

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

A61K 8/40 (2006.01)

A61K 8/72 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

专利号 ZL 01133126.7

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329020C

[22] 申请日 2001.8.10 [21] 申请号 01133126.7

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 11 [33] FR [31] 00/10593

[73] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 F·劳伦特 D·阿拉

[56] 参考文献

EP0673641 1995.9.27

审查员 唐晓帆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 7 页 说明书 37 页

[54] 发明名称

用于氧化染色角蛋白纤维的包括阳离子型两亲聚合物、氧化烯化或甘油化的脂肪醇和羟基化溶剂的组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于氧化染色角蛋白纤维特别是人类角蛋白纤维例如头发的组合物, 该组合物包括在适合染色介质中的至少一种氧化染料、至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物和包括: (I) 至少一种氧化烯化或甘油化的脂肪醇和 (II) 至少一种分子量低于 250 的羟基化溶剂的组合, 其比例使得 (I)/(II) 的重量比大于 1。 本发明还涉及使用所述组合物的染料方法和染料装置。

1. 用于氧化染色人类角蛋白纤维的组合物，该组合物包括在适合染色介质中的至少一种氧化染料、至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物，特征在于该组合物还包括：(I) 至少一种氧化烯化的或甘油化的脂肪醇和 (II) 至少一种分子量低于 250 的羟基化溶剂的组合，其比例使得 (I) / (II) 的重量比在 1 和 30 之间，其中氧化烯化的脂肪醇是直链或支链的、饱和或不饱和的，并且包括 8-40 个碳原子和 1-250 个环氧乙烷和/或环氧丙烷基团，甘油化的脂肪醇是直链或支链的、饱和或不饱和的，并且包括 8-40 个碳原子和 1-30 个甘油基团，和羟基化溶剂包括 2-12 个碳原子。

2. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于氧化烯化的脂肪醇是直链或支链的、饱和或不饱和的，并且包括 10-20 个碳原子和 2-40 个环氧乙烷基团。

3. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于羟基化溶剂包括 2-8 个碳原子。

4. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于羟基化溶剂包括 2-3 个碳原子。

5. 根据前面任何一项权利要求的组合物，特征在于相对于组合物的总重量，氧化烯化的或甘油化的脂肪醇占 0.05-50 重量%。

6. 根据权利要求 5 的组合物，特征在于相对于组合物的总重量，氧化烯化的或甘油化的脂肪醇占 2-40 重量%。

7. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于羟基化溶剂选自乙醇、丙醇、正丁醇、2-甲基-1,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,5-戊二醇和 3-甲基-1,5-戊二醇。

8. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于羟基化溶剂选自甘油、丙二醇、双丙二醇和 1,3-丙二醇。

9. 根据权利要求 1 的组合物，特征在于羟基化溶剂选自包括至少一个游离羟基官能团的多元醇醚。

10. 根据前面任何一项权利要求的组合物，特征在于相对于组合物的总重量，羟基化溶剂占 0.01-25 重量%。

11. 根据权利要求 10 的组合物，特征在于相对于组合物的总重量，羟基化溶剂占 0.1-20 重量%。

12. 根据前面任何一项权利要求的组合物，特征在于氧化烯化或甘油化的

脂肪醇与分子量小于 250 的羟基化溶剂的重量比在 1-30 之间。

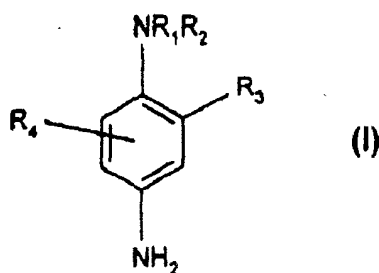
13. 根据权利要求 12 的组合物, 特征在于氧化烯化或甘油化的脂肪醇与分子量小于 250 的羟基化溶剂的重量比在 1.5-20 之间。

14. 根据前面任何一项权利要求的组合物, 特征在于氧化染料选自氧化显色碱和/或成色剂。

15. 根据前面任何一项权利要求的组合物, 特征在于该组合物含有至少一种氧化显色碱和至少一种成色剂。

16. 根据权利要求 14 或 15 的组合物, 特征在于氧化显色碱选自邻或对苯二胺、双碱、邻或对氨基苯酚和杂环碱, 以及这些化合物与酸的加成盐。

17. 根据权利要求 16 的组合物, 特征在于对苯二胺类选自下面结构式 (I) 所示的化合物:



其中:

R_1 代表氢原子, C_1 - C_4 烷基基团, C_1 - C_4 单羟基烷基基团, C_2 - C_4 多羟基烷基基团, (C_1 - C_4) 烷氧基 (C_1 - C_4) 烷基基团, 被含氮、苯基或 4'-氨基苯基基团取代的 C_1 - C_4 烷基基团;

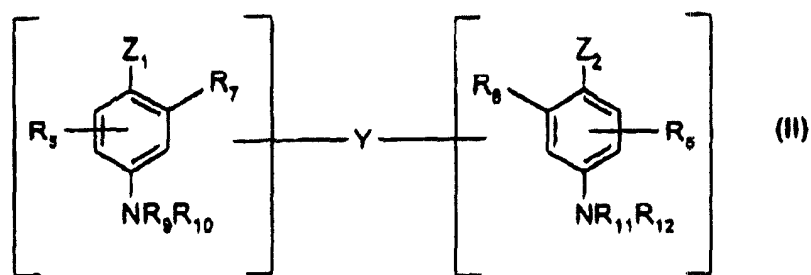
R_2 代表氢原子, C_1 - C_4 烷基基团, C_1 - C_4 单羟基烷基基团, C_2 - C_4 多羟基烷基基团, (C_1 - C_4) 烷氧基 (C_1 - C_4) 烷基基团或被含氮的基团取代的 C_1 - C_4 烷基基团;

R_1 和 R_2 也可以形成任选取代的含有连接它们的氮原子的含氮杂环;

R_3 代表氢原子, 卤原子, C_1 - C_4 烷基基团, 硫代基团, 羧基基团, C_1 - C_4 单羟基烷基基团, C_1 - C_4 羟基烷氧基基团, 乙酰氨基 (C_1 - C_4) 烷氧基基团, 甲磺酰氨基 (C_1 - C_4) 烷氧基基团或氨基甲酰氨基 (C_1 - C_4) 烷氧基基团,

R_4 代表氢原子或卤原子或 C_1 - C_4 烷基基团。

18. 根据权利要求 16 的组合物, 特征在于双碱选自下式 (II) 的化合物:



其中:

- Z_1 和 Z_2 可以相同或不同, 代表羟基或可以被 C_1 - C_4 烷基基团或连接臂 Y 取代的 $-NH_2$ 基团;

- 连接臂 Y 代表含有 1-14 个碳原子的直链或支链的亚烷基链, 其可以被一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子如氧、硫或氮原子中断或终止, 以及任选被一个或多个羟基或 C_1 - C_6 烷氧基基团所取代;

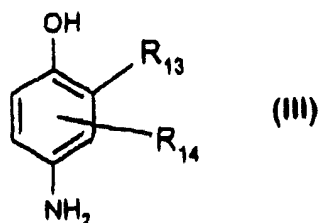
- R_3 和 R_6 代表氢或卤原子, C_1 - C_4 烷基基团, C_1 - C_4 单羟基烷基基团, C_2 - C_4 多羟基烷基基团, C_1 - C_4 氨基烷基基团或连接臂 Y;

- R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 可以相同或不同, 代表氢原子, 连接臂 Y 或 C_1 - C_4 烷基基团;

可以理解的是每个式 (II) 化合物分子中仅含有一个连接臂 Y。

19. 根据权利要求 17 或 18 的组合物, 特征在于含氮基团选自氨基、单 (C_1 - C_4) 烷基氨基、双 (C_1 - C_4) 烷基氨基、三 (C_1 - C_4) 烷基氨基、单羟基 (C_1 - C_4) 烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基团。

20. 根据权利要求 16 的组合物, 特征在于对氨基苯酚类选自下式 (III) 的化合物:



其中:

R_{13} 代表氢原子, 卤原子, C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 单羟基烷基, (C_1 - C_4) 烷氧基 (C_1 - C_4) 烷基, C_1 - C_4 氨基烷基或羟基 (C_1 - C_4) 烷基氨基 (C_1 - C_4) 烷基基

团,

R_{14} 代表氢原子, 卤原子, C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 单羟基烷基, C_2-C_4 多羟基烷基, C_1-C_4 氨基烷基, C_1-C_4 氰基烷基或 (C_1-C_4) 烷氧基 (C_1-C_4) 烷基基团。

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

22. 根据权利要求 16-21 任一项的组合物, 特征在于相对于组合物的总重量, 氧化显色碱存在的浓度范围是从 0.0005 重量%至 12 重量%。

23. 根据权利要求 14 或 15 的组合物, 特征在于成色剂选自间苯二胺、间氨基苯酚、间二酚、单或多羟基化的萘衍生物、芝麻酚及其衍生物和杂环成色剂, 以及这些化合物与酸的加成盐。

24. 根据权利要求 14、15 或 23 的组合物, 特征在于相对于组合物的总重量, 成色剂存在的浓度范围是从 0.0001 重量%至 10 重量%。

25. 根据权利要求 14-24 任何一项的组合物, 特征在于与氧化染料前体和成色剂的酸的加成盐选自盐酸盐、氢溴化物、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和乙酸盐。

26. 根据前面任何一项权利要求的组合物, 特征在于阳离子型两亲聚合物包括至少一种脂肪链, 其选自:

(i) 用包括至少 8 个碳原子的至少一种烷基、芳烷基或烷芳基链的基团或者其混合物改性的季铵化纤维素,

(ii) 用包括至少 8 个碳原子的至少一种烷基、芳烷基或烷芳基链或者其混合物改性的季铵化羟乙基纤维素,

(iii) 带有至少一个包括 10-30 个碳原子的疏水基团的阳离子型两亲聚氨基甲酸酯,

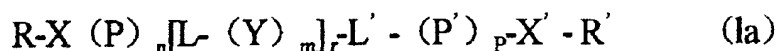
(iv) 阳离子型两亲聚乙烯基内酰胺,

(v) 由 $C_{10}-C_{30}$ 烷基丙烯酸酯、氨基(甲基)丙烯酸酯和衣康酸酯组成的丙烯酸三元共聚物, 用 20 摩尔的环氧乙烷进行聚氧化烯化。

27. 根据权利要求 26 的组合物, 特征在于季铵化纤维素和羟乙基纤维素的烷基基团包括 8-30 个碳原子。

28. 根据权利要求 26 或 27 的组合物, 特征在于阳离子型两亲聚合物是用 C_{12} 或 C_{18} 烷基基团改性的季铵化羟乙基纤维素。

29. 根据权利要求 26 的组合物, 特征在于阳离子型两亲聚氨基甲酸酯是选自下式 (Ia) 的聚合物:



其中: R 和 R' 可以相同或不同, 代表疏水基团或氢原子; X 和 X' 可以相同或不同, 代表包括氨基官能团任选包括疏水基团的基团, 或基团 L''; L、L' 和 L'' 可以相同或不同, 代表衍生自二异氰酸酯的基团; P 和 P' 可以相同或不同, 代表包括氨基官能团任选带有疏水基团的基团; Y 代表亲水基团; r 是从 1 至 100 的整数, n, m 和 p 是每一个彼此独立为 0 至 1000; 分子中含有至少一种质子化的或季铵化的胺官能团和至少一种疏水基团。

30. 根据前面任何一项权利要求的组合物, 特征在于相对于组合物的总重量, 包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物存在量的范围是从 0.01 重量%至 3 重量%。

31. 根据权利要求 30 的组合物, 特征在于相对于组合物的总重量, 包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物存在量的范围是从 0.02 重量%至 0.5 重量%。

32. 根据前面任何一项权利要求的组合物, 特征在于该组合物还含有至少一种相对于组合物的总重量为 0.001-20 重量%的直接染料。

33. 根据前面任何一项权利要求的组合物, 特征在于该组合物还含有至少一种还原剂或抗氧化剂, 相对于组合物的总重量, 其存在的量的范围是从 0.05 重量%至 3 重量%。

34. 根据前面任何一项权利要求的组合物, 特征在于其还含有一种或多种助剂, 选自多价螯合剂, 紫外线遮蔽剂, 蜡, 任选有机修饰的挥发性或非挥发性的环状或直链或支链的硅氧烷, 非离子或阴离子的聚合物, 阳离子、阴离子或两性表面活性剂, 本发明的氧化烯化的和多甘油化的脂肪醇之外的非离子型表面活性剂, 本发明的带有脂肪链的阳离子两亲聚合物之外的含有脂肪链的两亲聚合物, 含有糖单元的增稠剂, 防腐剂, 神经酰胺, 假神经酰胺, 植物、矿物或合成油, 维生素, 维生素原和遮光剂。

