

[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 02157076.0

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1254229C

[22] 申请日 2002.12.23 [21] 申请号 02157076.0

[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] FR [31] 01/16740

[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 丁 伟

[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 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 45 页

[54] 发明名称

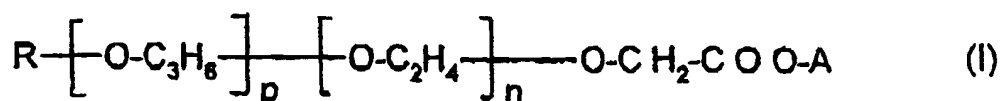
用于氧化染色角蛋白纤维的组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于氧化染色角蛋白纤维的组合物，特别是人角蛋白纤维，更具体地是头发，在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料，其特征在于它还包含至少一种聚氧烯基化的羧酸醚或其盐，至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C₈ - C₃₀)。本发明还涉及使用所述组合物的染色装置和方法。

1. 用于氧化染色人角蛋白纤维的组合物，在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料，其特征在于它还包含至少一种聚氧烯基化的羧酸酐或其盐，至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇 (C_8-C_{30})，其中，

所述聚氧烯基化的羧酸酐及其盐是下式 (I) 的化合物：



其中：

- R 代表线形或支化的 C_3-C_{22} 烷基或链烯基基团或这些基团的混合物、
 10 (C_8-C_9) 烷基苯基基团，
 n 是一个 2-24 的整数或小数，
 p 是一个 0-6 的整数或小数，
 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，
 所述缔合聚合物选自非离子或阳离子类型的聚合物，
 15 所述非离子类型的缔合聚合物选自含有亲水和疏水嵌段的聚氨酯聚醚，以及含有包含至少一个脂肪链的氨基塑性醚骨架的聚合物，
 所述阳离子类型的缔合聚合物选自阳离子缔合聚氨酯、包含至少一个脂肪链的季铵化纤维素衍生物、和阳离子聚乙烯基内酰胺。
 2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，在式 (I) 中，R 代表
 20 (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。
 3. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，包含至少一个脂肪链的季铵化纤维素衍生物选自季铵化 (C_8-C_{30}) 烷基羧乙基纤维素。
 4. 根据权利要求 3 的组合物，其特征在于，所述季铵化纤维素衍生物是季铵化的月桂基羧乙基纤维素。
 25 5. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物，其特征在于，包含至少一个不饱和度的 (C_8-C_{30}) 脂肪醇选自包含 1-3 个不饱和度的 ($C_{12}-C_{22}$) 醇。
 6. 根据权利要求 5 的组合物，其特征在于，所述脂肪醇是油醇。
 7. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物，其特征在于，聚氧烯基化的羧酸酐或其盐占组合物总重量的 2-15%。
 30

8. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 缔合聚合物占组合物总重量的 0.01-10%.

9. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 包含至少一个不饱和度的(C₁-C₃₀)脂肪醇占组合物总重量的 0.5-15%.

5 10. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 它包含至少一种氧化碱.

11. 根据权利要求 10 的组合物, 其特征在于, 氧化碱的浓度范围是组合物总重量的 0.0005-12%.

10 12. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 偶联剂选自间-亚苯基二胺、间-氨基苯酚、间-联苯酚和杂环偶联剂, 以及这些化合物和酸的加合盐.

13. 根据权利要求 12 的组合物, 其特征在于, 偶联剂的浓度范围是组合物总重量的 0.0001-10%.

15 14. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 它还包含直接染料.

15. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 它还包含至少一种还原剂, 其用量范围是组合物总重量的 0.05-3 重量%.

20 16. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 它包含至少一种氧乙烯化的或甘油化的非离子表面活性剂, 其比例范围是组合物总重量的 2-40%.

17. 根据权利要求 1-4 之任一项的组合物, 其特征在于, 它包含至少一种阳离子或两性聚合物, 其比例范围是组合物总重量的 0.01-10%.

25 18. 用于氧化染色人角蛋白纤维的现成组合物, 其特征在于, 它是通过混合如权利要求 1-17 任何一项中所定义的染色组合物和包含至少一种氧化剂的氧化组合物而得到的.

19. 根据权利要求 18 的组合物, 其特征在于, 氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或铁氰化物、过酸盐、氧化还原酶.

30 20. 根据权利要求 18 或 19 的组合物, 其特征在于, 聚氧烯基化的羧酸醚或其盐占组合物总重量的 0.5-15%.

21. 根据权利要求 18 或 19 的组合物, 其特征在于, 缔合聚合物占组合物总重量的 0.0025-10%.

22. 根据权利要求 18 或 19 的组合物, 其特征在于, 包含至少一个不饱和度的(C₈-C₃₀)脂肪醇占组合物总重量的 0.1-15%。

23. 用于染色人角蛋白纤维的方法, 其特征在于, 该方法包括将至少一种染色组合物施用到纤维上, 该染色组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料, 在碱性、中性或酸性 pH 下使用一种氧化组合物来加深颜色, 该氧化组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化剂, 该氧化组合物与染色组合物在使用时立即混合, 或依次使用而没有中间漂洗, 染色组合物和氧化组合物还包含, 二者之间分布不同的至少一种聚氧烷基化的羧酸醚或其盐, 至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C₈-C₃₀)。

24. 用于染色人角蛋白纤维的方法, 其特征在于, 该方法包括将至少一种染色组合物施用到纤维上, 该染色组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料, 在碱性、中性或酸性 pH 下使用一种氧化组合物来加深颜色, 该氧化组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化剂, 该氧化组合物与染色组合物在使用时立即混合, 或依次使用而没有中间漂洗, 染色组合物或氧化组合物还包含, 合并在同一组合物中的至少一种聚氧烷基化的羧酸醚或其盐, 至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C₈-C₃₀)。

25. 根据权利要求 24 的方法, 其特征在于, 该方法包括将在使用时马上由染色组合物和氧化组合物制备的现成组合物施用到湿润或干燥的角蛋白纤维上, 使组合物保留 1-60 分钟以起作用, 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。

26. 用于染色人角蛋白纤维的多腔室装置或“工具包”, 其特征在于, 至少一个腔室含有一种染色组合物, 该染色组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料, 并且其中另一个腔室含有一种氧化组合物, 该氧化组合物在适合染色的介质中包含一种氧化剂, 染色组合物和氧化组合物还包含, 二者之间分布不同的至少一种聚氧烷基化的羧酸醚或其盐, 至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C₈-C₃₀)。

27. 用于染色人角蛋白纤维的多腔室装置或“工具包”, 其特征在于, 至少一个腔室含有一种染色组合物, 该染色组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料, 并且其中另一个腔室含有一种氧化

组合物，该氧化组合物在适合染色的介质中包含一种氧化剂，染色组合物或氧化组合物还包含，合并在同一组合物中的至少一种聚氧烯基化的羧酸醚或其盐，至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C8-C30)。

5

用于氧化染色角蛋白纤维的组合物

5 技术领域

本发明涉及一种用于氧化染色角蛋白纤维的组合物，特别是人角蛋白纤维，更具体地是头发，在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料，还有至少一种聚氧烯基化的羧酸醚或其盐，至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C₈-C₃₀)。

10 本发明还涉及使用所述组合物的染色装置和方法。

背景技术

实践中已知可以用含有氧化染料前体，通常称之为“氧化碱”的染色组合物染色角蛋白纤维，特别是人的头发，特别是邻-或对-亚苯基二胺、邻-或对-氨基苯酚，以及杂环碱。

15 氧化染料前体是最初不着色或仅仅微弱着色的化合物，它在氧化剂的存在下发展其在头发上的染色能力，导致形成有色化合物。这些有色化合物的形成或者是由于“氧化碱”与它们本身的氧化缩合反应，或者是由于“氧化碱”与着色改性剂或“偶联剂”的氧化缩合反应，改性剂通常存在于用来氧化染色的染色组合物中，并且更具体地由间-
20 亚苯基二胺、间-氨基苯酚和间-联苯酚，以及某些杂环化合物代表。

所使用的各种分子，一方面由“氧化碱”组成，而另一方面由“偶联剂”组成，使得可以获得范围很广的颜色。

这些氧化碱和偶联剂被配制在载体上或支持物上，使得它们在与氧化剂混合之后能够用于角蛋白纤维。

25 这些载体通常是水性的并且经常包含一种或多种表面活性剂。

因此，已经建议使用阴离子表面活性剂，并与缔合聚合物和饱和脂肪醇组合使用。所述组合会产生具有非常好的染色性能、能够产生色调的氧化染色组合物。但是，对支持物的研究会进一步改进所获得的着色性能。

30 发明内容

因此，在此方面进行了大量研究之后，本申请人现在已经发现能够得到会产生更加有效的和更好的色调的氧化染色组合物，方法是在

该染色组合物中引入至少一种聚氧烯基化的羧酸醚或其盐、至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C8-C30)。

该发现构成了本发明的基础。

因此本发明的一个方面是一种用于氧化染色角蛋白纤维的组合物，特别是人角蛋白纤维，更具体地是头发，在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料，并且特征在于还包含至少一种聚氧烯基化的羧酸醚或其盐，至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C8-C30)。

所述染色组合物还可以为包含它的并且是液体的配方提供更加透明的外观。

此外所得到的色调具有更好的牢度。

本发明的另一方面涉及一种用于氧化染色角蛋白纤维的现成组合物，它在适合染色的介质中包含至少一种如上所述的组合物和至少一种氧化剂。

出于本发明的目的，术语“现成组合物”是指即将立刻施用到角蛋白纤维上的组合物，即它可以在使用前储存而无须进一步改性，或可以由两种或多种组合物临时混合而成。

本发明还涉及一种用于氧化染色角蛋白纤维的方法，特别是人角蛋白纤维如头发，该方法包括将一种染色组合物施用到纤维上，该染色组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料，在碱性、中性或酸性 pH 下使用一种氧化组合物来加深颜色，该氧化组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化剂，在使用的时候它马上与染色组合物混合，或顺序施用而无须中间漂洗，染色组合物和氧化组合物还包含(二者之间的分布不同)至少一种聚氧烯基化的羧酸醚或其盐，至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C8-C30)。

在所述方法的一个变体中，聚氧烯基化的羧酸醚或其盐，缔合聚合物和包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C8-C30)合并并在同一个染色组合物或氧化组合物中，并且甚至更特别地是在染色组合物中。

本发明的一个方面还有一种用于氧化染色角蛋白纤维的多腔室染色装置或“工具包”，特别是人角蛋白纤维，更具体地是头发，它包含一个含有染色组合物的腔室，该染色组合物在适合染色的介质中包含至少一种氧化染料，和含有氧化组合物的另一个腔室，该氧化组合

