

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

A61K 7/135

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00104635.7

[43]公开日 2000年10月18日

[11]公开号 CN 1270021A

[22]申请日 2000.1.29 [21]申请号 00104635.7

[30]优先权

[32]1999.1.29 [33]FR [31]99/01056

[71]申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 F·勒格兰德 J·米勒夸特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗 宏 王其源

权利要求书4页 说明书28页 附图页数0页

[54]发明名称 用于漂白角蛋白纤维的无水组合物

[57]摘要

本发明涉及用于漂白角蛋白纤维的无水组合物，它包含至少一种至少有一条脂族链的非离子两亲聚合物和至少一种水溶性增稠聚合物的混合物，以及这些组合物制备现配现用的漂白组合物的用途，使用这些组合物漂白角蛋白纤维的方法，和含有这种组合物的包装盒。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 用于漂白角蛋白纤维,特别是人的角蛋白纤维的无水组合物,在适
于漂白的介质中,它含有至少一种碱性试剂和至少一种过氧盐,其特征
5 在于此外它还含有
-至少一种水溶性增稠聚合物,和
-至少一种非离子两亲聚合物它含有至少一脂族链。
的组合。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于水溶性增稠聚合物是天然或
10 合成的聚合物。
3. 根据权利要求 2 的组合物,其特征在于所述的合成的增稠聚合物选
自聚乙烯吡咯烷酮,聚丙烯酸,聚丙烯酰胺,聚丙烯酰氨基甲基丙磺酸或
它们的共聚物,这些聚合物是交联的或不交联的。
4. 根据权利要求 2 的组合物,其特征在于所述的天然增稠聚合物选自
15 (a) 非离子瓜耳树胶;
(b) 来自微生物的生物多糖胶如硬葡聚糖胶和黄原胶;
(c) 由植物渗出物得到的树胶如阿拉伯树胶, 茄替胶, 刺梧桐树胶或黄蓍胶;
(d) 从藻中提取的胶, 如角叉菜胶或琼脂;
(e) 由植物提取物获得的胶, 如角豆树胶或由果浆提取的果胶;
20 (f) 藻酸盐;
(g) 淀粉; 和
(h) 羟烷基纤维素和羧烷基纤维素。
5. 根据权利要求 4 的组合物,其特征在于所述的天然增稠聚合物是瓜
耳树胶, 瓜耳树胶衍生物或羟烷基纤维素。
- 25 6. 根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于所述的含有至少一
条脂族链的非离子两亲聚合物选自
-用含有至少一条具有 C_8-C_{22} 烷基的烷基, 芳烷基或烷芳基的脂族链
基团或者用聚烷氧基化的烷基酚改性的纤维素或羟烷基纤维素;
-用含有至少一条 C_8-C_{22} 脂族链的基团修饰的羟丙基瓜耳树胶;
30 -含有至少一条 C_8-C_{30} 烷基或链烯基的脂族链的聚氨酯;

-乙烯吡咯烷酮和含有一脂族链的疏水单体的共聚物;
-(甲基)丙烯酸C₁-C₆烷基酯和含有至少一脂族链的两亲单体共聚物;
-亲水性(甲基)丙烯酸酯和含有至少一脂族链的疏水性单体共聚物。

5 7.根据权利要求6的组合物,其特征在于非离子两亲聚合物是用含有至少一C₈-C₂₂烷基改性的羟乙基纤维素或含有至少一C₁₀-C₂₀烷基链的聚氨酯。

8.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于水溶性增稠聚合物的使用比例,相对无水组合物为0.03-30%重量,优选比例是0.3-15%重量。
10

9.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于含有至少一脂族链的非离子两亲聚合物的使用比例,相对无水组合物为0.03-30%重量,优选比例是0.3-15%重量。

10.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于含有至少一脂族链的非离子两亲聚合物与水溶性增稠聚合物的重量比为10/1-1/10,优选5/1-1/5。
15

11.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于它还包含具有至少一脂族链的阴离子两亲聚合物。

12.根据权利要求11的组合物,其特征在于具有至少一脂族链的阴离子两亲聚合物是一共聚物,其包括
20

-由一个或多个带有羧酸官能团的不饱和烯单体衍生的亲水单元,以及

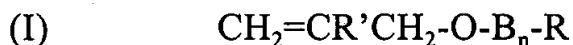
-由一个或多个带有疏水侧链的不饱和烯单体衍生的疏水单元。

13.根据权利要求11或12的组合物,其特征在于带有羧酸官能团的不饱和烯单体选自乙基丙烯酸,甲基丙烯酸和丙烯酸,优选选自甲基丙烯酸和丙烯酸以及它们的混合物。
25

14.根据权利要求11-13中的任一权利要求的组合物,其特征在于带有疏水侧链的不饱和烯单体选自乙基丙烯酸,甲基丙烯酸和/或丙烯酸的C₁₀-C₃₀,优选C₁₂-C₂₂烷基酯。

30 15.根据权利要求11-13中的任一权利要求的组合物,其特征在于带

有疏水侧链的不饱和烯单体选自下述结构式的烯丙基脂族烷基醚



其中

R'代表氢原子或甲基,

5 B 代表乙烯氧基,

n 是 0-100 的整数,

R 代表烃基,选自含有 8-30 个,优选 10-24 个碳原子的烷基,芳烷基,芳基,烷芳基和环烷基残基。

16.根据权利要求 11-15 中的任一权利要求的组合物,其特征在于含有至少一脂族链的阴离子两亲聚合物中还含有由两个非共轭烯属双键的交联单体衍生的单元。

17.根据权利要求 16 的无水组合物,其特征在于所述的交联单体选自邻苯二甲酸二烯丙基酯,(甲基)丙烯酸烯丙基酯,二乙烯基苯,聚乙二醇双甲基丙烯酸酯,亚甲基双丙烯酰胺,聚烯丙基蔗糖或聚烯丙基季戊四醇。

18.根据权利要求 11-17 中的任一权利要求的组合物,其特征在于含有至少一脂族链的阴离子两亲聚合物,相对于无水组合物的使用比例为 0.03-30%重量。

19.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于所述的碱性试剂选自铵盐如氯化铵,硫酸铵,磷酸铵或硝酸铵,以及碱金属或碱土金属硅酸盐,磷酸盐或碳酸盐,优选碱金属硅酸盐。

20.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于所述的过氧盐选自铵和碱金属过硫酸盐,过碳酸盐和过硼酸盐,优选选自过硫酸钠和过硫酸钾。

21.根据权利要求 20 的组合物,其特征在至少一种过氧盐所占比例为 20-70%重量,优选 30-60%重量。

22.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于它还含有控制氧释放的漂白助剂,阴离子、非离子、阳离子、两性或两性离子表面活性剂和它们的混合物,矿物油或植物油,蜡,粒化助剂,粘结剂,矿物填料,遮光剂,染料,螯合剂,香料和阳离子或两性直染聚合物。

23.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于含有 0.01-40%重量,优选 0.1-30%重量的至少一种表面活性剂。

24.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于含有 0.03-30%重量的至少一种阳离子或两性直染聚合物。

5 25.根据上述任一权利要求的组合物,其特征在于它以粉末形式存在,或在无水有机溶剂载体中以悬浮或分散粉末形式存在。

26.上述任一权利要求的无水漂白组合物通过加入过氧化氢水溶液组合物,制备现配现用漂白组合物的用途。

27.漂白角蛋白纤维,特别是人的头发的方法,由以下步骤组成

10 -在使用之前将权利要求 1-25 中的任一权利要求所定义的无水漂白组合物与过氧化氢水溶液组合物混合,

-将所得混合物立即施加于需要漂白的角蛋白纤维区域,

-将混合物在角蛋白纤维上保持一段时间以充分获得理想的漂白效果,以及

15 -将漂白混合物用水冲洗掉,而后用洗发水清洗,然后晾干。

28.漂白角蛋白纤维,特别是人的角蛋白纤维如头发的多腔室的包装器具或“包装盒”,其特征在于它至少有两个室,其中之一装有权利要求 1-25 中的任一权利要求的无水漂白组合物,另一个装有过氧化氢水溶液组合物。

说 明 书

用于漂白角蛋白纤维的无水组合物

5 本发明涉及用于漂白角蛋白纤维的无水组合物,它包含至少一种至少有一条脂族链的非离子两亲聚合物和至少一种水溶性增稠聚合物的混合物,以及这些组合物制备现配现用的漂白组合物的用途,使用这些组合物漂白角蛋白纤维的方法,和含有这种组合物的包装盒。

10 漂白粉含有过氧化试剂 (peroxyxygenated reagent),如铵或碱金属过硫酸盐,过硼酸盐或过碳酸盐,一般在漂白头发时与过氧化氢水溶液组合物混合。由于过氧化盐和过氧化氢在酸性介质中相对稳定,因此必须将其在碱性 pH 值下活化以生成足够的氧。为此通常在漂白粉中加入碱性化合物如胺和碱性硅酸盐。

