在于成色剂选自间苯二胺、
 间氨基苯酚和间二酚和杂环成色剂及其与酸的加成盐。

19、根据权利要求 10 或 18 的组合物，特征在于成色剂是组合物
 总重量的 0.0001-10%。

20、根据权利要求 12 或 18 的组合物，特征在于氧化染料和酸的
 加成盐选自盐酸盐，氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

20 21、根据权利要求 1 的组合物，特征在于它还包括直接染料。

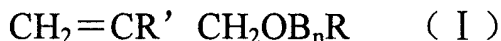
22、根据权利要求 1 的组合物，特征在于缔合聚合物选自非离子、
 阴离子、阳离子和两性缔合聚合物。

25 23、根据权利要求 22 的组合物，特征在于缔合聚合物是包括至少
 一个亲水单元和至少一个脂肪链烯丙基醚单元的脂肪链阴离子缔合聚合
 物。

24、根据权利要求 23 的组合物，特征在于亲水单元是烯属不饱和阴离子单体。

25、根据权利要求 24 的组合物，特征在于亲水单元是乙烯基羧酸。

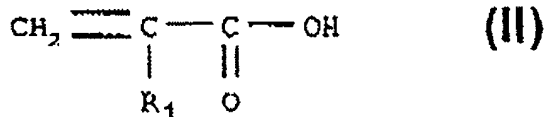
26、根据权利要求 23 的组合物，特征在于脂肪链烯丙基醚单元是下式 (I) 的单体：



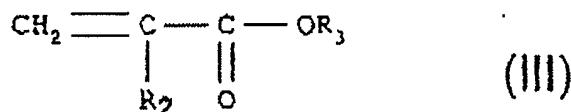
其中，R'表示 H 或 CH₃，B 表示乙烯氧基，n 是零或表示 1-100 的整数，R 表示选自含 8-30 个碳原子的烷基、芳基烷基、芳基、烷基芳基和环烷基的烃基。

27、根据权利要求 23 的组合物，特征在于脂肪链阴离子缔合聚合物含有至少一个不饱和烯属羧酸类亲水单元和至少一个不饱和羧酸 (C₁₀-C₃₀) 烷基醚类疏水单元。

28、根据权利要求 27 的组合物，特征在于不饱和烯属羧酸类亲水单元对应于下式 (II) 的单体：



其中，R₁ 表示 H 或 CH₃ 或 C₂H₅，并且其中的不饱和羧酸 (C₁₀-C₃₀) 烷基酯类疏水单元对应于下式 (III) 的单体：



其中，R₂ 表示 H 或 CH₃ 或 C₂H₅，R₃ 表示 C₁₀-C₃₀ 烷基。

29、根据权利要求 23 的组合物，特征在于脂肪链缔合聚合物是马来酸酐/C₃₀-C₃₈ α-烯烃/马来酸烷基酯三元共聚物

30、根据权利要求 23 的组合物，其特征在于脂肪链缔合聚合物是丙烯酸三元共聚物，该共聚物包含

(a) 20%~70%重量的含α,β-单烯属不饱和基团的羧酸，

(b) 20%~80%重量的含除(a)以外的α,β-单烯属不饱和基团的非表

面活性剂单体，

(c) 0.5%~60%重量的非离子单氨基甲酸乙酯，其是单羟基表面活性剂和含烯属不饱和基团的单异氰酸酯的反应产物。

5 31. 根据权利要求 23 的组合物，特征在于脂肪链缔合聚合物选自在它们的单体中包括含有 α 、 β -单烯属不饱和基团的羧酸和含有 α 、 β -单烯属不饱和基团和亚烷氧基化的脂肪醇的酯的聚合物。

32. 根据权利要求 23 的组合物，特征在于非离子脂肪链缔合聚合物选自：

- 10 (1)用含至少一个脂肪链的基团改性的纤维素；
- (2) 用含至少一个脂肪链的基团改性的羟丙基瓜尔胶；
- (3)聚氨酯聚醚，在其链上同时含聚氧乙烯化型的亲水嵌段和疏水嵌段，疏水嵌段是单独的脂肪族序列和/或脂环族和/或芳香族序列；
- (4)乙烯基吡咯烷酮和脂肪链疏水单体的共聚物；
- 15 (5) C_1 - C_6 烷基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和含至少一个脂肪链的两亲单体的共聚物；
- (6)亲水性甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和含至少一个脂肪链的疏水性单体的共聚物；
- (7)具有含至少一个脂肪链的氨基塑料醚骨架的聚合物。

20 33. 根据权利要求 32 的组合物，特征在于聚氨酯聚醚含有至少两个具有 8-30 个碳原子的烃基亲脂性链，其由亲水嵌段隔开，烃基链是侧链或在亲水嵌段端的链。

34. 根据权利要求 32 的组合物，特征在于聚氨酯聚醚是多嵌段式。

35. 根据权利要求 34 的组合物，特征在于聚氨酯聚醚是三嵌段式。

25 36. 根据权利要求 22 的组合物，特征在于缔合聚合物是含有至少一个脂肪链的阳离子聚合物，其选自：

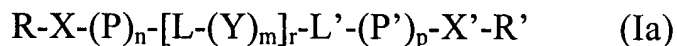
- (i)用含至少一条脂肪链的基团改性的季铵化纤维素，
- (ii)用含至少一条脂肪链的基团改性的季铵化羟乙基纤维素，
- (iii)阳离子聚氨酯，
- (iv)阳离子聚乙烯基内酰胺，
- 30 (v)由丙烯酸酯，氨基（甲基）丙烯酸酯和 C_{10} - C_{30} 烷基衣康酸酯组

成的、用 20 mol 环氧乙烷聚氧乙烯化的丙烯酸三元共聚物。

37. 根据权利要求 36 的组合物，特征在于季胺化的纤维素或羟乙基纤维素的烷基含有 8-30 个碳原子。

38. 根据权利要求 36 或 37 的组合物，特征在于阳离子两性聚合物
5 是用 C₁₂ 或 C₁₈ 烷基季胺化的羟乙基纤维素。

39. 根据权利要求 36 的组合物，特征在于阳离子两性聚氨酯是下列化学式 (Ia) 的聚合物：



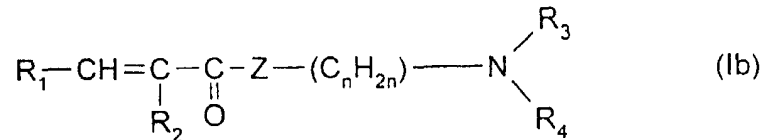
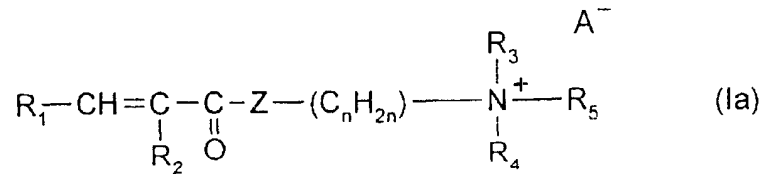
其中：

- 10 R 和 R' 相同或者不同，代表疏水基或氢原子；
X 和 X' 相同或者不同，代表含任选带有疏水基的胺官能团的基团，或者基团 L''；
L、L' 和 L'' 相同或者不同，代表衍生自二异氰酸酯的基团；
P 和 P' 相同或者不同，代表含任选带疏水基的胺官能团的基团；
15 Y 代表亲水基；
r 为 1~100 的整数，
n, m 和 p 每个数相互独立地为 0~1000；
含至少一个质子化的或季铵化的胺官能团和至少一个疏水基的分子。

20 40. 根据权利要求 22 的组合物，其特征在于两性聚合物包含至少一个含 8~30 个碳原子的脂肪链和至少一个非环的阳离子单元。

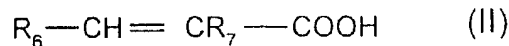
41. 根据权利要求 40 的组合物，其特征在于相对于单体的总摩尔数，两性聚合物包含 1~20 mol% 的含脂肪链的单体。

42. 根据权利要求 40 或 41 的组合物，特征在于两性聚合物包括：
25 1) 至少一个通式 (Ia) 或 (Ib) 的单体：

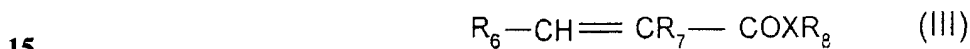


其中 R_1 和 R_2 相同或不同，代表氢原子或甲基， R_3 、 R_4 和 R_5 相同或不同，代表含 1~30 个碳原子的线性或支化烷基， Z 代表 NH 基或氧原子，

- 5 n 是 2~5 的整数，
 是衍生自有机或无机酸的阴离子；
 2)至少一个通式 (II) 的单体：



- 10 其中 R_6 和 R_7 相同或不同，代表氢原子或甲基；
 以及
 3) 至少一个通式 (III) 的单体：



其中 R_6 和 R_7 相同或不同，代表氢原子或甲基， X 表示氧或氮原子， R_8 表示含 1~30 个碳原子的线性或支化烷基；

通式(Ia)、(Ib)或(III)的单体中至少一个含至少一条脂肪链。

- 20 43. 根据权利要求 42 的组合物，其特征在于通式(Ia)和(Ib)的单体选自：二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯，二甲基氨基乙基丙烯酸酯，二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯，二乙基氨基乙基丙烯酸酯，二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯，二甲基氨基丙基丙烯酸酯，二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺，二甲基氨基丙基丙烯酰胺，这些单体可以任选被季铵化。

44. 根据权利要求 42 或 43 的组合物, 其特征在于通式(Ia)的单体选自丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵和甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵。

45. 根据权利要求 42 的组合物, 其特征在于通式(II)的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和 2-甲基巴豆酸。

5 46. 根据权利要求 42 的组合物, 特征在于化学式 (III) 的单体选自 C_{12} - C_{22} 烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

47. 根据权利要求 1 的组合物, 特征在于存在于组合物中的缔合聚合物的量占组合物总重量的 0.05-10 重量%。

10 48. 根据权利要求 47 的组合物, 特征在于存在于组合物中的缔合聚合物的量占组合物总重量的 0.1-5 重量%。

49. 根据权利要求 1 的组合物, 特征在于缔合聚合物是阳离子型脂肪链聚合物。

50. 根据权利要求 49 的组合物, 特征在于聚合物选自阳离子聚氨酯。

15 51. 根据权利要求 1 的组合物, 特征在于链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺与缔合聚合物的重量比是 0.5-40。

52. 根据权利要求 51 的组合物, 特征在于链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺与缔合聚合物的重量比是 5-20。

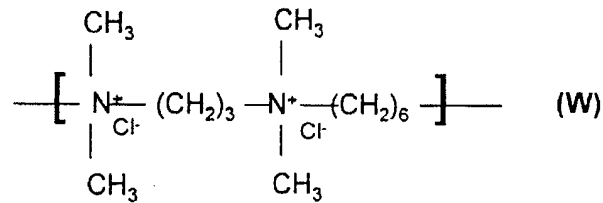
53. 根据权利要求 1 的组合物, 特征在于链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺与非亚烷氧基化脂肪醇的重量比是 0.1-10。

20 54. 根据权利要求 53 的组合物, 特征在于链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺与非亚烷氧基化脂肪醇的重量比是 0.5-5。

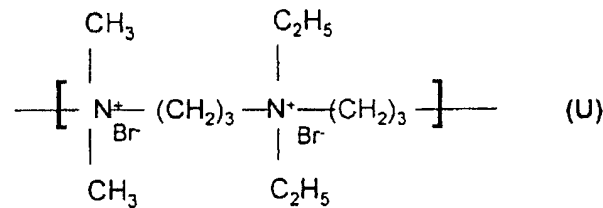
55. 根据权利要求 1 的组合物, 特征在于该组合物还包括至少一种不同于任一权利要求 22- 49 的两性或阳离子直接聚合物。

25 56. 根据权利要求 55 的组合物, 特征在于直接聚合物是二甲基二烯丙基氯化铵的均聚物。

57. 根据权利要求 55 的组合物, 特征在于直接聚合物是含有下列化学式 (w) 的重复单元的聚合物:



58. 根据权利要求 55 的组合物, 特征在于直接聚合物是含有下列化学式 (U) 的重复单元的聚合物:



5

59. 根据任一权利要求 55-58 的组合物, 特征在于阳离子或两性直接聚合物相对于组合物的总重量为 0.01-10 重量%。

10 60. 根据权利要求 1 的组合物, 特征在于其包括至少一种选自阴离子、两性、非离子、两性离子、阳离子的表面活性剂。

61. 根据权利要求 60 的组合物, 特征在于表面活性剂相对于组合物的总重量为 0.01-40 重量%。

62. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于其包含至少一种辅助增稠剂。

15 63. 根据权利要求 62 的组合物, 其特征在于辅助增稠剂是纤维素增稠剂, 瓜尔树胶衍生物, 微生物源的胶质或合成增稠剂。

64. 根据权利要求 62 或 63 的组合物, 其特征在于辅助增稠剂或增稠剂占组合物总重量的 0.01%~10%。

20 65. 根据权利要求 1 的组合物, 特征在于它还包括至少一种还原剂, 其相对于组合物总重量的 0.05-1.5 重量%。

66. 根据权利要求 1 的即用组合物, 特征在于它还包括氧化剂。

67. 根据权利要求 66 的组合物, 其特征在于氧化剂选自过氧化氢, 过氧化脲, 碱金属溴酸盐或铁氰化物, 过酸盐, 以及和适当的各自供体

或辅助因子一起存在的氧化还原酶。

68. 根据权利要求 67 的组合物, 特征在于氧化剂是过氧化氢。

69. 根据权利要求 68 的组合物, 特征在于氧化剂是滴定为 1 至 40 体积的过氧化氢水溶液。

5 70. 根据权利要求 65 的组合物, 特征在于它的 PH 值为 4 至 11。

用于角蛋白纤维氧化染色的组合物

5

技术领域

本发明涉及一种用于角蛋白纤维，特别是人的角蛋白纤维，更特别是头发的氧化染色的组合物，含有至少一种氧化染料，至少一种非亚烷
10 氧化化(non-oxyalkylenated)脂肪醇、至少一种缔合聚合物和至少一种链
醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺。

背景技术

已经知道用含有氧化染料前体的染料组合物，一般为所知的“氧化
15 显色碱”，特别是邻或对苯二胺，邻或对氨基苯酚和杂环碱，对角蛋白
纤维，特别是人的头发，染色是可以实施的。

氧化染料前体是最初没有颜色或者只有很淡颜色的化合物，它在氧化
剂存在时对头发有染色功能，导致形成有色组合物。这些有色化合物的
形成或者源自“氧化显色碱”自身的氧化性缩聚反应，或者源自“氧
20 化显色碱”和着色改性剂或“成色剂”之间的氧化性缩合反应，着色
改性剂或“成色剂”通常存在于用于氧化染色的染料组合物中，更具体
而言是以间-苯二胺，间-氨基苯酚和间-二酚，以及某些杂环化合物形式
存在的。

所用分子的种类，一方面由“氧化显色碱”组成，另一方面由“成
25 色剂”（能够得到很大范围的颜色）组成。

含有氧化染料，并在使用前与氧化剂混合的组合物经常以水基乳膏
（一般含有脂肪醇，有时含有肥皂或缔合聚合物）形式提供。这些乳膏
具有较高的脂肪醇含量以确保介质的连续性和稳定性。