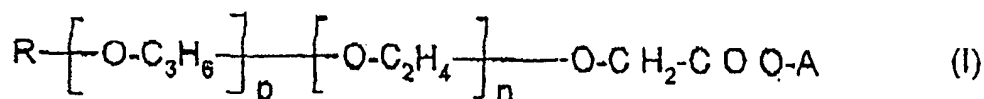
物在适合染色的介质中包含一种氧化剂，染色组合物和氧化组合物还包含(二者之间的分布不同)至少一种聚氧烯基化的羧酸酐或其盐，至少一种缔合聚合物和至少一种包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C8-C30)。

- 5 在一个装置变体中，聚氧烯基化的羧酸酐或其盐，缔合聚合物和包含至少一个不饱和度的脂肪醇(C8-C30)合并在同一个染色组合物或氧化组合物中，并且甚至更特别地是在染色组合物中。

但是，在阅读了以下说明书和实施例之后，本发明的其它特征、方面、目标和优点将会表现得更清楚。

- 10 氧烯基化的羧酸酐及其盐

术语“氧烯基化的羧酸酐”是指任何下式(I)的化合物：



其中：

- 15 R 代表一个线形或支化的 C8-C22 烷基或链烯基基团或这些基团的混合物，一个(C8-C9)烷基苯基基团或一个基团 R'CONH-CH₂-CH₂-，其中 R' 代表一个线形或支化的 C11-C21 烷基或链烯基基团，

n 是一个 2-24 的整数或小数，

p 是一个 0-6 的整数或小数，

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。

- 20 优选用于本发明的氧烯基化的羧酸酐及其盐选自式(I)的化合物，其中 R 代表一个(C12-C14)烷基、油烯基、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(C12)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。

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)

- 30 Akypo® OP 40 (R=辛基苯基，n=4，p=0，A=H)

- Akypo® OP 80 (R=辛基苯基, $n=8$, $p=0$, $A=H$)
Akypo® OP 190 (R=辛基苯基, $n=19$, $p=0$, $A=H$)
Akypo® RLM 38 (R=(C12-C14) 烷基, $n=3.8$, $p=0$, $A=H$)
Akypo® RLM 38 NV (R=(C12-C14) 烷基, $n=4$, $p=0$, $A=Na$)
5 Akypo® RLM 45 (R=(C12-C14) 烷基, $n=4.5$, $p=0$, $A=H$)
Akypo® RLM 45 NV (R=(C12-C14) 烷基, $n=4.5$, $p=0$, $A=Na$)
Akypo® RLM 100 (R=(C12-C14) 烷基, $n=10$, $p=0$, $A=H$)
Akypo® RLM 100 NV (R=(C12-C14) 烷基, $n=10$, $p=0$, $A=Na$)
Akypo® RLM 130 (R=(C12-C14) 烷基, $n=13$, $p=0$, $A=H$)
10 Akypo® RLM 160 NV (R=(C12-C14) 烷基, $n=16$, $p=0$, $A=Na$)
Akypo® RO 20 (R=油烯基, $n=2$, $p=0$, $A=H$)
Akypo® RO 90 (R=油烯基, $n=9$, $p=0$, $A=H$)
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, $n=6$, $p=0$, $A=H$)
15 Akypo® RS 100 (R=十八烷基, $n=10$, $p=0$, $A=H$)
Akypo® RO 50 (R=油烯基, $n=5$, $p=0$, $A=H$),
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-Acid (R=(C13) 烷基, $n=6$, $p=0$, $A=H$)
20 Sandopan DTC (R=(C13) 烷基, $n=6$, $p=0$, $A=Na$)
Sandopan LS 24 (R=(C12-C14) 烷基, $n=12$, $p=0$, $A=Na$)
Sandopan JA 36 (R=(C13) 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
25 Akypo® NP 40
Akypo® OP 40
Akypo® OP 80
Akypo® RLM 25
Akypo® RLM 45
30 Akypo® RLM 100
Akypo® RO 20
Akypo® RO 50

Akypo® RLM 38.

氧烯基化的羧酸酐或其盐占染色组合物总重量的约 2%-15%，并优选约 3%-10%；占现成染色组合物（包含氧化剂）总重量的约 0.5%-15%，并优选约 0.7%-10%。

5 根据本发明可以使用的缔合聚合物

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个脂肪链。

10 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，并优选非离子类型。

在染色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%，而在现成组合物中（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色组合物中为约 0.1-5 重量%，

15 而在现成组合物中为约 0.025-10 重量%。

阴离子类型的缔合聚合物：

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：



其中 R' 代表 H 或 CH₃，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 (C₁₈) 基团。

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。

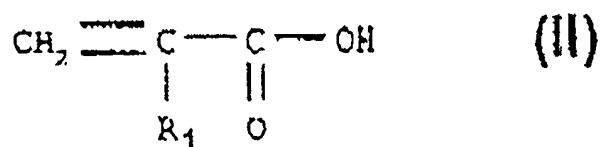
在这些阴离子缔合聚合物中，根据本发明特别优选的是由下列单体形成的聚合物：20-60 重量%丙烯酸和/或甲基丙烯酸、5-60 重量%

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。

- 5 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 E0)十八烷基醚(Steareth-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
- 10 液。

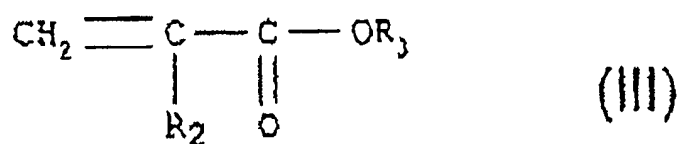
(II) 包含至少一种不饱和烯烴羧酸类型的亲水单元和至少一种(C₁₀-C₃₀) 不饱和羧酸烷基酯类型的疏水单元的那些聚合物。

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



15

其中 R₁ 代表 H 或 CH₃ 或 C₂H₅, 也就是说丙烯酸、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸单元, 并且其中(C₁₀-C₃₀) 不饱和羧酸烷基酯类型的疏水单元对应于下式(III)的单体:



- 20 其中 R₂ 代表 H 或 CH₃ 或 C₂H₅ (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 CH₃ (甲基丙烯酸酯单元), R₃ 代表一个 C₁₀-C₃₀ 并优选 C₁₂-C₂₂ 的烷基基团。

- 根据本发明的(C₁₀-C₃₀) 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
- 25 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
5 混合物形成的聚合物，混合物包含：

(i) 基本是丙烯酸，

(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
10 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%可聚合交联单体组成的聚合物，或是那些由 98-96
15 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
元)和 0.1-0.6 重量%如上所述可聚合交联单体组成的聚合物。

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
20 名 Coatex SX®出售的产品。

(III) 马来酸酐/ C_{30} - C_{38} α -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} α -烯烃/马来酸异丙酯共聚物)。

(IV) 丙烯酸三元聚合物，包含：

25 (a) 约 20-70 重量%含有 α , α -单烯键式不饱和度的一种羧酸，

(b) 约 20-80 重量%的一种非表面活性剂单体，含有不同于(a)的
 α , α -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
30 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/

山嵛基二甲基-间-异丙烯基苄基异氰酸酯乙氧化(40 E0)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 α, α -单烯键式不饱和度的羧酸, 和一种含有 α, α -单烯键式不饱和度的羧酸的酯以及一种氧烯基化的脂肪醇。

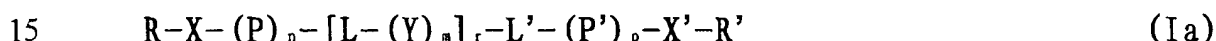
优选这些化合物还包含作为单体的含有 α, α -单烯键式不饱和度的羧酸的酯, 和一种 C_1 - C_4 醇。

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基化三元聚合物。

阳离子类型的缔合聚合物

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:

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;

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;

该分子含有至少一个质子化或季铵化的胺官能团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:

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。

5 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:

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。

10 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团的单体, 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:

15 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

L, L', Y 和 m 的定义如上给出。

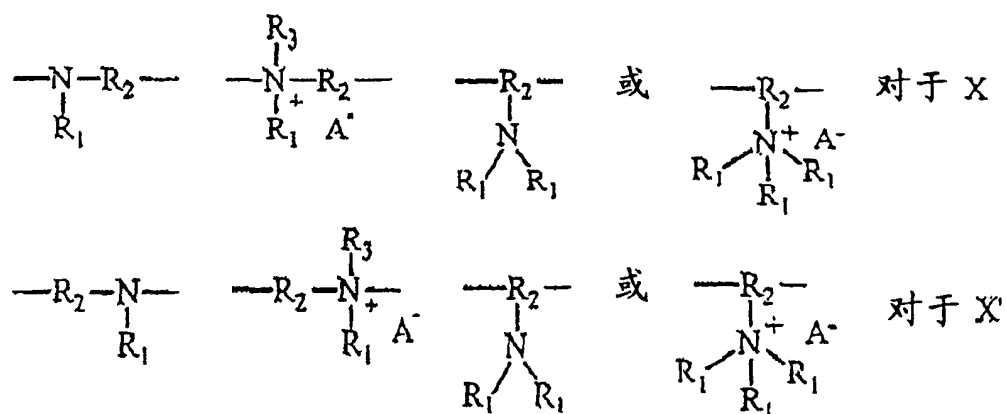
20 阳离子缔合聚氨酯的数均分子量优选介于 400-500 000, 特别是介于 1000-400 000, 理想的是介于 1000-300 000。

25 术语“疏水基团”是指一种含有饱和或不饱和、线形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。它还可以代表一种基于烃的聚合物, 例如聚丁二烯。

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



其中:

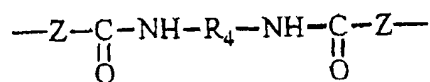
R₂代表线形或支化的亚烷基基团, 含有 1-20 个碳原子, 任选地包含饱和或不饱和环, 或亚芳基基团, 一个或多个碳原子可能被杂原子代替,

5 选自 N, S, O 和 P;

R₁和 R₃, 它们可以相同或不同, 代表线形或支化的 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, O 和 P;

A⁻是一种生理上可接受的反离子。

10 基团 L, L'和 L''代表下式的基团:

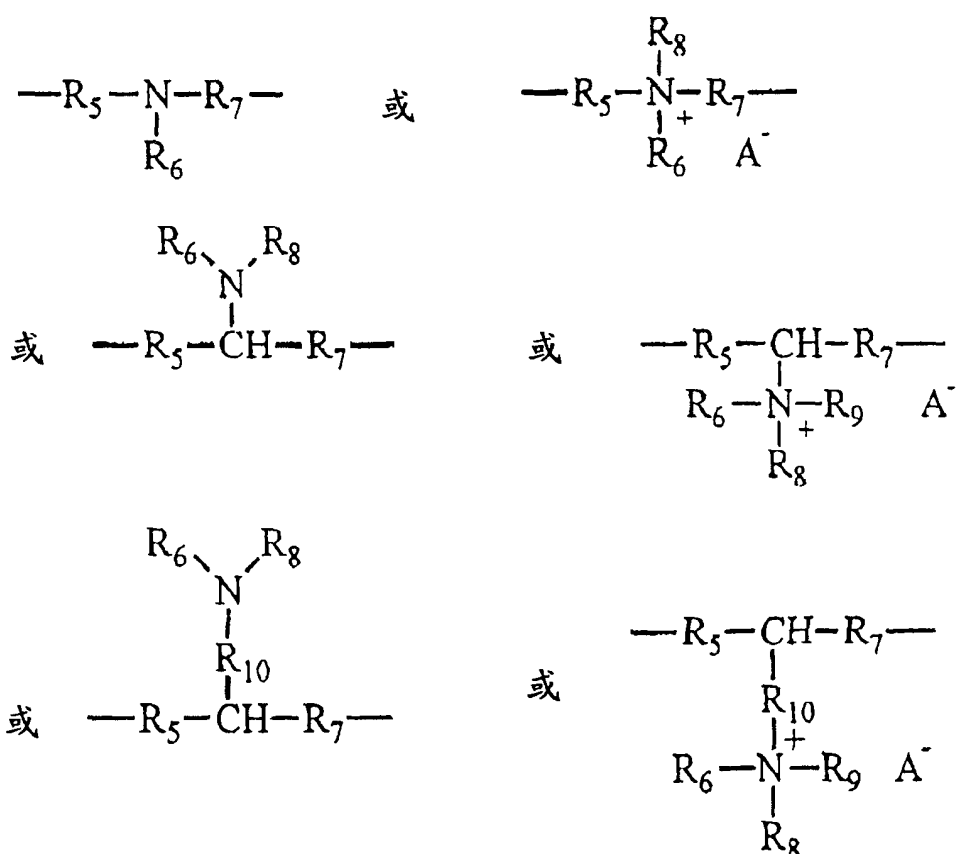


其中:

Z 代表 -O-, -S-或 -NH-; 并且

15 R₄代表线形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。

包含一个胺官能团的基团 P 和 P'可以代表至少下式之一:



其中:

R₅和R₇与如上定义的R₂具有相同含意;

R₆, R₈和R₉与如上定义的R₁和R₃具有相同含意;

- 5 R₁₀代表线形或支化的、任选地不饱和的亚烷基基团,它可以含有一种或多种杂原子,选自N, O, S和P, 并且

A⁻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

- 15 (氧丙烯)。

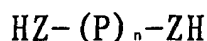
根据本发明的式(Ia)的阳离子缔合聚氨酯由二异氰酸酯和各种具有含活泼氢的官能团的化合物形成。含活泼氢的这些官能团可以是

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。

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，该化合物包含两个活泼氢原子，例如，由羟基、伯胺、仲胺或硫醇官能团提供。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。

10 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：



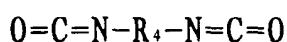
或



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。

20 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：



其中 R₄ 如上所定义。

25 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。

30 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：α-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代表离去基团,如卤素、硫酸根等。

- 5 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。

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)。

在式(Ia)中的亲水基团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Y,但阳离子缔合聚氨酯包含这样一种基团是优选的。

- 20 (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:

- 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、苄基、萘基或蒽基基团。

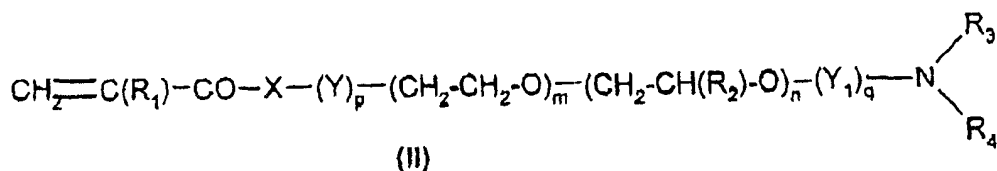
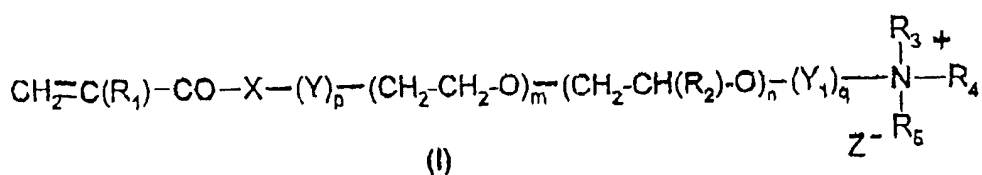
含有C₈-C₃₀脂肪链的季铵化烷基羟乙基纤维素的例子中,可以提及的包括由Amerchol公司以商品名Quatrisoft LM 200®、Quatrisoft LM-X 529-18-A®、Quatrisoft LM-X 529-18B®(C₁₂烷基)和Quatrisoft LM-X 529-8®(C₁₈烷基)出售的产品,以及由Croda公司以商品名Crodacel QM®、Crodacel QL®(C₁₂烷基)和Crodacel QS®(C₁₈

烷基)出售的产品。

(III) 阳离子聚乙烯基内酰胺, 该类化合物由法国专利申请 1 101 106 的申请人所描述。

所述聚合物包含:

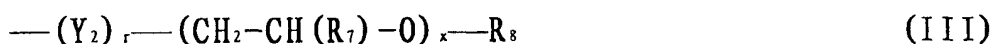
- 5 - a) 至少一种乙烯基内酰胺或烷基乙烯基内酰胺类的单体;
- b) 至少一种下列结构式 (I) 或 (II) 的单体:



其中:

X 代表氧原子或基团 NR_6 ,

- 10 R_1 和 R_6 彼此独立地代表氢原子或线形或支化的 C_1-C_5 烷基基团,
- R_2 代表线形或支化的 C_1-C_4 烷基基团,
- R_3 , R_4 和 R_5 彼此独立地代表氢原子、线形或支化的 C_1-C_{30} 烷基基团或式 (III) 的基团:



- 15 Y、 Y_1 和 Y_2 彼此独立地代表线形或支化的 C_2-C_{16} 亚烷基基团,
- R_7 代表氢原子、线形或支化的 C_1-C_4 烷基基团或线形或支化的 C_1-C_4 羟基烷基基团,
- R_8 代表氢原子或线形或支化的 C_1-C_{30} 烷基基团,
- p, q 和 r 彼此独立地代表数值 0 或数值 1,
- 20 m 和 n 彼此独立地代表 0-100 的一个整数,
- x 代表 0-100 的一个整数,
- Z 代表有机或无机酸阴离子,
- 前提条件是:

- 至少一种取代基 R_3 , R_4 , R_5 或 R_8 代表线形或支化的 C_9-C_{30} 烷基基团,
- 25 - 如果 m 或 n 不是 0, 则 q 等于 1,

0.1%-55%的单体(c)和0.25%-50%的单体(b)的三元聚合物。

这种聚合物描述于专利申请 WO 00/68282, 其公开内容构成本发明的一部分。

特别优选使用的根据本发明的阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物包括
5 括乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺/十二烷基二甲基甲基丙烯酰胺/二甲基氨基丙基甲基苯磺酸铵三元聚合物, 乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基苯磺酸铵三元聚合物, 乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基苯磺酸铵三元聚合物和乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基苯磺酸铵三元聚合物。

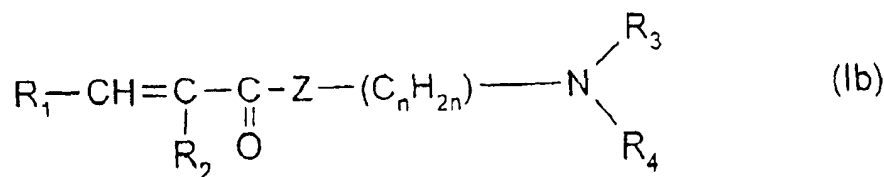
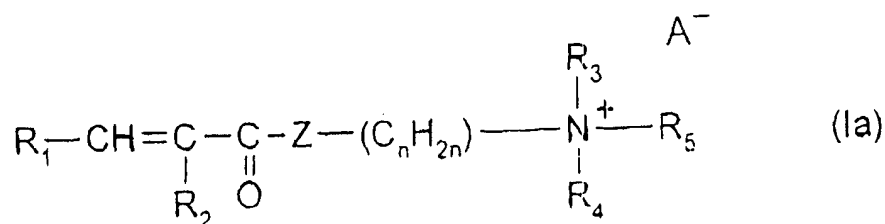
10 根据本发明的阳离子聚(乙烯基内酰胺)聚合物的重均分子量优选介于 500-20 000 000。更优选介于 200 000-2 000 000, 并且甚至更优选介于 400 000-800 000。

两性缔合聚合物

15 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 1-20mol%该单体, 优选 1.5-15mol%, 甚至更优选 1.5-6mol%, 相对于单体的总摩尔数。

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:

20 1) 至少一种式 (Ia) 或 (Ib) 的单体:



其中 R_1 和 R_2 , 它们可以相同或不同, 代表氢原子或甲基基团, R_3 , R_4 和 R_5 , 它们可以相同或不同, 代表含有 1-30 个碳原子的线形或支化的

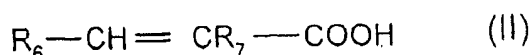
烷基基团,

Z 代表 NH 基团或氧原子,

n 是一个 2-5 的整数,

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
5 氯或溴;

2) 至少一种式 (II) 的单体



其中 R₆ 和 R₇, 它们可以相同或不同, 代表氢原子或甲基基团;
和

10 3) 至少一种式 (III) 的单体:



其中 R₆ 和 R₇, 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 R₈ 代表含有 1-30 个碳原子的线形或支化的烷基基团;
至少一个式 (Ia)、(Ib) 或 (III) 的单体包含至少一个脂肪链。

15 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,
- 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,

20 这些单体任选地被季铵化, 例如用 C₁-C₄ 卤代烷基或 C₁-C₄ 二烷基硫酸酯。

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。

25 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 C₁₂-C₂₂、并更优选地 C₁₆-C₁₈ 烷基丙
烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

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。

30 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 C₁-C₄ 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 W0 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) 用包含至少一个脂肪链的基团改性的纤维素;

可以提及的例子包括:

- 15 - 用包含至少一个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 C₈-C₂₂, 例如由 Aqualon 公司以商品名 Natrosol Plus Grade 330 CS®(C₁₆ 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)。

- 25 - (2) 用包含至少一个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 Esaf1 或 HM 22®(C₂₂ 烷基链), 以及如由 Rhône-Poulenc 公司出售的产品 RE210-18®(C₁₄ 烷基链)和 RE205-1®(C₂₀ 烷基链)。

- (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) C₁-C₆ 烷基甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和包含至少一个脂肪链的两

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个脂肪链的疏水单体的共聚物，例如，聚乙二醇甲基丙烯酸酯/月桂基甲基丙烯酸酯共聚物。

- (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) 具有含至少一个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。

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。

聚氨酯聚醚可以是多嵌段的，特别是三嵌段形式。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嵌段共聚物）或分布在末端和链中（例如：多嵌段共聚物）。这些类似的聚合物还可以是接枝聚合物或星形聚合物。