15 在头发漂白领域,一般要求漂白组合物是足够粘稠的,以准确地使用到头发的某一区域,而并没有流到脸上的危险或流出欲漂白区域的问题。

通常增稠或凝胶化的效果是通过使用常规的增稠剂如纤维素衍生物,淀粉衍生物,藻酸盐或增稠硅酸盐来达到的。

20 然而,当使用这些常规的增稠剂时,经过一段时间的漂白组合物的粘度大大降低。

因此,人们要求增稠体系能够保持一段时间,一般在 10 分钟到 1 小时的高粘性,以获得理想的漂白效果。

25 申请人已经惊奇地发现,通过将常规的水溶性增稠剂与带有至少一条脂族链的非离子两亲聚合物混合,可以明显地增加维持漂白组合物粘性的时间。

同时发现使用过氧化氢水溶液组合物稀释,这种增稠体系比已知的增稠体系有更大的稀释度。

本发明的目的之一是漂白角蛋白纤维,特别是人的角蛋白纤维的无水组合物,其中在适于漂白的介质中包含至少一种碱性试剂,至少一种

过氧化盐,以及一种混合物

- 至少一种水溶性增稠聚合物,和
- 至少一种带有至少一条脂族链的非离子两亲聚合物。

发明的目的还有将这种组合物用来制备现配现用漂白组合物的用
5 途。

发明的另一个目的是使用上述的无水漂白组合物漂白角蛋白纤维
的方法,以及装有这种组合物的包装盒。

在阅读说明书和随后的实施例后将发现本发明的其它目的。

根据本发明使用的水溶性增稠聚合物包括通常在化妆品中使用的
10 所有合成的水溶性聚合物或天然的增稠聚合物。

可以提及的合成增稠聚合物例如聚乙烯吡咯烷酮,聚丙烯酸,聚丙烯
酰胺,聚丙烯基氨基甲基丙磺酸或它们的共聚物,这些聚合物可以是交
联的或不交联的。

根据本发明可使用的天然增稠聚合物是包含至少一个糖单元的聚
15 合物,即

- (a)非离子瓜耳树胶;
- (b)来自微生物的生物多糖胶如硬葡聚糖胶和黄原胶;
- (c)由植物渗出物得到的树胶如阿拉伯树胶,茄替胶,刺梧桐树胶或黄
蓍胶;
- 20 (d)从藻中提取的胶,如角叉菜胶或琼脂;
- (e)由植物提取物获得的胶,如角豆树胶或由果浆提取的果胶;
- (f)藻酸盐;
- (g)淀粉;和
- (h)羟烷基纤维素和羧烷基纤维素。

25 在本发明中,术语“糖单元”表示单糖部分或由同类的糖单元组成的
寡或多糖(寡-或聚多糖苷)或由几种不同类型的糖单元组成的寡-或多
糖(寡-或聚杂糖苷)。

所有这些聚合物的糖单元可带有一个或多个取代基,例如烷基,羟烷
基,烷氧基,酰氧基或羧基,其中烷基含有1-4个碳原子。

30 非离子瓜耳树胶可以是经改性的或没有改性的。未改性的瓜耳树胶,

例如 Unipectine 公司的产品,商品名 Vidogum GH 175 和 Mayhall 公司的产品,商品名 Jaguar C。

根据本发明,也可以使用经 C₁-C₄ 羟烷基,如羟甲基,羟乙基,羟丙基和羟丁基改性的非离子瓜耳树胶。

5 这些经改性的瓜耳树胶是现有技术已知的,并且可以通过将瓜耳胶与合适的亚烷基氧化物反应制得。羟烷基化的程度(连接的亚烷基氧化物的摩尔数与初始游离羟基数量的比率)优选 0.4-1.2。

市售的这些改性的非离子瓜耳树胶,例如, Rhone-Poulenc (Mayhall) 公司生产的,商品名为 Jaguar HP8、Jaguar HP60、Jaguar HP120、Jaguar 10 DC293 和 Jaguar HP105 或 Aqualon 公司生产的,商品名为 Galactasol 4H4FD2。

源于微生物的生物多糖如硬葡聚糖胶和黄原胶,由植物渗出物得到的树胶如阿拉伯树胶,茄替胶,刺梧桐树胶或黄蓍胶,从藻中提取的胶,如角叉菜胶或琼脂,由植物提取物获得的胶,如角豆树胶或果胶,藻酸盐,淀粉和羟烷基纤维素和羧烷基纤维素,这些都是本领域所熟知的,并特别记载在 McGraw Hill Book Company (1980)出版的 Robert L. Davidson 编的“水溶性胶和树脂手册(Handbook of Water Soluble Gums and Resins)”中。

在这些胶中,硬葡聚糖是 Sanofi Bio Industries 公司出品的商品名为 Actigum CS 的产品,特别是商品名为 Actigum CS 11 的产品,和 Alban Muller International 公司的产品,商品名为 Amigel。

也可以使用其它的硬葡聚糖,例如专利申请 FR-A-2 633940 中描述的乙二醛处理的硬葡聚糖。

在本发明组合物中可用作增稠剂的黄原胶是,例如,Nutrasweet Kelco 25 公司生产的产品,商品名为 Keltrol、Keltrol T、Keltrol TF、Keltrol ET、Keltrol RD 和 Keltrol CG ,或 Rhodia Chimie 公司的产品,商品名为 Rhodicare S 或 Rhodicare H 。

羟烷基纤维素通常是羟(C₁-C₄ 烷基)纤维素以及更特别的是羟乙基纤维素。可以使用,例如,Amerchol 公司的产品,商品名为 Cellosize

30 QP3L 、 Cellosize QP4400H 、 Cellosize QP30000H 、 Cellosize

HEC30000A 或 Cellosize Polymer PCG10 , Hercules 公司的产品,商品名为 Natrosol 250HHR、Natrosol 250MR、Natrosol 250M、Natrosol 250HHXR、Natrosol 250HHX, Natrosol 250HR 或 Natrosol HX, 或 Hoechst 公司的产品,商品名为 Tylose H1000。

5 羟烷基纤维素也可以使用 Aqualon 公司生产的羟丙基纤维素,商品名为 Klucel EF、Klucel H、Klucel LHF、Klucel MF 或 Klucel G 。

优选使用的羧烷基纤维素是 Aqualon 公司生产的羧甲基纤维素,例如商品名 Blanose 7M8/SF、Blanose Raffinee 7M、Blanose 7LF、Blanose 7MF、Blanose 9M31F、Blanose 12M31XP、Blanose 12M31P、
10 Blanose 9M31XF、Blanose 7H、Blanose 7M31 或 Blanose 7H3SXF, Hercules 公司的产品,商品名为 Aquasorb A500 和 Arnbergum 1221 , Montello 公司的产品,商品名 Cellogen HP810A 和 Cellogen HP6HS9, 或 Avebe 公司的,商品名为 Primellose 的产品。

在本发明无水漂白组合物中特别优选作为增稠剂的水溶性增稠聚合物是常见的瓜耳树胶,瓜耳树胶衍生物或羟烷基纤维素。
15

上述的水溶性增稠剂一般使用比例,相对于无水组合物为 0.03-30% 重量,优选比例为 0.3-15% 重量。

为获得前文所说的良好流变学特性,例如高粘度以及可稳定一段时间,甚至可以大量稀释,根据本发明必须将上述的带有至少一条脂族链
20 的非离子两亲聚合物加入到水溶性增稠聚合物中。

根据本发明使用的带有至少一条脂族链的非离子两亲聚合物包括,例如:

-用含有至少一条脂族链的基团如烷基,芳烷基或烷芳基(其中的烷基优选 C₈-C₂₂)改性的纤维素或羟烷基纤维素,例如 Aqualon 公司的产品 Natrosol Plus Grade 330 CS , Berol Nobel 公司的产品 Bermocoll EHM 100 或 Hercules 公司的产品 Polysurf 67 ,用聚烷氧基化的烷基酚改性的纤维素或羟烷基纤维素,如 Amerchol 公司的产品 Polymer HM-1500;

-用含有至少一条 C₈-C₂₂ 脂族链的基团改性的羟丙基瓜耳树胶,如 Lamberti 公司的产品 Esaflor HM 22(C₂₂ 烷基链),或 Rhone-Poulenc 公
30 司的产品 Miracare XC95-3 (C₁₄ 烷基链) 和 RE205-1 (C₂₀ 烷基链);

