

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A61K 8/84 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02157069.8

[45] 授权公告日 2006年2月8日

[11] 授权公告号 CN 1240367C

[22] 申请日 2002.12.23 [21] 申请号 02157069.8

[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] FR [31] 01/16742

[71] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 P·德森尼 C·贝波特

F·劳伦特

审查员 李风云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

权利要求书7页 说明书41页

[54] 发明名称

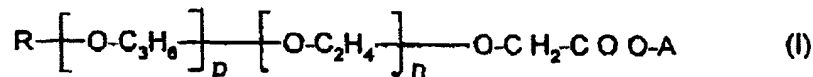
角蛋白纤维氧化染色用组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于角蛋白纤维，特别是人体角蛋白纤维，更具体地说头发氧化染色的组合物，包含，在一种适合染色的介质中，至少一种氧化染料，其特征在于，它还包含至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种单-或聚甘油化表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂。本发明还涉及使用所述组合物的染色器具和方法。

1.用于角蛋白纤维的氧化染色组合物,包含在适合染色的介质中的至少一种含氮氧化物或硫酸盐的氧化染料,其特征在于它还包含至少一种聚氧烯化的羧酸醚或其盐、至少一种选自单-或聚甘油化的脂肪醇的单-或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂,该非离子氧烯化表面活性剂选自氧乙烯化的或氧丙烯化的含有具有 8-22 个碳原子的脂肪链的醇、 $\alpha$ -二醇、烷基酚,其中氧化乙烯或氧化丙烯基团的数目在 1-50 的范围内;氧化乙烯和氧化丙烯与脂肪醇的缩合物;氧化乙烯化的植物油;含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的脂肪酰胺;聚异二醇的脂肪酸酯和含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的山梨糖醇的脂肪酸酯。

2.根据权利要求 1 的组合物,其特征在于聚氧烯化的羧酸醚及其盐是下式(I)的化合物:



其中:

R 代表线型或支化的  $C_8-C_{22}$  烷基或链烯基基团或这些基团的混合物、 $(C_8-C_9)$  烷基苯基基团 或基团  $R'CONH-CH_2-CH_2-$ , 其中

$R'$  代表线型或支化的  $C_{11}-C_{21}$  烷基或链烯基基团,

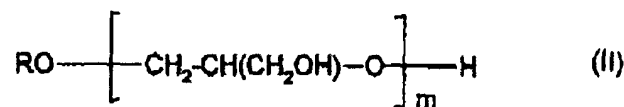
n 是一个 2-24 的整数或分数,

p 是一个 0-6 的整数或分数,

A 代表氢原子或 Na、K、Li、 $1/2Mg$  或单乙醇胺、铵或三乙醇胺残基。

3.根据权利要求 2 的组合物,其特征在于,在式(I)中, R 代表 $(C_{12})$  烷基基团, A 代表氢或钠原子,  $p=0$  并且 n 的范围是 2-10。

4.根据前述任何一项权利要求的组合物,其特征在于,单-或聚甘油化非离子表面活性剂选自以下通式(II)的单-或聚甘油化脂肪醇:



其中:

R 代表饱和或不饱和、线型或支化、含 8-40 个碳原子, 优选 10-30 个碳原子的基团;

m 代表 1-30。

5. 根据权利要求 4 的组合物, 其特征在于, 通式 (II) 的单-或聚甘油化脂肪醇选自含 1 mol 甘油的 C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> 醇、含 1 mol 甘油的 C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> 醇和含 1.5 mol 甘油的 C<sub>12</sub> 醇。

6. 根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物, 其特征在于, 氧烯化非离子表面活性剂选自含 8-22 个碳原子并用 1-10 mol 环氧乙烷进行了氧乙烯化的脂肪醇。

7. 根据权利要求 6 的组合物, 其特征在于, 它是月桂醇 2 EO、月桂醇 3 EO、癸醇 3 EO 和癸醇 5 EO。

8. 根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物, 其特征在于, 氧烯化羧酸醚或其盐占组合物总重量的 2%-15%。

9. 根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物, 其特征在于, 单-或聚甘油化非离子表面活性剂和非离子氧烯化表面活性剂占组合物总重量的 2%-40%。

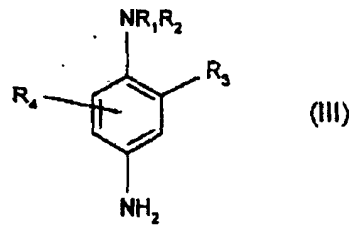
10. 根据权利要求 9 的组合物, 其特征在于, 表面活性剂以 0.2-5 的单-或聚甘油化/氧烯化的比例存在。

11. 根据权利要求 1-3 中任何一项的组合物, 其特征在于氧化染料选自氧化碱和/或偶合剂。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其特征在于它包含至少一种氧化碱。

13. 根据权利要求 11 的组合物, 其特征在于氧化碱选自邻-或对苯二胺、双碱、邻-或对氨基苯酚、杂环碱以及这些化合物与酸的加成盐。

14. 根据权利要求 13 的组合物, 其特征在于对苯二胺选自下面结构式 (III) 的化合物:



式中：

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

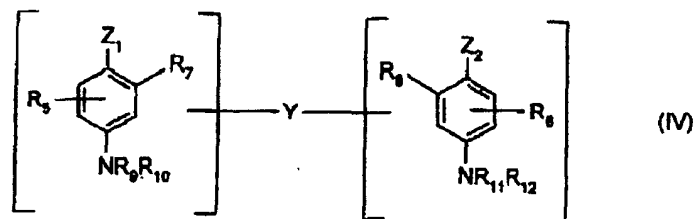
$R_2$  代表氢原子、 $C_1-C_4$  烷基、 $C_1-C_4$  单羟基烷基或  $C_2-C_4$  多羟基烷基、 $(C_1-C_4)$  烷氧基、 $(C_1-C_4)$  烷基或被含氮基团取代的  $C_1-C_4$  烷基；

$R_1$  和  $R_2$  也可以与它们所连接的氮原子一起形成一个 5 或 6 元含氮杂环，该杂环可任选地被 1 个或多个烷基、羟基或脲基取代；

$R_3$  代表氢原子、卤原子或  $C_1-C_4$  烷基、磺基、羧基、 $C_1-C_4$  单羟基烷基或  $C_1-C_4$  羟基烷氧基、乙酰氨基、 $(C_1-C_4)$  烷氧基；甲磺酰氨基、 $(C_1-C_4)$  烷氧基或氨基甲酰基、 $(C_1-C_4)$  烷氧基；和

$R_4$  代表氢原子、卤原子或  $C_1-C_4$  烷基。

15. 根据权利要求 13 的组合物，其特征在于双碱选自下面结构式 (IV) 的化合物：



式中：

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

连接臂 Y 代表含 1-14 个碳原子的线型或支化的亚烷基链，该亚烷基链可被 1 个或多个含氮基团和/或由 1 个或多个杂原子插入或

封端，且可任选地被 1 个或多个羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基取代；

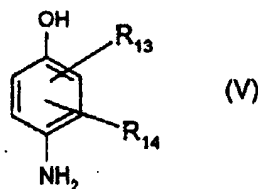
$R_5$  和  $R_6$  代表氢原子、卤原子、 $C_1 - C_4$  烷基、 $C_1 - C_4$  单羟基烷基、 $C_2 - C_4$  多羟基烷基或  $C_1 - C_4$  氨基烷基基团或连接臂 Y；

$R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  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；

其条件是式 (IV) 化合物每个分子中只含 1 个连接臂 Y。

16. 根据权利要求 14 或 15 的组合物，其特征在于含氮基团选自氨基、一 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、二 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、三 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、单羟基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、咪唑鎓和铵基团。

17. 根据权利要求 13 的组合物，其特征在于对氨基苯酚选自下面结构式 (V) 的化合物：



式中：

$R_{13}$  代表氢原子、卤原子、或  $C_1 - C_4$  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，和

$R_{14}$  代表氢原子、卤原子、或  $C_1 - C_4$  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。

18. 根据权利要求 13 的组合物，其特征在于杂环碱选自吡啶衍生物、嘧啶衍生物，包括吡唑并嘧啶，和吡唑衍生物。

19. 根据权利要求 11 的组合物，其特征在于氧化碱的存在浓度为组合物总重量的 0.0005 - 12 重量%。

20. 根据权利要求 11 的组合物，其特征在于偶合剂选自间苯二胺、间氨基苯酚、间苯二酚、杂环偶合剂，以及这些化合物与酸的加成盐。

21. 根据权利要求 11 的组合物，其特征在于偶合剂的存在浓度

为组合物总重量的 0.0001 - 10 重量%。

22.根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物,其特征在于,它还包含直接染料。

23.根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物,其特征在于,它还包含至少一种占组合物总重量 0.05%-3 wt%的还原剂。

24.根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物,其特征在于,它还包含至少一种占组合物总重量 0.01%-10 的缔合聚合物。

25.根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物,其特征在于,它还包含至少一种占组合物总重量的 0.01%-10%阳离子或两性聚合物。

26.根据权利要求 1-3 中任意一项的组合物,其特征在于,它还包含至少一种占组合物总重量 0.5%-15%的不饱和脂肪醇。

27.用于角蛋白纤维的氧化染色的随时可用组合物,其特征在于,它是通过权利要求 1-26 中任何一项所规定的染料组合物与含至少一种氧化剂的氧化组合物混合制取的。

28.根据权利要求 27 的组合物,其特征在于,氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或氰铁酸盐、过氧盐、氧化还原酶。

29.根据权利要求 28 的组合物,其特征在于,氧化剂是过氧化氢。

30.根据权利要求 27-29 中任何一项的组合物,其特征在于,氧烯化羧酸醚或其盐占组合物总重量的 0.5%-15%。

31.根据权利要求 27-29 中任何一项的组合物,其特征在于,单-或聚甘油化和氧烯化非离子表面活性剂占组合物总重量的 0.5%-40%。

32.用于角蛋白纤维头发的氧化染色的方法,其特征在于,该方法包括在纤维上施涂至少一种染料组合物,该组合物包含,在适合染色的介质中的至少一种氧化染料,其中颜色是在碱性、中性或酸性 pH 值下利用一种氧化组合物显现的,该氧化组合物包含,在适合染色的介质中的至少一种氧化剂,该氧化组合物在临使用前与染料组合物混合,或者不经中间漂洗而顺序地施涂上去,该染料组合物与氧化组合物还包含,分布在二者哪一个中皆无关紧要,至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种选自单-或聚甘油化的脂肪醇的单-

或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂, 该非离子氧烯化表面活性剂选自氧乙烯化的或氧丙烯化的含有具有 8-22 个碳原子的脂肪链的醇、 $\alpha$ -二醇、烷基酚, 其中氧化乙烯或氧化丙烯基团的数目在 1-50 的范围内; 氧化乙烯和氧化丙烯与脂肪醇的缩合物; 氧化乙烯化的植物油; 含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的脂肪酰胺; 聚异二醇的脂肪酸酯和含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的山梨糖醇的脂肪酸酯。

33.用于角蛋白纤维头发的氧化染色的方法, 其特征在于, 该方法包括在纤维上施涂至少一种染料组合物, 该组合物包含, 在适合染色的介质中的至少一种氧化染料, 其中颜色是在碱性、中性或酸性 pH 值下利用一种氧化组合物显现的, 该氧化组合物包含, 在适合染色的介质中的至少一种氧化剂, 该氧化组合物在临使用前与染料组合物混合, 或者不经中间漂洗而顺序地施涂上去, 该染料组合物或氧化组合物还包含, 在同一组合物中合并的至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种选自单-或聚甘油化的脂肪醇的单-或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂, 该非离子氧烯化表面活性剂选自氧乙烯化的或氧丙烯化的含有具有 8-22 个碳原子的脂肪链的醇、 $\alpha$ -二醇、烷基酚, 其中氧化乙烯或氧化丙烯基团的数目在 1-50 的范围内; 氧化乙烯和氧化丙烯与脂肪醇的缩合物; 氧化乙烯化的植物油; 含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的脂肪酰胺; 聚异二醇的脂肪酸酯和含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的山梨糖醇的脂肪酸酯。

34.根据权利要求 32 或 33 的方法, 其特征在于, 它包括将使用时由染料组合物与氧化组合物当场制备的随时可用组合物施涂到湿或干角蛋白纤维上, 让组合物作用约 1-60 分钟的暴露时间, 漂洗该纤维, 然后任选地以香波洗涤该纤维, 然后再次漂洗并干燥该纤维。

35.人体角蛋白纤维染色用的多隔室器具或“染色盒”, 其特征在于, 至少一个隔室装有染料组合物, 该组合物包含, 在适合染色的介质中的至少一种氧化染料; 以及另一隔室装有氧化组合物, 它包含, 在适合染色的介质中的一种氧化剂, 该染料组合物和氧化组

合物还包含，分布在这二者哪一个中皆无关紧要，至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种选自单-或聚甘油化的脂肪醇的单-或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂，该非离子氧烯化表面活性剂选自氧乙烯化的或氧丙烯化的含有具有 8-22 个碳原子的脂肪链的醇、 $\alpha$ -二醇、烷基酚，其中氧化乙烯或氧化丙烯基团的数目在 1-50 的范围内；氧化乙烯和氧化丙烯与脂肪醇的缩合物；氧化乙烯化的植物油；含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的脂肪酰胺；聚异二醇的脂肪酸酯和含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的山梨糖醇的脂肪酸酯。