非离子脂肪链聚氨酯聚醚可以是三嵌段共聚物，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。

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 C₁₂₋₁₄ 烷基链的产品 Elfacos T210®，和含有 C₁₈ 烷基链的产品 Elfacos T212®。

还可以使用 Rohm & Haas 公司的产品 DW 1206B®，含有 C₂₀ 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。

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-
5 389(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。

10 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) (SMDI), 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
15 环氧乙烷的聚乙二醇、癸醇和亚甲基二(4-环己基异氰酸酯) (SMDI),
在丙二醇(39%)和水(26%)的混合物中为 35 重量%]。

在根据本发明的一种优选组合物中, 缔合聚合物选自那些非离子
或阳离子类型的聚合物, 甚至更特别地选自含有亲水和疏水链段的聚
氨酯聚醚, 具有一个包含至少一个脂肪链的氨基塑性醚骨架的聚合
20 物, 阳离子缔合聚氨酯, 包含至少一个脂肪链的季铵化纤维素衍生物,
和阳离子聚乙烯基内酰胺。

在根据本发明的一种甚至更特别优选的组合物中, 缔合聚合物选
自季铵化(C8-C30)烷基羟乙基纤维素并特别是季铵化月桂基羟乙基纤
维素。

25 不饱和脂肪醇

根据本发明, 这些化合物选自那些其中碳链含有 8-30 个碳原子,
并优选 12-22 个碳原子的化合物, 并且具有至少一个不饱和度并优选
1-3 个不饱和度。

在这些化合物中, 特别可以提及的是油醇、十一碳烯醇、十六碳
30 烯醇、亚麻基醇、花生四烯醇和瓢儿菜醇。甚至更特别地, 优选使用
油醇。

不饱和脂肪醇占染色组合物总重量的大约 0.5%-15%, 优选约 1%-

10%，占现成染色组合物(包含氧化剂)总重量的大约 0.1%-15%，优选大约 0.25%-10%。

氧化染料

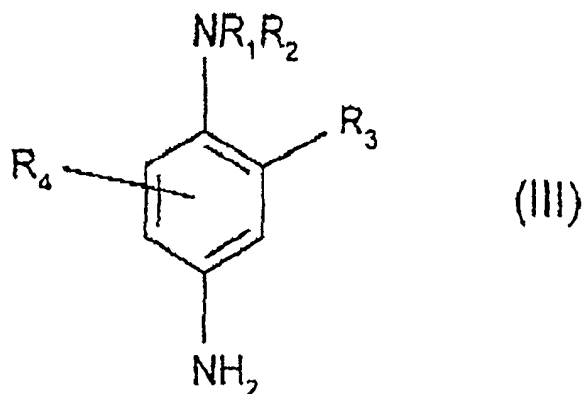
根据本发明可以使用的氧化染料选自氧化碱和/或偶联剂。

5 根据本发明的组合物优选含有至少一种氧化碱。

在本发明中可以使用的氧化碱选自那些通常用于氧化染色的化合物，其中特别可以提及的是邻-和对-亚苯基二胺、双重碱(double bases)、邻-和对-氨基苯酚、以下杂环碱，还有其和酸的加合盐。

特别可以提及的是：

10 - (I) 下式(III)的对-亚苯基二胺，及其和酸的加合盐：



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) 烷基基团或用含氮的、苯基或 4'-氨基苯基基团取代的 C_1-C_4 烷基基团；

15 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) 烷基基团或用含氮基团取代的 C_1-C_4 烷基基团；

20 R_1 和 R_2 还可以和它们所带的氮原子形成一个 5-或 6-元氮杂环，任选地被一个或多个烷基、羟基或脲基所取代；

R_3 代表氢原子、卤素原子如氯原子、 C_1-C_4 烷基基团、磺基基团、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、乙酰基氨基 (C_1-C_4) 烷氧基基团、甲磺酰基氨基 (C_1-C_4) 烷氧基基团或氨基甲酰基氨基 (C_1-C_4) 烷氧基基团，

R_4 代表氢原子或卤素原子，或 C_1-C_4 烷基基团。

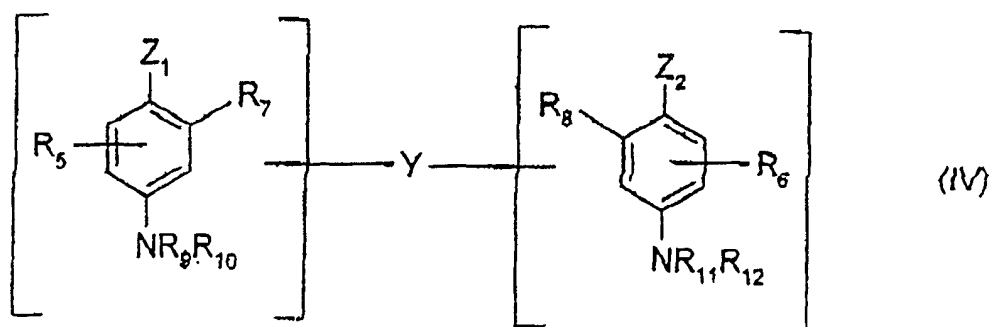
在上式(III)的含氮基团中，特别可以提及的是氨基、单(C_1-C_4)烷基氨基、二(C_1-C_4)烷基氨基、三(C_1-C_4)烷基氨基、单羟基(C_1-C_4)烷基氨基、咪唑鎓和铵基团。

- 5 在上式(III)的对-亚苯基二胺中，更特别可以提及的是对-亚苯基二胺、对-亚甲苯基二胺、2-氯-对-亚苯基二胺、2,3-二甲基-对-亚苯基二胺、2,6-二甲基-对-亚苯基二胺、2,6-二乙基-对-亚苯基二胺、2,5-二甲基-对-亚苯基二胺、N,N-二甲基-对-亚苯基二胺、N,N-二乙基-对-亚苯基二胺、N,N-二丙基-对-亚苯基二胺、4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺、N,N-双(α -羟基乙基)-对-亚苯基二胺、4-氨基-N,N-双(α -羟基乙基)-2-甲基苯胺、4-氨基-N,N-双(α -羟基乙基)-2-氯苯胺、2- α -羟基乙基-对-亚苯基二胺、2-氟-对-亚苯基二胺、2-异丙基-对-亚苯基二胺、N-(α -羟基丙基)-对-亚苯基二胺、2-羟基甲基-对-亚苯基二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对-亚苯基二胺、N-乙基-N-(α -羟基乙基)-对-亚苯基二胺、N-(α,α -二羟基丙基)-对-亚苯基二胺、N-(4'-氨基苯基)-对-亚苯基二胺、N-苯基-对-亚苯基二胺和2- α -羟基乙氧基-对-亚苯基二胺、2- β -乙酰基氨基乙氧基-对-亚苯基二胺、N-(α -甲氧基乙基)-对-亚苯基二胺、2-甲基-1-N- β -羟基乙基-对-亚苯基二胺和N-(4-氨基苯基)-3-羟基吡咯烷，及其和酸的加合盐。
- 10
- 15

- 20 在上式(III)的对-亚苯基二胺中，最特别优选的是对-亚苯基二胺、对-亚甲苯基二胺、2-异丙基-对-亚苯基二胺、2- α -羟基乙基-对-亚苯基二胺、2- α -羟基乙氧基-对-亚苯基二胺、2,6-二甲基-对-亚苯基二胺、2,6-二乙基-对-亚苯基二胺、2,3-二甲基-对-亚苯基二胺、N,N-双(α -羟基乙基)-对-亚苯基二胺和2-氯-对-亚苯基二胺，及其和酸的加合盐。
- 25

-(II)根据本发明，术语双重碱是指含有至少两个带有氨基和/或羟基基团的芳香族核的化合物。

在可以用作根据本发明的染色组合物中氧化碱的双重碱中，特别可以提及的是对应于下式(IV)的化合物，及其和酸的加合盐：



其中:

- Z_1 和 Z_2 , 它们可以相同或不同, 代表羟基或 $-NH_2$ 基团, 它们可以被 C_1-C_4 烷基基团或被一个连接臂 Y 所取代;

5 - 连接臂 Y 代表含有 1-14 个碳原子的线形或支化的亚烷基链, 它们可以用一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子如氧、硫或氮原子隔开或封端, 并且任选地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 代表氢原子或卤素原子、 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 ;

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

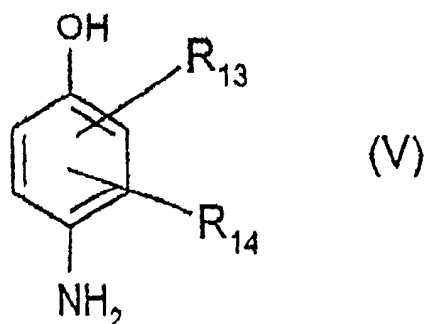
应该理解式 (IV) 的化合物每分子只含有一个连接臂 Y 。

在上式 (IV) 的含氮基团中, 特别可以提及的是氨基、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、咪唑鎓和铵基团。

在上式 (IV) 的双重碱中, 特别可以提及的是 N, N' -双 (α -羟基乙基)- N, N' -双 (4'-氨基苯基)-1, 3-二氨基丙醇、 N, N' -双 (α -羟基乙基)- N, N' -双 (4'-氨基苯基) 乙二胺、 N, N' -双 (4-氨基苯基) 丁二胺、 N, N' -双 (α -羟基乙基)- N, N' -双 (4-氨基苯基) 丁二胺、 N, N' -双 (4-甲基氨基苯基) 丁二胺、 N, N' -双 (乙基)- N, N' -双 (4'-氨基-3'-甲基苯基) 乙二胺和 1, 8-双 (2, 5-二氨基苯氧基)-3, 5-二氧杂辛烷, 及其和酸的加合盐。

在式 (IV) 的双重碱中, 特别优选 N, N' -双 (α -羟基乙基)- N, N' -双 (4'-氨基苯基)-1, 3-二氨基丙醇和 1, 8-双 (2, 5-二氨基苯氧基)-3, 5-二氧杂辛烷, 或其和酸的加合盐之一。

- (III) 对应于下式 (V) 的对-氨基苯酚, 及其和酸的加合盐:



其中：

R_{13} 代表氢原子、卤素原子如氟、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) 烷基基团，

R_{14} 代表氢原子、卤素原子如氟、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。

在上式 (V) 的对-氨基苯酚中，更特别可以提及的是对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、4-氨基-3-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚和 4-氨基-2-(α -羟乙基氨基甲基)苯酚，及其和酸的加合盐。

— (IV) 在本发明中可以用作氧化碱的邻-氨基苯酚特别选自 2-氨基苯酚、2-氨基-1-羟基-5-甲基苯、2-氨基-1-羟基-6-甲基苯和 5-乙酰氨基-2-氨基苯酚，及其和酸的加合盐。

