



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101744736 A

(43) 申请公布日 2010. 06. 23

(21) 申请号 200911000133. 4

(22) 申请日 2009. 12. 18

(30) 优先权数据

0807319 2008. 12. 19 FR

(71) 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 M · -P · 奥多塞特 I · 斯洛泽

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

A61K 8/41 (2006. 01)

A61K 8/92 (2006. 01)

A61K 8/49 (2006. 01)

A61Q 5/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

用于角蛋白纤维的氧化染色的包含脂肪物质
和 N,N- 双 (β - 羟乙基)- 对 - 苯二胺的组合物

(57) 摘要

本发明的主题是一种氧化染色角蛋白纤维的组合物，其中角蛋白纤维特别是人角蛋白纤维，例如头发，该组合物包含：A) 至少 25% 的脂肪物质，B) 一种或多种选自 N,N-(β - 羟乙基)- 对 - 苯二胺及其与酸的相应的加成盐的氧化显色碱，C) 一种或多种不同于 B) 中所定义的氧化显色碱的附加染料前体，D) 一种或多种氧化剂，和任选地 E) 一种或多种碱性试剂。本发明的组合物由于其改善染色性能的特点脱颖而出。

1. 用于角蛋白纤维的氧化染色的组合物,包含:
 - A) 至少 25% 的脂肪物质,
 - B) 一种或多种选自 N, N-(β -羟乙基)-对-苯二胺及其与酸的相应的加成盐的氧化显色碱,
 - C) 一种或多种不同于 B) 中所定义的氧化显色碱的附加染料前体,
 - D) 一种或多种氧化剂,和任选地
 - E) 一种或多种碱性试剂。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该脂肪物质选自在室温和常压下为液态或糊状的化合物。
3. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其包含至少 25% 的不同于脂肪酸的脂肪物质。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中该脂肪物质选自烷烃、脂肪醇、脂肪酸酯、脂肪醇酯、油类和蜡。
5. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中该脂肪物质是基于非聚硅氧烷的。
6. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中该附加染料前体选自氧化显色碱和成色剂。
7. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中该染料前体选自邻-和对-苯二胺氧化显色碱、二元碱、邻-氨基酚和对-氨基酚、杂环碱以及这些化合物与酸的加成盐。
8. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中该染料前体选自对-氨基酚氧化显色碱、杂环碱以及这些化合物与酸的加成盐。
9. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中该染料前体选自间氨基酚成色剂、间-苯二胺、间-二酚、萘酚、杂环成色剂和这些化合物与酸的加成盐,优选氨基酚和 / 或间-苯二胺成色剂。
10. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中该氧化剂为过氧化物,优选过氧化氢。
11. 根据前述任一项权利要求所述的组合物,其中该碱性试剂为氨水或烷醇胺,优选烷醇胺。
12. 一种染色角蛋白纤维的方法,其中将权利要求 1 至 11 中任一项所定义的组合物施加于角蛋白纤维一段足以显示出所需着色的时间。
13. 多隔室装置,该装置含有第一隔室,其包含包括脂肪物质的组合物,第二隔室,其包含 N, N- 双 (β -羟乙基)- 对 - 苯二胺和染料前体和碱性试剂,以及第三隔室,其包含氧化剂,其中该第三隔室也可含有脂肪物质;该脂肪物质、染料前体、氧化剂和碱性试剂如前述任一项权利要求所定义。
14. 多隔室装置,该装置含有第一隔室,其包含包括脂肪物质和一种或多种氧化剂的组合物,和第二隔室,其包含 N, N- 双 (β -羟乙基)- 对 - 苯二胺、染料前体和碱性试剂;该脂肪物质、染料前体、氧化剂和碱性试剂如前述任一项权利要求所定义。
15. 多隔室装置,该装置含有第一隔室,其包含包括脂肪物质、N, N- 双 (β -羟乙基)- 对 - 苯二胺、附加染料和碱性试剂的组合物,和第二隔室,其包含一种或多种氧化剂;该脂肪物质、染料前体、氧化剂和碱性试剂如前述任一项权利要求所定义。

16. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所定义的组合物用于角蛋白纤维的氧化染色的用途。

用于角蛋白纤维的氧化染色的包含脂肪物质和 N, N- 双 (β -羟乙基)- 对 - 苯二胺的组合物

[0001] 本申请的主题是用于角蛋白纤维的氧化染色的组合物。

[0002] 已知使用包含氧化性染料特别是氧化染料前体和颜色调节剂 (colouring modifier) 的染色组合物来染色角蛋白纤维, 特别是人的头发。

[0003] 氧化染料前体, 通常称作氧化显色碱 (oxidation base), 最初是无色或浅色的化合物, 当它们与氧化产品组合时, 能够通过氧化缩合方法而产生有色的和着色的化合物。它们通常是例如: 邻 - 或对苯二胺、邻 - 或对氨基酚和杂环碱化合物。

[0004] 人们还知道能够通过氧化显色碱与成色剂 (coupler) 或颜色调节剂结合而改变由这些氧化显色碱所获得的色调, 后者通常选自间二氨基苯、间氨基酚、间二酚和某些杂环化合物例如吲哚化合物。

[0005] 用作氧化显色碱和成色剂的分子的多样性能够获得丰富的颜色。

[0006] 利用这些氧化染料获得的“持久”染色, 页称为氧化染色, 还必须满足某些要求。因而, 它必须不具有毒理学方面的缺陷, 它必须使所获得的色调具有所需要的强度, 对例如光、恶劣天气、洗涤、烫发、出汗和摩擦等外界侵扰因素还具有良好的稳定性。

[0007] 该染料还必须能够覆盖住白毛发, 以及最终, 它们的选择性必须尽可能地很小, 即顺着同一根角蛋白纤维能够达到尽可能最小的染色差别, 该角蛋白纤维通常在其发梢和发根之间的被不同程度地敏化 (即伤害)。

[0008] 在毛发着色领域已经进行了很多尝试以改进染色性质, 例如使用添加剂。然而, 这些添加剂的选择是困难的, 因为其必须改进该染色组合物的染色性质, 而不会对所述组合物的其他性质产生不利影响。特别地, 这些添加剂必须对角蛋白纤维的色泽变淡 (lighten) 性质和着色施加性质没有不利影响。

发明内容

[0009] 本发明的目的是获得不具有现有技术的缺点的用于角蛋白纤维的氧化染色的新型组合物。更特别地, 本发明的目的是获得具有改进的染色性能且容易混合和施加的用于角蛋白纤维的氧化染色的组合物, 特别地其不流动且其保持在施加位置。术语“改进的染色性质”特别表示关于染色的浓度 / 强度和 / 或均匀性方面的改进。

[0010] 因此, 通过本发明实现了这一目的, 本发明的主题是用于角蛋白纤维和尤其人角蛋白纤维例如毛发的氧化染色的组合物, 该组合物包括:

- [0011] A) 至少 25% 的脂肪物质,
- [0012] B) 一种或多种选自 N, N-(β -羟乙基)- 对 - 苯二胺及其与酸的相应的加成盐,
- [0013] C) 一种或多种不同于 B) 中所定义的氧化显色碱的其他染料前体,
- [0014] D) 一种或多种氧化剂, 和任选地
- [0015] E) 一种或多种碱性试剂。

[0016] 根据本发明的组合物由于其改善的染色性的特点脱颖而出。特别地, 本发明的组合物显示出良好的强度和 / 或色饱和度 (intensity) 和 / 或在发梢和发根之间沿着纤维的

