

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800872.3

[45] 授权公告日 2006年3月22日

[11] 授权公告号 CN 1245944C

[22] 申请日 2002.1.22 [21] 申请号 02800872.3

[30] 优先权

[32] 2001.1.26 [33] FR [31] 01/01106

[86] 国际申请 PCT/FR2002/000253 2002.1.22

[87] 国际公布 WO2002/058647 法 2002.8.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.26

[71] 专利权人 莱雅公司

地址 美国巴黎

[72] 发明人 F·科塔德 R·德拉梅特里

审查员 胡 婧

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 罗才希

权利要求书 8 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

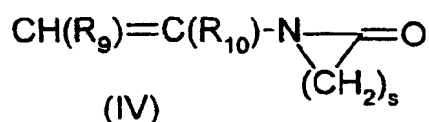
含有阳离子聚乙烯基内酰胺的角质纤维氧化染色组合物

[57] 摘要

本发明涉及用于角质纤维，特别是用于人类角质纤维，更特别用于头发染色的组合物，该组合物在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂，还含有阳离子聚乙烯基内酰胺。本发明还涉及所述组合物的使用方法和装置。

1. 用于人类的角质纤维的氧化染色组合物, 该组合物在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂, 其特征在于, 它还含有至少一种阳离子聚乙烯基内酰胺聚合物, 该聚合物含有:

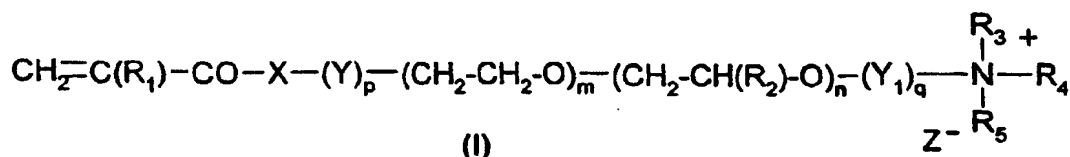
- 5       —a) 一种乙烯基内酰胺型或烷基乙烯基内酰胺型的单体, 它是如通式 (IV) 结构的化合物:



其中:

- s 表示 3~6 的整数,  
 10        $\text{R}_9$  表示氢原子或  $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_5$  烷基,  
 $\text{R}_{10}$  表示氢原子或  $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_5$  烷基,  
 条件是  $\text{R}_9$  和  $\text{R}_{10}$  中至少一个表示氢原子.

—b) 一种如下通式 (I) 的单体:

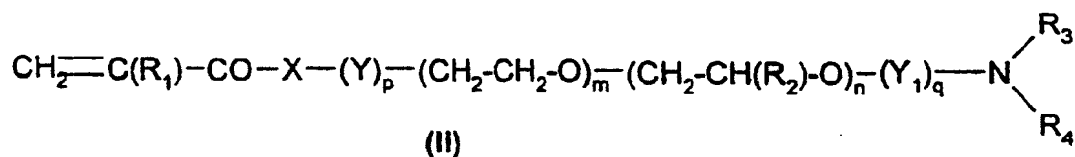


15

其中:

- X 表示氧或基团  $\text{NR}_6$ ,  
 $\text{R}_1$  和  $\text{R}_6$  彼此独立地表示氢原子或  $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_5$  的直链或支链的烷基,  
 20        $\text{R}_2$  表示  $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_4$  的直链或支链的烷基,  
 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  彼此独立地表示氢原子或  $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_5$  烷基, 和  $\text{R}_5$  表示  $\text{C}_9$ ~ $\text{C}_{24}$  的烷基,  
 $\text{Y}$ 、 $\text{Y}_1$  彼此独立地表示  $\text{C}_2$ ~ $\text{C}_{16}$  直链或支链的亚烷基,  
 $p=1$ ,  $q=0$ ,  
 25       m 和 n 彼此独立地表示 0~100 的整数,

Z 表示有机酸或无机酸的阴离子, 和  
c) 一种如下通式 (II) 的单体:



其中:

- 5 X 表示氧或基团  $\text{NR}_6$ ,  
 $\text{R}_1$  和  $\text{R}_6$  彼此独立地表示氢原子或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  的直链或支链的烷基,  
 $\text{R}_2$  表示  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的直链或支链的烷基,  
 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  彼此独立地表示氢原子或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  烷基,  
 $\text{Y}$ 、 $\text{Y}_1$  彼此独立地表示  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{16}$  直链或支链的亚烷基,  
 10  $p$ 、 $q$  彼此独立地表示 0 或 1 的数字,  
 $m$  和  $n$  彼此独立地表示 0 ~ 100 的整数,

条件是:

- 如果  $m$  或  $n$  不是 0, 则  $q$  等于 1,
- 如果  $m$  或  $n$  等于 0, 则  $p$  或  $q$  等于 0.

15 2. 如权利要求 1 的组合物, 其特征在于, 通式 (IV) 的单体是  
 乙烯基吡咯烷酮.

3. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 在通式 (I) 中,  
 $m$  和  $n$  等于 0.

20 4. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 通式 (I) 单体的  
 抗衡离子 Z 选自卤素离子、磷酸根离子、甲基硫酸根离子、甲苯磺  
 酸根离子.

5. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该一种或多种阳  
 离子聚乙烯基内酰胺聚合物含有一种或多种附加的阳离子或非离子单  
 体.

25 6. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 此三元聚合物含  
 有 40 ~ 95% 的单体 (a), 0.25 ~ 50% 的单体 (b) 和 0.1 ~ 55% 的单体  
 (c).

7. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该阳离子聚乙烯

基内酰胺选自：乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/甲苯磺酸十二烷基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基铵三元共聚物、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/甲苯磺酸椰油基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基铵三元共聚物、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/甲苯磺酸或氯化月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基铵三元共聚物。

8. 如权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，该阳离子聚乙烯基内酰胺的重量分子量为 500~20000000。

9. 如权利要求 8 的组合物，其特征在于，该阳离子聚乙烯基内酰胺的重量分子量为 200000~2000000。

10. 如权利要求 9 的组合物，其特征在于，该阳离子聚乙烯基内酰胺的重量分子量为 400000~800000。

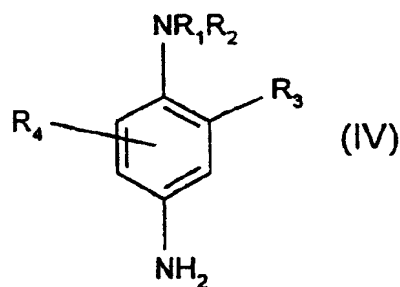
11. 如权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，该一种或多种阳离子聚乙烯基内酰胺的用量为组合物总重量的 0.01~10 重量%。

12. 如权利要求 11 的组合物，其特征在于，该一种或多种阳离子聚乙烯基内酰胺的用量为组合物总重量的 0.1~5 重量%。

13. 如权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，该氧化着色剂选自氧化显色碱和/或偶联剂。

14. 如权利要求 13 的组合物，其特征在于，该氧化显色碱选自邻苯二胺或对苯二胺、双元化合物、邻氨基苯酚或对氨基苯酚、杂环碱及这些化合物与酸的加合盐。

15. 如权利要求 14 的组合物，其特征在于，该对苯二胺选自如下结构式 (IV) 的化合物：



25 其中：

$R_1$  表示氢原子， $C_1 - C_4$  的烷基， $C_1 - C_4$  的单羟基烷基， $C_2 - C_4$  的多

羟基烷基,  $C_1 \sim C_4$  烷氧基  $C_1 \sim C_4$  烷基, 被含氮基团、苯基或 4'-氨基苯基取代的  $C_1 \sim C_4$  烷基;

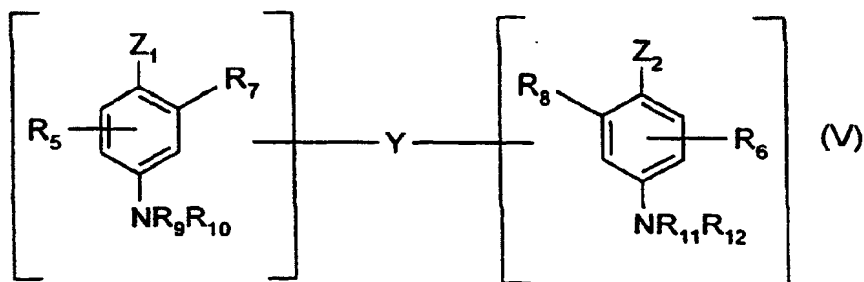
$R_2$  表示氢原子,  $C_1 \sim C_4$  的烷基,  $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基或  $C_2 \sim C_4$  的多羟基烷基,  $C_1 \sim C_4$  烷氧基  $C_1 \sim C_4$  烷基, 被含氮基团取代的  $C_1 \sim C_4$  烷基;

$R_1$  和  $R_2$  可以与它们带有的氮原子形成 5 元或 6 元的含氮杂环, 该环任选地被一个或几个烷基、羟基或氨基取代,

$R_3$  表示氢原子, 卤素原子,  $C_1 \sim C_4$  的烷基, 磺基, 羧基,  $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基或  $C_1 \sim C_4$  的羟基烷氧基,  $C_1 \sim C_4$  乙酰基氨基烷氧基,  $C_1 \sim C_4$  的甲磺酰基氨基烷氧基或  $C_1 \sim C_4$  的氨基甲酰基氨基烷氧基,

$R_4$  表示氢原子、卤素原子或  $C_1 \sim C_4$  的烷基。

16. 如权利要求 14 的组合物, 其特征在于, 该二元化合物选自如下结构式 (V) 的化合物:



15 其中:

— $Z_1$  和  $Z_2$  相同或不同, 表示羟基或可以被  $C_1 \sim C_4$  的烷基或被连键 Y 部分取代的  $NH_2$ ;

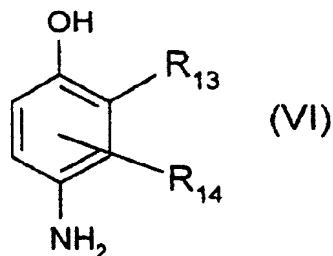
—连键 Y 部分表示具有 1-14 个碳原子的亚烷基, 可以是直链的, 也可以是支链的, 可以插入一个或几个含氮的基团和/或一个或几个杂原子, 或者可以被它们封端, 以及任选被一个或几个羟基或  $C_1 \sim C_6$  的烷氧基取代;