— (V) 在可以用作根据本发明的染色组合物中氧化碱的杂环碱中，更特别可以提及的是吡啶衍生物，嘧啶衍生物和吡唑衍生物，及其和酸的加合盐。

在吡啶衍生物中，更特别可以提及的是描述于，例如，英国专利 GB 1 026 978 和 GB 1 153 196 中的化合物，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-(α -甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶和 3, 4-二氨基吡啶，及其和酸的加合盐。

在嘧啶衍生物中，更特别可以提及的是描述于，例如，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 中的化合物，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, 以及吡唑啉酮(pyrazolo)嘧啶衍生物, 如专利申请 FR-A-2 750 048 中提及的那些, 并且其中可以提及的有吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺; 2, 5-二甲基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺; 吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3, 5-二胺; 2, 7-二甲基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3, 5-二胺; 3-氨基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-7-醇; 3-氨基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-5-醇; 2-(3-氨基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇; 2-(7-氨基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇; 2-[(3-氨基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-7-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇, 2-[(7-氨基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3-基)(2-羟基乙基)氨基]乙醇; 5, 6-二甲基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺; 2, 6-二甲基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺; 2, 5, N7, N7-四甲基吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶-3, 7-二胺和 3-氨基-5-甲基-7-咪唑基丙基氨基-吡唑啉酮[1, 5-a]嘧啶, 及其加合盐和互变异构形式(存在互变异构平衡时), 以及其和酸的加合盐。

在吡唑啉衍生物中, 更特别可以提及的是描述于专利 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 中的化合物, 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'-氯代苄基)吡唑、4, 5-二氨基-1, 3-二甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-甲基-1-苄基吡唑、4, 5-二氨基-1-甲基-3-苄基吡唑、4-氨基-1, 3-二甲基-5-胍基吡唑、1-苄基-4, 5-二氨基-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-(α -羟基乙基)-3-甲基吡唑、4, 5-二氨基-1-(β -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'-甲氧基苄基)吡唑、4, 5-二氨基-1-乙基-3-羟甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-羟甲基-1-甲基吡唑、4, 5-二氨基-3-羟甲基-1-异丙基吡唑、4, 5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1, 3-二甲基吡唑、3, 4, 5-三氨基吡唑、1-甲基-3, 4, 5-三氨基吡唑、3, 5-二氨基-1-甲基-4-甲基氨基吡唑和 3, 5-二氨基-4-(α -羟基乙基)氨基-1-甲基吡唑, 及其和酸的加合盐。

根据本发明, 氧化碱优选占不包含氧化剂的组合物总重量的大约 0.0005-12 重量%, 甚至更优选占组合物总重量的大约 0.005-8 重量%。

可以用于根据本发明的染色组合物中的偶联剂是传统用于氧化染

色组合物中的那些，也就是说，间-氨基苯酚、间-亚苯基二胺和间-联苯酚、萘酚和杂环偶联剂，例如吡啶衍生物、二氢吡啶衍生物、芝麻酚及其衍生物、吡啶衍生物、吡唑啉酮三唑衍生物、吡唑啉酮、吡唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并唑、1,3-苯并间二氧杂环戊烯和喹啉，及其和酸的加合盐。

这些偶联剂更特别的选自 2,4-二氨基-1-(β -羟基乙氧基)苯、2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(α -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-(α -羟基乙基氨基)-1-甲氧基苯、1,3-二氨基苯、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、芝麻酚、1-氨基-2-甲氧基-4,5-亚甲基二氧基苯、 α -萘酚、6-羟基吡啶、4-羟基吡啶、4-羟基-N- α -羟基乙基吡啶、6-羟基二氢吡啶、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、1H-3-甲基吡唑啉-5-酮、1-苯基-3-甲基吡唑啉-5-酮、2-氨基-3-羟基吡啶、3,6-二甲基吡唑啉酮[3,2-c]-1,2,4-三唑和 2,6-二甲基吡唑啉酮[1,5-b]-1,2,4-三唑，及其和酸的加合盐。

当存在这些偶联剂时，它们优选占不包含氧化剂的组合物总重量的大约 0.0001-10 重量%，甚至更优选大约 0.005-5 重量%。

一般而言，氧化碱和偶联剂与酸的加合盐特别地选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、酒石酸盐、乳酸盐和乙酸盐。

根据本发明的染色组合物还可以包含一种或多种直接染料，特别是用来改进色调或使其富有光泽。这些直接染料可以特别地选自传统使用的或特别是描述于以下专利申请中的中性、阳离子或阴离子硝基染料、偶氮染料或蒽醌染料，如 FR-2 782 450、2 782 451、2 782 452 和 EP-1 025 834，重量比例为组合物总重量的大约 0.001%-20%，并优选 0.01%-10%。

根据本发明的现成组合物还可以在染色组合物和/或氧化组合物中包含用于调节流变学的试剂，如任选地氧乙烯化的脂肪酸酰胺(椰油基单乙醇酰胺或二乙醇酰胺，氧乙烯化的羧酸烷基醚单乙醇酰胺)，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)，瓜耳胶及其衍生物(羟丙基瓜耳胶等)，微生物来源的树胶(黄原胶、硬葡聚糖树胶等)，交联的丙烯酸或丙烯酰氨基丙烷磺酸的均聚物。

根据本发明的染色组合物还可以包含一种或多种直接染料，特别

是用来改进色调或使其富有光泽。这些直接染料可以特别地选自传统使用的或特别是描述于以下专利申请中的中性、阳离子或阴离子硝基染料、偶氮染料或蒽醌染料，如 FR-2 782 450、2 782 451、2 782 452 和 EP-1 025 834，重量比例为组合物总重量的大约 0.001%-20%，并
5 优选 0.01%-10%。

根据本发明的现成组合物还可以在染色组合物和/或氧化组合物中包含至少一种阳离子或两性聚合物。

阳离子聚合物

出于本发明的目的，术语“阳离子聚合物”代表含有阳离子基团和/
10 或可以被离子化成阳离子基团的基团的任何聚合物。

根据本发明可以使用的阳离子聚合物可以选自所有那些本身已知可以用作改进头发化妆性能的聚合物，即特别是描述于专利申请 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 中的那些聚合物。

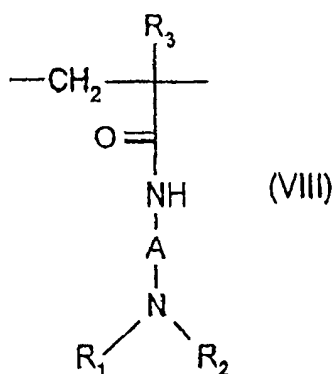
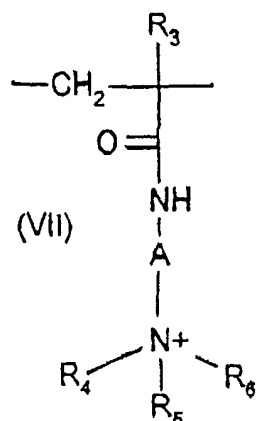
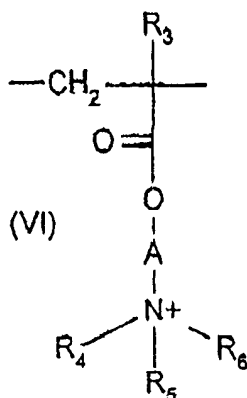
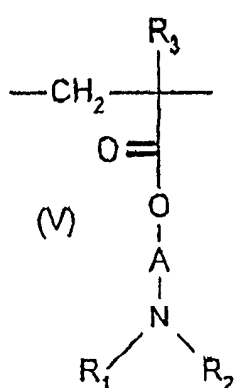
15 优选的阳离子聚合物选自那些含有以下单元的聚合物，该单元包含伯、仲、叔和/或季胺基团，它们或者可以形成部分聚合物主链，或者可以包括在直接与其连接的侧链取代基上。

所使用的阳离子聚合物的数均分子量通常大约介于 $500-5 \times 10^6$ ，优选大约介于 $10^3-3 \times 10^6$ 。

20 在可以提及的阳离子聚合物中，更特别地是聚胺、聚氨基酰胺和聚季铵型聚合物。

这些都是已知产品。它们具体描述于法国专利 2 505 348 和 2 542 997 中。在所述聚合物中，可以提及的有：

(1) 衍生自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或酰胺的均聚物或共聚物，并且包
25 含至少一种下式 (V)，(VI)，(VII) 或 (VIII) 的单元：



其中:

R_3 , 它可以相同或不同, 代表氢原子或 CH_3 基团;

A, 它可以相同或不同, 代表 1-6 个碳原子的线形或支化的烷基基团,

5 优选 2 或 3 个碳原子, 或 1-4 个碳原子的羟基烷基基团;

R_4 , R_5 和 R_6 , 它们可以相同或不同, 代表含有 1-18 个碳原子的烷基基团或苄基基团并优选含有 1-6 个碳原子的烷基基团;

R_1 和 R_2 , 它们可以相同或不同, 代表氢原子或含有 1-6 个碳原子的烷基基团, 并优选甲基或乙基;

10 X 代表衍生自无机酸或有机酸的阴离子, 如甲氧硫酸根阴离子或卤素如氯或溴。

类型 (1) 的聚合物还可以含有一种或多种衍生自共聚单体的单元, 可以选自丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、乙酰丙酮丙烯酰胺类、在氮原子上用低级 (C_1 - C_4) 烷基取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺类、丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯、乙烯基内酰胺如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基乙内酰胺和乙烯基酯。

因此, 在类型 (1) 的这些聚合物中, 可以提及的是:

- 丙烯酰胺和用二甲基硫酸酯或用二甲基卤化物季铵化的二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯的共聚物，如由 Hercules 公司以商品名 Hercofloc® 出售的产品，
 - 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物，例如描述于专利申请 EP-A-080 976 并且由 Ciba Geigy 公司以商品名 Bina Quat P 100® 出售的产品，
 - 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基甲氧硫酸铵的共聚物，由 Hercules 公司以商品名 Reten® 出售，
 - 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，如由 ISP 公司以商品名“Gafquat®”出售的产品，例如“Gafquat® 734”或“Gafquat® 755”，或称之为“Copolymer® 845, 958 和 937”的产品。这些聚合物详细描述于法国专利 2 077 143 和 2 393 573 中，
 - 二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯/乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮三元聚合物，如由 ISP 公司以商品名 Gaffix® VC 713 出售的产品，
 - 乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酰氨基丙基二甲基胺共聚物，特别是由 ISP 公司以商品名 Styleze® CC 10 出售的产品，以及
 - 季铵化的乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺共聚物，如由 ISP 公司以商品名“Gafquat® HS 100”出售的产品。
- 20 (2) 含有季铵基团的纤维素醚衍生物，描述于法国专利 1 492 597，特别是由 Union Carbide Corporation 公司以商品名“JR®”(JR 400、JR 125 和 JR 30M) 或“LR®”(LR 400 或 LR 30M) 出售的聚合物。这些聚合物在 CTFA 中的定义为羟乙基纤维素的季铵盐，它是通过羟乙基纤维素和用三甲基铵基团取代的环氧化物反应制备的。
- 25 (3) 阳离子纤维素衍生物，如用一种季铵盐水溶性单体接枝的纤维素共聚物或纤维素衍生物，并且特别描述于美国专利 4 131 576 中，如羟烷基纤维素，例如羟甲基-、羟乙基-或羟丙基接枝纤维素，特别是用甲基丙烯酰基乙基三甲基铵、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵或二甲基二烯丙基铵盐接枝。
- 30 对应于该定义的市售产品更特别地是由 National Starch 公司以商品名“Celquat® L 200”和“Celquat® H 100”出售的产品。
- (4) 阳离子多糖，更特别地描述于美国专利 3 589 578 和 4 031 307