然而，申请人已经注意到，这些染料组合物的粘性随时间变化，这
30 在其与氧化剂的混合容易程度的减小和表面质量的损害方面是很明显
的。

然而，针对此问题进行充分研究后，申请人已经发现含有一种氧化染料、一种非亚烷氧基化脂肪醇、一种缔合聚合物和一种链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺的氧化染色组合物具有令人满意的持久性和不需要增加脂肪醇的浓度而在一定时期内稳定的粘性。

5

发明内容

因此，本发明提供一种用于角蛋白纤维，特别是人的角蛋白纤维，比如头发，氧化染色的组合物，特征在于其在适于染色的介质中包括，

- (a) 至少一种氧化染料，
- 10 (b) 至少一种非亚烷氧基化脂肪醇，
- (c) 至少一种缔合聚合物，和
- (d) 至少一种链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺。

本发明的另一目的涉及一种用于角蛋白纤维染色的即用组合物，其含有至少一种氧化染料，至少一种非亚烷氧基化脂肪醇、至少一种缔合
15 聚合物和至少一种链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺和一种氧化剂。

为了达到本发明的目的，“即用组合物”这种表述是指打算用于角蛋白纤维的组合物，即，它在使用前可以存储或是由两种或多种组合物临时混合而成。

本发明还涉及角蛋白纤维，特别是人的角蛋白纤维（比如头发）氧化染色的方法，该方法由下述步骤组成：将组合物（A）应用于纤维，该组合物在适于染色的介质中包括至少一种氧化染料，至少一种非亚烷氧基化脂肪醇、至少一种缔合聚合物和至少一种链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺，在碱性、中性和酸性 PH 下通过含有至少一种氧化剂的组合物（B）显色，组合物（B）在使用时与组合物（A）混合或在不经过
25 中间清洗的情况下在使用组合物（A）后使用。

本发明还为角蛋白纤维，特别是人的角蛋白纤维（比如头发）氧化染色提供多隔室染色设备或多隔室成套部件。根据本发明的设备可以包括第一隔室，其含有至少一种氧化染料，至少一种非亚烷氧基化脂肪醇、至少一种缔合聚合物和至少一种链烷醇胺和 C₁₄-C₃₀ 脂肪酸的酰胺，和
30 含有氧化剂的第二隔室。

本发明的其它特点、方面、目的和优点在阅读下面的描述和实施例后会更加清楚。

链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺优选选自 C_2 - C_{10} 链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺，更优选选自 C_2 - C_{10} 链烷醇胺和 C_{14} - C_{22} 脂肪酸的酰胺。

5 链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺优选选自：

-二羟乙替油酰胺，如 Chimex 公司销售的商标为 Mexanyl®的酰胺，

-肉豆蔻酸单乙醇酰胺，如 Cognis 公司销售的商标为 Comperlan® MM 的酰胺，

10 -大豆脂肪酸二乙醇酰胺，如 Cognis 公司销售的商标为 Comperlan VOD 的酰胺，

-硬脂酸乙醇酰胺，如 Uniqema 公司销售的商标为 Monamid® S 的酰胺，

-油酸单异丙醇酰胺，如 Witco 公司销售的商标为 Witcamide® 61 的酰胺，

15 -亚油酸二乙醇酰胺，如 Zschimmer Schwarz 公司销售的商标为 Purton® SFD 的酰胺，

-硬脂酸单乙醇酰胺，如 ICI/Uniqema 公司销售的商标为 Monamid® 972 的酰胺，

20 -山嵛酸单乙醇酰胺，如 Croda 公司销售的商标为 Incromide® BEM 的酰胺，

-异硬脂酸单异丙醇酰胺，如 Witco 公司销售的商标为 Witcamide® SPA 的酰胺，

-芥酸二乙醇酰胺，如 Stearineries Dubois 公司销售的商标为芥酸二乙醇酰胺的酰胺，和

25 -蓖麻油酸单乙醇酰胺，如 Stearineries Dubois 公司销售的商标为蓖麻油酸单乙醇酰胺的酰胺。

链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺在组合物中的存在量优选是组合物总重量的 0.1-10%，更优选 1-5%。

30 根据本发明，非亚烷氧基化脂肪醇可以是饱和的或不饱和的，可以是直链，也可以是支链。

在这些脂肪醇中，优选 C₁₂-C₂₂ 醇。

在这些脂肪醇中，可以提及月桂基、鲸蜡基、硬脂基、油基、山嵛基、亚油基、十一碳烯基、十六碳烯基、花生四烯基和瓢尔菜醇及其混合物。

- 5 非亚烷氧基化脂肪醇在组合物中的存在量优选是组合物总重量的 0.1-20%，更优选 1-10%。

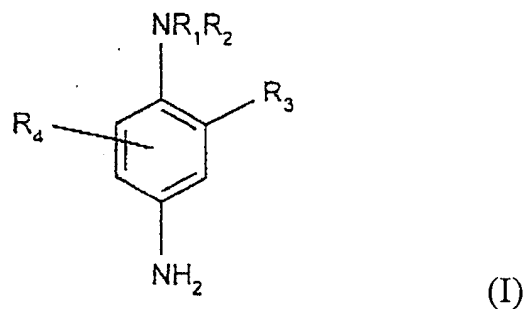
根据本发明，可以使用的氧化染料选自氧化显色碱和/或成色剂。

根据本发明的组合物优选含有至少一种氧化显色碱。

- 10 可用于本发明的氧化显色碱选自传统上用作氧化染色的物质，特别提及邻和对苯二胺、二元碱、邻和对氨基苯酚、杂环碱、及其与酸的加成盐。

特别提及：

— (I) 下面的化学式 (I) 表示的对-苯二胺及其与酸的加成盐；



- 15 其中：

R₁ 表示氢原子，C₁-C₄ 烷基，C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷基，(C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基或被含氮基、苯基或 4'-氨基苯基取代的 C₁-C₄ 烷基；

- 20 R₂ 表示氢原子，C₁-C₄ 烷基，C₁-C₄ 单羟基烷基、C₂-C₄ 多羟基烷基，(C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基或被含氮基取代的 C₁-C₄ 烷基；

R₁ 和 R₂ 也可以和带有它们的氮原子形成任选地被一个或多个烷基、羟基或脲基取代的 5 或 6 元氮杂环。

- 25 R₃ 表示氢原子、卤素原子、C₁-C₄ 烷基，磺基、羧基、C₁-C₄ 单羟基烷基、C₁-C₄ 羟基烷氧基、乙酰氨基 (C₁-C₄) 烷氧基，甲磺酰氨基 (C₁-C₄) 烷氧基或氨基甲酰氨基 (C₁-C₄) 烷氧基，

R_4 表示氢原子或卤素原子或 C_1-C_4 烷基。

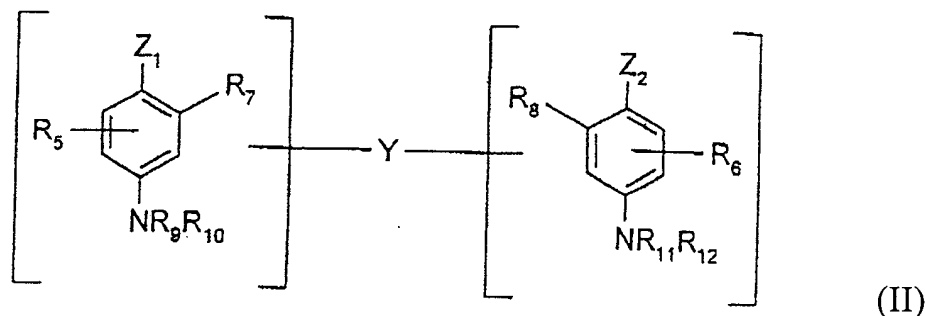
上述通式 (I) 的含氮基中, 可以特别提及的有: 氨基, 单(C_1-C_4) 烷基氨基, 二(C_1-C_4) 烷基氨基, 三(C_1-C_4) 烷基氨基, 单羟基(C_1-C_4) 烷基氨基, 咪唑啉鎓和铵基。

5 上述通式 (I) 的对-苯二胺中, 更具体而言, 可以提及的有: 对-苯二胺, 对-甲苯二胺, 2-氯-对-苯二胺, 2,3-二甲基-对-苯二胺, 2,6-二甲基-对-苯二胺, 2,6-二乙基-对-苯二胺, 2,5-二甲基-对-苯二胺, N,N-二甲基-对-苯二胺, N,N-二乙基-对-苯二胺, N,N-二丙基-对-苯二胺, 4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺, N,N-双(β -羟乙基)-对-苯二胺, 4-氨基-N,N-
10 双(β -羟乙基)-2-甲基苯胺, 4-氨基-N,N-双(β -羟乙基)-2-氯苯胺, 2- β -羟乙基-对-苯二胺, 2-氟-对-苯二胺, 2-异丙基-对-苯二胺, N-(β -羟丙基)-对-苯二胺, 2-羟甲基-对-苯二胺, N,N-二甲基-3-甲基-对-苯二胺, N-乙基-N-(β -羟乙基)-对-苯二胺, N-(β,γ -二羟丙基)-对-苯二胺, N-(4'-氨基苯基)-对-苯二胺, N-苯基-对-苯二胺和 2- β -羟基乙氧基-对-苯二胺, 2- β -
15 乙酰氨基乙氧基-对-苯二胺, N-(β -甲氧乙基)-对-苯二胺, 2-甲基-1-N- α -羟乙基-对-苯二胺, 及其和酸的加成盐。

上述通式 (I) 的对-苯二胺中, 最特别优选的是对-苯二胺, 对-甲苯二胺, 2-异丙基-对-苯二胺, 2- β -羟乙基-对-苯二胺, 2- β -羟基乙氧基-对-苯二胺, 2,6-二甲基-对-苯二胺, 2,6-二乙基-对-苯二胺, 2,3-二甲基-
20 对-苯二胺, N,N-双(β -羟乙基)-对-苯二胺和 2-氯-对-苯二胺, 及其和酸的加成盐。

— (II) 根据本发明, 术语“二元碱”是指含至少两个带氨基和/或羟基的芳香核的化合物。

本发明的染料组合物中可以用作氧化显色碱的二元碱中, 可以特别
25 提及的有对应于如下通式 (II) 的化合物及其和酸的加成盐:



其中：

— Z_1 和 Z_2 ，可以相同或不同，其表示羟基或可以被 C_1-C_4 烷基或连接臂 Y 取代的 $-NH_2$ 基；

5 —连接臂 Y 表示含有 1-14 个碳原子的直链或支链亚烷基链，它可以插入或终止于一个或多个含氮基和/或一个或多个如氧、硫或氮原子的杂原子，并且可任选地被一个或多个羟基或 C_1-C_6 烷氧基取代；

— R_5 和 R_6 表示氢或卤素原子， C_1-C_4 烷基， C_1-C_4 单羟基烷基， C_2-C_4 多羟基烷基， C_1-C_4 氨基烷基或连接臂 Y；

10 — R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} ，可以相同或不同，其表示氢原子、连接臂 Y 或 C_1-C_4 烷基；

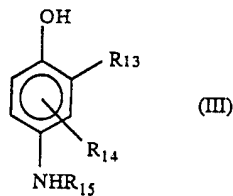
可以理解，式 (II) 的化合物的每分子中只含一个连接臂 Y。

上述通式 (II) 的含氮基中，可以特别提到的有：氨基，单(C_1-C_4)烷基氨基，二(C_1-C_4)烷基氨基，三(C_1-C_4)烷基氨基，单羟基(C_1-C_4)烷基氨基，咪唑啉鎓和铵基。

上述通式 (II) 的二元碱中，更具体而言，可以提及的有： N,N' -双 (β -羟乙基)- N,N' -双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇， N,N' -双-(β -羟乙基)- N,N' -双(4'-氨基苯基)乙二胺， N,N' -双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺， N,N' -双(β -羟乙基)- N,N' -双(4-氨基苯基) 四亚甲基二胺， N,N' -双(4-甲基氨基苯基)四亚甲基二胺， N,N' -双(乙基)- N,N' -双(4'-氨基-3'-甲基苯基) 乙二胺，和 1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二噁辛烷，及其和酸的加成盐。

这些通式 (II) 的二元碱中，特别优选 N,N' -双 (β -羟乙基)- N,N' -双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇和 1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二噁辛烷，或其和酸的一种加成盐。

25 — (III) 对应于下式 (III) 的对氨基苯酚及其与酸的加成盐：



其中：

R_{13} 表示氢原子、卤素原子如氟、或 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 单羟基烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基 (C_1-C_4) 烷基、 C_1-C_4 氨基烷基或羟基 (C_1-C_4) 烷基氨基 (C_1-C_4) 烷基。

R_{14} 表示氢原子、卤素原子如氟、或 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 单羟基烷基、 C_2-C_4 多羟基烷基、 C_1-C_4 氨基烷基、 C_1-C_4 氰基烷基或 (C_1-C_4) 烷氧基 (C_1-C_4) 烷基。

R_{15} 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基。

上述通式 (III) 的对-氨基苯酚中，更具体而言，可以提及的有：对-氨基苯酚，4-氨基-3-甲基苯酚，4-氨基-3-氟苯酚，4-氨基-3-羟甲基苯酚，4-氨基-2-甲基苯酚，4-氨基-2-羟甲基苯酚，4-氨基-2-甲氧基甲基苯酚，4-氨基-2-氨基甲基苯酚和 4-氨基-2-(β -羟乙基氨基甲基)苯酚，及其和酸的加成盐。

(IV) 可用作本发明的氧化显色碱的邻-氨基苯酚特别选自：2-氨基苯酚，2-氨基-1-羟基-5-甲基苯，2-氨基-1-羟基-6-甲基苯，2-氨基-1-羟基-6-甲基苯和 5-乙酰氨基-2-氨基苯酚，及其和酸的加成盐。

(V) 在本发明的染料组合物中可用作氧化显色碱的杂环碱中，更具体而言，可以提及的有：吡啶衍生物，嘧啶衍生物和吡唑衍生物，及其和酸的加成盐。

吡啶衍生物中，更具体而言，可以提及的是例如在专利 GB 1 026 978 和 GB 1 153 196 中描述的化合物，如 2,5-二氨基吡啶，2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶，2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶，2-(β -甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶和 3,4-二氨基吡啶，及其和酸的加成盐。

嘧啶衍生物中，更具体而言，可以提及的是例如在德国专利 DE 2 359 399 或日本专利 JP 88-169 571 和 JP 91-10659，或者专利申请

WO 96/15765 中所描述的化合物，如 2,4,5,6-四氨基-嘧啶，4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶，2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶，2,4-二羟基-5,6-二氨基嘧啶和 2,5,6-三氨基嘧啶，以及吡唑并嘧啶衍生物，如专利申请 FR-A-2 750 048 中所提到的，其中可以提及的有：吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；2,5-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺；2,7-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺；3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-醇；3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-5-醇；2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇；2-(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇；2-[(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇；2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇；5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；2,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺；2,5,N7,N7-四甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺和 3-氨基-5-甲基-7-咪唑基丙基氨基-吡唑并[1,5-a]嘧啶及其加成盐和其互变异构形式(当互变异构平衡存在时)，加成盐是其和酸的加成盐。

