



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94113267.6

[51]Int.Cl⁶

A61K 7/13

[43]公开日 1995 年 9 月 27 日

[22]申请日 94.12.21

[30]优先权

[32]93.12.22[33]FR[31]9315486

[71]申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 M·-P·奥杜塞特

J·科特雷特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

说明书页数:

附图页数:

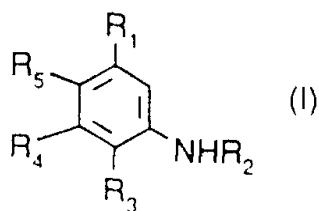
[54]发明名称 角质纤维氧化染色组合物及其染色方法

[57]摘要

本发明涉及角质纤维,尤其是人类角质纤维如毛发染色组合物,其中于染色介质中包括至少一种氧化染色前体和至少一种成色剂,其特征在于其中作为氧化染色前体包含 3-氟对氨基酚或其酸加成盐之一,而作为成色剂包含至少一种特殊的间氨基酚和/或间苯二胺。本发明还涉及该组合物用于对角质纤维,尤其是毛发进行染色。

权 利 要 求 书

1. 角质纤维, 尤其是人类角质纤维如毛发氧化染色组合物, 其中于染色介质中包括至少一种氧化染色前体和至少一种成色剂, 其特征在于其中作为氧化染色前体含有3- 氟对氨基酚或其酸加成盐之一, 而作为成色剂含有至少一种下式 (I) 化合物或这些式 (I) 化合物的酸加成盐之一:



其中 R_1 为氨基或羟基, 应注意到:

在 R_1 为氨基时, R_2 代表氢原子, 烷基或一或多羟基烷基, R_3 代表氢原子, 烷基或一羟基烷氧基, R_4 代表氢原子或烷基, 而 R_5 代表烷氧基, 氨基烷氧基, 一或多羟基烷氧基或2,4- 二氨基苯氧基烷氧基,

在 R_1 为羟基时, R_2 代表氢原子或烷基或一或多羟基烷基, R_3 代表氢原子, 烷基, 烷氧基或卤原子, R_4 代表氢原子, 而 R_5 代表氢原子或烷基, 烷氧基, 一或多羟基烷基或一或多羟基烷氧基,

上述烷基或烷氧基含有1- 4个碳原子, 上述一或多羟基烷基和一或多羟基烷氧基为含有2- 3个碳原子和1- 3个羟基的烷基或烷氧基, 而卤原子为氯, 氟或溴。

2. 权利要求1的染色组合物, 其特征在于式 (I) 成色剂选自5- N- (β - 羟基乙基氨基) - 2- 甲基酚或5- 氨基- 2- 甲基酚的间氨基酚或其酸加成盐之一。

3. 权利要求1的染色组合物,其特征在于式(I)成色剂为选自2, 4- 二氨基- 1- (β - 羟基乙氧基)苯或2- 氨基- 4- (β - 羟基乙基氨基)- 1- 甲氧基苯的间苯二胺或其酸加成盐之一。

4. 权利要求1- 3中任一项的染色组合物,其特征在于酸加成盐选自盐酸盐,硫酸盐,氢溴酸盐和酒石酸盐。

5. 权利要求1- 4中任一项的染色组合物,其特征在于3- 氟对氨基酚或其盐浓度为组合物总重量的约0.005- 3wt%, 优选约0.05- 2wt% 并且式(I)成色剂或其盐比例为组合物总重量的约0.001- 3wt%, 优选约0.05- 2wt%。

6. 权利要求1- 5中任一项的染色组合物,其中该组合物已准备应用,其特征在于其中还含有氧化剂并且其pH为3- 11。

7. 角质纤维,尤其是人类角质纤维如毛发染色方法,其特征在于其中在这些纤维上涂权利要求1- 6中任一项的染色组合物(A),并在酸性,中性或碱性介质中用氧化剂显色,而氧化剂仅在实际应用时加入该组合物中或存在于同时或后续单独应用的组合物(B)中。