36.人体角蛋白纤维染色用的多隔室器具或“染色盒”，其特征在于，至少一个隔室装有染料组合物，该组合物包含，在适合染色的介质中的至少一种氧化染料；以及另一隔室装有氧化组合物，它包含，在适合染色的介质中的一种氧化剂，该染料组合物或氧化组合物还包含，在同一组合物中合并的至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种选自单-或聚甘油化的脂肪醇的单-或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂，该非离子氧烯化表面活性剂选自氧乙烯化的或氧丙烯化的含有具有 8-22 个碳原子的脂肪链的醇、 $\alpha$ -二醇、烷基酚，其中氧化乙烯或氧化丙烯基团的数目在 1-50 的范围内；氧化乙烯和氧化丙烯与脂肪醇的缩合物；氧化乙烯化的植物油；含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的脂肪酰胺；聚异二醇的脂肪酸酯和含有 2-30 摩尔氧化乙烯的聚氧化乙烯化的山梨糖醇的脂肪酸酯。

## 角蛋白纤维氧化染色用组合物

### 技术领域

本发明涉及一种用于角蛋白纤维，特别是人体角蛋白纤维，更具体地说头发氧化染色的组合物，包含，在一种适合染色的介质中的至少一种氧化染料，还包含至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种单-或聚甘油化表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂。

本发明还涉及使用所述组合物的染色器具和方法。

### 背景技术

采用包含通常被称之为“氧化碱”的氧化染料前体，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给角蛋白纤维，特别是人发染色是已知的做法。

氧化染料前体是这样的化合物，它起初无色或仅微带颜色，而一旦头发在氧化剂存在下时，便显现染色能力，最终导致有色化合物的生成。此种有色化合物的生成源于“氧化碱”自身的氧化缩合或源于“氧化碱”与着色改性剂或“偶合剂（成色剂）”的氧化缩合，偶合剂一般存在于氧化染色用组合物中，其典型，更具体地说，包括间-苯二胺、间-氨基苯酚和间苯二酚以及某些杂环化合物。

一方面由“氧化碱”，另一方面由“偶合剂”组成的多种多样分子使我们能够获得范围非常广泛的颜色。

这些氧化碱和偶合剂放在载色剂或载体中一起调配，待它们与氧化剂混合后施涂到角蛋白纤维上。

这些载色剂一般是含水的并通常包含一种或多种表面活性剂。

因此，已有人建议将羧酸烷基醚型阴离子表面活性剂与非离子氧烯化表面活性剂组合使用。所述组合产生具有良好流变性能并生成染色性能和色泽非常好的氧化染料组合物。然而，曾观察到，当氧化染料以氢氯化物或硫酸盐形式使用时，此种表面活性剂的组合导致生成多相、不透明的组合物。

于是，在针对此问题进行了大量研究之后，本申请人现已发现，可以获得一种氧化染料组合物，它富含含氢氯化物或含硫酸盐的氧化染料，

透明并且可能获得非常好的染色性能和色泽，只需在所述染料组合物中用单-或聚甘油化非离子表面活性剂部分地替代烯化非离子表面活性剂即可。

这一发现构成本发明的基础。

## 5 发明内容

因而，本发明一个目的是一种用于角蛋白纤维，特别是人体角蛋白纤维，更具体地说头发，氧化染色的组合物，包含，在一种适合染色的介质中的至少一种含氢氯化物或硫酸盐的氧化染料，特征在于，它还包含至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种单-或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂。

所述染料组合物还可能给包含它并且本身是液体的制剂提供一种较为透明的外观。

另外，所获得的色泽具有良好牢度。

本发明另一个目的涉及一种角蛋白纤维氧化染色用、随时可用的组合物，它包含，在适合染色的介质中的至少一种如上所述的组合物和至少一种氧化剂。

就本发明目的而言，术语“随时可用组合物”是指旨在直接施涂到角蛋白纤维上，即，它在使用前可无须进一步改性地存放，或者可以通过二或更多种组合物的当场混合即成。

本发明还涉及一种角蛋白纤维，特别是人体角蛋白纤维，如头发的氧化染色方法，包括：在纤维上施涂一种染料组合物，它包含，在适合染色的介质中的至少一种含氢氯化物或硫酸盐的氧化染料，其中颜色是在碱性、中性或酸性 pH 值利用一种氧化组合物显现的，后者包含，在适合染色的介质中的至少一种氧化剂，该氧化组合物在临使用前与染料组合物混合，或者不经中间漂洗而顺序地施涂上去，该染料组合物与氧化组合物还包含，分布在二者哪一个中皆无关紧要，至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种单-或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂。

在所述方法的一种实施方案中，聚氧烯化羧酸醚或其盐、单-或聚甘油化非离子表面活性剂和非离子氧烯化表面活性剂在同一染料组合物或氧化组合物中，更具体地，在染料组合物中合并。

本发明的目的还涉及一种多隔室染色器具或染色盒，用于角蛋白纤

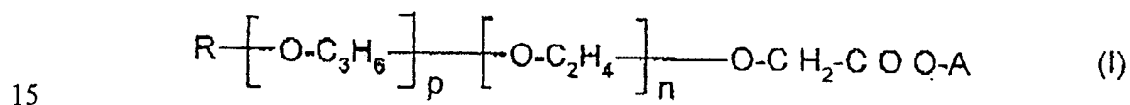
维，特别是人体角蛋白纤维，更具体地头发，的氧化染色，它包括：装有染料组合物的隔室，该组合物包含，在适合染色的介质中的至少一种氧化染料；以及另一隔室，装有氧化组合物，它包含，在适合染色的介质中的一种氧化剂，该染料组合物和氧化组合物还包含，分布在这二者  
5 哪一个中皆无关紧要，至少一种聚氧烯化羧酸醚或其盐、至少一种单-或聚甘油化非离子表面活性剂和至少一种非离子氧烯化表面活性剂。

在一种器具的实施方案中，聚氧烯化羧酸醚或其盐、单-或聚甘油化非离子表面活性剂和非离子氧烯化表面活性剂在同一染料组合物或氧化组合物中，更具体地，在染料组合物中合并。

10 然而，本发明其他特征、方面、主题和优点在研读过下文和实施例之后将变得更加清晰。

#### 氧烯化羧酸醚和其盐

术语“氧烯化(的)羧酸醚”是指下式(I)的任何一种化合物：



其中：

R 代表一个线型或支化的  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$  烷基或链烯基基团或这些基团的混合物，一个  $(\text{C}_8\text{-C}_9)$  烷基苯基基团或一个基团  $\text{R}'\text{-CONH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ，其中  
20  $\text{R}'$  代表一个线型或支化的  $\text{C}_{11}\text{-C}_{21}$  烷基或链烯基基团，

n 是一个 2-24 的整数或分数，

p 是一个 0-6 的整数或分数，

A 代表氢原子或 Na, K, Li,  $1/2\text{Mg}$  或单乙醇胺、铵或三乙醇胺残基。

25 优选用于本发明的氧烯化的羧酸醚及其盐选自式 (I) 的化合物，其中 R 代表一个  $(\text{C}_{12}\text{-C}_{14})$  烷基、油基、十六烷基或十八烷基基团或这些基团的混合物；壬基苯基或辛基苯基基团，A 代表氢原子或钠原子， $p=0$ ，并且 n 的范围是 2-20，并优选 2-10。

甚至更优选使用式 (I) 的化合物，其中 R 代表一个  $(\text{C}_{12})$  烷基基团，A 代表氢原子或钠原子， $p=0$ ，并且 n 的范围是 2-10。

30 可以优选使用的商品化产品有 Chem Y 公司以下列商品名出售的产品：

- Akypo® NP 70 (R=壬基苯基, n=7, p=0, A=H)  
 Akypo® NP 40 (R=壬基苯基, n=4, p=0, A=H)  
 Akypo® OP 40 (R=辛基苯基, n=4, p=0, A=H)  
 Akypo® OP 80 (R=辛基苯基, n=8, p=0, A=H)  
 5 Akypo® OP 190 (R=辛基苯基, n=19, p=0, A=H)  
 Akypo® RLM 38 (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=3.8, p=0, A=H)  
 Akypo® RLM 38 NV (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=4, p=0, A=Na)  
 Akypo® RLM 45 (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=4.5, p=0, A=H)  
 Akypo® RLM 45 NV (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=4.5, p=0, A=Na)  
 10 Akypo® RLM 100 (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=10, p=0, A=H)  
 Akypo® RLM 100 NV (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=10, p=0, A=Na)  
 Akypo® RLM 130 (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=13, p=0, A=H)  
 Akypo® RLM 160 NV (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=16, p=0, A=Na)  
 Akypo® RO 20 (R=油基, n=2, p=0, A=H)  
 15 Akypo® RO 90 (R=油基, n=9, p=0, A=H)  
 Akypo® RCS 60 (R=十六烷基/十八烷基, n=6, p=0, A=H)  
 Akypo® RS 60 (R=十八烷基, n=6, p=0, A=H)  
 Akypo® RS 100 (R=十八烷基, n=10, p=0, A=H)  
 Akypo® RO 50 (R=油基, n=5, p=0, A=H),  
 20 或由 Sandoz 公司的下列商品名:  
 Sandopan ACA-48 (R=十六烷基/十八烷基, n=24, p=0, A=H)  
 SandopanDTC-酸(R=(C<sub>13</sub>)烷基, n=6, p=0, A=H)  
 Sandopan DTC (R=(C<sub>13</sub>)烷基, n=6, p=0, A=Na)  
 Sandopan LS 24 (R=(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)烷基, n=12, p=0, A=Na)  
 25 Sandopan JA 36 (R=(C<sub>13</sub>)烷基, n=18, p=0, A=H),  
 更特别是以下列商品名出售的产品:  
 Akypo® NP 70  
 Akypo® NP 40  
 Akypo® OP 40  
 30 Akypo® OP 80  
 Akypo® RLM 25  
 Akypo® RLM 45

Akypo® RLM 100

Akypo® RO 20

Akypo® RO 50

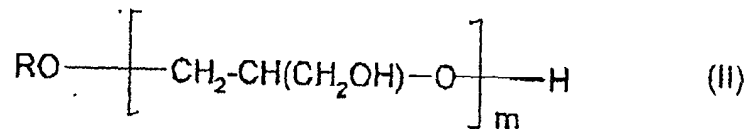
Akypo® RLM 38。

- 5 氧烯化的羧酸醚或其盐占染料组合物总重量的约 2%-15%，并优选约 3%-10%；占随时可用染料组合物(包含氧化剂)总重量的约 0.5%-15%，并优选约 0.7%-10%。

单-或聚甘油化非离子表面活性剂

- 10 单-或聚甘油化非离子表面活性剂尤其可选自单-或聚甘油化脂肪醇。

术语“单-或聚甘油化脂肪醇”是指以下通式(II)的任何化合物：



其中：

- 15 R 代表饱和或不饱和、线型或支化、含 8-40 个碳原子，优选 10-30 个碳原子的基团；

m 代表 1-30，优选 1-10 的数值。

- 20 可举出的此类型化合物包括含 4 mol 甘油的月桂醇 (INCI 名称：聚甘油基-4 月桂醚)、含 1.5 mol 甘油的月桂醇、含 4 mol 甘油的油醇 (INCI 名称：聚甘油基-4 油醚)、含 2 mol 甘油的油醇 (INCI 名称：聚甘油基-2 油醚)、含 2 mol 甘油的十六-十八烷混合醇、含 6 mol 甘油的十六-十八烷混合醇、含 6 mol 甘油的油-十六烷混合醇和含 6 mol 甘油的十八烷醇。

脂肪醇可代表脂肪醇的混合物，就如同 m 的数值代表随机值的意义一样，是指几个聚甘油化脂肪醇的化学种可以混合物的形式共存于一种市售产品中。

- 25 在尤其优选使用的的单-或聚甘油化脂肪醇当中有含 1 mol 甘油的 C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> 醇、含 1 mol 甘油的 C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> 醇和含 1.5 mol 甘油的 C<sub>12</sub> 醇。

氧烯化非离子表面活性剂

- 30 按照本发明，术语“氧烯化非离子表面活性剂”是指其分子中带有 一个或多个选自下列的基团的非离子表面活性剂：-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-或其混合物。

氧烯化非离子表面活性剂可举出氧乙烯化或氧丙烯化的醇、 $\alpha$ -二醇、烷基酚，其具有含例如 8-22 个碳原子的脂族链，环氧乙烷和环氧丙烷的基团数目可能尤其是介于 1-50；环氧乙烷和环氧丙烷与脂肪醇的缩合物；氧乙烯化植物油；具有 2-30 mol 环氧乙烷的聚氧乙烯化脂族胺；聚乙二醇的脂肪酸酯和含 2-30 mol 环氧乙烷的聚氧乙烯化的山梨醇的脂肪酸酯。

本发明更尤其优选的氧烯化非离子表面活性剂是含 8-22 个碳原子并以 1-10 mol 环氧乙烷 (1-10EO) 进行了氧乙烯化的脂肪醇。在这些当中尤其可举出月桂醇 2 EO、月桂醇 3 EO、癸醇 3 EO 和癸醇 5 EO。

单-或聚甘油化非离子氧烯化表面活性剂占到染料组合物总重量的约 2%-40%，优选 4%-20%，和随时可用染料组合物（包含氧化剂）总重量的约 0.5%-40%，优选约 1%-20%。

优选的是，这两种类型非离子表面活性剂按照单-或聚甘油化非离子表面活性剂/氧烯化非离子表面活性剂之比等于 0.2-5，优选 0.3-3，更优选 0.5-2 的比例使用。