35. 用于氧化染色人类角蛋白纤维的即用组合物, 其特征在于通过混合权利要求1—34任何一项定义的组合物 (A) 和含有至少一种氧化剂的组合物 (B) 而得。

36. 根据权利要求35的组合物, 特征在于氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或铁氰化物、过酸盐和氧化还原酶, 其中适合在它们各自的供体或辅因子存在下。

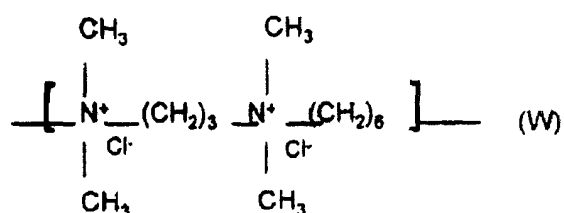
37. 根据权利要求36的组合物, 特征在于氧化剂是过氧化氢。

38. 根据权利要求37的组合物, 特征在于氧化剂是滴定度范围为1—40体积的过氧化氢水溶液。

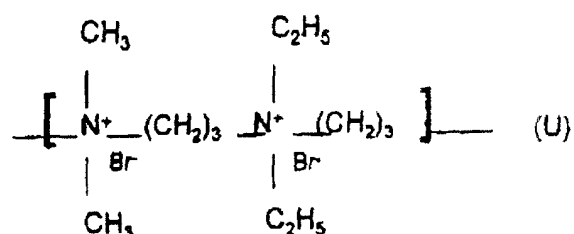
39. 根据权利要求1—38中任何一项的组合物, 特征在于其pH范围是4—12。

40. 根据权利要求35的组合物, 特征在于组合物(A)和/或组合物(B)含有至少一种除了本发明那些之外的阳离子聚合物或两性聚合物。

41. 根据权利要求40的组合物, 特征在于阳离子聚合物是由相应于下式(W)重复单元组成的聚(季铵):



42. 根据权利要求40的组合物, 特征在于阳离子聚合物是由相应于下式(U)重复单元组成的聚(季铵):



43. 根据权利要求40的组合物, 特征在于两性聚合物是包括至少一种丙烯酸单体和二甲基二烯丙基铵盐的共聚物。

44. 根据权利要求35—43中任何一项的组合物, 特征在于相对于组合物的总重量, 阳离子或两性亲聚合物占0.01—10重量%。

45. 人类角蛋白纤维的染色方法, 特征在于向纤维中施用含有在适合作染色介质中的至少一种氧化染料、至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子两亲聚合物和包括至少一种氧化烯化的或甘油化的脂肪醇 (I) 和至少一种分子量小于250的羟基化溶剂 (II) 结合的组合物 (A), 其中结合的比例使得 (I) / (II) 的重量比在1和30之间, 借助于含有使用时与组合物 (A) 混合或没有淋洗中间体继续使用的氧化剂的组合物 (B) 在碱性、中性或酸性pH中显色, 其中氧化烯化的脂肪醇是直链或支链的、饱和或不饱和的, 并且包括8-40个碳原子和1-250个环氧乙烷和/或环氧丙烷基团, 甘油化的脂肪醇是直链或支链的、饱和或不饱和的, 并且包括8-40个碳原子和1-30个甘油基团, 和羟基化溶剂包括2-12个碳原子。

46. 用于氧化染色人类角蛋白纤维的多隔室装置, 特征在于其包括至少两个隔室, 其中一个隔室包含在适合染色的介质中含有的至少一种氧化染料、至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子两亲聚合物和包括至少一种氧化烯化的或甘油化的脂肪醇 (I) 和至少一种分子量小于250的羟基化溶剂 (II) 结合的组合物 (A), 其中结合的比例使得 (I) / (II) 的重量比在1和30之间, 另一个隔室含有包括在适合作染色介质中的氧化剂的组合物 (B), 其中氧化烯化的脂肪醇是直链或支链的、饱和或不饱和的, 并且包括8-40个碳原子和1-250个环氧乙烷和/或环氧丙烷基团, 甘油化的脂肪醇是直链或支链的、饱和或不饱和的, 并且包括8-40个碳原子和1-30个甘油基团, 和羟基化溶剂包括2-12个碳原子。

用于氧化染色角蛋白纤维的包括阳离子型两亲聚合物、
氧化烯化或甘油化的脂肪醇和羟基化溶剂的组合物

技术领域

本发明涉及一种角蛋白纤维特别是人类角蛋白纤维例如头发的氧化染色的组合物，该组合物包括在适合染色介质中的至少一种氧化染料、至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物和包括：(I) 至少一种氧化烯化或甘油化的脂肪醇和 (II) 至少一种分子量低于 250 的羟基化溶剂的组合，其比例使得 (I) / (II) 的重量比大于 1。

用含有氧化染料前体，一般已知为“氧化显色碱”，特别是邻或对苯二胺、邻或对氨基苯酚和杂环碱的染料组合物将角蛋白纤维，特别是人类的头发进行染色的操作是公知的。

氧化染料前体最初是无色或仅仅有很弱颜色的化合物，该化合物在氧化剂存在下对头发逐步显示其染色功能，导致了有色化合物的形成。这些有色化合物的形成或者由于“氧化显色碱”自身氧化缩合，或者由于“氧化显色碱”同颜色改性剂或者“成色剂”的氧化缩合，其一般存在于用于氧化染色的染料组合物中，更特别有代表性的是间苯二胺、间氨基苯酚和间二酚和特定的杂环化合物。

所使用的分子种类，一方面由“氧化显色碱”组成，另一方面由“成色剂”组成，这将会获得很宽的颜色范围。

在应用方面，使氧化染料产品准确地定位于头发上是很重要的，首先是为了不让其流到脸上或被染的区域之外，其次是为了获得在整个头发的顶部上面均匀一致的颜色。

在同氧化剂混合之前，对于含有氧化染料的组合物来说在一段时间内稳定也是很重要的，特别是流变学地稳定。

背景技术

欧洲专利申请 No.0943320 中配置了满足这些数据的氧化染料产品，推荐使用选自包括至少一种脂肪链的季铵化纤维素和羟乙基纤维素的阳离子缔合型聚

合物。

该申请所述的组合物除了能够提供好的质量外，它们相对于化学试剂（洗发精、定卷产品）或自然试剂（光、排汗）也能够产生具有低选择性和好的不退色性的强烈的和彩色的（明亮的）染色，同时赋予头发好的美发特性。

然而，本申请人发现使用含有氧化染料和氧化剂的组合物所获得的临时混合物的颜色显示得太快；该颜色在所述的混合物留在头发上的这段时间内很快变深，这表明染料的未成熟氧化，这可以破坏染色结果，同时也构成了一个美学问题。

现在，在这个问题上进行相当多的研究之后，本申请人刚好发现能够得到一种同氧化剂的混合物显色慢得多的氧化染料组合物，当把下面定义的一种组合导入该组合物时，将会减少氧化染料的未成熟氧化。

这个发现形成了本发明的基础。

发明内容

因此本发明的目的之一是一种用于氧化染色角蛋白纤维特别是人类角蛋白纤维例如头发的组合物，该组合物包括在适合染色介质中的至少一种氧化染料，至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物，特征在于该组合物还包括如下的组合：(I) 至少一种氧化烯化或甘油化的脂肪醇和 (II) 至少一种分子量低于 250 的羟基化溶剂，其比例使得 (I) / (II) 的重量比大于 1。

本发明的另一个目的是涉及一种用于氧化染色角蛋白纤维特别是人类角蛋白纤维例如头发的随时可用的组合物，该组合物包括在适合染色介质中的至少一种氧化染料，至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物，至少一种氧化剂和如上所述的本发明的组合。

对于本发明的目的，表达方式“随时可用的组合物”意思是任何一种可立即应用到角蛋白纤维的组合物；这样可以在使用之前储藏或者由两种或更多种组合物临时混合产生。

本发明还涉及一种染色角蛋白纤维特别是人类角蛋白纤维例如头发的方法，该方法在于将含有适合染色介质中的至少一种氧化染料，至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物和如上所定义的一种组合物的组份 (A) 应用于纤维，在含有至少一种氧化剂的组份 (B) 的帮助下，颜色在碱性、中性或酸性 pH 下显示，该氧化剂同组份 (A) 只是在使用的时候才混合，或者

不经过中间的冲洗继续使用。

本发明的主题也是一种用于氧化染色角蛋白纤维特别是人类角蛋白纤维例如头发的多个隔室装置或者“整套装置”，第一个隔室含有至少一种氧化染料，至少一种包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物和如上所定义的一种组合，第二个隔室含有至少一种氧化剂。

然而，通过阅读下面的说明书和实施例，本发明的其它特征、方面、主题和优点将会更加清晰地显现出来。

阳离子型两亲聚合物

两亲聚合物的化学结构特征在于含有提供在水中溶解性的亲水区，和疏水区，通过疏水区聚合物在水介质中可以彼此组合或者同其它分子亲水部分组合。也将它们称为“缔合型聚合物”，换句话说在水介质中水溶性的聚合物能够可逆地彼此“缔合”或同其它分子缔合。

本发明中所使用的包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物特别可以选自季铵化纤维素衍生物、阳离子型聚氨基甲酸酯、阳离子型聚乙烯基内酰胺和下面给出其组成的丙烯酸三元共聚物。

季铵化纤维素衍生物特别是：

- 用包括至少一种脂肪链例如包括至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基或烷芳基或者其混合物改性的季铵化纤维素；
- 用包括至少一种脂肪链例如包括至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基或烷芳基或者其混合物改性的季铵化羟乙基纤维素。

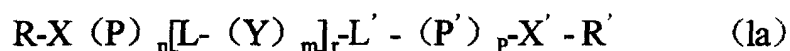
上述季铵化纤维素或羟乙基纤维素带有的烷基基团优选包括 8-30 个碳原子。芳基基团优选表示苯基、苄基、萘基或蒽基。

季铵化的例子

提及的含有 C_8 - C_{30} 脂肪链的季铵化烷基羟乙基纤维素的例子是由 Amerchol 公司出售的产品 Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X 529-18-A, Quatrisoft LM-X 529-18B (C_{12} 烷基) 和 Quatrisoft LM-X 529-8 (C_{18} 烷基)，以及由 Croda 公司出售的产品 Crodacel QM, Crodacel QL (C_{12} 烷基) 和 Crodacel QS (C_{18} 烷基)。

阳离子型聚氨基甲酸酯

根据本发明，阳离子型两亲聚氨基甲酸酯的种类记载在法国专利申请 No.0009609 中；它可以用下面通式 (Ia) 来代表：



其中：R 和 R' 可以相同或不同，代表疏水基团或氢原子；X 和 X' 可以相同或不同，代表包括任选包括疏水基团的氨基官能团的基团，或基团 L''；L、L' 和 L'' 可以相同或不同，代表衍生自二异氰酸酯的基团；P 和 P' 可以相同或不同，代表包括任选带有疏水基团的氨基官能团的基团；Y 代表亲水基团；r 是 1 至 100 的整数，优选 1 至 50，特别是 1 至 25，n，m 和 p 每一个彼此独立为 0 至 1000；分子中含有至少一种质子化的或季铵化的胺官能团和至少一种疏水基团。

在本发明的聚氨基甲酸酯的一个优选实施方案中，唯一的疏水基团是在链末端的基团 R 和 R'。

阳离子型两亲聚氨基甲酸酯的一个优选种类是相应于上面所述的式 (1a) 中的一个，其中：R 和 R' 都独立地代表一个疏水基团，X 和 X' 每一个代表一个基团 L''，n 和 p 在 1 至 1000 之间，并且 L，L'，L''，P，P'，Y 和 m 具有上面所给出的含义。

阳离子型两亲聚氨基甲酸酯的另一个优选种类是相应于上面所述的式 (1a) 中的一个，其中：R 和 R' 都独立地代表一个疏水基团，X 和 X' 每一个代表一个基团 L''，n 和 p 是 0，并且 L，L'，L''，P，P'，Y 和 m 具有上面所给出的含义。

事实上 n 和 p 是 0 意味着这些聚合物不包括衍生自含有胺官能团单体的单元，在缩聚过程中该官能团并入了聚合物中。这些聚氨基甲酸酯的质子化胺官能团产生于过量的异氰酸酯官能团在链末端的水解，接着用含有疏水基团的烷基化试剂将形成的伯胺官能团进行烷基化，也就是说 RQ 或 R' Q 型化合物，其中 R 和 R' 如上述所定义的，Q 表示离去基团如卤代物、硫酸盐等。