— $R_5$  和  $R_6$  表示氢原子或卤素原子,  $C_1 \sim C_4$  的烷基,  $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基,  $C_2 \sim C_4$  的多羟基烷基,  $C_1 \sim C_4$  的氨基烷基或连键 Y 部分;

— $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  相同或不同, 表示氢原子, 连键 Y 部分或  $C_1 \sim C_4$  的烷基;

条件是, 通式 (V) 的化合物每个分子只含有一个连键 Y 部分。

17. 如权利要求 14 的组合物, 其特征在于, 该对氨基苯酚选自如下结构式 (VI) 的化合物:



5 其中:

$R_{13}$  表示氢原子, 卤素原子,  $C_1 \sim C_4$  的烷基,  $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基,  $C_1 \sim C_4$  烷氧基  $C_1 \sim C_4$  烷基或  $C_1 \sim C_4$  的氨基烷基, 或  $C_1 \sim C_4$  羟基烷基  $C_1 \sim C_4$  氨基烷基,

$R_{14}$  表示氢原子或卤素原子,  $C_1 \sim C_4$  的烷基,  $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基,  $C_2 \sim C_4$  的多羟基烷基,  $C_1 \sim C_4$  的氨基烷基,  $C_1 \sim C_4$  的氰基烷基或  $C_1 \sim C_4$  烷氧基  $C_1 \sim C_4$  烷基。

18. 如权利要求 13 的组合物, 其特征在于, 该氧化显色碱的浓度是组合物总重量的 0.0005 ~ 12 重量%。

19. 如权利要求 13 的组合物, 其特征在于, 该偶联剂选自间亚苯基二胺、间氨基苯酚、间(苯)二酚、杂环偶联剂和这些化合物与酸的加合盐。

20. 如权利要求 13 的组合物, 其特征在于, 存在偶联剂的浓度是组合物总重量的 0.0001 ~ 10 重量%。

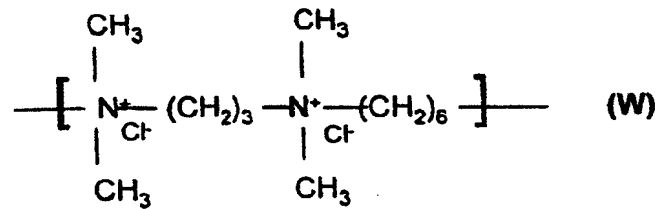
21. 如权利要求 13 的组合物, 其特征在于, 该氧化着色剂与酸的加合盐选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

22. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该组合物还含有直接着色剂。

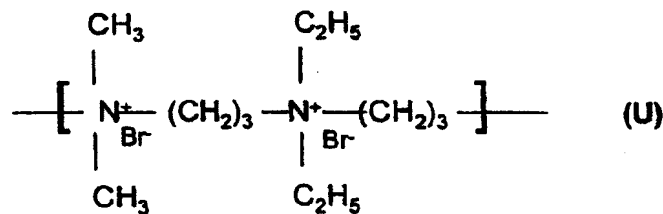
23. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该组合物还含有至少一种不同于在权利要求 1 ~ 12 中所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺的两性聚合物或阳离子聚合物。

24. 如权利要求 23 的组合物, 其特征在于, 该阳离子聚合物是

由相当于如下通式 (W) 的重复链节组成的聚季铵:



25. 如权利要求 23 的组合物, 其特征在于, 该阳离子聚合物是由相当于如下通式 (U) 的重复链节组成的聚季铵:



26. 如权利要求 23 的组合物, 其特征在于, 该两性聚合物是含有至少丙烯酸和二甲基二烯丙基铵盐为单体的共聚物。
27. 如权利要求 23 的组合物, 其特征在于, 该阳离子或两性聚合物的含量是组合物总重量的 0.01~10 重量%。
28. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该组合物还含有至少一种选自阴离子、阳离子、非离子或两性的表面活性剂。
29. 如权利要求 28 的组合物, 其特征在于, 该表面活性剂的含量是组合物总重量的 0.01~40 重量%。
30. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该组合物还含有至少一种附加的增稠剂。
31. 如权利要求 30 的组合物, 其特征在于, 该附加增稠剂的含量是组合物总重量的 0.01~10 重量%。
32. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该组合物还含有至少一种还原剂, 其含量是组合物总重量的 0.05~3 重量%。
33. 如权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于, 该组合物还含有氧化剂。

34. 如权利要求 33 的组合物, 其特征在于, 该氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属的溴酸盐或铁氰酸盐、过酸盐、任选分别具有供体或辅助因子的氧化还原酶。

5 35. 如权利要求 34 的组合物, 其特征在于, 该氧化剂是过氧化氢。

36. 如权利要求 35 的组合物, 其特征在于, 该氧化剂是双氧水, 其滴定度为 1~40 体积。

37. 给人类的角质纤维的染色方法, 其特征在于, 该方法包括在该纤维上涂布至少一种在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂  
10 和至少一种阳离子聚乙烯基内酰胺的组合物 A, 在碱性、中性或酸性 pH 值下, 借助于含有至少一种氧化剂的组合物 B 可显示出颜色, 该组合物 B 刚好在组合物使用时被混合, 或者组合物 B 顺序进行涂布而不进行中间的漂洗, 而该阳离子聚乙烯基内酰胺如在前面权利要求 1~12 所定义, 它可存在于组合物 A 中或者在组合物 B 中, 或者在组  
15 合物 A 和 B 的任一种中。

38. 如权利要求 37 的方法, 其特征在于, 该方法包括在干燥或湿润的角质纤维上涂布在使用时由组合物 (A) 和 (B) 即时制备的即时可用的组合物、在 1~60 分钟的时间内让其起作用、漂洗此纤维, 然后任选地用香波洗涤, 然后再次用水漂洗并且干燥。

20 39. 如权利要求 37 或 38 的方法, 其特征在于, 该组合物 A 和/或组合物 B 另外还含有至少一种如权利要求 23~27 中任何一项所定义的阳离子或两性聚合物和至少一种表面活性剂。

40. 给人类的角质纤维的染色方法, 其特征在于, 该方法包括在干燥或湿润的角质纤维上涂布在使用时刻由含有至少一种氧化着色剂, 但不含在前面权利要求 1~12 中任何一项中所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺的组合物 A'、含有至少一种如权利要求 1~12 中任何一项所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺的另一种组合物 A'' 和氧化组合物 B 即时制备的即时可用组合物、让其停留 1~60 分钟起作用、漂洗此纤维、任选用香波洗涤, 然后重新漂洗和将其干燥。

30 41. 如权利要求 40 的方法, 其特征在于, 该组合物 A' 和/或组合物 B 另外还含有至少一种如权利要求 23~27 中任何一项所定义的阳离子或两性聚合物和至少一种表面活性剂。

42. 用于给人类角质纤维染色用的 2 盒式装置或者说“套件”，其特征在于，一个盒装有组合物 A1，另一个盒装有组合物 B1，该组合物 A1 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂，而该组合物 B1 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化剂、至少一种如权利要求 1~12 中任何一项所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺，它可存在于组合物 A1 或 B1 中，或者存在于 A1 和 B1 的每一种中。

43. 用于给人类角质纤维染色用的 3 盒式装置，其特征在于，在第一个盒中装有组合物 A2，第二个盒装有组合物 B2，而第三个盒装有组合物 C，该组合物 A2 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂，该组合物 B2 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化剂，而组合物 C 在适合于染色的介质中含有至少一种如权利要求 1~12 所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺，该组合物 A2 和/或组合物 B2 也可以含有如权利要求 1~12 中所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺。

### 含有阳离子聚乙烯基内酰胺 的角质纤维氧化染色组合物

5 本发明涉及含有至少一种氧化着色剂和至少一种阳离子聚乙烯基内酰胺的角质纤维的氧化染色组合物，角质纤维特别涉及人类的角质纤维，更具体涉及头发。

用含有氧化着色剂前体，一般称为“氧化显色碱”(bases  
d'oxydation)，特别是邻苯二胺或对苯二胺、邻氨基苯酚或对氨基苯  
10 酚和杂环碱的染色组合物给角质纤维，特别是人类的头发染色是已知的。

氧化着色剂前体是一种开始时颜色很浅或者没有颜色的化合物，  
在氧化剂存在下，它形成有色的化合物，就显示出给头发染色的能力。  
这些有色化合物的形成或者是由于氧化显色碱本身的氧化缩合，或者  
15 是由于氧化显色碱和着色改进剂，或者叫偶联剂进行氧化缩合，这种  
偶联剂一般存在于氧化染色使用的染色组合物中，更具体是间苯二  
胺、间氨基苯酚和间苯二酚，以及某些杂环化合物。

一部分由氧化显色碱组成和另一部分由偶联剂组成的各式各样的  
分子能够得到很丰富的颜色谱。

20 为了把氧化着色剂的化合物涂布在头发上而不流到脸上或应该染色的范围以外，迄今为止我们一直使用传统的增稠剂，比如交联的聚丙烯酸、羟乙基纤维素、某些聚氨酯、蜡或HLB（亲水亲脂平衡）的非离子表面活性剂，它一般选择当用水和/或表面活性剂稀释时会产生凝胶剂的效果。

25 但是，本申请人发现，上面提到的增稠系统在保证与被染的头发有良好的美容状态的同时，不能得到很丰富的色调、低选择性的色彩和良好的附着性。另外，还发现，含有一种或多种氧化着色剂和现有技术增稠剂的即时可用染色组合物，既不能够满意地精确地涂布而不滴下，也不能随着时间的进展不让粘度降低。

30 在对提到的问题进行了深入的研究以后，本申请人现在发现，如果把有效量的阳离子聚乙烯基内酰胺加入到(i)含有一种或多种氧化着色剂和任选含有一种或多种偶联剂的组合物(或组合物A)中；

(ii) 氧化剂组合物 (或组合物 B) 中; 或 (iii) 同时在两种组合物中, 就可以得到一种可即时使用的氧化染色组合物, 它不会流动, 因而就固着在涂布点上, 它能够得到丰富的色调和具有低选择性的颜色 (光亮) 和对化学试剂 (香波、烫发药剂) 或天然物 (光线、汗液) 的良好耐性, 同时给头发以良好的化妆性能。

这些发现都是基于本发明的。

因此, 本发明的目的是在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂的用于角质纤维, 特别是用于人类的角质纤维, 特别是用于头发的氧化染色组合物, 其特征在于, 它还含有至少一种阳离子聚乙烯基内酰胺。