8. 包括几个格的角质纤维,尤其是人类角质纤维如毛发染色所用的染色装置或“染色盒”,其特征在于其中包括至少两个格,其一个格含有权利要求1- 5的组合物(A),而另一格含有于染色介质中包括氧化剂的组合物(B)。

9. 权利要求1- 6的染色组合物及权利要求8的包括几个格的染色装置或“染色盒”用于对角质纤维,尤其是人类角质纤维如毛发进行染色。

角质纤维氧化染色组合物及其染色方法

本发明涉及角质纤维,尤其是人类角质纤维氧化染色组合物,其中包括至少一种3- 氟对氨基酚和至少一种下式(I)间氨基酚或间苯二胺类成色剂的混合物。

可知可用染色组合物对角质纤维,尤其是人类毛发进行染色,该染色组合物包括氧化染色前体,尤其是邻或对苯二胺,邻或对氨基酚,这一般称为“氧化碱或氧化基质”,还包括成色剂或发色剂,也称为着色改进剂,特别是间苯二胺,间氨基酚和间二酚,这可使氧化碱缩合产物得到的“背景”色彩得到改善并且富有光泽或闪光。

目前可以看到人们对可闪铜或古铜色 (cuivré), 棕红色 (acajou) 或红色光的染色很迷恋。到目前为止,这些色调已用以对氨基酚为基础并与特殊成色剂组合的染料获得。但是,对氨基酚的应用目前因毒性原因而受到非议。

要代替对氨基酚就更有问题,因为要达到完全令人满意的话,染料就必须耐光照,耐洗涤,耐恶劣气候,耐汗并且耐毛发可能经过的各种处理。

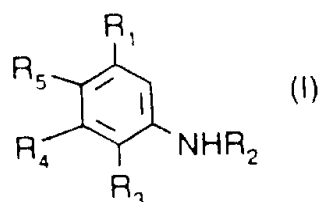
为了代替对氨基酚,已提出用3- 甲基对氨基酚,这已在例如US 3210252中作了说明。不过,该产品在染色介质中的溶解度不够,会在组合物中重结晶,其结果是不能获得所要求的古铜色调。

而且, FR 1472078又提出用3- 氟对氨基酚进行氧化染色,但获得的色调为黄色并且不能达到闪古铜色,棕红色或红色光的色调。

本申请人经过深入研究,现已发现将3- 氟对氨基酚与下式 (I) 的成色剂组合起来即可获得闪古铜色,棕红色或红色光的色调,这些

闪光色调很浓或很强烈并且可满足上面所列的抗性标准,同时又可避免用对氨基酚及其3-甲基化衍生物时遇到的问题,尤其是毒性和重结晶问题。

因此,本发明目的是提出角质纤维,尤其是人类角质纤维如毛发氧化染色组合物,其中于染色介质中包括至少一种氧化染色前体和至少一种成色剂,其特征在于其中作为氧化染色前体含有3-氟对氨基酚或其酸加成盐之一,而作为成色剂含有至少一种下式(I)化合物或这些式(I)化合物的酸加成盐之一:



其中R为氨基或羟基,应注意到:

在 R_1 为氨基时, R_2 代表氢原子,烷基或一或多羟基烷基, R_3 代表氢原子,烷基或一羟基烷氧基, R_4 代表氢原子或烷基,而 R_5 代表烷氧基,氨基烷氧基,一或多羟基烷氧基或2,4-二氨基苯氧基烷氧基。

在 R_1 为羟基时, R_2 代表氢原子,烷基或一或多羟基烷基, R_3 代表氢原子,烷基,烷氧基或卤原子, R_4 代表氢原子,而 R_5 代表氢原子,烷基,烷氧基,一或多羟基烷基或一或多羟基烷氧基,