阳离子型两亲聚氨基甲酸酯的再一个优选种类是相应于上面所述的式 (1a) 中的一个，其中：R 和 R' 都独立地代表一个疏水基团，X 和 X' 都独立地代表一个包括四价胺的基团，n 和 p 是 0，并且 L，L'，Y 和 m 具有上面所给出的含义。

阳离子型两亲聚氨基甲酸酯的数均分子量优选在 400-500000 之间，特别是在 1000-400000 之间，理想地是在 1000-300000 之间。

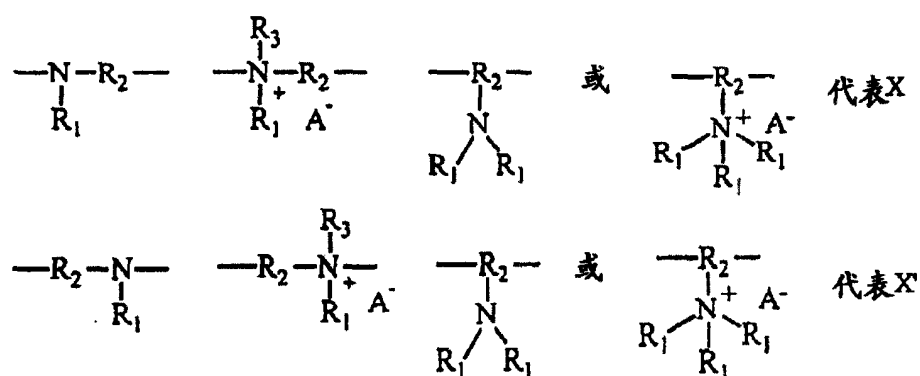
术语“疏水基团”是指可以含有一个或多个杂原子例如 P、O、N 或 S 的

基于饱和的或不饱和的、直链的或支链的烃链的基团或聚合物，或者含有全氟代的或硅氧烷链的基团。当其表示基于烃的基团时，疏水基团包括至少 10 个碳原子，优选 10-30 个碳原子，特别是 12-30 个碳原子，更优选 18-30 个碳原子。

优先的是，基于烃的基团衍生自单官能团化合物。

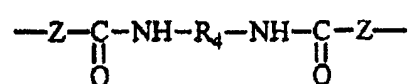
作为例子，疏水基团可以衍生自脂肪醇例如十八烷醇、十二烷醇或癸醇。还可以表示基于烃的聚合物例如聚丁二烯。

当 X 和/或 X' 表示包括三价或四价的胺的基团时，X 和/或 X' 可以代表下式之一：



其中：R₂ 代表含有 1-20 个碳原子的直链或支链的亚烷基基团，任选包括饱和或不饱和的环，或亚芳基基团，或一个或多个碳原子可能被选自 N、S、O 和 P 的杂原子所替代；R₁ 和 R₃ 可以相同或不同，表示直链或支链的 C₁-C₃₀ 烷基或链烯基基团或芳基基团，至少一个碳原子可能被选自 N、S、O 和 P 的杂原子所替代；A⁻ 是生理学上可接受的平衡离子。

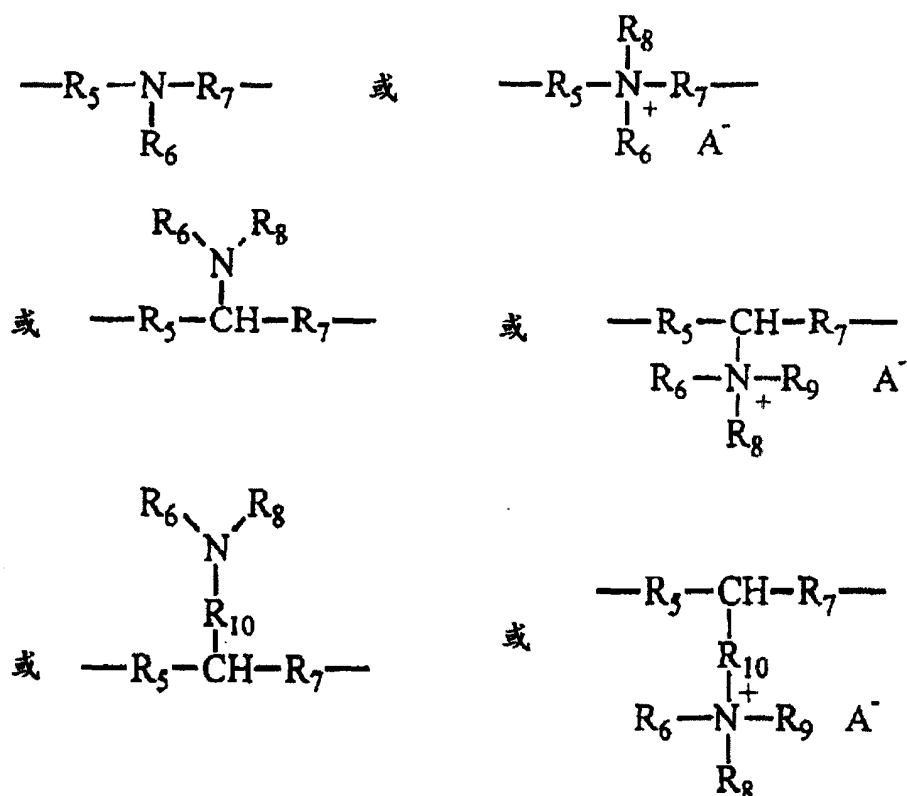
基团 L、L' 和 L'' 代表下式基团：



其中：Z 代表-O-、-S-或-NH-；R₄ 代表含有 1-20 个碳原子的直链或支链的链烯基基团，任选包括饱和或不饱和的环，或亚芳基基团，一个或多个碳原子可能

被选自 N、S、O 和 P 的杂原子所替代。

包括胺官能团的基团 P 和 P' 可以代表下式之一：



其中：R₅ 和 R₇ 与上面所定义的 R₂ 具有相同的含义；R₆、R₈ 和 R₉ 与上面所定义的 R₁ 和 R₃ 具有相同的含义；R₁₀ 代表直链或支链的，任选可以含有一个或多个选自 N、O、S 和 P 的杂原子的不饱和链烯基基团；A 是生理学上可接受的平衡离子。

至于 Y 的含义，术语“亲水基团”是指聚合的或非聚合的水溶性基团。

作为例子，当它们不是聚合物的时候，提及的可以是 1,2-亚乙基二醇、二甘醇和丙二醇。

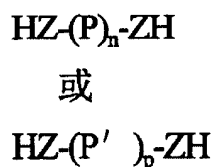
与本发明的优选实施方案相一致，当它们是亲水聚合物时，可提及的例子例如聚醚、磺化的聚酯、磺化的聚酰胺或这些聚合物的混合物。亲水化合物优先的是聚醚，特别是聚环氧乙烷或聚环氧丙烷。

根据本发明，式 (Ia) 的阳离子型两亲聚氨基甲酸酯是由二异氰酸酯和含有不稳定氢官能团的各种化合物所形成。含有不稳定氢的官能团可以是醇、伯

或仲胺或硫醇官能团，在同二异氰酸酯官能团反应之后分别获得聚氨基甲酸酯类、聚脲类和聚硫脲类。本发明中的术语“聚氨基甲酸酯类”包含这三个类型的聚合物，即聚氨基甲酸酯类本身、聚脲类和聚硫脲类，及其共聚物。

在式 (Ia) 的聚氨基甲酸酯的制备中，包括的第一个类型的化合物是包括至少一个含有胺官能团单元的化合物。该化合物可以是多官能团的，但是该化合物优选两个官能团的，换句话说，根据一个优选的实施方案，该化合物包括例如羟基、伯胺、仲胺或硫羟官能团的带有两个不稳定氢原子。也可以使用其中多官能团化合物的百分数较低的多官能团和双官能团化合物的混合物。

如上所述，该化合物可以包括一个以上含有胺官能团的单元。在此情况下，该化合物是带有含胺官能团重复单元的聚合物。这样类型的化合物可以用下式之一来代表：



其中 Z, P, P', n 和 P 如上定义。

作为含有胺官能团化合物的例子，提及的可以是 N-甲基二乙醇胺、N-叔丁基二乙醇胺和 N-硫代乙基二乙醇胺。

在式 (Ia) 的聚氨基甲酸酯的制备中，包括的第二种化合物是相应于下式的二异氰酸酯：



其中 R_q 如上定义。

例如，提及的可以是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、亚甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯，甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯和己烷二异氰酸酯。

在式 (Ia) 的聚氨基甲酸酯的制备中，包括的第三种化合物是倾向于形成式 (Ia) 聚合物的末端疏水基团的疏水化合物。

该化合物由疏水基团和含有不稳定氢的官能团例如羟基、伯胺或仲胺或硫羟官能团组成。

例如，该化合物可以是脂肪醇例如特别是十八烷醇、十二烷醇或癸醇。当该化合物包括聚合的链时，可以是例如 α -羟基化加氢的聚丁二烯。式 (Ia) 的

聚氨基甲酸酯的疏水基团也可以产生于包括至少一种叔胺单元的叔胺化合物的季铵化反应。这样通过季铵化试剂引入疏水基团。季铵化试剂是 RQ 或 $R'Q$ 型化合物, 其中 R 和 R' 如上述所定义的, Q 表示离去基团如卤代物、硫酸盐等。

阳离子型两亲聚氨基甲酸酯也包括疏水序列。该序列由在聚合物制备中含有的第四类化合物提供。该化合物可以是多官能团的。优选双官能团。也可能是具有低的多官能团化合物百分数的混合物。

含有不稳定氢的官能团是醇、伯或仲胺或硫羟官能团。该化合物可以是用这些含有不稳定氢的官能团之一在链末端封端的聚合物。

例如, 当它们不是聚合物的时候, 作为提及的例子可以是 1,2-亚乙基二醇、二甘醇和丙二醇。

当它们是疏水聚合物时, 提及的例子可以是例如聚醚、磺化的聚酯、磺化的聚酰胺或这些聚合物的混合物。疏水化合物优先的是聚醚, 特别是聚环氧乙烷或聚环氧丙烷。

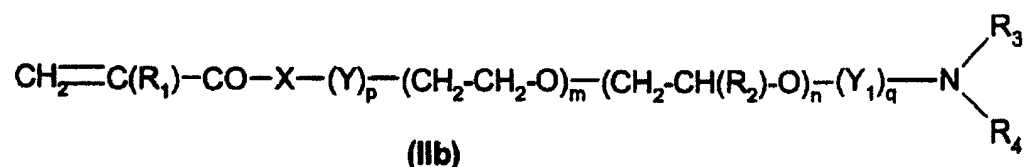
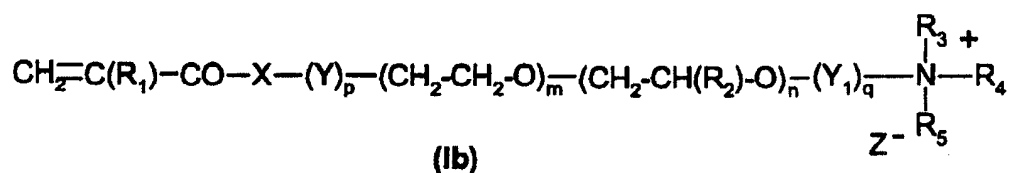
在式 (Ia) 中称为 Y 的疏水基团是任选的。特别地是含有四价或质子化胺官能团的单元可以足以为这类聚合物在水溶液中提供所需要的溶解性或水分散性。虽然疏水基团 Y 的存在是任选的, 但是对于阳离子型两亲聚氨基甲酸酯优选的是包括这样的基团。

所述的阳离子型两亲聚氨基甲酸酯是水溶性的或水分散性的。

阳离子型聚乙烯内酰胺

根据本发明, 阳离子型聚乙烯内酰胺聚合物包括:

- a) 至少一种乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺型单体;
- b) 至少一种下面的结构 (Ib) 或 (IIb) 的单体:



其中：X 表示氧原子或基团 NR_6 ， R_1 和 R_6 彼此独立的表示氢原子或直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基基团， R_2 表示直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团， R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立的表示氢原子、直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基基团或式 (IIIb) 的基团：



Y、 Y_1 和 Y_2 彼此独立的表示氢原子、直链或支链的 $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ 亚烷基基团， R_7 表示氢原子、直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团或直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 羟烷基基团， R_8 表示氢原子或直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基基团，p、q 和 r 彼此独立的表示值 0 或者是值 1，m 和 n 彼此独立的表示 0 至 100 范围的整数，x 表示 1 至 100 范围的整数，Z 表示有机或无机酸阴离子，