本发明的另一个目的是即时可用的用于角质纤维染色的组合物, 该组合物含有至少一种氧化着色剂和至少一种如下面所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺和氧化剂。

所谓“即时可用的组合物”, 在本发明意义上指的是该组合物可以原样涂布在角质纤维上, 这就是说在使用或者得到两种或几种组合物即时配制的混合物之前可以按原样储存。

本发明还提供一种角质纤维的染色方法, 特别是如头发的人类角质纤维的染色方法, 该方法包括在该纤维上涂布至少一种组合物 A, 该组合物 A 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂, 在碱性、中性或酸性 pH 值下, 借助于含有至少一种氧化剂的组合物 B 可显示出颜色, 该组合物 B 刚好在组合物使用时刻被混合, 或者该组合物 B 顺序进行涂布而不进行中间的漂洗, 和至少一种阳离子聚乙烯基内酰胺, 而该阳离子聚乙烯基内酰胺如下面所定义, 它可存在于组合物 A 中或者在组合物 B 中, 或者在组合物 A 和 B 的任一种中。

本发明的还有一个目的是具有多个盒的染色装置或者说“套件”。

按照本发明具有两个盒的装置包括一个含有组合物 A1 的盒和另一个含有组合物 B1 的盒, 在组合物 A1 中, 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂, 而在组合物 B1 中, 是在适合于染色的介质中含有氧化剂和如下面所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺, 它存在于组合物 A1 或组合物 B1 中, 或者存在于组合物 A1 和 B1 的每一种当中。

按照本发明的具有 3 个盒的装置包括一个含有组合物 A2 的第一盒、一个含有组合物 B2 的第二盒和一个含有组合物 C 的第三小盒,

5 组合物 A2 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化着色剂, 组合物 B2 在适合于染色的介质中含有至少一种氧化剂, 而组合物 C 在适合于染色的介质中含有至少一种如下面所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺, 组合物 A2 和/或组合物 B2 也可以含有如下面所定义的阳离子聚乙烯基内酰胺。

在下面的叙述和实施例当中, 本发明的其他特征、方面、目的和优点都将显示得更加清楚。

10 不希望与任何理论相联系, 显然按照本发明和如下面将要定义的阳离子聚乙烯基内酰胺所带来的优点与结合型的聚合物增稠剂的特性有关。

结合型聚合物是, 在配方的介质中, 其分子能够互相结合或者与其它化合物分子相结合的一类聚合物。

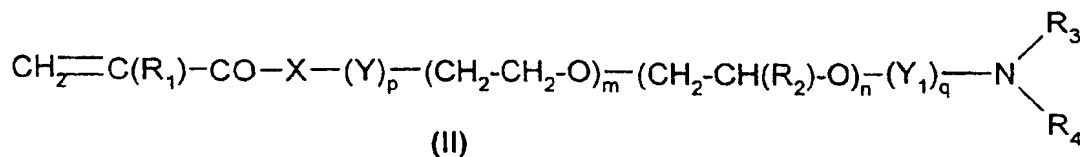
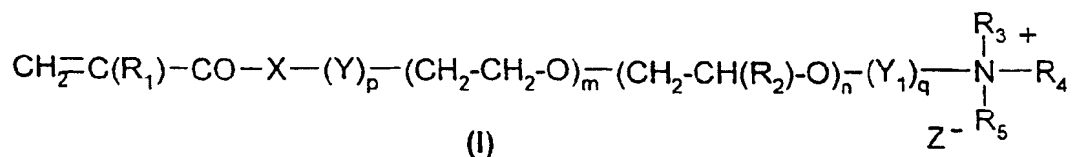
其化学结构一般还包括至少一个亲水区和至少一个疏水区, 此一个或多个疏水区含有至少一根脂肪链。

15 按照本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺

按照本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺含有:

—a) 至少一种乙烯基内酰胺型或烷基乙烯基内酰胺型的单体;

—b) 至少一种如下结构 (I) 或 (II) 的单体:



20

其中:

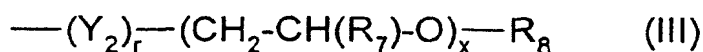
X 表示氧或基团  $\text{NR}_6$ ,

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_6$  彼此独立地表示氢原子或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  的直链或支链的烷基,

$\text{R}_2$  表示  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的直链或支链的烷基,

25  $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  和  $\text{R}_5$  彼此独立地表示氢原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$  的直链或支链的烷基

或如通式 (III) 的基团:



Y、Y<sub>1</sub> 和 Y<sub>2</sub> 彼此独立地表示 C<sub>2</sub> ~ C<sub>16</sub> 直链或支链的亚烷基,

5 R<sub>7</sub> 表示氢原子或 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 直链或支链的烷基, 或者 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 直链或支链的羟基烷基,

R<sub>8</sub> 表示氢原子或 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> 直链或支链的烷基,

p、q 和 r 彼此独立地表示 0 或 1 的整数,

m 和 n 彼此独立地表示 0 ~ 100 的整数,

10 x 表示 1 ~ 100 的数字,

Z 表示有机酸或无机酸的阴离子,

条件是:

—取代基 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 或 R<sub>8</sub> 中至少一个表示 C<sub>9</sub> ~ C<sub>30</sub> 的直链或支链的烷基,

15 —如果 m 或 n 不是 0, 则 q 等于 1,

—如果 m 或 n 等于 0, 则 p 或 q 等于 0。

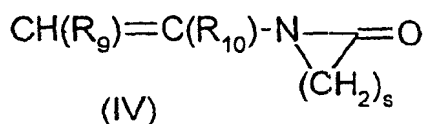
按照本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺可以是交联的或者没有交联的, 也可以是嵌段聚合物。

20 通式 (I) 单体的抗衡离子 Z<sup>-</sup> 优选自卤素离子、磷酸根离子、甲基硫酸根离子 (l'ion méthosulfate) 和甲苯磺酸根离子。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 优选彼此独立地表示氢原子或 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> 的直链或支链的烷基。

单体 b) 更优选是通式 (I) 的单体, 其中更优选 m 和 n 等于 0。

25 乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺单体优选是如下结构 (IV) 的化合物:



其中:

s 表示 3-6 的整数,

$R_9$  表示氢原子或  $C_1 \sim C_5$  直链或支链的烷基,

$R_{10}$  表示氢原子或  $C_1 \sim C_5$  直链或支链的烷基,

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  中至少一个表示氢原子。

5 单体 (IV) 更优选是乙烯基吡咯烷酮。

按照本发明的阳离子乙烯基内酰胺聚合物还可以含有一种或多种另外的单体, 优选是阳离子的或非离子的。

作为本发明更优选的化合物, 可以举出如下的三元共聚物, 该共聚物含有至少以下的成分:

10 a) 一种通式 (IV) 的单体;

b) 一种通式 (I) 的单体, 其中  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $R_3$  和  $R_4$  彼此独立地表示氢原子或  $C_1 \sim C_5$  烷基, 而  $R_5$  表示  $C_9 \sim C_{24}$  的烷基, 以及

c) 一种通式 (II) 的单体, 其中  $R_3$  和  $R_4$  彼此独立地表示氢原子或  $C_1 \sim C_5$  烷基。

15 更优选使用含有 40-95 重量%的单体 (a), 0.1-55 重量%的单体 (c) 和 0.25-50 重量%的单体 (b) 的三元共聚物。

在专利 WO-00/68,282 中叙述了这样的三元共聚物, 其内容作为本发明的组成部分。

20 作为本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺聚合物, 特别使用乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/甲苯磺酸十二烷基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基铵三元共聚物、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/甲苯磺酸椰油基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基铵三元共聚物、乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/甲苯磺酸或氯化月桂基二甲基甲基丙烯酰胺基丙基铵三元共聚物。

25 按照本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺聚合物, 其重均分子量优选为 500-20000000。更特别为 200000-2000000, 更优选为 400000-800000。

30 在本发明的染色组合物中, 如上所述的一种或多种聚乙烯基内酰胺聚合物的用量优选是组合物总重量的大约 0.01-10 重量%。更优选是大约 0.1-5 重量%。

#### 氧化着色剂

在本发明中可以使用的氧化着色剂选自氧化显色碱和/或偶联剂。

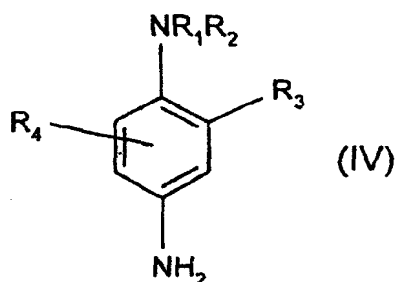
本发明的组合物优选含有至少一种氧化显色碱。

在本发明的范围内可以使用的氧化显色碱选自在氧化染色领域传统上已知的氧化显色碱，其中特别可以举出邻苯二胺和对苯二胺、二元化合物 (bases doubles)、邻氨基苯酚和对氨基苯酚、下面的杂环

5 碱及其与酸的加合盐。

特别可以举出：

— (A) 如下通式 (IV) 的对苯二胺及其与酸的加合盐：



10 其中：

$R_1$  表示氢原子， $C_1 - C_4$  的烷基， $C_1 - C_4$  的单羟基烷基， $C_2 - C_4$  的多羟基烷基， $C_1 - C_4$  烷氧基  $C_1 - C_4$  烷基，被含氮基团、苯基或 4'-氨基苯基取代的  $C_1 - C_4$  烷基；

$R_2$  表示氢原子， $C_1 - C_4$  的烷基， $C_1 - C_4$  的单羟基烷基或  $C_2 - C_4$  的多羟基烷基， $C_1 - C_4$  烷氧基  $C_1 - C_4$  烷基或被含氮基团取代的  $C_1 - C_4$  烷基；

15

$R_1$  和  $R_2$  可以与它们带有的氮原子形成 5 元或 6 元的含氮杂环，该环任选地被一个或几个烷基、羟基或脲基取代，

$R_3$  表示氢原子，比如氮原子的卤素原子， $C_1 - C_4$  的烷基，磺基，羧基， $C_1 - C_4$  的单羟基烷基， $C_1 - C_4$  的羟基烷氧基， $C_1 - C_4$  乙酰基氨基烷氧基， $C_1 - C_4$  的甲磺酰基氨基烷氧基或  $C_1 - C_4$  的氨基甲酰基氨基烷氧基，