良好的颜色均匀性（也被称为染色选择性）和 / 或良好的色度。本发明的组合物易于施用于角蛋白纤维，且不易流动。这种组合物也能够获得角蛋白纤维在染色过程中的减少的分解。

[0017] 最后，通过本发明的组合物着色是牢固的，并能抵挡角蛋白纤维可能遭受的多种外部侵蚀。

[0018] 本发明的主题还在于用本发明的组合物染色角蛋白纤维的方法。

[0019] 本发明的主题还在于用于使用本发明组合物的多隔室装置。

[0020] 本发明的主题在于本发明组合物在角蛋白纤维的氧化染色中的用途。

[0021] 如上所述，本发明的组合物包含一种或多种脂肪物质。

[0022] 术语“脂肪物质”意指在常温 (25°C) 和常压 (760mmHg) 下不溶于水的有机化合物 (溶解度小于 5% 并且优选小于 1%，甚至更优选少于 0.1%)。该脂肪物质在其结构中具有至少两个硅氧烷基团的序列 (sequence) 或至少一个含有至少 6 个碳原子的烃基链。此外，脂肪物质在相同温度和压力下通常可溶于有机溶剂中，例如氯仿、乙醇、苯或十甲基环戊硅氧烷。

[0023] 根据本发明，该脂肪物质优选不是脂肪酸。

[0024] 脂肪物质特别选自低级烷烃、脂肪醇、脂肪酸酯、脂肪醇酯、油、特别是非聚硅氧烷 (non-silicone) 矿物、植物、动物或合成油，非聚硅氧烷蜡和聚硅氧烷。再次指出，基于本发明的目的，醇、酯和脂肪酸特别具有一个或多个饱和或不饱和、直链或支化的含有 6 至 30 个碳原子的烃基基团，其任选地被一个或多个羟基 (特别是 1 至 4 个) 所取代。如果它们是不饱和的，这些组合物可以包含 1 至 3 个共轭或非共轭的碳 - 碳双键。

[0025] 关于低级烷烃，其优选包含 6 至 16 个碳原子，并是直链或支化的，任选是环状的。通过实例，该烷烃可选自己烷和十二烷和异链烷烃，例如异十六烷和异癸烷。

[0026] 用于本发明组合物中的非聚硅氧烷油，被提到的有，例如：

[0027] - 动物来源的烃基油，例如全氢化角鲨烯；

[0028] - 植物来源的烃基油，如含有 6-30 个碳原子的液体脂肪酸三酸甘油酯，例如庚酸或辛酸三酸甘油酯，或另外，例如向日葵油，玉米油，大豆油，西葫芦油 (marrow oil)，葡萄籽油，芝麻油，榛子油，杏仁油，澳洲坚果油 (macadamia oil)，阿拉拉油 (arara oil)，蓖麻油，鳄梨油，辛酸 / 癸酸三酸甘油酯，例如由 Stéarineries Dubois 公司销售的那些或由 Dynamit Nobel 公司以商品名 Miglyol® 810、812 和 818 销售的那些，霍霍巴油 (jojoba oil)，牛油树脂油；

[0029] - 矿物或合成来源的包含大于 16 个碳原子的直链或支链烃，例如挥发性或非挥发性的液体石蜡、凡士林、液态凡士林、聚癸烯、氢化聚异丁烯如 Parleam®；

[0030] - 部分烃基的含氟油；被提及的含氟油有，全氟甲基环戊烷和全氟 -1,3- 二甲基环己烷；全氟 -1,2- 二甲基 - 环丁烷；全氟链烷烃类，如由 3M 公司以商品名 PF 5050® 和 PF 5060® 销售的十二氟戊烷和十四氟己烷，或由 Atochem 公司以商品名 Foralkyl® 销售的溴全氟辛烷；九氟甲氧基丁烷和九氟乙氧基异丁烷；全氟吗啉衍生物，如由 3M 公司以商品名 PF 5052® 销售的 4- 三氟甲基全氟吗啉。

[0031] 可作为脂肪物质用于本发明组合物中的脂肪醇是非氧亚烷基化的、饱和或不饱和的、直链的或支化的，并包含 6 至 30 个碳原子，更特别地 8 至 30 个碳原子；所提到的有十六

烷醇、十八烷醇和它们的混合物（十六烷醇 / 十八烷醇）、辛基十二烷醇、2-丁基辛醇、2-己基癸醇、2-十一基十五烷醇、油醇或亚油醇 (linoleyl alcohol)。

[0032] 可用于本发明的组合物的非聚硅氧烷蜡特别选自于巴西棕榈蜡，小烛树蜡，西班牙草蜡，石蜡，地蜡，植物蜡例如橄榄蜡，米糠蜡，氢化霍霍巴蜡或花卉的绝对蜡如由 Bertin 公司（法国）销售的黑醋栗花的精油蜡，动物蜡例如蜂蜡，或改性蜂蜡 (cerabellina)；根据本发明可以使用的其它蜡或蜡状物质尤其是海产品蜡 (marine wax) 如由 Sophim 公司以参考编号 M82 销售的产品，以及聚乙烯的蜡或一般聚烯烃的蜡。

[0033] 该酯是饱和或不饱和的、线性或支化的 C₁-C₂₆ 脂肪族单 - 或多元酸的与饱和或不饱和的、线性或支化的 C₁-C₂₆ 脂肪族单 - 或多元醇的酯，酯的总碳数更特别地是大于或等于 10。

[0034] 在单酯之中，可以提到山嵛酸二氢枞酸基酯；山嵛酸辛基十二烷基酯；山嵛酸异十六烷基酯；乳酸十六烷基酯；乳酸 C₁₂-C₁₅ 烷基酯；乳酸异硬脂基酯；乳酸月桂基酯；乳酸亚油基酯；乳酸油基酯；辛酸（异）硬脂基酯；辛酸异十六烷基酯；辛酸辛基酯；辛酸十六烷基酯；油酸癸基酯；异硬脂酸异十六烷基酯；月桂酸异十六烷基酯；硬脂酸异十六烷基酯；辛酸异癸基酯；油酸异癸基酯；异壬酸异壬基酯；棕榈酸异硬脂基酯；乙酰基蓖麻醇酸甲基酯；硬脂酸肉豆蔻基酯；异壬酸辛基酯；异壬酸 2-乙基己基酯；棕榈酸辛基酯；壬酸辛基酯；硬脂酸辛基酯；芥酸辛基十二烷基酯；芥酸油基酯；棕榈酸乙基酯和棕榈酸异丙基酯，棕榈酸 2-乙基己基酯，棕榈酸 2-辛基癸基酯，烷基肉豆蔻酸酯如异丙基肉豆蔻酸酯、丁基肉豆蔻酸酯、十六烷基肉豆蔻酸酯、2-辛基十二烷基肉豆蔻酸酯、肉豆蔻基肉豆蔻酸酯或硬脂基肉豆蔻酸酯，硬脂酸己基酯，硬脂酸丁酯，硬脂酸异丁酯；苹果酸二辛基酯，月桂酸己基酯，月桂酸 2-己基癸基酯。

[0035] 仍然在这一变型的范围之内，还可以使用 C₄-C₂₂ 二羧酸或三羧酸与 C₁-C₂₂ 醇的酯以及单 -、二 - 或三羧酸与 C₂-C₂₆ 二 -、三 -、四 - 或五羟基醇的酯。

