



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102596324 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号	201080018592. X	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2010. 02. 26	A61Q 5/06 (2006. 01)	
(30) 优先权数据		A61K 8/34 (2006. 01)	
0951281	2009. 02. 27 FR	A61K 8/35 (2006. 01)	
0951279	2009. 02. 27 FR	A61K 8/41 (2006. 01)	
(85) PCT申请进入国家阶段日		A61K 8/49 (2006. 01)	
2011. 10. 27		A61K 8/97 (2006. 01)	
(86) PCT申请的申请数据			
PCT/FR2010/050337	2010. 02. 26		
(87) PCT申请的公布数据			
W02010/097558	FR 2010. 09. 02		
(71) 申请人	莱雅公司		
地址	法国巴黎		
(72) 发明人	B. 拉勒曼 A. 拉格朗日		
(74) 专利代理机构	中国专利代理(香港)有限公司		
	72001		
代理人	黄念 林毅斌		

权利要求书 3 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

包含天然或合成染料和脂族一羟基醇的组合物和使用它的角蛋白纤维染色法

(57) 摘要

本发明涉及含水染色组合物,其在化妆可接受的介质中包含一种或多种选自具有大于或等于2的logP的合成直接染料和选自天然染料或它们混合物的染料,和一种或多种包含直链C₇-C₁₀烷基链的一羟基脂族醇。本发明还涉及使用这种组合物染色人角蛋白纤维的方法,以及涉及包含至少一种无氧化剂的本发明的组合物和含一种或多种氧化剂的氧化性组合物的试剂盒。

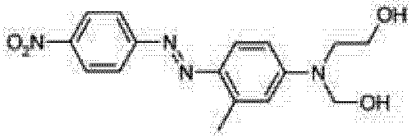
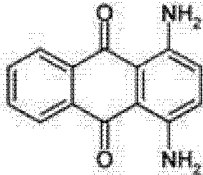
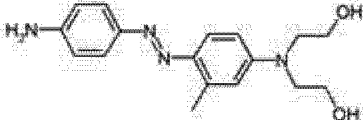
1. 含水染色组合物,其在化妆可接受的介质中包含一种或多种选自具有大于或等于 2 的 logP 的合成直接染料和选自天然染料或它们混合物的染料,和一种或多种包含直链 C₇-C₁₀ 烷基链的一羟基脂族醇。

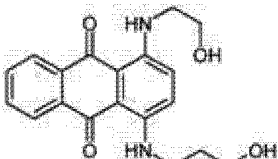

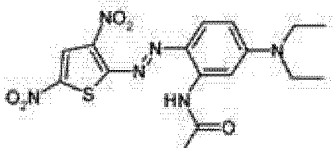
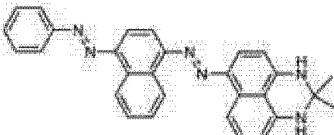
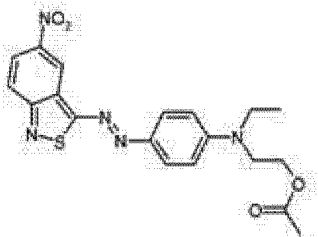
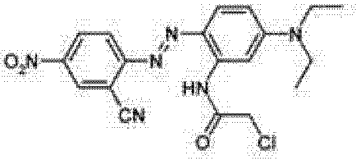
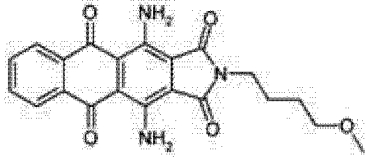
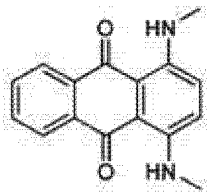
2. 根据前述权利要求所述的组合物,特征在于所述一羟基醇具有式 R-OH, R 表示直链 C₇-C₁₀ 烷基链。

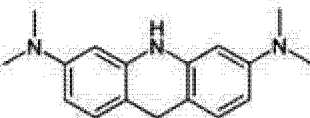
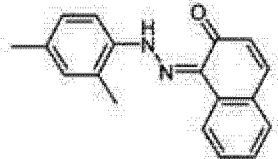
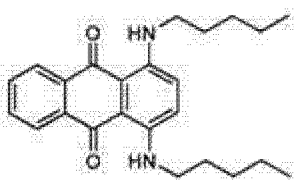
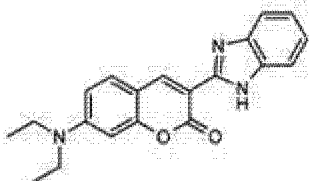
3. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于所述一羟基醇是正癸醇。

4. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于所述一种或多种一羟基醇的含量占相对于该组合物的重量的 0.1-50 重量%,优选地 0.1-30 重量%。

5. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于所述具有大于或等于 2 的 logP 的一种或多种合成直接染料为选自以下的染料:

染料	化学结构	logP
分散红 17		3.69
分散紫 1		3.0
HC 黄 7		2.38

分散蓝 377		3.21
分散红 13		5.22
分散绿 9		4.23
溶剂黑 3		7.50
分散蓝 148		4.81
分散紫 63		5.30
分散蓝 60		3.38
分散蓝 14		4.25

溶剂橙 15		3.90
溶剂橙 7		4.40
溶剂蓝 14		8.18
分散黄 82		3.68

6. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于所述一种或多种天然染料选自 2-羟基萘醌、胡桃醌、茜素、紫红素、胭脂红酸、胭脂酮酸、红梣酚、葱梣酚、原儿茶醛、靛青、靛红、姜黄、小刺青霉素、叶绿素、叶绿酸、苔红素、氧化苏木精、苏木精、巴西木素、巴西红木精、红花染色剂、类黄酮、花色素、类胡萝卜素、单宁、高粱红和胭脂虫红,以及包含这些天然染料的提取物或煎剂,特别地基于指甲花的提取物。

7. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于该一种或多种染料含量为相对于该组合物的重量的 0.001-10 重量 %。

8. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于其包含至少一种不同于该具有大于或等于 2 的 $\log P$ 的合成直接染料或天然染料的附加染料,其选自具有低于 2 的 $\log P$ 的合成直接染料和氧化染料前体,或其组合。

9. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于其包含一种或多种不同于包含 C_6-C_{10} 直链烷基链的一羟基脂族醇的附加有机溶剂。

10. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于其包含一种或多种有机增稠剂,优选地聚合物增稠剂,和 / 或一种或多种表面活性剂。

11. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,特征在于它包含一种或多种氧化剂。

12. 染色方法,其在于向人角蛋白纤维施用如前述权利要求任一项所述的组合物。

13. 多隔室装置,其包括至少一种如权利要求 1-10 任一项所述的组合物和含一种或多种氧化剂的氧化性组合物。

包含天然或合成染料和脂族一羟基醇的组合物和使用它的 角蛋白纤维染色法

[0001] 本发明涉及用于染色人角蛋白纤维的含水组合物,其在化妆可接受的介质中包含至少一种选自合成直接染料和天然染料的染料和至少一种具有直链烷基链的一羟基醇。

[0002] 本发明还涉及使用这种组合物染色人角蛋白纤维的方法,以及涉及多隔室装置。

[0003] 用于染色人角蛋白纤维,特别地头发的两种主要方法是已知的。

[0004] 第一种,被称为氧化染色或持久染料,其在于使用一种或多种氧化染料前体,更特别地一种或多种氧化显色碱,任选地与一种或多种成色剂结合。

[0005] 氧化显色碱通常选自邻-或对-苯二胺,邻-或对-氨基苯酚和杂环化合物。这些氧化显色碱是无色的或弱有色化合物,其当与氧化性产品组合时,可以经由氧化缩合过程产生着色物种,其仍然被俘获在纤维内。

[0006] 由这些氧化显色碱得到的色调通常通过使它们与一种或多种成色剂结合进行变化,这些成色剂特别地选择芳族间-二胺、间-氨基苯酚、间-联苯酚和某些杂环化合物,如吲哚化合物。

[0007] 用作为氧化显色碱和成色剂的分子的种类可以获得各种各样颜色。

[0008] 第二种染色法,被称为直接染色或半持久性染色,包括施用直接染料,其是具有与纤维亲合力的着色和有色的分子。由于使用的分子的性质,它们更往往保留在纤维的表面上并且使相对少的渗透到纤维中(当与氧化染色前体的小分子相比较时)。

[0009] 通常使用的直接染料选自硝基苯、葱醌、硝基吡啶、偶氮、次甲基、甲亚胺、吡吨、吡啶、吡嗪和三芳基甲烷直接染料。使用的化学物种可以是非离子的、阴离子的(酸性染料)或阳离子的(碱性染料)。