20

$R_4$  表示氢原子、卤素原子或  $C_1 - C_4$  的烷基。

在实施通式 (IV) 的含氮基团中可以特别举出氨基， $C_1 - C_4$  单烷基氨基， $C_1 - C_4$  二烷基氨基， $C_1 - C_4$  三烷基氨基， $C_1 - C_4$  单羟基烷基氨基，咪唑啉脒盐和铵盐。

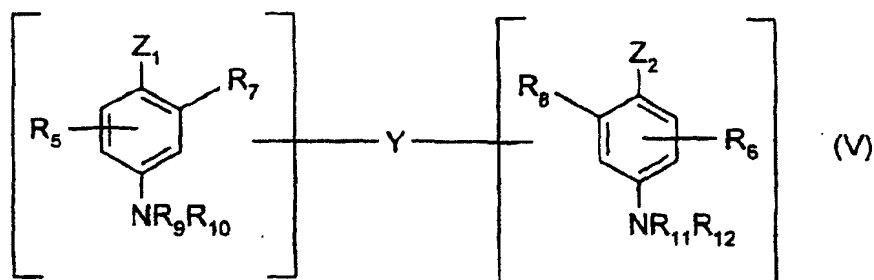
25

在上述通式 (IV) 的对苯二胺中, 可以更特别地举出对苯二胺, 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-二( $\beta$ -羟乙基)-对苯二胺, 4-N, N-二( $\beta$ -羟乙基)-氨基-2-氯-苯胺, 2- $\beta$ -羟乙基对苯二胺, 2-氟-对苯二胺, 2-异丙基对苯二胺, N-( $\beta$ -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, N-(乙基,  $\beta$ -羟乙基)对苯二胺, N-( $\beta$ ,  $\gamma$ -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, 2-羟基乙氧基-对苯二胺, 2-乙酰基氨基乙氧基对苯二胺, N-( $\beta$ -甲氧基乙基)-对苯二胺, 2-甲基-1-N- $\beta$ -羟乙基对苯二胺和它们与酸的加合盐。

在上述通式 (IV) 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- $\beta$ -羟乙基对苯二胺、2- $\beta$ -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-二( $\beta$ -羟乙基)-对苯二胺、2-氯对苯二胺和它们与酸的加合盐。

—(B) 按照本发明, 所谓“二元化合物”, 指的是含有至少两个芳香环, 而且上面带有氨基和/或羟基的化合物。

在本发明的颜色组合物中可以作为氧化显色碱的二元化合物中, 可以特别举出符合下面通式 (V) 的化合物及其与酸的加合盐:



其中:

— $Z_1$  和  $Z_2$  相同或不同, 表示羟基或可以被  $C_1 \sim C_4$  的烷基或被连键 Y 取代的  $\text{NH}_2$ ;

—连键 Y 部分表示具有 1~14 个碳原子的亚烷基，可以是直链的，也可以是支链的，可以插入一个或几个含氮的基团和/或一个或几个杂原子，比如氧原子、硫原子或氮原子，或者被一个或多个含氮的基团和/或一个或多个杂原子，比如氧原子、硫原子或氮原子封端，任  
5 选被一个或几个羟基或  $C_1 \sim C_6$  的烷氧基取代；

— $R_5$  和  $R_6$  表示氢原子、卤素原子、 $C_1 \sim C_4$  的烷基、 $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基、 $C_2 \sim C_4$  的多羟基烷基、 $C_1 \sim C_4$  的氨基烷基或连键 Y 部分；

— $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  相同或不同，表示氢原子、连键 Y 部分或  $C_1 \sim C_4$  的烷基；

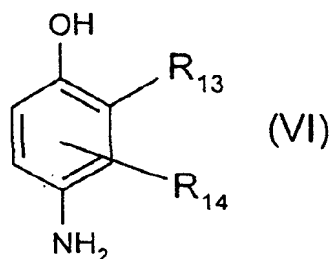
10 条件是，通式 (V) 的化合物每个分子只含有一个连键 Y 部分。

在上述通式 (V) 的含氮基团中，尤其可以列举氨基， $C_1 \sim C_4$  单烷基氨基， $C_1 \sim C_4$  二烷基氨基， $C_1 \sim C_4$  三烷基氨基， $C_1 \sim C_4$  单羟基烷基氨基，咪唑啉鎓和铵。

在如上所述的通式 (V) 的双元化合物中，更特别可以举出  $N, N'$ -二(β-羟乙基)- $N, N'$ -二-(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、 $N, N'$ -二-(β-羟乙基)- $N, N'$ -二(4'-氨基苯基)-乙二胺、 $N, N'$ -二-(4-氨基苯基)-四亚甲基二胺、 $N, N'$ -二(β-羟乙基)- $N, N'$ -二-(4-氨基苯基)-四亚甲基二胺、 $N, N'$ -二-(4-甲基-氨基苯基)-四亚甲基二胺、 $N, N'$ -二-(乙基)- $N, N'$ -二(4'-氨基-3'-甲基苯基)-乙二胺、1,8-二-(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧杂环辛烷和它们与酸的加合盐。  
20

在这些通式 (V) 的双元化合物中， $N, N'$ -二-(β-羟乙基)- $N, N'$ -二-(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇、1,8-二-(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧杂环辛烷 (dioxaoctane) 或者它们和酸的加合盐是特别优选的。

25 — (C) 符合下面通式 (VI) 的对氨基苯酚及其与酸的加合盐：



其中:

$R_{13}$  表示氢原子, 如氟的卤素原子,  $C_1 \sim C_4$  的烷基,  $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基,  $C_1 \sim C_4$  烷氧基  $C_1 \sim C_4$  烷基或  $C_1 \sim C_4$  氨基烷基或  $C_1 \sim C_4$  羟基烷基  $C_1 \sim C_4$  氨基烷基,

- 5  $R_{14}$  表示氢原子或如氟的卤素原子,  $C_1 \sim C_4$  的烷基,  $C_1 \sim C_4$  的单羟基烷基,  $C_2 \sim C_4$  的多羟基烷基,  $C_1 \sim C_4$  的氨基烷基,  $C_1 \sim C_4$  的氰基烷基或  $C_1 \sim C_4$  烷氧基  $C_1 \sim C_4$  烷基。

在如上所述的通式 (VI) 的对氨基苯酚中, 可以更特别地举出对氨基苯酚、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、4-氨基-2-( $\beta$ -羟乙基-氨基甲基)-苯酚和它们与酸的加合盐。

— (D) 在本发明的范围内可作为氧化显色碱使用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、5-乙酰胺基-2-氨基苯酚和它们与酸的加合盐。

— (E) 在本发明的染色组合物中可以作为氧化显色碱使用的杂环碱, 可以更特别地举出吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物以及它们与酸的加合盐。

在吡啶衍生物中, 可以更特别地举出比如在专利 GB-1, 026, 978 和 GB-1, 153, 196 中叙述的化合物, 比如 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-( $\beta$ -甲氧基乙基)-氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶、3, 4-二氨基吡啶及其与酸的加合盐。

在嘧啶衍生物中, 可以更特别地举出比如在德国专利 DE-2, 359, 399 或日本专利 JP 88-169, 571 和 JP 91-10, 659 或专利申请 WO 96/15, 765 中叙述的化合物, 比如 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, 6-三氨基嘧啶和吡唑并嘧啶衍生物, 比如在专利 Fr-A-2, 750, 048 中提到的, 其中可以举出吡唑并-[1, 5a]-嘧啶-3, 7-二胺、2, 5-二甲基-吡唑并[1, 5a]-嘧啶-3, 7-二胺、吡唑并-[1, 5a]-嘧啶 3, 5-二胺、2, 7-二甲基-吡唑并-[1, 5a]-嘧啶 3, 5-二胺、3-氨基-吡唑并-[1, 5a]-嘧啶-7-醇、3-氨基-吡唑并-[1, 5a]-嘧啶-5-醇、2-(3-氨基

吡唑并[1,5a]-嘧啶-7-基氨基)-乙醇、2-(7-氨基-吡唑并-[1,5a]-嘧啶-3-基氨基)乙醇、2-[(3-氨基-吡唑并-[1,5a]-嘧啶-7-基)-(2-羟乙基)-氨基]-乙醇、2-[(7-氨基-吡唑并-[1,5a]-嘧啶-3-基)-(2-羟乙基)-氨基]-乙醇、5,6-二甲基-吡唑并-[1,5a]-嘧啶-3,7-二胺、2,6-二甲基-吡唑并[1,5a]-3,7-二胺、2,5,N7,N7-四甲基-吡唑并-[1,5a]-嘧啶-3,7-二胺、3-氨基-5-甲基-7-咪唑基丙氨基-吡唑并-[1,5a]-嘧啶及其加合盐和它们的互变异构体的形式,当存在着互变异构体平衡时,及其与酸加合盐的平衡。

在吡唑衍生物中,更特别地可以举出在 DE 3,843,892、DE 4,133,957 和专利申请 WO 94/08,969、WO 94/08,970、Fr-A-2,733,749 和 DE 195,43,988 中叙述的化合物,比如 4,5-二氨基-1-甲基-吡唑、3,4-二氨基-吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氟苄基)-吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基-吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苄基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苄基-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-( $\beta$ -羟乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-( $\beta$ -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'-甲氧基苄基)-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、3,5-二氨基-4-(-羟乙基)-氨基-1-甲基吡唑和它们与酸的加合盐。

按照本发明,氧化显色碱的含量优选是总重量的大约 0.0005 ~ 12 重量%,还更优选为此重量的 0.005 ~ 8 重量%。

在本发明的染色方法中可以使用的偶联剂是在氧化染色组合物中通常使用的偶联剂,即间亚苯基二胺、间氨基苯酚、间苯二胺、间苯二酚、萘醇和杂环偶联剂,比如吲哚衍生物、二氢吲哚衍生物、芝麻酚(sésamol)及其衍生物、吡啶衍生物、吡唑并三唑、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、噻啉和它们与酸的盐。

这些偶联剂更特别地选自 2,4-二氨基-1-(-羟基乙氧基)-苯、2-

甲基-5-氨基-苯酚、5-N-(-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-羟乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、1,3-二(2,4-二氨基苯氧基)-丙烷、芝麻酚、1-氨基-2-甲氧基-4,5-亚甲基二氧苯、α-萘醇、6-羟基-吡啶、4-羟基吡啶、4-羟基-N-甲基吡啶、6-羟基吡啶、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-氨基-3-羟基吡啶、3,6-二甲基-吡啶并-[3,2-c]-1,2,4-三唑、2,6-二甲基吡啶并[1,5-b]-1,2,4-三唑以及它们与酸的加合盐。