- 含有至少一条 C₈-C₃₀ 烷基或链烯基型脂族链的聚氨酯,如 Servo Delben 公司的产品 SER-AD FX 1100;
- SMDI(饱和的二异氰酸亚甲基二苯酯)聚乙二醇共聚物,有一癸基端基;
- 5 -与麦芽糖糊精化合的 SMDI (饱和的二异氰酸亚甲基二苯酯) 聚乙二醇共聚物,有一烷基(甲基/C₁₈)端基,或;
- 乙烯氧基化(66 EO)和丙烯氧基化(14 PO)的 C₁₀-C₁₈ 醇的 HMDI(二异氰酸六亚甲酯)二氨基甲酸乙酯,市售的丙烯氧基化 (14 PO) C₁₀-C₁₈ 醇, Akzo 公司的产品 Elfacos T 212;
- 10 -乙烯吡咯烷酮和含有一脂族链的疏水单体的共聚物,如 ISP 公司的产品 Antaron V216 或 Ganex V216 (聚(乙烯吡咯烷酮/十六碳烯)), Antaron V220 或 Ganex V220 (聚(乙烯吡咯烷酮/二十碳烯));
- (甲基)丙烯酸 C₁-C₆ 烷基酯和含有至少一脂族链的两亲单体共聚物;
- 亲水性(甲基)丙烯酸酯和含有至少一脂族链的疏水性单体共聚物,
- 15 例如聚(聚乙二醇甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸月桂基酯)。
- 特别优选含有至少一 C₁₀-C₂₀ 烷基脂族链的聚氨酯和用含有至少一 C₈-C₂₂ 烷基改性的羟乙基纤维素。
- 这些非离子两亲聚合物使用比例,相对无水漂白组合物为 0.03 -30% 重量, 优选比例 0.3- 15% 重量。
- 20 含有至少一脂族链的非离子两亲聚合物与水溶性增稠聚合物的重量比一般为 10/1- 1/10 并优选 5/1- 1/5。
- 本发明的无水漂白组合物除含有增稠体系,即由至少一种水溶性增稠聚合物和含有至少一脂族链的至少一种非离子两亲聚合物组成的增稠体系外,还可以含有至少一种带有至少一脂族链的阴离子两亲聚合物。
- 25 当存在阴离子两亲聚合物时,它们也可作为增稠剂并可提高上述增稠体系的效果。
- 所说的聚合物通常是交联的或不交联的合成共聚物,包括
- 由一个或多个带有游离羧酸官能团的不饱和烯单体衍生的亲水单
- 30 元,以及

-由一个或多个带有疏水侧链的不饱和烯单体衍生的疏水单元,和任选地

-由一个或多个聚合的不饱和单体衍生的交联单元。

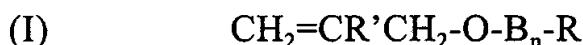
带有游离羧酸官能团的不饱和烯单体选自乙基丙烯酸,甲基丙烯酸
5 和丙烯酸,优选甲基丙烯酸和丙烯酸以及它们的混合物。

带有疏水侧链的不饱和烯单体可以是(i)不饱和羧酸的脂族烷基酯,
或(ii)烯丙基脂族烷基醚。

(i)不饱和羧酸的脂族烷基酯选自,例如乙基丙烯酸,甲基丙烯酸和/或
丙烯酸 C₁₀-C₃₀,优选 C₁₂-C₂₂ 的烷基酯。

10 它们包括,例如丙烯酸月桂酯,丙烯酸硬脂酰基酯,丙烯酸癸基酯,丙
烯酸异癸基酯和丙烯酸十二烷基酯,以及相应的甲基丙烯酸酯,例如甲
基丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酸硬脂酰基酯,甲基丙烯酸癸基酯,甲基丙烯
酸异癸基酯和甲基丙烯酸十二烷基酯。

15 (ii)形成本发明阴离子两亲聚合物的疏水单元的烯丙基脂族烷基醚
为下述结构式



其中

R'代表氢原子或甲基,

B 代表乙烯氧基,

20 n 是 0-100 的整数,

R 代表烃基,选自含有 8-30 个,优选 10-24 个,更优选 12-18 个碳原子
的烷基,芳烷基,芳基,烷芳基和环烷基残基。

根据本发明优选的结构式(I)单元是其中 R'代表氢原子,n 等于 10 和
R 代表硬脂酰基(C₁₈)的结构。

25 所说的交联单体是含有至少两个非共轭可聚合双键的化合物。实例
有邻苯二甲酸二烯丙基酯,(甲基)丙烯酸烯丙基酯,二乙烯基苯,聚乙二
醇的双甲基丙烯酸酯,亚甲基双丙烯酰胺,聚烯丙基蔗糖或聚烯丙基季
戊四醇。

上述类型的阴离子两亲聚合物,例如,美国专利 3 915 921 和 4 509
30 949 中的((乙基/甲基)丙烯酸和(乙基/甲基)丙烯酸 C₁₀₋₃₀ 烷基酯的共聚

物),或专利 EP-0 216 479 B2((乙基/甲基)丙烯酸和烯丙基脂族醇醚的共聚物)。

优选的聚合物包括:

- 丙烯酸和丙烯酸 C₁₀₋₃₀ 烷基酯的交联聚合物,如 Goodrich 公司生产的聚合物,商品名 Pemulen TR1,Pemulen TR2 和 Carbopol 1382,
- 5 -丙烯酸和甲基丙烯酸 C₁₀₋₃₀ 烷基酯的交联聚合物,如 Goodrich 公司生产的 Carbopol ETD 2020,
- 乙烯氧基化甲基丙烯酸/丙烯酸乙基酯/甲基丙烯酸硬脂酰基酯(55/35/10)三元共聚物,
- 10 -乙烯氧基化(25 EO) (甲基)丙烯酸/丙烯酸乙基酯/甲基丙烯酸二十二烷基酯三元共聚物,和
- 交联的甲基丙烯酸/丙烯酸乙基酯/硬脂乙基-10 烯丙基醚三元共聚物。

这些阴离子两亲聚合物,如必要,在本发明无水漂白组合物中的比例占组合物总重量的 0.03-30%。

如上所指,无水漂白组合物含有至少一种碱性试剂和至少一种过氧化盐。

所述的碱性试剂是选自铵盐如氯化铵,硫酸铵,磷酸铵或硝酸铵,以及碱金属或碱土金属硅酸盐,磷酸盐或碳酸盐,特别是碱金属硅酸盐。

20 过氧化盐选自铵或碱金属过硫酸盐,过碳酸盐和过硼酸盐。

优选使用过硫酸盐,并主要使用其中的过硫酸钠盐和过硫酸钾盐。

相对于无水组合物总重量,本发明组合物包含 20-70%重量并优选 30-60%重量的过氧化盐。

本发明的无水漂白组合物还可含有任意种类的漂染助剂,这些助剂可以有助于操作和使用,增进组合物的贮存稳定性和效果以及提高处理后头发的美容性。

30 这些助剂,例如控制氧的释放的试剂,如碳酸镁和氧化镁,阴离子,非离子,阳离子,两性或两性离子表面活性剂和它们的混合物,矿物或植物油,蜡,粒化助剂,粘合剂,矿物填料如二氧化硅和粘土,遮光剂如二氧化钛,染料,螯合剂,香料和阳离子或两性直染聚合物。

无需说明,本领域内的技术人员可以选择这种或几种辅助化合物以及它们的数量,从而对本发明漂白组合物内在的良好特性并不会或基本上不会受添加物的负面影响。

根据本发明使用的阳离子直染聚合物可选自任何已知的促进头发
5 美容特性的那些聚合物,即特别是以下专利中所描述的,EP-A-337354 和 EP-A-557203 和法国专利 FR-2 270 846,2 383 660,2 598 611,2 470 596 和 2 519 863。

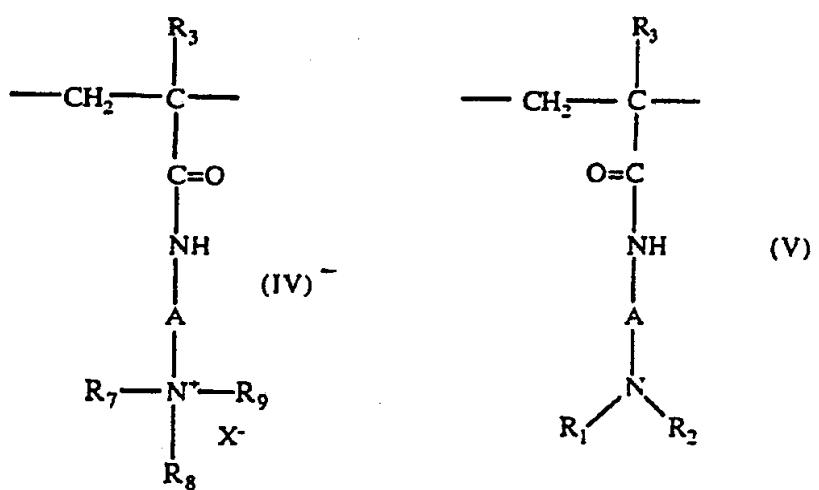
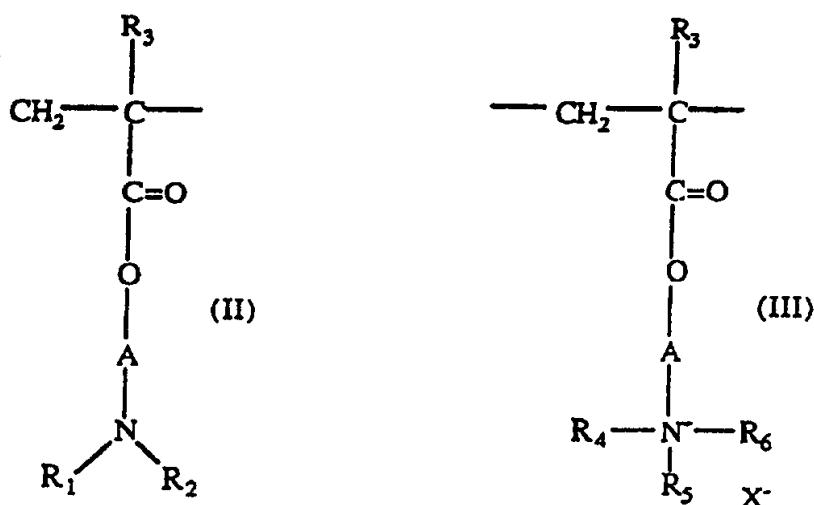
优选的阳离子聚合物,其单元含有伯、仲、叔和/或季胺的基团,它可以构成聚合物的主链部分,也可以是作为侧链取代基直接连于聚合物
10 上。