吡唑衍生物中，更具体而言，可以提及的是专利 DE 3 843 892, DE 4 133 957 和专利申请 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 及 DE 195 43 988 中所述的化合物，例如 4,5-二氨基-1-甲基吡唑，3,4-二氨基吡唑，4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基)吡唑，4,5-二氨基-1,3-二甲基吡唑，4,5-二氨基-3-甲基-1-苯基吡唑，4,5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑，4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡唑，1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑，4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑，4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑，4,5-二氨基-1-(β-羟乙基)-3-甲基吡唑，4,5-二氨基-1-(β-羟乙基)吡唑，4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑，4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苯基)吡唑，4,5-二氨基-1-乙基-3-羟甲基吡唑，4,5-二氨基-3-羟甲基-1-甲基吡唑，4,5-二氨基-3-羟甲基-1-异丙基吡唑，4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑，4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑，3,4,5-三氨基吡唑，1-甲基-3,4,5-三氨基吡唑，3,5-二氨基-1-甲基-4-甲基氨基吡唑和 3,5-二氨基-4-(β-羟乙基)氨基-1-甲基吡唑，及其和酸的加成盐。

依照本发明，氧化显色碱在组合物中的含量，以组合物总重计，优选为 0.0005%~12%重量，更优选为 0.005%~8%重量。

可以在本发明染色方法中使用的成色剂是在氧化染料组合物中通常

使用的成色剂，即间-氨基苯酚，间-苯二胺和间-二酚，萘酚和杂环成色剂，例如吲哚衍生物，二氢吲哚衍生物，芝麻酚及其衍生物，吡啶衍生物，吡唑并三唑衍生物，吡唑啉酮，吲唑，苯并咪唑，苯并噻唑，苯并噁唑，1,3-苯并间二氧杂环戊烯和喹啉，及其和酸的加成盐。

- 5 更具体而言，这些成色剂选自 2,4-二氨基-1-(β -羟基乙氧基)苯，2-甲基-5-氨基苯酚，5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基苯酚，3-氨基苯酚，1,3-二羟基苯，1,3-二羟基-2-甲基苯，4-氯-1,3-二羟基苯，2-氨基-4-(β -羟基乙基氨基)-1-甲氧基苯，1,3-二氨基苯，1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷，芝麻酚，1-氨基-2-甲氧基-4,5-亚甲基二氧基苯， α -萘酚，6-羟基吲哚，
- 10 4-羟基吲哚，4-羟基-N-甲基吲哚，6-羟基二氢吲哚，2,6-二羟基-4-甲基吡啶，1H-3-甲基吡唑-5-酮，1-苯基-3-甲基吡唑-5-酮，2-氨基-3-羟基吡啶，3,6-二甲基吡唑并[3,2-c]-1,2,4-三唑和 2,6-二甲基吡唑并[1,5-b]-1,2,4-三唑，及其和酸的加成盐。

- 当这些成色剂存在于组合物中时，优选其含量相对于组合物的总重量为 0.0001%~10%重量，更优选为 0.005%~5%重量。
- 15

一般而言，氧化显色碱和成色剂与酸的加成盐具体选自盐酸盐，氢溴酸盐，硫酸盐，酒石酸盐，乳酸盐和乙酸盐。

- 除了上面定义的氧化染料外，为了增强光影，本发明的组合物还可以包含直接染料。具体而言，这些直接染料可以选自中性、阳离子或阴离子硝基染料，偶氮染料或蒽醌染料，其重量比例占组合物总重量的 0.001%~20%，优选 0.01%~10%。
- 20

缔合聚合物是这样的聚合物，在配方介质中其分子能够相互之间或者和其他化合物分子进行缔合。

- 缔合聚合物的一个具体案例是两亲聚合物，即，含一个或多个亲水部分和一个或多个疏水区域（含至少一条脂肪链）的聚合物，亲水部分使聚合物可溶于水，而通过疏水区域聚合物之间发生作用并相互之间或者和其他分子进行组合。
- 25

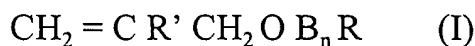
本发明的缔合聚合物可以从非离子、阴离子、阳离子或两性缔合聚合物中选择。

- 30 本发明的缔合聚合物可以选自含至少一个脂肪链的缔合聚合物。优

选脂肪链包含 8~30 个碳原子，更优选含 10~30 个碳原子。

在含至少一个脂肪链的阴离子型缔合聚合物中，可以提及的是由如下组分组成的缔合聚合物：

- (I) 含至少一个亲水单元和至少一个脂肪链烯丙醚单元的组分，
5 更具体为其亲水单元是由烯属不饱和阴离子单体组成的，烯键式不饱和阴离子单体更具体为乙烯基羧酸，最具体为丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物，该成分的脂肪链烯丙醚单元对应于下面通式 (I) 表示的单体：



- 10 其中 R' 表示 H 或 CH₃，B 表示乙烯氧基，n 为零或者表示 1~100 的整数，R 表示选自烷基、芳烷基、芳基、烷芳基和环烷基的烃-基基团，包含 8~30 个碳原子，优选含 10~24 个碳原子，更具体为 12~18 个碳原子。更加特别优选通式 (I) 的单元是 R' 表示 H、n 等于 10 且 R 表示硬脂(C₁₈)基的单元。

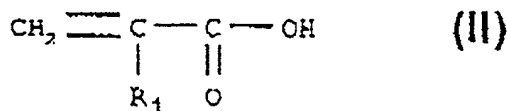
- 15 这种类型的阴离子两亲聚合物在专利 EP-0 216 479 中有描述，并按照乳液聚合方法制备。

- 20 这些脂肪链阴离子缔合聚合物中，本发明特别优选的是由如下组分形成的聚合物：20%~60%重量的丙烯酸和/或甲基丙烯酸、5%~60%重量的低级烷基（甲基）丙烯酸酯、2%~50%重量的通式 (I) 的脂肪链烯丙醚、以及 0%~1%重量的交联剂，该交联剂是众所周知的可共聚合的不饱和多烯单体，例如邻苯二甲酸二烯丙酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、（聚）二甲基丙烯酸乙二醇酯或亚甲基二丙烯酰胺。

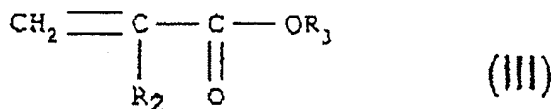
- 25 后一种聚合物中，最特别优选的是交联的甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和聚乙二醇（10 EO）硬脂基醚醇（Steareth-10）的三元共聚物，特别是 Allied Colloids 公司销售的 Salcare SC 80®和 Salcare SC 90®，这些商品是交联的甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和 Steareth-10 烯丙醚（40/50/10）三元共聚物的 30%水性乳化液。

- (II) 含至少一个不饱和烯属羧酸型亲水单元和至少一个不饱和羧酸(C₁₀-C₃₀)烷基酯型疏水单元的组分。

- 30 优选这些聚合物选自如下的聚合物，这些聚合物中不饱和烯属羧酸型亲水单元对应于下面通式 (II) 的单体：



其中 R₁ 表示 H 或 CH₃ 或 C₂H₅，即丙烯酸、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸单元，而聚合物中不饱和羧酸(C₁₀-C₃₀)烷基酯型疏水单元对应于下面通式 (III) 的单体：



5

其中 R₂ 表示 H 或 CH₃ 或 C₂H₅（即丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯单元），并优选为 H（丙烯酸酯单元）或 CH₃（甲基丙烯酸酯单元），R₃ 表示 C₁₀-C₃₀ 烷基，并优选为 C₁₂-C₂₂ 烷基。

本发明的不饱和羧酸 (C₁₀-C₃₀) 烷基酯包括，例如，丙烯酸月桂酯、
10 丙烯酸十八烷酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和丙烯酸十二烷基酯，以及相应的甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸十二烷基酯。

这种类型的阴离子缔合聚合物是按照，例如，US 专利 3 915 921 和 4 509 949 来描述和制备的。

15 这种类型的阴离子缔合聚合物中，更具体而言，将要使用的是那些由含如下组分的单体混合物形成的聚合物：

(i) 主要的丙烯酸，

(ii) 上述通式 (III) 的酯，其中 R₂ 表示 H 或 CH₃，R₃ 表示含 12~22 个碳原子的烷基，和

20 (iii) 交联剂，该交联剂是众所周知的可共聚的多烯不饱和单体，例如邻苯二甲酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、(聚)二甲基丙烯酸乙二醇酯或亚甲基二丙烯酰胺。

这种类型的脂肪链阴离子缔合聚合物中，将要更具体使用的是由如下组分组成的聚合物：95%~60%重量的丙烯酸（亲水单元）、4%~40%
25 重量的 C₁₀-C₃₀ 烷基丙烯酸酯（疏水单元）和 0%~6%重量的可交联聚合的单体，或者选择（二中选一地）如下组成的聚合物：98%~96%重量

的丙烯酸（亲水单元）、1%~4%重量的 C_{10} - C_{30} 烷基丙烯酸酯（疏水单元）和 0.1%~0.6%重量的诸如上述的可交联聚合的单体。

上述聚合物中，本发明最特别优选的是 Goodrich 公司所售的产品，其商品名为 Pemulen TR1、Pemulen TR2 和 Carbopol 1382，更优选 SEPPIC 公司销售的 Coatex SX。

- (III) 马来酸酐/ C_{30} - C_{38} α -烯炔/烷基马来酸酯三元共聚物，例如 Newphase Technologies 公司销售的产品（马来酸酐/ C_{30} - C_{38} α -烯炔/马来酸异丙酯共聚物），商品名为 Performa V 1608。

- (IV) 丙烯酸三元共聚物，该共聚物包含：
a) 约 20%~70%重量的含 α,β -单烯属不饱和基团的羧酸，
b) 约 20%~80%重量的含除(a)以外的 α,β -单烯属不饱和基团的非表面活性剂单体，

c) 约 0.5%~60%重量的非离子单氨基甲酸乙酯，其是单羟基表面活性剂和含烯属不饱和基团的单异氰酸酯的反应产物。

例如在专利申请 EP-A-0 173 109 中所述的共聚物，更具体为实施例 3 中所述的三元共聚物，即甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯/乙氧化（40EO）山嵛基二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯三元共聚物，作为 25%水分散体。

- (V) 在共聚物单体中包含含 α,β -单烯属不饱和基团的羧酸和含 α,β -单烯属不饱和基团的羧酸与亚烷氧基化脂肪醇形成的酯的共聚物。

优选这些化合物还包含含 α,β -单烯属不饱和基团的羧酸和 C_1 - C_4 醇所形成的酯作为单体。

可以提及的这种化合物实例有 Rohm & Haas 公司销售的 Aculyn 22，该产品是甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸十八烷酯亚烷氧基化的三元共聚物。

优选本发明所用的非离子型脂肪链缔合聚合物选自：

- (1) 用含至少一个脂肪链的基团改性过的纤维素；

可以提及的实例包括：

- 用含至少一个脂肪链的基团，例如烷基、芳烷基或烷芳基或其混合物改性的羟乙基纤维素，其中优选烷基为 C_8 - C_{22} ，例如 Aqualon 公司

销售的产品 Natrosol Plus Grade 330 CS (C_{16} 烷基), 或者 Berol Nobel 公司所售的产品 Bermocoll EHM 100。

- 用烷基苯基聚亚烷基二醇醚基改性的纤维素, 例如 Amerchol 公司销售的产品 Amercell Polymer HM-1500 (壬基苯基聚乙二醇(15)醚)。

5 -(2)用含至少一个脂肪链的基团改性的羟丙基瓜耳胶, 例如 Lamberti 公司销售的产品 Esaflor HM 22 (C_{22} 烷基链)以及 Rhodia 公司销售的产品 RE210-18 (C_{14} 烷基链) 和 RE205-1 (C_{20} 烷基链)。

- (3) 乙烯基吡咯烷酮和脂肪链疏水单体的共聚物;

可以提及的实例包括:

10 - I.S.P.公司销售的产品 Antaron V216 或 Ganex V216 (乙烯基吡咯烷酮/十六碳烯共聚物)

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

15 - (4) C_1 - C_6 烷基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和含至少一个脂肪链的两亲单体的共聚物, 例如, Goldschmidt 公司销售的商品名为 Antil 208 的亚乙氧基化丙烯酸甲酯/丙烯酸十八烷酯共聚物。

- (5) 亲水性甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和含至少一个脂肪链的疏水性单体的共聚物, 例如聚乙二醇甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂酯共聚物。

20 - (6) 聚氨酯聚醚, 在其链上同时含亲水嵌段和疏水嵌段, 亲水嵌段通常是自然聚氧乙烯化的, 而疏水嵌段可以是单独的脂肪族序列和/或脂环族和/或芳香族序列。

- (7) 具有含至少一个脂肪链的氨基塑料醚骨架的聚合物, 例如 Sud-Chemie 公司销售的 Pure Thix 化合物。

25 优选聚氨酯聚醚至少包含两条含 8~30 个碳原子的基于烃的亲脂性链, 这两条基于烃的链被一个亲水嵌段隔开, 基于烃的链可以是悬垂链 (pendent chain) 或者处于亲水嵌段末端的链。具体而言, 可以包括一条或多条悬垂链。此外, 聚合物可以在亲水嵌段的一端或两端含基于烃的链。

30 聚氨酯聚醚可以是多嵌段的, 特别是三嵌段形式。疏水嵌段可以在

链的每一端（例如：具有亲水性中间嵌段的三嵌段共聚物）或者分布在链的两端（例如：多嵌段共聚物）。这些相同的聚合物还可以是接枝聚合物或星型（starburst）聚合物。

5 非离子脂肪链聚氨酯聚醚可以是三嵌段共聚物，其中的亲水嵌段是含 50~1000 个氧乙烯基的聚氧乙烯化的链。非离子聚氨酯聚醚包含键合在亲水嵌段之间的氨基甲酸乙酯，从而得名。

经扩展，非离子脂肪链聚氨酯聚醚中还包括亲水嵌段和亲脂嵌段是通过其他化学键来连接的聚氨酯聚醚。

至于可用于本发明的非离子脂肪链聚氨酯聚醚的实例，还可以提及的有：Rheox 公司销售的含脲官能团的 Rheolate 205®，或者 Rheolates 10 208、204 或 212，还有 Rohm & Haas 公司的 Acrysol RM 184、Aculyn 46 和 Aculyn 44[Aculyn 46 是 15 重量%的含 150 或 180 摩尔环氧乙烷的聚乙二醇、十八烷醇和亚甲基双(异氰酸 4-环己酯) (SMDI)，在麦芽糖糊精 (4%)和水(81%)的基质中的缩聚物；Aculyn 44 是 35 重量%的含 150 或 180 15 摩尔环氧乙烷的聚乙二醇、癸醇和亚甲基双(异氰酸 4-环己酯) (SMDI)，在丙二醇(39%)和水(26%)混合物中的缩聚物]。

还可以提及的有：Akzo 的含 C₁₂₋₁₄ 烷基链的产品 Elfacos T210 和含 C₁₈ 烷基链的产品 Elfacos T212。

20 还可以使用 Rohm & Haas 的产品 DW 1206B，该产品含 C₂₀ 烷基链和氨基甲酸乙酯键，所售产品在水中含 20%的固体。

同样可以使用这些聚合物的溶液或分散体，特别是在水或水性醇介质中。可以提及的这种聚合物的实例为 Rheox 公司销售的 Rheolate 255、Rheolate 278 和 Rheolate 244。还可以使用 Rohm & Haas 公司所售的产品 DW 1206F 和 DW 1206J。本发明可以使用的聚氨酯聚醚具体为 25 G. Fonnum, J. Bakke 和 Fk. Hansen 的文章—Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993)中所述的那些聚氨酯聚醚。

优选用于本发明的阳离子型脂肪链缔合聚合物选自季铵化的纤维素衍生物，含非环胺侧基的聚丙烯酸酯，阳离子聚氨酯，阳离子聚乙烯基内酰胺和组成如下的丙烯酸三元共聚物。

30 具体而言，季铵化纤维素衍生物为：

- 用如下基团：这些基团含至少一个脂肪链，例如含至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基和烷芳基，或其混合物，进行改性的季铵化纤维素，