条件是：

- 取代基 R_3 、 R_4 、 R_5 或 R_6 中至少一个表示直链或支链的 $\text{C}_9\text{-C}_{30}$ 烷基基团，
- 如果 m 或 n 是除了 0 以外的数，那么 q 等于 1，
- 如果 m 或 n 等于 0，那么 p 或 q 等于 0。

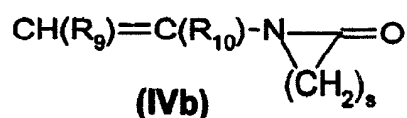
根据本发明，阳离子型聚乙烯内酰胺聚合物可以是交联的或非交联的，也可以是嵌段聚合物。

式 (Ib) 单体的平衡离子 Z 优选选自卤离子、磷酸离子、N-甲硫酸离子和甲苯磺酸离子。

R_3 、 R_4 和 R_5 优选彼此独立的表示氢原子或直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基基团。

更优选的是单体 b) 是式 (Ib) 的单体，其中甚至更优选的是 m 和 n 等于 0。

乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺单体优选是结构 (IVb) 的化合物:



其中: s 表示从 3 至 6 范围的整数, R₉ 表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基基团, R₁₀ 表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基基团, 条件是基团 R₉ 和 R₁₀ 中至少一个表示氢原子。

甚至更优选的单体 (IVb) 是乙烯基吡咯烷酮。

根据本发明, 阳离子型聚乙烯内酰胺聚合物也可以含有一个或多个其他的单体, 优选阳离子型或非离子型单体。

根据本发明, 作为更加优选的化合物, 提及的可以是包括至少下列一种单体的三元共聚物:

a) 式 (IVb) 的单体,

b) 式 (Ib) 的单体, 其中 p=1, q=0, R₃ 和 R₄ 彼此独立的表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基基团, R₅ 表示 C₉-C₂₄ 烷基基团, 和

c) 式 (IIb) 的单体, 其中 R₃ 和 R₄ 彼此独立的表示氢原子或 C₁-C₅ 烷基基团。

甚至更优选的是使用包括按重量计为 40%-95% 的单体 (a), 0.1%-55% 的单体 (c) 和 0.25%-50% 的单体 (b) 的三元共聚物。这样的聚合物记载在专利申请 WO00/68282 中, 其内容形成了本发明整体的一部分。

根据本发明, 作为阳离子型聚乙烯内酰胺聚合物, 特别使用的是乙烯基吡咯烷酮/二甲基-氨丙基甲基丙烯酰胺/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。

根据本发明, 阳离子型聚乙烯内酰胺聚合物的重均分子量优选在 500-20000000 之间。更加特别的是在 200000-2000000 之间, 甚至更优选的是在 400000-800000 之间。

下面描述的丙烯酸三元共聚物

根据本发明，在阳离子型两亲聚合物中，也提及了专利申请 EP-1090623 中描述的丙烯酸三元共聚物，其组成为：

-5-80 重量%、优选 15-70 重量%和更优选 40-70 重量%的选自 C_1 - C_6 烷基丙烯酸酯和 C_1 - C_6 烷基甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯单体 (a)；

-5-80 重量%、优选 10-70 重量%和更优选 20-60 重量%的选自含有至少一个氮或硫原子的杂环乙烯基化合物、(甲基)丙烯酰胺、单或双 (C_1 - C_4) 烷基氨基 (C_1 - C_4) 烷基 (甲基) 丙烯酸酯和单或双 (C_1 - C_4) 烷基氨基 (C_1 - C_4) 烷基 (甲基) 丙烯酰胺的单体 (b)；

-0.1-30 重量%、优选 0.1-10 重量%的单体 (c)，其选自：(i) 通过在单烯不饱和和异氰酸酯和带有末端为 C_1 - C_6 烷氧基的非离子型表面活性剂之间反应所制备的氨基甲酸乙酯；(ii) 1,2-环氧丁烷和 1,2-环氧乙烷的嵌段共聚物 (iii) 通过非离子型表面活性剂和 α ， β -烯不饱和羧酸或其酸酐的缩合反应所制得的可共聚合的烯不饱和表面活性剂单体；(iv) 选自例如单烯不饱和单异氰酸酯的脲同含有胺官能团的非离子型表面活性剂的反应产物的表面活性剂单体；(v) 式为 $CH_2=CR_1CH_2OA_mB_nA_pR_2$ 的 (甲基) 烯丙基醚，其中 R_1 表示氢原子或甲基，A 表示丙烯氧基或丁烯氧基，B 表示乙烯氧基，n 等于 0 或表示小于或等于 200 的整数，优选小于或等于 100，m 和 p 表示 0 或小于 n 的整数， R_2 是含有至少 8 个碳原子、优选 C_8 - C_{30} 的疏水基团；和 (vi) 通过一羟基的非离子型表面活性剂同单烯不饱和异氰酸酯反应所制备的氨基甲酸乙酯型非离子单体；单体的重量百分数是基于组成三元共聚物单体的总重量。

丙烯酸酯单体 (a) 特别优选包括丙烯酸 C_2 - C_6 烷基酯。特别最优选丙烯酸乙酯单体。

应当提及的优选的单体 (b) 的例子是甲基丙烯酸 N，N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA)、丙烯酸 N，N-二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸 N，N-二乙氨基乙酯、丙烯酸 N-叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N-叔丁基氨基乙酯、N，N-二甲氨基丙基丙烯酰胺、N，N-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、N，N-二乙氨基丙基丙烯酰胺和 N，N-二乙氨基丙基甲基丙烯酰胺。特别最优选的是丙烯酸 N，N-二甲氨基乙酯。

优选的单体 (c) 是通过非离子型表面活性剂和 α ， β -烯不饱和羧酸或其酸酐的缩合反应所制得的可共聚合的烯不饱和表面活性剂单体，其中优选 C_3 - C_4

单或二羧酸或其酸酐，更特别优选的是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐，最特别优选的是衣康酸和衣康酸酐。

特别优选的单体(c)是相应于通过非离子型表面活性剂同衣康酸的缩合反应所制得的可共聚合的烯不饱和表面活性剂单体。在非离子型表面活性剂当中，特别提及的是用 2-100 摩尔，优选 5-50 摩尔的烯化氧氧化烯化的 C_{10} - C_{30} 脂肪醇，例如 C_{10} - C_{30} 脂肪醇的聚乙二醇醚，更特别优选的是 1997，第 7 版，在 CTFA 词典中已知为 CETETH 的十八烷基醇的聚乙二醇醚。

制备这些丙烯酸三元共聚物的常规的方法是为本领域技术人员所熟知的。这样的方法包括溶液聚合、沉淀聚合和乳液聚合。特别在专利申请 EP-A-0824914 和 EP-A-0825200 中描述了与本发明一致的三元共聚物及其制备方法。

在这些三元共聚物中，特别优选使用由 National Starch 公司出售的“Structure Plus®”聚合物，其是由丙烯酸酯、氨基（甲基）丙烯酸酯和 C_{10} - C_{30} 烷基衣康酸酯组成，用 20 摩尔的环氧乙烷聚氧乙烯化，形式为含有 20%活性物质的含水分散液。

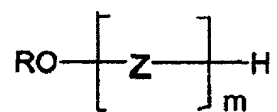
除了这些单体，三元共聚物还含有使所述三元共聚物交联的其它单体。这些单体以相对低的比例使用，多达相当于制备三元共聚物所使用的单体总量的 2%。这样交联的单体包括带有几个乙烯取代基的芳香单体、带有几个乙烯取代基的脂环族单体、邻苯二甲酸的双官能团的酯、甲基丙烯酸的双官能团的酯、丙烯酸的多官能团的酯、N-亚甲基双丙烯酰胺和带有几个乙烯取代基如二烯、三烯和四烯的脂肪族单体。

交联的单体可以特别是二乙烯基苯、三乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基环己烯、1,5-己二烯、1,5,9-十三烯、1,9-十二烯、1,5-庚二烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、五和四丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙酯、蔗糖八烯丙酯、环链烷烃、环烯烃和 N-亚甲基双丙烯酰胺。

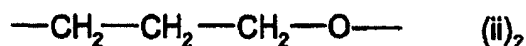
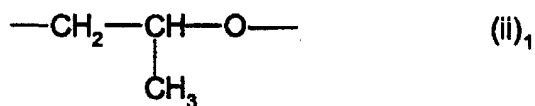
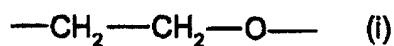
在本发明中，包括至少一种脂肪链的阳离子型两亲聚合物优选使用的量是相对于染料组合物总量的大约 0.01-3 重量%的范围。更优选的量的范围是大约 0.02-0.5 重量%。

氧化烯化的或甘油化的脂肪醇

表达方式“氧化烯化的脂肪醇”是指下式所示的任何纯的脂肪醇：

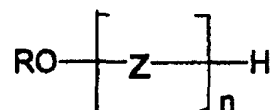


其中, R 表示含有 8-40, 优选 8-30 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链的基团, Z 表示下式的氧乙烯化的 (i) 和/或氧丙烯化的 (ii)₁ 或 (ii)₂ 基团:

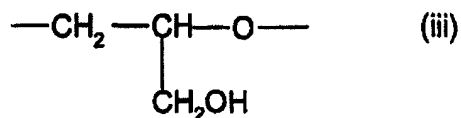


m 表示环氧乙烷 (i) 和/或环氧丙烷 (ii)₁ 或 (ii)₂ 基团的数量, 范围从 1 至 250, 优选从 2 至 100。

表达方式“甘油化的脂肪醇”是指下式所示的任何纯的脂肪醇:



其中, R 表示含有 8-40, 优选 8-30 个碳原子的饱和或不饱和、直链或支链的基团, Z 表示下式所示的甘油化基团 (iii):



n 表示甘油化 (iii) 基团的数量, 范围从 1 至 30, 优选从 1 至 10。

本发明中的组合物可以包括这些氧化烯化的或甘油化的脂肪醇的混合物。

本发明中特别优选的氧化烯化脂肪醇是含有 10-20 个碳原子以及 2-40 个环氧乙烷基团的饱和或不饱和、直链或支链的脂肪醇。

作为氧化烯化脂肪醇型化合物，特别提及的是下面的商品：

Mergital LM2 (COGNIS) [月桂醇 2EO];
Ifralan L12 (IFRACHEM) 和 Rewopal 12 (GOLDSCHMIDT) [月桂醇 12 EO];
Empilan KA 2.5 /90FL (ALBRIGHT & WILSON) 和 Mergital BL309 (COGNIS) [十二烷醇 3EO];
Empilan KA 5/90FL (ALBRIGHT & WILSON) 和 Mergital BL589 (COGNIS) [十二烷醇 5EO];
Brij 58 (UNIQUEMA) 和 Simulsol 58 (SEPPIC) [十六烷醇 20 EO];
Eumulgin 05 (COGNIS) [油酰基十六烷醇 5 EO];
Mergital OC30 (COGNIS) [油酰基十六烷醇 30 EO];
Brij 72 (UNIQUEMA) [十八烷醇 2 EO];
Brij 76 (UNIQUEMA) [十八烷醇 10 EO];
Brij 78P (UNIQUEMA) [十八烷醇 20 EO];
Brij 700 (UNIQUEMA) [十八烷醇 100 EO];
Eumulgin B1 (COGNIS) [十六十八烷醇 12 EO];
Eumulgin L (COGNIS) [十六烷醇 9 EO 和 2 PO];
Witconol APM (GOLDSCHMIDT) [十四烷醇 3 PO];

作为甘油化脂肪醇型化合物，特别提及的是含有 4 摩尔甘油的月桂醇 (INCI 名：聚甘油基-4 月桂醚)、含有 4 摩尔甘油的油醇 (INCI 名：聚甘油基-4 油醚)、含有 2 摩尔甘油的油醇 (INCI 名：聚甘油基-2 油醚)、含有 2 摩尔甘油的 *cetearyl* 醇、含有 6 摩尔甘油的 *cetearyl* 醇、含有 6 摩尔甘油的油酰基十六烷醇和含有 6 摩尔甘油的十八烷醇。

脂肪醇可以代表脂肪醇的混合物，这意味着在一个商品中几个氧化烯化的或甘油化的脂肪醇可以混合物的形式共同存在。

相对于组合物的总重量，氧化烯化的或甘油化的脂肪醇占 0.05-50 重量%，优选 2-40 重量%。

羟基化溶剂

对于本发明的目的，术语“羟基化溶剂”表示在链上带有至少一个-OH 官

能团的直链的、支链的或环状的，饱和或不饱和的化合物。

优选含有 2-12，甚至更优选 2-8 个碳原子的化合物。有利地是，该化合物含有 2 或 3 个碳原子。

根据本发明，羟基化溶剂可以特别选自乙醇、丙醇、正丁醇，包括 2-甲基-1,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇的 C_2 - C_6 的多元醇，更加特别的是甘油、丙二醇、双丙二醇和 1,3-丙二醇。