[0036] 尤其提到下列物质：癸二酸二乙酯；癸二酸二异丙基酯；己二酸二异丙基酯；己二酸二正丙酯；己二酸二辛酯；己二酸二异硬脂基酯；马来酸二辛酯；十一碳烯酸甘油基酯；硬脂酰基硬脂酸辛基十二烷基酯；单蓖麻醇酸季戊四醇基酯；四异壬酸季戊四醇基酯；四壬酸季戊四醇基酯；四异硬脂酸季戊四醇酯；四辛酸季戊四醇基酯；二辛酸丙二醇酯；二癸酸丙二醇酯；芥酸十三烷基酯；柠檬酸三异丙基酯；柠檬酸三异硬脂基酯；三乳酸甘油基酯；三辛酸甘油基酯；柠檬酸三（辛基十二烷基）酯；柠檬酸三油基酯；二辛酸丙二醇酯；二庚酸新戊二醇酯；二异壬酸二甘醇酯；和二硬脂酸聚乙二醇酯。

[0037] 在上述酯当中，优选使用乙基棕榈酸酯、异丙基棕榈酸酯、肉豆蔻基棕榈酸酯、十六烷基棕榈酸酯或硬脂基棕榈酸酯，棕榈酸 2-乙基己基酯，棕榈酸 2-辛基癸基酯，烷基肉豆蔻酸酯如异丙基肉豆蔻酸酯、丁基肉豆蔻酸酯、十六烷基肉豆蔻酸酯或 2-辛基十二烷基肉豆蔻酸酯，硬脂酸己基酯，硬脂酸丁酯，硬脂酸异丁酯；苹果酸二辛基酯，月桂酸己基酯，月桂酸 2-己基癸基酯，异壬酸异壬基酯或辛酸十六烷基酯。

[0038] 组合物还可包括，作为脂肪酯的，C₆-C₃₀ 和优选 C₁₂-C₂₂ 脂肪酸的糖酯和二酯。需要提示的是，术语“糖”指含有几个醇官能团、有或没有醛或酮官能团并且含有至少 4 个碳原子的含氧的烃类化合物。这些糖可以单糖，寡糖或多糖。

[0039] 可提及的合适糖的例子包括蔗糖（或砂糖），葡萄糖，半乳糖，核糖，岩藻糖，麦芽

糖,果糖,甘露糖,阿拉伯糖,木糖和乳糖,和它们的衍生物,尤其烷基衍生物,如甲基衍生物,例如甲基葡萄糖。

[0040] 脂肪酸的糖酯可以尤其选自于前面所述糖与线性或支化的、饱和或不饱和的 C₆–C₃₀ 和优选 C₁₂–C₂₂ 脂肪酸的酯或该酯的混合物。如果它们是不饱和的,则这些化合物可以包括一种到三种共轭或非共轭的碳 – 碳双键。

[0041] 根据这一变型的酯也可选自单-,二-,三- 和四酯和聚酯,和它们的混合物。

[0042] 这些酯可以是,例如油酸酯,月桂酸酯,棕榈酸酯,肉豆蔻酸酯,山嵛酸酯,椰油酸酯,硬脂酸酯,亚油酸酯,亚麻酸酯,癸酸酯和花生四烯酸酯,或它们的混合物例如,尤其,油酸酯 – 棕榈酸酯,油酸酯 – 硬脂酸酯和棕榈酸酯 – 硬脂酸酯混合酯。

[0043] 更特别优选地使用单酯和二酯和尤其蔗糖、葡萄糖或甲基葡萄糖单 – 或二油酸酯,硬脂酸酯,山嵛酸酯,油酸棕榈酸酯,亚油酸酯,亚麻酸酯和油酸硬脂酸酯。

[0044] 可提及的例子是由 Amerchol 公司以商品名 Glucate® DO 销售的产品,它是甲基葡萄糖二油酸酯。

[0045] 也可提及下面的糖及脂肪酸的酯或该酯的混合物:

[0046] - 由 Crodesta 公司以商品名 F160、F140、F110、F90、F70、SL40 销售的产品,分别表示从 73% 单酯和 27% 二酯和三酯,从 61% 单酯和 39% 二酯、三酯和四酯,从 52% 单酯和 48% 二酯、三酯和四酯,从 45% 单酯和 55% 二酯、三酯和四酯,从 39% 单酯和 61% 二酯、三酯和四酯形成的蔗糖棕榈酸硬脂酸酯,和蔗糖单月桂酸酯;

[0047] - 以商品名 Ryoto Sugar Esters(例如参考编号 B370) 销售并且与从 20% 单酯和 80% 二酯 – 三酯 – 聚酯形成的蔗糖山嵛酸酯对应的产品;

[0048] - 由 Goldschmidt 公司以商品名 Tegosoft® PSE 销售的蔗糖单棕榈酸 – 二棕榈酸 – 硬脂酸酯 (sucrose mono-dipalmito-stearate)。

[0049] 可用于本发明的组合物中的聚硅氧烷是挥发性或非挥发性的,环状的,线性或支化的聚硅氧烷,它是未改性的或用有机基团改性,具有在 25°C 下 5×10^{-6} 到 $2.5 \text{m}^2/\text{s}$,和优选 1×10^{-6} 到 $1 \text{m}^2/\text{s}$ 的粘度。

[0050] 根据本发明可使用的聚硅氧烷可以是油,蜡,树脂或胶的形式。

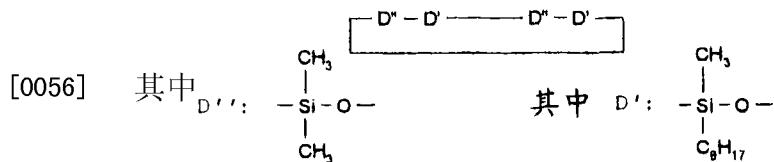
[0051] 优选,该聚硅氧烷选自于聚二烷基硅氧烷,尤其聚二甲基硅氧烷 (PDMS),和包括至少一个选自于聚(氧亚烷基)基团、氨基和烷氧基中的官能团的有机改性聚硅氧烷。

[0052] 有机基聚硅氧烷更详细地定义在 Walter Noll's "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic Press。它们能够是挥发性或非挥发性的。

[0053] 当它们是挥发性的时,聚硅氧烷更具体地选自于具有在 60°C 和 260°C 之间的沸点的那些聚硅氧烷,和甚至更具体地说选自于:

[0054] 含有 3 到 7 个和优选 4 到 5 个硅原子的环状聚二烷基硅氧烷。这些是,例如由 Union Carbide 以商品名 Volatile Silicone® 7207 或由 Rhodia 以商品名 Silbione® 70045V2 销售的八甲基环四硅氧烷,由 Union Carbide 以商品名 Volatile Silicone® 7158 和由 Rhodia 以商品名 Silbione® 70045V5 销售的十甲基环五硅氧烷,和它们的混合物。

[0055] 还可以提及具有下式的二甲基硅氧烷 / 甲基烷基硅氧烷型的环状共聚物,如由 Union Carbide 公司销售的 Volatile Silicone® FZ 3109:



[0057] 还可提到环状聚二烷基硅氧烷与有机硅化合物的混合物,如八甲基环四硅氧烷和四(三甲基甲硅烷基)季戊四醇的混合物(50/50)以及八甲基环四硅氧烷和氨基-1,1'-双(2,2,2',2',3,3'-六(三甲基甲硅烷基))新戊烷的混合物;

[0058] (ii) 含有2到9个硅原子并具有小于或等于 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (在25°C下)的粘度的线性挥发性聚二烷基硅氧烷。例子是由Toray Silicone公司以商品名SH200销售的十甲基四硅氧烷。属于这一类型的聚硅氧烷也已描述在Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan. 76, pp. 27-32, Todd & Byers "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics"中出版的文章中。