上述烷基或烷氧基含有1-4个碳原子,上述一或多羟基烷基和一或多羟基烷氧基为含有2-3个碳原子和1-3个羟基的烷基或烷氧基,而卤原子为氯,氟或溴。

本发明染色组合物是非致敏染料,可用其获得闪古铜色,棕红色

或红色光的色调,而且这些色调浓烈并且明显可耐光照,耐洗涤,耐恶劣气候和耐毛发可能经历的各种处理。特别是,这类组合物耐汗性很强。

本发明另一目的是提出备用组合物,其中在碱性或酸性介质中含有上述角质纤维染色所用各种制剂和氧化剂。

本发明另一目的是提出角质纤维,尤其是人类角质纤维如毛发染色方法,其中在这些纤维上涂至少一种组合物(A),其中于染色介质中含有如上所述的至少一种氧化染色前体和至少一种成色剂,并在碱性,中性或酸性pH值下用氧化剂显色,而氧化剂仅在使用时加入组合物(A)中或存在于同时或后续单独应用的组合物(B)中。

本发明另一目的是提出染色装置或“染色盒”,其中包括几个格,其第一格含有作为氧化染色前体的至少一种3- 氟对氨基酚和至少一种式(1)成色剂,而第二格含有氧化剂。

从以下详细说明和实施例中可清楚地看出本发明的其它目的。

本发明所用酸加成盐优先选自盐酸盐,硫酸盐,氢溴酸盐和酒石酸盐。

3- 氟对氨基酚及其盐在染色组合物总重量中的比例为0.005- 3wt% (重量百分比),优选约0.05- 2wt%。

式(I)成色剂中优选间氨基酚和间苯二胺,其中间氨基酚可选自:

- 5- 氨基- 1- 羟基- 2- 甲氧基苯,
- 5- 氨基- 1- 羟基- 2- (β - 羟基乙氧基)苯,
- 1- 羟基- 5- (β - 羟基乙基氨基)- 4- 甲氧基- 2- 甲基苯,
- 5- 氨基- 1- 羟基- 4- 甲氧基- 2- 甲基苯,
- 5- 氨基- 4- 氯- 1- 羟基- 2- 甲基苯,
- 5- 氨基- 2,4- 二甲氧基酚和
- 1- 羟基- 5- (γ - 羟基丙基氨基)- 2- 甲基苯,

而间苯二胺可选自:

- 3,5- 二氨基- 1- 乙基- 2- 甲氧基苯,
- 3,5- 二氨基- 2- 甲氧基- 1- 甲氧基苯,
- 2,4- 二氨基- 1- 乙氧基苯,
- 1,3- 双(2,4- 二氨基苯氧基)丙烷,
- 双(2,4- 二氨基苯氧基)甲烷,
- 1- (β - 氨基乙氧基)- 2,4- 二氨基苯,
- 2- 氨基- 1- (β - 羟基乙氧基)- 4- 甲基氨基苯,
- 1,3- 二氨基- 4,6- 双(β - 羟基乙氧基)苯,
- 2,4- 二氨基- 1- 乙氧基- 5- 甲基苯,
- 2,4- 二氨基- 5- (β - 羟基乙氧基)- 1- 甲基苯和
- 2,4- 二氨基- 1- (β, γ - 二羟基丙氧基)苯。

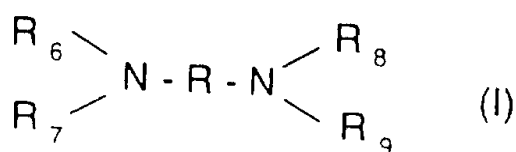
更为优选的是式 (I) 中 R_3 和 R_4 代表氢原子的化合物, 尤其是间氨基酚如 5- N- (β - 羟基乙基氨基) - 2- 甲基酚和 5- 氨基- 2- 甲基酚以及间苯二胺如 2, 4- 二氨基- 1- (β - 羟基乙氧基) 苯和 2- 氨基- 4- (β - 羟基乙基氨基)- 1- 甲氧基苯。

式 (I) 这类成色剂及其盐在染色组合物总重量中的比例为约 0.001- 3wt%, 优选约 0.05- 2wt%。

3- 氟对氨基酚和式 (I) 成色剂组合起来在组合物总重量中代表约 0.006- 5wt%, 优选约 0.1- 3wt%。

氧化剂优先选自过氧化氢, 过氧化脲, 碱金属溴酸盐和过酸盐如过硼酸盐和过(二)硫酸盐。尤其优选应用过氧化氢。

含有上述混合染料的组合物 (A) 的 pH 为 3- 10.5, 其中可用常用于角质纤维染色的碱化剂如氨水, 碱金属碳酸盐, 醇胺如一, 二和三乙醇胺及其衍生物, 氢氧化钠或氢氧化钾或下式 (II) 化合物, 也可用普通酸化剂如无机酸或有机酸如盐酸, 酒石酸, 柠檬酸和磷酸将其调为选定值:



其中R为任选可用羟基或C₁-C₄烷基取代的亚丙基, R₆, R₇, R₈, 和R₉可同时或相互独立地代表氢原子, C₁-C₄烷基或C₁-C₄羟烷基。

含上述氧化剂的组合物(B)的pH应使其与组合物(A)混合后涂在人类角质纤维上的组合物的pH优选为3-11, 其中可用本技术领域众所周知的酸化剂或任选碱化剂如上述酸化剂或碱化剂将其调为要求的值。

氧化剂组合物(B)优选由过氧化氢溶液构成。

按照本发明染色方法的优选实施方案, 在应用时将上述染色组合物(A)与氧化剂溶液混合, 其中氧化剂溶液的量足以显色。然后将所得混合物涂在人类角质纤维上并使其保持5-40分钟, 优选15-30分钟, 之后冲洗纤维, 用洗发剂洗涤, 再冲洗后吹干。

除上述染料而外, 该染色组合物还可含其它成色剂和/或直接染料, 其目的尤其是改进色调或丰富光泽, 以及含有3-氟对氨基酚之外的氧化碱。

这些成色剂本身已众所周知, 可选自间二酚, 萘羟基化衍生物, 芝麻酚衍生物, 苯并吗啉胺化或羟基化衍生物, 2,6-二氨基吡啶或其衍生物, 羟基吲哚, 其中尤其是包括6-羟基吲哚和氨基吲哚。

其它氧化碱可选自对苯二胺, 其例子尤其可举出对苯二胺, 对甲苯二胺, 2,6-二甲基对苯二胺, 2-羟基甲基对苯二胺, 2-(β-羟基乙基)对苯二胺, 2-正丙基对苯二胺, 2-异丙基对苯二胺, N-(β-羟基丙基)对苯二胺, N,N-二(β-羟基乙基)对苯二胺和4-氨基-N-(β-甲氧基乙基)苯胺, 邻氨基酚和杂环碱如2,4,5,

6- 四氨基嘧啶和2,5- 二氨基吡啶。

直接染料优选为偶氮或蒽醌染料或苯系列的硝基衍生物。

在其优选实施方案中,该染色组合物还可含本技术领域已知的阴离子,阳离子,非离子和两性表面活性剂或其混合物,其比例可为组合物总重量的约0.5- 55wt% ,优选2- 50wt% 。

这类组合物也可含有有机溶剂,其例子可举出 C_1 - C_4 低级烷醇如乙醇和异丙醇,甘油,二醇或二醇醚如2- 丁氧基乙醇,丙二醇,二乙二醇一乙基醚和一甲基醚及芳族醇如苯甲醇或苯氧基乙醇,其类似产品及其混合物。

这些溶剂的比例为组合物总重量的约1- 40wt% , 特别是5- 30wt% 。

也可加增稠剂,可选自例如藻酸钠,阿拉伯胶,任选交联的丙烯酸聚合物,纤维素衍生物,生物多糖如合成生物聚合胶 (gomme de xanthane), 或无机增稠剂如膨润土,所加增稠剂比例优选为组合物总重量的约0.1- 5wt,特别是0.2- 3wt% 。

还可加入抗氧化剂。更具体地讲,可选自亚硫酸钠,巯基乙酸,硫羟乳酸,亚硫酸氢钠,脱氢抗坏血酸,氢醌,2- 甲基氢醌,叔丁基氢醌和尿黑酸,其比例为组合物总重量的约0.05- 1.5wt% 。