根据本发明，也可以使用多元醇醚，只要含有至少一个游离的羟基官能团；它们可以特别选自 C_2 - C_9 二元醇的 C_1 - C_8 醚。

在 C_2 - C_9 二元醇的 C_1 - C_8 醚中，特别提及的是：

(i) C_2 二元醇的 C_1 - C_8 醚，更加特别的是 C_2 二元醇的 C_4 - C_8 烷基醚，例如乙二醇一丁醚，和 C_2 二元醇的 C_6 - C_8 芳基醚，例如乙二醇一苯基醚或乙二醇一苯甲醚，

(ii) C_3 - C_9 二元醇的 C_1 - C_8 醚，更特别地包括 (a) C_3 - C_9 二元醇的 C_1 - C_8 烷基醚，例如丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、二乙二醇一甲醚和一乙醚、二丙二醇一甲醚或三丙二醇一甲醚，和还有 (b) C_3 - C_9 二元醇的 C_6 - C_8 芳基醚，例如丙二醇一苯基醚、丙二醇一苯甲醚、二丙二醇一苯基醚和二丙二醇一苯甲醚。

依照本发明，相对于组合物的总重量，分子量小于 250 的羟基化溶剂在组合物中的比例一般在 0.01-25 重量%之间，更特别的是在 0.1-20 重量%之间。

依照本发明，在组合物中氧化烯化的或甘油化的脂肪醇同羟基化溶剂之间的重量比大于 1，优选在 1 和 30 之间，甚至更优选的在 1.5 和 20 之间。

氧化染料

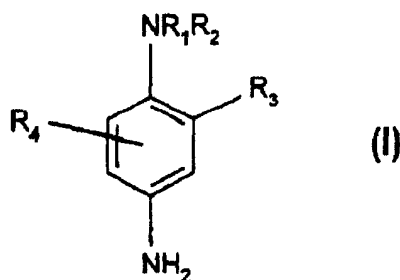
根据本发明，可以使用的氧化染料选自氧化显色碱和/或成色剂。

根据本发明，优选的组合物含有至少一种氧化显色碱。

在本发明内容中可以使用的氧化显色碱选自这些在氧化染色中公知的，其中特别可以提及的是邻或对苯二胺、double base、邻或对氨基苯酚和下面的杂环碱，以及其与酸的加成盐。

特别可以提及的是：

- (I) 下式 (I) 的对苯二胺类，及其与酸的加成盐：



其中:

R_1 代表氢原子, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 单羟基烷基基团, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 多羟基烷基基团, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷氧基 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基基团, 被含氮、苯基或 4'-氨基苯基基团取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团;

R_2 代表氢原子, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 单羟基烷基基团, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 多羟基烷基基团, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷氧基 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基基团或被含氮的基团取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团;

R_1 和 R_2 也可以形成任选取代的含有连接它们的氮原子的含氮杂环;

R_3 代表氢原子, 卤原子如氯原子, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团, 硫代基团, 羧基基团, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 单羟基烷基基团, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 羟基烷氧基基团, 乙酰氨基 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷氧基基团, 甲磺酰氨基 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷氧基基团或氨基甲酰氨基 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷氧基基团,

R_4 代表氢原子或卤原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基基团。

在上述式 (I) 的含氮基团中, 特别提及的是氨基、单 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基氨基、二 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基氨基、三 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基氨基、单羟基 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基氨基、咪唑啉翁盐和铵基团。

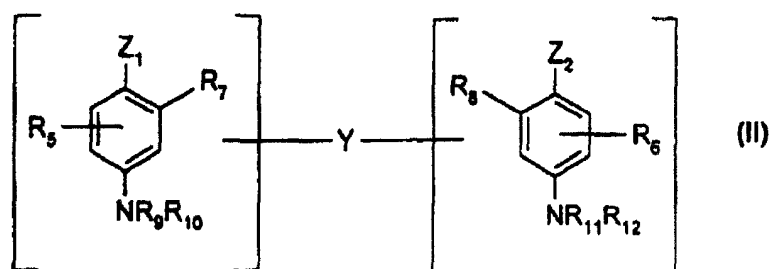
在上述式 (I) 的对苯二胺类中, 特别提及的是对苯二胺、对甲苯二胺、2-氯-对苯二胺、2,3-二甲基-对苯二胺、2,6-二甲基-对苯二胺、2,6-二乙基-对苯二胺、2,5-二甲基-对苯二胺、N, N-二甲基-对苯二胺、N, N-二乙基-对苯二胺、N, N-二丙基-对苯二胺、4-氨基-N, N-二乙基-3-甲基苯胺、N, N-双 $(\beta\text{-羟基乙基})$ -对苯二胺、4-氨基-N, N-双 $(\beta\text{-羟基乙基})$ -3-甲基苯胺、4-氨基-3-氯-N, N-双 $(\beta\text{-羟基乙基})$ 苯胺、2- β -羟基乙基-对苯二胺、2-氟-对苯二胺、2-异丙基-对苯二胺、N- $(\beta\text{-羟基丙基})$ -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- $(\text{乙基-}\beta\text{-羟基乙基})$ -对苯二胺、N- $(\beta, \gamma\text{-二羟基丙基})$ -对苯二胺、N- $(4'\text{-氨基苯基})$ -对苯二胺、N-苯基-对苯二胺

和 2- β -羟基乙氧基-对苯二胺, 及其与酸的加成盐。

在上述式 (I) 的对苯二胺类中, 最特别优选的是对苯二胺、对甲苯二胺、2-异丙基-对苯二胺、2- β -羟基乙基-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)-对苯二胺和 2-氯-对苯二胺, 及其与酸的加成盐。

- (II) 根据本发明, 术语 double base 可理解为涉及含有至少两个带有氨基和/或羟基基团的芳环的化合物。

依照本发明, 在染料组合物中能用作氧化显色碱的 double base 中, 相应于下式 (II) 特别提及的化合物及其与酸的加成盐是:



其中:

- Z_1 和 Z_2 可以相同或不同, 代表羟基或可以被 C_1 - C_4 烷基基团或连接臂 Y 取代的 $-\text{NH}_2$ 基团;

- 连接臂 Y 代表含有 1-14 个碳原子的直链或支链的亚烷基链, 其可以被一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子如氧、硫或氮原子中断或终止, 以及任选被一个或多个羟基或 C_1 - C_6 烷氧基基团所取代;

- R_5 和 R_6 代表氢或卤原子, C_1 - C_4 烷基基团, C_1 - C_4 单羟基烷基基团, C_2 - C_4 多羟基烷基基团, C_1 - C_4 氨基烷基基团或连接臂 Y;

- R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 可以相同或不同, 代表氢原子, 连接臂 Y 或 C_1 - C_4 烷基基团;

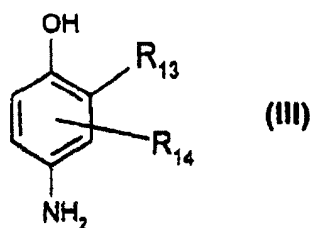
应当理解的是式 (II) 化合物每个分子中仅仅含有一个连接臂 Y。

在上文式 (II) 含氮的基团中, 可以提及的特别是氨基、单(C_1 - C_4)烷氨基、二(C_1 - C_4)烷氨基、三(C_1 - C_4)烷氨基、一羟基(C_1 - C_4)烷氨基、咪唑啉鎓和铵基。

在上文式(II)的双基中,可以提及的更特别是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)乙二醇、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)乙二醇和1,8-二(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧代辛烷及其与酸的加成盐。

在式(II)的双基中,特别优选N,N'-二(β -羟乙基)-N,N'-二(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇和1,8-二(2,5-二氨基苯氧基)-3,5-二氧代辛烷或其与酸的一种加成盐。

- (III)与下面式(III)相应的对氨基苯酚及其与酸的加成盐:



其中:

R_{13} 表示氢原子、卤素原子例如氟、或 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 -羟基烷基、(C_1 - C_4)烷氧基(C_1 - C_4)烷基、 C_1 - C_4 氨基烷基或羟基(C_1 - C_4)烷氨基(C_1 - C_4)烷基,
 R_{14} 表示氢原子、卤素原子例如氟、或 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 -羟基烷基、 C_2 - C_4 多羟基烷基、 C_1 - C_4 氨基烷基、 C_1 - C_4 氰基烷基或(C_1 - C_4)烷氧基- (C_1 - C_4)烷基。

在上文式(III)的对氨基苯酚中,可以提及的更特别是对氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟代苯酚、4-氨基-3-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚和4-氨基-2-(β -羟乙基氨基甲基)苯酚及其与酸的加成盐。

- (IV)能被用作本发明染料组合物中的氧化显色碱的邻-氨基苯酚特别选自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-氨基苯酚及其与酸的加成盐。

- (V)在能被用作本发明染料组合物中氧化显色碱的杂环碱中,可以提及的更特别是吡啶衍生物、嘧啶衍生物和吡唑衍生物及其与酸的加成盐。

在吡啶衍生物中,可以提及的更特别是例如在专利GB 1 026 978和GB 1 153 196中描述的化合物,例如2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶、2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶、2-(β -甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶和3,4-二氨基吡啶及其与酸的加成盐。

在嘧啶衍生物中,可以提及的更特别是例如在德国专利DE 2 359 399或日本专利JP 88 - 169 571和JP 91 - 10659或专利申请WO 96 / 15765中描述的化合物,例如2,4,5,6-四氨基嘧啶、4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶、2,4-二羟基-5,6-二氨基嘧啶和2,5,6-三氨基嘧啶,以及例如在专利申请FR - A-2,750,048中提到的那些吡唑嘧啶衍生物,其中可以提及的是吡唑[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺;2,5-二甲基-吡唑[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺;吡唑[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺;2,7-二甲基吡唑[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺;3-氨基吡唑[1,5-a]嘧啶-7-醇;3-氨基吡唑[1,5-a]嘧啶-5-醇;2-(3-氨基吡唑[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇、2-(7-氨基吡唑[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇、2-[(3-氨基吡唑[1,5-a]嘧啶-7-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇、2-[(7-氨基吡唑[1,5-a]嘧啶-3-基)(2-羟乙基)氨基]乙醇、5,6-二甲基吡唑[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,6-二甲基吡唑[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺和2,5,N7,N7-四甲基吡唑[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺及其加成盐和当存在互变异构平衡时的互变异构形式,及其与酸的加成盐。

在吡唑衍生物中,可以提及的更特别是在专利DE 3 843 892、DE 4 133 957和专利申请WO 94 / 08969、WO 94 / 08970、FR - A - 2 733 749和DE 195 43 988中描述的化合物,例如4,5-二氨基-1-甲基-吡唑、4,5-二氨基-1-羟乙基吡唑、3,4-二氨基吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基)-吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苯基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡唑、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基-吡唑、4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(β -羟乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苯基)吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2'-氨基)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-甲氨基-吡唑和3,5-二氨基-4-(β -羟乙基)氨基-1-甲

基吡唑及其与酸的加成盐。

根据本发明,相对于组合物的总重量氧化显色碱表示大约为0.0005%—12% (重量)。

可用于本发明染色方法中的成色剂是氧化染料组合物中常用的那些,即间苯二胺、间-氨基苯酚和间二元酚、单一或多羟基化的萘衍生物、sesmol及其衍生物,以及杂环化合物例如吲哚成色剂、二氢吲哚成色剂和吡啶成色剂及其与酸的加成盐。

这些成色剂可以特别选自2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基苯酚、3-氨基苯酚、1,3-间苯二酚、2-甲基-1,3-间苯二酚、4-氯-1,3-间苯二酚、2,4-二氨基-1-(β -羟乙氧基)苯、2-氨基-4-(β -羟乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-苯二胺、1,3-二(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、 α -萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-羟基-N-甲基吲哚、3-(4-羟基-1-甲基-1H-吲哚-5-基甲基)-1-甲基吡啶鎓鎓、6-羟基-二氢吲哚、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1H-3-甲基吡唑-5-酮和1-苯基-3-甲基吡唑-5-酮及其与酸的加成盐。

当它们存在时,相对于组合物的总重量这些成色剂优选表示为大约0.0001%—10% (重量)、甚至更优选大约0.005%—5% (重量)。

通常,氧化染料和偶合剂与酸的加成盐特别选自盐酸盐、氢溴化物、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和醋酸盐。