### 15 氧化染料

本发明组合物优选包含至少一种呈盐酸盐或硫酸盐形式的氧化碱。

可用于本发明的氧化染料选自氧化碱和/或偶合剂。因此至少一种氧化碱和/或一种偶合剂是呈盐酸盐或硫酸盐形式的。

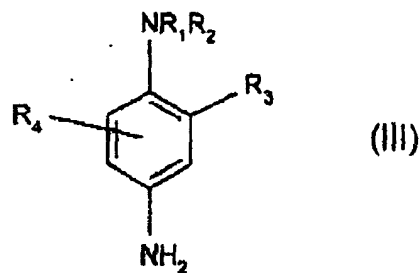
本发明的组合物优选包含至少一种氧化碱。

20 从本发明的意义上讲，可以使用的氧化碱选自氧化染色中传统上使用的那些，其中尤其可以提及邻-和对苯二胺、双碱、邻-和对氨基苯酚、杂环碱以及它们与酸的加成盐。

尤其可提及下列各类：

(I) 下式 (III) 的对苯二胺及它们与酸的加成盐：

25



式中：

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

$R_2$  代表氢原子或  $C_1 - C_4$  烷基、 $C_1 - C_4$  单羟基烷基或  $C_2 - C_4$  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;

$R_1$  和  $R_2$  也可以与它们所连接的氮原子一起形成一个 5 或 6 元含氮杂环, 该杂环可任选地被 1 个或多个烷基、羟基或脲基取代;

$R_3$  代表氢原子、诸如氯原子之类的卤原子或  $C_1 - C_4$  烷基、磺基、羧基、 $C_1 - C_4$  单羟基烷基或  $C_1 - C_4$  羟基烷氧基、乙酰氨基  $(C_1 - C_4)$  烷氧基、甲磺酰氨基  $(C_1 - C_4)$  烷氧基或氨基甲酰基氨基  $(C_1 - C_4)$  烷氧基; 和

$R_4$  代表氢原子、卤原子或  $C_1 - C_4$  烷基。

上述式 (III) 中的含氮基团尤其可以提及氨基、单  $(C_1 - C_4)$  烷基氨基、二  $(C_1 - C_4)$  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<sup>15</sup>和铵基基团。

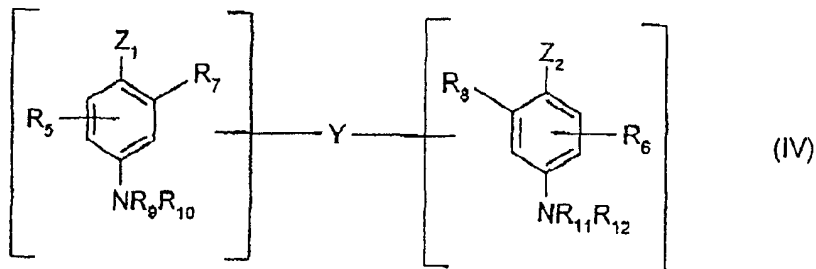
上述式 (III) 的对苯二胺更具体包括对苯二胺、甲基对苯二胺、2-氯对苯二胺、2,3-二甲基对苯二胺、2,6-二甲基对苯二胺、2,6-二乙基对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、N,N-二甲基对苯二胺、N,N-二乙基对苯二胺、N,N-二丙基对苯二胺、4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺、N,N-二  $(\beta$ -羟基乙基) 对苯二胺、4-N,N-二  $(\beta$ -羟基乙基) 氨基-2-甲基苯胺、4-N,N-二  $(\beta$ -羟基乙基) -2-氯苯胺、2- $\beta$ -羟基乙基对苯二胺、2-氯对苯二胺、2-异丙基对苯二胺、N- $(\beta$ -羟基丙基) 对苯二胺、2-羟甲基对苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基对苯二胺、N-乙基-N- $(\beta$ -羟基乙基) 对苯二胺、N- $(\beta, \gamma$ -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- $\beta$ -羟基乙氧基对苯二胺、2- $\beta$ -乙酰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 N- $(4$ -氨基苯基) -3-羟基吡咯烷及其与酸的加成盐。

上述式 (III) 的对苯二胺, 特别好的是对苯二胺、甲基对苯二胺、2-异丙基对苯二胺、2- $\beta$ -羟基乙基对苯二胺、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  $(\beta$ -羟基乙基) 对苯二胺和 2-氯对苯二胺、及其与酸

的加成盐。

(II) 按照本发明，术语双碱是指含有至少 2 个带有氨基和/或羟基基团的芳核的化合物。

在按照本发明的染色组合物中可用作氧化碱的双碱尤其包括相应于  
5 下式 (IV) 的化合物及其与酸的加成盐：



式中：

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

10 连接臂 Y 代表含 1 - 14 个碳原子的线型或支化的亚烷基链，该亚烷基链可被 1 个或多个含氮基团和/或由 1 个或多个杂原子如氧、硫或氮原子插入或封端，且可任选地被 1 个或多个羟基或  $C_1 - C_6$  烷氧基取代；

$R_5$  和  $R_6$  代表氢原子、卤原子、 $C_1 - C_4$  烷基、 $C_1 - C_4$  单羟基烷基、 $C_2 - C_4$  多羟基烷基或  $C_1 - C_4$  氨基烷基基团或连接臂 Y；

15  $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  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；

其条件是式 (IV) 化合物每个分子中只含 1 个连接臂 Y。

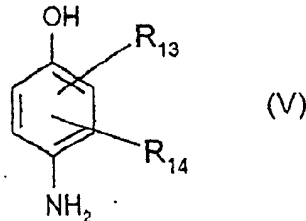
上述式 (IV) 中的含氮基团尤其可提及氨基、单 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、二 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、三 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、单羟基 ( $C_1 - C_4$ ) 烷基氨基、咪唑<sup>𰇀</sup>和铵基基团。

20 上述式 (IV) 的双碱更具体可提及  $N, N' - 二(\beta - 羟基乙基) - N, N' - 二(4' - 氨基苯基) - 1, 3 - 二氨基丙醇$ 、 $N, N' - 二(\beta - 羟基乙基) - N, N' - 二(4' - 氨基苯基) 乙二胺$ 、 $N, N' - 二(4 - 氨基苯基) 四亚甲基二胺$ 、 $N, N' - 二(\beta - 羟基乙基) - N, N' - 二(4 - 氨基苯基) 四亚甲基二胺$ 、 $N, N' - 二(4 - 甲胺基苯基) 四亚甲基二胺$ 、 $N, N' - 二乙基 - N, N' - 二(4' - 氨基 - 3' - 甲基苯基) 乙二胺$ 、 $1, 8 - 二(2, 5 - 二氨基苯氧基) - 3, 6 - 二氧杂辛烷$ 、及其与酸的加成盐。  
25

式 (IV) 的双碱更优选包括 N, N' - 二 (β - 羟基乙基) - 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, 6 - 二氧杂辛烷、及其与酸的加成盐。

(III) 相应于下式 (V) 的对氨基苯酚及其与酸的加成盐:

5



式中:

$R_{13}$  代表氢原子、卤原子如氟、或  $C_1 - C_4$  烷基、 $C_1 - C_4$  单羟基烷基、  
10 ( $C_1 - C_4$ ) 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, 和

$R_{14}$  代表氢原子、卤原子如氟、或  $C_1 - C_4$  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。

15 上述式 (V) 的对氨基苯酚更具体可以提及对氨基苯酚、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、及其与酸的加成盐。

20 (IV) 从本发明的意义上讲, 可用作氧化碱的邻氨基苯酚尤其选自 2 - 氨基苯酚、2 - 氨基 - 5 - 甲基苯酚、2 - 氨基 - 6 - 甲基苯酚、5 - 乙酰胺基 - 2 - 氨基苯酚、及其与酸的加成盐。

(V) 在按照本发明的染色组合物中可用作氧化碱的杂环碱更具体可以提及吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物及其与酸的加成盐。

25 吡啶衍生物更具体可以提及诸如专利 GB 1,026,978 和 GB 1,153,196 中所述的化合物, 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、3, 4 - 二氨基吡啶、及其与酸的加成盐。

嘧啶衍生物更具体可以提及诸如德国专利 DE 2,359,399、日本专利 JP

88-169,571、JP 91-10659 或专利申请 WO 96/15765 中所述的化合物，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、2,5,6-三氨基嘧啶、和吡唑并嘧啶衍生物，例如专利申请 FR-A-2,750,048 中提到的那些，其中可以提到吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,5-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺、2,7-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺、3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-醇、3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-5-醇、2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇、2-(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇、2-[(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基)-(2-羟基乙基)氨基]乙醇、2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基)-(2-羟基乙基)氨基]乙醇、5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,5,N7,N7-四甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、3-氨基-5-甲基-7-咪唑基丙基氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶、当存在互变异构体平衡时其互变异构体形式、及其与酸的加成盐。

吡唑衍生物优选包括专利 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 中所述的化合物，例如 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-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-( $\beta$ -羟基乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-( $\beta$ -羟基乙基)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-甲胺基吡唑、3,5-二氨基-4-( $\beta$ -羟基乙基)氨基-1-甲基吡唑、及其与酸的加成盐。

按照本发明，氧化碱的量优选为该组合物总重量的约 0.0005 - 12%，更优选为约 0.005 - 8%。

可用于本发明染色方法中的偶合剂是氧化染色组合物中惯常使用的那些偶合剂，即间氨基苯酚、间苯二胺、间苯二酚、萘酚和杂环偶合剂，  
5 例如吲哚衍生物、二氢吲哚衍生物、芝麻酚及其衍生物、吡啶衍生物、吡唑并三唑衍生物、吡唑酮化合物、吲唑化合物、苯并咪唑化合物、苯并噻唑化合物、苯并嘧啶化合物、1,3-苯并间二氧杂环戊烯化合物、喹啉化合物及其与酸的加成盐。

这些偶合剂更具体选自 2,4-二氨基-1-( $\beta$ -羟基乙氧基)苯、2-  
10 -甲基-5-氨基苯酚、5-N-( $\beta$ -羟基乙基)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-( $\beta$ -羟基乙基氨基)-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-亚甲二氧基苯、 $\alpha$ -萘酚、6-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-  
15 -羟基-N-甲基吲哚、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、1-苯基-3-甲基吡唑-5-酮、2-氨基-3-羟基吡啶、3,6-二甲基吡唑并[3,2-c]-1,2,4-三唑、2,6-二甲基吡唑并[1,5-b]-1,2,4-三唑及其与酸的加成盐。

当存在时，这些偶合剂的用量优选为该组合物总重量的约 0.0001 - 10  
20 %，更优选为约 0.005 - 5%。

一般而言，氧化碱和偶合剂与酸的加成盐具体选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、乳酸盐和乙酸盐。

本发明染料组合物还可包含一种或多种直接染料，尤其是用于改良色泽或使其增添闪光特色。这些直接染料尤其可选自传统使用的中性、  
25 阳离子或阴离子硝基染料、偶氮染料或蒽醌染料以及描述在，尤其是专利申请如 FR-2 782 450、2 782 451、2 782 452 和 EP-1 025 834 中的那些，其用量占到组合物总重量的约 0.001% - 20%，优选 0.01% - 10 wt% 的比例。

本发明随时可用的组合物还可包含，在染料组合物和或氧化组合物中，用于调节流变学特性的添加剂，例如，任选地氧乙烯化的脂肪酸酰胺（椰油单乙醇酰胺或二乙醇酰胺、氧乙烯化羧酸烷基醚单乙醇酰胺）；  
30 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（羟丙基瓜尔胶等）、微生物源树胶（黄原胶、硬葡聚糖树

胶等); 丙烯酸或丙烯酰氨基丙磺酸的交联均聚物, 缔合聚合物, 如下面描述的。

可按本发明使用的缔合聚合物

5 缔合聚合物是水溶性聚合物, 在水性介质中能够可逆地缔合在一起或与其它分子缔合在一起。

它们的化学结构包含亲水区和疏水区, 特征在于包含至少一种脂肪链。

根据本发明的缔合聚合物可以是阴离子、阳离子或两性类型, 并优选非离子或阳离子类型。

10 在染料组合物中它们的重量浓度范围可以是组合物总重量的约 0.01%-10%, 而在随时可用组合物中 (包含氧化剂) 则是组合物总重量的约 0.0025%-10%。更优选该含量范围在染料组合物中为约 0.1-5 重量%, 而在随时可用组合物中为约 0.025-10 重量%。

阴离子类型的缔合聚合物:

15 在这些聚合物中, 可以提及的有:

(I) 包含至少一种亲水单元和至少一种脂肪链烯丙基醚单元的那些聚合物, 更特别是那些亲水单元由一种烯键式不饱和阴离子单体组成的聚合物, 更特别是一种乙烯基羧酸, 并最优选一种丙烯酸或一种甲基丙烯酸或其混合物, 其脂肪链烯丙基醚单元对应于下式(I)的单体:

20 
$$\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CH}_2\text{OBnR} \quad (\text{I})$$

其中 R' 代表 H 或 CH<sub>3</sub>, B 代表一个乙烯氧基基团, n 是 0 或代表一个从 1 到 100 的整数, R 代表一个烃基团, 选自烷基、芳烷基、芳基、烷芳基和环烷基基团, 含有 8-30 个碳原子, 优选 10-24 个碳原子, 并甚至更优选 12-18 个碳原子。更优选的一个式 (I) 的单元是这样一个单元, 其中 R' 代表 H, n 等于 10 并且 R 代表十八烷基 (C<sub>18</sub>) 基团。

25 这种类型的阴离子缔合聚合物描述于专利 EP-0 216 479 并根据一种乳液聚合方法制备。

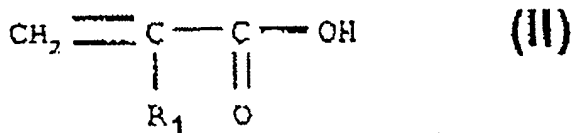
在这些阴离子缔合聚合物中, 根据本发明特别优选的是由下列单体形成的聚合物: 20-60 重量%丙烯酸和/或甲基丙烯酸、5-60 重量%低级烷基(甲基)丙烯酸酯、2-50 重量%式(I)的脂肪链烯丙基醚、和 0-1 重量%交联剂, 交联剂是众所周知的可共聚合不饱和多烯键式单体, 例如邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、二甲基丙烯酸(聚)