[0059] 优选使用非挥发性的聚二烷基硅氧烷,聚二烷基硅氧烷胶(gum)和树脂,用上述有机官能团改性的聚有机基硅氧烷,和它们的混合物。

[0060] 这些聚硅氧烷更具体地选自聚二烷基硅氧烷,其中可主要提及含有三甲基甲硅烷基端基的聚二甲基硅氧烷。聚硅氧烷的粘度是例如根据ASTM标准445附件C在25°C下测量的。

[0061] 在这些聚二烷基硅氧烷之中,能够以非限制性方式提及下列商购产品:

[0062] -47和70047系列的Silbione®油或由Rhodia销售的Mirasil®油,例如70047V 500000油;

[0063] -由Rhodia公司销售的Mirasil®系列的油;

[0064] -Dow Corning销售的200系列的油,如具有 $60000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的粘度的DC200;

[0065] -General Electric的Viscasil®油和General Electric的SF系列(SF 96, SF 18)的某些油。

[0066] 还可以提及以名称聚二甲基硅氧烷醇(Dimethiconol, CTFA)公知的含有二甲基硅醇端基的聚二甲基硅氧烷,如Rhodia公司的48系列的油。

[0067] 在这一类型的聚二烷基硅氧烷中,还可以提到由Goldschmidt公司以名称Abil Wax®9800和9801销售的产品,它们是聚(C_1-C_{20})二烷基硅氧烷。

[0068] 根据本发明能够使用的聚硅氧烷胶尤其是聚二烷基硅氧烷和优选那些具有在200000和1000000之间的高数均分子量的聚二甲基硅氧烷,单独或作为混合物在溶剂中使用。该溶剂能够选自挥发性聚硅氧烷,聚二甲基硅氧烷(PDMS)油,聚苯基甲基硅氧烷(PPMS)油,异链烷烃,聚异丁烯,二氯甲烷,戊烷,十二烷和十三烷,或它们的混合物。

[0069] 更具体地说根据本发明能够使用的产品是混合物,如:

[0070] -从在链端上羟基化的聚二甲基硅氧烷,或聚二甲基硅氧烷醇(CTFA)与也已知为环甲基硅氧烷(cyclomethicone, CTFA)的环状聚二甲基硅氧烷,如由DowCorning公司销售的Q21401产品,所形成的混合物;

[0071] -聚二甲基硅氧烷胶以及环状聚硅氧烷的混合物,如General Electric公司的SF 1214聚硅氧烷流体产品;该产品是溶于SF 1202聚硅氧烷流体油(对应于十甲基环五硅氧烷)中的具有500000的数均分子量的SF 30胶(对应于聚二甲基硅氧烷);

[0072] - 具有不同粘度的两种 PDMS 的混合物, 和更特别地 PDMS 胶和 PDMS 油的混合物, 如 General Electric 公司的 SF 1236 产品。SF 1236 产品是具有 $20\text{m}^2/\text{s}$ 的粘度的以上所定义的 SE 30 胶, 与具有 $5 \times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ 的粘度的 SF 96 油的混合物。这一产品优选含有 15% SE 30 胶和 85% SF 96 油。

[0073] 根据本发明能够使用的有机基聚硅氧烷树脂是含有下列单元的交联硅氧烷体系：

[0074] $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{RSiO}_{3/2}$ 和 $\text{SiO}_{4/2}$

[0075] 其中 R 表示含有 1 到 16 个碳原子的烷基。在这些产品之中, 特别优选的产品是其中 R 表示 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 低级烷基, 更具体地说甲基的那些产品。

[0076] 在这些树脂之中, 可以提及以名称 Dow Corning 593 销售的产品或由 General Electric 公司以名称 Silicone Fluid SS 4230 和 SS 4267 销售的那些产品, 它们是具有二甲基 / 三甲基硅氧烷结构的聚硅氧烷。

[0077] 还可以提及尤其由 Shin-Etsu 以名称 X22-4914、X21-5034 和 X21-5037 销售的三甲基甲硅烷氧基硅酸酯型树脂。

[0078] 根据本发明能够使用的有机改性聚硅氧烷是以上定义的并且在其结构中包括经由烃基基团连接的一个或多个有机官能团的聚硅氧烷。

[0079] 除如上所述的聚硅氧烷之外, 该有机改性聚硅氧烷可以用前面提到的有机官能团官能化的聚二芳基硅氧烷, 尤其聚二苯基硅氧烷, 和聚烷基芳基硅氧烷。

[0080] 聚烷基芳基硅氧烷特别选自在 25°C 下具有 1×10^{-5} 到 $5 \times 10^{-2}\text{m}^2/\text{s}$ 的粘度的线性和 / 或支化的聚二甲基 / 甲基苯基硅氧烷和聚二甲基 / 二苯基硅氧烷。

[0081] 在这些聚烷基芳基硅氧烷之中, 可提及的例子包括以下列名称销售的产品 :

[0082] Rhodia 的 70641 系列的 Silbione® 油 ;

[0083] Rhodia 的 Rhodorsil® 70633 和 763 系列的油 ;

[0084] Dow Corning 公司的 Dow Corning 556 化妆品级流体油 ;

[0085] Bayer 公司的 PK 系列的聚硅氧烷, 如 PK20 产品 ;

[0086] Bayer 公司的 PN 和 PH 系列的聚硅氧烷, 如 PN1000 和 PH1000 产品 ;

[0087] General Electric 的 SF 系列的某些油, 如 SF 1023, SF 1154, SF 1250 和 SF 1265。

[0088] 在有机改性聚硅氧烷之中, 可以提及聚有机基硅氧烷, 它包括 :

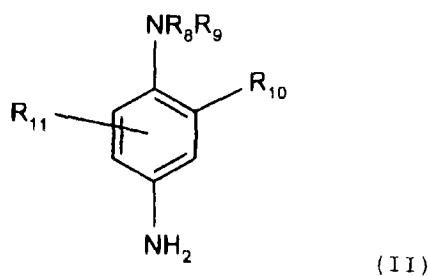
[0089] - 任选包括 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 烷基的聚亚乙基氧基和 / 或聚亚丙基氧基基团, 如由 DowCorning 公司以名称 DC 1248 销售的已知为聚二甲基硅氧烷共聚多元醇 (dimethicone copolyol) 的产品或 Union Carbide 公司的 Silwet® L 722, L7500, L 77 和 L 711 油, 以及由 Dow Corning 公司以名称 Q25200 销售的 (C12) 烷基甲基聚硅氧烷共聚多元醇 (alkylmethicone copolyol) ;

[0090] - 取代或未被取代的胺基, 如由 Genesee 公司以名称 GP 4 聚硅氧烷流体和 GP 7100 销售的产品, 或由 Dow Corning 公司以名称 Q28220 和 Dow Corning 929 或 939 销售的产品。取代的胺基是, 尤其, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 氨基烷基 ;

[0091] - 烷氧基化基团, 如由 SWS Silicones 以名称 Silicone Copolymer F-755 销售的产品, 和由 Goldschmidt 公司销售的 Abil Wax® 2428, 2434 和 2440。