中,如含有阳离子三烷基铵基团的瓜耳胶。例如用 2,3-环氧丙基三甲基铵的一种盐(如氯化物)改性的瓜耳胶。

这些产品更特别地由 Meyhall 公司以商品名 Jaguar® C13 S、Jaguar® C 15、Jaguar® C 17 或 Jaguar® C162 出售。

- 5 (5)由哌嗪基单元和含有直链或支化链的二价亚烷基或羟基亚烷基基团组成的聚合物,任选地被氧、硫或氮原子隔开,或被芳香族或杂环隔开,以及这些聚合物的氧化和/或季铵化产物。这些聚合物具体描述于法国专利 2 162 025 和 2 280 361。

- 10 (6)水溶性聚氨基酰胺,特别是由一种酸性化合物和一种聚胺的缩聚反应制备的聚合物;这些聚氨基酰胺可以用以下化合物交联:表卤代醇、二环氧化物、二酸酐、不饱和二酸酐、双-不饱和衍生物、双-卤代醇、双-氮杂环丁烷、双-卤代酰基二胺、双-卤代烷基或用一种由二官能度的活性化合物和以下化合物反应得到的低聚物:双-卤代醇、双-氮杂环丁烷、双-卤代酰基二胺、双-卤代烷基、表卤代醇、二环氧化物或
15 双-不饱和衍生物;交联剂的用量范围是 0.025-0.35 摩尔/聚氨基酰胺的胺基团;这些聚氨基酰胺可以是烷基化的或者,如果它们含有一个或多个叔胺官能团,它们可以是季铵化的。这些聚合物具体描述于法国专利 2 252 840 和 2 368 508 中。

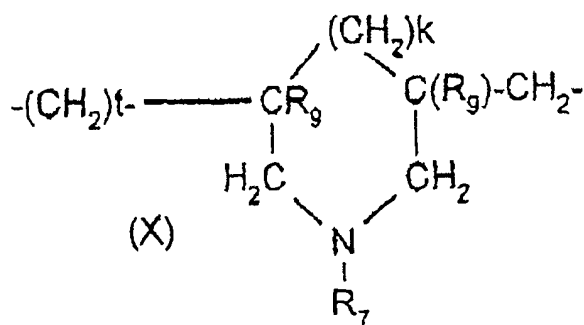
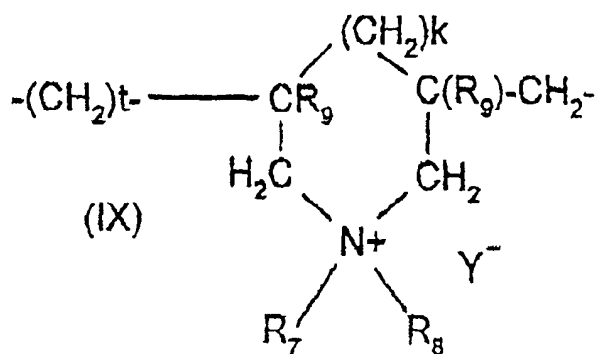
- 20 (7)聚氨基酰胺衍生物,由聚亚烷基多胺和聚羧酸的缩合反应,然后用二官能度试剂烷基化而得到。可以提及的是,例如,己二酸/二烷基氨基羟烷基二亚烷基三胺聚合物,其中烷基基团含有 1-4 个碳原子,并优选代表甲基、乙基或丙基。这些聚合物具体描述于法国专利 1 583 363 中。

- 25 在这些衍生物中,更特别地可以提及的有己二酸/二甲基氨基羟丙基/二亚乙基三胺聚合物,由 Sandoz 公司以商品名“Cartaretine® F、F4 或 F8”出售。

- 30 (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胺与一种羧酸反应得到的聚合物,羧酸选自二甘醇酸和具有 3-8 个碳原子的饱和脂肪族二羧酸。聚亚烷基多胺和二羧酸之间的摩尔比介于 0.8:1 到 1.4:1;由此得到的聚氨基酰胺与表氯醇以摩尔比:表氯醇相对于聚氨基酰胺的仲胺基团介于 0.5:1 到 1.8:1 进行反应。这种聚合物具体描述于美国专利 3 227 615 和 2 961 347 中。

此种类型的聚合物具体地由 Hercules Inc 公司以商品名“Hercosett® 57”出售。或由 Hercules 公司以商品名“PD 170®”或“Delsette® 101”出售，它是己二酸/环氧丙烷/二亚乙基三胺共聚物。

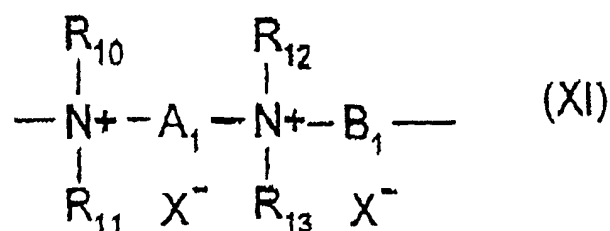
- (9) 烷基二烯丙基胺或二烷基二烯丙基铵的环状聚合物，如含有对应于式 (IX) 或 (X) 的单元作为链的主要构成单元的均聚物或共聚物：



- 其中标记 k 和 t 等于 0 或 1， $k+t$ 的和等于 1； R_9 代表氢原子或甲基基团； R_7 和 R_8 彼此独立地代表含有 1-6 个碳原子的烷基基团、其中烷基基团优选含有 1-5 个碳原子的羟烷基基团、低级 C_1 - C_4 酰氨基烷基基团，或 R_7 和 R_8 可以与它们所连接的氮原子一起代表杂环基团如哌啶基或吗啉基； R_7 和 R_8 优选彼此独立地代表含有 1-4 个碳原子的烷基基团； Y^- 是一个阴离子，如溴、氯、乙酸盐、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。这些聚合物具体描述于法国专利 2 080 759 和其附加证书 2 190 406 中。

- 在上述聚合物中，更优选可以提及的是二甲基二烯丙基氯化铵均聚物，由 Calgon 公司以商品名“Merquat® 100”出售（及其重均分子量较低的同系物）和二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物，以商品名“Merquat® 550”出售。

(10) 含有对应于下式的重复单元的季二铵聚合物:



在式 (XI) 中:

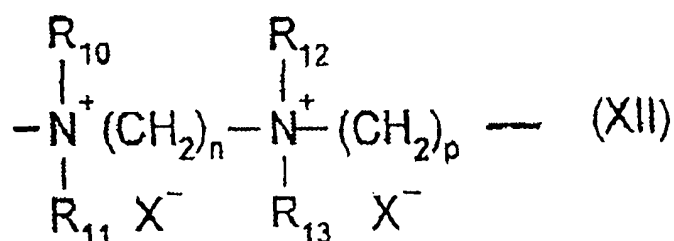
- R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} , 它们可以相同或不同, 代表含有 1-20 个碳原子的脂肪族、脂环族或芳基脂肪族基团, 或低级羟烷基芳香族基团, 或者 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 与它们所连接的氮原子一起或分别构成杂环, 任选地含有一种不同于氮的第二杂原子, 或者 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 代表线形或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基基团, 被腈基、酯基、酰基或酰胺基团或 $\text{-CO-O-R}_{14}\text{-D}$ 或 $\text{-CO-NH-R}_{14}\text{-D}$ 取代, 其中 R_{14} 是一个亚烷基并且 D 是季铵基团;
- 5 A_1 和 B_1 代表含有 2-20 个碳原子的聚亚甲基基团, 它可以是线形或支化的、饱和或不饱和的, 并且它可以含有, 连接到或插入到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亚砷、二硫化物、氨基、烷基氨基、羟基、季铵、脲基、酰胺或酯基团, 并且 X^- 代表一个阴离子, 衍生自一种无机或有机酸;
- 10 A_1 , R_{10} 和 R_{12} 可以与它们所连接的两个氮原子形成一个哌嗪环; 此外如果 A_1 代表线形或支化的、饱和或不饱和的亚烷基或羟基亚烷基基团, 则 B_1 还可以代表基团 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CO-D-OC-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$, 其中 D 代表:
- a) 一种式 -O-Z-O- 的二醇残基, 其中 Z 代表线形或支化的烃基基团或一种对应于下式之一的基团:
- 20 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
 $\text{-[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_y\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$
- 其中 x 和 y 代表一个 1-4 的整数, 代表确定的和唯一的聚合度或代表平均聚合度 1-4 的任何数值;
- b) 一种双-仲二胺残基, 如哌嗪衍生物;
- 25 c) 一种式 -NH-Y-NH- 的双-伯二胺残基, 其中 Y 代表线形或支化的烃基基团, 或二价基团 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$;
- d) 一种式 -NH-CO-NH- 的次脲基基团。

优选 X^- 是一个阴离子如氯或溴。

这些聚合物的数均分子量通常介于 1000-100 000。

这种类型的聚合物具体描述于法国专利 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
5 853、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。

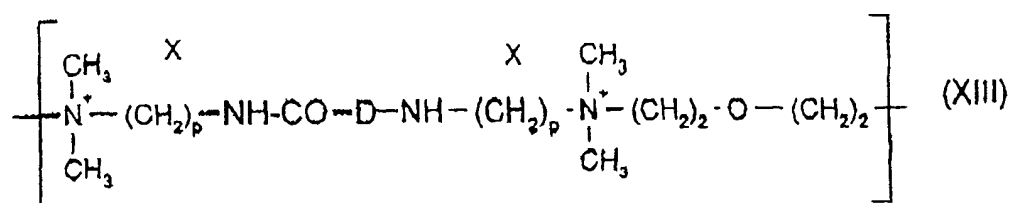
更优选地可以使用由对应于下式 (XII) 的重复单元组成的聚合
物:



10

其中 R_{10} , R_{11} , R_{12} 和 R_{13} , 它们可以相同或不同, 代表大约含有 1-4 个
碳原子的烷基或羟烷基基团, n 和 p 是大约 2-20 的整数, 并且 X^- 是一
个阴离子, 衍生自一种无机或有机酸。

(11) 由式 (XIII) 的重复单元组成的聚季铵聚合物:



15

其中 p 代表一个大约 1-6 的整数, D 可以是空的或可以代表基团-
(CH_2) r -CO-, 其中 r 代表一个等于 4 或 7 的数,

X^- 是一个阴离子。

这种聚合物可以根据描述于美国专利 4 157 388、4 702 906 和 4
20 719 282 的方法制备。它们具体描述于专利申请 EP-A-122 324。