-用含至少一个脂肪链，例如含至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基和烷芳基，或其混合物的基团进行改性的季铵化羟乙基纤维素，

5 上述季铵化纤维素或季铵化羟乙基纤维素所带的烷基优选包含 8~30 个碳原子。优选芳基表示苯基，苄基，萘基或蒽基。

可以简要说明的用 C₈-C₃₀ 脂肪链进行季铵化的烷基羟乙基纤维素的实例包括用 C₁₂ 或 C₁₈ 烷基改性的季铵化羟乙基纤维素，例如 Amerchol 销售的产品 Quatrisoft LM 200、Quatrisoft LM-X 529-18-A、Quatrisoft
10 LM-X 529-18B (C₁₂ 烷基)和 Quatrisoft LM-X 529-8 (C₁₈ 烷基)，以及 Croda 公司销售的产品 Crodacel QM、Crodacel QL (C₁₂ 烷基)和 Crodacel QS (C₁₈ 烷基)。

季铵化或非季铵化的含胺侧基的聚丙烯酸酯具有，例如，steareth 20 型（聚亚乙氧基化(20) 的十八烷醇）的疏水基。

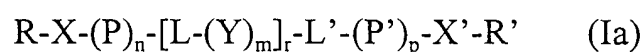
15 可以提及的含胺侧链的聚丙烯酸酯实例包括 National Starch 公司提供的聚合物 8781-121B 或 9492-103。

更具体而言，本发明的阳离子缔合聚氨酯选自阳离子缔合两亲聚氨酯，这些聚氨酯可溶于水或者是可在水中分散的。

与本发明缔合聚氨酯有关的术语“水溶性的”或“可溶于水的”表示这些聚合物在环境温度下在水中的溶解度至少为 1%重量；即，一直到该浓度，肉眼观测不到沉淀，溶液是完全清澈和均匀的。
20

“水分散性的”或“可分散于水中的”的聚氨酯是这样的聚合物，当它们悬浮在水中时，自发地形成小滴，其平均大小，在开沟器型仪器上用光散射法测量，为 5nm~600nm，特别是为 5nm~500nm。

25 本发明的阳离子两亲聚氨酯类在法国专利申请 0 009 609 中由申请人进行过描述；可以用下面通式 (Ia) 表示：



30 其中：

R 和 R'可以相同或者不同，代表疏水基或氢原子；

X 和 X' 可以相同或者不同，代表含任选带有疏水基的胺官能团的基团，或者基团 L''；

L、L' 和 L'' 可以相同或者不同，代表衍生自二异氰酸酯的基团；

5 P 和 P' 可以相同或者不同，代表含任选带有疏水基的胺官能团的基团；

Y 代表亲水基；

r 为 1~100 的整数，优选为 1~50，特别是 1~25，

n, m 和 p 每个数相互独立地为 0~1000；

10 含至少一个质子化的或季铵化胺官能团和至少一个疏水基的分子。

在本发明聚氨酯的一个优选实施方案中，仅有的疏水基是位于链末端的基团 R 和 R'。

优选的阳离子两亲聚氨酯类是对应于上述通式 (Ia) 的聚氨酯，其中：

15 R 和 R'都独立地代表疏水基，

X 和 X'各自代表基团 L''，

n 和 p 为 1~1000，以及

L, L', L'', P, P', Y 和 m 具有前面所给出的含义。

20 另一优选的阳离子两亲聚氨酯类是对应于上面通式 (Ia) 的聚氨酯，其中：

R 和 R'都独立地代表疏水基，X 和 X'各自代表基团 L''，n 和 p 为 0，而 L, L', L'', L'', Y 和 m 含义同上。

25 n 和 p 为 0 的事实意味着这些聚合物不含衍生自含胺官能团的单体、在缩聚过程中结合到聚合物中的单元。这些聚氨酯的质子化胺官能团是由在链末端的过量异氰酸酯官能团的水解产生的，随后用含疏水基的烷基化试剂，即 RQ 或 R'Q 型化合物，其中 R 和 R'定义如上，Q 表示离去基，例如卤离子、硫酸根等，用这种烷基化试剂对形成的伯胺官能团进行烷基化。

30 再有的优选阳离子两亲聚氨酯类是对应于上述通式 (Ia) 的聚氨酯，其中：

R 和 R' 都独立地代表疏水基，

X 和 X' 都独立地代表含季铵的基团，

n 和 p 为 0，且

L, L', Y 和 m 含义同上。

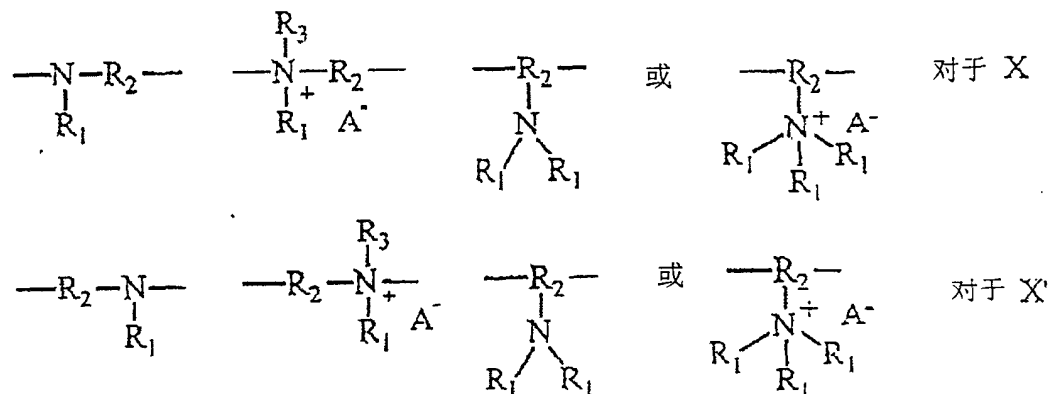
- 5 阳离子缔合聚氨酯的数均分子量优选为 400~500,000，特别是 1000~400,000，理想为 1000~300,000。

“疏水基”这种表述指的是含饱和或不饱和、线性或支化烃基链的基团或聚合物，它们可以包含一个或多个杂原子，例如 P, O, N 或 S，或者是含全氟或硅氧烷链的基团。当疏水基表示基于烃的基团时，该疏水基至少含 10 个碳原子，优选 10~30 个碳原子，特别是含 12~30 个碳原子，更优选含 18~30 个碳原子。

10 优选基于烃的基团衍生自单官能团化合物。

作为示例，疏水基可以衍生自脂肪醇，例如十八烷醇、十二烷醇或癸醇。还可以表示基于烃的聚合物，例如聚丁二烯。

- 15 当 X 和/或 X' 表示含叔胺或季铵的基团时，X 和/或 X' 可以代表如下分子式中的一个：



20 其中：

R₂ 代表线性或支化的含 1~20 个碳原子、任选包含饱和或不饱和环的亚烷基，或者亚芳基，一个或多个碳原子可以被选自 N, S, O 和 P 的杂原子取代；

R_1 和 R_3 可以相同或不同，表示线性或支化的 C_1 - C_{30} 烷基或链烯基或芳基，至少一个碳原子可以被选自 N, S, O 和 P 的杂原子取代；

A⁻ 是生理上可接受的抗衡离子。

基团 L, L' 和 L'' 代表通式如下的基团：

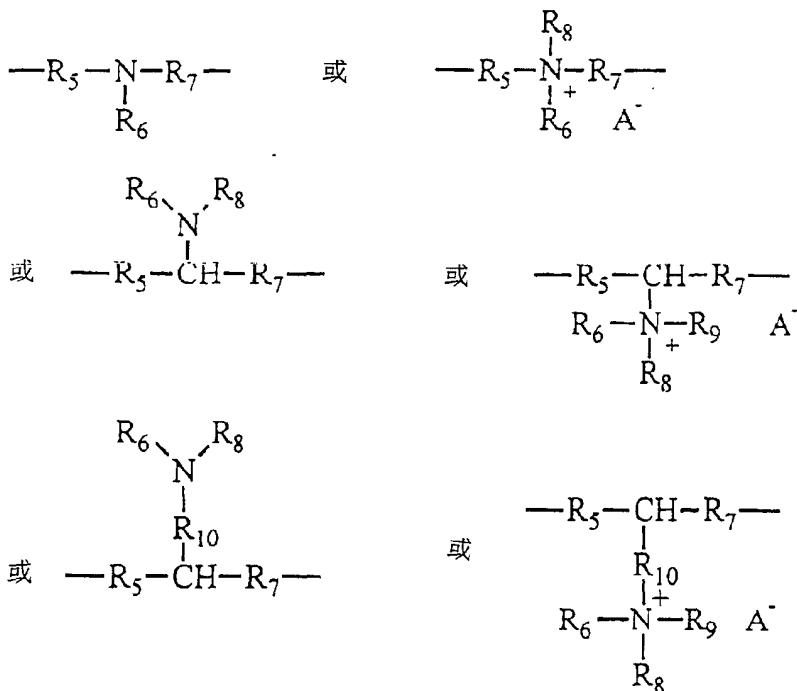


其中：

Z 代表 -O-, -S- 或 -NH-； 以及

R_4 代表线性或支化的含 1~20 个碳原子、任选包含饱和或不饱和环的亚烷基，或者亚芳基，一个或多个碳原子可以被选自 N, S, O 和 P 的杂原子取代。

含胺官能团的基团 P 和 P' 可以代表至少一种如下分子式的基团：



15 其中：

R_5 和 R_7 和上面定义的 R_2 含义相同；

R_6, R_8 和 R_9 与上面定义的 R_1 和 R_3 含义相同；

R_{10} 代表线性或支化的、任选的不饱和亚烷基，该亚烷基可以包含选自 N, O, S 和 P 的一个或多个杂原子，且

A⁻ 是生理上可接受的抗衡离子。

至于 Y 的含义，术语“亲水基”指的是聚合的或非聚合的水溶性的
5 基团。

作为示例，当亲水基不是聚合物时，可以提及的有乙二醇、二甘醇和丙二醇。

当亲水基是亲水性聚合物时，依照本发明的一个优选实施方案，可以提及的有，例如聚醚，磺化的聚酯，磺化的聚酰胺或这些聚合物的混
10 合物。优选亲水化合物是聚醚，特别是聚（环氧乙烷）或聚（环氧丙烷）。

本发明通式（Ia）的阳离子缔合聚氨酯是由二异氰酸酯和多种带有含不稳定氢的官能团的化合物形成的。含不稳定氢的官能团可以是醇、伯或仲胺、或者硫醇官能团，这些官能团在和二异氰酸酯官能团反应后，分别给出聚氨酯、聚脲和聚硫脲。本发明中的术语“聚氨酯”包括三
15 种类型的聚合物，即聚氨酯本身、聚脲和聚硫脲，还包括其共聚物。

制备通式（Ia）的聚氨酯所涉及的第一种类型化合物是至少包含一个含胺官能团的单元的化合物。该化合物可以是多官能的，但是优选化合物是双官能的，即按照优选的实施方案，这种化合物含两个不稳定的氢原子，例如位于羟基、伯胺、仲胺或者硫醇官能团上。还可以使用多
20 官能和双官能化合物的混合物，其中多官能化合物所占百分比低。

如上所述，这种化合物可以包含超过一个的含胺官能团的单元。在这种情况下，该化合物是具有多个含胺官能团的重复单元的聚合物。

这种类型的化合物可以用如下通式之一表示：



其中 Z, P, P', n 和 p 如同上面所定义的。

可以提及的含胺官能团的化合物实例包括 N-甲基二羟乙基胺，N-叔丁基二羟乙基胺和 N-磺乙基二羟乙基胺。

30 制备通式（Ia）的聚氨酯所涉及的第二种化合物是对应于如下通式

的二异氰酸酯:



其中 R_4 定义如上。

5 作为示例, 可以提及: 亚甲基二苯基二异氰酸酯, 亚甲基环己烷二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 甲苯二异氰酸酯, 萘二异氰酸酯, 丁烷二异氰酸酯和己烷二异氰酸酯。

制备通式 (Ia) 的聚氨酯所涉及的第三种化合物是用于形成通式 (Ia) 聚合物末端疏水基的疏水化合物。

10 该化合物由疏水基和含不稳定氢的官能团组成, 含不稳定氢的官能团有, 例如羟基、伯或仲胺、或者硫醇官能团。

作为示例, 这种化合物可以是脂肪醇, 具体而言, 例如十八烷醇, 十二烷醇或癸醇。当该化合物含聚合链时, 它可以是, 例如 α -羟基化的氢化聚丁二烯。

15 通式 (Ia) 聚氨酯的疏水基还可以由含至少一个叔胺单元的叔胺化合物的季铵化反应产生。因此, 疏水基是通过季铵化试剂引入的。这种季铵化试剂是 RQ 或 $\text{R}'\text{Q}$ 型化合物, 其中 R 和 R' 定义如上, Q 表示离去基, 例如卤离子, 硫酸根等。

20 阳离子缔合聚氨酯还可以包含亲水嵌段。该嵌段由制备聚合物所涉及的第四种类型化合物产生。这种化合物可以是多官能团的。优选是双官能团的。还可以有多官能团化合物百分比较低的混合物。

含不稳定氢的官能团是醇、伯或仲胺、或者硫醇官能团。这种化合物可以是链末端终止于这些含不稳定氢的官能团的聚合物。

作为示例, 当化合物不是聚合物时, 可以提及的有乙二醇、二甘醇和丙二醇。

25 当化合物是亲水性聚合物时, 可以提及的有, 例如聚醚, 磺化的聚酯和磺化的聚酰胺, 或者这些聚合物的混合物。优选亲水化合物是聚醚, 特别是聚(环氧乙烷)或聚(环氧丙烷)。

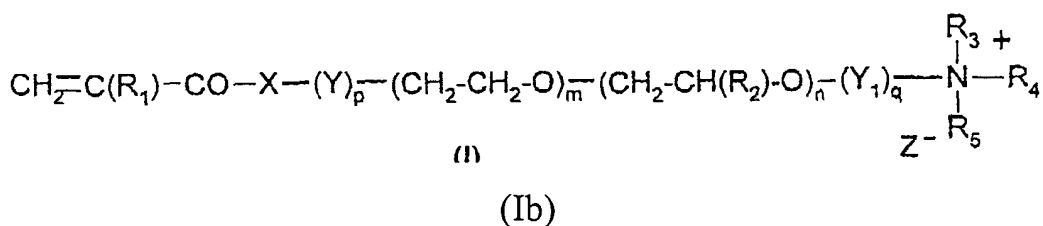
30 通式 (Ia) 中的 Y 亲水基是任选的。具体而言, 含季铵或质子化官能团的单元足以提供这种类型的聚合物在水溶液中所需的溶解度或水分散性。

尽管亲水基 Y 的百分比是任选的，但是优选阳离子缔合聚氨酯这样的基团。

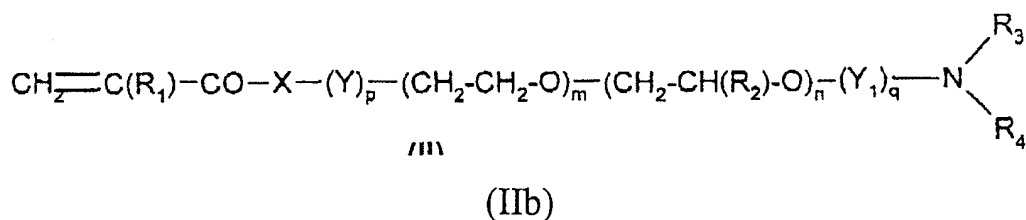
该阳离子缔合聚氨酯是水溶性的或水分散性的。

本发明的阳离子聚（乙烯基内酰胺）聚合物包含：

- 5 - a) 至少一个乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺型单体；
- b) 至少一个下面结构 (Ib) 或 (IIb) 的单体