[0092] 优选的脂肪物质既不是氧亚烷基化的也不是甘油化的。

- [0093] 更特别的，脂肪物质选自那些在室温和大气压下是液体或糊状物的化合物。
- [0094] 优选，脂肪物质是在 25℃ 温度下和大气压下为液体的化合物。
- [0095] 脂肪物质优选自低级烷烃、脂肪醇、脂肪酸酯、脂肪醇酯、油类，特别是非聚硅氧烷矿物、植物或合成油、和聚硅氧烷。
- [0096] 根据一个实施方案，脂肪物质选自液态凡士林、聚癸烯和脂肪酸或脂肪醇的液态酯，或其混合物，特别地，本发明组合物的脂肪物质为非聚硅氧烷型的。
- [0097] 优选为烷烃或烃和聚硅氧烷。
- [0098] 根据本发明的组合物包含至少 25% 的脂肪物质。优选地，该脂肪物质的浓度占组合物总重量的 25 重量% 至 80 重量%，甚至更优选 25 重量% 至 65 重量%，更优选 30 重量% 至 55 重量%。
- [0099] 根据本发明的组合物，优选包含总量为相对于该组合物总重量的 0.0005 重量% 至 12 重量% 的 N,N- 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺和 / 或其与酸的加成盐的。优选地，其包含总量为相对于该组合物总重量的 0.005 重量% 至 8 重量%，更优选 0.05 重量% 至 5 重量% 的 N,N- 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺和 / 或其与酸的加成盐。
- [0100] 除选自 N,N- 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺和 / 或其与酸的加成盐的氧化显色碱之外，该组合物包括一种或多种附加染料前体。
- [0101] 这种或这些附加染料前体选自不同于 N,N 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺和 / 或其与酸的加成盐的氧化显色碱和成色剂。
- [0102] 在本发明情况下可以使用的氧化显色碱选自在氧化染色中通常所知的那些氧化染料，且其中可特别提及的为不同于 N,N- 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺的邻 - 苯二胺和对 - 苯二胺和 / 或其与酸的加成盐、二元碱 (double base)、邻 - 氨基酚和对 - 氨基酚、杂环碱以及这些化合物与酸的加成盐。
- [0103] 特别地，这些氧化显色碱为阳离子型。
- [0104] 用于本发明情况下的对苯二胺可特别地选自下式 (II) 的化合物及其与酸的加成盐：
- [0105]



- [0106] 其中：
- [0107] ■ R₈ 表示氢原子、C₁-C₄ 烷基、单羟基 C₁-C₄ 烷基、多羟基 C₂-C₄ 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基或被含氮的基团、苯基或 4' - 氨基苯基取代的 C₁-C₄ 烷基；
- [0108] ■ R₉ 表示氢原子、C₁-C₄ 烷基、多羟基 C₂-C₄ 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基、或被含氨基团取代的 C₁-C₄ 烷基；
- [0109] ■ R₈ 和 R₉ 也可与与其相连的氮原子形成包含 5 或 6 元环的含氮杂环，其任选的被一个或多个烷基、羟基或脲基取代；

[0110] ■ R₁₀ 表示氢原子、卤素原子例如氯原子、或 C₁-C₄ 烷基、磺基、羧基、单羟基 C₁-C₄ 烷基或羟基 C₁-C₄ 烷氧基、乙酰氨基 C₁-C₄ 烷氧基、甲磺酰基氨基 C₁-C₄ 烷氧基或氨基甲酰基氨基 C₁-C₄ 烷氧基；

[0111] ■ R₁₁ 表示氢原子或卤素原子或 C₁-C₄ 烷基。

[0112] 在上面的化学式 (II) 的含氨基团中, 特别要提到的是氨基、单 (C₁-C₄) 烷基氨基、二 (C₁-C₄) 烷基氨基、三 (C₁-C₄) 烷基氨基、单羟基 (C₁-C₄) 烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基。

[0113] 在上面的化学式 (II) 的对苯二胺中, 特别要提到的是其中可提及的对 - 苯二胺类例如是 : 对 - 苯二胺, 对 - 甲苯二胺, 2- 氯 - 对 - 苯二胺, 2,3- 二甲基 - 对 - 苯二胺, 2,6- 二甲基 - 对 - 苯二胺, 2,6- 二乙基 - 对 - 苯二胺, 2,5- 二甲基 - 对 - 苯二胺, N,N- 二甲基 - 对 - 苯二胺, N,N- 二乙基 - 对 - 苯二胺, N,N- 二丙基 - 对 - 苯二胺, 4- 氨基 -N, N- 二乙基 -3- 甲基苯胺, 4-N, N- 双 (β - 羟乙基) 氨基 -2- 甲基苯胺, 4-N, N- 双 (β - 羟乙基) 氨基 -2- 氯苯胺, 2- β - 羟乙基 - 对 - 苯二胺, 2- 氟 - 对 - 苯二胺, 2- 异丙基 - 对 - 苯二胺, N-(β - 羟丙基) - 对 - 苯二胺, 2- 羟甲基 - 对 - 苯二胺, N,N- 二甲基 -3- 甲基 - 对 - 苯二胺, N- 乙基 -N-(β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺, N-(β, γ - 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- β - 羟乙基氨基 - 对 - 苯二胺, 2- β - 乙酰氨基乙基氨基 - 对 - 苯二胺, N-(β - 甲氧基乙基) - 对 - 苯二胺, 和 2- 甲基 -1-N-β - 羟乙基 - 对 - 苯二胺, 和它们与酸的加合盐。

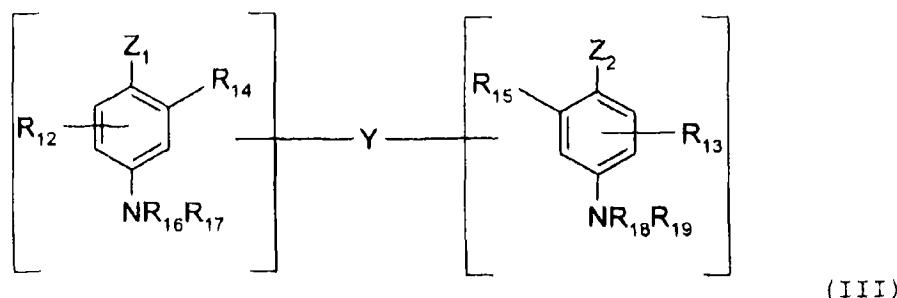
[0114] 在上面的化学式 (II) 的对苯二胺中, 特别要提到的是对苯二胺、对甲苯二胺、2- 异丙基 - 对苯二胺、2- β - 羟基乙基 - 对苯二胺、2,6- 二甲基 - 对苯二胺、2,6- 二乙基 - 对苯二胺、2,3- 二甲基 - 对苯二胺、和 2- 氯 - 对苯二胺, 以及这些化合物与酸的加成盐。

[0115] 最特别使用的是对苯二胺、对甲苯二胺, 以及这些化合物与酸的加成盐。

[0116] 根据本发明, 术语“二元碱 (double base)”应理解为含有至少两个其上带有氨基和 / 或羟基的芳环的化合物。

[0117] 在可用作根据本发明所述的组合物中的氧化显色碱的二元碱中, 具体地可提及下述化学式 (III) 的化合物, 以及这些化合物与酸的加成盐 :

[0118]



[0119] 其中 :

[0120] ■ Z₁ 和 Z₂, 相同或不同, 它们代表羟基或可被 C₁-C₄ 烷基或连接基臂 Y 取代的 -NH₂ 基团 ;

[0121] ■ 连接基臂 Y 代表含有 1-14 个碳原子的直链或支链亚烷基链, 它们可被一个或多个含氮的基团和 / 或一个或多个如氧、硫或氮原子之类的杂原子间隔或终止, 并任选地被一个或多个羟基或 C₁-C₆ 烷氧基取代 ;