10 当有偶联剂存在时，这些偶联剂的含量优选是组合物总重量的0.0001~10重量%，更优选是大约0.005~5重量%。

一般说来，氧化显色碱与酸和偶联剂的加合盐特别选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐和酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

15 按照本发明的组合物除了上面所定义的氧化着色剂以外，还可以含有直接着色剂，以丰富反射时的色调。此时这些直接着色剂特别可选自硝化的、偶氮的或葱醌的着色剂、中性的、阳离子的或阴离子的，其重量含量是组合物总重量的大约0.001~20%，优选0.01~10%。

更特别地，组合物A和/或组合物B还可以含有至少一种两性聚合物或与本发明的阳离子聚乙烯基内酰胺不同的阳离子聚合物。

20 与本发明的阳离子聚合物不同的阳离子聚合物

在本发明的意义上，所谓“阳离子聚合物”表示各种含有阳离子基团和/或可离解为阳离子基团的聚合物。

25 按照本发明可以使用的阳离子聚合物可以选自已经知道本身可作为头发化妆特性改进剂的化合物，特别是在BP-A-337,354和在法国专利Fr-2,270,846、2,383,660、2,598,611、2,470,596和2,519,863中叙述的化合物。

优选的阳离子聚合物选自含有包括伯胺、仲胺、叔胺和/或季铵基团链节的化合物，可以构成聚合物的主链，也可以构成与主链直接相连的侧链取代基。

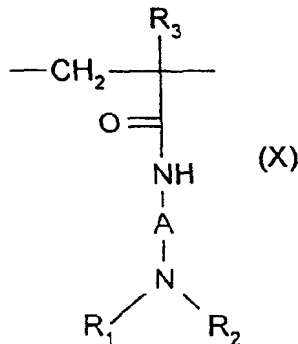
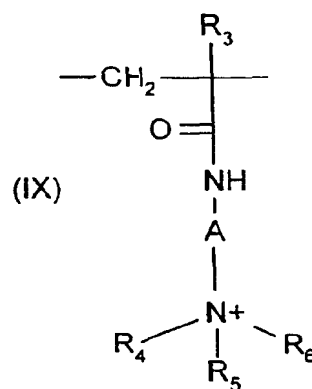
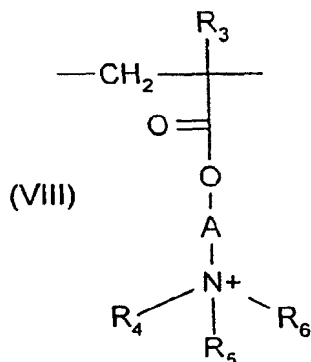
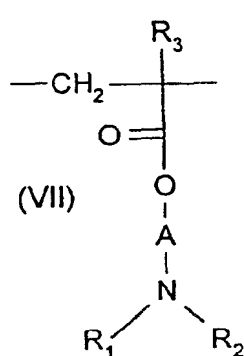
30 使用的阳离子聚合物的数均分子量一般为 $500 \sim 5 \times 10^6$ ，优选为大约 $10^3 \sim 3 \times 10^6$ 。

在阳离子聚合物中，更特别地可以举出多胺类聚合物、多氨基酰

胺聚合物和聚季铵盐。

这些是已知的化合物。在法国专利 2,505,348 和 2,542,997 中特别叙述了这些化合物。在所述的聚合物当中可以举出：

(1) 来自丙烯酸酯或丙烯酰胺或者甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺的均聚物或共聚物，含有至少一种如下通式 (VII)、(VIII)、(IX) 或 (X) 的单元 (链节)：



其中：

10  $\text{R}_3$  相同或不同，表示氢原子或甲基；

$\text{A}$  相同或不同，表示含有 1~6 个碳原子，优选 2 或 3 个碳原子的直链或支链的烷基，或具有 1~4 个碳原子的羟基烷基；

$\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  相同或不同，表示具有 1~18 个碳原子的烷基或苄基，优选是具有 1~6 个碳原子的烷基；

15  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  相同或不同，表示氢原子或具有 1~6 个碳原子的烷基，优选是甲基或乙基；

X 表示来自无机酸或有机酸的阴离子，比如甲基硫酸根阴离子 (anion méthosulfate) 或卤素离子，比如氯或溴。

(1) 类的聚合物还可以含有一种或多种来自可以选自如下共聚单体的链节：丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，双丙酮丙烯酰胺和在氮原子上被  $C_1 \sim C_4$  低级烷基取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯，乙烯基内酰胺，如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺，乙烯基酯。因此，在这些 (1) 类聚合物中可以举出：

—被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基氨基乙酯的共聚物，比如 Hercules 公司以商品名 Hercofloc® 出售的聚合物；

—丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物，此聚合物在 EP-A-080976 中叙述，并由 Ciba Geigy 公司以 Bina Quat P100® 的商品名出售；

—丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基-甲基硫酸铵的共聚物，由 Hercules 公司以商品名 Reten® 出售；

—季铵化或未季铵化的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸或甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯的共聚物，比如 ISP 公司以商品名 GAFQUAT® 出售的聚合物，如 GAFQUAT 734 或 GAFQUAT 755，或者商品名为 COPOLYMER 845®、958® 和 937® 的聚合物。这些聚合物在法国专利 2,077,143 和 2,393,573 中有叙述；

—甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮的三元聚合物，比如 ISP 公司以商品名 GAFFIX VC713® 销售的产品；

—乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺基丙基二甲基胺共聚物，由 ISP 公司以商品名 STYLEZE CC10 出售；

—由二甲基氨基丙基季铵化的乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺共聚物，比如 ISP 公司以商品名 GAFQUAT®HS 100 出售的商品；

(2) 在法国专利 1,492,597 中叙述的含有季铵基团的纤维素醚衍生物，特别是 Union Carbide 公司以商品名 JR® (JR 400、JR 125、JR 30M) 或 LR® (LR 400、LR 30M) 出售的商品。这些聚合物还在 CTFA 字典中被定义为与三甲基铵基取代的环氧化合物反应的羟乙基纤维素的季铵盐；

(3) 阳离子纤维素衍生物，比如纤维素或接枝的纤维素衍生物

与水溶性季铵单体共聚物，特别是在 US 4,131,576 中叙述的聚合物，比如特别用甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵、甲基丙烯酰氧丙基三甲基铵、二甲基二烯丙基铵等盐接枝的羟基烷基纤维素，如羟甲基、羟乙基或羟丙基纤维素。

5 相当于此定义的商品更特别是 National Starch 公司以商品名 Celquat®L 200 和 Celquat®H 100 的产品；

(4) 更特别在 US 3,589,578 和 4,031,307 中叙述的阳离子多糖，比如含有阳离子三烷基铵的瓜尔胶。可使用被 2,3-环氧丙基三甲基铵盐（比如氯化物）改性的瓜尔胶。

10 这样的商品具体是 Meyhall 公司以商品名 JAGUAR®C 13S、JAGUAR®C 15、JAGUAR®C 17 或 JAGUAR®C 162 等；

(5) 由哌嗪基和带直链或分支链的二价亚烷基或羟基亚烷基组成的聚合物，任选插入氧原子、硫原子或氮原子，或者芳香环或杂环，以及这些聚合物的氧化和/或季铵化的产物。在法国专利 2,162,025  
15 和 2,280,361 中特别叙述了这样的聚合物；

(6) 特别由酸化合物与多胺缩合制备的水溶性聚氨基酰胺，这些聚氨基酰胺可以被环氧卤丙烷（表卤代醇）、二环氧化合物、二酸酐、不饱和二酸酐、二不饱和衍生物、二卤代醇、二氮杂环丁烷、二卤代酰基二胺、二卤代烷或由二官能活性化合物与二卤代醇、二氮  
20 杂环丁烷、二卤代酰基二胺、二卤代烷基、表卤代醇、二环氧化合物或二不饱和衍生物反应得到的低聚物进行交联，可以使用的交联剂的用量是每个聚氨基酰胺的胺基为 0.025~0.35 摩尔；如果这些聚氨基酰胺含有一个或多个叔胺、季铵官能团，它们可以被烷基化。在法国专利 2,252,840 和 2,368,508 中叙述了这样的聚合物；

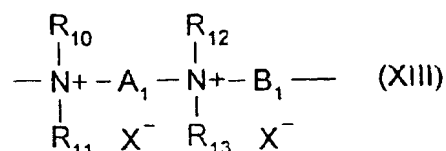
25 (7) 由多亚烷基多胺和多元羧酸缩聚，然后用二官能的试剂烷基化得到的聚氨基酰胺衍生物。可以举出比如己二酸-二烷基氨基羟基烷基二亚烷基三胺的聚合物，其中的烷基含有 1~4 个碳原子，优选表示甲基、乙基和丙基。在法国专利 1,583,363 中特别叙述了这样的聚合物。

30 在这些衍生物中，更特别可以举出 Sandoz 公司以 Cartaretine® F、F4 或 F8 的商品名出售的己二酸-二甲基氨基羟丙基二亚乙基三胺聚合物；



在如上所定义的聚合物中，特别可以举出 Caglon 公司以商品名 Merquat®100 销售的二甲基二烯丙基氯化铵均聚物（及其低的重均分子量的同系物）和以商品名 MERQUAT®550 销售的二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酰胺的共聚物；

- 5 (10) 含有如下通式表示的重复链节的季铵化二胺聚合物：



在此通式 (XIII) 中：

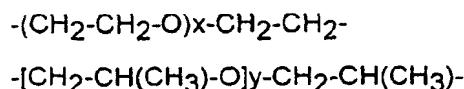
- 10  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  相同或不同，表示具有 1~20 个碳原子的脂肪族、脂环族或芳脂族的基团，或者低级脂肪族羟基烷基，或者  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  一起或分别与和它们相连的氮原子构成任选含有氮原子以外的第二个杂原子的杂环，或者  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  表示被腈基、酯基、酰基、酰胺基或  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$  或  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$  取代的直链或支链的  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  烷基，这里  $\text{R}_{14}$  是亚烷基，D 是季铵基团；

- 15  $\text{A}_1$  和  $\text{B}_1$  表示含有 2~20 个碳原子的聚亚甲基基团，它们可以是直链的或者支链的，饱和的或不饱和的，在主链中可以含有、连接或者插入一个或几个芳香环或者一个或几个氧原子、硫原子或亚砷基、砷基、二硫基 (disulfure)、氨基、烷基氨基、羟基、季铵基、脲基、酰胺基或酯基，以及