乙二醇酯或亚甲基双丙烯酰胺。

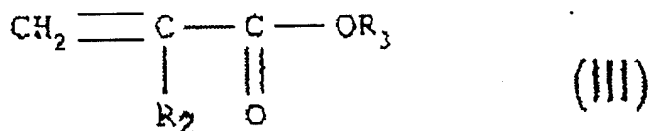
在最后一种聚合物中，最特别优选的那些是交联的甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和聚乙二醇(10 EO)十八烷基醚 (Stearth-10)的三元聚合物，特别是由 Allied Colloids 公司以商品名 Salcare SC 80®和 Salcare SC 90®出售的那些，它们都是交联的甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和 steareth-10 烯丙基醚 (40/50/10)的三元聚合物的水性 30%乳液。

(II) 包含至少一种不饱和烯烃羧酸类型的亲水单元和至少一种 (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)不饱和羧酸烷基酯类型的疏水单元的那些聚合物。

优选这些聚合物选自那些其中不饱和烯烃羧酸类型的亲水单元对应于下式(II)的单体：



其中 R<sub>1</sub> 代表 H 或 CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>，也就是说丙烯酸、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸单元，并且其中 (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)不饱和羧酸烷基酯类型的疏水单元对应于下式 (III) 的单体：



其中 R<sub>2</sub> 代表 H 或 CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (也就是说丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯单元) 并且优选 H (丙烯酸酯单元) 或 CH<sub>3</sub> (甲基丙烯酸酯单元)，R<sub>3</sub> 代表一个 C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 并优选 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> 的烷基基团。

根据本发明的 (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) 不饱和羧酸烷基酯包括，例如，月桂基丙烯酸酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和丙烯酸十二烷基酯，和对应的甲基丙烯酸酯，月桂基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸十二烷基酯。

这种类型的阴离子聚合物描述和制备于，例如，根据美国专利 3 915 921 和 4 509 949。

在这种类型的阴离子缔合聚合物中，更优选使用的是由一种单体混合物形成的聚合物，混合物包含：

(i) 主要是丙烯酸，

(ii) 一种上述式 (III) 的酯, 其中  $R_2$  代表 H 或  $CH_3$ ,  $R_3$  代表一个烷基基团, 含有 12-22 个碳原子,

(iii)和一种交联剂, 交联剂是众所周知的可共聚合多烯键式不饱和单体, 例如邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、二甲

5 基丙烯酸(聚)乙二醇酯和亚甲基双丙烯酰胺。

在这种类型的阴离子缔合聚合物中, 更优选使用的是那些由 95-60 重量%的丙烯酸(亲水单元)、4-40 重量%的  $C_{10}$ - $C_{30}$  丙烯酸烷基酯(疏水单元)和 0-6 重量%交联的可聚合单体组成的聚合物, 或是那些由 98-96 重量%的丙烯酸(亲水单元)、1-4 重量%的  $C_{10}$ - $C_{30}$  丙烯酸烷基酯(疏水单

10 元)和 0.1-0.6 重量%如上所述交联的可聚合单体组成的聚合物。

在上述聚合物中, 根据本发明最特别优选的那些是由 Goodrich 公司以商品名 Pemulen TR1®、Pemulen TR2®和 Carbopol 1382®出售的产品, 并且甚至更优选 Pemulen TR1®, 以及由 SEPPIC 公司以商品名 Coatex SX®出售的产品。

(III) 马来酸酐/ $C_{30}$ - $C_{38}$   $\alpha$ -烯烃/马来酸烷基酯三元聚合物, 如由 Newphase Technologies 公司以商品名 Performa V 1608®出售的产品(马来酸酐/ $C_{30}$ - $C_{38}$   $\alpha$ -烯烃/马来酸异丙酯共聚物)。

(IV) 丙烯酸三元聚合物, 包含:

(a)约 20-70 重量%含有 $\alpha,\beta$ -单烯键式不饱和度的一种羧酸,

20 (b)约 20-80 重量%的一种非表面活性剂单体, 含有不同于(a)的 $\alpha,\beta$ -单烯键式不饱和度,

(c)约 0.5-60 重量%的一种非离子单体氨基甲酸乙酯, 它是一种单羟基表面活性剂和一种含有单烯键式不饱和度的单异氰酸酯的反应产物。

这些聚合物的例子描述于专利申请 EP-A-0 173 109 中并且更具体地

25 是描述于实施例 3 中的三元聚合物, 即甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯/山萮基二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯乙氧化(40 EO) 三元聚合物, 是一种水性 25%分散体。

(V) 共聚物, 在它们的单体中包含一种含有 $\alpha,\beta$ -单烯键式不饱和度的羧酸, 和一种含有 $\alpha,\beta$ -单烯键式不饱和度的羧酸的酯以及一种氧烯化的

30 脂肪醇。

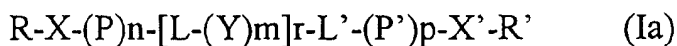
优选这些化合物还包含作为单体的含有 $\alpha,\beta$ -单烯键式不饱和度的羧酸的酯, 和一种  $C_1$ - $C_4$  醇。

可以提及的这种类型化合物的一个例子是由 Rohm & Haas 公司出售的 Aculyn 22®，它是一种甲基丙烯酸/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸十八烷基酯氧烯化三元聚合物。

阳离子类型的缔合聚合物

5 在这些聚合物中，可以提及的有：

(I) 阳离子缔合聚氨酯，其同类聚合物已经由法国专利申请 No. 0 009 609 的申请人所描述；它们可以由以下通式(Ia)代表：



其中：

10 R 和 R'，它们可以相同或不同，代表一个疏水基团或氢原子；

X 和 X'，它们可以相同或不同，代表包含一个胺官能度的基团，任选地带有一个疏水基团，或一个基团 L''；

L, L' 和 L''，它们可以相同或不同，代表一个衍生自二异氰酸酯的基团；

15 P 和 P'，它们可以相同或不同，代表包含一个胺官能度的基团，任选地带有一个疏水基团；

Y 代表一个亲水基团；

r 是一个介于 1-100 的整数，优选介于 1-50，特别是介于 1-25，

n, m 和 p 每个的范围是，彼此独立地介于 0-1000；

20 该分子含有至少一个质子化或季铵化的胺官能度和至少一个疏水基团。

在这些聚氨酯的一个优选实施方案中，唯一的疏水基团是位于链末端的基团 R 和 R'。

一类优选的阳离子缔合聚氨酯是对应于上式 (Ia) 的一类，并且其中：

25 R 和 R' 均独立地代表一个疏水基团，

X 和 X' 分别代表基团 L''，

n 和 p 介于 1-1000，并且

L, L', L'', P, P', Y 和 m 的定义如上给出。

另一类优选的阳离子缔合聚氨酯是对应于上式 (Ia) 的一类，其中：

30 R 和 R' 均独立地代表一个疏水基团，X 和 X' 分别代表基团 L''，n 和 p 是 0，并且 L, L', L'', Y 和 m 的定义如上给出。

n 和 p 是 0 意味着这些聚合物不包含这样一种单元，它衍生自一种

含有一个在缩聚期间引入到聚合物中的胺官能度的单体，这些聚氨酯的质子化胺官能团由位于链末端的异氰酸酯官能团的过度水解，然后用烷基化试剂使形成的伯胺官能团烷基化而产生，烷基化试剂含有一个疏水基团，即 RQ 或 R'Q 类型的化合物，其中 R 和 R' 如上所定义，并且 Q 代表一个离去基团，如卤素、硫酸根等。

另一类优选的阳离子缔合聚氨酯对应于上式 (Ia) 的一类，其中：

R 和 R' 均独立地代表一个疏水基团，

X 和 X' 均独立地代表一个包含季铵的基团，

n 和 p 是 0，并且

10 L, L', Y 和 m 的定义如上给出。

阳离子缔合聚氨酯的数均分子量优选介 400-500 000，特别是介于 1000-400 000，理想的是介于 1000-300 000。

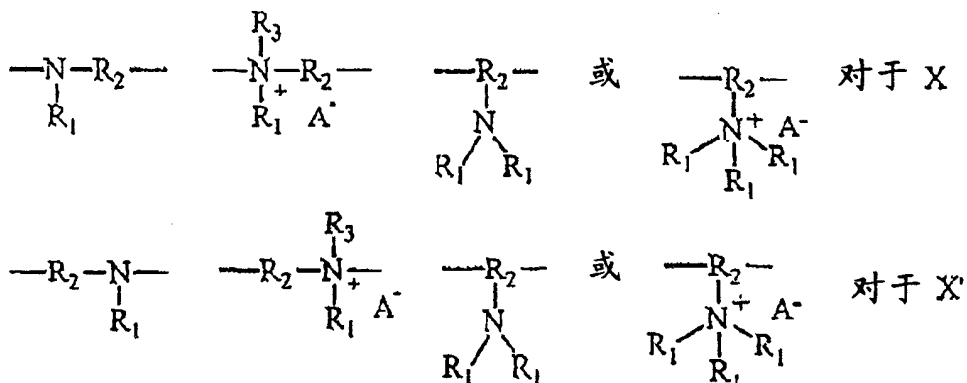
术语“疏水基团”是指一种含有饱和或不饱和、线型或支化的烃基链的基团或聚合物，它可以含有一种或多种杂原子，如 P, O, N 或 S，或一种含有全氟或硅氧烷链的基团。当疏水基团代表烃基基团时，它包含至少 10 个碳原子，优选 10-30 个碳原子，特别是 12-30 个碳原子，更优选 18-30 个碳原子。

优选烃基基团衍生自一种单官能团化合物。

举例来说，疏水基团可以衍生自脂肪醇如硬脂醇、十二烷醇或癸醇。

20 它还可以代表一种基于烃的聚合物，例如聚丁二烯。

当 X 和/或 X' 代表包含叔胺或季铵的基团时，X 和/或 X' 可以代表下式之一：



25 其中：

R<sub>2</sub> 代表线型或支化的亚烷基基团，含有 1-20 个碳原子，任选地包含

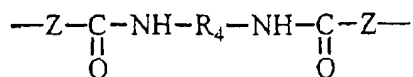
饱和或不饱和环, 或亚芳基基团, 一个或多个碳原子可能被杂原子代替, 选自 N, S, O 和 P;

R1 和 R3, 它们可以相同或不同, 代表线型或支化的 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杂原子代替, 选自 N, S,

5 O 和 P;

A<sup>-</sup> 是一种生理上可接受的反离子。

基团 L, L' 和 L'' 代表下式的基团:

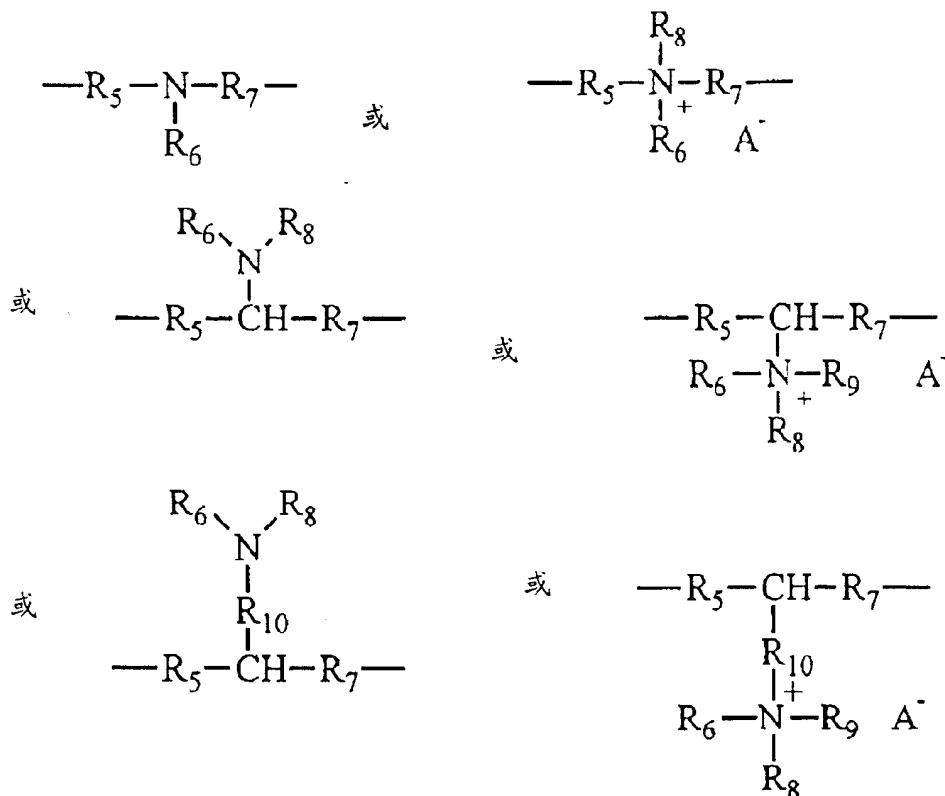


10 其中:

Z 代表 -O-, -S- 或 -NH-; 并且

R<sub>4</sub> 代表线型或支化的亚烷基基团, 含有 1-20 个碳原子, 任选地包含饱和或不饱和环, 或亚芳基基团, 一个或多个碳原子可能被杂原子代替, 选自 N, S, O 和 P。

15 包含一个胺官能度的基团 P 和 P' 可以代表至少下式之一:



其中：

$R_5$  和  $R_7$  与如上定义的  $R_2$  具有相同含意；

$R_6$ 、 $R_8$  和  $R_9$  与如上定义的  $R_1$  和  $R_3$  具有相同含意；

$R_{10}$  代表线型或支化的、任选地不饱和的亚烷基基团，它可以含有  
5 一种或多种杂原子，选自 N, O, S 和 P, 并且

A<sup>-</sup> 是一种生理上可接受的反离子。

至于 Y 的含意，术语“亲水基团”是指一种聚合或非聚合的水溶性基团。

10 举例来说，当它不是一种聚合物时，可以提及的有乙二醇，二甘醇和丙二醇。

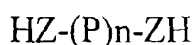
当它是一种亲水聚合物时，根据一个优选的实施方案，可以提及的有，例如，聚醚、磺化的聚酯、磺化的聚酰胺或这些聚合物的混合物。亲水化合物优选是一种聚醚，并特别优选是一种聚(氧乙烯)或聚(氧丙烯)。

15 根据本发明的式(Ia)的阳离子缔合聚氨酯由二异氰酸酯和各种具有含活泼氢的官能团的化合物形成。含活泼氢的这些官能团可以是醇、伯或仲胺或硫醇官能团，它们在和二异氰酸酯官能团反应之后，分别形成聚氨酯、聚脲和聚硫脲。在本发明中术语“聚氨酯”涵盖这三类聚合物，即聚氨酯本身、聚脲和聚硫脲，还包括它们的共聚物。

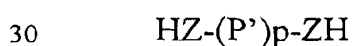
20 涉及制备式(Ia)的聚氨酯的第一类化合物是包含至少一种含有胺官能团的单元的化合物。该化合物可以是多官能度的，但是该化合物优选是二官能度的，也就是说，根据一个优选的实施方案，该化合物包含两个质子化的活泼氢原子，例如，通过羟基、伯胺、仲胺或硫醇官能团。还可以使用多官能度和二官能度化合物的混合物，其中多官能度化合物的百分比较低。

25 如上所述，该化合物可以包含一种以上含有胺官能团的单元。在此情况下，它是一种带有含有胺官能团的重复单元的聚合物。

这种类型的化合物可以由下式之一代表：



或

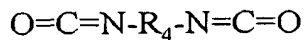


其中 Z, P, P', n 和 p 如上所定义。

可以提及的含有胺官能团的化合物的例子包括 N-甲基二乙醇胺, N-

叔丁基二乙醇胺和 N-磺基乙基二乙醇胺。

涉及制备式(Ia)的聚氨酯的第二类化合物是一种对应于下式的二异氰酸酯：



5 其中  $\text{R}_4$  如上所定义。

举例来说，可以提及的有亚甲基二苯基二异氰酸酯、亚甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯基二异氰酸酯、萘基二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯和己烷二异氰酸酯。

涉及制备式(Ia)的聚氨酯的第三类化合物是一种疏水化合物，将形成式 (Ia) 的聚合物的末端疏水基团。

该化合物由一个疏水基团和一个含有活泼氢的官能团组成，例如羟基、伯或仲胺，或硫醇官能团。

举例来说，该化合物可以是一种脂肪醇，特别是如：十八烷基醇、十二烷基醇或癸醇。当该化合物包含聚合链时，它可以是，例如： $\alpha$ -羟基化的氢化聚丁二烯。

式 (Ia) 的聚氨酯的疏水基团还可以由叔胺化合物的季铵化反应得到，该化合物包含至少一个叔胺单元。因此，疏水基团通过季铵化试剂引入。季铵化试剂是一种  $\text{RQ}$  或  $\text{R}'\text{Q}$  类型的化合物，其中  $\text{R}$  和  $\text{R}'$  如上所定义，并且  $\text{Q}$  代表离去基团，如卤素、硫酸根等。

20 阳离子缔合聚氨酯还可以包含一种亲水的链段。该链段由涉及制备该聚合物的第四类化合物提供。该化合物可以是多官能度的，优选二官能度。它还可以是一种混合物，其中多官能度化合物的百分比较低。

含有活泼氢的官能团是醇、伯或仲胺或硫醇官能团。该化合物可以是一种在链末端用这些含有活泼氢的官能团之一封端的聚合物。

25 举例来说，当它不是聚合物时，可以提及的有乙二醇、二甘醇和丙二醇。

当它是一种亲水的聚合物时，可以提及的有，例如：聚醚，磺化聚酯和磺化聚酰胺，或这些聚合物的混合物。该亲水化合物优选是一种聚醚，并特别是聚(氧乙烯)或聚(氧丙烯)。

30 在式 (Ia) 中的亲水基团  $\text{Y}$  是任选的。特别是该单元含有季胺或质子化官能团，这些官能团应足以提供这类聚合物在水性溶液中所需的水溶性或水分散性。尽管任选地存在亲水基团  $\text{Y}$ ，但阳离子缔合聚氨酯包含

这样一种基团是优选的。

(II) 季铵化纤维素衍生物和含有非环氨基侧基的聚丙烯酸酯。

特别是季铵化纤维素衍生物为：

5 - 用包含至少一个脂肪链的基团改性的季铵化纤维素，如包含至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基或烷芳基基团，或其混合物；

- 用包含至少一个脂肪链的基团改性的季铵化羟乙基纤维素，如包含至少 8 个碳原子的烷基、芳烷基或烷芳基基团，或其混合物；

上述季铵化纤维素或羟乙基纤维素所带有的烷基基团优选包含 8-30 个碳原子。芳基基团优选代表苯基、苜基、萘基或蒽基基团。

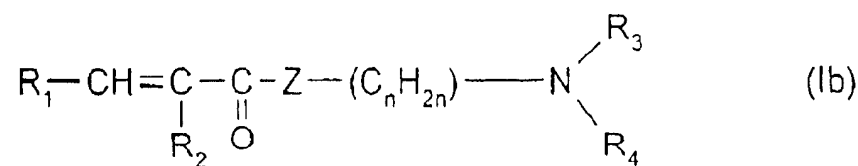
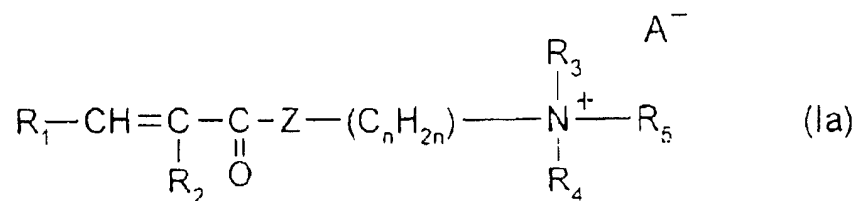
10 含有 C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪链的季铵化烷基羟乙基纤维素的例子中，可以提及的包括由 Amerchol 公司以商品名 Quatrisoft LM 200®、Quatrisoft LM-X 529-18-A®、Quatrisoft LM-X 529-18B® (C<sub>12</sub> 烷基)和 Quatrisoft LM-X 529-8® (C<sub>18</sub> 烷基)出售的产品，以及由 Croda 公司以商品名 Crodacel QM®、Crodacel QL® (C<sub>12</sub> 烷基)和 Crodacel QS® (C<sub>18</sub> 烷基)出售的产品。

15 两性缔合聚合物

这些聚合物优选选自包含至少一种非环阳离子单元的聚合物。甚至更特别地，优选的一类是由包含一种脂肪链的单体制备的那些聚合物，或包含 1-20 mol% 该单体，优选 1.5-15 mol%，甚至更优选 1.5-6 mol%，相对于单体的总摩尔数。

20 根据本发明优选的两性缔合聚合物包含下列单体，或由其共聚合来制备：

1) 至少一种式(Ia)或(Ib)的单体：



其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub>，它们可以相同或不同，代表氢原子或甲基基团，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>

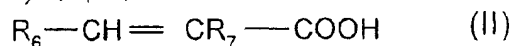
和  $R_5$ , 它们可以相同或不同, 代表含有 1-30 个碳原子的线型或支化的烷基基团,

Z 代表 NH 基团或氧原子,

n 是一个 2-5 的整数,

- 5 A- 是一个阴离子, 衍生自有机或无机酸, 如甲氧硫酸根阴离子或卤素如氯或溴;

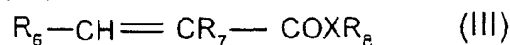
2) 至少一种式(II)的单体



其中  $R_6$  和  $R_7$ , 它们可以相同或不同, 代表氢原子或甲基基团;

10 和

3) 至少一种式(III)的单体:



其中  $R_6$  和  $R_7$ , 它们可以相同或不同, 代表氢原子或甲基基团, X 代表氧或氮原子, 并且  $R_8$  代表含有 1-30 个碳原子的线型或支化的烷基基团;

15

至少一个式(Ia)、(Ib)或(III)的单体包含至少一种脂肪链。

本发明式(Ia)和(Ib)的单体优选选自下列基团:

二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯, 二甲基氨基乙基丙烯酸酯,

二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯, 二乙基氨基乙基丙烯酸酯,

20 二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯, 二甲基氨基丙基丙烯酸酯,

二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺, 二甲基氨基丙基丙烯酰胺,

这些单体任选地被季铵化, 例如用  $C_1-C_4$  卤代烷基或  $C_1-C_4$  二烷基硫酸酯。

25 更优选地, 式(Ia)的单体选自丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵和甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵。

本发明式(II)的单体优选选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸和 2-甲基丁烯酸。更优选地, 式(II)的单体是丙烯酸。

本发明式(III)的单体优选选自  $C_{12}-C_{22}$ 、并更优选地  $C_{16}-C_{18}$  烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

30 构成本发明脂肪链两性聚合物的该单体优选是已经被质子化和/或被季铵化。

阳离子电荷/阴离子电荷的数量比优选大约等于 1。

根据本发明的两性缔合聚合物优选包含 1mol%-10mol% 含脂肪链的单体(式(Ia), (Ib) 或(III)的单体), 并且优选 1.5mol%-6mol%。

根据本发明的两性缔合聚合物的重均分子量范围可以是 500-50 000 000, 并且优选介于 10 000-5 000 000。

- 5 根据本发明的两性缔合聚合物还可以含有其它单体, 如非离子单体, 特别是如 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

根据本发明的两性缔合聚合物描述和制备于, 例如, 专利申请 WO 98/44012。

- 10 在根据本发明的两性缔合聚合物中, 优选的一类是丙烯酸/(甲基)丙烯酸酰氨基丙基三甲基氯化铵/十八烷基甲基丙烯酸酯三元聚合物。

非离子类型的缔合聚合物

根据本发明, 这些聚合物优选选自:

(1) 用包含至少一种脂肪链的基团改性的纤维素;

可以提及的例子包括:

- 15 - 用包含至少一种脂肪链的基团改性的羟乙基纤维素, 如烷基、芳烷基或烷芳基基团, 或其混合物, 并且其中烷基基团优选 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, 例如由 Aqualon 公司以商品名 Natrosol Plus Grade 330 CS® (C<sub>16</sub> 烷基)出售的产品, 或由 Berol Nobel 公司以商品名 EHM 100® 出售的产品。

- 20 - 用烷基苯基聚亚烷基二醇醚基团改性的那些, 如由 Amerchol 公司出售的产品 Amercell Polymer HM-1500® (壬基苯基聚乙二醇(15)醚)。

(2) 用包含至少一种脂肪链的基团改性的羟丙基瓜耳胶, 如由 Lamberti 公司出售的产品 Esafl 或 HM 22®(C<sub>22</sub> 烷基链), 以及如由 Rhône-Poulenc 公司出售的产品 RE210-18® (C<sub>14</sub> 烷基链)和 RE205-1® (C<sub>20</sub> 烷基链)。

- 25 (3) 乙烯基吡咯烷酮和脂肪链疏水单体的共聚物; 可以提及的例子包括:

-由 I.S.P.公司出售的产品 Antaron V216®或 Ganex V216® (乙烯基吡咯烷酮/十六碳烯共聚物);

- 30 -由 I.S.P.公司出售的产品 Antaron V220®或 Ganex V220® (乙烯基吡咯烷酮/二十碳烯共聚物)。

-(4) C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和包含至少一种脂肪链的两性单体的共聚物, 例如, 氧乙烯化的甲基丙烯酸酯/十八烷基丙烯酸酯共

聚物，由 Goldschmidt 公司以商品名 Antil 208® 出售。

-(5) 亲水的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和包含至少一种脂肪链的疏水单体的共聚物，例如，聚乙二醇甲基丙烯酸酯/月桂基甲基丙烯酸酯共聚物。

5        -(6) 在其链中同时包含通常是聚氧乙烯化的亲水链段和疏水链段的聚氨酯聚醚，疏水链段可以是单独的脂肪族系列和/或脂环族和/或芳香族系列。

-(7) 具有含至少一种脂肪链的氨基塑性醚骨架的聚合物，如由 Sud-Chemie 公司出售的 Pure Thix® 化合物。

10        优选地，聚氨酯聚醚包含至少两个含有 6-30 个碳原子的烃基亲脂链，由一个亲水链段隔开，该烃基链可以是侧链，或在亲水链段末端的链。特别是，它可能包括一个或多个侧链。此外，该聚合物可以在亲水链段的一端或两端包含烃基链。

15        聚氨酯聚醚可以是多链段的，特别是三链段形式。疏水链段可以在链的每一端(例如：含有一个亲水的中心链段的三链段共聚物)或分布在末端和链中(例如：多链段共聚物)。这些类似的聚合物还可以是接枝聚合物或星形聚合物。

20        非离子脂肪链聚氨酯聚醚可以是三链段共聚物，其中亲水链段是聚氧乙烯化的链，包含 50-1000 个氧乙烯基团。非离子聚氨酯聚醚包含一个在亲水链段之间的氨基甲酸乙酯键。

此外，在这些非离子脂肪链聚氨酯聚醚中还包括的是那些其中亲水链段通过其它化学键与亲脂链段连接的聚合物。

25        作为可以用于本发明的非离子脂肪链聚氨酯聚醚的例子，还可以提及的是含有脲官能团的 Rheolate 205®，由 Rheox 公司出售，或 Rheolates®208、204 或 212，以及 Acrysol RM 184®。