[0122] ■ R₁₂ 和 R₁₃ 代表氢或卤素原子、C₁-C₄ 烷基、单羟基 C₁-C₄ 烷基、多羟基 C₂-C₄ 烷基

或氨基 C_1-C_4 烷基或连接基臂 Y；

[0123] ■ $R_{14}、R_{15}、R_{16}、R_{17}、R_{18}$ 和 R_{19} , 相同或不同, 它们代表氢原子、连接基臂 Y 或 C_1-C_4 烷基；

[0124] ■ 可理解的是化学式 (III) 的化合物每个分子仅含有一个连接基臂 Y。

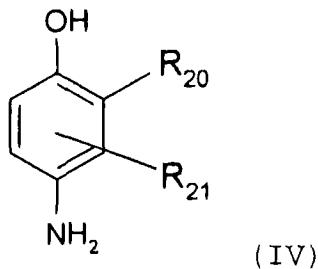
[0125] 在上述化学式 (III) 的含氮基团中, 具体地可提及氨基、单 (C_1-C_4) 烷基氨基、二 (C_1-C_4) 烷基氨基、三 (C_1-C_4) 烷基氨基、单羟基 (C_1-C_4) 烷基氨基、咪唑啉鎓和铵基。

[0126] 在上述化学式 (III) 的二元碱中, 更特别可提到的是 $N, N' - 双(\beta - 羟乙基)-N, N' - 双(4' - 氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇$ 、 $N, N' - 双(\beta - 羟乙基)-N, N' - 双(4' - 氨基苯基)乙二胺$ 、 $N, N' - 双(4 - 氨基苯基)四亚甲基二胺$ 、 $N, N' - 双(\beta - 羟乙基)-N, N' - 双(4 - 氨基苯基)四亚甲基二胺$ 、 $N, N' - 双(4 - 甲氨基苯基)四亚甲基二胺$ 、 $N, N' - 双(乙基)-N, N' - 双(4' - 氨基 -3' - 甲基苯基)乙二胺$ 和 $1,8 - 双(2,5 - 二氨基苯氧基)-3,5 - 二氧杂辛烷$, 和它们与酸的加成盐。

[0127] 在这些化学式 (III) 的二元碱中, 特别优选 $N, N' - 双(\beta - 羟乙基)-N, N' - 双(4' - 氨基苯基)-1,3-二氨基丙醇$ 、 $1,8 - 双(2,5 - 二氨基苯氧基)-3,5 - 二氧杂辛烷$, 或它们与酸的加成盐。

[0128] 可用于本发明的对 - 氨基酚可特别选自下式 (IV) 的化合物及其与酸的加成盐：

[0129]



[0130] 其中：

[0131] $-R_{20}$ 表示氢原子、卤素原子 (例如氟)、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 单羟基烷基、烷氧基 (C_1-C_4) 烷基 (C_1-C_4)、或 C_1-C_4 羟烷基 (C_1-C_4) 氨基烷基；

[0132] $-R_{21}$ 表示氢原子或卤素原子 (例如氟)、 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 氰基烷基或烷氧基 (C_1-C_4) 烷基 (C_1-C_4)。

[0133] 在上式 (IV) 的对氨基酚中, 我们更特别地可以提及对氨基酚、4 - 氨基 -3 - 甲基苯酚、4 - 氨基 -3 - 氟 - 苯酚、4 - 氨基 -3 - 羟甲基苯酚、4 - 氨基 -2 - 甲基苯酚、4 - 氨基 -2 - 羟甲基苯酚、4 - 氨基 -2 - 甲氧基甲基苯酚、4 - 氨基 -2 - 氨基甲基苯酚、4 - 氨基 -2 - ($\beta - 羟乙基 - 氨基甲基$) - 苯酚, 及其与酸的加成盐。

[0134] 甚至更优选对氨基酚和 4 - 氨基 -3 - 甲基苯酚。

[0135] 在本发明的上下文中, 邻氨基酚可作为氧化显色碱使用, 特别的选自 2 - 氨基酚、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, 和它们与酸的加成盐。

[0136] 在依照本发明的组合物中作为氧化显色碱使用的杂环碱中, 更特别可提到的是吡啶衍生物、嘧啶衍生物和吡唑衍生物, 和它们与酸的加成盐。

[0137] 在吡啶衍生物中, 更特别可提到的是已公开的化合物, 例如, 在专利 GB1026978 和

GB1153196 中所提到的,如 2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶、2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶、2-(β -甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶和 3,4-二氨基吡啶,和它们与酸的加成盐。

[0138] 在嘧啶衍生物中,更特别可提到的是已公开的化合物,例如,在德国专利 DE2359399 或日本专利 JP88-169571 和 JP91-10659 或专利申请 WO96/15765 中所提到的,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,以及吡唑并嘧啶衍生物,例如在专利申请 FR-A-2750048 中提到的那些,如吡唑并[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-羟乙基)氨基]乙醇;2-[7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基](2-羟乙基)-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;其加成盐和当互变异构平衡存在时它们的互变异构形式。

[0139] 在吡唑衍生物中,更特别可提到的是已在专利 DE3843892 和 DE4133975 和专利申请 WO94/08969、WO94/08970、FR-A-2733749 和 DE19543988 中所述,如 4,5-二氨基吡唑,例如:4,5-二氨基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基)吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苯基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(β -羟乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(β -羟乙基)吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苯基)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-异丙基吡唑和 4-氨基-5-(2'-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑;3,4-二氨基吡唑;4-氨基-1,3-二甲基-5-肼基吡唑;3,4,5-三氨基吡唑,例如: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-氨基吡唑,3,5-二氨基-4-(β -羟乙基)氨基-1-甲基吡唑;以及它们与酸的加成盐。

[0140] 优选使用 4,5-二氨基吡唑,和甚至更优选 4,5-二氨基-1-(β -羟乙基)吡唑和/或它的盐。

[0141] 也可提及的吡唑衍生物包括二氨基-N,N-二氢吡唑并吡唑酮和尤其描述在专利申请 FR-A-2886136 中的那些,如下面的化合物和它们的加合盐:2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮,2-氨基-3-乙酰基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮,2-氨基-3-(吡咯烷-1-基)-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮,4,5-二氨基-1,2-二甲基-1,2-二氢吡唑-3-酮,4,5-二氨基-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑-3-酮,4,5-二氨基-1,2-二-(2-羟乙基)-1,2-二氢吡唑-3-酮,2-氨基-3-(2-羟乙基)氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮,2-氨基-3-二甲基氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡

唑并[1,2-a]吡唑-1-酮,2,3-二氨基-5,6,7,8-四氢-1H,6H-哒嗪并[1,2-a]吡唑-1-酮,4-氨基-1,2-二乙基-5-(吡咯烷-1-基)-1,2-二氢吡唑-3-酮,4-氨基-5-(3-二甲基氨基-吡咯烷-1-基)-1,2-二乙基-1,2-二氢吡唑-3-酮,2,3-二氨基-6-羟基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮。

[0142] 优选使用2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮和/或它的盐。

[0143] 4,5-二氨基-1-(β -羟乙基)吡唑和/或2,3-二氨基-6,7-二氢-1H,5H-吡唑并[1,2-a]吡唑-1-酮和/或其加成盐优先用作杂环碱。