除上文定义的氧化显色碱之外,本发明的组合物也可以含有利用反射使色调丰富的直接染料。在这种情况下,这些直接染料特别可以选自中性的、阳离子的或阴离子的硝基染料、偶氮染料或蒽醌染料,其重量比大约为组合物总重量的0.001%—20%,优选0.01%—10%。在本发明现成即可使用的组合物中,染料组合物(A)和/或氧化组合物(B)更特别还可以含有至少一种不是本发明那些的阳离子聚合物或两性的聚合物。

为了本发明目的,措辞“阳离子聚合物”表示任何含有阳离子基团和/或可以被离子化成阳离子基团的基团的聚合物。

可用于本发明的所述的阳离子聚合物可以选自任何那些本身已经已知用于改善头发化妆特性的聚合物,即特别是在专利申请EP-A-337 354和法国专利FR-2 270 846、2 383 660、2 598 611、2 470 596和2 519 863中描述的那些。

优选的阳离子聚合物选自那些含有包括伯、仲、叔和/或季胺基团单元的

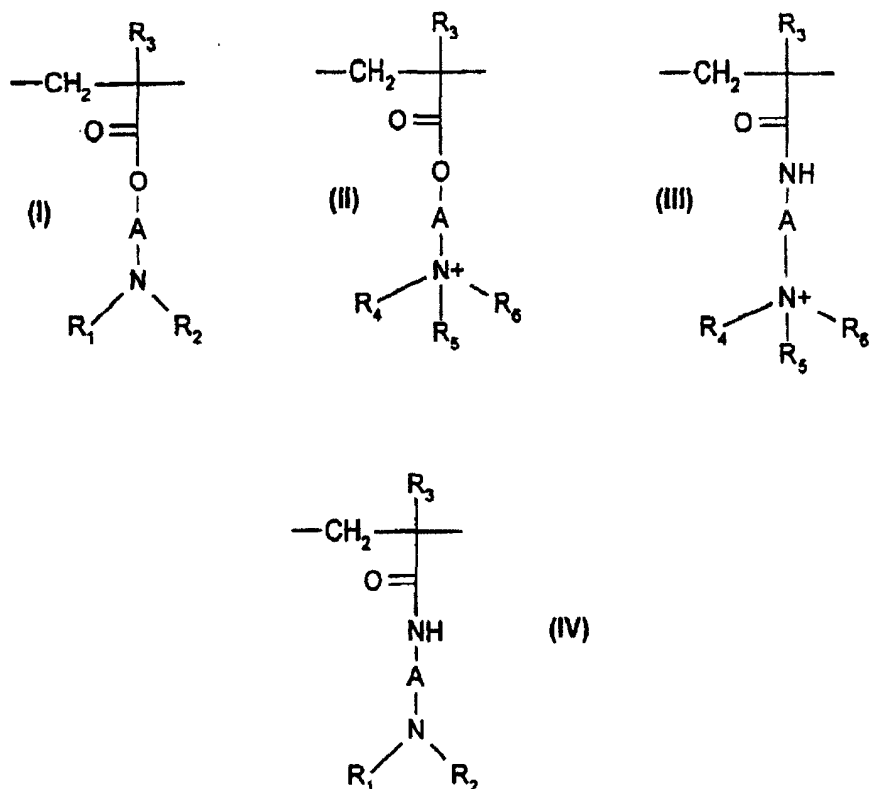
聚合物，其可以形成为聚合物主链的一部分或者可以通过直接与其连接的侧取代基产生。

使用的阳离子通常具有聚合物的数均分子量大约在 $500-5 \times 10^6$ 之间，优选大约在 $10^3-3 \times 10^6$ 之间。

在可以提及的阳离子聚合物中，更特别是聚胺、聚氨基酰胺和聚季铵型的聚合物。

这些是已知的产品。它们特别在法国专利2 505 348和2 542 997中有描述。在所述的聚合物中，可以提及的是：

(1) 衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸酯或酰胺的均聚物或共聚物并且包括至少一个下式(I)、(II)、(III)或(IV)所示的单元：



其中：

R_3 ，可以相同或不同，表示氢原子或 CH_3 基团；

A，可以相同或不同，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烷基，或含有1—4个碳原子的羟烷基；

R_4 , R_5 和 R_6 , 可以相同或不同, 表示含有1—18个碳原子的烷基或苄基, 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, 表示氢或含有1—6个碳原子的烷基, 优选甲基或乙基; X表示衍生自无机或有机酸的阴离子, 例如甲硫酸根阴离子或卤化物例如氯化物或溴化物。

(1)族共聚物还可以含有一个或多个衍生自可以选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、在氮上被低级($C_1 - C_4$)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其酯、乙烯基内酰胺例如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基己内酰胺和乙烯基酯共聚单体的单元。

因此, 在(1)族的这些聚合物中, 可以提及的是:

- 丙烯酰胺共聚物和用硫酸二甲酯或二甲基卤化物季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物例如Hercules公司销售的名称为Hercofloc的产品,

- 丙烯酰胺共聚物和例如在专利申请EP - A - 080 976中描述的氯化异丁烯酰氧基-乙基三甲基铵, 由Ciba Geigy公司销售, 名称为Bina Quat P 100,

- 丙烯酰胺共聚物和甲硫酸异丁烯酰氧基-乙基三甲基铵共聚物, 其由Hercules公司销售, 名称为Reten,

- 季铵化或非季铵化的乙烯基吡咯烷酮/二烷基氨基烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物, 例如由ISP公司销售的名称为“Gafquat”的产品, 例如“Gafquat 734”或“Gafquat 755”, 或者被称为“共聚物845、958和937”的替代的产品。这些聚合物在法国专利2 077 143和2 393 573中有详细描述,

- 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯/乙烯基己内酰胺/ -乙烯基吡咯烷酮三元共聚物, 例如由ISP公司销售的名称为Gaffix VC 713的产品,

- 乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺基丙基二甲胺共聚物, 其特别由ISP销售, 名称为styleze CC 10, 以及

- 季铵化乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基-甲基丙烯酰胺共聚物例如由ISP公司销售的名称为“Gafquat HS 100”的产品。

(2)在法国专利1 492 597中描述的含有季铵基团的纤维素醚衍生物, 特别是由联合碳化物公司销售的名称为“JR”(JR 400, JR 125和JR 30M)或者“LR”(LR 400, 或者LR 30M)的聚合物。这些聚合物在CTFA字典中也定义为与用三甲基铵基团取代的环氧化物起反应的羟乙基纤维素季铵。

(3)阳离子的纤维素衍生物例如特别是在美国专利4 131 576中描述的用水溶性季铵单体接枝的纤维素共聚物或者纤维素衍生物,例如羟烷基纤维素,例如特别是用甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基铵或二甲基-二烯丙基铵盐接枝的羟甲基、羟乙基或羟丙基纤维素。

与该定义相应的商品更特别是由National Starch公司销售的名称为“Celquat L 200”和“Celquat H 100”的产品。

(4)更特别在美国专利3 589 578和4 031 307中描述的阳离子的多糖,例如含有阳离子三烷基铵基的瓜尔胶。例如使用用2,3-环氧丙基三甲基铵盐(例如氯化物)改性的瓜尔胶。

这种产品特别由Meyhall公司销售,商品名为Jaguar C13 S、Jaguar C 15、Jaguar C 17或Jaguar C162。

(5)由哌嗪基单元和含有直链或支链,任选被氧、硫或氮原子或被芳香或杂环间断的二价亚烷基或羟基亚烷基单元组成的聚合物,以及这些聚合物的氧化和/或季铵反应产物。这种聚合物特别在法国专利2 162 025和2 280 361中有描述;

(6)特别通过酸性化合物与聚胺缩聚反应制备的水溶性的聚氨基酰胺;这些聚氨基酰胺可以与环氧卤丙烷、双环氧化合物、双酐、不饱和的双酐、双不饱和衍生物、双卤代醇、双氮杂环丁烷(azetidinium)、双卤代酰基二胺、双烷基卤交联或与另外用由反应的双官能化合物与双卤代醇、双氮杂环丁烷、双卤代酰基二胺、双烷基卤、环氧卤丙烷、双环氧化合物或双不饱和衍生物反应产生的低聚物交联;每摩尔聚氨基酰胺中的胺基使用0.025—0.35摩尔比例的交联剂;这些聚氨基酰胺可以是烷基化了的或者,如果它们含有一个或多个叔胺官能团,它们可以被季铵化。这种聚合物特别在法国专利2 252 840和2 368 508中有描述;

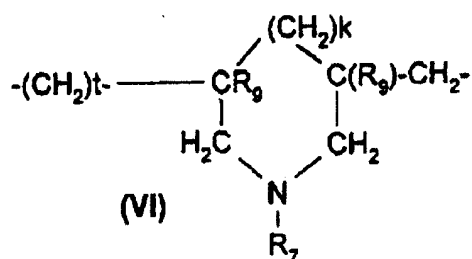
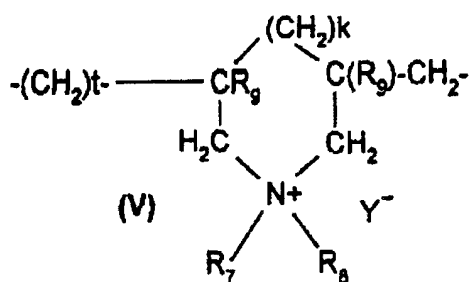
(7)由聚亚烷基多元胺与多羧酸缩合随后用双官能的试剂烷基化产生的聚氨基酰胺衍生物。可以提及的是,例如己二酸/二烷基氨基羟烷基二亚烷基三胺聚合物,其中烷基含有1—4个碳原子、优选表示甲基、乙基或丙基。这种聚合物特别在法国专利1 583 363中有描述。

在这些衍生物中,可以提及的更特别是己二酸/二甲基氨基羟丙基/二亚乙基三胺聚合物,其由Sandoz公司销售,名称为“Cartaretine F, F4或F8”。

(8)由含有两个伯胺基团和至少一个仲胺基团的聚亚烷基多元胺与选自二甘醇酸和含有3—8个碳原子的饱和脂族二羧酸的二羧酸反应得到的聚合物。聚亚烷基多元胺和二羧酸的摩尔比在0.8:1—1.4:1之间；从此得到的聚氨基酰胺与环氧氯丙烷起反应，环氧氯丙烷相对于聚氨基酰胺的仲胺基团的摩尔比在0.5:1—1.8:1之间。这种聚合物特别在美国专利3 227 615和2 961 347中有描述。

这种类型的聚合物特别由Hercules Inc.公司销售，名称为“Hercosett 57”，或者另外就己二酸/环氧丙基/二亚乙基三胺共聚物来说由Hercules公司销售，名称为“PD 170”或“Delsette 101”。

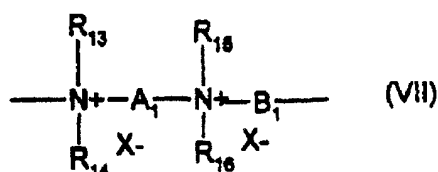
(9)烷基二烯丙基胺或二烷基二烯丙基铵的环聚合物，例如含有相应于式(V)或(VI)的单元作为链主要成分的均聚物或共聚物：



其中k和t等于0或1，k + t的总和等于1；R₉表示氢原子或甲基；R₇和R₈彼此独立地表示含有1—22个碳原子的烷基、羟烷基其中烷基优选含有1—5个碳原子、低级C₁ - C₄酰胺基烷基，或R₇和R₈可以与同它们连接的氮原子一起表示杂环基团例如哌啶基或吗啉基；R₇和R₈彼此独立地、优选表示含有1—4个碳原子的烷基；Y是阴离子例如溴化物、氯化物、醋酸盐、硼酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐、硫酸氢盐、亚硫酸氢盐、硫酸盐或磷酸盐。这些聚合物特别在法国专利2 080 759及其增补证书2 190 406中有描述。

在上文定义的聚合物中，可以被提及的更特别是由Calgon公司销售的名称为“Merquat 100”的氯化二甲基二烯丙基铵均聚物(及其低重均分子量的同系物)以及销售的名称为“Merquat 550”的氯化二烯丙基二甲基铵和丙烯酰胺共聚物。

(10)含有相应于下式重复单元的季二铵聚合物:



其中式(VII):

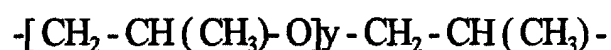
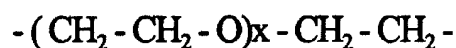
R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} ，可以相同或不同，表示含有1—20个碳原子的脂肪族、脂环族或芳基脂肪族基团或者低级羟烷基脂肪族基团，或者另外 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 与同它们连接的氮原子一起或分别地构成任选含有不是氮的第二杂原子的杂环，或者另外 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 表示被腈、酯、酰基或酰胺基取代的直链或支链的 C_1 — C_6 烷基或者基团— CO — O — R_{14} — D 或— CO — NH — R_{14} — D ，其中 R_{14} 是亚烷基， D 是季铵基团；