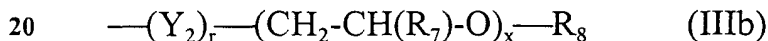


10



其中：

- 15 X 表示氧原子或基团 NR_6 ，
 R_1 和 R_6 相互独立地表示氢原子或线性或支化的 C_1 - C_5 烷基，
 R_2 表示线性或支化的 C_1 - C_4 烷基，
 R_3 , R_4 和 R_5 相互独立地表示氢原子，线性或支化的 C_1 - C_{30} 烷基或者通式 (IIIb) 的基团：



Y , Y_1 和 Y_2 相互独立地表示线性或支化的 C_2 - C_{16} 亚烷基，

R_7 表示氢原子，线性或支化的 C_1 - C_4 烷基，或者线性或支化的 C_1 - C_4 羟烷基，

R_8 表示氢原子或者线性或支化的 C_1 - C_{30} 烷基，

25 p , q 和 r 相互独立地表示 0 或 1，

m 和 n 相互独立地表示 0~100 的整数，

C₁-C₅ 烷基，而 R₅ 表示 C₉-C₂₄ 烷基，和

c) -通式(IIb)单体，其中 R₃ 和 R₄ 相互独立地表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基。

还更优选使用含 40%~95%单体(a), 0.1%~55%单体(c)和 0.25%~50%单体(b) (以重量计) 的三元聚合物。

这样的聚合物在专利申请 WO 00/68282 中有描述，其内容组成本发明的组成部分。

具体使用的本发明阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物包括乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/十二烷基二甲基甲基丙烯酸酰胺丙基甲苯磺酸铵三元聚合物，乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/可可基二甲基甲基丙烯酸酰胺丙基甲苯磺酸铵三元聚合物和乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酸酰胺丙基铵甲苯磺酸盐或氯化物三元聚合物。

优选本发明阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物的重均分子量为 500~20,000,000，更优选为 200,000~2,000,000，还更优选为 400,000~800,000。

本发明的阳离子两亲聚合物中，还可以提及的是专利申请 EP-1 090 623 中所述的丙烯酸三元聚合物，该聚合物组成如下：

- 5%~80%重量的，优选 15%~70%重量，更优选 40%~70%重量的选自 C₁-C₆ 烷基丙烯酸酯和 C₁-C₆ 烷基甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯单体 (a)；

- 5%~80%重量的，优选 10%~70%重量，更优选 20%~60%重量的选自如下化合物的单体 (b)：含至少一个氮或硫原子的杂环乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸酰胺、一或二(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基(甲基)丙烯酸酯和一或二(C₁-C₄)烷基氨基(C₁-C₄)烷基(甲基)丙烯酸酰胺；

- 0.1%~30%重量的，优选 0.1%~10%重量的选自如下化合物的单体 (c)：

(i) 单烯键不饱和的异氰酸酯和带 C₁₋₄ 烷氧端的非离子表面活性剂之间反应产生的氨基甲酸乙酯；

(ii) 1,2-环氧丁烷和 1,2-环氧乙烷的嵌段共聚物；

(iii) 通过非离子表面活性剂和 α,β -烯属不饱和羧酸或其酸酐缩合而获得的可共聚的烯键式不饱和的表面活性剂单体;

(iv) 选自单烯键不饱和单异氰酸酯和含胺官能团非离子表面活性剂的反应产物诸如脲的表面活性剂单体;

5 (v) 通式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{CH}_2\text{OA}_m\text{B}_n\text{A}_p\text{R}_2$ 的(甲基)烯丙基醚, 其中 R_1 表示氢原子或甲基, A 表示亚丙氧基或亚丁氧基, B 表示亚乙氧基, n 等于 0 或者表示小于等于 200 的整数, 并优选小于 100, m 和 p 表示 0 或小于 n 的整数, R_2 是至少 8 个碳原子的疏水基, 优选为 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$; 和

10 (vi) 通过一羟基非离子表面活性剂和单烯不饱和异氰酸酯反应产生的氨基甲酸乙酯型非离子单体;

单体的重量百分比是以组成三元聚合物的单体总重量为基础的。

特别优选的丙烯酸酯单体 (a) 包含 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷基丙烯酸酯。最特别优选的是丙烯酸乙酯。

应当提及的优选的单体 (b) 实例是 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (DMAEMA), N,N-二乙基氨基乙基丙烯酸酯, N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯, N-叔丁基氨基乙基丙烯酸酯, N-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯, N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺, N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺, N,N-二乙基氨基丙基丙烯酰胺和 N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酰胺。最特别优选的是 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯。

20 优选的单体 (c) 是通过非离子表面活性剂和 α,β -烯属不饱和羧酸或其酸酐缩合而获得的可共聚的烯键式不饱和的表面活性剂单体, α,β -烯属不饱和羧酸或其酸酐优选为 $\text{C}_3\text{-C}_4$ 单-或二羧酸或其酸酐, 更优选丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐, 最优选衣康酸和衣康酸酐。

25 特别优选的单体 (c) 对应于通过非离子表面活性剂和衣康酸缩合而获得的可共聚的烯键式不饱和表面活性剂单体。非离子表面活性剂中, 可以特别提及的是用 2~100 mol、优选 5~50 mol 的烯化氧烷氧基化的 $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ 脂肪醇, 例如, $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ 脂肪醇的聚乙二醇醚, 更具体为在 CTFA 字典 (第 7 版, 1997) 中称作 CETETH 的十六烷醇聚乙二醇醚。

30 因此丙烯酸三元聚合物可以选自由丙烯酸酯、氨基(甲基)丙烯酸

酯和 C₁₀-C₃₀ 烷基衣康酸酯组成的，用 20 mol 环氧乙烷聚亚乙氧基化的丙烯酸三元聚合物。

制备这些丙烯酸三元聚合物的常规方法是本领域技术人员已知的。这些方法包括溶液聚合，沉淀聚合和乳液聚合方法。本发明的三元聚合物以及制备它们的方法具体描述于专利申请 EP-A-0 824 914 和 EP-A-0 825 200 中。

这些三元聚合物中，特别优选使用 National Starch 公司销售的 AStructure7 Plus@ polymer，该聚合物由丙烯酸酯、氨基（甲基）丙烯酸酯和 C₁₀-C₃₀ 烷基衣康酸酯组成，用 20 mol 环氧乙烷聚亚乙氧基化，为含 20% 活性物质的水分散体形式。

除了这些单体，三元聚合物可以包含可使该三元聚合物交联的其他单体。这些单体的用量相对较低，其比例相对于制备三元聚合物所用单体总重量最高为 2 重量%。这种交联单体包含带几个乙烯基取代基的芳香族单体，带几个乙烯基取代基的脂环族单体，邻苯二甲酸的双官能酯，甲基丙烯酸的双官能酯，丙烯酸的多官能酯，N-亚甲基双丙烯酰胺，以及带几个乙烯基取代基的脂肪族单体，例如二烯、三烯和四烯烃。

具体而言，交联单体可以是：二乙烯基苯，三乙烯基苯，1,2,4-三乙烯基环己烯，1,5-己二烯，1,5,9-癸三烯，1, 9-癸二烯，1,5-庚二烯，邻苯二甲酸二烯丙酯，二甲基丙烯酸乙二酯，聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，戊-和四丙烯酸酯，三烯丙基季戊四醇，八烯丙基蔗糖，环烷烃，环烯烃和 N-亚甲基双丙烯酰胺。

本发明的缔合聚合物还可以选自两性缔合聚合物。

术语“两性聚合物”一般表示含随机分布在聚合物链中的 K 和 M 单元的聚合物，K 表示衍生自含至少一个碱性氮原子的单体的单元，M 表示衍生自含一个或多个羧基或磺基的酸性单体的单元，或者 K 和 M 可以表示衍生自两性离子羧基甜菜碱或磺基甜菜碱单体的基团；K 和 M 还表示含伯、仲、叔或季胺基的阳离子聚合物链，其中至少一个胺基带有通过基于烃的基团连接的羧基或磺基，或者 K 和 M 形成含 α,β -二羧基乙烯单元的聚合物链部分，其中一个羧基已经和含一个或多个伯或仲胺基的多胺发生反应。

本发明所用的两性聚合还包含至少一个含 8~30 个碳原子的脂肪链，并可以选自，例如衍生自聚天冬氨酸的聚合物，该聚合物含至少一个含 8~30 个碳原子的脂肪链，例如：

5 - 专利申请 EP 0 767 191 中所描述和制备的，其内容组成本发明的组成部分。这种聚合物是用常规方法制备的，方法如下：将聚琥珀酰亚胺（PSI）和脂肪链(C₈-C₂₄)胺在溶剂介质中，在诸如脂肪族叔胺的碱性催化剂存在下或不存在时进行反应，随后用卤化有机酸对所得反应产物进行两性化。

10 和 PSI 反应的 C₈-C₂₄ 脂肪链胺中，可以提及的具体有：辛胺、壬胺、癸胺、十二烷胺、十四烷胺、十六烷胺、十八烷胺、十八碳烯胺、二十烷基癸胺、辛炔胺、癸烯胺、十二碳烯胺、十四碳烯胺、十六碳烯胺、十八碳烯胺和二十碳烯胺。

15 这种聚合物的实例是这样制备的：将 PSI 和正月桂胺或和正硬脂胺，在作为碱性催化剂的 N,N-二甲基-1,3-丙二胺的存在下反应，随后用一氯乙酸钾对所得产物进行两性化反应。这些聚合物更详细的制备方法见所述专利申请 EP 0 767 191 的 13~20 页 (1-4 行)和 28~34 页的实施例 1~5 (1-4 行)。

20 - 专利申请 EP 0 884 344 中所描述和制备的，其内容组成本发明的组成部分。这种类型的聚合物是通过气体氨和 C₈-C₂₄ 烷基或链烯基马来酸酯在溶剂介质中反应而制备的，反应条件为：减压，120-140°C 反应 4~6 小时。

具体而言，C₈-C₂₄ 烷基或链烯基基团可以选自如下的线性或支化的基团：癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基和油基。

25 这种聚合物的实例包括：含天冬氨酸单元和天冬氨酸癸酯单元的聚合物，含天冬氨酸单元和天冬氨酸十二烷酯单元的聚合物，含天冬氨酸单元和天冬氨酸十六烷酯单元的聚合物，含天冬氨酸单元和天冬氨酸十八烷酯单元的聚合物，以及含天冬氨酸单元和正癸基天冬酰胺单元的聚合物，这些聚合物在该专利申请的实施例 1~6 中有描述。

30 - 专利申请 EP 0 959 094 中所描述和制备的，其内容组成本发明的组成部分。这种类型聚合物的制备方法如下：在溶剂介质中，气体氨和

马来酸单酰胺反应，用和马来酸单酯任选混合的线性或支化的 C₈-C₃₀ 烷基或链烯基链进行聚亚烷氧基化和疏水性改性。

这样制备的聚合物实例描述于该专利申请第 11 页的实施例 2 中。

- 5 - 专利申请 EP 0 959 090 中所描述和制备的，其内容组成本发明的组成部分。这种类型疏水性改性的高分子量聚合物是由马来酸和气体氨的衍生物和双官能或多官能胺或醇获得的。

该专利申请的实施例 3 和 5 中分别给出了含天冬氨酸单元和天冬氨酸十六烷酯单元或含天冬氨酸单元和天冬氨酸十六烷酯单元的共聚物的实例。

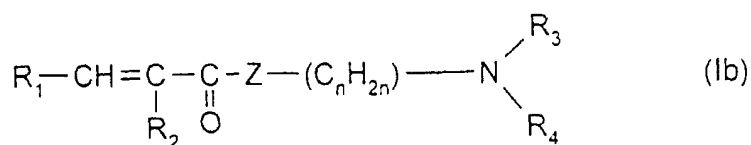
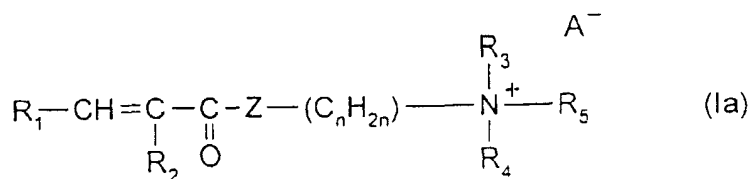
- 10 - 其他还有专利申请 EP 0 959 091 中所描述和制备的，其内容组成本发明的组成部分。这种类型的疏水性改性的聚合物是从马来酸单酯或单酰胺和气体氨获得的。

该专利申请的实施例 1、2、3 和 5 中给出了这种共聚物的实例。

- 15 本发明中，优选包含至少一个含 8~30 个碳原子的脂肪链的两性聚合物是选自包含至少一个非环的阳离子单元的聚合物。更具体而言，优选的是从含 1~20 摩尔%的含脂肪链的单体制备的聚合物，单体摩尔%是相对于单体总摩尔数而计算的，优选为 1.5~15 摩尔%，更具体到 1.5~6 摩尔%。

- 20 本发明优选的脂肪链两性聚合物包含如下单体，或者通过如下单体的共聚而制备：

1) 至少一个通式 (Ia) 或 (Ib) 的单体：



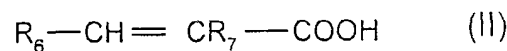
其中 R_1 和 R_2 可以相同或不同，代表氢原子或甲基， R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同，代表含 1~30 个碳原子的线性或支化烷基，

Z 代表 NH 基或氧原子，

n 是 2~5 的整数，

5 A⁻ 是衍生自有机或无机酸的阴离子，例如甲硫酸根阴离子或诸如氯或溴的卤离子；

2) 至少一个通式 (II) 的单体：

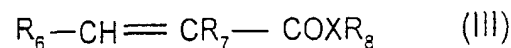


10

其中 R_6 和 R_7 可以相同或不同，代表氢原子或甲基；

以及

3) 至少一个通式 (III) 的单体：



15

其中 R_6 和 R_7 可以相同或不同，代表氢原子或甲基，X 表示氧或氮原子， R_8 表示含 1~30 个碳原子的线性或支化烷基；

通式(Ia)、(Ib)或(III)的单体中至少一个含至少一条脂肪链。

20 优选本发明通式(Ia)和(Ib)的单体选自组成如下的各组：

- 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯，二甲基氨基乙基丙烯酸酯，
- 二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯，二乙基氨基乙基丙烯酸酯，
- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯，二甲基氨基丙基丙烯酸酯，
- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺，二甲基氨基丙基丙烯酰胺，

25 这些单体可以用，例如 C_1 - C_4 卤代烷烃或 C_1 - C_4 二烷基硫酸酯任选进行季铵化。

更具体而言，通式(Ia)的单体选自丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵和甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵。

30 优选本发明通式(II)的单体选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和 2-甲基巴豆酸组成的组。更具体而言，通式(II)的单体是丙烯酸。

优选本发明通式(III)的单体选自 C_{12} - C_{22} 、更特别是 C_{16} - C_{18} 烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

优选组成本发明脂肪链两性聚合物的单体已经被中和和/或季铵化。
优选正电荷/负电荷的比例约等于 1。

5 优选本发明脂肪链两性聚合物包含 1 mol%~10 mol%、更优选 1.5 mol% ~6 mol%的含脂肪链的单体 ((Ia)、(Ib)或(III)的单体)。