- 20  $\text{X}^-$  表示来自无机酸或有机酸的阴离子；

$\text{A}_1$ 、 $\text{R}_{10}$  和  $\text{R}_{12}$  与和它们相连的氮原子形成哌嗪环，另外，如果  $\text{A}_1$  表示直链或支链的，饱和或不饱和的亚烷基或羟基亚烷基， $\text{B}_1$  还可以表示基团  $(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中  $n$  是 1~100，优选 1~50，D 表示：

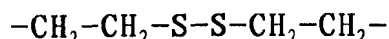
- 25 a) 通式  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$  的二醇的其余部分，这里 Z 表示相当于如下通式的直链或支链的烃基：



这里  $x$  和  $y$  表示 1~4 的整数, 代表确定和唯一的聚合度, 或者是 1~4 之间的任何数, 表示平均聚合度;

b) 二仲二胺的残基, 比如哌嗪衍生物;

c) 通式  $\text{-NH-Y-NH-}$  的二伯二胺的残基, 这里  $Y$  表示直链或支链的  
5 烃基, 或者是二价基团



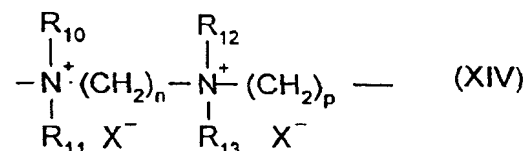
d) 通式  $\text{-NH-CO-NH-}$  的亚脲基。

$X^-$  优选是如氯或溴的阴离子。

这些聚合物的数均分子量一般为 1000~100000。

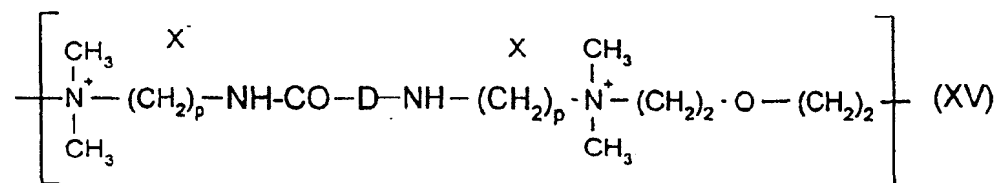
10 在法国专利 2,320,330、2,270,846、2,316,271、2,336,434 和 2,413,907 以及美国专利 2,273,780、2,375,853、2,388,614、2,454,547、3,206,462、2,261,002、2,271,378、3,875,870、4,001,432、3,929,990、3,966,904、4,005,193、4,025,617、4,025,627、4,025,653、4,026,945 和 4,027,020 特别叙述了此类聚  
15 合物。

更特别可以使用相当于如下通式 (XIV) 的重复链节构成的聚合物:



20 其中,  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  和  $R_{13}$  相同或不同, 表示具有大约 1~4 个碳原子的烷基或羟基烷基,  $n$  和  $p$  是大约 2~20 的整数,  $X^-$  是来自无机酸或有机酸的阴离子;

(11) 由如下通式 (XV) 的重复链节构成的多季铵聚合物:



其中 p 表示大约 1~6 的整数, D 可以是没有, 或者表示基团  $-(CH_2)_r-CO-$  其中 r 表示等于 4 或等于 7 的数字, X 是阴离子;

这样的聚合物可以按照在美国专利 4,157,388、4,702,906 和 4,719,282 中叙述的方法制备。特别特别在专利 EP-A-122,324 中有叙述。

其中可以举出比如 Miranol 公司以 Mirapol®A 15、Mirapol®AD1、Mirapol®AZ1 和 Mirapol®175 销售的产品;

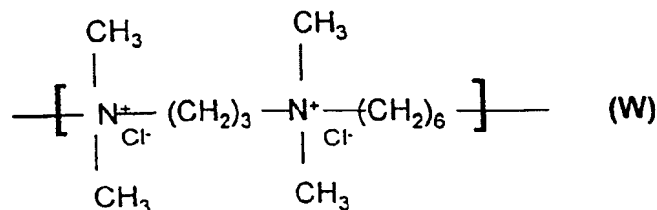
(12) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季铵化聚合物, 比如 BASF 公司以商品名 Luviquat®FC 905、FC 550 和 FC 370 销售的产品;

(13) 如 Henkel 公司以商品名 Polyquart H®销售的聚胺, 参照 CTF A 词典中的“聚乙二醇(15)牛油聚胺”(Polyethylenglycol(15) Tallow Polyamine);

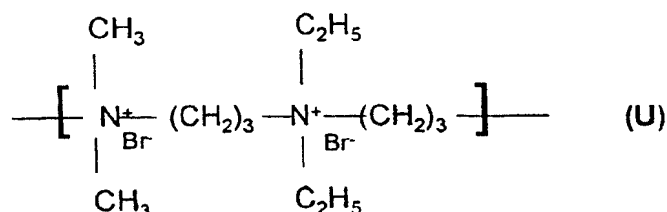
(14) 由甲基丙烯酰氧基(C1~C4)烷基三(C1~C4)烷基铵盐交联的聚合物, 比如由氯甲烷季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯均聚, 或者由丙烯酰胺与由氯甲烷季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚得到的聚合物, 此均聚或共聚随后被具有不饱和烯键, 特别是亚甲基二丙烯酰胺交联。可以更特别地使用所述共聚物在矿物油中 50 重量%的分散液形式的交联丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵共聚物(20/80重量)。此分散液被 Allied Colloids 公司以商品名 SALCARE®SC 92 商品化。还可以使用在矿物油或酯类液体中含大约 50 重量%均聚物形式的交联甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的均聚物。这些分散液被 Allied Colloids 公司以 SALCARE®SC 95 和 SALCARE®SC 96 的商品名商品化。

在本发明的范围内可以使用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、含有乙烯基吡啶或乙烯基吡啶鎓链节的聚合物、多胺和环氧氯丙烷的缩聚物、季铵化的聚亚脲基和壳多糖衍生物。

在本发明的范围内可以使用的所有这些阳离子聚合物当中, 优选使用(1)、(9)、(10)、(11)和(14)类的聚合物, 更优选使用具有如下通式(W)和(U)表示的重复链节的聚合物:



用凝胶渗透色谱测定的其分子量特别为 9500 ~ 9900;



5

尤其用凝胶渗透色谱测定的其分子量为大约 1200。

在本发明组合物中存在的另外的一种或多种阳离子聚合物，其含量相当于组合物总重量的 0.01 ~ 10 重量%，优选 0.05 ~ 5 重量%，更优选为 0.1 ~ 3 重量%。

#### 10 两性聚合物

按照本发明可以使用的两性聚合物可选自在聚合物链中含有随机分布的链节 K 和 M 的聚合物，这里 K 表示来自含有至少一个碱性氮原子单体的链节，而 M 表示来自含有一个或几个羧基或磺基的酸性单体的链节，或者 K 和 M 可表示来自羧基甜菜碱或磺基甜菜碱的两性离子单体的基团；

15 K 和 M 还可以表示一种含有伯胺基、仲胺基、叔胺基或季铵基团的阳离子聚合物链，其中这些胺基中的至少一个带有借助于烃基相连的羧基或磺基，或者 K 和 M 构成具有亚乙基  $\alpha, \beta$ -二羧酸单元聚合物链的一部分，其中一个羧基与含有一个或几个伯胺基或仲胺基的多胺

20

符合如上定义的更优选的两性聚合物选自如下的聚合物：

(1) 由来自带有羧基，特别是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 $\alpha$ -氯代丙烯酸等基团的乙烯基化合物的单体和来自含有至少一个碱

原子的碱性单体，比如特别是甲基丙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取代乙烯基化合物共聚得到的聚合物。在美国专利 3,836,537 中叙述了这样的化合物。还可以举出被 Henkel 公司以商品名 POLYQUART®KE 3033 出售的丙烯酸

5 钠/丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵的共聚物。

乙烯基化合物还可以是二烷基二烯丙基铵的盐，比如二甲基二烯丙基氯化铵。丙烯酸和此后一种单体的共聚物被 Calgon 公司称为 MERQUAT®280、MERQUAT®295 和 MERQUAT® PLUS 3330。

(2) 含有来自如下链节的聚合物：

10 a) 至少一种选自在氮上被烷基取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的单体；

b) 至少一种含有一个或几个活性羧基的酸性共聚单体；以及

c) 至少一种碱性共聚单体，比如带有伯胺基、仲胺基、叔胺基和季铵基取代基的丙烯酸和甲基丙烯酸的酯类，以及用硫酸二甲酯或

15 硫酸二乙酯将甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯季铵化的产物。

按照本发明更特别优选的 N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其中烷基含有 2~12 个碳原子的一组，更特别包括 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-十二烷基丙烯酰胺以及相应的甲基丙烯酰胺。

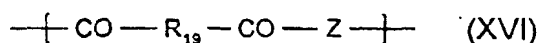
20 酸性共聚单体更特别地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸以及马来酸或马来酸酐，或者富马酸或富马酸酐的具有 1~4 个碳原子烷基的单酯。

优选的碱性共聚单体是甲基丙烯酸的氨基乙酯、丁基氨基乙酯、N,N'-二甲基氨基乙酯、N-叔丁基氨基乙酯。

25 特别可以使用其 CTFA (1991 年第 4 版) 命名是辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物的共聚物，比如 National Starch 公司的商品名为 AMPHOMER®或 LOVOCRYL®47 的产品；

(3) 来自如下通式的聚氨基酰胺的交联和部分或完全烷基化的聚氨基酰胺：

30



其中,  $R_{19}$  表示来自饱和二羧酸、带有乙烯类双键的脂肪族单羧酸或二羧酸、这些酸的具有 1~6 个碳原子的低级烷醇的酯的二价基团或者来自任何所述的酸与二伯胺或二仲胺加成得到的基团, 而  $Z$  表示多亚烷基多胺的二伯胺、单伯胺或二仲胺基团, 优选具有:

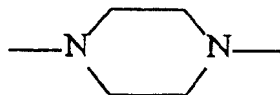
5 a) 60~100mol%的如下基团:



这里  $x=2$  和  $p=2$  或 3, 或者  $x=3$  和  $p=2$

此基团来自二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺;

10 b) 0~40mol%的上述基团 (XVII), 其中  $x=2$  和  $p=1$ , 它来自亚乙基二胺或来自哌嗪的基团:



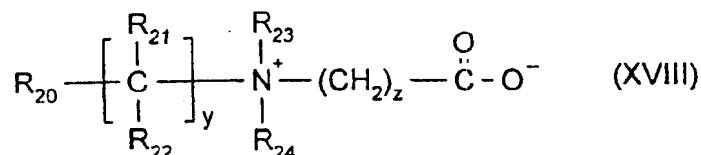
15 c) 0~20mol%的来自六亚甲基二胺的基团  $\text{---NH---}(\text{CH}_2)_6\text{---NH---}$ , 通过添加选自环氧氯丙烷、二环氧化合物、二酸酐、二不饱和衍生物等二官能的交联剂使这些聚氨基酰胺交联, 聚氨基酰胺每个胺基的交联剂用量是 0.25~0.35mol%, 与丙烯酸、氯乙酸或烷烃的磺酸内酯或其盐反应可以进行烷基化。

20 饱和羧酸优选自具有 6~10 个碳原子的酸, 比如己二酸、2,2,4-三甲基己二酸和 2,4,4-三甲基己二酸、对苯二甲酸、具有乙烯类双键的酸, 比如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸。

在烷基化时使用的烷烃磺酸内酯优选是丙烷或丁烷的磺酸内酯, 烷基化试剂的盐优选是钠盐或钾盐;

(4) 含有如下通式的双离子链节的聚合物:

25

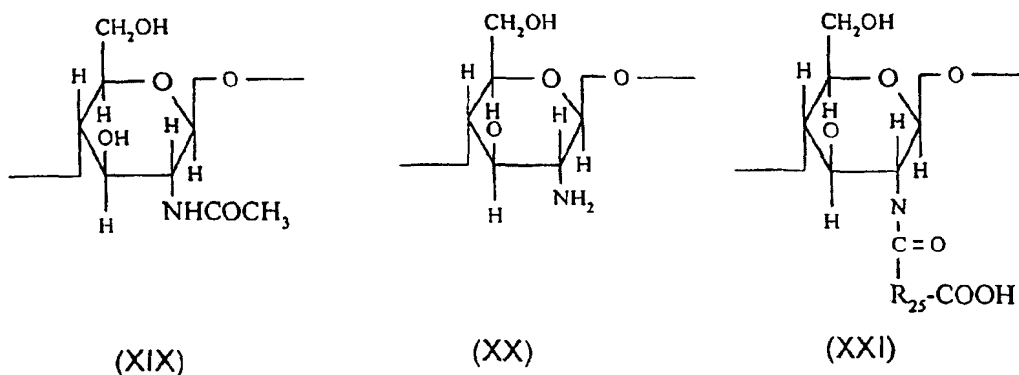


其中,  $R_{20}$  表示可聚合的不饱和基团, 比如丙烯酸根基团、甲基丙烯酸根基团、丙烯酰胺基团或甲基丙烯酰胺基团,  $y$  和  $z$  表示 1~3 的整数,  $R_{21}$  和  $R_{22}$  表示氢原子、甲基、乙基或丙基,  $R_{23}$  和  $R_{24}$  表示氢原子或烷基, 使得在  $R_{23}$  和  $R_{24}$  中碳原子数的总和不超过 10。

5 含有这样单元的聚合物还可以含有来自非两性离子单体的链节, 比如来自丙烯酸或甲基丙烯酸的二甲基或二乙基胺基乙酯或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或醋酸乙烯酯的链节。

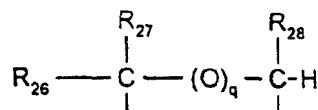
10 作为例子可以举出甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸二甲基羧甲基氨基乙酯的共聚物, 比如 Sandoz 公司商品名为 DIAFORMER Z301® 的产品。

(5) 来自符合如下通式 (XIX)、(XX)、(XXI) 单体链节的壳多糖衍生的聚合物以及这些化合物与碱或酸形成的盐:



15

链节 (XIX) 的含量是 0~30%, 链节 (XX) 的含量是 5~50%, 而链节 (XXI) 的含量是 30~90%, 条件是在链节 (XXI) 中,  $R_{25}$  表示如下通式的基团:



20

其中,  $q$  表示 0 或 1;

如果  $q=0$ ,  $R_{26}$ 、 $R_{27}$  和  $R_{28}$  相同或不同, 各表示氢原子、甲基残基、

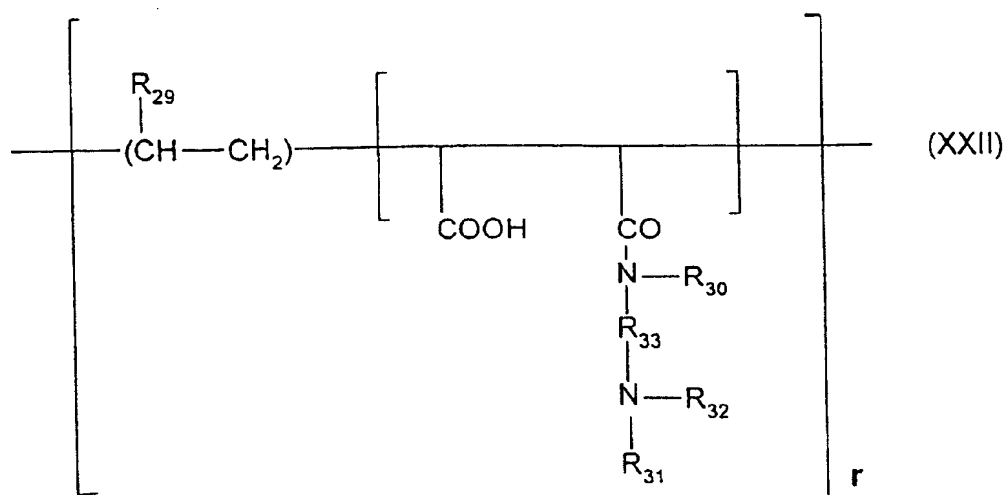
羟基、乙酰氧基或氨基、单烷基胺残基或二烷基胺残基，它们任选插入一个或几个氮原子和/或任选被一个或几个胺基、羟基、羧基、烷硫基、磺基、烷硫基残基取代，其中烷基带有氨基残基，在此情况下，基团  $R_{26}$ 、 $R_{27}$  和  $R_{28}$  中有至少一个是氢原子；

5 或者如果  $q=1$ ， $R_{26}$ 、 $R_{27}$  和  $R_{28}$  各表示氢原子，

(6) 来自壳多糖 N-烷基化的聚合物，比如 Jan Dekker 公司以商品名 EVALSAN® 销售的 N-羧甲基壳多糖或 N-羧丁基壳多糖；

(7) 符合如下通式 (XXII) 的聚合物，比如在法国专利 1,400,366 中叙述的聚合物：

10



其中， $R_{29}$  表示氢原子、基团  $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 、苯基， $R_{30}$  表示氢原子或低级烷基，比如甲基、乙基， $R_{31}$  表示氢原子或低级烷基比如甲基、乙基， $R_{32}$  表示低级烷基，比如甲基、乙基或符合于通式  $R_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$  的基团， $R_{33}$  表示基团  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ， $R_{31}$  具有与上面相同的意义，以及含有直至 6 个碳原子的这些基团的高级同系物，

15

$r$  值使得分子量为 500 ~ 6000000，优选 1000 ~ 1000000；

(8) -D-X-D-X-型两性聚合物，它们选自：

20

a) 氯乙酸或氯乙酸钠与含有至少一个如下通式链节



的化合物，这里 D 表示如下的基团：



X 表示符号 E 或 E'，E 或 E' 相同或不同，表示一个二价基团，它是在  
 5 未取代的或被羟基取代的主链上含有直至 7 个碳原子的直链或支链的  
 亚烷基基团，在链中还可以含有氧原子、氮原子、硫原子、1~3 个芳  
 香环和/或杂环；这些氧原子、氮原子和硫原子可以以醚基、硫醚基、  
 亚砷、砷、铈、烷基胺、烯基胺、羟基、苄胺、胺氧化物、季铵、酰  
 胺、酰亚胺、醇、酯和/或氨基甲酸酯的形式存在；

10 b) 如通式



的聚合物，在此，D 表示如下基团：



15

X 表示符号 E 或 E'，至少是只有 E'；E 具有与上面相同的意义，E'  
 是一个二价基团，它是在主链上具有直至 7 个碳原子的直链或支链的  
 亚烷基，该主链被一个或几个羟基取代或未取代，且含有一个或几个  
 氮原子，该氮原子被任选插入一个氧原子并必须含有一个或几个羧基  
 20 官能团或一个或几个羟基官能团的烷基链取代，并通过与氯乙酸或氯  
 乙酸钠反应而被甜菜碱化；

(9) 用 N,N-二烷基氨基烷基胺比如 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而部分改性的 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 烷基乙烯  
 基醚/马来酸酐共聚物。这些共聚物还可以含有另外的乙烯基共聚用  
 25 单体，比如乙烯基己内酰胺。

按照本发明特别优选的两性聚合物是第 (1) 类的聚合物。

按照本发明，两性聚合物的添加量可以是组合物总重量的 0.01 ~ 10 重量%，优选 0.05 ~ 5 重量%，更优选 0.1 ~ 3 重量%。

本发명의组合物优选含有一种或多种表面活性剂。此一种或多种表面活性剂可以单独或以混合形式任意地选自阴离子、两性、非离子、两性离子和阳离子表面活性剂。

在实施本发明时通常使用的表面活性剂特别如下：

#### (i) 阴离子表面活性剂

作为在本发明的范围内可以单独或混合使用的阴离子表面活性剂，可以特别举出（非限定性地列出）如下化合物的盐（特别是碱式盐，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、烷基酰胺基醚硫酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐、单甘油酯硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基酰胺基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐、石蜡磺酸盐、 $C_6 \sim C_{24}$  烷基琥珀酸盐、 $C_6 \sim C_{24}$  烷基醚磺基琥珀酸盐、 $C_6 \sim C_{24}$  烷基酰胺基磺基琥珀酸盐、 $C_6 \sim C_{24}$  烷基磺基醋酸盐、 $C_6 \sim C_{24}$  酰基肌氨酸盐和  $C_6 \sim C_{24}$  酰基谷氨酸盐。还可以使用羧酸的  $C_6 \sim C_{24}$  烷基多苷酯，比如柠檬酸烷基葡萄糖苷酯、酒石酸烷基多苷酯和磺基琥珀酸烷基多苷酯、磺基琥珀酰胺酸烷基酯、酰基羟乙磺酸酯和 N-酰基牛磺酸酯，所有这些不同的化合物的烷基或酰基都优选含有 12 ~ 20 个碳原子，芳基优选表示苯基或苄基。在也可以使用的阴离子表面活性剂中，还可以举出脂肪酸盐，比如油酸盐、蓖麻醇酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐、椰子油酸盐或氢化椰子油酸盐、酰基乳酸盐，其中的酰基含有 8 ~ 20 个碳原子。还可以使用糖醛 D 烷基半乳糖苷的酸及其盐、聚氧化烯化的  $C_6 \sim C_{24}$  烷基醚羧酸、聚氧化烯化  $C_6 \sim C_{24}$  烷基芳基醚羧酸、聚氧化烯化的  $C_6 \sim C_{24}$  烷基酰胺基醚羧酸及其盐，特别是含有 2 ~ 50 个氧化烯基，特别是氧乙烯的化合物和它们的混合物；