常用的阳离子聚合物的平均摩尔分子量约为 $500\text{-}5 \times 10^6$, 优选约 $10^3\text{-}3 \times 10^6$ 。

在阳离子直染聚合物中,更优选的是这些聚合物,如多胺,聚氨基酰胺和聚季铵盐。

15 这些均是已知产品。特别在法国专利 No.2 505 348 或 2 542 997 中有描述。在上述的聚合物中包括:

(1)由丙烯酸或甲基丙烯酸酯或酰胺衍生的同聚物或共聚物,并含有至少下述结构式(II),(III),(IV)或(V)中之一的结构:



其中：

R_3 ,可以相同或不同地代表氢原子或 CH_3 基团;

A,可以相同或不同地代表 1-6 个碳原子, 优选 2 或 3 个碳原子的直
5 链或支链烷基,或 1-4 个碳原子的羟烷基;

R_4, R_5 和 R_6 , 可以相同或不同地代表含有 1-18 个碳原子的烷基或芳基, 并优选含有 1-6 个碳原子的烷基;

R_1 和 R_2 , 可以相同或不同地代表氢原子或含有 1-6 个碳原子的烷基, 并优选甲基或乙基;

X 代表来自无机或有机酸的阴离子,如甲硫酸根阴离子或卤化物如氯化物或溴化物。

系列(1)的聚合物还可以含有一个或多个由共聚单体衍生的基团,该共聚单体选自丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,二丙酮丙烯酰胺,在氮原子上由低级(C_1-C_4)烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺,丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯,乙烯基丙酰胺如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺,以及
5 乙烯基酯。

因此,在这些系列(1)聚合物中,包括:

-用硫酸二甲酯或二甲基卤化物季铵化的丙烯酰胺和甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯共聚物,

10 -专利申请 EP-A-080976 中描述的丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物,

-丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基甲硫酸铵的共聚物,

-季铵化或非季铵化的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸二烷基氨基烷基酯或甲基丙烯酸酯共聚物。这些聚合物在法国专利 FR2 077 143 和 2 393 573 中有详细描述,

15 -甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元共聚物,

-乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰氨基丙基二甲基胺共聚物,和

-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。

(2)在法国专利 FR1,492,597 中描述了含有季铵的纤维素醚衍生物。

20 在 CTFA 词典中还将这些聚合物定义为羟乙基纤维素季铵,即羟乙基纤维素与被三甲基铵取代的环氧化物反应所得。

(3)阳离子纤维素衍生物如用水溶性季铵盐单体接枝的纤维素共聚物或纤维素衍生物,具体描述于 US4,131,576 中,如用甲基丙烯酰乙基三甲基铵,甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐接枝的羟烷基纤维素,例如羟甲基、羟乙基-或羟丙基纤维素。
25

(4)更具体是在美国专利 3,589,578 和 4,031,307 中描述的阳离子多糖,如含有阳离子三烷基铵的瓜耳树胶。例如使用由 2,3-环氧丙基三甲基铵盐(例如氯化物)修饰的瓜耳树胶。

30 (5)由哌嗪基团和二价的亚烷基或羟基亚烷基组成的聚合物,其含有直链或支链,任选被氧,硫或氮原子或芳族或杂环所间断,以及这些聚合

物的氧化和/或季铵化产物。这些聚合物在法国专利 2,162,025 和 2,280,361 中有具体描述。

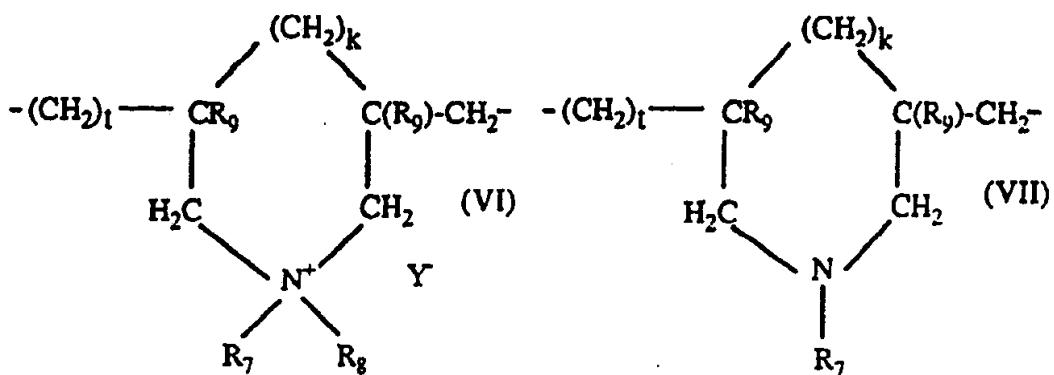
(6)特别是通过酸化合物与多胺的缩聚物制备的水溶性聚氨基酰胺；
这些聚氨基酰胺可与以下物质交联：表卤代醇，二环氧化物，二酐，不饱和
5 的二酐，双不饱和衍生物，双卤代醇，双氮杂环丁烷，双卤代酰基二胺，双
烷基卤化物；或者与双官能团化合物和双卤代醇，双氮杂环丁烷，双卤代
酰基二胺，双烷基卤化物，表卤代醇，二环氧化物或双不饱和的衍生物反
应所得的低聚物交联；交联剂比例为聚氨基酰胺的每个胺基团使用
0.025-0.35 摩尔；可以将这些聚氨基酰胺烷基化或，如果它们含有一个或
10 多个叔胺官能团，可以将其季胺化。这些聚合物在法国专利 2,252,840
和 2,368,508 中有具体描述。

(7)由聚亚烷基多胺与聚羧酸缩合而后用双官能试剂进行烷基化反
应而得到的聚氨基酰胺衍生物。例如包括，己二酸/二烷基氨基羟烷基二
15 亚烷基三胺聚合物，其中烷基含有 1-4 个碳原子，优选代表甲基，乙基或
丙基。这些聚合物在法国专利 1,583,363 中有详细描述。

在这些衍生物中，更特别提及的是 Sandoz 公司生产的己二酸/二甲基
氨基羟丙基/二亚乙基三胺聚合物，商品名为“Cartaretine F, F4 或 F8”。

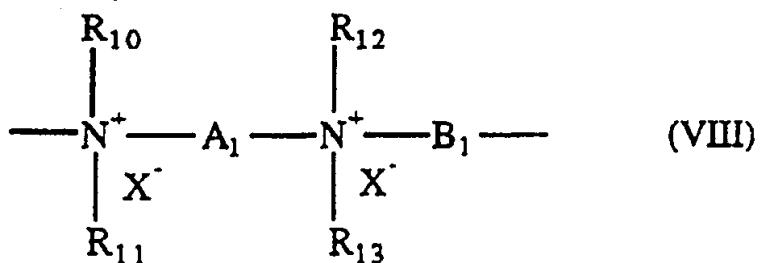
(8)通过将含有 2 个伯胺基团和至少一个仲胺基团的聚亚烷基多胺
与选自二甘醇和有 3-8 个碳原子的饱和脂族二羧酸的二羧酸反应得到
20 的聚合物，聚亚烷基多胺和二羧酸之间的摩尔比为 0.8:1-1.4:1；与表氯
代醇反应得到的聚氨基酰胺，表氯代醇相对于聚氨基酰胺中的仲胺的摩
尔比为 0.5:1-1.8:1。这些聚合物在 US3,227,615 和 2,961,347 中有详细
描述。