本发明脂肪链两性聚合物的重均分子量为 500~50,000,000, 优选为 10,000~5,000,000。

10 本发明的脂肪链两性聚合物还可以包含其他单体, 例如非离子单体, 具体的例如 C_1 - C_4 烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

本发明的脂肪链两性聚合物描述和制备于, 例如专利申请 WO 98/44012 中。

本发明的脂肪链两性聚合物中, 优选的是丙烯酸/(甲基)丙烯酰胺丙基三甲铵氯化物/甲基丙烯酸十八烷酯三元聚合物。

15 在本发明的氧化染色组合物中, 优选使用阳离子或非离子型脂肪链缔合聚合物, 更优选阳离子型。还更优选缔合聚合物选自阳离子聚氨酯。

缔合聚合物或聚合物在组合物中的含量, 以组合物总重量计, 优选为 0.05%~10%, 更优选为 0.1%~5%。

20 链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 酸的酰胺与缔合聚合物的重量比优选是 0.5-40, 更优选 1-20, 甚至更优选 5-20。

链烷醇胺和 C_{14} - C_{30} 脂肪酸的酰胺与非亚烷氧基化脂肪醇的重量比优选是 0.1-10, 更优选 0.5-5。

25 组合物(A)和/或组合物(B)还可以包含, 更具体而言, 至少一种不同于本发明的缔合聚合物的阳离子或两性直接聚合物(substantive polymer)。

出于本发明的目的, 术语“阳离子聚合物”表示任一含阳离子基和/或可以离子化成阳离子基的基团的聚合物。

30 可用于本发明的阳离子直接聚合物可以选自所有本身已知的用于改善头发装饰性的阳离子直接聚合物, 即, 特别是那些在专利申请 EP-A-337 354 和法国专利 FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 和

2 519 863 中描述的阳离子直接聚合物。

优选的阳离子聚合物选自包含带伯、仲、叔和/或季胺基的单元的聚合物，这些单元可以组成主聚合链的部分，也可以是直接附着在主链上的侧取代基所携带的。

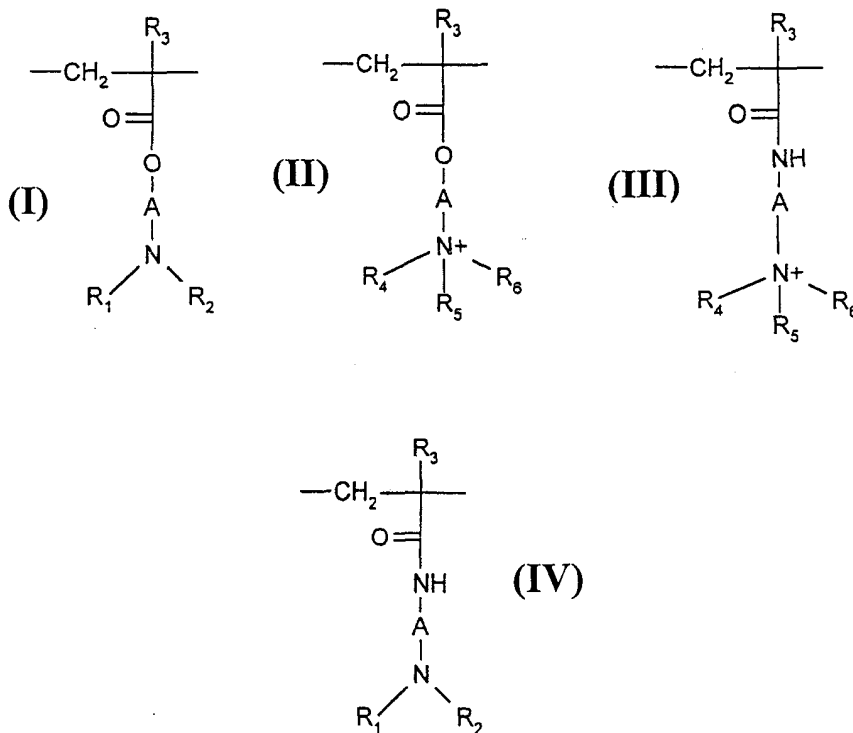
- 5 所用的阳离子聚合物的数均分子量一般约 $500 \sim 5 \times 10^6$ ，优选约 $10^3 \sim 3 \times 10^6$ 。

可以特别提及的阳离子聚合物是聚胺、聚氨基酰胺和聚季铵型聚合物。

这些是已知的产品，具体描述于法国专利 2 505 348 和 2 542 997 中。

- 10 这些聚合物中，可以提及的有：

(1) 衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸酯或酰胺的均聚物或共聚物，这些聚合物至少包含下面通式(I), (II), (III)或(IV)单元中的一个：



- 15 其中：

R_3 可以相同或不同，表示氢原子或 CH_3 基团；

A 可以相同或不同，代表 1~6 个碳原子、优选 2~3 个碳原子的线

性或支化烷基，或者 1~4 个碳原子的羟烷基；

R_4 , R_5 和 R_6 可以相同或不同，代表含 1~6 个碳原子的烷基；

R_1 和 R_2 可以相同或不同，代表氢或含 1~6 个碳原子的烷基，优选甲基或乙基；

5 X 表示来自无机或有机酸的阴离子，例如甲硫酸根阴离子或诸如氯或溴的卤离子。

(1) 类聚合物还可以包含一个或多个来自如下共聚单体的单元，这些共聚单体可以选自丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，乙酰丙酮丙烯酰胺，氮上带低级(C_1 - C_4)烷基取代基的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，丙烯酸或甲
10 基丙烯酸或其酯，诸如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺的乙烯基内酰胺，以及乙烯基酯类。因此，这些 (1) 类聚合物中，可以提及的有：

- 用硫酸二甲酯或二甲基卤化物季铵化的丙烯酰胺和二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的共聚物，例如 Hercules 公司所售的产品 Hercofloc，

15 - 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵氯化物的共聚物，该共聚物描述于，例如，专利申请 EP-A-080 976 中，并由 Ciba Geigy 公司销售，商品名为 Bina Quat P 100，

- 由 Hercules 公司销售的、商品名为 Reten 的丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵甲硫酸盐的共聚物，

20 - 季铵化或非季铵化的乙烯基吡咯烷酮/二烷基氨基烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物，例如 ISP 公司销售的“Gafquat”产品，如“Gafquat 734”或“Gafquat 755”，或者可选择已知的“Copolymer 845, 958 和 937”产品。这些聚合物详细描述于法国专利 2 077 143 和 2 393 573 中，

25 - 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元聚合物，例如 ISP 公司所售的产品 Gaffix VC 713，

- 乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺基丙基二甲胺共聚物，特别是 ISP 销售的产品 Styleze CC 10，以及

30 - 季铵化的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺共聚物，例如 ISP 公司销售的产品“Gafquat HS 100”。

(2) 法国专利 1 492 597 中所述的含季铵基的纤维素醚衍生物，特别是 Union Carbide Corporation 公司销售的聚合物“JR” (JR 400, JR 125 和 JR 30M)或“LR” (LR 400 或 LR 30M)。这些聚合物在 CTFA 字典中还被定义为和三甲基铵基取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素季铵盐。

5 (3) 阳离子纤维素衍生物，例如接枝了水溶性季铵单体的纤维素共聚物或纤维素衍生物，特别是 US 专利 4 131 576 中所述的纤维素聚合物，例如羟烷基纤维素，具体如接枝了甲基丙烯酰乙基三甲基铵、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐的羟甲基-、羟乙基-或羟丙基纤维素。

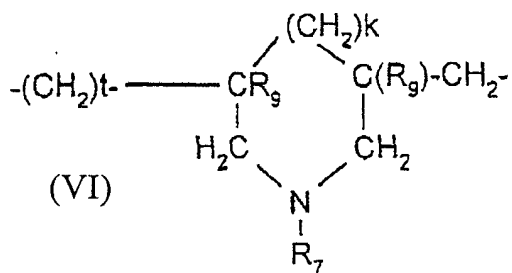
10 与该定义相对应的更具体的商品是 National Starch 公司销售的“Celquat L 200”和“Celquat H 100”。

(4) 更具体描述于 US 专利 3 589 578 和 4 031 307 中的阳离子多糖，例如含阳离子三烷基铵基的瓜尔树胶。例如，使用 2,3-环氧丙基三甲基铵盐改性的瓜尔树胶。

15 具体而言，这种产品由 Meyhall 公司销售，商品名为 Jaguar C13 S, Jaguar C 15, Jaguar C 17 或 Jaguar C162 。

(5) 由哌嗪基单元和含直链或支化链的二价亚烷基或羟基亚烷基组成的聚合物（基团中可以任选插入氧、硫或氮原子或者芳环或杂环），以及这些聚合物的氧化和/或季铵化产物。具体而言，这种聚合物描述
20 于法国专利 2 162 025 和 2 280 361 中。

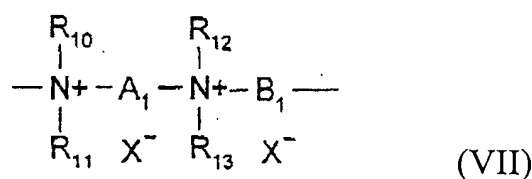
(6) 水溶性聚氨基酰胺，具体而言，是通过酸性化合物和聚胺的缩聚而制备的；这些聚氨基酰胺可以用如下交联剂交联起来：表卤代醇，双环氧化物，二酸酐，不饱和二酸酐，双不饱和衍生物，双卤代醇，双-氮杂环丁鎓，双-卤代酰基二胺，双-烷基卤化物，或者选择从双官能团
25 化合物反应得到的寡聚物，这种双官能团化合物能够和双-卤代醇，双-氮杂环丁鎓，双-卤代酰基二胺，双-烷基卤化物，表卤代醇，双环氧化物或双不饱和衍生物反应；交联剂的用量对应于每个聚氨基胺的胺基为 0.025~0.35 mol；这些聚氨基胺可以被烷基化，如果它们包含一个或多个三级胺官能团，则它们可以被季铵化。这种聚合物具体描述于法国专
30 利 2 252 840 和 2 368 508 中。



其中 k 和 t 等于 0 或 1, $k+t$ 的和等于 1; R_9 表示氢原子或甲基;
 R_7 和 R_8 彼此独立地表示含 1~6 个碳原子的烷基, 优选烷基部分含 1~
 5 个碳原子的羟烷基, 低级 C_1 - C_4 酰氨基烷基, 或者 R_7 和 R_8 可以表示:
 和它们所连的氮原子一起形成诸如哌啶基或吗啉基的杂环基; R_7 和 R_8
 彼此独立, 优选表示含 1~4 个碳原子的烷基; Y^- 是阴离子, 例如溴化
 物, 氯化物, 乙酸根, 硼酸根, 柠檬酸根, 酒石酸根, 硫酸氢根, 亚硫
 酸氢根, 硫酸根或磷酸根。这些聚合物具体描述于法国专利 2 080 759
 10 及其增补证书 2 190 406 中。

上面定义的聚合物中, 更具体而言, 可以提及的有: Calgon 公司
 销售的商品名为“Merquat 100”的二甲基二烯丙基铵氯化物均聚物(及
 其低重-均分量的同系物), 以及商品名为“Merquat 550”的二烯丙基
 二甲基铵氯化物和丙烯酰胺的共聚物。

15 (10) 含对应如下通式的重复单元的季二铵聚合物:



通式(VII)中:

R_{10} , R_{11} , R_{12} 和 R_{13} 可以相同或不同, 代表含 1~6 个碳原子的脂肪
 族、脂环族或芳基脂肪族基团或者低级羟烷基脂肪族基团, 或者 R_{10} , R_{11} ,
 20 R_{12} 和 R_{13} 一起或各自和相连的氮原子组成任选包含氮以外的第二种杂原
 子的杂环, 或者 R_{10} , R_{11} , R_{12} 和 R_{13} 代表被如下基团取代的线性或支化
 C_1 - C_6 烷基: 腈、酯、酰基或酰胺基或者 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 或 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$

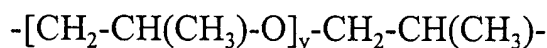
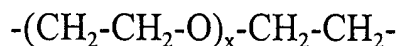
基团，其中 R_{14} 是亚烷基，D 是季铵基；

A_1 和 B_1 代表含 2~6 个碳原子的聚亚甲基，该聚亚甲基可以是线性或支化的、饱和或不饱和的，并且可以含有连接到或插入到主链中的一个或多个芳环或者一个或多个氧或硫原子，或者亚砷、砷、二硫化物、氨基、烷氨基、羟基、季铵、脲基、酰胺或酯基，且

X⁻表示来自无机或有机酸的阴离子；

A_1 , R_{10} 和 R_{12} 可以和它们附着的两个氮原子形成哌嗪环；此外，如果 A_1 表示线性或支化的、饱和或不饱和的亚烷基或羟基亚烷基， B_1 也可以表示 $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$ 基，其中 n 为 1~100，优选为 1~50，而 D 表示：

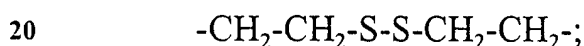
a) 通式 $-O-Z-O-$ 的二元醇残基，其中 Z 表示线性或支化的烃基或者对应于一种如下通式的基团：



其中 x 和 y 表示 1~4 的整数，代表限定的和唯一的聚合度，或者代表平均聚合度 1~4 中的任一数；

b) 双仲二胺残基，例如哌嗪衍生物；

c) 通式 $-NH-Y-NH-$ 的双伯二胺残基，其中 Y 表示线性或支化的基于烃的基团，或者二价基团



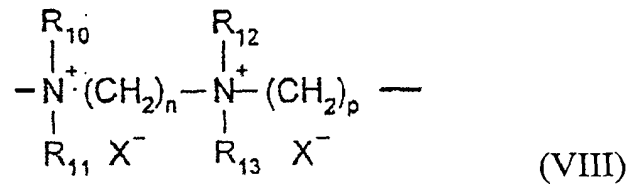
d) 通式 $-NH-CO-NH-$ 的 1,3-亚脲基。

优选 X⁻是诸如氯和溴的阴离子。

一般而言，这些聚合物的数均分子量为 1000~100,000。

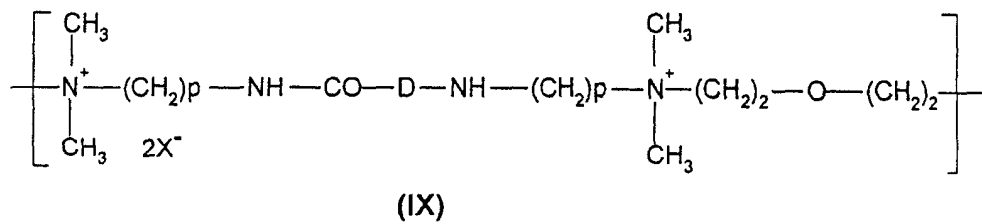
这种类型的聚合物具体描述于法国专利 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434 和 2 413 907 以及 US 专利 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 和 4 027 020 中。

更具体而言，可以使用由对应于如下通式 (VIII) 的重复单元组成的聚合物：



其中 R_{10} , R_{11} , R_{12} 和 R_{13} 可以相同或不同, 表示约含 1~4 个碳原子的烷基或羟烷基基团, n 和 p 为约 2~20 的整数, X^- 是来自无机或有机酸的阴离子。

5 (11) 由通式 (IX) 的重复单元组成的聚季铵聚合物:



其中:

p 表示约 1~6 的整数,

10 D 可以为 0 或者代表 $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$ 基, 其中 r 表示等于 4 或 7 的数字, 且

X^- 是来自有机或无机酸的阴离子。

含通式 (IX) 单元的阳离子聚合物具体描述于专利申请 EP-A-122 324 中, 可以用 US 专利 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906 和 4 719 282 中所述
15 的方法制备。

这些聚合物中, 优选碳-13 NMR 测量的分子量小于 100,000 的聚合物, 其通式中的 p 为 3, 且

a) D 代表 $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ 基, X 表示氯原子, 碳-13 NMR (^{13}C NMR) 测定的分子量约 5600; 这种类型的聚合物是由 Miranol 公司提供的, 商
20 品名为 Mirapol-AD1,

b) D 代表 $-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$ 基, X 表示氯原子, 碳-13 NMR (^{13}C NMR) 测定的分子量约 8100; 这种类型的聚合物是由 Miranol 公司提供的, 商
品名为 Mirapol-AZ1,

c) D 表示 0, X 表示氯原子, 碳-13 NMR (^{13}C NMR)测定的分子量约 25,500; 这种类型的聚合物是由 Miranol 公司销售的, 商品名为 Mirapol-A15,

5 d) 由对应于 a)和 c)段所述聚合物的单元组成的嵌段共聚物, 由 Miranol 公司提供, 商品名为 Mirapol-9 (^{13}C NMR 分子量约 7800), Mirapol-175 (^{13}C NMR 分子量约 8000) 和 Mirapol-95 (^{13}C NMR 分子量约 12 500)。

更加具体地, 本发明优选具有通式 (IX) 单元的聚合物, 其中 p 是 3, D 表示 0, X 表示氯原子, 碳-13 NMR (^{13}C NMR)测定的分子量约
10 25 500。

(12) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季化聚合物, 例如 BASF 公司销售的产品 Luviquat FC 905, FC 550 和 FC 370。

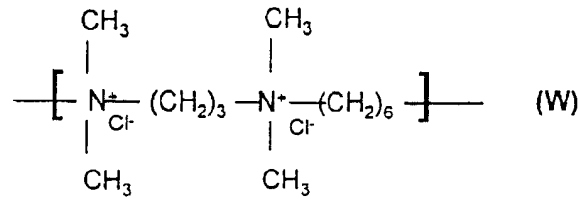
(13) Henkel 销售的聚胺, 例如 Polyquart H, 其 CTFA 字典中的参考名为“聚乙二醇(15)牛脂多胺”。

15 (14) 交联的甲基丙烯酰氧基($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基三($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基铵盐聚合物, 例如通过氯代甲烷季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的均聚而获得的聚合物, 或者通过丙烯酰胺和氯代甲烷季铵化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的共聚而获得的聚合物, 均聚或共聚后, 用含烯属不饱和键的化合物, 具体而言亚甲基双丙烯酰胺, 进行交联。更具体而言, 可以使用分散体形式的交联的丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵氯化物共聚物(20/80 重量), 该分散体在矿物油中含 50%重量的所述聚合物。这种分散体由 Allied Colloids 公司销售, 商品名为“Salcare® SC 92”。
20 还可以使用交联的甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵氯化物均聚物, 该均聚物在矿物油或液态酯中的含量约 50%重量。这些分散体由 Allied Colloids
25 公司销售, 商品名为“Salcare® SC 95”和“Salcare® SC 96”。

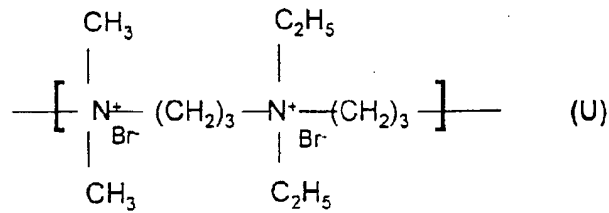
可用于本发明的其他阳离子聚合物是聚亚烷基亚胺, 特别是聚亚乙基亚胺, 含乙烯基吡啶或乙烯吡啶鎓单元的聚合物, 聚胺和表氯醇的缩合物, 季化聚亚脲基和甲壳质衍生物。

所有可用于本发明的阳离子聚合物中, 优选使用 (1), (9), (10), (11),
30 (12)和(14)类的聚合物, 更优选含下面通式(W)和(U)的重复单元的聚合

物:



特别是用凝胶渗透色谱法测定的分子量为 9500~9900 的聚合物;



5

特别是用凝胶渗透色谱法测定的分子量约为 1200 的聚合物。

本发明组合物中的阳离子聚合物的浓度, 相对于组合物总重量而言, 可以是 0.01%~10%重量, 优选为 0.05%~5%, 更优选为 0.1%~3%。

10 两性聚合物

可用于本发明的两性直接聚合物可以选自含 K 和 M 单元的聚合物, 其中 K 和 M 随机分布在聚合物链上, K 表示衍生自至少含一个碱性氮原子的单体的单元, M 表示来自含一个或多个羧基和磺基的酸性单体的单元, 或者 K 和 M 可以表示来自两性离子羧基甜菜碱或磺基甜菜碱单体的基团;

15

K 和 M 还可以表示含伯、仲、叔或季胺基的阳离子聚合物链, 其中至少一个胺基带通过烃基连接的羧基或磺基, 或者 K 和 M 形成含 α,β -二羧基乙烯单元的聚合物链的一部分, 其中一个羧基已经和含一个或多个一级或二级胺基的聚胺发生反应。

20

对应于上述定义的两性聚合物中, 特别优选的是选自如下聚合物的聚合物:

(1) 衍生自带羧基的乙烯基化合物的单体, 更具体而言, 例如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, α -氯代丙烯酸, 和衍生自至少一个碱性原

子的取代的乙烯基化合物的单体，更具体而言，例如，二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯，二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺，这两种单体共聚而得到的聚合物。这种化合物描述于 US 专利 3 836 537 中。还可以提及的有 Henkel 公司销售的丙烯酸钠/丙烯酰胺丙基三甲基铵氯化物共聚物，商品名为 Polyquart KE 3033。

含至少一个碱性原子的取代的乙烯基化合物还可以是二烷基二烯丙基铵盐，例如二甲基二烯丙基氯化铵。建议丙烯酸和后一种单体的共聚物是 Calgon 公司的 Merquat 280, Merquat 295 和 Merquat Plus 3330。

(2) 含衍生自如下单体的单元的聚合物：

- 10 a) 至少一种选自氮原子上有一个烷基取代基的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单体，
- b) 至少一种含一个或多个反应性羧基的酸性共聚单体，和
- c) 至少一种碱性共聚单体，例如含伯、仲、叔和季胺取代基的丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，以及二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的硫酸二甲酯或硫酸二乙酯季铵化的产物。
- 15

更具体而言，本发明优选的 N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是含 2~6 个碳原子的烷基的基团，具体而言是 N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺，和相应的甲基丙烯酰胺。

更具体而言，酸性共聚单体选自：丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，衣康酸，马来酸和富马酸以及含 1~4 个碳原子的马来酸或富马酸的烷基单酯或酸酐。

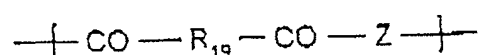
20

优选的碱性共聚单体是氨基乙基，丁基氨基乙基，N,N'-二甲基氨基乙基和 N-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯。

特别使用的是 CTFA（第 4 版，1991）名为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物的共聚物，例如 National Starch 公司销售的产品 Amphomer 或 Lovocryl 47。

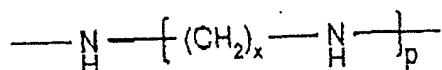
25

(3) 衍生自如下通式的聚氨基酰胺的部分或完全交联的和烷基化的聚氨基酰胺：



其中 R_{19} 代表源自饱和二元羧酸、含一个烯属双键的单-或二元羧基脂肪酸、含 1~6 个碳原子的低级烷醇和这些酸形成的酯，或者源自任何一种上述酸和双(伯)或双(仲)胺加成产物的基团，而 Z 表示双(伯)、单-或双(仲)聚亚烷基-聚胺基团，并优选代表：

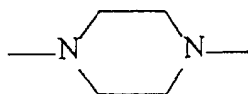
- 5 a) 比例为 60~100 mol% 的基团



其中 $x = 2$, $p = 2$ 或 3 , 或者 $x = 3$, $p = 2$

这种基团衍生自二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺；

- 10 b) 比例为 0~40 mol% 的上述基团 (XI)，其中 $x = 2$ 且 $p = 1$ ，这种基团源自乙二胺，或者源自如下哌嗪的基团：

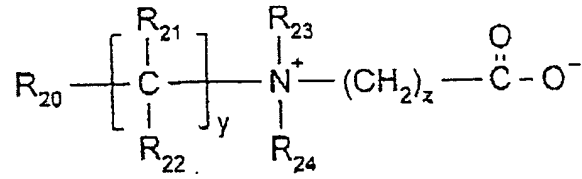


- 15 c) 比例为 0~20 mol% 的、源自乙二胺的 $\text{-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-}$ 基团，这些聚氨基酰胺通过加入双官能团交联剂而交联，双官能团交联剂选自表卤代醇，二环氧化物，双酐和双不饱和衍生物，其用量为聚氨基酰胺的每个胺基使用 0.025~0.35 mol 的交联剂，并通过丙烯酸、氯乙酸或烷烃磺内酯或其盐的作用进行烷基化。

- 20 优选饱和羧酸选自含 6~10 个碳原子的酸，例如己二酸，2,2,4-三甲基己二酸和 2,4,4-三甲基己二酸，对苯二甲酸，以及含烯属双键的酸，例如丙烯酸，甲基丙烯酸和衣康酸。

优选用于烷基化的烷烃磺内酯是丙烷磺内酯或丁烷磺内酯，优选烷基化试剂的盐是钠或钾盐。

(4) 含如下通式的两性离子单元的聚合物：



(XII)

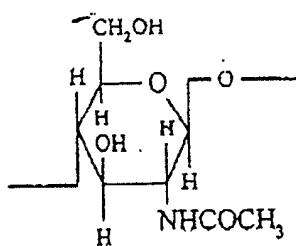
其中 R_{20} 表示可聚合的不饱和基团，例如丙烯酸根，甲基丙烯酸根，丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺基， y 和 z 代表 1~3 的整数， R_{21} 和 R_{22} 代表氢原子，甲基，乙基或丙基， R_{23} 和 R_{24} 代表氢原子或烷基， R_{23} 和 R_{24} 的碳原子数总和不超过 10。

含这种单元的聚合物还可以包含衍生自非两性离子单体的单元，例如二甲基或二乙基氨基乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或乙酸乙烯酯。

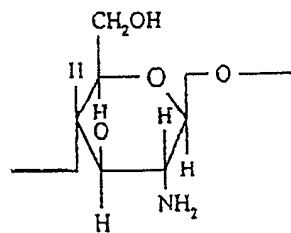
10 作为示例，可以提及的有：甲基丙烯酸丁酯/二甲基羧甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物，例如 Sandoz 所售的产品 Diaformer Z301。

(5) 源自脱乙酰壳多糖的聚合物，具体描述于法国专利 2137684 或 US 专利 3879376 中，在其链中都含对应于下面通式(XIII)，(XIV)和(XV)的单体单元：

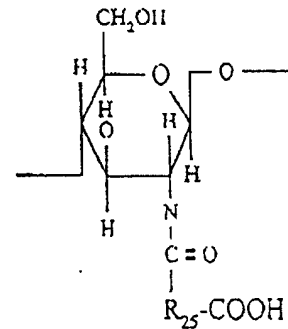
15



(XIII)

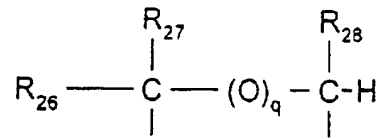


(XIV)



(XV)

20 单元(XIII)的比例为 0~30%，单元(XIV)的比例为 5~50%，单元(XV)的比例为 30~90%，应当理解：单元(XV)中的 R_{25} 代表如下通式的基团：



其中 q 表示 0 或 1;

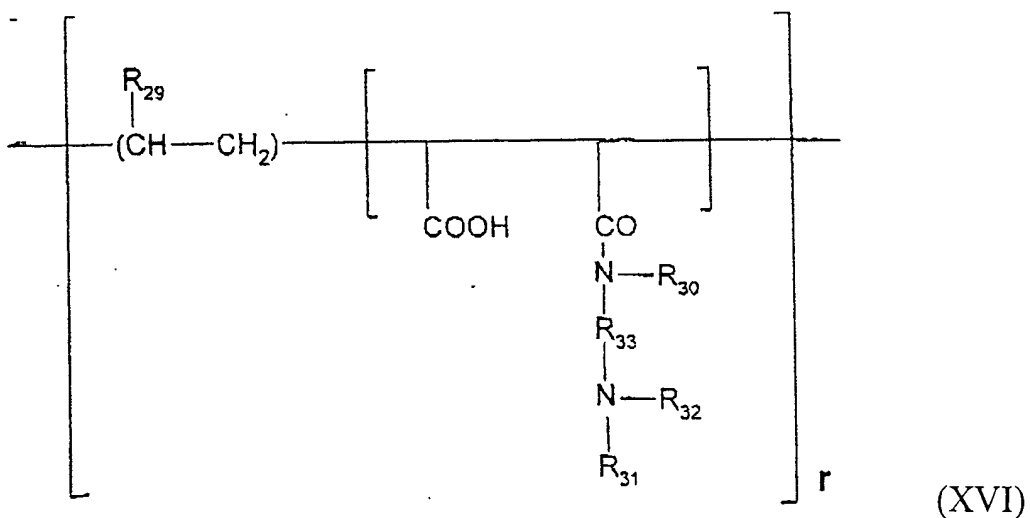
如果 q = 0, R₂₆, R₂₇ 和 R₂₈ 可以相同或不同, 各自代表氢原子, 甲基, 羟基, 乙酰基或氨基残基, 单烷基胺残基或二烷基胺残基, 这两种残基
5 可以任选插入一个或多个氮原子和/或任选被一个或多个胺、羟基、羧基、烷硫基或磺基所取代, 烷硫基残基, 其中烷基上有氨基残基, 在这种情况下, 至少一个 R₂₆, R₂₇ 和 R₂₈ 基团是氢原子;

或者, 如果 q = 1, R₂₆, R₂₇ 和 R₂₈ 各自代表氢原子, 以及这些化合物和碱或酸形成的盐。

10 更具体而言, 优选这种类型的聚合物包含 0%~20%重量的单元(XIII)、40%~50%重量的单元(XIV)和 40%~50%重量的单元(XV), 其中 R₂₅ 表示基团-CH₂-CH₂-。

(6) 源自脱乙酰壳多糖 N-羧基烷基化的聚合物, 例如 Jan Dekker 公司
15 销售的 N-羧基甲基脱乙酰壳多糖或 N-羧基丁基脱乙酰壳多糖, 其商品名为“Evalsan”。

(7) 对应于例如在法国专利 1 400 366 中所述的通式(XVI)的聚合物:



其中 R_{29} 代表氢原子、 CH_3O 、 CH_3CH_2O 或苯基， R_{30} 表示氢或低级烷基，例如甲基或乙基， R_{31} 表示氢或低级烷基，例如甲基或乙基， R_{32} 表示低级烷基，例如甲基或乙基，或者对应于通式： $-R_{33}-N(R_{31})_2$ 的基团， R_{33} 代表 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 基， R_{31} 含义同上，