[0144] 用于本发明组合物的阳离子氧化显色碱,可被提到的有,例如以下组合物:特别是专利申请FR-A-2766177和FR-A-2766178中描述的对-苯二胺,例如专利申请FR-A2766177和FR-A-2766178中描述的对-氨基酚,例如专利申请FR-A-2782718,FR-A-2782716和FR-A-2782719中描述的邻-苯二胺,邻-氨基酚或阳离子二元碱,例如,专利申请FR-A-2766179中描述的双(氨基苯基)亚烷基二胺型衍生物,和阳离子杂环碱,这些化合物具有至少一个四价氮原子。

[0145] 优选地,用于本发明组合物中的阳离子氧化显色碱是阳离子对-苯二胺。

[0146] 更优选地,使用对-苯二胺的结构的阳离子氧化显色碱中存在一个变形,其中胺官能团的至少一个是含有吡咯烷(pyrrolidine)环的叔胺,其分子具有至少一个季铵化氮原子。例如文献EP-A-1348695中所描述的那些碱。

[0147] 依照本发明的组合物优选包括占组合物总重量0.0005%重量至12%重量的氧化显色碱。优选,其包含占组合物总重量0.005%重量至8%重量,以及甚至更加优选占组合物总重量的0.05%至5%重量的氧化显色碱。

[0148] 用于本发明组合物中的成色剂是那些通常用于氧化染色组合物中的(那些),例如,间-氨基酚、间-苯二胺、间-二酚、萘酚和杂环成色剂,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、吡唑啉酮、吲唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并噁唑,1,3-苯并间二氧杂环戊烯(benzodioxole)和喹啉,以及这些化合物和酸的加成盐。

[0149] 这些成色剂更优选自2,4-二胺-1-(β -羟基乙基氨基)苯、2-甲基-5-氨基苯酚、5-N-(β -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-氯代-1,3-二羟基苯、2-氨基-4-(β -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-羟基吲哚、4-羟基吲哚、4-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]-1,2,4-三唑和2,6-二甲基吡唑并-[1,5-b]-1,2,4-三唑,以及它们与酸的加成盐。

[0150] 根据一个实施方案,本发明组合物包含至少一种带有至少一个任选被取代的氨基基团的成色剂,优选氨基酚和/或间-苯二胺成色剂。根据一个特别的实施方案,组合物包含至少一个NH₂基团。

[0151] 依照本发明的组合物通常包括占组合物总重量0.0001%重量-15%重量的成色剂。优选,其包含占组合物总重量0.001%重量-10%重量的成色剂,以及甚至更优选

0.01%重量 -8%重量。

[0152] 氧化显色碱和成色剂在本发明的组合物中以加成盐的形式存在,特别是以与酸的加成盐的形式存在。

[0153] 用于本发明上下文中的与酸的加成盐特别选自盐酸盐、氢溴酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、酒石酸盐、乳酸盐、乙酸盐、烷基硫酸盐和烷基磺酸盐。

[0154] 当氧化显色碱或成色剂包含一种或多种羧酸或磺酸官能团时,希望是与碱的加成盐。本发明中染料组合物中所用的与碱的加成盐特别是那些与氢氧化钠、氢氧化钾、氨水或胺所得的。

[0155] 根据本发明的一个特别实施方案,该组合物包含一种或多种附加氧化显色碱和一种或多种成色剂。

[0156] 根据一个变形,该附加的氧化显色碱选自对-氨基酚和杂环碱以及其与相应酸的加成盐。

[0157] 根据本发明的组合物包含一种或多种氧化剂。

[0158] 该氧化剂选自例如过氧化物,例如过氧化氢或过氧化脲、碱金属的溴酸盐或铁氰酸盐,以及过酸盐,例如过硼酸盐、过碳酸盐和过硫酸盐。作为氧化剂,还可以使用一种或多种氧化还原酶,例如漆酶、过氧化物酶和2-电子氧化还原酶(例如尿酸酶),任选存在与其相应的供体(donor)或辅助因子(confactor)。

[0159] 特别优选使用过氧化氢。该氧化剂优选由过氧化氢水溶液组成。特别地,其滴定度可在大约1至40体积,和甚至更优选约5至40体积的范围内变化。

[0160] 本发明组合物中氧化剂的浓度优选占组合物总重量的0.1%至20%,更优选0.5%至10%。

[0161] 本发明的组合物可包含一种或多种碱性试剂。这种或这些碱化剂例如选自氨水、碱金属碳酸盐或碳酸氢盐,和特别是碳酸钠或碳酸氢钠或碳酸钾或碳酸氢钾,烷醇胺,例如单、二、和三乙醇胺及其衍生物,羟烷基胺和氧亚乙基化的和/或氧亚丙基化的乙二胺、钠或钾的氢氧化物、氢氧化钠、氢氧化钾、氨基酸,并且特别是碱性氨基酸,例如精氨酸或赖氨酸,以及下式(V)表示的化合物:

[0162]



(V)

[0163] 其中:

[0164] -R是任选取代有羟基或C₁-C₄烷基的亚丙基残基;

[0165] -R₂₂、R₂₃、R₂₄和R₂₅可以相同或不同,表示氢原子、C₁-C₄烷基或C₁-C₄羟烷基。

[0166] 根据一个特别的实施方案,该组合物含有少量的氨水或甚至不含氨水。根据该实施方案,该组合物优选含有一种或多种烷醇胺,特别是单乙醇胺或2-氨基-2-甲基-1-丙醇。

[0167] 根据优选的实施方案,该组合物包含至少一种有机胺,优选至少一种烷醇胺作为碱性试剂。当该组合物中含有一种以上包括烷醇胺和氢氧化铵或其盐的碱性试剂时,该有

机胺的含量优选高于氨的含量。本发明组合物中碱性试剂的浓度优选占组合物总重量的0.01%至30%，更优选0.1%至20%。

[0168] 依照本发明的染料组合物也包含一种或多种直接染料，该直接染料特别选自硝基苯染料、偶氮直接染料、次甲基直接染料和它们的加成盐。这些直接染料可以是非离子、阴离子和阳离子型的。

[0169] 该组合物也可以包含其它构成染色介质的化合物。这种染色介质通常包含，水或水和一种或多种化妆品可用有机溶剂的混合物，该溶剂优选的是水溶性的。

[0170] 有机溶剂的例子特别可提到的有醇，例如乙醇、异丙醇、苄醇和苯乙醇，或二醇或二醇醚，例如乙二醇的单甲基、单乙基或单丁基醚，丙二醇或其醚例如丙二醇单甲基醚，丁二醇、己二醇，二丙二醇和二乙二醇烷基醚例如，二乙二醇单乙基醚或二乙二醇单丁基醚。然后溶剂可以占组合物的总重量的约0.01%或35%重量，以及优选约0.1%至25%重量的浓度存在。优选地，本发明的组合物含有水。更优选水的浓度为占组合物总重量的10%至70%，更优选20%至55%。

[0171] 根据本发明的组合物还可含有一种或多种染发组合物中常用的助剂。

[0172] 术语“助剂”表示上述化合物以外的添加剂。

[0173] 作为能够使用的助剂的实例，我们可以提及阴离子的、阳离子的、非离子的、两性的、两性离子的表面活性剂或其混合物；阴离子的、阳离子的、非离子的、两性的、两性离子的聚合物、无机的或有机的增稠剂，和尤其是除根据本发明的缔合性纤维素(associative cellulose)之外的阴离子、阳离子、非离子和两性的缔合性聚合物增稠剂；抗氧化剂或还原剂；渗透剂；多价螯合剂；香料；缓冲剂；分散剂；调理剂，例如挥发性或非挥发性的、改性或未改性的硅酮；成膜剂；神经酰胺；防腐剂；遮光剂和抗静电剂。