还可以提及的是 Akzo 公司的含有 C<sub>12-14</sub> 烷基链的产品 Elfacos T210®，和含有 C<sub>18</sub> 烷基链的产品 Elfacos T212®。

还可以使用 Rohm & Haas 公司的产品 DW 1206B®，含有 C<sub>20</sub> 烷基链和氨基甲酸乙酯键，以在水中的固体含量为 20% 的形式出售。

30        还可以使用这些聚合物的溶液或分散体，尤其是在水中或在水性醇介质中，这些聚合物的例子中可以提及的有 Rheolate® 255、Rheolate® 278 和 Rheolate® 244，由 Rheox 公司出售。还可以使用由 Rohm & Haas 公司

出售的产品 DW 1206F 和 DW 1206J。

根据本发明可以使用的聚氨酯聚醚特别是那些描述于 G. Fonnum, J. Bakke 和 Fk. Hansen 的文章, Colloid Polym. Sci 271, 380-389 (1993)。

更特别地, 根据本发明, 优选使用一种可以通过至少三种化合物的缩聚反应得到的聚氨酯聚醚: 包含(i) 至少一种包含 150-180 摩尔环氧乙烷的聚乙二醇, (ii) 十八烷基醇或癸醇, 和(iii)至少一种二异氰酸酯。

这种聚氨酯聚醚由 Rohm & Haas 公司以商品名 Aculyn 46®和 Aculyn 44®出售, [Aculyn 46® 是一种以下化合物的缩聚产物: 含有 150 或 180 摩尔环氧乙烷的聚乙二醇、十八烷基醇和亚甲基二(4-环己基异氰酸酯) (SM DI), 在麦芽糖糊精(4%)和水(81%)基质中为 15 重量%; Aculyn 44®是一种以下化合物的缩聚产物: 含有 150 或 180 摩尔环氧乙烷的聚乙二醇、癸醇和亚甲基二(4-环己基异氰酸酯) (SM DI), 在丙二醇(39%)和水(26%)的混合物中为 35 重量%]。

本发明随时可用组合物还包含, 在染料组合物和/或氧化组合物中, 至少一种阳离子或两性聚合物。

#### 阳离子型聚合物

为了本发明之目的, “阳离子型聚合物”这一术语表示任何一种含有阳离子型基团或可以电离成阳离子型基团的基团的聚合物。

按照本发明可以使用的阳离子型聚合物可以选自本身已经知道能改善头发化妆性能的那些, 即尤其专利申请 EP - A - 337 354 中和法国专利 FR - 2 270 846、2 383 660、2 598 611、2 470 596 和 2 519 863 中所述的那些中任何一种。

较好的阳离子型聚合物选自那些包含含有伯胺基、仲胺基、叔胺基和/或季胺基的单元者, 这些基团既可以构成该聚合物主链的一部分, 也可以由直接与其连接的侧链取代基携带。

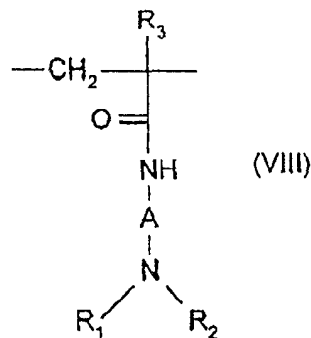
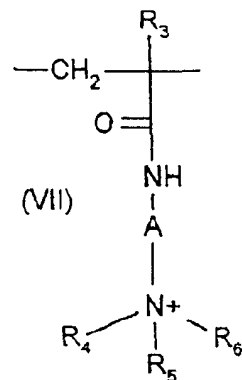
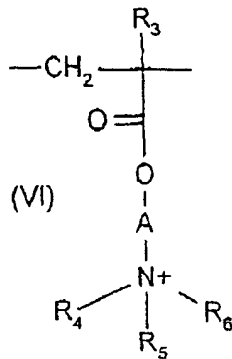
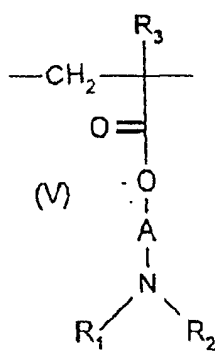
所使用的阳离子型聚合物一般具有大约  $500 \sim 5 \times 10^6$  之间、较好大约  $10^3 \sim 3 \times 10^6$  之间的数均分子质量。

在这些阳离子型聚合物中, 尤其可以提到的是多胺型、多氨基酰胺型和多季铵型的聚合物。

这些是已知产品。它们尤其在法国专利 No.2 505 348 号或 No.2 542 997 中有描述。在所述聚合物中, 可以提到:

(1) 从丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类或酰胺类衍生的并包含以下式

(V)、(VI)、(VII) 或 (VIII) 中至少一种单元的均聚物或共聚物:



5 式中

$\text{R}_3$ , 相同或不同, 表示氢原子或  $\text{CH}_3$  基团;

A, 相同或不同, 代表一个  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 、较好  $\text{C}_2$  或  $\text{C}_3$  直链或支链烷基, 或一个  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  羟烷基;

10  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$ , 相同或不同, 代表一个  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  烷基或一个苄基, 较好  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  烷基;

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$ , 相同或不同, 代表氢或一个  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  烷基, 较好甲基或乙基;

X 代表一个从无机酸或有机酸衍生的阴离子, 硫酸甲酯阴离子或卤根例如氯根或溴根。

15 (1) 类聚合物也可以含有一种或多种从共聚单体衍生的单元, 该共聚单体可以选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、氮上有低级 ( $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ) 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, 和乙烯酯这一类。

因此，在(1)类的这些聚合物中，可以提到：

—丙烯酰胺和用硫酸二甲酯或甲基卤季铵化的甲基丙烯酸二甲胺基乙酯的共聚物，例如 Hercules 公司以商品名 Hercofloc®销售的产品，

—丙烯酰胺和氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的共聚物，例如专利  
5 申请 EP - A - 080 976 中所述和 Ciba Geigy 公司以商品名 Bina Quat P 100®销售的那些，

—丙烯酰胺和硫酸甲酯甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵的共聚物，Hercules 公司以商品名 Reten®销售，

—季铵化或非季铵化的乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸或甲基丙烯酸二烷胺  
10 基烷酯共聚物，例如 ISP 公司以商品名 Gafquat®销售的产品例如 Gafquat® 734 或 Gafquat® 755，或替而代之，称为 Copolymer® 845、958 和 937 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。

—甲基丙烯酸二甲胺基乙酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元共聚物，例如 ISP 公司以商品名 Gaffix® VC 713 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，尤其 ISP  
15 公司以商品名 Styleze® CC 10 销售，和

—季铵化的乙烯基吡咯烷酮/二甲胺基丙基甲基丙烯酰胺共聚物，例如 ISP 公司以商品名 Gafquat® HS 100 销售的产品。

(2) 含有季铵基团的纤维素醚衍生物，如法国专利 1 492 597 中所  
20 述，尤其联合碳化物公司以商品名 JR® (JR 400、JR 125 和 JR® 30M) 或 LR (LR 400、或 LR 30M) 销售的聚合物。这些聚合物在 CTFA 词典中也定义为已经与一种有一个三甲胺基取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的季铵盐。

(3) 阳离子型纤维素衍生物，例如用一种水溶性季铵单体接枝的纤  
25 维素或纤维素衍生物的共聚物，尤其如美国专利 4 131 576 中所述，例如，尤其用甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵、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烷基纤维素例如羟甲基-、羟乙基-或羟丙基纤维素。

与这一定义对应的商业性产品更具体地是 National Starch 公司以商  
30 品名 Celquat® L 200 和 Celquat® H 100 销售的产品。

(4) 在美国专利 3 589 578 和 4 031 307 中更具体地描述的阳离子型聚糖，例如含有阳离子型三烷胺基的瓜耳胶。例如，使用以 2, 3 - 环氧

丙基三甲铵的盐（例如氯化物）改性的瓜耳胶。

这样的产品，具体地说，是 Meyhall 公司以商品名 Jaguar® C 13 S、Jaguar® C 15、Jaguar® C 17 或 Jaguar® C 162 销售的。

5 (5) 由哌嗪基单元和含有直链或支链、任选地插入了氧、硫或氮原子或者插入了芳香族环或杂环的二价亚烷基或羟亚烷基组成的聚合物，以及这些聚合物的氧化和/或季铵化产物。这样的聚合物详见法国专利 2 162 025 和 2 280 361。

10 (6) 尤其通过一种酸化合物与一种多胺缩聚制备的水溶性聚氨基酰胺；这些聚氨基酰胺可以用一种表卤代醇、一种二环氧化物、一种二酐、一种不饱和二酐、一种双不饱和衍生物、一种双卤代醇、一种双氮杂环丁烷脲化合物、一种双卤代酰基二胺、一种双烷基卤交联，或者替而代之，用一种反应性的二官能化合物与一种双卤代醇、一种双氮杂环丁烷脲化合物、一种双卤代酰基二胺、一种双烷基卤、一种表卤代醇、一种二  
15 二环氧化物或一种双不饱和衍生物反应而得到的一种低聚物交联；该交联剂是以该聚氨基酰胺的每个氨基 0.025 ~ 0.35mol 范围内的比例使用的；这些聚氨基酰胺可以进行烷基化，或当它们含有一个或多个叔胺官能时，它们可以进行季铵化。这样的聚合物详见法国专利 2 252 840 和 2 368 508。

20 (7) 多亚烷基多胺与多羧酸缩合随后用双官能试剂烷基化而得到的聚氨基酰胺衍生物。例如，可以提到己二酸/二烷酰胺基羟烷基二亚烷基三胺聚合物，其中烷基含有 1~4 个碳原子且较好表示甲基、乙基或丙基。这样的聚合物详见法国专利 1 583 363。

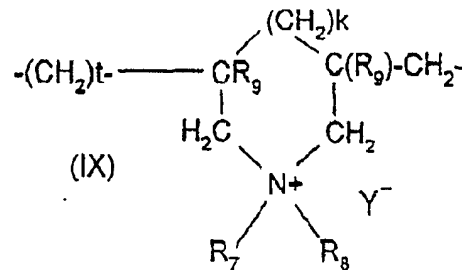
这些衍生物中，可以更具体地提到己二酸/二甲胺基羟丙基二亚乙基三胺聚合物，Sandoz 公司以商品名 Cartaretine® F、F4 或 F8 销售。

25 (8) 含有 2 个伯胺基和至少一个仲胺基的多亚烷基多胺与选自二甘醇酸和有 3~8 个碳原子的饱和脂肪族二羧酸的二羧酸反应得到的聚合物。多亚烷基多胺与二羧酸之间的摩尔比是 0.8:1~1.4:1；由此得到的聚氨基酰胺与表氯醇反应，使得相对于该聚氨基酰胺的仲氨基而言表氯醇的摩尔比为 0.5:1~1.8:1。这样的聚合物详见美国专利 3 227 615 和 2 961  
30 347。

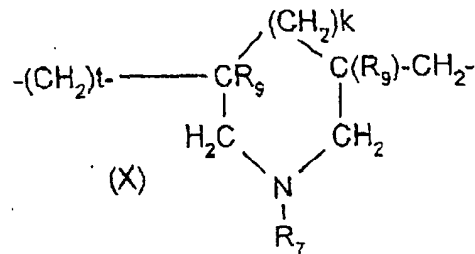
这种类型的聚合物，具体地说，是 Hercules 公司以商品名 Hercosett® 57 销售的，或替而代之，在己二酸/环氧丙基/二亚乙基三胺共聚物的情

况下由 Hercules 公司以商品名 PD 170®或 Delsette® 101 销售的。

(9) 烷基二烯丙基胺或二烷基二烯丙基铵的环状聚合物, 例如, 含有与式 (IX) 或 (X) 相应的单元作为其链的主成分的均聚物或共聚物:



5



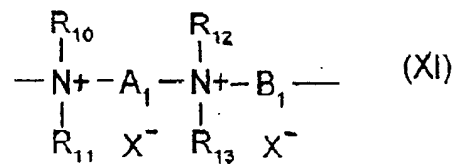
式中,  $k$  和  $t$  等于 0 或 1,  $k + t$  之和等于 1;  $R_9$  表示氢原子或甲基;  $R_7$  和  $R_8$  彼此独立, 表示  $C_1 - C_6$  烷基、其烷基较好有 1~5 个碳原子的羟烷基、低级 ( $C_1 - C_4$ ) 酰胺基烷基, 或者  $R_7$  和  $R_8$  连同它们与之连接的氮原子一起可以表示一个杂环基团例如哌啶基或吗啉基;  $R_7$  和  $R_8$  彼此独立地较好表示一个含有 1~4 个碳原子的烷基;  $Y^-$  是一个阴离子例如溴根、氯根、乙酸根、硼酸根、柠檬酸根、酒石酸根、硫酸氢根、亚硫酸氢根、硫酸根或磷酸根。这些聚合物详见法国专利 2 080 759 及其追加证书 2 190 406。

15

在以上定义的聚合物中, 可以更具体地提到 Calgon 公司以商品名 Merquat® 100 销售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) 和以商品名 Merquat® 550 销售的氯化二烯丙基二甲基铵与丙烯酰胺的共聚物。

20

(10) 含有对应于下式的重复单元的季二铵聚合物:



式 (XI) 中,

$\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$ , 相同或不同, 代表含有 1~20 个碳原子的脂肪族、脂环族或芳基脂肪族基团或低级羟烷基脂肪族基团, 或者替而代之,  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  合在一起或单独地与它们所连接的氮原子一起构成任何地含有除氮外的第二个杂原子的杂环, 或者替而代之,  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  代表一个有腈基、酯基、酰基或酰胺基或基团  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$  或  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$  (式中  $\text{R}_{14}$  是一个亚烷基,  $\text{D}$  是一个季铵基团) 取代的直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基基团;