5 以及这些基团的高级均聚物，且最多含 6 个碳原子，

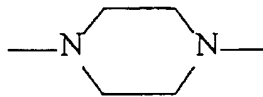
r 的数值使分子量为 500~6 000 000，优选为 1000~1 000 000。

(8) 选自如下聚合物的-D-X-D-X-型两性聚合物：

a) 用氯乙酸或氯乙酸钠作用于含至少一个如下通式的单元的化合物得到的聚合物：

10 $-D-X-D-X-D-$ (XVII)

其中 D 表示基团



15 X 表示符号 E 或 E'，E 或 E' 可以相同或不同，表示二价基团，该基团是具有直链或支链的亚烷基基团，其主链最多含 7 个碳原子，该基团是未取代的或者含羟基取代基，除了氧、氮和硫原子外，该基团可以包含 1~3 个芳环和/或杂环；氧、氮和硫原子的存在形式为：醚、硫醚、亚砜、砜、硫、烷基胺或链烯基胺基、羟基、苄基胺、氧化胺、季铵、酰胺、二酰亚胺、醇、酯和/或氨基甲酸乙酯基；

20 b) 如下通式的聚合物：

$-D-X-D-X-$ (XVIII)

其中 D 表示基团



25 X 表示符号 E 或 E'，且至少一次表示 E'；E 含义同上，E' 是二价基团，该基团是具有直链或支链的亚烷基基团，其主链最多含 7 个碳原子，该

基团是未取代的或者被一个或多个羟基所取代，该基团包含一个或多个氮原子，氮原子被烷基链取代，烷基链中任选插入氧原子，且必须包含一个或多个羧基官能团或者一个或多个羟基官能团，并通过和氯乙酸或氯乙酸钠反应进行内铵化。

- 5 (9) 用 N,N-二烷基氨基烷基胺，例如 N,N-二甲基氨基丙胺进行半酰胺化或者用 N,N-二烷醇胺进行半酯化，这样进行部分改性的(C₁-C₅)烷基乙烯醚/马来酸酐共聚物。这些共聚物还可以包含其他的乙烯基共聚单体，例如乙烯基己内酰胺。

本发明特别优选的两性聚合物是(1)类聚合物。

- 10 依照本发明，两性直接聚合物的含量，相对于组合物总重量，可以是0.01%~10%重量，优选为0.05%~5%重量，更优选为0.1%~3%重量。

优选本发明的组合物包括一种或多种表面活性剂。

- 15 可以从阴离子、两性、非离子、两性离子和阳离子表面活性剂中任意选择表面活性剂，单独或者混合使用。但是，阴离子表面活性剂不同于上述组合使用的C₁₄-C₃₀烷基硫酸酯。

优选表面活性剂选自非离子表面活性剂。

具体而言，适用于实现本发明的表面活性剂是如下表面活性剂：

(i) 阴离子表面活性剂：

- 20 至于本发明中可以单独使用或者作为混合物使用的阴离子表面活性剂的实例，可以具体提及的(非限制性名单)有如下化合物的盐(具体为碱金属盐，特别是钠盐，铵盐，胺盐，氨基醇盐或镁盐)：烷基硫酸酯，烷基醚硫酸酯，烷基酰氨基醚硫酸酯，烷基芳基聚醚硫酸酯，甘油一硫酸酯；烷基磺酸酯，烷基磷酸酯，烷基酰胺磺酸酯，烷基芳基磺酸酯， α -烯烴磺酸酯，链烷磺酸酯；(C₆-C₂₄)烷基磺基琥珀酸酯，(C₆-C₂₄)烷基醚磺基琥珀酸酯，(C₆-C₂₄)烷基酰胺磺基琥珀酸酯；(C₆-C₂₄)烷基磺基乙酸酯；(C₆-C₂₄)酰基肌氨酸酯和(C₆-C₂₄)酰基谷氨酸酯。还可以使用(C₆-C₂₄)烷基多苷的羧酸酯，例如烷基葡萄糖苷柠檬酸酯，烷基多苷酒石酸酯和烷基多苷磺基琥珀酸酯，烷基磺基琥珀酰胺酸酯；酰基羟乙磺酸酯和 N-酰基牛磺酸酯(N-acyltaurates)，所有这些化合物的烷基或酰基
- 30

基团都优选包含 12~20 个碳原子，优选芳基表示苯基或苄基。还可以使用的阴离子表面活性剂中，可以提及的有脂肪酸盐，例如油酸、蓖麻油酸、棕榈酸和硬脂酸、椰子油酸或氢化的椰子油酸的盐；酰基乳酸酯，其中酰基含 8~20 个碳原子。还可以使用烷基-D-半乳糖苷糖醛酸及其盐，聚氧烯化的(C₆-C₂₄)烷基醚羧酸，聚氧烯化的(C₆-C₂₄)烷基芳基醚羧酸，聚氧烯化的(C₆-C₂₄)烷基氨基醚羧酸及其盐，特别是含 2~50 个烯化氧的化合物，尤其是环氧乙烷基，以及它们的混合物。

(ii) 非离子表面活性剂：

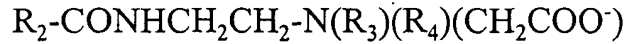
非离子表面活性剂也是本身为人熟知的化合物（这方面具体见 M.R. Porter 的“Handbook of Surfactants”，由 Blackie & Son (Glasgow and London)出版，1991，116-178 页），在本发明中其特性不是关键特征。因此，可以具体选自（非限定性名单）多乙氧基化或多丙氧基化的烷基酚、含脂肪链的 α -二醇或醇，例如脂肪链含 8~18 个碳原子，具体而言，环氧乙烷或环氧丙烷基的数目可以是 2~50。还可以提及环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物，环氧乙烷及环氧丙烷和脂肪醇的缩合物；优选多乙氧基化的脂肪酰胺含 2~30 摩尔的环氧乙烷，多甘油化的脂肪酰胺含平均 1~5 个，特别是 1.5~4 个甘油基；含 2~30 摩尔环氧乙烷的亚乙氧基化的脱水山梨糖醇的脂肪酸酯；蔗糖脂肪酸酯，聚乙二醇脂肪酸酯，烷基多苷，N-烷基葡萄糖胺衍生物，氧化胺，如(C₁₀-C₁₄)烷基氧化胺或 N-酰氨基丙基吗啉氧化物。请注意：烷基多苷组成的非离子表面活性剂在本发明中特别良好。

(iii) 两性或两性离子表面活性剂：

两性或两性离子表面活性剂的特性在本发明中不是关键特征，具体而言，两性或两性离子表面活性剂可以是（非限定性名单）脂肪族仲或叔胺衍生物，其中脂肪族基团是含 8~18 个碳原子的线性或支化的链，并至少含一个水可溶的阴离子基（例如羧酸根，磺酸根，硫酸根，磷酸根或膦酸根）；还可以提及(C₈-C₂₀)烷基甜菜碱，磺基甜菜碱，(C₈-C₂₀)烷基酰氨基(C₁-C₆)烷基甜菜碱或(C₈-C₂₀)烷基酰氨基(C₁-C₆)烷基磺基甜菜碱。

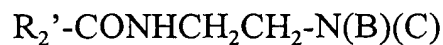
这些胺衍生物中，可以提及的是商品名为 Miranol 的产品，如 US

专利 2 528 378 和 2 781 354 中所述的,而在 CTFA 字典(第 3 版,1982)中分类命名为两性羧基氨基乙酸酯和两性羧基丙酸酯,各自具有如下结构:



- 5 其中: R_2 表示线性或支化的(C_5 - C_{20})烷基,在水解的椰子油中以 R_2 -COOH 酸形式存在,例如庚基、壬基或十一烷基, R_3 表示 β -羟乙基, R_4 表示羧甲基;

和



- 10 其中:

B 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$, C 代表 $-(\text{CH}_2)_z\text{-Y}'$, 其中 $z = 1$ 或 2 ,

X' 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ 基或氢原子,

Y' 表示 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$ 基团,

- 15 R_2' 表示线性或支化的、饱和或不饱和的(C_5 - C_{20})烷基,该基团属于存在于例如椰子油或水解亚麻子油中的酸 R_9 -COOH, 烷基基团,特别是 C_7 , C_9 , C_{11} 或 C_{13} 烷基, C_{17} 烷基及其异构体形式, 不饱和的 C_{17} 基团。

- 20 这些化合物在 CTFA 字典(第 5 版,1993)中分别命名为椰油两性二乙酸二钠,月桂基两性二乙酸二钠,辛基两性二乙酸二钠,辛酰基两性二乙酸二钠,椰油两性二丙酸二钠,月桂基两性二丙酸二钠,辛基两性二丙酸二钠,辛酰基两性二丙酸二钠,月桂基两性二丙酸和椰油两性二丙酸。

作为示例,可以提及 Rhodia Chimie 公司销售的椰油两性二乙酸盐,其商品名为 Miranol[®] C2M concentrate。

(iv) 阳离子表面活性剂:

- 25 阳离子表面活性剂中,可以提及的有: 任选聚氧烯化的伯、仲或叔脂肪胺盐; 季铵盐,例如四烷基铵,烷基酰氨基烷基三烷基铵,三烷基苄基铵,三烷基羟烷基铵或烷基吡啶鎓氯化物或溴化物; 咪唑啉衍生物; 或者阳离子性的氧化胺。

- 30 表面活性剂在本发明组合物中的含量以组合物总重量计,可以是 0.01% ~ 40%, 优选为 0.5%~30%。

本发明的组合物还可以包含非结合的流变改性剂，例如纤维素增稠剂（羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，羧甲基纤维素等），瓜尔树胶及其衍生物（羟丙基瓜尔树胶）等，微生物源的胶质（黄原酸胶，硬葡聚糖胶等），以及合成的增稠剂，例如交联的丙烯酸或丙烯酰氨丙烷磺酸的均聚物。

这些辅助的增稠剂可以占组合物总重量的 0.01%~10%。

优选适合染色的组合物介质是由水组成的水性介质，并可以方便地包含化妆品可接受的有机溶剂，更具体而言，包括醇类，如：乙醇、异丙醇、苄醇和苯乙醇，或者多元醇或多醇醚，例如：乙二醇一甲基、一乙基和一丁基醚，丙二醇或其醚，例如丙二醇一甲基醚，丁二醇，二丙二醇，还有二乙二醇烷基醚，例如二乙二醇一甲基醚或一丁基醚。

溶剂的浓度可以是组合物总重量的约 0.5%~20%，优选约 2%~10%。

组合物（A）还可以包含有效量的其他试剂，这些试剂是先前已知的用于氧化染色的试剂，例如各种普通辅助剂，举例而言，有诸如 EDTA 和羟乙叉二磷酸的螯合剂，UV 屏蔽剂，蜡，任选有机改性的（特别是用胺基改性的）挥发或不挥发的、环状或线性或支化的硅氧烷，防腐剂，神经酰胺，假神经酰胺，植物、矿物或合成油，以及维生素或维生素原，例如泛酰醇。

该组合物还可以包含还原剂或抗氧化剂。具体而言，这些试剂可以选自亚硫酸钠，硫代羟基乙酸，硫代乳酸，亚硫酸氢钠，脱氢抗坏血酸，氢醌，2-甲基氢醌，叔丁基氢醌和尿黑酸，在这种情况下，它们的数量一般占组合物总重量的约 0.05%~1.5%。

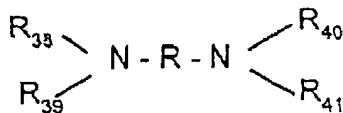
无须赘述，本领域的技术人员将会注意选择任意上述的附加化合物，以使本发明染料组合物固有的有利性质不受，或者基本不受预计加入的添加剂的负面影响。

在现成的组合物或组合物（B）中，优选氧化剂选自过氧化脲，碱金属溴酸盐或铁氰化物，诸如过硼酸盐和过硫酸盐的过酸盐。特别优选使用过氧化氢。这种氧化剂方便地由过氧化氢水溶液组成，具体而言，其滴定率可以为约 1~40 体积，更优选约 5~40 体积。

还可以使用一种或多种氧化还原酶，例如漆酶，过氧化物酶和 2-电子氧化还原酶（例如尿酸酶），其中存在适量的各自供体或辅助因子。

用于角蛋白纤维的现成组合物[将染料组合物(A)和氧化组合物(B)混合在一起得到的组合物]的 pH 一般为 4~11。优选 pH 为 6~10，并
5 可以用在角蛋白纤维染色现有技术中熟知的酸化或碱化试剂将 pH 调节到所需的值。

可以提及的碱化试剂中，例如有氨水，碱金属碳酸盐，链烷醇胺，例如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物，亚乙氧基化的和/或亚丙氧基化的羟烷基胺和乙二胺，氢氧化钠，氢氧化钾和如下通式
10 (XIX) 的化合物：



(XIX)

15 其中 R 是亚丙基残基，可被羟基或 C₁-C₄ 烷基任选取代；R₃₈，R₃₉，R₄₀ 和 R₄₁ 可以相同或不同，代表氢原子，C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 羟烷基。

酸化试剂是常规使用的酸，例如无机或有机酸，如盐酸，正磷酸；羧酸，如酒石酸，柠檬酸或乳酸；或者磺酸。

20 优选本发明的染色方法包括如下步骤：使用时临时将上述组合物 (A) 和 (B) 混合制备得到现成组合物，用这种组合物弄湿或打湿角蛋白纤维，让组合物作用一段时间，等待时间优选为 1~60 分钟，更优选 10~45 分钟，清洗纤维，然后任选用洗发剂洗涤，再次清洗并烘干。

25 该方法的一种变体包括如下步骤：用上述的组合物和含氧化剂的组合物依次或同时弄湿或打湿角蛋白纤维，中间可以任选进行清洗，让该组合物作用一段时间，曝露时间为 1~60 分钟，然后清洗纤维，再用洗发剂任选洗涤，再次清洗并烘干。

如下实施例用于说明本发明。

如下组合物是这样制备的（所给的数是重量百分比）：

直链 C ₁₈ -C ₂₄ 醇的混合物(C ₁₈ /C ₂₀ /C ₂₂ /C ₂₄ :7/57/30/6;醇含量>95%)	3
亚乙氧基化 (2EO) 硬脂醇	4.5
亚乙氧基化 (21EO) 硬脂醇	1.75
油酸	2.6
通过 1,3-双(异氰酸甲基环己烷), 溴代十二烷基季铵化的 N,N-二甲基乙醇胺, N,N-二甲基乙醇胺和分子量 10 000 的聚氧乙烯缩合得到的脂肪链阳离子聚氨酯	0.2
交联聚丙烯酸	0.4
羟丙基甲基纤维素	0.2
硬脂酸单乙醇酰胺	3
40%浓度水溶液的 Merquat 100	4
式(W)的阳离子聚合物	2
丙二醇	2
偏亚硫酸氢钠	0.71
EDTA (乙二胺四乙酸)	0.2
叔-丁基氢醌	0.3
1, 4-二氨基苯	0.2
对氨基苯酚	1.2
1,3-一二羟基苯	0.1
1-羟基-2-氨基苯	0.2
1-甲基-2-羟基-4-β-羟基乙基氨基苯	0.8
单乙醇胺	1
含有 20%NH ₃ 的氨水	11
芳香剂	适量
软化水	适量
	100

该组合物是在使用时和含 7.5%过氧化氢氧化剂的乳液形式的氧化组合物混合的，其比例为 1 份重量的染料组合物对应 1.5 份重量的氧化组合物。用所得混合物锁定含 90%白发的天然头发，作用 30 分钟。清洗后用洗发剂洗涤并烘干，得到被染成持久的紫铜红色亮栗色调的头发。

5