[0010] 使用的直接染料大多数具有足够的在水介质中的溶解度,现在存在许多适合于接受它们的染料载体。

[0011] 在合成疏水直接染料的情况下或在天然染料情况下,情形则是不同的。

[0012] 特别地,为了有效地染色角蛋白纤维,在大多数情况下,必须在溶剂(溶剂作用是将其输送到纤维中)存在时使用这些染料中一些。在已知用于此目的的化妆品溶剂中,经常使用芳族溶剂。更特别地可以提到苯甲醇、苄氧基乙醇或苯氧乙醇。

[0013] 然而,芳族醇在这些配制剂中的存在放大了在染色过程期间遇到的头皮和皮肤的污染问题。

[0014] 此外,这表示了对于使用这种染料的另一缺点,芳族溶剂(其在含水介质中是微溶的)的存在,使得需要使用大量共溶剂(通常乙醇)以使得它们和标准染色配制剂相容。

[0015] 本发明的目标之一因此是提出染料组合物,其包含至少一种选自合成疏水直接染料和天然染料的染料,并且其具有令人满意的染色性质,特别地在它们可以产生强烈和彩色的着色的情况下,该着色在同一纤维的末端和根部之间并且在各个纤维之间(甚至在敏化头发上)是均匀的。

[0016] 这些目标及其它目标通过本发明实现,其一个目的是含水染料组合物,其在化妆可接受的介质中包含一种或多种选自具有大于或等于2的logP的合成直接染料和选自天

然染料,或它们混合物的染料,和一种或多种包含直链 C₇-C₁₀ 烷基链的一羟基脂族醇。

[0017] 本发明的目的还是染色人角蛋白纤维,特别地头发的方法,其在于向所述纤维施加根据本发明的组合物。

[0018] 本发明的目的还是多隔室装置或试剂盒,其包括至少一种不含氧化剂的根据本发明的组合物和含一种或多种氧化剂的氧化性组合物。

[0019] 本发明的其它特征和优点通过阅读说明书和实施例将更明显地呈现。

[0020] 应当注意的是,在下文中,除非另有说明,否则值范围的限值包括在该范围中。

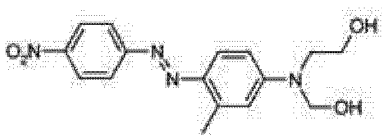
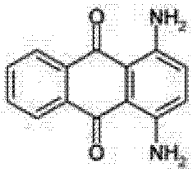
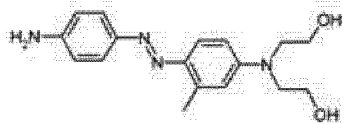
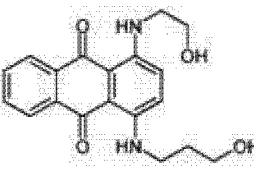
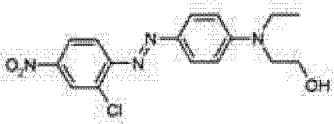
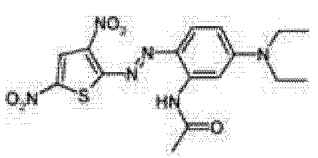
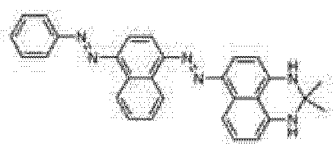
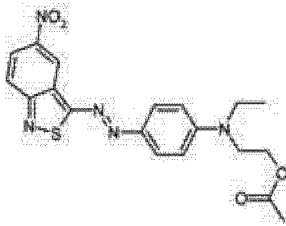
[0021] 如先前指出地,根据本发明的染料组合物包括一种或多种具有大于或等于 2 的 logP 的合成直接染料,或一种或多种天然染料,或其混合物。

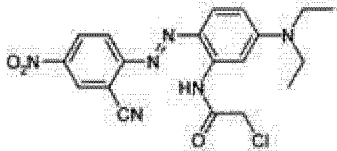
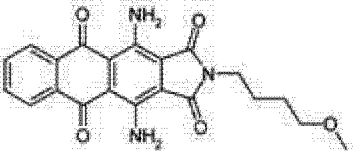
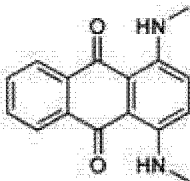
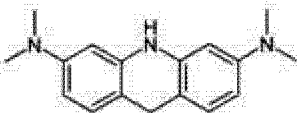
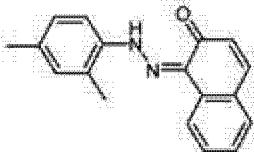
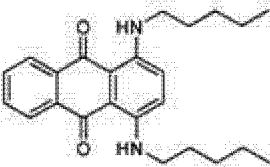
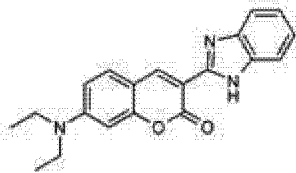
[0022] 术语“合成染料”表示任何其化学结构不是在自然界中被发现的染料。

[0023] 关于该具有大于或等于 2 的 logP 的合成直接染料,提醒的是 logP 值通常表示染料在辛醇和水之间的分配系数。logP 可以根据描述在 Meylan 和 Howard 的文章:“*Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficient*”, J. Pharm. Sci. 84, 83-92 (1995) 中的方法进行计算。该值还可以借助于许多销售的软件包进行计算,其根据分子结构来确定 logP。可以提及的实例是来自 United States Environmental Agency 的 Epiwin 软件。

[0024] 具有大于或等于 2 的 logP 的染料是疏水性染料。

[0025] 特别地,适用于本发明中的染料选自以下化合物,单独的或作为混合物:

染料	化学结构	logP
分散红 17		3.69
分散紫 1		3.0
HC 黄 7		2.38
分散蓝 377		3.21
分散红 13		5.22
分散绿 9		4.23
溶剂黑 3		7.50
分散蓝 148		4.81

分散紫 63		5.30
分散蓝 60		3.38
分散蓝 14		4.25
溶剂橙 15		3.90
溶剂橙 7		4.40
溶剂蓝 14		8.18
分散黄 82		3.68

[0026] 特别地, 先前描述的具有大于或等于 2 的 $\log P$ 的一种或多种合成直接染料相对于该组合物重量占 0.001-15 重量%, 有利地 0.001-10 重量%, 优选地 0.01-10 重量%, 甚至更特别地 0.1-5 重量%。

[0027] 术语“天然染料”表示任何天然地存在的, 和通过从植物基体提取(和可能的纯化)或者经由化学合成进行制备的染料或染料前体。

[0028] 特别地适用于本发明中的天然染料优选地选自 2-羟基萘醌、胡桃醌、茜素、紫红素、胭脂红酸、胭脂酮酸、红梃酚、葱梃酚、原儿茶醛、靛青、靛红、姜黄、小刺青霉素、叶绿素、

叶绿酸、苝红素、氧化苏木精、苏木精、巴西木素、巴西红木精、红花染色剂（例如，红花红）、类黄酮（例如，桑色素、芹菜定和檀香）、花色素类（如 apigeninidin）、类胡萝卜素、单宁、高粱红（sorghum）和胭脂虫红，或其混合物。

[0029] 还可以使用包含这些天然染料的提取物或煎剂，特别地基于指甲花的提取物。

[0030] 优选地，该天然染料（一种或多种）选自 2-羟基萘醌、胡桃醌、茜素、紫红素、胭脂红酸、胭脂酮酸、红梣酚、原儿茶醛、靛青、靛红、姜黄、小刺青霉素、芹菜定、叶绿酸、高粱红、苝红素和胭脂虫红，或其混合物。

[0031] 该天然染料（一种或多种）更特别地相对于该组合物的重量占 0.001-10 重量%，优选地 0.01-8 重量%，更优选地 0.1-5 重量%。

[0032] 关于存在于根据本发明的组合物中的一羟基脂族醇（一种或多种），这些醇包含直链 C₇-C₁₀ 烷基链。这种烷基链是未被取代的，即存在于根据本发明的组合物中的一羟基醇既不与一个或多个 C₂-C₄ 亚烷基进行（聚）氧化烯化，也不进行（聚）甘油化。

[0033] 更确切地说，本发明的一羟基醇具有式 R-OH，R 表示直链 C₇-C₁₀ 烷基链。

[0034] 根据本发明的一个优选的实施方案，一羟基醇是正癸醇。

[0035] 在组合物中的一羟基醇（一种或多种）的含量更特别地占 0.1-50 重量%，相对于所述组合物的重量，优选地 0.1-30 重量%，相对于该组合物的重量。