$\text{A}_1$  和  $\text{B}_1$  代表含有 2~20 个碳原子的聚亚甲基基团, 可以是直链的或支链的、饱和的或不饱和的, 而且可以含有连接到或嵌入主链中的一个或多个芳香族环, 或者一个或多个氧或硫原子, 或者亚砷基、砷基、二硫化物基、氨基、烷基、羟基、季铵基、脲基、酰胺基或酯基, 且  $\text{X}^-$  表示从无机酸或有机酸衍生的一个阴离子;

$\text{A}_1$ 、 $\text{R}_{10}$  和  $\text{R}_{12}$  可以与它们所连接的两个氮原子一起形成一个哌嗪环; 此外, 当  $\text{A}_1$  表示一个直链或支链的、饱和或不饱和的亚烷基或羟亚烷基基团时,  $\text{B}_1$  也可以表示一个基团  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ , 式中  $\text{D}$  表示:

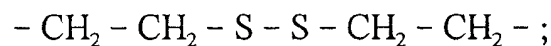
a) 式  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$  的二醇残基, 式中  $\text{Z}$  表示一个直链或支链烃基, 或一个对应于下式之一的基团:



式中  $x$  和  $y$  表示一个 1~4 的整数, 代表一个所定义的和独特的聚合度, 或者代表平均聚合度的 1~4 中任何一个数;

b) 一个双仲二胺残基, 例如一种哌嗪衍生物;

c) 式  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$  的一种双伯二胺残基, 式中  $\text{Y}$  表示一个直链或支链烃基, 或替而代之, 二价基团



d) 式  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  的亚脲基。

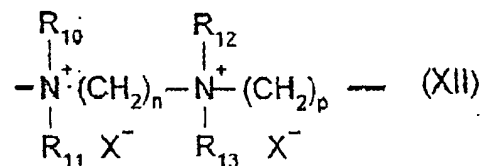
较好,  $X^-$  是一个阴离子例如氯根或溴根。

这些聚合物一般有 1000 ~ 100,000 之间的数均分子质量。

这种类型的聚合物详见法国专利 2 320 330、2 270 846、2 316 271、  
2 336 434 和 2 413 907 和美国专利 2 273 780、2 375 853、2 388 614、  
5 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。

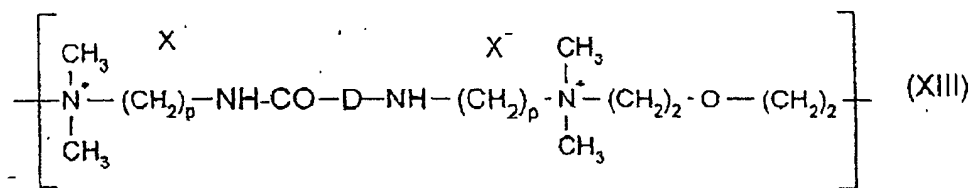
更具体地说, 可以使用由对应于以下式 (XII) 的重复单元组成的聚  
合物:

10



式中,  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  和  $R_{13}$ , 相同或不同, 表示一个含有大约 1~4 个碳  
原子的烷基或羟烷基基团,  $n$  和  $p$  是大约 2~20 范围内的整数, 且  $X^-$  是  
15 从无机酸或有机酸衍生的阴离子。

(11) 由式 (XIII) 的重复单元组成的多季铵聚合物:



20 式中,  $p$  表示大约 1~6 范围内的一个整数,  $D$  可以不存在也可以代表一个  
基团  $-(CH_2)_r-CO-$ , 其中  $r$  表示一个等于 4 或 7 的数, 且  $X^-$  是一个  
阴离子。

这样的聚合物可以用美国专利 No. 4 157 388、No. 4 702 906 和 No.  
4 719 282 中公开的工艺制备。它们详见专利申请 EP-A-122 324。

25 这些产品当中, 可以提到 Miranol 公司销售的产品 Mirapol® A 15、  
Mirapol® AD1、Mirapol® AZ1 和 Mirapol® 175。

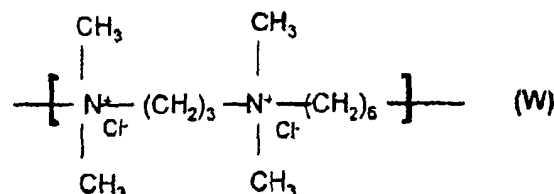
(12) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季铵聚合物, 例如, BASF 公司以商品名 Luviquat® FC 905、FC 550 和 FC 370 销售的产品。

(13) 聚胺, 例如汉高公司销售的 Polyquart® H, 参照《CTFA 词典》中“聚乙二醇(15)牛油多胺”条目。

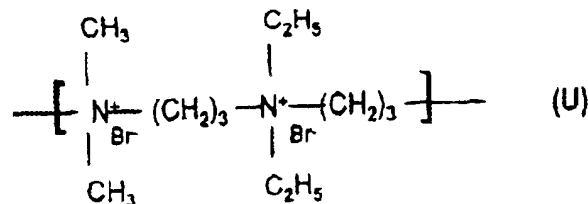
5 (14) 交联甲基丙烯酰氧(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基铵盐聚合物, 例如, 通过用甲基氯季铵化的甲基丙烯酸二甲胺基乙酯的均聚或通过丙烯酰胺与用甲基氯季铵化的甲基丙烯酸二甲胺基乙酯共聚且均聚或共聚后用一种烯键不饱和化合物尤其亚甲基二丙烯酰胺交联而得到的聚合物。更具体地说, 可以使用呈在矿物油中含有 50 重量%所述共聚物的分散液形式的交联丙烯酰胺/氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵共聚物  
10 (20/80 重量比)。这种分散液由 Allied Colloids 公司以商品名 Salcare® SC 92 销售。也可以使用在矿物油中或一种液体酯中含有约 50 重量%该均聚物的交联氯化甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵均聚物。这些分散液由 Allied Colloids 公司以商品名 Salcare® SC 95 和 Salcare® SC 96 销售。

15 在本发明范围内可以使用的其它阳离子型聚合物是聚烯化亚胺, 尤其聚乙烯亚胺, 含有乙烯基吡啶或乙烯基吡啶单元~~的~~的聚合物, 多胺与表氯醇的缩合物, 季铵化聚亚脲基和甲壳质衍生物。

在本发明范围内可以使用的所有阳离子型聚合物中, 较好使用类别  
20 (1)、(9)、(10)、(11)、(12) 和 (14) 的聚合物, 甚至更好的是有以下式 (W) 和 (U) 的重复单元的聚合物:



尤其用凝胶渗透色谱法测定的分子量在 9500 ~ 9900 之间的那些;



且尤其用凝胶渗透色谱法测定的分子量约 1200 的那些。

本发明组合物中阳离子聚合物的浓度可为组合物总重量的 0.01 - 10wt%，优选为 0.05 - 5wt%，更优选为 0.1 - 3wt%。

### 两性聚合物

5 按照本发明可以使用的两性聚合物可以选自含有沿聚合物链无规分布的单元 K 和 M 的聚合物，其中，K 表示一个从一种含有至少一个碱性氮原子的单体衍生的单元，M 表示一个从一种含有一个或多个羧基或磺基的酸性单体衍生的单元，或替而代之，K 和 M 可以表示从羧基甜菜碱或磺基甜菜碱两性离子型单体衍生的基团；

10 K 和 M 也可以表示一种含有伯胺基、仲胺基、叔胺基或季胺基的阳离子型聚合物链，其中，这些胺基中至少一个带有一个经由烃基连接的羧基或磺基，或者替而代之，K 和 M 形成一种含有  $\alpha, \beta$ -二羧基乙烯单元的聚合物的一条链的一部分，其中，羧基之一已经与一种含有一个或多个伯胺基或仲胺基的多胺发生反应。

15 更具体地说，较好的、对应于以上给出的定义的两性聚合物可以选自下列聚合物：

(1) 一种从带有羧基的乙烯基化合物衍生的单体，例如，更具体地说，丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 $\alpha$ -氯丙烯酸，和一种从含有至少一个碱性原子的有取代乙烯基化合物衍生的碱性单体，例如，更具体地说，20 甲基丙烯酸和丙烯酸的二烷基胺基烷酯、二烷基胺基烷基-甲基丙烯酰胺和-丙烯酰胺，共聚而得到的聚合物。这样的化合物在美国专利 No. 3 836 537 中有描述。

也可以提到汉高公司以商品名 Polyquat® KE 3033 销售的丙烯酸钠/氯化丙烯酰胺基丙基三甲基铵共聚物。

25 该乙烯基化合物也可以是一种二烷基二烯丙基铵盐，例如氯化二甲基二烯丙基铵。丙烯酸和后一种单体的共聚物是 Calgon 公司以商品名 Merquat® 280、Merquat® 295 和 Merquat® Plus 3330 销售的。

(2) 含有从下列衍生的单元的聚合物：

30 a) 从氮上有烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺中选择的至少一种单体，

b) 至少一种含有一个或多个反应性羧基的酸性共聚单体，和

c) 至少一种碱性共聚单体，例如，丙烯酸和甲基丙烯酸的含有伯胺、

仲胺、叔胺和季胺取代基的酯，以及甲基丙烯酸二甲胺基乙酯用硫酸二甲酯或二乙酯季铵化的产物。

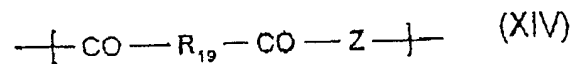
更具体地说，按照本发明较好的有 N 取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是其烷基基团含有 2-12 个碳原子的那些，更具体的是 N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-癸基丙烯酰胺、N-十二烷基丙烯酰胺、和相应的甲基丙烯酰胺。

酸性共聚单体更具体地选自丙烯酸、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单 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷酯或其酐。

较好的碱性共聚单体是甲基丙烯酸的氨基乙酯、丁胺基乙酯、N, N'-二甲基氨基乙酯、和 N-叔丁基氨基乙酯。

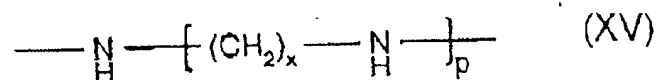
尤其使用其 CTFA (第 4 版, 1991 年) 名称是辛基丙烯酰胺/丙烯酸盐/甲基丙烯酸丁胺基乙酯共聚物的共聚物，例如 National Starch 公司以商品名 Amphomer® 或 Lovocryl® 47 销售的产品。

(3) 部分地或全部地从以下通式的聚氨基酰胺衍生的交联或烷基化聚氨基酰胺：



式中，R<sub>19</sub> 代表一个从下列衍生的二价基团：一种饱和二羧酸、一种含有烯类双键的一羧基或二羧基脂肪族酸、这些酸的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 低级链烷醇酯、或所述任何一种酸与一种双(伯)胺或双(仲)胺加成而衍生的基团；Z 表示一个双(伯)、单或双(仲)多亚烷基多胺基团，且较好代表：

a) 60-100 摩尔 % 比例的基团



25

式中，x=2 且 p=2 或 3，或替而代之，x=3 且 p=2，这个基团是从二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或二亚丙基三胺衍生的；

b) 0-40 摩尔 % 的上述基团 (XV)，式中 x=2 且 p=1，该基团是从乙二胺衍生的，或者是从哌嗪衍生的基团：

30

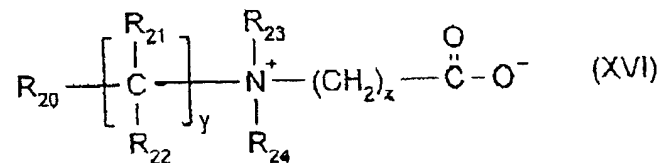


c) 0~20 摩尔%的从六亚甲基二胺衍生的  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$  基团, 这些多氨基胺是通过以该聚氨基酰胺的每个氨基 0.025~0.35 摩尔交联剂的比例添加一种从表卤代醇、二环氧化物、二酐和二不饱和衍生物中选择的官能交联剂进行交联, 并通过丙烯酸、氯乙酸或链烷砵或其盐的作用进行烷基化的。

该饱和羧酸较好选自 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, 含有烯类双键的酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。

10 烷基化中使用的链烷砵较好是丙烷砵或丁烷砵, 该烷基化试剂的盐较好是钠盐或钾盐。

(4) 含有下式的两性离子型单元的聚合物



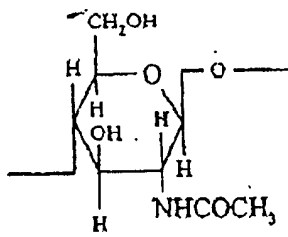
15

式中,  $\text{R}_{20}$  表示一个可聚合不饱和基团例如丙烯酸基团、甲基丙烯酸基团、丙烯酰胺基团或甲基丙烯酰胺基团,  $y$  和  $z$  代表一个 1~3 的整数,  $\text{R}_{21}$  和  $\text{R}_{22}$  代表氢原子、甲基、乙基或丙基,  $\text{R}_{23}$  和  $\text{R}_{24}$  代表氢原子或者一个使得  $\text{R}_{23}$  和  $\text{R}_{24}$  中碳原子数之和不超过 10 的烷基基团。

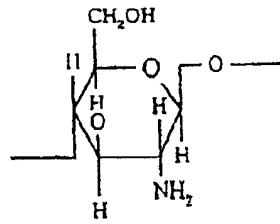
20 包含这样的单元的聚合物也可以包含从非两性离子型单体例如丙烯酸或甲基丙烯酸的二甲胺基乙酯或二乙胺基乙酯、或者丙烯酸或甲基丙烯酸的烷酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、或乙酸乙烯酯衍生的单元。

例如, 可以提到甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸二甲基羧基甲胺基乙酯的共聚物, 例如 Sandoz 公司以商品名 Diaformer® Z 301 销售的产品。