#### (ii) 非离子表面活性剂

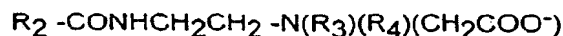
非离子表面活性剂本身是已知的（特别参见 M. R. Porter 的《表面活性剂手册》（Handbook of Surfactants），Blackie & Son 出版（格拉斯哥和伦敦版）1991，116 ~ 178 页），在本发明的范围内，其性质不是关键的。因此，它们特别可选自（非限定性地列出）：具有比如 8 ~ 18 个碳原子的脂肪链的醇类、 $\alpha$ -二醇类、聚乙氧基化或聚丙氧基化的烷基酚，其中环氧乙烷或环氧丙烷数特别为 2 ~ 50。还可以举出环

氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、环氧乙烷和环氧丙烷与脂肪醇的缩聚产物、优选具有 2~30 摩尔环氧乙烷的聚乙氧基化脂肪族酰胺、平均含有 1~5 个，优选含有 1.5~4 个甘油基团的聚甘油脂肪族酰胺、具有 2~30 摩尔环氧乙烷的聚乙氧基化脂肪胺、具有 2~30 摩尔环氧乙烷的乙氧基化缩水山梨糖醇脂肪酸酯、蔗糖的脂肪酸酯、聚乙二醇脂肪酸酯、烷基多苷、N-烷基葡糖胺衍生物、胺的氧化物，比如 C<sub>10</sub>~C<sub>14</sub> 烷基胺的氧化物或 N-酰基氨基丙基吗啉氧化物。

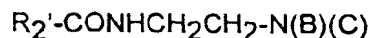
(iii) 两性或两性离子表面活性剂

两性或两性离子表面活性剂的种类在本发明的范围内不是关键的特征，它们特别可以是（非限定性地列出）脂肪族仲胺或叔胺衍生物，其中的脂肪族基团是含有 8~18 个碳原子并含有至少一个水溶性阴离子基团（比如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根）的直链或分支链，还可以举出 C<sub>8</sub>~C<sub>20</sub> 烷基甜菜碱、磺基甜菜碱、C<sub>8</sub>~C<sub>20</sub> 烷基酰氨基 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 烷基甜菜碱或 C<sub>8</sub>~C<sub>20</sub> 烷基氨基 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 烷基磺基甜菜碱。

在胺类衍生物中，可以举出以商品名 MIRANOL 出售的产品，比如在专利 US-2,528,378 和 US-2,781,354 中叙述并在 CTFA 词典（1982 年第 3 版）分类在两性羧基甘氨酸（盐）和两性羧基丙酸（盐）的产品，它们分别具有如下的结构：



其中 R<sub>2</sub> 表示在水解椰子油中存在的 R<sub>2</sub>-COOH 酸的烷基、庚基、壬基或十一烷基，R<sub>3</sub> 表示 β-羟乙基而 R<sub>4</sub> 表示羧甲基；和



其中：

B 表示 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX'，C 表示 -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y'，此时 z=1 或 2，

X' 表示基团 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH 或氢原子，

Y' 表示 -COOH 或基团 -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H

R'<sub>2</sub> 表示在水解椰子油或亚麻油中存在的 R<sub>9</sub>-COOH 酸的烷基、特别是 C<sub>7</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>11</sub> 或 C<sub>13</sub> 的烷基、C<sub>17</sub> 的烷基及其异构形式、不饱和的 C<sub>17</sub> 基

团。

这些化合物在 CTFA 词典 (1993 年, 第 5 版) 中分类为椰子基两性二醋酸二钠、月桂基两性二醋酸二钠、辛基 (capryl) 两性二醋酸二钠、辛酰 (caprylo) 两性二醋酸二钠、椰子基两性二丙酸二钠、月桂基两性二丙酸二钠、辛基两性二丙酸二钠、辛酰两性二丙酸二钠、月桂基两性二丙酸、椰子基两性二丙酸。

作为例子可以举出 Rhodia Chimie 公司以商品名 MIRANOL®C 2M 销售的椰子基两性二醋酸盐。

#### (iv) 阳离子表面活性剂

在阳离子表面活性剂中, 特别可以举出 (非限定性地列出): 任选被聚氧化烯化的脂肪族伯胺、仲胺或叔胺的盐、季铵盐比如四烷基铵、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的氯化物或溴化物、咪唑啉衍生物或具有阳离子特征的胺氧化物。

在本发明组合物中表面活性剂的用量, 可以是该组合物总重量的 0.01 ~ 40%, 优选 0.5 ~ 30%。

#### 附加的增稠剂

本发明的组合物还可以含有另外的流变调节剂, 比如纤维素增稠剂 (羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素等)、瓜尔胶及其衍生物 (羟丙基瓜尔胶)、微生物来源的胶 (咕吨胶、硬葡聚糖胶)、合成增稠剂, 比如丙烯酸或丙烯酰胺基丙磺酸的交联均聚物和离子型或非离子型相关聚合物, 比如 Goodrich 公司以商品名 PEMULEN® TR1 或 TR2、Allied Colloids 公司以商品名 SALCARE®SC 500、Rohm & Haas 公司以商品名 ACULYN®22、28、33、44 或 46 和 Akzo 公司以商品名 ELFACOS®T210 和 212 销售的产品。

另外添加的这些增稠剂可以占组合物总重量的 0.01 ~ 10 重量%。

适合于染色的组合物的介质优选是包含水的水性介质, 可以有利地含有在化妆领域中可接受的有机溶剂, 其中更具体是醇类, 比如乙醇、异丙醇、苄醇或苯基乙醇, 或者是二元醇或二元醇醚, 比如乙二醇的单甲醚、单乙醚和单丁醚或者或丙二醇及其醚, 比如丙二醇单甲醚、丁二醇、二丙二醇以及二乙二醇的烷基醚, 比如二乙二醇的单乙醚或单丁醚。此时溶剂的浓度可以是该组合物总重量的大约 0.5 ~ 20

重量%，优选大约 2~10 重量%。

另外，组合物 A 还可以含有有效量的在氧化染色领域现有技术已知的其他试剂，比如各种常用的助剂，如螯合剂，比如 EDTA 和羟乙磷酸 (l'acide etidronique)、紫外线吸收剂、蜡、挥发性或非挥发性的聚硅氧烷，它们可以是环状的、直链的或支链的，是有机改性（特别是用胺基改性）的或未改性的、防腐剂、神经酰胺、假神经酰胺、植物油、矿物油或合成油、维生素或维生素原、比如泛醇，遮光剂、本发明以外的相关聚合物，和特别是非离子型聚氨酯-聚醚结合聚合物。

10 所述组合物还可以含有还原剂或抗氧化剂。它们特别可以选自亚硫酸钠、巯基乙酸、硫羟乳酸、亚硫酸氢钠、去氢抗坏血酸、氢醌、2-甲基氢醌、叔丁基氢醌和尿黑酸 (l'acide homogentisique)，其用量一般为组合物总重量计的大约 0.05-3%。

15 当然，本领域的技术人员将希望选择一种或任选的几种上述附加的化合物，使得给本发明的染色组合物以固有的有利性能，同时由于所设想的添加不会或基本不会改变这些性能。

在即时可用的组合物中，或在组合物 B 中，氧化剂优选自过氧化脲、碱金属的溴酸盐或铁氰酸盐、过酸盐比如过硼酸盐或过硫酸盐。使用过氧化氢是特别优选的。此氧化剂有利地由双氧水组成，其滴定度是可以变化的，特别是大约 1~40 体积，更优选是大约 5~40。

20 还可以使用一种或多种氧化还原酶作为氧化剂，比如漆酶、过氧化酶和带有 2 个电子的氧化还原酶（比如尿酸酶），必要时要分别有它们的供体或辅助因子存在。

25 即时可用组合物和涂布在角质纤维上的组合物 [混合染色组合物 A 和氧化组合物 B 得到的组合物] 的 pH 值一般为 4~11。优选是 6~10，可以借助于在角质纤维颜色的技术领域中已知的酸化剂或碱化剂将其调节到所需的值。

30 在碱化剂中，作为例子可以举出氨、碱金属碳酸盐、链烷醇胺，比如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物、羟基烷基胺和氧亚乙基化（氧乙烯化）和/或氧亚丙基化（氧丙烯基化）的乙二胺、氢氧化钠或氢氧化钾和如下通式 (XXV) 的化合物：



染色组合物:

氧乙烷化脂肪醇	32.5
油酸	2
油醇	1.8
脂肪族酰胺	4
甘油	3
通式(W)阳离子聚合物的60%水溶液	2
附加的两性聚合物(Merquat280)	2
螯合剂	适量
还原剂	适量
氨(20%NH <sub>3</sub> )	8
对苯二胺	0.324
2-甲基-4-氨基苯酚	0.369
本发明的聚合物**	1.0MA*
水适量到	100

\*MA=活性物

5 本发明的聚合物\*\*是ISP公司提供的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/月桂基二甲基甲基丙烯酰氨基氯化铵三元聚合物, 叫做POLYMER ACP-1234。

在使用瞬间在一个塑料碗中混合染色组合物, 每1份染色组合物和1.5份氧化组合物进行2分钟的混合。

将得到的混合物涂布在90%白色的天然头发束上, 并停留30分钟。

10 然后用水漂洗头发束, 再用标准香波洗涤, 重新用水漂洗, 然后干燥和梳理。

头发被染成深紫红的色调。