[0036] 根据本发明的组合物还可以包含一种或多种不同于上述合成直接染料和天然染料的附加染料。特别地，这种或这些附加染料（一种或多种）可以选自具有低于 2 的 logP 的合成直接染料和氧化染料前体，或其组合。

[0037] 具有低于 2 的 logP 的附加合成直接染料（一种或多种）可以选自离子和非离子物种，优选阳离子或非离子物种。

[0038] 可以提及的适合的附加的合成直接染料的实例包括以下直接染料：偶氮染料；次甲基染料；羰基染料；吡嗪染料；硝基（杂）芳基染料；三（杂）芳基甲烷染料；吡啶染料和酞菁染料，单独的或作为混合物。

[0039] 更特别地，偶氮染料包含 -N=N- 官能团，其中两个氮原子不同时地进入（engaged in）环中。然而，不排除该序列 -N=N- 的两个氮原子中之一进入环中。

[0040] 次甲基类染料更特别地是包含至少一个选自 >C=C< 和 -N=C< 的序列的化合物，其中两个原子不同时地进入环中。然而，指出的是，该序列的氮或碳原子之一可以进入环中。更特别地，这类染料源自于真（ture）次甲基类型（包含一个或多个上述的序列 -C=C-）；甲亚胺类型（包含至少一个或多个序列 -C=N-），例如氮杂羰花青（azacarboxyanins）化合物和它们的异构体，二氮杂羰花青（diazacarboxyanins）和它们的异构体，和四氮杂羰花青（tetraazacarboxyanins）；单和二芳基甲烷类型；吲哚胺（indoamine）（或二苯基胺）类型；靛酚类型；或靛苯胺类型化合物。

[0041] 关于羰基类染料，可以提及的实例包括选自以下的染料：吡啶酮、苯醌、蒽醌、萘醌、苯并蒽酮、蒽蒽酮（anthranthrone）、皮蒽酮、吡唑蒽酮、嘧啶蒽酮、黄烷士酮、阴丹酮（idanthrone）、黄酮、（异）紫蒽酮、异吲哚啉酮、苯并咪唑酮、异喹啉酮、蒽吡啶酮、吡唑啉酮、茛酮（perinone）、喹吡啶酮、喹啉酮（quinophthalone）、靛青类、硫靛、萘二甲酰亚胺、蒽嘧啶（anthrapyrimidine）、二酮吡咯并吡咯和香豆素。

[0042] 关于吡嗪类的染料，特别地可以提到吡嗪、吡吨、噻吨、fluorindine、吡啶、

(二) 噻嗪、(二) 噻嗪和焦宁染料。

[0043] 该硝基(杂)芳族染料更特别地是硝基苯或硝基吡啶直接染料。

[0044] 关于卟啉或酞菁类型染料,可以使用阳离子或非阳离子化合物,任选地包含一种或多种金属或金属离子,例如碱金属、碱土金属、锌和硅。

[0045] 可以提及的特别适合的附加的合成直接染料的实例包括硝基苯染料;偶氮直接染料;次甲基直接染料;甲亚胺直接染料,更特别地与二氮杂羰花青和其异构体和四氮杂羰花青(四氮杂五甲川(tetraazapentamethines));醌直接染料,特别地蒽醌,萘醌或苯醌染料;吡嗪直接染料;咕吨直接染料;三芳基甲烷直接染料;吲哚胺(indoamine)直接染料;靛青类直接染料;酞菁和卟啉直接染料;单独或混合物形式。

[0046] 该直接染料优选地选自硝基苯染料;偶氮染料;甲亚胺染料,与二氮杂羰花青和它们的异构体,四氮杂羰花青(四氮杂五甲川);蒽醌直接染料;三芳基甲烷直接染料;单独或混合物形式。

[0047] 更优选地,这些附加直接染料选自硝基苯染料;偶氮直接染料;甲亚胺直接染料,与二氮杂羰花青和它们的异构体,和四氮杂羰花青(四氮杂五甲川);单独或混合物形式。

[0048] 这些染料可以是单发色(monochromophoric)染料(即,包含仅仅一种染料)或多发色(polychromophoric)染料,优选地二-或三发色染料;发色团可能是相同的或不同的,并且来自相同的化学种类或者其它方式。应当注意的是,多发色染料包含多个基团,其每个来自在400-800nm的可见光区中吸收的分子。而且,染料的这种吸收不需要其任何事先氧化或与任何其它化学物种的结合。

[0049] 在多发色染料的情况下,发色团借助于至少一种可以是阳离子的或非阳离子的连接体(linker)连接在一起。

[0050] 在多发色染料中,更特别地可以提到对称的或不对称的偶氮和/或甲亚胺双发色团或三发色染料,优选双发色染料,其一方面包含至少一种任选地稠合的5-或6-元芳族杂环,包含至少一个进入所述杂环中的季铵化氮原子和任选地至少一个其它杂原子(如氮、硫或氧),和另一方面包含至少一个任选地取代的苯基或萘基,其任选地带有至少一个基团OR,其中R表示氢原子,任选地取代的 C_1-C_6 烷基,任选地取代的苯基环,或至少一个基团 $N(R')_2$,其中 R' ,可以是相同的或者不同的,表示氢原子、任选地取代的 C_1-C_6 烷基或任选地取代的苯基环;基团 R' 可以与跟它们连接的氮原子一起形成饱和5-或6-元杂环,或者一个和/或两个基团 R' 每个可以与该氮原子相邻的芳环碳原子一起形成饱和5-或6-元杂环。

[0051] 优选地可以提及的芳族阳离子杂环包括5-或6-元环,其包含1-3个氮原子,优选地1或2个氮原子,其中一个进行季铵化;所述杂环而且任选地与苯环稠合。类似地应该注意的是,杂环可以任选地包含另一个不同于氮的杂原子,例如硫或氧。

[0052] 如果杂环或苯基或萘基是取代的,它们例如使用以下基团进行取代:一个或多个任选地用羟基取代的 C_1-C_8 烷基, C_1-C_2 烷氧基, C_2-C_4 羟基烷氧基,乙酰氨基或氨基(用1个或2个任选地带有羟基的 C_1-C_4 烷基取代)、或两个基团(其可以与跟它们连接的氮原子一起形成任选地包含另一个与氮相同或不同的杂原子的5-或6-元杂环);卤素原子;羟基; C_1-C_2 烷氧基; C_2-C_4 羟基烷氧基;氨基;用1个或2个相同的或不同的任选地带有羟基的

C₁-C₄ 烷基取代的氨基。

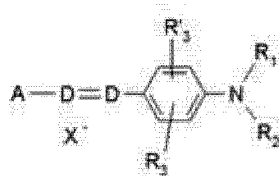
[0053] 优选地,该连接体是直链的、支链的或环状的 C₁-C₂₀ 烷基链,任选地间隔有至少一个杂原子(如氮或氧)和/或至少一个包含这种杂原子的基团(CO 或 SO₂),任选地间隔有至少一个取代的或未被取代的苯基或萘基;任选地间隔有至少一个饱和、不饱和的或芳族的杂环(其可以与苯基环稠合或不稠合),所述杂环包含至少一个进入所述环中的季铵化氮原子和任选地至少一个其它杂原子(如氧、氮或硫);任选地至少一个用两个任选地取代的 C₁-C₁₅ 烷基取代的季铵基团;该连接体不包含任何硝基、亚硝基或过氧基团。

[0054] 如果杂环或芳族环是取代的,它们例如使用以下基团进行取代:一个或多个 C₁-C₈ 烷基(其任选地用羟基取代)、C₁-C₂ 烷氧基、C₂-C₄ 羟基烷氧基、乙酰氨基或氨基(用 1 个或 2 个任选地带有羟基的 C₁-C₄ 烷基取代)、或两个基团(可以与跟它们连接的氮原子一起形成任选地包含另一个与氮相同或不同的杂原子 5- 或 6- 元杂环);卤素原子;羟基;C₁-C₂ 烷氧基;C₂-C₄ 羟基烷氧基;氨基;用 1 个或 2 个相同的或不同的任选地带有羟基的 C₁-C₄ 烷基取代的氨基。

[0055] 在连接体和每个发色团之间的键合通常经由在苯基或萘基环上的杂原子取代基或经由阳离子杂环的季铵化氮原子来进行。

[0056] 在根据本发明可以使用的单发色偶氮、甲亚胺和次甲基直接染料中,可以提到在下面专利申请中描述的阳离子染料:W095/15144、W095/01772 和 EP714954;FR2189006、FR2285851、FR2140205、EP1378544 和 EP1674073。

[0057] 因此,特别地可以提到对应于以下式的阳离子直接染料:



其中:

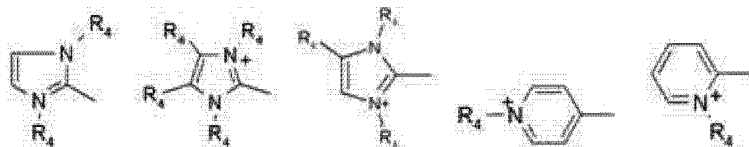
D 表示氮原子或 -CH 基团,

R₁ 和 R₂, 其是相同的或不同的,表示氢原子;C₁-C₄ 烷基,其可以用 -CN、-OH 或 -NH₂ 基团取代,或与该苯环的碳原子一起形成任选地含氧或含氮的杂环,该杂环可以用一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代;4'-氨基苯基,

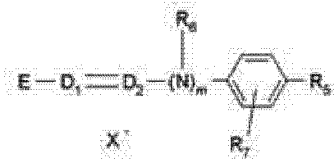
R₃ 和 R'₃, 其是相同的或不同的,表示氢原子或选自氯、溴、碘和氟的卤素原子,或氰基、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基或乙酰氧基,

X⁻ 表示阴离子,其优选地选自氯离子、甲基硫酸根和醋酸根,

A 表示选自以下结构的基团:



其中 R₄ 表示 C₁-C₄ 烷基,其可以用羟基取代;



其中：

R_5 表示氢原子、 C_1-C_4 烷氧基或卤素原子，如溴、氯、碘或氟，

R_6 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基或与苯环碳原子一起形成任选地包含氧和 / 或用一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的杂环，

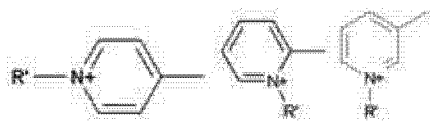
R_7 表示氢或卤素原子，如溴、氯、碘或氟，

D_1 和 D_2 ，其可以是相同的或者不同的，表示氢原子或 $-CH$ 基团，

$m=0$ 或 1 ，

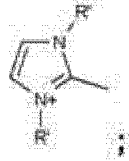
X^- 表示化妆可接受的阴离子，其优选地选自氯离子、甲基硫酸根和醋酸根，

E 表示选自以下结构的基团：



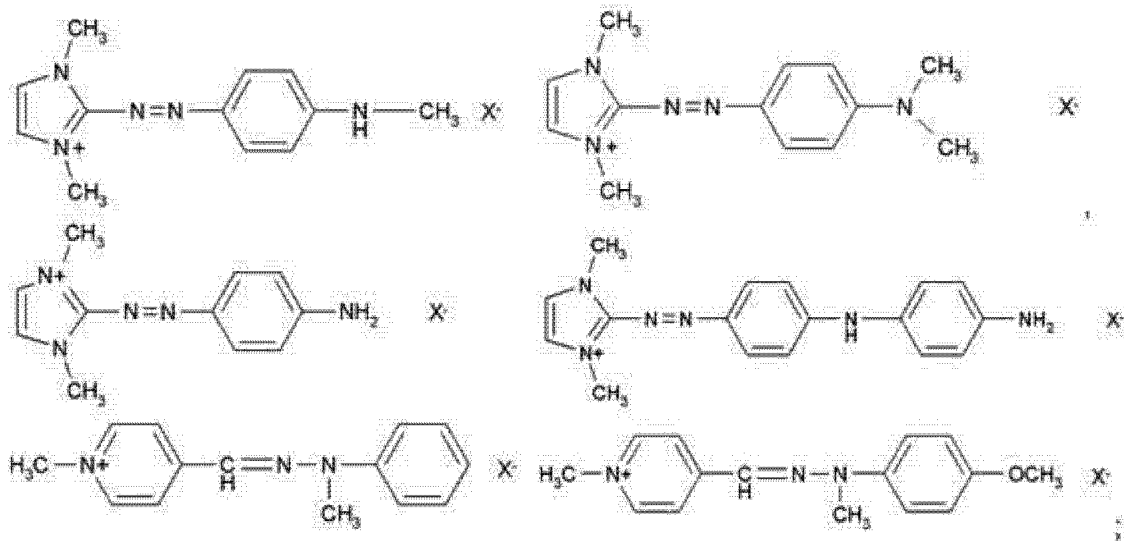
其中 R' 表示 C_1-C_4 烷基；

当 $m=0$ 时和当 D_1 表示氮原子时， E 这时还可以表示以下结构的基团：



其中 R' 表示 C_1-C_4 烷基。

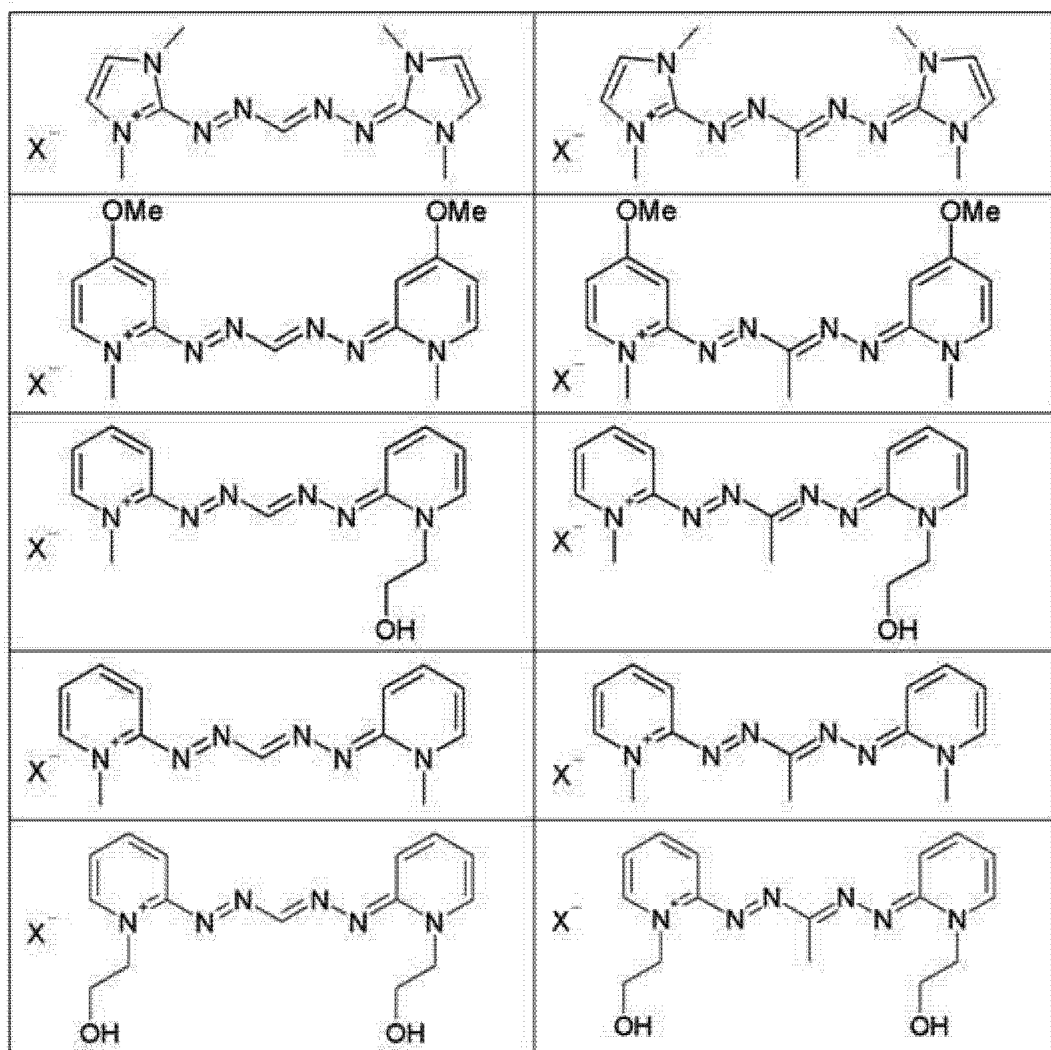
[0058] 在上述的化合物中，最特别地使用以下化合物：



X 如前所定义。

[0059] 在根据本发明可以使用的四氮杂五甲川染料中，可以提到以下在下表中给出的化

合物：



X⁻ 表示阴离子,其优选地选自氯离子、碘离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根和醋酸根。

[0060] 优选地,直接染料选自以下类型的单发色直接染料:硝基苯染料;偶氮染料;甲亚胺染料,与二氮杂羰花青(四氮杂五甲川);蒽醌直接染料;三芳基甲烷直接染料;甚至更特别地选自硝基苯染料;偶氮染料;甲亚胺染料,与二氮杂羰花青和其异构体,四氮杂羰花青染料(四氮杂五甲川);这种染料单独或作为混合物存在。