在这些产品中, 可以提及的有, 例如由 Mirapol 公司出售的
“Mirapol® A 15”、“Mirapol® AD1”、“Mirapol® AZ1”和“Mirapol®
175”。

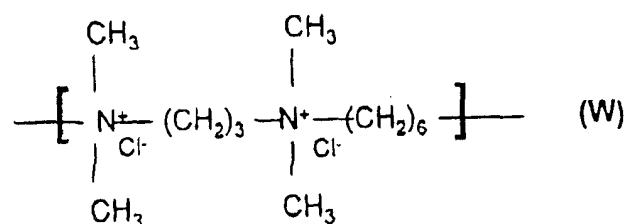
(12) 乙烯基吡咯烷酮和乙烯基咪唑的季铵聚合物, 例如由 BASF 公司以商品名 Luviquat® FC 905、FC 550 和 FC 370 出售的产品。

(13) 聚胺如 Polyquart® H (Henkel 公司出售), 它的 CTFA 命名为“聚乙二醇(15)牛油基聚胺”。

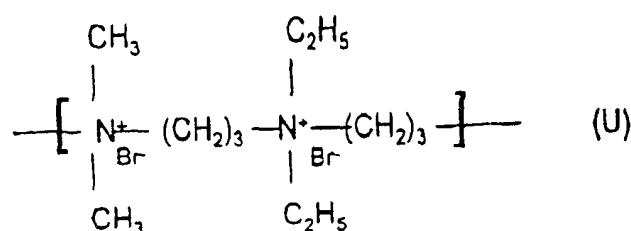
- 5 (14) 交联的甲基丙烯酰氧基 (C₁-C₄) 烷基三 (C₁-C₄) 烷基铵盐聚合物, 如通过用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯的均聚得到的聚合物, 或通过丙烯酰胺和用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯的共聚, 该均聚物或共聚物随后用一种含有烯烃不饱和度的化合物交联, 特别是亚甲基二丙烯酰胺。更优选地可以使用分散体形式的交联丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵共聚物 (20/80 重量) (在矿物油中含有 50 重量%的所述共聚物)。该分散体由 Allied Colloids 公司以商品名 “Salcare® SC 92” 出售。还可以使用交联的甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵均聚物, 在矿物油中或在液体酯中含有约 50 重量%该均聚物。该分散体由 Allied Colloids 公司以商品名 “Salcare® SC 95” 和 “Salcare® SC 96” 出售。

在本发明中可以使用的其它阳离子聚合物是聚亚烷基亚胺, 特别是聚亚乙基亚胺, 含有乙烯基吡啶或乙烯基吡啶鎓单元的聚合物, 聚胺和表氯醇的缩合物, 季铵聚脲和甲壳素衍生物。

- 20 在所有可用于本发明的阳离子聚合物中, 优选使用 (1), (9), (10), (11), (12) 和 (14) 类型的聚合物, 并且甚至更优选由下式 (W) 和 (U) 的重复单元组成的聚合物:



并且特别是它们的分子量, 由凝胶渗透色谱测定, 介于 9500-9900;



并且特别是它们的分子量大约是1200(由凝胶渗透色谱测定)。

在根据本发明的组合物中,阳离子聚合物的浓度范围可以是相对于组合物总重量的0.01-10重量%,优选0.05-5%,甚至更优选0.1-3%。

5 两性聚合物

根据本发明可以使用的两性聚合物可以选自包含随机分布在聚合物链中的单元K和M的聚合物,其中K代表衍生自一种包含至少一个碱性氮原子的单体的单元,并且M代表衍生自一种包含一个或多个羧酸或磺酸基团的酸性单体的单元,或K和M可以代表衍生自两性离子羧基甜菜碱或磺基甜菜碱单体的基团;

15 K和M还可以代表一种包含伯、仲、叔或季胺基团的阳离子聚合物链,其中至少一个胺基团带有通过烃基基团连接的羧酸或磺酸基团,或者K和M形成含有 α,α -二羧基亚乙基单元的聚合物的部分链,其中羧基基团之一已经和一种包含一个或多个伯或仲胺基团的聚胺反应过。

对应于以上定义的两性聚合物更特别优选地选自下列聚合物:

(1)由一种衍生自带有一个羧基的乙烯基化合物的单体和一种衍生自含有至少一个碱性原子的乙烯基化合物的取代碱性单体共聚得到的聚合物,前一种单体更特别地如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、 α -氯丙烯酸;后一种单体更特别地如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。这些化合物描述于美国专利3 836 537。

还可以提及的是丙烯酸钠/丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵共聚物,由Henkel公司以商品名Polyquart® KE 3033出售。

25 乙烯基化合物还可以是一种二烷基二烯丙基铵盐如二甲基二烯丙基氯化铵。丙烯酸和后一种单体的共聚物由Calgon公司以商品名Merquat® 280、Merquat® 295和Merquat® Plus 3330出售。

(2)含有衍生自下列单体的单元的聚合物:

30 a)至少一种选自在氮原子上用烷基基团取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单体,

b)至少一种含有一个或多个活性羧基的酸性共聚单体,和

c)至少一种碱性共聚单体,如含有伯、仲、叔和季胺取代基的丙

烯酸和甲基丙烯酸酯的酯，以及用二甲基或二乙基硫酸酯季铵化的二甲基氨基甲基丙烯酸乙酯产物。

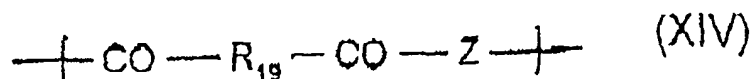
- 根据本发明更特别优选的 N-取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺是以下基团，其中烷基基团含有 2-12 个碳原子，更特别是 N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-癸基丙烯酰胺、N-十二烷基丙烯酰胺和相应的甲基丙烯酰胺。

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含有 1-4 个碳原子的烷基单酯，或酸酐。

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

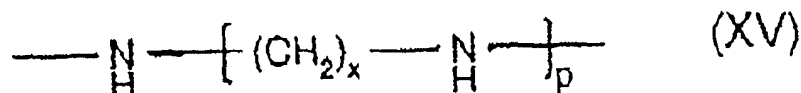
特别优选使用 CTFA(第四版, 1991)命名为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁基氨基甲基丙烯酸乙酯的共聚物，如由 National Starch 公司以商品名 Amphomer®或 Lovocryl® 47 出售的产品。

- 15 (3) 交联并烷基化的聚氨基酰胺，部分或全部衍生自通式如下的聚氨基酰胺：



- 其中 R_{19} 代表二价基团，衍生自饱和二羧酸、含有一个烯键式双键的单-或二脂肪族羧酸、含有 1-6 个碳原子的低级烷醇和这些酸的酯，或 20 衍生自任何一种所述酸和双(伯)或双(仲)胺的加合物的基团，并且 Z 代表双(伯)、单-或双(仲)聚亚烷基-多胺基团，并优选代表：

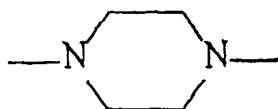
a) 比例为 60-100mol% 的如下基团



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

- 25 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) 比例为 0-40mol% 的如上基团 (XV)，其中 $x=2$ 和 $p=1$ 并且衍生自乙二胺，或该基团衍生自哌嗪：

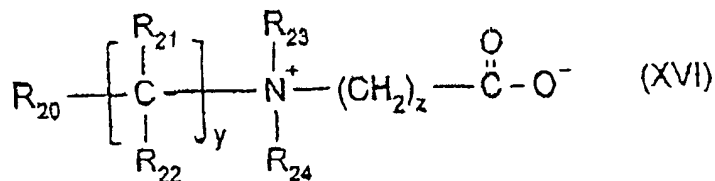


c) 比例为 0-20mol% 的 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ 基团，衍生自六亚甲基二胺，这些聚氨基酰胺通过加入二官能度交联剂交联，交联剂选自表卤醇、二环氧化物、二酸酐和双-不饱和衍生物，交联剂用量为 0.025-0.35 摩尔/聚氨基酰胺的胺基团，并通过丙烯酸、氯乙酸或链烷磺内酯或其盐的作用烷基化。

饱和羧酸优选选自含有 6-10 个碳原子的酸，如己二酸、2,2,4-三甲基己二酸和 2,4,4-三甲基己二酸、对苯二甲酸和含有一个烯键式双键的酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。

10 用于烷基化的链烷磺内酯优选丙烷磺内酯或丁烷磺内酯，并且烷基化试剂的盐优选钠盐或钾盐。

(4) 含有下式的两性离子单元的聚合物：

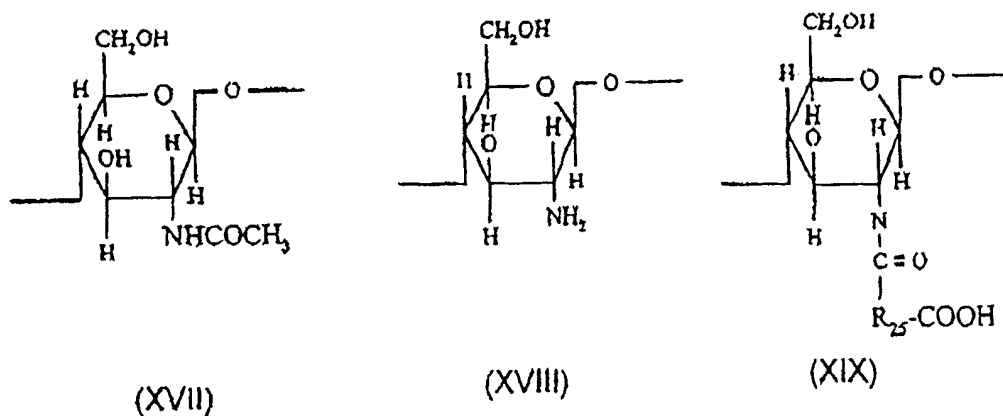


15 其中 R_{20} 代表一种可聚合的不饱和基团，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺基团， y 和 z 代表一个 1-3 的整数， R_{21} 和 R_{22} 代表氢原子、甲基、乙基或丙基， R_{23} 和 R_{24} 代表氢原子或烷基基团，使得 R_{23} 和 R_{24} 中碳原子数之和不超过 10。

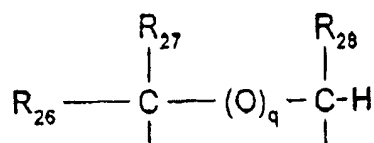
20 包含这些单元的聚合物还可以含有衍生自非两性离子的单体的单元，如二甲基或二乙基氨基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸乙酯或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或乙酸乙烯酯。