A_1 和 B_1 表示含有2—20个碳原子、可以是直链或者支链、饱和或者不饱和的聚亚甲基基团，其在主链中可以含有连接或插入的一个或多个芳环或者一个或多个氧或者硫原子或者亚砷、砷、二硫化物、氨基、烷氨基、羟基、季铵、脲基、酰胺或者酯基，以及

X^- 表示衍生自无机或有机酸的阴离子；

A_1 、 R_{10} 和 R_{12} 可以与同它们连接的两个氮原子形成哌嗪环；此外，如果 A_1 表示直链或支链、饱和或不饱和的亚烷基或羟基亚烷基基团， B_1 还可以表示基团— $(\text{CH}_2)_n$ — CO — D — OC — $(\text{CH}_2)_n$ —，其中 D 表示：

a) 下式乙二醇残基：— O — Z — O —，其中 Z 表示基于直链或支链烃的基团或相应于下式的一个基团：

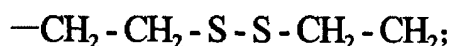


其中 x 和 y 表示1—4的整数，代表定义的和独特的聚合度或者代表平均聚合

度任何1—4的数;

b)双仲二胺残基例如哌嗪衍生物;

c)下式所示的双伯二胺残基: $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$, 其中Y表示基于直链或者支链烃的基团, 或者二价基团

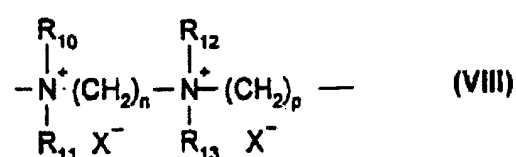


d)下式所示的1,3-亚脲基基团: $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 。

优选的是, X^- 是阴离子例如氯化物或者溴化物。

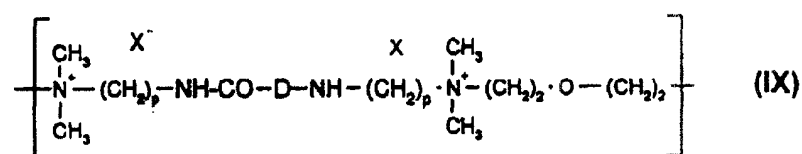
这些聚合物的数均分子量通常在1000—100,000之间。这种类型的聚合物特别在法国专利2 320 330、2 270 846、2 316 271、2 336 434和2 413 907以及美国专利2 273 780、2 375 853、2 388 614、2 454 547、3 206 462、2 261 002、2 271 378、3 874 870、4 001 432、3 929 990、3 966 904、4 005 193、4 025 617、4 025 627、4 025 653、4 026 945和4 027 020中有描述。

更特别可能的是使用由相应于下式(VIII)重复单元组成的聚合物:



其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} , 可以相同或不同, 表示含有大约1—4个碳原子的烷基或者羟烷基基团, n 和 p 是大约2—20的整数, X^- 是衍生自无机或者有机酸的阴离子。

(11)由式(IX)所示的重复单元组成的聚季铵聚合物:



其中 p 表示大约1—6的整数, D 可以没有或者可以代表基团 $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}$, 其中 r 表示等于4或7的数字,

X^- 是阴离子。

这种聚合物可以按照美国专利4 157 388、4 702 906和4 719 282中描述的方法制备。它们特别在专利申请EP - A - 122 324中有描述。

在这些产物中，可以提及的是例如由Miranol公司出售的“Mirapol A 15”、“Mirapol AD1”、“Mirapol AZ1”和“Mirapol 175”。

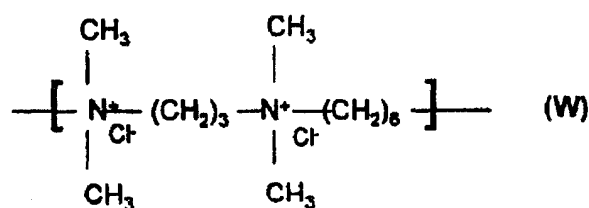
(12)乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的四价聚合物，例如由BASF公司销售的名称为Luviquat FC 905、FC 550和FC 370的产品。

(13)多元胺例如由Henkel出售的Polyquart H，其在CTFA字典中给定的参考名称为“聚乙二醇(15)油脂多元胺”。

(14)交联的异丁烯酰氧基($C_1 - C_4$)烷基三- ($C_1 - C_4$)烷基铵盐聚合物例如由用氯代甲烷季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯均聚或者由丙烯酰胺与用氯代甲烷季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚得到的聚合物，均聚或共聚之后与含有烯不饱和的化合物、特别是亚甲基双丙烯酰胺交联。更特别可以使用以在矿物油中含有50%（重量）所述共聚物的分散体形式的交联的丙烯酰胺/氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵(20/80（重量）)。该分散体由Allied Colloids公司销售，名称为“Salcare®SC 96”。还可以使用在矿物油或液体酯中含有大约50%（重量）均聚物的交联的氯化丙烯酰氧乙基三甲基铵均聚物。这些分散体由Allied Colloids公司销售，名称为“Salcare® SC95”和“Salcare®SC 96”。

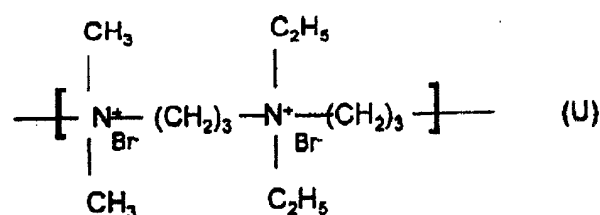
其他可用于本发明上下文中的阳离子聚合物是聚亚烷基亚胺、特别是聚亚乙基亚胺，含有乙烯吡啶或乙烯吡啶翁单元的聚合物，多元胺的缩合物以及环氧氯丙烷、四价的polyureylenes和壳多糖衍生物的缩合物。

在所有可用于本发明上下文中的阳离子聚合物中，优选使用(1)、(9)、(10)、(11)和(14)族的聚合物、甚至更优选由下式(W)和(U)所示的重复单元组成的聚合物：



特别是通过凝胶渗透色谱法测定重均摩尔量在9500和9900之间的那些聚合

物;



以及特别是通过凝胶渗透色谱法测定重均摩尔量大约1200的那些聚合物。

相对于组合物的总重量，本发明组合物中除了本发明的阳离子两亲聚合物之外的阳离子聚合物的浓度可以是0.01%—10%（重量）、优选0.05%—5%、甚至更优选0.1%—3%。

可用于本发明的两性聚合物可以选自包括随机地分布于聚合物链中单元K和M的聚合物，其中K表示衍生自包括至少一个碱性氮原子单体的单元，M表示衍生自包括一个或多个羧基或磺基的酸性单体的单元，或者K和M可以表示衍生自两性离子的羧基甜菜碱或磺基甜菜碱单体的基团；

K和M也可以表示包括伯、仲、叔或季胺基团的阳离子聚合物链，其中至少一个胺基带有经基于烃的基团连接的羧基或磺基，或者K和M形成含有 α ， β -二羧基乙烯单元的聚合物链的一部分，其中一个羧基已经与包括一个或多个伯或仲胺基团的多元胺起反应。

相应于上述定义的两性聚合物更特别优选选自下列聚合物：

(1)由衍生自带有羧基例如更特别是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 α -氯代丙烯酸的乙烯化合物的单体和衍生自含有至少一个碱性原子的取代的乙烯系化合物例如更特别是二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺的碱性单体共聚产生的聚合物。这种化合物在美国专利3 636 537中有描述。

还可以提及的是由Henkel公司销售的名称为Polyquat KE 3033的丙烯酸钠/氯化丙烯酰胺基丙基三甲基铵共聚物。

乙烯系化合物还可以是二烷基二烯丙基铵盐例如氯化二甲基二烯丙基铵。丙烯酸和后者单体的共聚物由Calgon公司销售，名称为Merquat 280、Merquat 295和Merquat Plus 3330。

(2)含有衍生自如下单元的聚合物:

- a)至少一个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)至少一个含有一个或多个反应的羧基的酸性共聚单体, 以及
- c)至少一个碱性的共聚单体, 例如含有丙烯酸和甲基丙烯酸的伯、仲、叔和季胺取代基的酯以及甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和硫酸二甲酯或硫酸二乙酯季铵反应的产物。

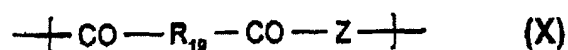
本发明更特别优选的N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其中烷基含有2—12个碳原子的基团, 更特别是N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-癸基丙烯酰胺、N-十二烷基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺。

酸性共聚单体更特别选自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸和富马酸以及马来酸或富马酸的含有1—4个碳原子的烷基单酯或酐。

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

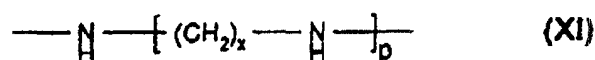
特别使用其CTFA (第4版, 1991)名称是辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁基氨乙基甲基丙烯酸酯共聚物例如由National Starch公司销售的名称为Amphomer或Lovocryl 47的产品。

(3)部分地或完全地衍生自如下通式所示的聚氨基酰胺的交联的和烷基化的聚氨基酰胺:



其中 R_{19} 代表衍生自饱和二羧酸、含有烯双键的单或二羧基的脂族酸、含有1—6个碳原子的这些酸的低级链烷醇酯的二价基团或衍生自向二(伯)或二(仲)胺中加入任何一个所述的酸的基团, Z表示二(伯)、单或二(仲)聚亚烷基-多元胺基团、优选代表:

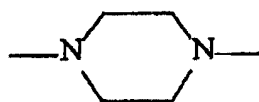
- a) 60—100摩尔%比例的基团



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

该基团衍生自二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺;

b) 0—40摩尔%比例的其中 $x=2$ 和 $p=1$ 并且衍生自乙二胺的上述基团(XI) 或衍生自哌嗪的基团:

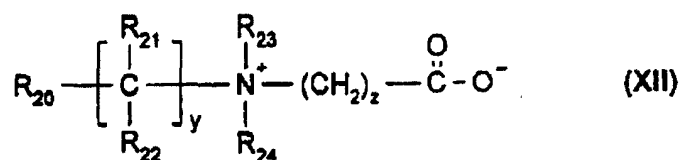


c) 0—20摩尔%比例的衍生自六亚甲基二胺的- NH - (CH₂) 6 - NH 基团, 这些聚氨基胺通过添加选自环氧卤丙烷、双环氧化合物、双酐和双不饱和衍生物的双官能的交联剂、每摩尔聚氨基酰胺中的胺基使用0.025—0.35摩尔交联剂进行交联, 通过丙烯酸、氯乙酸或链烷磺酸内酯或其盐作用进行烷基化。

饱和的羧酸优选选自含有6—10个碳原子的酸例如己二酸、2,2,4 -三甲基己二酸和2,4,4 -三甲基己二酸、对苯二甲酸以及含有烯双键的酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。

用于烷基化的链烷磺酸内酯优选是丙磺酸内酯或丁磺酸内酯, 烷基化剂的盐优选是钠或钾盐。

(4)含有下式所示的两性离子单元的聚合物:



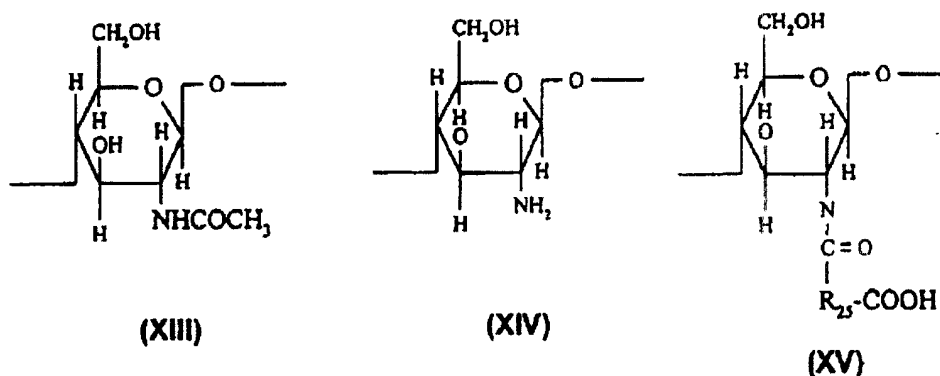
其中 R_{20} 表示可聚合的不饱和基团例如丙烯酸脂、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺基团, y 和 z 表示1—3的整数, R_{21} 和 R_{22} 表示氢原子、甲基、