[0061] 当它们存在时,附加的合成直接染料(一种或多种)占相对于该组合物的重量的0.0001-10重量%,优选地相对于相同参照物的0.005-5重量%。

[0062] 可以存在的氧化染料前体选自氧化显色碱和成色剂。

[0063] 优选地,氧化染料前体包含氧化显色碱或混合物。

[0064] 举例来说,氧化显色碱选自对苯二胺、双(苯基)亚烷基二胺、对氨基苯酚、邻氨基苯酚和杂环碱,和其加成盐。

[0065] 在对苯二胺中,可以提及的是,例如对-苯二胺、对-甲苯二胺、2-氯代-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-羟基乙基)-对-苯二胺、4-N,N-双(β-羟基乙基)氨基-2-甲基苯胺,4-N,N-双(β-羟基乙基)氨基-2-氯苯

胺, 2-β-羟基乙基-对-苯二胺、2-氟代-对-苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、N-(β-羟基丙基)-对-苯二胺、2-羟基甲基-对-苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对-苯二胺、N,N-(乙基-β-羟基乙基)-对-苯二胺、N-(β,γ-二羟基丙基)-对-苯二胺、N-(4'-氨基苯基)-对-苯二胺、N-苯基-对-苯二胺、2-β-羟基乙氧基-对-苯二胺、2-β-乙酰氨基乙氧基-对-苯二胺、N-(β-甲氧基乙基)-对-苯二胺、4-氨基苯基吡咯烷, 2-噻吩基-对-苯二胺、2-β-羟基乙基氨基-5-氨基甲苯, 3-羟基-1-(4'-氨基苯基)吡咯烷, 和其与酸的加成盐。

[0066] 在上述的对苯二胺中, 特别优选对-苯二胺、对-甲苯二胺、2-异丙基-对-苯二胺、2-β-羟基乙基-对-苯二胺、2-β-羟基乙氧基-对-苯二胺、2,6-二甲基-对-苯二胺、2,6-二乙基-对-苯二胺、2,3-二甲基-对-苯二胺、N,N-双(β-羟基乙基)-对-苯二胺、2-氯代-对-苯二胺和 2-β-乙酰氨基乙氧基-对-苯二胺, 和其与酸的加成盐。

[0067] 在可以提及的双(苯基)亚烷基二胺中, 是例如 N,N'-双(β-羟基乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、N,N'-双-(β-羟基乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)亚乙基二胺、N,N'-双(4-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(β-羟基乙基)-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)亚乙基二胺、1,8-双(2,5-二氨基苯氧基)-3,6-二氧杂辛烷, 和其加成盐。

[0068] 在可以提及的对氨基苯酚中, 是例如对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-氯苯酚、4-氨基-3-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚、4-氨基-2-(β-羟基乙基氨基甲基)苯酚和 4-氨基-2-氟苯酚, 和其与酸的加成盐。

[0069] 在可以提及的邻氨基苯酚中, 是例如 2-氨基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚、2-氨基-6-甲基苯酚和 5-乙酰氨基-2-氨基苯酚, 和其加成盐。

[0070] 在可以提及的杂环碱中, 是例如吡啶衍生物、嘧啶衍生物和吡唑衍生物。

[0071] 在可以提及的吡啶衍生物中, 是例如描述在专利 GB 1 026 978 和 GB 1 153 196 中的化合物, 例如 2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶和 3,4-二氨基吡啶, 和其加成盐。

[0072] 其它可用于本发明中的吡啶氧化显色碱是例如描述在专利申请 FR 2801308 中的 3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶氧化显色碱或其加成盐。可以提及的实例包括吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3-基胺、2-乙酰氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3-基胺、2-吗啉-4-基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3-基胺、3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-2-甲酸、2-甲氧基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3-基胺、(3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-7-基) 甲醇、2-(3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-5-基) 乙醇、2-(3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-7-基) 乙醇、(3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-2-基) 甲醇、3,6-二氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶、3,4-二氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶、吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3,7-二胺、7-吗啉-4-基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3-基胺、吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3,5-二胺、5-吗啉-4-基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-3-基胺、2-[(3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-5-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇、2-[(3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-7-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇、3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-5-醇、3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-4-醇、3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-6-醇和 3-氨基吡唑并 [1,5-a] 吡啶-7-醇, 和其加成盐。

[0073] 在嘧啶衍生物中,可以提及的是,例如描述在以下专利中的化合物:DE2359399、JP88-169571、JP05-63124、EP0770375 或专利申请 W096/15765,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、2,5,6-三氨基嘧啶和它们的加成盐和它们的互变异构形式,当互变异构平衡存在时的话。

[0074] 在可以提及的吡啶衍生物中,是描述在以下专利中的化合物:DE3843892、DE4133957 和专利申请 W094/08969、W094/08970、FR-A-2733749 和 DE19543988,如 4,5-二氨基-1-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-(β -羟基乙基)吡啶、3,4-二氨基吡啶、4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基)吡啶、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡啶、4,5-二氨基-3-甲基-1-苯基吡啶、4,5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡啶、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡啶、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-3-叔-丁基-1-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-叔-丁基-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-(β -羟基乙基)-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苄基)吡啶、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡啶、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-甲基吡啶、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-异丙基吡啶、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡啶、4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡啶、3,4,5-三氨基吡啶、1-甲基-3,4,5-三氨基吡啶、3,5-二氨基-1-甲基-4-甲基氨基吡啶、3,5-二氨基-4-(β -羟基乙基)氨基-1-甲基吡啶,和它们的加成盐。还可以使用 4,5-二氨基-1-(β -甲氧基乙基)吡啶。

[0075] 还可以提及的吡啶衍生物包括二氨基-N,N-二氢吡啶并吡啶啉酮,和特别地描述在 FR2 886 136 中的那些,如以下化合物和其加成盐:2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮、2-氨基-3-乙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮、2-氨基-3-异丙基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮、2-氨基-3-(吡咯烷-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮、4,5-二氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮、4,5-二氨基-1,2-二乙基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮、4,5-二氨基-1,2-二(2-羟基乙基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮、2-氨基-3-(2-羟基乙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮、2-氨基-3-二甲基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并-[1,2-a]吡啶啉-1-酮、2,3-二氨基-5,6,7,8-四氢-1H,6H-哒嗪并[1,2-a]吡啶啉-1-酮、4-氨基-1,2-二乙基-5-(吡咯烷-1-基)-1,2-二氢吡啶啉-3-酮、4-氨基-5-(3-二甲基氨基吡咯烷-1-基)-1,2-二乙基-1,2-二氢吡啶啉-3-酮、2,3-二氨基-6-羟基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]吡啶啉-1-酮。

[0076] 将优选地使用的杂环碱包括 4,5-二氨基-1-(β -羟基乙基)吡啶和/或 2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡啶并[1,2-a]-吡啶啉-1-酮和其加成盐。

[0077] 根据本发明的组合物可以任选地包含一种或多种成色剂,其有利地选自通常用于染色角蛋白纤维中的那些。

[0078] 在这些成色剂中,特别地可以提到间苯二胺,间氨基苯酚,间-联苯酚,基于萘的成色剂和杂环成色剂,以及其加成盐。

[0079] 例如可以提到 1,3-二羟基苯、1,3-二羟基-2-甲基苯、4-氯代-1,3-二羟基苯、2,4-二氨基-1-(β -羟基乙氧基)苯、2-氨基-4-(β -羟基乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、3-脲基苯胺、3-脲基-1-二甲基氨基

苯、芝麻酚、1-β-羟基乙基氨基-3,4-亚甲基二苯酚、α-萘酚、2-甲基-1-萘酚、6-羟基吡啶、4-羟基吡啶、4-羟基-N-甲基吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、6-羟基苯并咪唑、3,5-二氨基-2,6-二甲氧基吡啶、1-N-(β-羟基乙基)氨基-3,4-亚甲基二苯酚、2,6-双(β-羟基乙基氨基)甲苯、6-羟基二氢吡啶、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1-H-3-甲基吡啶-5-酮、1-苯基-3-甲基吡啶-5-酮、2,6-二甲基吡啶并-[1,5-b]-1,2,4-三唑、2,6-二甲基-[3,2-c]-1,2,4-三唑和6-甲基吡啶并[1,5-a]苯并咪唑,其与酸的加成盐,和其混合物。

[0080] 通常,在本发明的范围中可以使用的氧化显色碱和成色剂的加成盐特别地选自与酸的加成盐,如盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、磷酸盐和乙酸盐。

[0081] 氧化显色碱(一种或多种),当它们存在于组合物中时,有利地占相对于该组合物的重量的0.0001-10重量%,优选地相对于该组合物的重量0.005-5重量%。