举例来说，可以提及的是甲基丙烯酸甲酯/二甲基羧甲基胺基甲基丙烯酸乙酯共聚物，如由 Sandoz 公司以商品名 Diaformer® Z301 出售的产品。

25 (5) 衍生自含有对应于下式 (XVII)、(XVIII) 和 (XIX) 的单体单元的壳聚糖的聚合物：



单元(XVII)所占的比例介于 0-30%，单元(XVIII)的比例介于 5-50%，单元(XIX)的比例介于 30-90%，应该理解的是，在该单元(XIX)中， R_{25} 代表下式的基团：



5

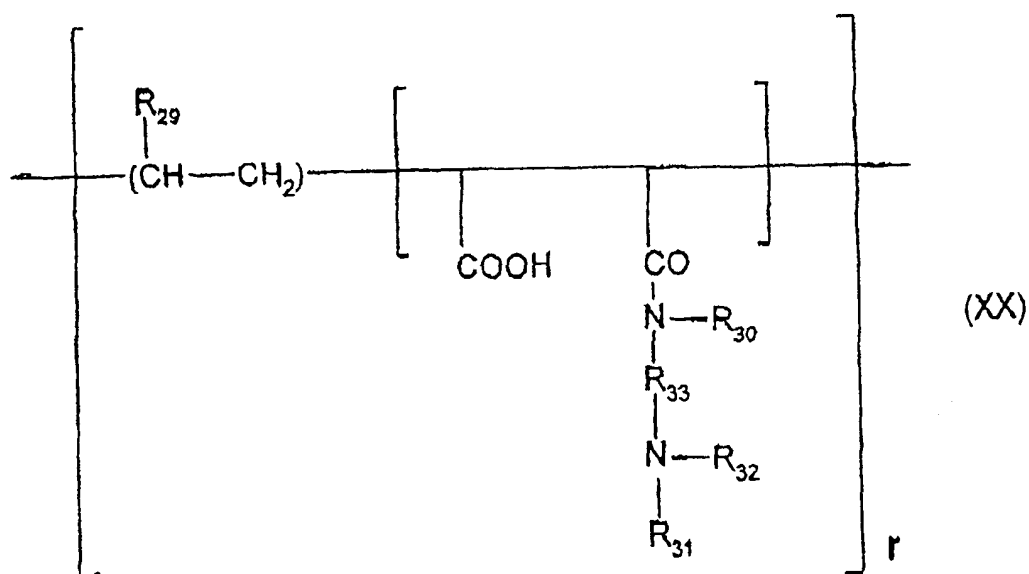
其中 q 代表 0 或 1；

如果 $q=0$ ，则 R_{26} ， R_{27} 和 R_{28} ，它们可以相同或不同，分别代表氢原子、甲基、羟基、乙酰氧基或氨基残基、单烷基胺残基或二烷基胺残基，它们任选地被一个或多个氮原子隔开和/或任选地被一个或多个胺、羟基、羧基、硫代烷基或磺酸基团所取代，硫代烷基残基(其中烷基基团带有一个氨基残基)，至少一个基团 R_{26} ， R_{27} 和 R_{28} 在这种情况下是氢原子；

或者如果 $q=1$ ，则 R_{26} ， R_{27} 和 R_{28} 分别代表氢原子，以及由这些化合物和碱或酸形成的盐。

15 (6) 衍生自 N-羧基烷基化的壳聚糖的聚合物，如 N-羧甲基壳聚糖或 N-羧丁基壳聚糖，由 Jan Dekker 公司以商品名“Evalsan®”出售。

(7) 对应于如下通式(XX)的聚合物，例如在法国专利 1 400 366 中：



其中 R_{29} 代表氢原子、 CH_3O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 或苯基基团， R_{30} 代表氢或低级烷基基团，如甲基或乙基， R_{31} 代表氢或低级烷基基团，如甲基或乙基， R_{32} 代表低级烷基基团，如甲基或乙基或对应于式 $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})$ 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} 具有如上所述的含意，

以及这些基团的高级同系物，并且含有最多 6 个碳原子，

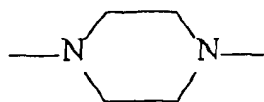
r 使得分子量介于 500-6 000 000，并且优选介于 1000-1 000 000。

(8) -D-X-D-X-类型的两性聚合物，选自：

- 10 a) 由氯乙酸或氯乙酸钠对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 代表基团



- 15 并且 X 代表符号 E 或 E'，E 或 E' 可以相同或不同，代表一个二价基团，它是在主链上具有含最多 7 个碳原子的直链或支化链的亚烷基基团，它可以被羟基基团取代或不取代，并且除氧、氮和硫原子之外，还可以含有 1-3 个芳香族环和/或杂环；氧、氮和硫原子以下列形式存在：醚、硫醚、亚砷、砷、铈、烷基胺或烯基胺基团、羟基、苄基胺、氧化胺、季铵、酰胺、酰亚胺、醇、酯和/或氨基甲酸乙酯基团：
- 20

b) 下式的聚合物:



其中 D 代表基团



- 5 并且 X 代表符号 E 或 E', 并至少一个是 E'; E 的含意如上, E' 是一个二价基团, 它是在主链上具有含最多 7 个碳原子的直链或支化链的亚烷基基团, 它可以被一个或多个羟基基团取代或不取代, 并且含有一个或多个氮原子, 氮原子被一个烷基链取代, 烷基链任选地由一个氧原子隔开, 并且必须含有一个或多个羧基官能团或者一个或多个羟基官能团, 并通过与氯乙酸或氯乙酸钠的反应甜菜碱化。

(9) (C₁-C₅) 烷基乙烯基醚/马来酸酐共聚物, 通过用 N, N-二烷基氨基烷基胺如 N, N-二甲基氨基丙胺半酰胺化或用 N, N-二链烷醇胺半酯化来部分地改性。这些共聚物还可以含有其它乙烯基共聚单体如乙烯基己内酰胺。

- 15 根据本发明特别优选的两性聚合物是 (1) 类型的那些。

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

- 20 对于染色组合物来说, 适用于染色的介质优选一种由水组成的水性介质, 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、苯甲醇和苯基乙基醇, 或二醇或二醇醚如乙二醇单甲基醚、单乙基醚和单丁基醚, 丙二醇或其醚如丙二醇单甲基醚, 丁二醇、二亚丙基二醇、还有二甘醇烷基醚如二甘醇单乙基醚或单丁基醚。每种溶剂的浓度可以是组合物总重量的约 0.5%-20%, 并优选介于约 2%-10 重量%。

根据本发明的染色组合物还可以包含其它表面活性剂, 更优选对本领域技术人员而言是众所周知的氧乙烯化或甘油化的非离子表面活性剂, 其比例范围大约是组合物总重量的 2-40%。

根据本发明, 优选使用:

- 30 1) 含有 8-22 个碳原子的脂肪醇, 并且用 1-10 摩尔的环氧乙烷

(1-10E0) 氧乙烯化。其中, 更优选可以提及的是月桂醇 (2E0)、月桂醇 (3E0)、癸醇 (3E0) 和癸醇 (5E0)。

2) 单或多甘油化的脂肪醇, 它可以由下式 (II) 代表: $\text{RO}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{O}]_m-\text{H}$, 其中 R 代表饱和或不饱和、线形或支化的基团, 含有 8-40 个碳原子, 并优选 10-30 个碳原子; m 代表一个 1-30 的数, 并优选 1-10。

在单或多甘油化的脂肪醇中, 更特别优选使用的是含有 1 摩尔甘油的 C_8/C_{10} 醇、含有 1 摩尔甘油的 $\text{C}_{10}/\text{C}_{12}$ 醇以及含有 1.5 摩尔甘油的 C_{12} 醇。

10 其它助剂

根据本发明的染色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、环状或线形或支化的硅氧烷, 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。

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%。

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现成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

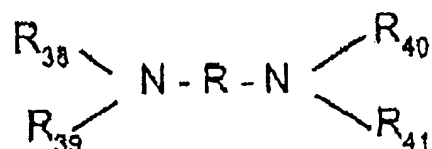
25 在氧化组合物中, 氧化剂优选选自过氧化氢、过氧化脲、碱金属溴酸盐或铁氧化物、以及过酸盐如过硼酸盐和过硫酸盐。特别优选使用过氧化氢。氧化剂优选由过氧化氢水溶液组成, 更优选地, 其滴定度范围可以是约 1-40 体积, 并且甚至更优选约 5-40 体积。

30 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。

施用于角蛋白纤维上的现复合肥物的 pH [由染色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。

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, 任选地用羟基基团或 C₁-C₄ 烷基基团所取代; R₃₈, R₃₉, R₄₀ 和 R₄₁, 它们可以相同或不同, 代表氢原子、C₁-C₄ 烷基基团或 C₁-C₄ 羟基烷基基团。

10 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: 将在使用时马上由上述染色组合物和氧化组合物制备的现成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
15 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。

以下给出一个具体实施例来说明本发明, 但是并不限制于此。

实施例 1

如下制备染色组合物:

20

染色组合物:

(活性材料以克为单位)

羧酸月桂基醚, 4.5 EO (Akypo® RLM 45, Chem Y 出售)	7
月桂基醇, 2 EO (Dehydol® LS-2-DEO-N, Cognis 出售)	4
癸醇, 5 EO (Empilan® KA-5/90-FL, Albright & Wilson 出售)	8
油醇	3
羧酸 (C13/C15) 烷基醚单乙醇酰胺, 含有 2 摩尔环氧乙烷	5
阳离子缔合聚合物 (Quatrisoft LM 200®, Amerchol 出售)	1
单乙醇胺	2
Polyquaternium 6 (Merquat® 100, Calgon 出售)	1.5
乙醇	11
丙二醇	5
双丙甘醇	5
1, 3-二羟基苯 (间苯二酚)	0.3
对-亚苯基二胺	0.3
还原剂、氧化剂.....	适量
螯合剂.....	适量
香料.....	适量
氨水 (含有 20.5% 氨).....	1.6
去矿物质水, 补足	100

- 5 在使用的時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。

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

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。

5 实施例 2

如下制备染色组合物：

染色组合物：（活性材料以克为单位）

己二醇（2-甲基-2,4-戊二醇）	5
双丙甘醇	6
羧酸月桂基醚，4.5 EO	5
氧乙烯化的椰油酰胺（4EO）	7
油醇	4
氧乙烯化的月桂醇（3EO）	2
聚甘油化的月桂醇（4摩尔）	7
氧乙烯化（66EO）和氧丙烯化的（14PO）的醇（C16/C18）的二尿烷（HMDI）	1
乙醇（96%）	9
四甲基六亚甲基二胺/二氯-1,3-丙烯缩聚物水溶液	2
3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮	0.15
1,3-二羟基苯（间苯二酚）	0.0055
1-羟基-3-氨基-苯	0.03
1,4-二氨基苯	0.4
赤酸（或 d-异抗坏血酸）	0.12
乙二胺四乙酸	0.2
58%巯基乳酸铵水溶液（含 50%巯基乳酸）	0.8
单乙醇胺（纯）	0.7
香料	0.75
氨水（含有 20%氨）	8
去矿物质水，补足	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。