这类染色组合物也可含有其它化妆用添加剂如渗透剂或穿透剂,螯合剂,香料,缓冲剂,分散剂,治疗剂或处理剂,调理剂,成膜剂,防腐剂和遮光剂。

待涂于毛发上的该组合物可以各种形式提供如制成液体,乳液,凝胶或任何其它宜于对角质纤维,尤其是对人类毛发进行染色的形式。可在推进剂存在下将其加压包装在溶胶或喷雾瓶中,并且该组合物可形成泡沫。

以下给出说明本发明的具体例子。首先,给出评价本发明氧化染料性能中耐汗性,耐光照性和洗发剂洗涤性所用试验的定义。

耐汗性

应用下列组成的合成汗液:10gNaCl, 1g磷酸氢钾, 0.25g组氨酸, 达到pH= 3.2的乳酸和达到100g的蒸馏水。

将染色毛发缕浸在该汗液中, 此汗液装在结晶盘中, 该结晶盘上盖有显示玻璃, 将这些发缕在37℃下保持20- 50小时。然后冲洗发缕并吹干。

耐光照性(氙光试验(Xenotest))

将染色毛发附在载体(纸板或塑料)上。这些载体放在样品架上, 而样品架绕氙光灯转动20- 80小时, 试验时湿度为25- 75% HR(相对湿度), 温度为25℃。

耐洗发剂洗涤性(Ahiba- Texomat洗涤机)

将染色发缕放在浸入普通洗发剂溶液中的筒内。该筒以不同频率前后移动, 而且转动, 这样再现了人工搓洗的动作, 从而形成泡沫。

进行3分钟试验后, 取出发缕, 冲洗并干燥。染色发缕可顺序经过几次洗发剂洗涤试验。

实施例1

制得以下染色组合物:

3-氟对氨基酚	0.635g
5- (β - 羟基乙基氨基)-2-甲基酚	1.25g
对苯二胺	0.27g
含2mol甘油的聚甘油化油醇	4.0g
含4mol甘油的聚甘油化油醇 (78%MA)	5.0gMA
油酸	3.0g
AKZO公司以商名ETHOMEEN 012销售的含2mol	
环氧乙烷的油酰胺	7.0g
含55%MA 的月桂基氨基琥珀酸二乙基氨基	
基丙基酯钠盐	3.0gMA

油醇	5.0g
油酸二乙醇酰胺	12.0g
丙二醇	3.5g
乙醇	7.0g
二丙二醇	0.5g
丙二醇一甲基醚	9.0g
含35%MA 的焦亚硫酸钠水溶液	0.4gMA
乙酸铵	0.8g
抗氧化剂, 螯合剂 q.s. (适量)	
香料, 防腐剂 q.s.	
20% NH ₃ 氨水	10.0g
软化水 q.s.p (适量至)	100g

应用时,按相同重量将该组合物与pH 3的20体积(6wt%)的过氧化氢溶液混合。

所得混合物为pH 9.8。

30分钟内将该混合物涂抹到90% 变白的自然或已烫过的灰白头发上。冲洗后用洗发剂洗涤,再冲洗并吹干后头发已染成古铜- 红色调。

该色调用MUNSHELL数值表示如下:

天然头发:1.5Y2.9/3.0

烫过的头发:9.65R2.4/3.5

该染料具有优异的耐汗性,耐光照性和耐洗发剂重复洗涤性。

与以上所述类似但其中3- 氟对氨基酚用等mol量,即0.54g对氨基酚代替后的染色组合物得到的等同色调的染色情况相比,如下表所示, 上述3种抗性试验所得结果会劣化,这些劣化结果可表示为SE (Nickerson指数)(其中该指数越低,抗性越好)。

染色组合物, 其中含有	头发性质	抗性(Nickerson指数)		
		耐汗性	耐光照性 (40小时)	8次洗发 剂洗涤
3-氟对氨基酚	天然头发	2,1	3,7	6,7
3-氟对氨基酚	电烫头发	3,1	3,5	17,5
对氨基酚	天然头发	9,7	5,3	8,9
对氨基酚	电烫头发	6,5	5,8	23,0

因此,用本发明组合物染色时,可以清楚地看到耐汗性,耐光照性和耐染发剂洗涤性均得以明显提高。

实施例2-5

制得本发明以下染色组合物:

染料 (见表I)	x g
含2mol甘油的聚甘油化油醇	4.0g
含4mol甘油的聚甘油化油醇 (78%MA)	5.7gMA
油酸	3.0g
AKZO公司以商名ETHOMEEN 012销售的含2mol	
环氧乙烷的油酰胺	7.0g
含55%MA 的月桂基氨基琥珀酸二乙基氨	
基丙基酯钠盐	3.0gMA
油醇	5.0g
油酸二乙醇酰胺	12.0g
丙二醇	3.5g
乙醇	7.0g

二丙二醇	0.5g
丙二醇一甲基醚	9.0g
含35%MA 的焦亚硫酸钠水溶液	0.46gMA
乙酸铵	0.8g
抗氧化剂, 螯合剂 q.s. (适量)	
香料, 防腐剂 q.s.	
20% NH ₃ 氨水	10.0g
软化水 q.s.p (适量至)	100g

应用时,按相同重量将该组合物与pH 3的20体积(6wt%)的过氧化氢溶液混合。

所得混合物为pH 9.8。

30分钟内将该混合物涂抹到90% 变白的自然或已烫过的灰白头发上。冲洗后用洗发剂洗涤,再冲洗并吹干后头发的色调如下表II所列。

上列实施例2- 5的组合物所得到的染色的耐汗性,耐光照性和耐洗发剂洗涤性均可与本发明实施例1的组合物达到的这三种效果相比。

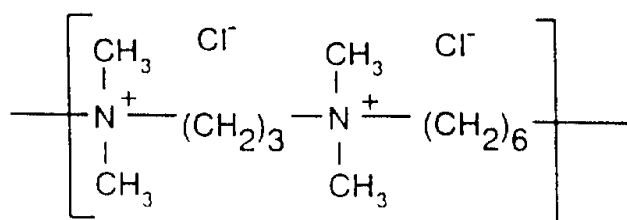
实施例 6

制得以下染色组合物:

3-氟对氨基酚	0.6g
2-氨基酚	0.1g
5-氨基-2- 甲基酚	0.15g
5-N-(β - 羟基乙基氨基) -2- 甲基酚	0.77g
HENKEL公司以商名Cire de Lanette 0 销售的鲸蜡基硬脂醇(C16/C18 50/50)	18g
2-辛基十二碳烷醇	3g

Sinnova-HENKEL公司以商名Mergital CS

销售的15mol 环氧乙烷氧乙烯化鲸蜡基硬脂醇(C16/C18 35/65)	3g
含30%MA 的月桂基硫酸铵	3.6gMA
按法国专利FR-2270846所述而得到的由下式重复单元构成的阳离子聚合物，为含60%MA 的水溶液	3gMA



20%NH ₃ 氨水	12g
含50% 硫羟乳酸的硫羟乳酸铵	0.8g
软化水 q.s.p	100g

应用时,所得组合物用1.5倍重量的pH 3的20体积过氧化氢稀释。
将这样得到的混合物涂在90% 变白的天然或已烫过的灰白头发上。该头发冲洗后用洗发剂洗涤并吹干。

所达到的着色为很浓的闪古铜色光的金黄色,其耐汗性,耐光照性和耐洗发剂洗涤性均可与本发明实施例1所述染料得到的这些性能相比。

表 1

实施列 染料(g)	2	3	4	5
三氟对氨基酚	0,381	0,381	0,381	0,7
5-氨基-2-甲基酚	0,369			
2-氨基-4-(β -羟基乙基氨基)-1-甲氧基苯		0,765		
2,4-二氨基-1-(β -羟基乙氧基)苯二盐酸盐			0,723	
5-N-(β -羟基乙基氨基)-2-甲基酚				0,5
6-羟基吡啶				0,4

表 11

实施例	2	3	4	5
<u>所得色调</u>				
90%变白的天然灰白头发	闪古铜色光的深金黄色		闪棕红色光的栗色	闪古铜色金光的金黄色
90%变白的电烫灰白头发	强烈闪古铜色光的浅褐色	闪棕红色光的深褐色	闪棕红色光的栗色	古铜色