[0082] 该成色剂(一种或多种),如果它们存在的话,有利地占相对于该组合物的重量的0.0001-10重量%,优选地相对于该组合物的重量的0.005-5重量%。

[0083] 根据本发明的染料组合物还可以包含一种或多种调理剂。

[0084] 可以提及的实例包括挥发性的或非挥发性的、直链的、环状的、支链的或无支链的硅酮。硅酮可以呈油、树脂或树胶形式,和它们特别地可以是不溶解于化妆可接受的介质中的聚有机硅氧烷。

[0085] 有机聚硅氧烷更详细地在Walter Noll's "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic Press中进行定义。它们可以是挥发性的或非挥发性的。

[0086] 当它们是挥发性时,硅酮更特别地选自具有60°C-260°C的沸点的那些。

[0087] 还可以使用的调理剂包括阳离子聚合物,如Polyquaterniums 22,6,10,11,35和37,和氯化己二甲胺。

[0088] 在用于本发明中的一种或多种组合物中的调理剂的浓度可以为相对于该组合物的总重量的0.01-10重量%,优选地0.05-5重量%,更优选地0.1-3重量%。

[0089] 根据本发明的组合物还可以包含一种或多种有机增稠剂。

[0090] 有机增稠剂可以选自脂肪酸酰胺(椰子单乙醇酰胺或二乙醇酰胺、氧乙烯化羧酸单乙醇酰胺烷基醚)、聚合物增稠剂,如纤维素基增稠剂(羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或羧甲基纤维素)、瓜尔胶和其衍生物(羟丙基瓜尔胶)、微生物来源的树胶(黄原胶、硬葡聚糖树胶)、丙烯酸或丙烯酰胺氨基丙烷磺酸交联均聚物和缔合聚合物(包含亲水区和脂肪链疏水区的两性聚合物,其在水介质中能可逆地彼此结合或与其它分子结合)。

[0091] 根据一个特定的实施方案,增稠剂是聚合的并且选自纤维素基增稠剂(羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或羧甲基纤维素)、瓜尔胶和其衍生物(羟丙基瓜尔胶)、微生物来源的树胶(黄原胶、硬葡聚糖树胶)和丙烯酸或丙烯酰胺氨基丙烷磺酸交联均聚物。

[0092] 关于缔合增稠剂(associative thickener),可以使用一种或多种非离子或离子性质的聚合物,优选地阴离子或阳离子聚合物。

[0093] 它们的化学结构更特别地包含至少一个亲水区和至少一个疏水区。术语"疏水基"表示具有饱和或不饱和的、直链或支链的烃基链的基团或聚合物,该烃基链包含至少8个碳原子,优选地10-30个碳原子,特别地12-30个碳原子,更优选地18-30个碳原子。

[0094] 优选地,基于烃的基团来自于单官能化合物。举例来说,疏水基可以是来自脂肪

醇,如硬脂醇、十二醇或癸醇。它还可以表示基于烃的聚合物,例如聚丁二烯。

[0095] 在包含至少一个脂肪链(疏水的)阴离子两性聚合物中,可以提到:

-(I) 包含至少一个亲水单元和至少一个脂肪链烯丙基醚单元的聚合物,更特别地其亲水单元是由不饱和烯属阴离子单体,有利地由乙烯基羧酸和最特别地由丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物形成的那些,其脂肪链烯丙基醚单元对应于以下式(A)的单体:



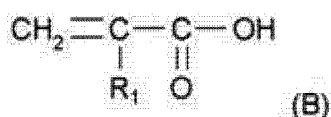
其中 R' 表示 H 或 CH₃, B 表示亚乙氧基, n 是零或表示 1-100 的整数, R 表示选自烷基、芳基烷基、芳基、烷基芳基和环烷基的基于烃的基团,其包含 8-30 个碳原子,优选地 10-24 并且甚至更特别地 12-18 个碳原子。更特别优选的式(A)单元是其中 R' 表示 H, n 等于 10, 和 R 表示硬脂基(C₁₈)的单元。

[0096] 在这些脂肪链阴离子聚合物中,优选的那些是由 20-60 重量%丙烯酸和/或甲基丙烯酸,5-60 重量%(甲基)丙烯酸低级烷基酯,2-50 重量%的式(A)脂肪链烯丙基醚,和 0-1 重量%交联剂形成的聚合物,该交联剂是熟知的可共聚合的聚烯键式不饱和单体,例如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)乙二醇二甲基丙烯酸酯或亚甲基二丙烯酰胺。

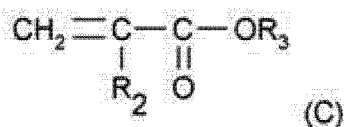
[0097] 在后者聚合物中,最特别优选的聚合物是甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯、聚乙二醇(10EO)硬脂醚(Steareth10)的交联三元共聚物,特别地由 Allied Colloids 公司以名称 Salcare SC 80 和 Salcare SC 90 销售的那些,其是包含 30% 的甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和 steareth-10 烯丙基醚(40/50/10)的交联三元共聚物的水乳状液。

[0098] -(II) 包含至少一个不饱和烯属羧酸类型的亲水单元,和至少一个这样类型疏水单元(如不饱和羧酸(C₁₀-C₃₀)烷基酯)的聚合物。

[0099] 这些聚合物优选地选自其中不饱和烯键羧酸类型的亲水单元对应于以下式(B)的单体的那些:



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,并且这种类型的疏水单元(如不饱和羧酸(C₁₀-C₃₀)烷基酯)对应于以下式(C)的单体:



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), 优选地 H(丙烯酸酯单元)或 CH₃(甲基丙烯酸酯单元), R₃ 表示 C₁₀-C₃₀, 优选地 C₁₂-C₂₂ 烷基。

[0100] 该不饱和羧酸(C₁₀-C₃₀)烷基酯是,例如,丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和丙烯酸十二烷酯,和相应的甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸十二烷酯。

[0101] 在这种类型的脂肪链阴离子聚合物中,将使用的那些更特别地是由包含以下的单体的混合物形成的聚合物:

(i) 基本上丙烯酸,

(ii) 如上所述的式 (C) 酯, 并且其中 R_2 表示 H 或 CH_3 , R_3 表示包含 12-22 个碳原子的烷基,

(iii) 和交联剂, 其是熟知的可共聚合的聚烯键式不饱和单体, 例如邻苯二甲酸二烯丙基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、二烯基苯、(聚)乙二醇二甲基丙烯酸酯或亚甲基二丙烯酰胺。

[0102] 在这种类型的脂肪链阴离子聚合物中, 更特别地将使用由以下形成的那些: 95-60 重量% 丙烯酸 (亲水单元), 4-40 重量% 的丙烯酸 C_{10} - C_{30} 烷基酯 (疏水单元) 和 0-6 重量% 交联可聚合单体, 或者由以下形成的那些: 98-96 重量% 的丙烯酸 (亲水单元), 1-4 重量% 的丙烯酸 C_{10} - C_{30} 烷基酯 (疏水单元) 和 0.1-0.6 重量% 的交联可聚合的单体 (如先前描述的那些)。

[0103] 在上述聚合物中, 根据本发明最特别优选的那些是由 Goodrich 公司以商标名 Pemulen TR1、Pemulen TR2、Carbopol 1382, 更优选地 Pemulen TR1 销售的产品, 和由 SEPPIC 公司以名称 Coatex SX 销售的产品。

[0104] -(III) 马来酸酐/ C_{30} - C_{38} α -烯炔/马来酸烷基酯三元共聚物, 如以名称 Performa V 1608 由 Newphase Technologies 公司销售的产品 (马来酸酐/ C_{30} - C_{38} α -烯炔/马来酸异丙基酯)。

[0105] -(IV) 丙烯酸三元共聚物, 其包含:

(a) 20-70 重量% 的 α , β -单烯键式不饱和羧酸

(b) 20-80 重量% 的不同于 (a) 的非表面活性的 α , β -单烯键式不饱和单体,

(c) 0.5-60 重量% 的非离子单尿烷, 其是一羟基表面活性剂与单烯键式不饱和单异氰酸酯的反应产物。

[0106] 如在专利申请 EP-A-0173109 中描述的那些, 更特别地乙氧基化 (40E0) 山萘醇的甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯/二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯三元共聚物 (作为 25% 水分散体)。

[0107] -(V) 共聚物, 其在它们的单体中包含 α , β -单烯键式不饱和羧酸和 α , β -单烯键式不饱和羧酸和氧化烯化 (C_8 - C_{30}) 脂肪醇的酯。

[0108] 优选地, 这些化合物还包含 α , β -单烯键式不饱和羧酸和 C_1 - C_4 醇的酯作为单体。

[0109] 可以提及的这种类型化合物的实例是由公司 Röhm & Haas 销售的 Aculyn 22, 其是甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/氧化烯化甲基丙烯酸硬脂基酯三元共聚物。