(9)烷基二烯丙基胺或二烷基二烯丙基铵的环聚合物，如含有以下结
25 构式(VI)或(VII)作为链的主成分的同聚物或共聚物：



结构式中 k 和 t 等于 0 或 1, k+t 的总和等于 1;R₉ 代表氢原子或甲基;R₇ 和 R₈, 各自独立地代表 1-22 个碳原子的烷基, 羟烷基(其中烷基优选 1-5 个碳原子), 或低级(C₁-C₄)氨基烷基, 或 R₇ 和 R₈ 代表, 与氮原子一起
 5 连接形成杂环如哌啶或吗啉;Y⁻ 是阴离子如溴化物, 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。这些聚合物在法国专利 2,080,759 和它的增补证书 2,190,406 中有详细描述。

(10)含有以下结构式的重复单元的季二铵聚合物:



10

其中 R_{10}, R_{11}, R_{12} 和 R_{13} , 可以相同或不同地代表含有 1-20 个碳原子的脂族, 脂环族或芳脂族基团或低级羟烷基脂族基团, 或 R_{10}, R_{11}, R_{12} 和 R_{13} , 一起或分别与它们连接的氮原子组成杂环, 该杂环任选地含有第二非氮的杂原子, 或 R_{10}, R_{11}, R_{12} 和 R_{13} 代表由腈, 酯, 酰基或酰胺或 $-CO-O-R_{14}-D$ 或 $-CO-NH-R_{14}-D$ 取代的直链或支链 C_1-C_6 烷基, 其中 R_{14} 是亚烷基和 D 是季铵;

A_1 和 B_1 代表含有 2-20 个碳原子的聚亚甲基, 它可以是直链或支链的, 饱和的或不饱和的, 并且可以含有连接或嵌入主链的一个或多个芳环,

或一个或多个氧或硫原子，或亚砜，砜，二硫化物，氨基，烷基氨基，羟基，季铵，脲基，酰胺或酯基，和

X⁻代表来自无机或有机酸的阴离子；

A₁,R₁₀和R₁₂可和与它们连接的2个氮原子形成哌嗪环；此外，如果A₁
5 代表直链或支链，饱和或不饱和的亚烷基或羟亚烷基，B₁也可以代表基团-(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n-

其中D代表：

a)二醇残基，其结构为：

-O-Z-O-,其中Z代表直链或支链烃基或下述结构式之一的结构：

10 -(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂-

-[CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)-

其中x和y代表1-4的整数，代表唯一确定的聚合度或1-4的任意数代表平均聚合度；

b)双仲二胺残基如哌嗪衍生物；

15 c)双伯二胺残基，结构式:-NH-Y-NH-,其中Y代表直链或支链烃基，或二价基团

-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-；

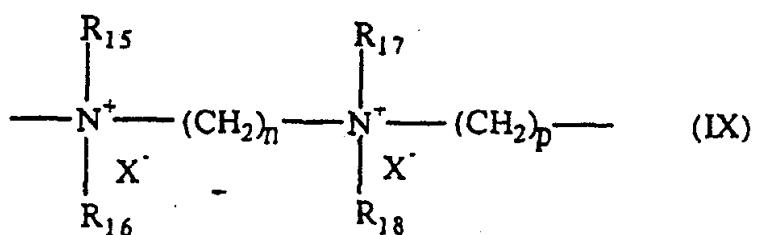
d)亚脲基结构:-NH-CO-NH-。

优选，X⁻是阴离子如氯化物或溴化物。

20 这些聚合物一般数均分子量在1000-100,000。

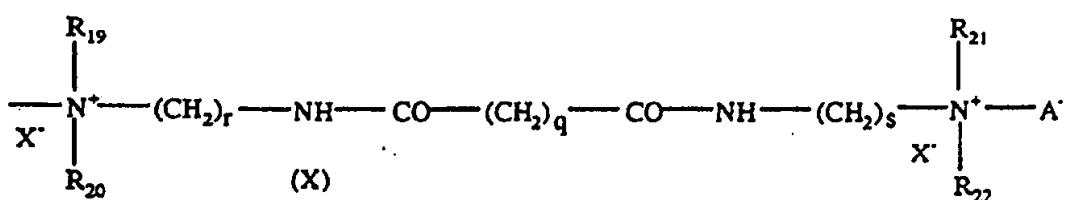
这一类型的聚合物在法国专利2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2
336 434 和 2 413 907 以及 US 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454
547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3
966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 和 4 027
25 020 中有详细描述。

可以使用的聚合物更特别地是那些由以下结构式(IX)的重复单元组成的聚合物：



其中 $\text{R}_{15}, \text{R}_{16}, \text{R}_{17}$ 和 R_{18} , 可以相同或不同地代表约含有 1-4 个碳原子的烷基或羟基烷基, n 和 p 是约 2-20 范围内的整数以及 X^- 是来自无机或有机酸的阴离子。

5 (11)由结构式(X)单元组成的聚季铵盐聚合物:



在结构式中:

10 $\text{R}_{19}, \text{R}_{20}, \text{R}_{21}$ 和 R_{22} , 可以相同或不同地代表氢原子或甲基, 乙基, 丙基,
 β -羟乙基, β -羟丙基或基团- $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, 其中 p 等于 0 或
 1-6 的整数,

前提条件是 $\text{R}_{19}, \text{R}_{20}, \text{R}_{21}$ 和 R_{22} 并不同时代表氢原子,

r 和 s , 可以相同或不同, 是 1-6 的整数,

q 等于 0 或 1-34 的整数,

15 X 代表卤素原子,

A 代表二卤化物或优选代表- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 。

这些化合物在专利申请 EP-A-122,324 中有详细描述。

(12) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的四元聚合物。

(13) 多胺如在 CTFA 词典中的产品聚乙二醇(15)牛脂多胺。

20 (14) 甲基丙烯酰氧基($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基三($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基铵盐的交联聚合物,
 如通过用甲基氯季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯均聚反应而获

得的聚合物,或通过丙烯酰胺与用甲基氯季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯的共聚反应而获得的聚合物,通过均聚或共聚作用,继之以用含有烯属的不饱和化合物,特别是亚甲基双丙烯酰胺交联而获得的聚合物。更特别地可以使用分散液形式的丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧基乙基三
5 甲基铵氯化物(20/80 重量)交联共聚物,该分散液在矿物油中含有 50% 重量的所述共聚物。该分散液是 Allied Colloids 公司的产品,商品名为
“Salcare SC 92”。也可以使用甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵氯化物的
交联同聚物,它在矿物油或液态酯中含有约 50% 重量的同聚物。这些分
散液是 Allied Colloids 公司的产品,商品名为 Salcare SC 95 和 Salcare SC
10 96。

在本发明中可以使用的其它阳离子直染聚合物是聚亚烷基亚胺,特
别是聚乙烯亚胺,含有乙烯基吡啶或乙烯基吡啶 单元的聚合物,多胺
和表氯代醇的缩合物,聚四元亚脲基和几丁质衍生物。

根据本发明可以使用的两性直染聚合物选自 K 和 M 单元随机分布
15 于聚合物链中的聚合物,其中 K 代表含有至少一个碱性氮原子的单体结
构以及 M 代表含有一个或多个羧基或磺酸基的酸单体结构,或 K 和 M
由代表羧基内铵盐或磺基内铵盐两性离子单体结构;

K 和 M 也可以代表含有伯、仲、叔或季胺的阳离子聚合物链,其中
至少一个胺通过烃基连接有羧基或磺酸基,或 K 和 M 形成含有 α , β -
20 二羧基乙烯单元的聚合物链的一部分,其中一个羧基已与含有一个或多个伯或仲胺的多胺反应。

符合上述定义的两性成膜聚合物选自以下聚合物:

(1)由带有羧基的乙烯基化合物而形成的单体,如更特别的是丙烯酸,
甲基丙烯酸,马来酸, α -氯代丙烯酸与由含有至少一个碱性原子取代
25 的乙烯基化合物而形成的碱性单体如更特别的是异丁烯酸和丙烯酸二
烷基氨基烷基酯,二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和-丙烯酰胺的进行共
聚作用而得到的聚合物。这些化合物在美国专利 No.3 836 537 中有描
述。也可以是丙烯酸钠/丙烯酰基氨基丙基三甲基氯化铵共聚物。

乙烯基化合物也可以是二烷基二烯丙基铵盐如二乙基二烯丙基氯
30 化铵。

(2)含有以下单元的聚合物:

- a)至少一种选自在氮原子上被烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单体,
- b)至少一种含有一个或多个反应的羧基的酸性共聚单体,和
- 5 c)至少一种碱性共聚单体,如含有伯、仲、叔和季胺取代基的丙烯酸和甲基丙烯酸酯单体和用硫酸二甲基或二乙基酯季胺化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯单体产品。

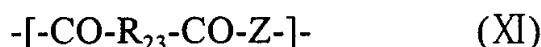
根据本发明更优选的 N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是含有 2-12 个碳原子的烷基的那些化合物,更特别的是 N-乙基丙烯酰胺,N-叔丁基丙烯酰胺,N-叔-辛基丙烯酰胺,N-辛基-丙烯酰胺,N-癸基丙烯酰胺,N-十二烷基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺。