乙基或丙基, R_{23} 和 R_{24} 表示氢原子或使得 R_{23} 和 R_{24} 中碳原子总数不超过10的烷基。

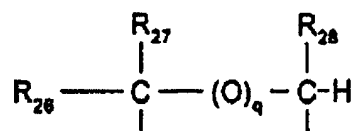
包括这种单元的聚合物还可以含有衍生自非两性离子单体例如二甲基或二乙氧乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或醋酸乙烯酯的单元。

举例来说, 可以提及的是甲基丙烯酸丁酯/二甲基羧甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物例如由Sandoz公司销售的名称为Diaformer Z301的产品。

(5) 衍生自含有相应于下式 (XIII)、(XIV) 和 (XV) 单体单元的脱乙酰壳多糖的聚合物:



单元 (XIII) 存在的比例在0—30%之间, 单元 (XIV) 存在的比例在5—50%之间, 单元 (XV) 存在的比例在30—90%之间, 应当理解的是, 在单元 (XV) 中, R_{16} 表示下式所示的基团:



其中

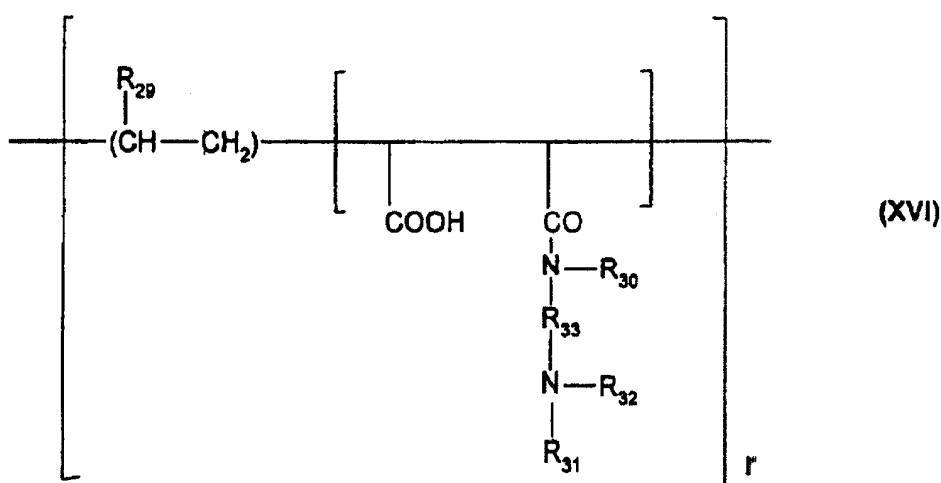
如果 $q=0$, R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} 可以相同或不同, 各自表示氢原子, 甲基, 羟基, 乙酰氧基或氨基残基, 任选被一个或多个氮原子间断和/或任选被一个或多个胺、羟基、羧基、烷硫基或磺基取代的单烷基胺残基或二烷基胺残基, 其中烷基带有氨基残基的烷硫基残基, 在这种情况下基团 R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} 中至少一个是

氢原子;

或者, 如果 $q = 1$, R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} 各自表示氢原子, 以及由这些化合物与碱或酸形成的盐。

(6) 衍生自N-羧烷基化的脱乙酰壳多糖例如由Jan Dekker公司销售、名称为“Evalsan”的N-羧甲基脱乙酰壳多糖或N-羧丁基脱乙酰壳多糖的聚合物。

(7) 相应于例如在法国专利1 400 366中描述的通式(XVI)的聚合物:



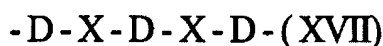
其中 R_{29} 表示氢原子、 CH_3O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 或苯基, R_{30} 表示氢或低级烷基例如甲基或乙基, R_{31} 表示氢或低级烷基例如甲基或乙基, R_{32} 表示低级烷基例如甲基或乙基或相应于下式的基团: $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$, R_{33} 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基团, R_{31} 具有如上所述的含义,

以及这些基团的高级同系物并且含有多达6个碳原子,

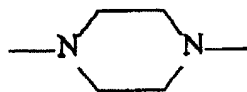
r 是如此以至分子量在500和6,000,000之间并且优选在1000和1,000,000之间。

(8) -D-X-D-X-型两性聚合物, 选自:

a) 通过氯乙酸或氯乙酸钠与含有至少一个下式单元的化合物作用得到的聚合物:



其中D表示基团



X表示符号E或E'、E或E'，其可以相同或不同，表示二价基，其是带有直链或支链、在主链中含有多达7个碳原子的亚烷基基团，其未被取代或被羟基取代并且除氧之外可以含有氮和硫原子，1—3个芳香和/或杂环；氧、氮和硫原子以醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷基胺或链烯基胺基团、羟基、苄胺、氧化胺、季铵、酰胺、亚胺、醇、酯和/或尿烷基团的形式存在；

b)下式所示的聚合物：

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

其中D表示基团



X表示符号E或E'以及至少一个E'；E具有上述给定的含义，E'是二价基，其是带有直链或支链、在主链中含有多达7个碳原子的亚烷基基团，其未被取代或被一个或多个羟基取代并且含有一个或多个氮原子，氮原子被任选被氧原子间断并且必然含有一个或多个羧基官能团或一个或多个羟基官能团的烷基链取代，通过与氯乙酸或氯乙酸钠反应被甜菜碱化。

(9)通过与N,N-二烷基氨基烷基胺例如N,N-二甲氨基丙胺或与N,N-二链烷醇胺半酰胺化进行部分改性的(C₁-C₅)烷基乙烯醚/马来酸酐共聚物；这些共聚物还可以含有其他乙烯基共聚单体例如乙烯基己内酰胺。

本发明特别优选的两性聚合物是(1)族中的那些。

根据本发明，相对于组合物的总重量，两亲聚合物可以是0.01%—10%（重量）、优选0.05%—5%（重量）、甚至更优选0.1%—3%（重量）。

适合于染色的用于组合物的介质是由水和一个或多个如上所述的羟基化的溶剂组成的含水介质。

本发明的组合物还可以含有有效量的在氧化染色中在别处先前已知的其他试剂，例如不同的常用的助剂，例如多价螯合剂例如EDTA和羟乙磷酸，紫外线遮蔽剂，蜡，任选有机修饰的(特别是带有胺基)挥发性的或非挥发性的环状或直链或支链的(聚)硅氧烷，非离子或阴离子的聚合物，阳离子的、阴离子的或两性表面活性剂，除了本发明那些之外的非离子型表面活性剂，含有除了本发明那些之外的脂肪链的两亲聚合物、特别是聚氨酯型非离子式的聚合物，含有糖单元的增稠剂，防腐剂，神经酰胺，假神经酰胺，植物、矿物或合成油，维生素或维生素原例如泛醇，乳浊剂等。

所述的组合物还可以含有还原剂或抗氧化剂。这些试剂特别可以选自亚硫酸钠、氢巯基乙酸、硫羟乳酸、亚硫酸氢钠、脱氢抗坏血酸、对苯二酚、2-甲基氢醌、叔丁基氢醌和尿黑酸，在该情况下，相对于组合物的总重量它们的含量通常为大约0.05%—1.5%（重量）。

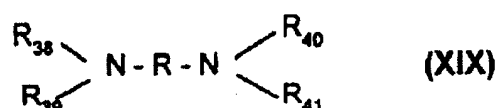
不用说，本领域技术人员将注意选择上述任选的另外的化合物使得与本发明组合物有联系的固有的有利的特性不会、或大体上不会受所述添加物不利地影响。

在氧化组合物(B)中，氧化剂优选选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或铁氰化物和过酸盐例如过硼酸盐和过硫酸盐。特别优选使用过氧化氢。有利的是该氧化剂由过氧化氢水溶液组成，其滴定度更特别是大约1—40体积、甚至更优选大约5—40体积。

还可以使用的氧化剂是一个或多个氧化还原酶类例如4-电氧化还原酶(例如漆酶)、过氧化物酶和2-电氧化还原酶(例如尿酸酶)，其中适合在它们各自的供体或辅因子存在下。

染色组合物(A)或应用于角蛋白纤维的现成即可使用的染色组合物[由一起混合染色组合物(A)和氧化组合物(B)产生的组合物的pH通常在4—12之间。优选在6—11之间，并且可以使用在角蛋白纤维染色的先有技术中熟知的酸化或碱化试剂调节至所需的值。

在可以提及的碱化试剂中，可以提及的是例如氨水，碱金属碳酸盐，链烷醇胺例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物，氧乙烯化的和/或氧丙烯化的羟烷基胺和乙二胺，氢氧化钠，氢氧化钾和下式(XIX)所示的化合物：



其中R是任选被羟基或C₁ - C₄烷基取代的丙烯残基; R₃₈、R₃₉、R₄₀和R₄₁可以相同或不同, 表示氢原子、C₁ - C₄烷基或C₁ - C₄羟烷基基团。

酸化剂通常是例如无机或有机酸，例如盐酸、正磷酸、羧酸例如酒石酸、柠檬酸或乳酸，或磺酸。

本发明的染色方法优选在于应用在使用的时候由上述组合物(A)和(B)临时配制的即用组合物来湿润或干燥角蛋白纤维, 以及让组合物曝光的时间优选大约1—60分钟、更优选大约5-45分钟时间, 清洗纤维然后任选用洗发剂洗涤, 再次清洗然后干燥。

具体实施方式

如下用具体的实施例说明本发明，然而实际上并不是限制本发明。

实施例:

制备两个氧化染色组合物:

一其一，组合物1，根据本发明氧乙烯化的脂肪醇/羟基化的溶剂(甘油)的重量比等于10.8，

—另一个，组合物2，与本发明有很大差别，氧乙烯化的脂肪醇/羟基化的溶剂(甘油)的重量比等于0.5。

染色组合物:

(用克%表示)

染色组合物	1	2
氧乙烯化的脂肪醇	32.5	5
甘油	3	10
油酸	2	2
油醇	1.8	1.8
椰子酸单异丙醇酰胺	4	4
阳离子的两亲聚合物：由Amerchol公司销售的Quatrisoft LM 200	0.3	0.3

式(W)所示的非两亲的阳离子聚合物	1.8AM*	1.8AM*
两性的聚合物(来自Calgon的Merquat 280)	1.22AM*	1.22AM*
植物油	0.6	0.6
多价螯合剂、抗氧化剂、还原剂	适量	适量
氨水(20% NH_3)	8	8*
1,3-二羟基苯(间苯二酚)	0.011	0.011
对苯二胺	0.31	0.31
1-羟基-3-氨基苯	0.035	0.035
1-羟基-2-氨基苯	0.023	0.023
1-羟基-4-氨基苯	0.53	0.53
5-N-(β -羟乙基)氨基-2-甲基苯酚	1.07	1.07
4-N-甲基苯基硫酸酯	0.43	0.43
5-甲基-2-氨基苯酚	0.12	0.12
水 适量	100	100

AM*表示活性物质

在使用的时候,在塑料筒体中按每1.5份氧化组合物1份染色组合物的比率,将氧化组合物(如下所述)与染色组合物一起混合。

氧化组合物:

脂肪醇	2.3
氧乙烯化的脂肪醇	0.6
脂肪酰胺	0.9
甘油	0.5
过氧化氢	7.5
芳香剂	适量
软化水 适量	100

将一缕含有90%白发的3克自然头发每份用上述得到的混合物浸渍(浴比:每1头发用10克混合物)然后平坦地放置在载体上。

然后在TO、T5分钟和T10分钟的时候,使用Minolta CM2002比色计在 $L^*a^*b^*$ 体系中测量这些缕头发的颜色。

在 $L^*a^*b^*$ 体系中,这3个参数分别表示强度(L^*)、色度(a^*)和饱和度(b^*)。

根据该体系，L值越大，颜色越轻或者强度越小。相反，L值越低，颜色越深或者强度越大。

相对于T0时L值(LT0)的 ΔL 表示L值的改变： ΔL 越负，混合物越快变深，因此混合物的氧化作用越大。

$$\Delta L5 = LT5 - LT0,$$

$$\Delta L10 = LT10 - LT0.$$

结果对照在下面表(1)中：

表(1)：比色测量(平均测量5次)

	组合物1	组合物2
LT0	25.7	25.8
LT5	19.0	13.0
$\Delta L5$	-6.7	-12.8
LT10	14.8	7.1
$\Delta L10$	-10.9	-18.7

结论：与本发明不一致的组合物2在5和10分钟时的 ΔL 值比根据本发明的组合物1的值越负，其表明在本发明情况下染色混合物的颜色变化得越不快。