[0110] 脂肪链 (疏水的) 非离子两性聚合物优选地选自:

-(1) 用包含至少一个脂肪链的基团改性的纤维素, 特别地如:

用包含至少一个脂肪链的基团 (如烷基、芳基烷基或烷基芳基) 改性的羟基乙基纤维素, 或其混合物, 其中烷基优选地是 C_8 - C_{22} , 例如由公司 Aqualon 销售的产品 Natrosol Plus Grade 330 CS (C_{16} 烷基), 或由公司 Berol Nobel 销售的产品 Bermocoll EHM 100,

- 用烷基苯基聚亚烷基二醇醚基团改性的羟基乙基纤维素, 如由 Amerchol 公司销售的产品 Amercell Polymer HM1500 (壬基苯基聚乙二醇 (15) 醚),

-(2) 用包含至少一个脂肪链的基团改性的羟丙基瓜尔胶, 如由公司 Lamberti 销售的产品 Esaflo HM 22 (C_{22} 烷基链), 和由公司 Rhône-Poulenc 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，
有，例如

- 由公司 ISP 销售的产品 Antaron V216 或 Ganex V216 (乙烯基吡咯烷酮 / 十六碳烯共聚物)，

- 由公司 ISP 销售的产品 Antaron V220 或 Ganex V220 (乙烯基吡咯烷酮 / 二十烯共聚物)，

- (4) 甲基丙烯酸 C₁-C₆ 烷基酯或丙烯酸 C₁-C₆ 烷基酯和包含至少一个脂肪链的两性单体的共聚物，例如由公司 Goldschmidt 以名称 Antil 208 销售的氧乙烯化丙烯酸甲酯 / 丙烯酸硬脂基酯共聚物，

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

- (6) 具有携带至少一个脂肪链的氨基塑料醚 (aminoplast ether backbone) 主链的聚合物，如由公司 Sud-Chemie 销售的 Pure Thix 化合物，

- (7) 在它们的链中包含通常为聚氧乙烯化性质的亲水嵌段和疏水嵌段的聚氨酯聚醚，其可以是单独的脂族序列和 / 或脂环族和 / 或芳族序列。

[0111] 优选地，聚氨酯聚醚包含至少两个由亲水嵌段分开的包含 8-30 个碳原子的烃基脂肪链，该烃基链可以是侧链或在亲水嵌段末端的链。

[0112] 作为在本发明中可以使用的脂肪链非离子聚氨酯聚醚的实例，可以使用由 Rheox 公司销售的包含脲官能团的 Rheolate 205, 或 Rheolate 208, 204 或 212, 以及来自 Röhm & Haas 公司的 Acrysol RM 184, Aculyn 或 Acrysol 44 和 Aculyn 或 Acrysol 46 [Aculyn 46 是包含 150 或 180 mol 环氧乙烷的聚乙二醇、硬脂醇和亚甲基双 (异氰酸 4- 环己基酯) (SMDI) 的缩聚物, 在麦芽糖糊精 (4%) 和水 (81%) 基质中 15 重量 %; Aculyn 44 是包含 150 或 180mol 环氧乙烷的聚乙二醇、癸醇和亚甲基双 (异氰酸 4- 环己基酯) (SMDI) 的缩聚物, 在丙二醇 (39%) 和水 (26%) 的混合物中 35 重量 %]。

[0113] 还可以提及来自 Akzo 的包含 C₁₂-C₁₄ 烷基链的产品 Elfacos T210 和包含 C₁₈ 烷基链的产品 Elfacos T212, 以及来自 Röhm & Haas 的包含 C₂₀ 烷基链和氨基甲酸乙酯键的产品 DW 1206B, 其以水中 20% 固体含量进行出售。

[0114] 还可以使用这些聚合物的溶液或分散体, 特别地在水中或在含水 - 醇介质中的溶液或分散体。可以提及的这种聚合物的实例为由公司 Rheox 销售的 Rheolate 255, Rheolate 278 和 Rheolate 244。还可以使用由 Röhm & Haas 公司销售的产品 DW 1206F 和 DW 1206J。

[0115] 根据本发明可以使用的聚氨酯聚醚特别地是在 G. Fonnum, J. Bakke 和 Fk. Hansen 文章 - Colloid Polym. Sci 271, 380. 389 (1993) 中描述的那些。

[0116] 所使用的包含至少一个脂肪链 (疏水的) 的阳离子两性聚合物特别地可以选自季铵化纤维素衍生物、阳离子聚氨酯和阳离子聚乙烯基内酰胺, 优选地选自季铵化纤维素衍生物。

[0117] 作为这种类型聚合物的实例, 特别地可以提到:

- 用包含至少一个包含至少 8 个碳原子的脂肪链的基团 (如烷基、芳基烷基或烷基芳基) 改性的季铵化纤维素, 或其混合物,

- 用包含至少一个包含至少 8 个碳原子的脂肪链的基团（如烷基、芳基烷基或烷基芳基）改性的季铵化羟乙基纤维素,或其混合物。

[0118] 由上述季铵化纤维素或羟乙基纤维素携带的烷基优选地包含 8-30 个碳原子。芳基优选地表示苯基、苄基、萘基或蒽基。

[0119] 可以指出的包含 C₈-C₃₀ 脂肪链的季铵化烷基羟乙基纤维素的实例包括由公司 Amerchol 销售的产品 Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X529-18-A, Quatrisoft LM-X529-18B(C₁₂ 烷基) 和 Quatrisoft LM-X529-8(C₁₈ 烷基) 和由 Croda 公司销售的产品 Crodacel QM、Crodacel QL(C₁₂ 烷基) 和 Crodacel QS(C₁₈ 烷基)。

[0120] 增稠性聚合物的含量,如果它们存在的话,通常为相对于染料组合物的重量的 0.05-5 重量%。

[0121] 根据一个特别有利的实施方案,该染料组合物包含一种或多种表面活性剂。这些表面活性剂可以不加区别地选自,单独的或作为混合物:阴离子型、两性型、非离子型、两性离子型和阳离子型表面活性剂。

[0122] 关于离子型表面活性剂,通常使用盐,特别地以下化合物的碱金属盐,如钠盐、铵盐、胺盐、氨基醇盐或碱土金属盐,例如镁盐,单独或作为混合物:

- 烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基酰氨基醚硫酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐;
- 烷基磺酸盐、烷基酰胺磺酸盐、烷基芳基磺酸盐;
- 烷基磺基琥珀酸盐、烷基醚磺基琥珀酸盐、烷基酰胺磺基琥珀酸盐;
- 烷基磺基乙酸盐;
- 酰基肌氨酸盐、酰基谷氨酸盐;
- 聚葡萄糖苷羧酸烷基酯,如聚葡萄糖苷柠檬酸烷基酯、聚葡萄糖苷酒石酸烷基酯和聚葡萄糖苷磺基琥珀酸烷基酯;
- 烷基磺基琥珀酰胺酸盐;
- 酰基羟乙基磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、酰基乳酸盐;
- 烷基-D-半乳糖苷糖醛酸;
- 聚氧化烯化烷基醚羧酸、聚氧化烯化烷基芳基醚羧酸、聚氧化烯化烷基酰氨基醚羧酸;

这些化合物的烷基或酰基(RCO-)包含 10-24 个碳原子,并且芳基优选地表示苯基或苄基;氧化烯(优选地氧乙烯基)的数目为 2-50。

[0123] 关于非离子型表面活性剂,它们可以有利地选自以下化合物,单独或作为混合物:

- 聚乙氧基化、聚丙氧基化或聚甘油化脂肪醇,
 - 聚乙氧基化、聚丙氧基化或聚甘油化 α -二醇,
- 环氧乙烷或环氧丙烷基团的数目为 2-50;丙三醇基团的数目为 2-30;
- 环氧乙烷和环氧丙烷与脂肪醇的缩合物;
 - 包含 2-30mol 环氧乙烷的聚乙氧基化脂肪酰胺;
 - 包含 1-5 个丙三醇基团的聚甘油化脂肪酰胺;
 - 包含 2-30 摩尔环氧乙烷的脱水山梨糖醇的乙氧基化脂肪酸酯,蔗糖的脂肪酸酯;
 - 烷基聚葡萄糖苷,N-烷基葡萄糖胺衍生物;