酸性共聚单体更特别地选自丙烯酸,甲基丙烯酸,丁烯酸,衣康酸,马来酸和富马酸以及马来或富马酸或其酸酐的含有 1-4 个碳原子的烷基一元酯。

15 优选的碱性共聚单体是甲基丙烯酸氨基乙基酯,丁基氨基乙基酯,N,N'-二甲基氨基乙基酯和 N-叔丁基氨基乙基酯。

共聚物是特别优选 CTFA(第四版,1991)中名为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯丁基氨基乙基共聚物。

20 (3)部分或完全由下面通式的聚氨基酰胺得到的交联和烷基化的多胺酰胺:



其中 R₂₃ 代表由饱和二元羧酸,含有烯双键的一元或二元羧基脂族羧酸,这些酸与含有 1-6 个碳原子的低级链烷醇的酯得到的二价基团,或是上述的任意一种酸加入双(伯)或双(仲)胺所得的基团,Z 代表双(伯),单-或双(仲)聚亚烷基多胺基团,并优选代表:

- a)占 60-100 摩尔%比例的下述基团



其中 x=2 和 p=2 或 3,或 x=3 和 p=2,

这种基团由二亚乙基三胺,三亚乙基四胺或二亚丙基三胺得到;

30 b)占 0-40 摩尔%比例的上述基团(XII),其中 x=2 和 p=1 并且它是从乙

二胺得到的,或是从哌嗪得到的基团:



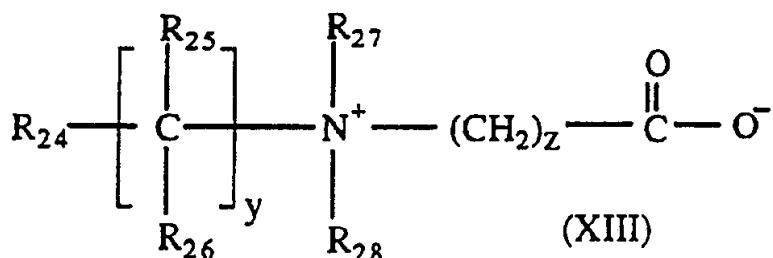
c) 占 0-20 摩尔% 比例的从六亚甲基二胺得到的-NH-(CH₂)₆-NH-基团,
5 这些聚氨基酰胺通过加入选自表卤代醇,二环氧化物,二酐和双不饱和
衍生物的双官能团交联剂进行交联,每个聚氨基酰胺胺基团使用 0.025-
0.35 摩尔的交联剂,并用丙烯酸,氯代乙酸或烷烃磺内酯或它们的盐烷
基化。

优选的饱和羧酸是有 6-10 个碳原子的酸如己二酸,2,2,4-三甲基己二
10 酸和 2,4,4-三甲基己二酸,对苯二酸,含有烯双键的酸如丙烯酸,甲基丙烯
酸和衣康酸。

在烷基化中使用的烷烃磺内酯优选是丙烷磺内酯或丁烷磺内酯,烷
基化试剂的盐优选钠盐或钾盐。

(4) 含有以下结构式的两性离子单元聚合物:

15



其中 R₂₄ 代表可聚合的不饱和基团如丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,丙烯
酰胺或甲基丙烯酰胺,y 和 z 代表 1-3 的整数,R₂₅ 和 R₂₆ 代表氢原子,甲基,
乙基或丙基,R₂₇ 和 R₂₈ 代表氢原子或烷基,并且 R₂₇ 和 R₂₈ 碳原子总数不
20 大于 10。

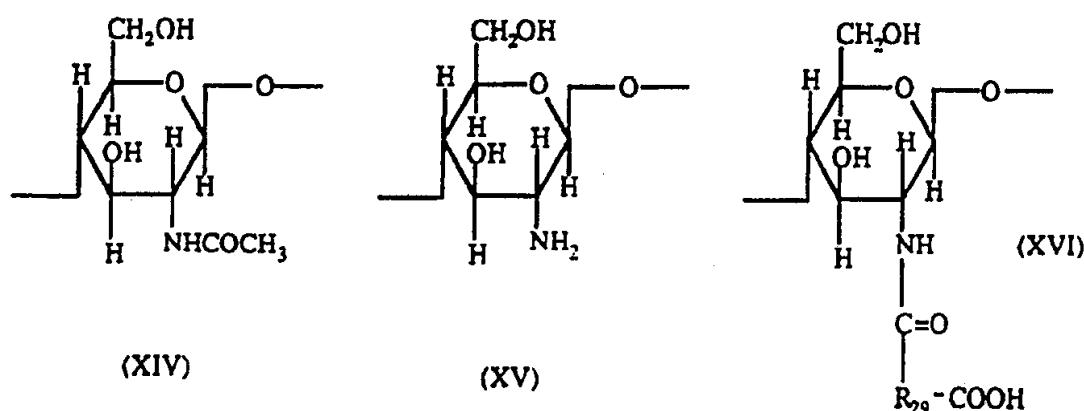
包含这些单元的聚合物也可以含有由非两性离子单体如丙烯酸或
甲基丙烯酸二甲基-或二乙基氨基乙基酯, 或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯

00-00-22

酸烷基酯,丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或乙酸乙烯基酯产生的单元。

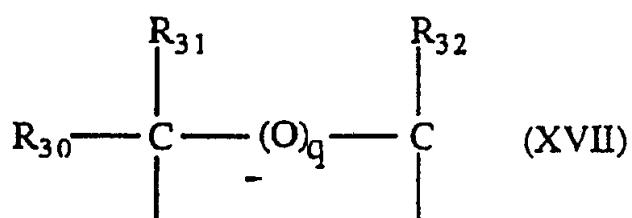
可以提及的实例是甲基丙烯酸甲酯/羧甲基氨基甲基乙基甲基丙烯酸二甲酯共聚物。

(5)由含有以下结构式(XIV),(XV)和(XVI)的单体得到的脱乙酰壳多糖而产生的聚合物:



单元 XIV 的比例为 0-30%, XV 单元的比例为 5-50% 以及 XVI 单元的比例为 30-90%, 可以理解, 在单元 F 中, R_{29} 代表以下的结构式:

10



其中

如果 $q=0$, R_{30} , R_{31} 和 R_{32} ,可以相同或不同各自代表氢原子,甲基,羟基,乙酰氧基或氨基,任选由一个或多个氮原子间断的和/或任选由一个或多个胺,羟基,羧基,硫代烷基或磺酸基取代的一烷基胺基或二烷基胺基,其烷基带有氨基的烷硫基,在这种情况下, R_{30} , R_{31} 和 R_{32} 至少其中一个基团为氢原子;

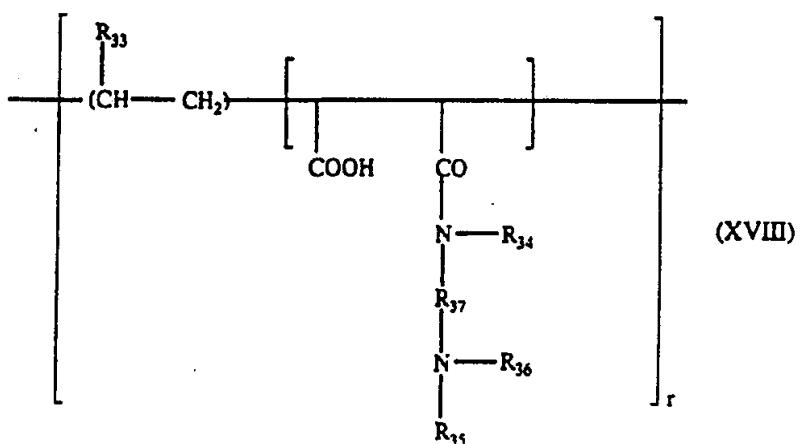
或,如果 $q=1$, R_{30} , R_{31} 和 R_{32} 各自代表氢原子,以及这些化合物与碱或

酸形成的盐。

(6)由N-羧烷基化的脱乙酰壳多糖衍生的聚合物,如N-羧基甲基脱乙酰壳多糖或N-羧基丁基脱乙酰壳多糖。

(7)通式(XVIII)的聚合物,例如在法国专利1,400,366中描述:

5



其中 R_{33} 代表氢原子, $\text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 或苯基, R_{34} 代表氢原子或低级烷基如甲基或乙基, R_{35} 代表氢原子或低级烷基如甲基或乙基, R_{36} 代表低级烷基如甲基或乙基或代表以下结构式:

10 $-R_{37}-\text{N}(R_{35})_2, R_{37}$ 代表 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基团, R_{35} 为上述定义,

以及这些基团的高级均聚物并且含有最多达6个碳原子。

(8)-D-X-D-X-类型的两性聚合物选自:

a)通过氯乙酸或氯乙酸钠与含有至少一个以下结构式单元的化合物
15 作用得到的聚合物:



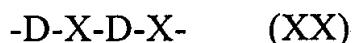
其中 D 代表基团



和 X 代表符号 E 或 E' , E 或 E' 可以相同或不同地代表二价基团, 它是
20 在主链上最多有7个碳原子的直链或支链的亚烷基, 它可以是未取代的

或用羟基取代的,并且除含有氧,氮和硫原子以外,还含有 1-3 个芳族和/或杂环;氧,氮和硫原子可以醚、硫醚、亚砜、砜、锍、烷基胺的形式存在或以链烯基胺,羟基,苄基胺,氧化胺,季铵盐,酰胺,酰亚胺,醇,酯和/或尿烷的形式存在;

5 b)以下结构式的聚合物:



其中 D 代表基团



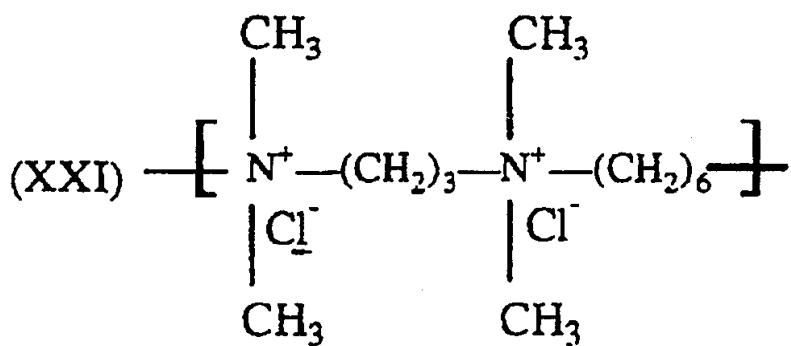
10 以及 X 代表符号 E 或 E' 和至少一次是 E';E 同上述定义和 E' 是二价基团,即它是在主链上最多有 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基,它可以是未取代的或用一个或多个羟基取代的,并含有一个或多个烷基链取代的氮原子,该烷基链任选被氧原子所间断,以及必要时含有一个或多个羧基官能团或一个或多个羟基官能团,并与氯乙酸或氯乙酸钠反应
15 内铵化。

(9)用 N,N-二烷基氨基烷基胺如 N,N-二甲基氨基丙胺半酰胺化或用 N,N-二链烷醇胺半酯化而部分改性的(C₁-C₅)烷基乙烯基醚/马来酸酐共聚物。这些共聚物也可以含有其它乙烯基共聚单体如乙烯基己内酰胺。

20 根据本发明可以使用的阳离子或两性直染聚合物中,特别优选的是:
-Merck 公司的产品,二甲基二烯丙基氯化铵同聚物,商品名为 Merquat 100 Dry;

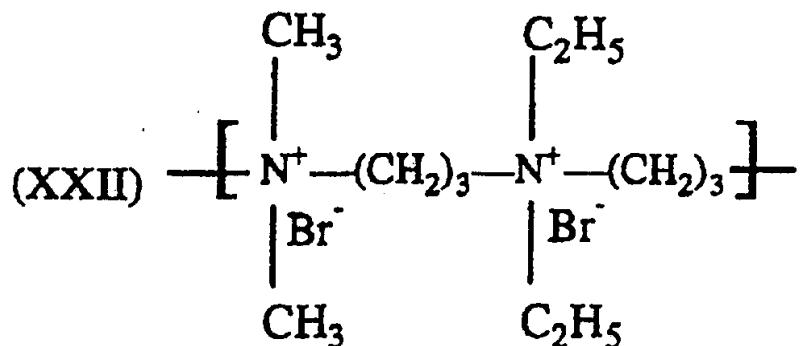
-Calgon 公司的产品,二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物,商品名为 Merquat 2200;

25 -在法国专利 2 270 846 中制备且描述的聚(季铵盐)类聚合物,它由以下结构(XXI)的重复单元组成:



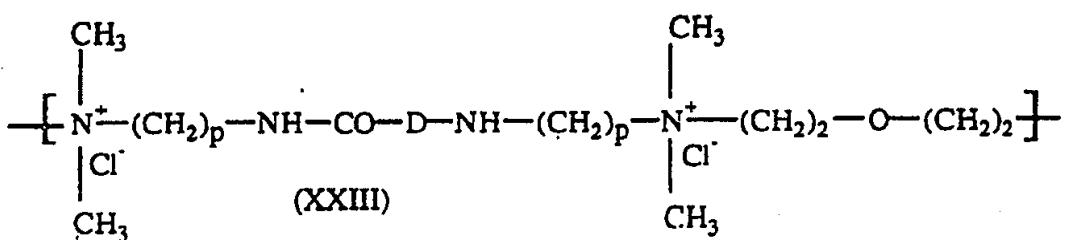
并且特别是那些通过凝胶渗透色谱法确定的重均分子量在 9500-9900 的聚合物;

- 5 在法国专利 2 270 846 中制备且描述的聚(季铵盐)类聚合物,它由以下结构(XXII)的重复单元组成:



- 10 并且特别是那些通过凝胶渗透色谱法确定的重均分子量约为 1200 的聚合物;

- 在美国专利 4 390 689, 4 702 906 和 4 719 282 中描述的聚(季铵盐)类聚合物,它由以下结构(XXIII)的重复单元组成:



其中

p 是 1-6 的整数,

D 是代表单键或 $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$ 其中 r 是 4 或 7,

并且特别是那些重均分子量小于 100,000 的聚合物, 优选小于或等于 50,000 的聚合物;

-以下的两性共聚物:

-Calgon 公司的产品: 二烯丙基二甲基氯化铵/丙烯酸(80/20)共聚物, 商品名为 Merquat 280 Dry(CTFA 中的名称: Polyquaternium -22);

-Calgon 公司的产品: 二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酸(95/5)共聚物, 商品名为 Merquat 295 Dry(CTFA 中的名称: Polyquaternium -22);

-甲基丙烯酰氨基丙基氯化三铵和丙烯酸和/或丙烯酸甲酯的共聚物, Calgon 公司的产品, 商品名为 Merquat 2001(CTFA 中的名称: Polyquaternium -47); 和

-丙烯酰胺/二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酸三元共聚物, Calgon 公司的产品, 商品名为 Merquat Plus 3330 Dry(CTFA 中的名称: Polyquaternium -39)。

在上面列出的直染聚合物中, 最优选的是两性共聚物 Polyquaternium -22, Polyquaternium -39 和 Polyquaternium -47(CTFA 名称)。

根据本发明, 阳离子或两性直染聚合物可以是组合物总重量的 0.03%-30%。

本发明的组合物优选包含至少一种表面活性剂。

适合本发明的表面活性剂特别是以下物质:

(i) 阴离子表面活性剂:

本发明中可以使用的阴离子表面活性剂包括以下单一的化合物或

其混合物,特别是它们的盐(特别是碱金属盐,特别是钠盐,铵盐,胺盐,氨基醇盐或镁盐):烷基硫酸盐,烷基醚硫酸盐,烷基氨基醚硫酸盐,烷基芳基聚醚硫酸盐,单硫酸甘油酯;烷基磺酸盐,烷基磷酸盐,烷基酰胺磺酸盐,烷基芳基磺酸盐, α -烯属磺酸盐,链烷烃磺酸盐;(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)酰基谷氨酰胺酯。也可以使用(C₆-C₂₄)烷基聚苷羧酸酯如烷基葡萄糖苷柠檬酸酯,烷基聚苷酒石酸酯和烷基聚苷磺基琥珀酸酯,烷基磺基琥珀酸酯;酰基羟乙磺酸酯和N-酰基牛磺酸盐,所有这些化合物的烷基或酰基基团优选含有12-20个碳原子,以及芳基优选代表苯基或苄基。在阴离子表面活性剂中也可以使用脂肪酸盐如油酸,蓖麻油酸,棕榈酸和硬脂酸盐,椰子油酸或氢化椰子油酸;酰基部分含有8-20个碳原子的酰基乳酸酯。也可以使用烷基D-半乳糖酸及其盐,聚氧化烯(C₆-C₂₄)烷基醚羧酸,聚氧化烯(C₆-C₂₄)烷芳基醚羧酸和聚氧化烯(C₆-C₂₄)烷基氨基醚羧酸及其盐,特别是那些含有2-50个烯化氧,特别是环氧乙烷结构的物质和它们的混合物。

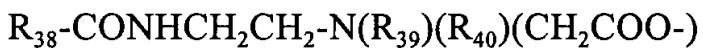
(ii) 非离子表面活性剂:

非离子表面活性剂本身也都是已知的化合物(具体参见 M.R.Porter 编的“表面活性剂手册”, Blackie & Son 出版 (Glasgow 和 London), 1991, 第 116-178 页),它们的性质并不是影响本发明的关键因素。因此,它们可以选自聚乙氧基或聚丙氧基化的脂肪酸,烷基酚,带有8-18个碳原子的脂族链的 α -二酚或醇,环氧乙烷或环氧丙烷基团的数量特别是在2-50的范围。也可以使用环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,环氧乙烷和环氧丙烷与脂族醇的缩合物;聚乙氧基脂族酰胺优选2-30mol的环氧乙烷,含有平均1-5个,特别是1.5-4个丙三醇基团的聚甘油脂族酰胺;聚乙氧基脂族酰胺优选有2-30mol的环氧乙烷;含有2-30mol环氧乙烷的环氧乙烷脂肪酸脱水山梨醇酯;蔗糖脂肪酸酯,聚乙二醇脂肪酸酯,烷基聚葡萄糖苷,N-烷基葡萄糖胺衍生物,氧化胺如(C₁₀-C₁₄)烷基氧化胺或N-酰基氨基丙基氧化吗啉。注意到由烷基聚葡萄糖苷作为非离子表面活性剂是特别适合本发明。

(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并不是影响本发明的关键因素,可以是脂族仲或叔胺衍生物,其中脂族基团是含有 8-18 个碳原子的直链或支链并含有至少一个水溶性阴离子基团(例如羧酸盐,硫酸盐,磺酸盐,磷酸盐或膦酸盐);也可以是(C₈-C₂₀)烷基内铵盐,磺基内铵盐,(C₈-C₂₀)烷基氨基(C₁-C₆)烷基内铵盐或(C₈-C₂₀)烷基氨基(C₁-C₆)烷基磺基内铵盐。

在胺衍生物中,提到的产品在 US 2 528 378 和 2 781 354 中有描述并在 CTFA 第三版,1982,中被分类,名称为两性羧基甘氨酸酯和两性羧基丙酸酯,而且有以下结构:



其中: R₃₈ 是代表椰子油水解后的 R₃₈-COOH 酸得到的烷基,庚基,壬基或十一烷基, R₃₉ 代表 β -羟乙基以及和 R₄₀ 代表羧甲基;以及



其中:B 代表-CH₂CH₂O^{X'},

C 代表-(CH₂)_z-Y', 并且 z=1 或 2,

X' 代表-CH₂CH₂-COOH 或氢原子,

Y' 代表-COOH 或-CH₂-CHOH-SO₃H,

R₃₈ 代表椰子油或水解的亚麻子油中的 R-COOH 酸的烷基,烷基,特别是 C₇,C₉,C₁₁ 或 C₁₃ 烷基,C₁₇ 烷基和它的异构体,不饱和的 C₁₇ 烷基。

在 CTFA 字典(1993 年的第 5 版)中将这些化合物分类,名称为椰子油两性二乙酸二钠盐,月桂基两性二乙酸二钠盐,辛基两性二乙酸二钠盐,辛酰基两性二乙酸二钠盐,椰子油两性二丙酸二钠盐,月桂基两性二丙酸二钠盐,辛基两性二丙酸二钠盐,椰子油两性二丙酸二钠盐,月桂基两性二丙酸,椰子油两性二丙酸。

(iv)阳离子表面活性剂:

在阳离子表面活性剂中,特别是优选:聚氧化烯伯,仲或叔脂族胺盐;季铵盐如四烷基铵,烷基氨基烷基三烷基铵,三烷基苄铵,三烷基羟基烷基铵或烷基吡啶氯化或溴化汞;咪唑啉衍生物;或阳离子性质的氧化胺。

本发明组合物中表面活性剂的数量可以占组合物总重量的 0.01-40%并优选 0.1-30%。

无水漂白组合物可以是粉末的形式,在与过氧化氢水溶液混合后成为泥敷剂。它也可以是无水漂白膏形式,含有悬浮或分散于有机溶剂的粉状试剂,如在美国专利US 4 170 637,DE 3 814 356 ,DE 3 844 956, EP 0 778 020 和 DE 1 972 3538 中描述的膏。

根据本发明,无水漂白组合物优选是涂敷,不涂敷或粒状颗粒的粉末形式。

10 本发明的目的还有漂白角蛋白纤维,特别是人的头发的方法。

这一方法由以下步骤组成

-在使用之前直接将无水漂白组合物与过氧化氢水溶液组合物混合, 该漂白组合物含有至少一种碱性试剂,至少一种过氧盐、含至少一种水溶性增稠聚合物和至少一种含有至少一脂族链的非离子两亲聚合物的混合物以及任意的含有至少一脂族链的阴离子两亲聚合物。

-立即将此混合物施加于需要漂白的角蛋白纤维区,

-将混合物在角蛋白纤维上保持一段时间以充分获得理想的漂白效果,一般需要 10 分钟到 1 小时,优选 10-45 分钟,然后

-将漂白混合物用水冲洗掉,而后用洗发水清洗,然后晾干。

20 本发明的另一个目的是使用上述的无水漂白组合物制备现配现用的漂白组合物的用途。为此,将无水组合物与是它的 0.5-10 倍重量的过氧化氢水溶液组合物混合,例如重量浓度为 2-12%的溶液,乳剂或凝胶。混合操作后必须立即用于头发。

现配现用的漂白组合物的 pH 值优选 7-12 并更优选 8.5-11.5。

25 发明的另一个目的是分成几部分的包装器具,也称作包装盒,至少有两个室,其中之一含有上述的无水漂白组合物,另一个含有过氧化氢水溶液组合物。

为了更清楚地理解本发明,下面用实施例对发明进行完整的解释但并不局限于此。

30 实施例 1

制备两种粉末状的漂白组合物,其一(组合物 A)含有两种常规的水溶性增稠剂混合物,例如羟乙基纤维素和一种天然聚合物,瓜耳树胶,以及另一种(本发明的组合物 B)含有常规的水溶性增稠剂,例如羟乙基纤维素与非离子两亲聚合物,例如十六烷基羟乙基纤维素的混合物。

5 下表给出了这两种组合物的组分和组分的重量。

	数量 (%重量)	
	组合物 A (现有技术)	组合物 B (本发明)
过硫酸钾	35	35
过硫酸钠	30	30
硅酸钠	14	14
氯化铵	5	5
EDTA	1	1
二辛基碘基琥珀酸钠/苯甲酸钠	1	1
硬脂酸钙	1	1
二氧化硅	7	7
瓜耳树胶*	3	0
十六烷基羟乙基纤维素**	0	3
羧乙基纤维素***	3	3

*Societe Francaise des Colloides 公司生产,商品名 Guargel D/15

** Hercules 公司生产,商品名为 Polysurf 67

*** Amerchol 公司生产,商品名为 Cellosize Polymer PCG-10

10 组合物 A 和 B 各 40g 与下面的 80g 组合物 C 混合,以获得两种现配现用的漂白组合物 AC 和 BC。

组合物 C (数量以%重量表示)	
cetearyl alcohol/ceteareth-30	2.85
稳定剂	0.06
螯合剂	0.15
过氧化氢	9
磷酸	至 pH2
蒸馏水	至 100

使用旋转式的粘度计(Mettler 公司的 Rheomat RM 180 型号)测定随时间的粘度。所有的测定均是在 25°C 下进行的, 使用 No.3 测量杆, 以 50 秒⁻¹ 的速度, 30 秒后切断。

每次测量后, 将组合物 AC 或 BC 轻轻地均匀搅拌 1 分钟。

5 根据下面的公式计算粘度的降低:

$$\text{降低}(\%) = ((\eta_s - \eta_t) / \eta_s) \times 100$$

其中

η_s 是组合物 A 和 B 与组合物 C 混合 5 分钟后测量的粘度, 以及

η_t 是组合物 A 和 B 与组合物 C 混合 t 时间(以分钟表示)后测量的粘

10 度。

获得的结果列于下表:

时间 (分)	组合物 AC (现有技术)		组合物 BC (本发明)	
	粘度(Pa.s)	降低 (%)	粘度(Pa.s)	降低 (%)
5	11.54		15.85	
10	6.64	42	10.45	34
20	3.99	65	9.95	37
30	3.32	71	10.32	35

观察到现有技术的组合物 AC, 粘度的降低随时间而增加, 仅仅在 25 分钟后粘度的降低达到 70%。

本发明的组合物 BC, 10 分钟后粘度下降约 35%, 但此后随时间保持

15 稳定。

实施例 2

制备下述的漂白组合物,它是无水的乳油形式(数量以%重量表示):

	棕榈酸异丙酯	23
	矿物油	3
	过硫酸钾	25
5	过硫酸钠	20
	硅酸钠	12
	藻酸钠	2
	氯化铵	4
	乙二胺四乙酸	1
10	含有 25mol 环氧乙烷的十六烷基硬脂酰醇	2
	粘土	1
	Polyquaternium-22	1
	Serad FX-1100	3
	二氧化钛	1
15	硬脂酸镁	2

将此组合物 10g 与上述的组合物 C15g 混合。应用此混合物,在头发上漂白 45 分钟。冲洗,洗发水清洗并晾干后获得均匀的漂白效果。纤维的外观是令人满意的,损伤有限。