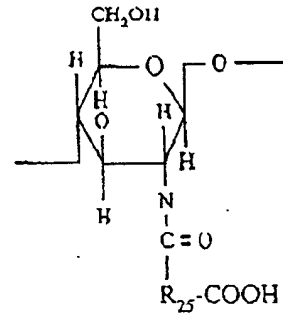
25 (5) 从脱乙酰壳多糖衍生的、含有对应于以下式 (XVII)、(XVIII) 和 (XIX) 的单体单元的聚合物:



(XVII)



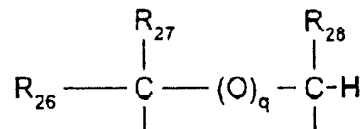
(XVIII)



(XIX)

单元 (XVII) 以 0~30% 的比例存在, 单元 (XVIII) 以 5~50% 的比例存在, 而单元 (XIX) 以 30~90% 的比例存在, 要理解的是, 在这个单元 (XIX) 中,  $R_{25}$  代表下式的基团:

5



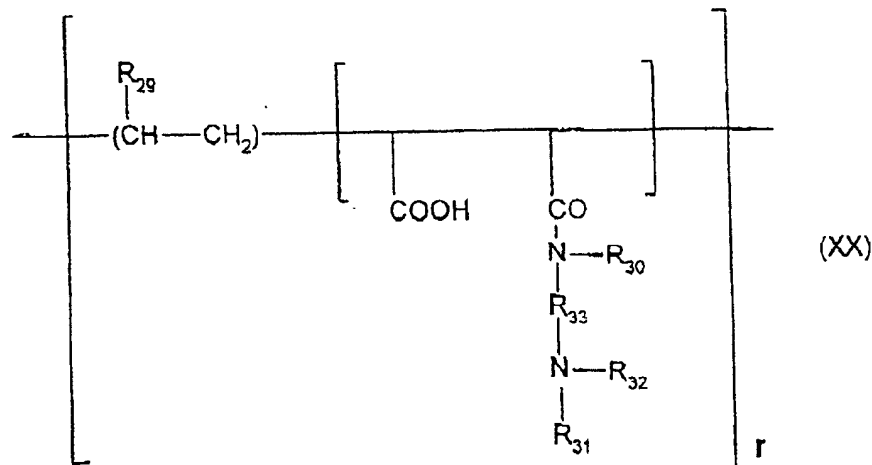
式中  $q=0$  或  $1$ ;

若  $q=0$ , 则  $R_{26}$ 、 $R_{27}$  和  $R_{28}$  相同或不同, 各自代表氢原子、甲基、羟基、乙酰氧基或氨基残基, 一烷基胺残基或二烷基胺残基, 这些残基  
10 任选地有一个或多个氮原子插入和/或任选地有一个或多个氨基、羟基、羧基、烷硫基或磺酸基取代, 其烷基带有一个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, 若  $q=1$ , 则  $R_{26}$ 、 $R_{27}$  和  $R_{28}$  各自代表一个氢原子, 也代表这  
15 些化合物与碱或酸生成的盐。

(6) 从脱乙酰壳多糖的 N-羧烷基化衍生的聚合物, 例如 Jan Dekker 公司以商品名 Evalsan® 销售的 N-羧甲基脱乙酰壳多糖或 N-羧丁基脱乙酰壳多糖。

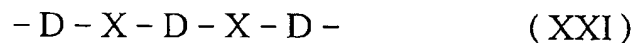
(7) 对应于通式 (XX) 的聚合物, 例如法国专利 1 400 366 中所述  
20 的那些:



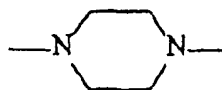
5 式中， $R_{29}$  代表氢原子、 $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 、或苯基， $R_{30}$  表示氢或低级烷基例如甲基或乙基， $R_{31}$  表示氢或低级烷基例如甲基或乙基， $R_{32}$  表示低级烷基例如甲基或乙基，或对应于式  $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$  的基团， $R_{33}$  代表  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  基团， $R_{31}$  有以上提到的含义，也代表含有可多达 6 个碳原子的这些基团的高级同系物； $r$  是使得分子量在 500 ~ 6000000 之间、较好在 1000 ~ 1000000 之间的数。

(8) -D-X-D-X-型的两性聚合物，选自：

10 a) 通过氯乙酸或氯乙酸钠作用于含有至少一个下式单元的化合物而得到的聚合物：



15 式中，D 表示一个基团



20 且 X 表示符号 E 或 E'，相同或不同的 E 和 E' 表示有主链上含有可多达 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基的二价基团，该主链是无取代的或有羟基取代的，而且除氧、氮和硫原子外还可以含有 1 ~ 3 个芳香族环和/或杂环的环；该氧、氮和硫原子是以醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷胺基或

烯胺基、羟基、苄胺、氧化胺、季铵、酰胺、酰亚胺、醇、酯、和/或氨基酯基的形式存在的；

b) 下式的聚合物



式中 D 表示一个基团



- 10 而且 X 表示符号 E 或 E' 且至少一个 E'；E 有以上给出的含义，而 E' 是一个有主链上含有可多达 7 个碳原子的直链或支链的亚烷基的二价基团，该主链是无取代的或有一个或多个羟基取代的并含有一个或多个氮原子，该氮原子有一条烷基链取代，该烷基链任选地插入了一个氧原子而且一定含有一个或多个羧基官能或者一个或多个羟基官能，这些官能通
- 15 过与氯乙酸或氯乙酸钠的反应进行甜菜碱化。

(9) 通过用 N, N-二烷基氨基烷基胺例如 N, N-二甲氨基丙胺的半酰胺化或者通过用 N, N-二烷醇胺的半酯化进行部分改性的 (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基乙烯醚/马来酸酐共聚物。这些共聚物也可以含有其它乙烯基共聚单体，例如乙烯基己内酰胺。

- 20 按照本发明特别好的两性聚合物是类别 (1) 的那些。

根据本发明，两性聚合物可以占组合物总重量的 0.01-10 重量%，优选 0.05-5 重量%，甚至更优选 0.1-3 重量%。

### 介质

- 对于染料组合物来说，适用于染色的介质优选一种由水组成的水性
- 25 介质，优选地包含化妆品可接受的有机溶剂，更优选地包括醇或二醇，如乙醇、异丙醇、己二醇 (2-甲基-2, 4-戊二醇)、新戊二醇、3-甲基-1, 5-戊二醇、苯甲醇和苯乙醇，或二醇或二醇醚如乙二醇一甲醚、单乙醚和一丁醚，丙二醇或其醚如丙二醇一甲醚，丁二醇、二丙二醇、还有二甘醇烷基醚如二甘醇一乙醚或一丁醚。溶剂的浓度各自可为组合物总重量
- 30 的约 0.5%-20%，并优选介于约 2%-10 重量%。

根据本发明的染料组合物还可以包含不饱和脂肪醇，尤其包括油醇，其比例占染料组合物总重量的0.5%-15%，优选约1%~10%。

#### 其它助剂

5 根据本发明的染料组合物还可以含有有效用量的在氧化染色领域以前所熟知的其它试剂，如各种常用助剂，例如螯合剂如EDTA和羟乙磷酸，紫外线屏蔽剂，蜡，挥发性或不挥发性的、环状或线型或支化的硅氧烷，它任选地被有机改性(特别是用胺基团)，防腐剂，神经酰胺，假神经酰胺，植物油，矿物油或合成油，维生素或维生素原例如泛醇，遮光剂等。

10 所述组合物还可以含有还原剂或抗氧化剂。这些试剂可以具体选自亚硫酸钠、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，并且在这种情况下它们的含量范围通常是组合物总重量的大约0.05-3重量%。

15 毋庸言，本领域的技术人员将会注意选择可选的上述附加化合物，以使与根据本发明的随时可用组合物内在相关的有利性能不会，或基本上不会受到上述添加剂的不利影响。

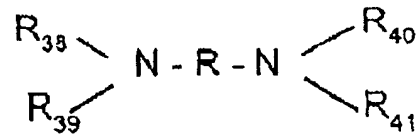
#### 氧化剂

20 在氧化组合物中，氧化剂优选选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴化物或铁氰化物、以及过酸盐如过硼酸盐和过硫酸盐。特别优选使用过氧化氢。氧化剂优选由过氧化氢水溶液组成，更优选地，其滴定度范围可以是约1-40体积，并且甚至更优选约5-40体积。

还可以使用的氧化剂是一种或多种氧化还原酶，如漆酶、过氧化物酶和2-电子氧化还原酶(如尿酸酶)，其中适当地存在它们相应的给体或辅因子。

25 施用于角蛋白纤维上的随时可用组合物的pH [由染料组合物和氧化组合物混合在一起产生的组合物] 通常介于3-12，包括上下限。优选介于8.5-11，包括上下限，并且可以使用在角蛋白纤维染色领域中众所周知的酸化剂或碱化剂调节到所需的值。

30 在可以提及的碱化剂中，例如有氨水、碱金属碳酸盐、烷醇胺如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物、氧乙烯化的和/或氧丙烯化的羟基烷基胺和乙二胺、氢氧化钠、氢氧化钾和下式的化合物：



其中 R 是亚丙基残基，任选地被羟基基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团所取代；R<sub>38</sub>、R<sub>39</sub>、R<sub>40</sub> 和 R<sub>41</sub>，它们可以相同或不同，代表氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 羟烷基基团。

酸化剂是传统的那些，例如无机或有机酸，如盐酸、正磷酸、羧酸如酒石酸、柠檬酸或乳酸，或磺酸。

根据本发明的染色方法优选由下列步骤组成：将在使用时当场由上述染料组合物和氧化组合物制备的随时可用组合物施用到湿润或干燥的角蛋白纤维上，并且使组合物保留一段时间以起作用，优选大约 1-60 分钟，更优选大约 10-45 分钟，漂洗纤维并随后任选地用香波清洗它们，然后再次漂洗并干燥。

以下给出具体实施例来说明本发明，但是并不限制本发明。

#### 实施例

##### 15 实施例 1

制备如下染料组合物：

#### 染料组合物：

(活性材料以克为单位)

羧酸月桂基醚 4.5 EO (Akypo® RLM 45 由 Chem Y 销售).....	3.6
含 1.5 mol 甘油的月桂醇 (Chimexane® NV 由 Chimex 经销).....	6.5
癸醇 5 EO (Empilan® KA-5/90-FL 由 Albright & Wilson 销售).....	5
油醇.....	1
羧酸 (C13/C15)烷基醚一乙醇酰胺，含 2 mol 环氧乙烷.....	5
阳离子缔合聚合物(Quatrisoft LM200® 由 Amerchol 销售).....	0.2
一乙醇胺	2
阳离子聚合物 [Polyquaternium 6 (Merquat® 100 由 Calgon sold by 销售)].....	1.36
乙醇.....	11

丙二醇.....	5
二丙二醇.....	5
1,3-二羟基苯 (间苯二酚).....	0.36
对苯二胺.....	2
N,N-双(β-羟乙基)-对苯二胺硫酸.....	0.38
2,4-二氨基-1-(β-羟基乙氧基)苯二氢氯化物	0.31
N,N'-双(β-羟乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基-2-丙醇四盐酸盐	0.036
3-氨基苯酚.....	0.69
还原剂、抗氧化剂.....	适量
螯合剂.....	适量
香料.....	适量
氨水 (含 20.5% 氨).....	1.6
软化水 ..... 适量.....	100

在使用的时候于塑料碗中混合染料组合物和含有滴定度为 20 体积的过氧化氢的氧化组合物 2 分钟, 比例为 1 份染料组合物/1.5 份氧化组合物。

- 5 获得的混合物施用到含有 90% 白色头发的发簇上, 并保留 30 分钟以起作用。

随后发簇用水漂洗, 用香波清洗, 再次用水漂洗, 随后干燥并梳理。由此得到一种黑色色调。

实施例 2

- 10 如下制备染色组合物:

染色组合物: (活性材料以克为单位)

月桂基甘油醚 (1.5mol)	5.0
油醇	1
氧乙烯化 (66EO) 和氧丙烯化 (14PO) 的醇 (C16/C18) 的二尿烷 (HMDI)	1
羧酸月桂基醚 (4.5 EO)	6.0
氧乙烯化的癸醇 (3EO)	6.0
氧乙烯化的油菜酰胺 (4EO)	7
四甲基六亚甲基二胺/ 1,3-二氯丙烯缩聚物水溶液	0.9
丙二醇	6

乙醇 (96%)	13
乙二醇 (2-甲基-2,4-戊二醇)	3
3-甲基-1-苯基-5-吡唑酮	0.15
1-β-羟基乙氧基-2,4-二氨基苯二盐酸盐	0.29
双丙甘醇	6
氧乙烯化的椰油酰胺 (4EO)	7
聚甘油化的月桂醇 (4摩尔)	7
1,3-二[(4-氨基苯基(2-羟基乙基)氨基)]-2-丙醇	0.05
1,4-二氨基苯	1.6
1-羟基-3-氨基-苯	1.24
1,3-二羟基苯(间苯二酚)	0.41
N,N-二(2-羟基乙基)-对苯二胺硫酸盐, 1H <sub>2</sub> O	0.3
乙二胺四乙酸	0.2
单乙醇胺 (纯)	0.8
58%巯基乳酸铵水溶液 (含 50%巯基乳酸)	0.8
赤酸(或 d-异抗坏血酸)	0.31
香料	0.75
氨水(含有 20%氨)	10
软化水, 补足到	100

在使用的时候于塑料碗中混合染色组合物和含有滴定度为 20 体积的过氧化氢的氧化组合物 2 分钟, 比例为 1 份染色组合物/1.5 份氧化组合物。

- 5 获得的混合物施用到含有 90%白色头发的发簇上, 并保留 30 分钟以起作用。

随后发簇用水漂洗, 用香波清洗, 再次用水漂洗, 随后干燥并松开。由此得到一种绿-褐色色调。