这些化合物包含至少一个含 10-24 个碳原子的烷基或链烯基链，

- 环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物。

[0124] 在根据本发明的组合物中包括的阳离子型表面活性剂可以特别地选自以下化合物，单独或作为混合物：

- 任选地聚乙氧基化（2 至 30 摩尔环氧乙烷）的伯、仲或叔脂肪胺，和其盐，

- 任选地包含一个或多个酯官能团的季铵盐，如四烷基铵、烷基酰氨基烷基三烷基铵、三烷基苄基铵、三烷基羟基烷基铵或烷基吡啶鎓氯化物或溴化物，和季铵化二酯（quaternary diesters），

- 烷基咪唑啉衍生物；

这些化合物包含至少一个含 10-24 个碳原子的烷基链。

[0125] 最后，该两性表面活性剂可以选自以下化合物，单独的或作为混合物：

- 仲或叔脂族胺衍生物，其中该脂族基团是包含 10-24 个碳原子并包含至少一个水溶性阴离子基团（例如，羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根基团）的线性或支化链，

- 烷基甜菜碱、磺基甜菜碱、烷基酰氨基（ C_6-C_8 ）烷基甜菜碱、烷基酰氨基（ C_6-C_8 ）烷基磺基甜菜碱；

这些化合物包含至少一个含 10-24 个碳原子的烷基链。

[0126] 优选地，该表面活性剂是非离子型、阴离子型或两性型并且甚至更优选地非离子型的。

[0127] 通常，表面活性剂的量占相对于该组合物的重量的 0.01-50 重量%，优选地 0.1-25 重量%。

[0128] 根据本发明的染料组合物还可以包含各种通常用于头发染色的组合物中的助剂，例如阴离子、非离子、两性或两性离子聚合物（不同于先前提及的增稠剂），或其混合物；无机增稠剂，特别地如粘土；抗氧化剂，例如抗坏血酸或异抗坏血酸；还原剂，其中尤其为亚硫酸铵、亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢铵，或硫羟乳酸铵；渗透剂、螯合剂，例如乙二胺四乙酸或其盐；香料；消光剂，例如，二氧化钛；缓冲液；分散剂；成膜剂；神经酰胺；羧酸，特别地芳族羧酸，如苯甲酸；和防腐剂。

[0129] 上述助剂对于它们中每种通常以相对于该组合物重量的 0.01-20 重量%的量存在。

[0130] 该组合物的化妆可接受的介质，其是适合于染色人角蛋白纤维的介质，包含水和任选地一种或多种不同于包含 C_7-C_{10} 直链烷基链的一羟基醇的附加有机溶剂。

[0131] 这种可以提及的附加有机溶剂的实例包括直链或支链的 C_2-C_4 烷醇，如乙醇和异丙醇；多元醇和多元醇醚，例如 2-丁氧基乙醇、己二醇、丙二醇、二丙二醇、丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚和单乙基醚、丙三醇，以及芳族醇，例如苯甲醇、苄氧基乙醇或苯氧乙醇，和其混合物。

[0132] 所述一种或多种附加溶剂可以相对于染料组合物的重量以优选 0.1-40 重量%，更优选地 5-30 重量%的比例存在。

[0133] 应当注意的是在根据本发明的组合物中的水的量优选地大于 10 重量%，更有利地大于或等于 25 重量%。优选地，水含量相对于该组合物的重量为 25-98 重量%。

[0134] 根据本发明的组合物的 pH 可以是 2-13。其优选地是 2-11，更加优选地低于 7，更

好是 2-6。

[0135] 它可以借助于通常用于本领域中的一种或多种酸化剂或一种或多种碱化剂被调节至期望值。

[0136] 在酸化剂中,可以提及的实例包括无机或有机酸,例如盐酸、正磷酸、硫酸、羧酸,例如乙酸、酒石酸、柠檬酸或乳酸,和磺酸类。

[0137] 在碱化剂中,可以提及的实例包括碱金属碳酸盐、烷醇胺,如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺,和其衍生物,氢氧化钠、氢氧化钾和以下式的化合物:



其中 W 为任选地用羟基或 C₁-C₆ 烷基取代的亚丙基残基, R_x、R_y、R_z 和 R_t 可以是相同或不同,代表氢原子或 C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 羟烷基。

[0138] 根据本发明的组合物还可以包含一种或多种氧化剂。在这种情况下,它称为现成即用的组合物。

[0139] 特别地,该现成即用的组合物在施用之前通过使先前描述的组合物与至少一种包含一种或多种氧化剂的组合物临时混合获得。

[0140] 该氧化剂优选地选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或铁氰化物,过氧化盐,例如碱金属或碱土金属(如钠、钾和镁)的过硫酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐。

[0141] 使用过氧化氢是特别地优选的。

[0142] 这种氧化剂有利地由水溶液形式的过氧化氢(过氧化氢水溶液)形成,其滴定度更特别地可以为 1-40 体积,更优选地 5-40 体积。

[0143] 根据本发明的组合物可以由多种组合物的临时混合产生。

[0144] 本发明的另一目的因此由用于染色角蛋白纤维的方法组成,其在于施用先前描述的组合物。

[0145] 根据第一个实施方案,施用的组合物不包含任何氧化剂。在该组合物不包含氧化染色前体(碱或成色剂)的情况下,这种实施方案是特别适合的。

[0146] 根据第二个实施方案,该组合物在至少一种氧化剂存在时进行施用。

[0147] 如果该组合物包含仅仅天然染料和任选地一种或多种附加的合成直接染料作为染料,或者如果该组合物包含一种或多种天然染料,任选地与一种或多种氧化染色前体(碱/成色剂)结合的一种或多种附加的合成直接染料,可以使用这种实施方案。

[0148] 根据这种实施方案的第一种变型,将上面刚详述的并且通过在施用之前使本发明的无氧化剂的组合物与氧化性组合物临时混合获得的现成即用的组合物施用于该纤维。

[0149] 根据这种实施方案的第二种变型,连续地施用不含氧化剂的本发明组合物和氧化性组合物而无中间漂洗。

[0150] 使用的氧化性组合物包含一种或多种如上面所定义的氧化剂。

[0151] 关于可以存在于该氧化性组合物中的有机溶剂,可以参考先前在描述根据本发明的组合物的上下文中指出的名单。应当注意的是该有机溶剂还可以是上述的一种或多种一羟基醇。

[0152] 通常,氧化性组合物的 pH 低于 7。

[0153] 氧化性组合物可以呈溶液、乳化液或凝胶形式。

[0154] 根据希望的盖仑剂型,任选地可以包含一种或多种通常用于染色人角蛋白纤维的领域中的添加剂。再一次地,可以参考上面给出的添加剂的名单。

[0155] 不管所选择的实施方案(有或者没有氧化剂),施用于角蛋白纤维的混合物保留在原处通常约 1 分钟至 1 小时,优选地 10 分钟至 30 分钟。

[0156] 在该方法期间的温度通常为 10-200°C,更特别地在室温(15-25°C)至 80°C 之间,优选地在室温至 60°C 之间。

[0157] 在该处理结束时,人角蛋白纤维任选地用水冲洗,用洗发水洗涤,再用水冲洗,然后干燥或者晾干。

[0158] 优选地,人角蛋白纤维是头发。

[0159] 现在将给出阐述本发明的具体的但决不是限制性的实施例。

实施例

[0160] 制备以下组合物 A, B, C 和 D(比例表示为重量百分比):

	A	B	C	D
癸醇	5%	-	-	-
辛醇	-	5%	-	-
庚醇	-	-	5%	-
己醇				5%
分散红 13	0.5%			
乙醇	15%			
月桂基硫酸钠	2%活性材料			
香料	适量			
水	适量 100%			

然后将每一种组合物施用于包含 90% 白发的天然头绺。

[0161] 在室温下施用时间是 20 分钟。在该停留时间后,使发绺排水、冲洗、洗发水洗涤然后干燥。

[0162] 观察到根据本发明的组合物提供强烈的、快速并且均匀的着色。

[0163] 如果本发明的一羟基醇用乙醇替换,染色性能是非常明显地差的。

[0164] 制备以下组合物 A', B', C' 和 D'(比例表示为重量百分比):

	A'	B'	C'	D'
癸醇	5%	-	-	-
辛醇	-	5%	-	-
庚醇	-	-	5%	-
己醇				5%
地衣红(Orcein)*	0.5%			
乙醇	15%			
月桂基硫酸钠	2%活性材料			
香料	适量			
pH 剂	适量 pH2.7			
水	适量 100%			

* 以参考号 DC251324 由 Panreac 销售

然后将每一种组合物施用于包含 90% 白发的天然头绺。

[0165] 在室温下施用时间是 20 分钟。在该停留时间后,使发绺排水、冲洗、洗发水洗涤然后干燥。

[0166] 观察到根据本发明的组合物提供强烈的、快速并且均匀的着色。

[0167] 如果本发明的一羟基醇用乙醇替换,染色性能是非常明显地差的。