[0174] 优选地，本发明的组合物含有一种或多种表面活性剂。

[0175] 优选地，该表面活性剂选自非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂。

[0176] 阴离子表面活性剂特别选自下述化合物的盐（特别是碱金属盐，特别是钠盐、铵盐、胺盐，例如氨基醇盐或碱土金属盐，例如镁盐）：

[0177] - 烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基酰氨基醚硫酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐、单酸甘油酯硫酸盐；

[0178] - 烷基磺酸盐、烷基酰胺磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、链烷烃磺酸盐；

[0179] - 烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐；

[0180] - 烷基磺基琥珀酸盐、烷基醚磺基琥珀酸盐、烷基酰胺磺基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酰胺盐；

[0181] - 烷基磺基乙酸盐；

[0182] - 酰基肌氨酸盐、酰基羟乙基磺酸盐和N-酰基牛磺酸盐；

[0183] - 脂肪酸例如油酸、蓖麻油酸、棕榈酸或硬脂酸、椰油酸或氢化椰油酸的盐；

[0184] - 烷基-D-半乳糖苷糖醛酸盐；

[0185] - 酰基乳酸盐；

[0186] - 聚氧亚烷基化烷基醚羧酸盐、聚氧亚烷基化烷基芳基醚羧酸盐或聚氧亚烷基化烷基酰氨基醚羧酸盐，特别是含有2至50个环氧乙烷基团的那些。

[0187] - 以及混合物。

[0188] 需要注意的是,这些不同化合物中的烷基或酰基有利地是含有 6 至 24 个碳原子,优选含有 8 至 24 个碳原子,芳基优选苯基或苄基。

[0189] 非离子表面活性剂更特别地选自单氧亚烷基化或多氧亚烷基化、单甘油化或多甘油化非离子表面活性剂。氧亚烷基单元更特别地是氧亚乙基或氧亚丙基单元或其组合,优选氧亚乙基单元。

[0190] 作为氧亚烷基化的非离子表面活性剂的实例,可提及的是:

[0191] • 氧亚烷基化的 (C_8-C_{24}) 烷基酚,

[0192] • 饱和或不饱和的、直链或支链的氧亚烷基化的 C_8-C_{30} 醇,

[0193] • 饱和或不饱和的、直链或支链的氧亚烷基化的 C_8-C_{30} 酰胺,

[0194] • 饱和或不饱和的、直链或支链的 C_8-C_{30} 的酸与聚乙二醇的酯,

[0195] • 饱和或不饱和的、直链或支链的 C_8-C_{30} 的酸与山梨糖醇的聚氧亚乙基化的酯,

[0196] • 饱和或不饱和的氧亚乙基化的植物油,

[0197] • 环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的缩合物,尤其是单独或混合物。

[0198] 该表面活性剂包含 1 至 50 摩尔数,优选 2 至 30 摩尔数的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷。有利地,非离子表面活性剂不包含任何氧亚丙基单元。

[0199] 在本发明的一个优选实施方案中,氧亚烷基化的非离子表面活性剂选自氧亚乙基化的 C_8-C_{30} 和氧亚乙基化的 $C_{18}-C_{30}$ 醇。

[0200] 作为单甘油化或多甘油化的非离子表面活性剂的实例,优选使用单甘油化或多甘油化的 C_8-C_{40} 醇。

[0201] 特别地,单甘油化或多甘油化的 C_8-C_{40} 醇具有下式的结构:

[0202] $RO-[CH_2-CH(CH_2OH)-O]_m-H$

[0203] 其中 R 表示直链或支链的 C_8-C_{40} ,优选 C_8-C_{30} 的烷基或烯基,m 表示在 1 ~ 30,优选 1 ~ 10 范围的数。

[0204] 作为适用于本发明的范围内的化合物的实例,我们可以提及具有 4 摩尔甘油的月桂醇 (INCI 名称 :POLYGLYCERYL-4LAURYL ETHER)、具有 1.5 摩尔甘油的月桂醇、具有 4 摩尔甘油的油醇 (INCI 名称 :POLYGLYCERYL-4OLEYL ETHER)、具有 2 摩尔甘油的油醇 (INCI 名称 :POLYGLYCERYL-2OLEYL ETHER)、具有 2 摩尔甘油的鲸蜡硬脂醇、具有 6 摩尔甘油的鲸蜡硬脂醇、具有 6 摩尔甘油的油鲸蜡醇和具有 6 摩尔甘油的十八碳醇。

[0205] 该醇可以代表醇的混合物,m 的值代表统计值,这意味着在商品中,多种的多甘油化脂肪醇可能以混合物的形式共存。

[0206] 在单甘油化或多甘油化的醇中,特别优选使用含有 1mol 甘油的 C_8/C_{10} 醇,含有 1mol 甘油的 C_{10}/C_{12} 醇和含有 1.5mol 甘油的 C_{12} 醇。

[0207] 优选地,本发明组合物中的表面活性剂为非离子表面活性剂。

[0208] 更特别地,本发明组合物中的表面活性剂的含量占组合物重量的 0.1 重量% 至 50 重量%,优选 0.5 重量% 至 30 重量%。

[0209] 上述助剂中每一种的含量通常占染料组合物重量的 0.01 重量% 至 20 重量%。

[0210] 当然,本领域技术人员会仔细选择任选的辅助剂,以使依据本发明组合物的本质关联的有利性能基本上不被所需的添加所损害。

[0211] 依照本发明组合物的 pH 值通常在约 3 到 12 之间和优选约 5 到 11, 优选 7 至 11。可以通过通常用于角蛋白纤维染色的酸性化试剂或碱性化试剂调整至所需值, 或者用常规缓冲体系 (buffer system) 来调整。

[0212] 碱性试剂例如前文中所述的那些。

[0213] 酸性化试剂中, 可提及的有, 如无机或有机酸例如盐酸、正磷酸、羧酸如酒石酸、柠檬酸或乳酸, 或磺酸。

[0214] 依照本发明的染料组合物可以是各种形式的, 例如液体、乳膏或凝胶, 或其他适合角蛋白纤维且特别是人头发染色的形式。

[0215] 本发明的方法为其中将如上所述的本发明的组合物施加于纤维上的方法。颜色在酸性, 中性或碱性 PH 值下显现, 和氧化剂仅在使用时加入或者与本发明组合物中的其它化合物同时或相继使用。优选, 此着色在中性 pH 下显现。

[0216] 在停留约 1 至 60 分钟, 优选约 5 至 45 分钟后, 洗涤角蛋白纤维, 任选使用香波清洗和再漂洗, 以及然后干燥。

[0217] 本发明的组合物可由至少两种组合物, 并优选两种或三种组合物的混合得到, 优选地包括包含至少一种上述氧化剂的氧化组合物。

[0218] 本发明的主题还在于多隔室染色装置或染色“试剂盒”, 其中第一隔室含有包含脂肪物质的组合物, 第二隔室包含 N,N- 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺、染料前体和碱性试剂, 和第三隔室包含氧化剂, 该第三隔室可以含有全部或部分脂肪物质。在这一实施方案中, 包含脂肪物质的组合物可以是无水的。根据本发明的目的, 术语“无水组合物”旨在表示水含量小于占该组合物重量 5 重量 %, 优选小于 2 重量 %, 和甚至更优选小于 1 重量 % 的化妆品组合物。应注意这类水更典型的是结合水, 例如盐的结晶水或在本发明组合物的制备中所用的起始材料所吸收的痕量水。

[0219] 在第二个实施方案中, 本发明的装置包括含有第一隔室, 其包含包括脂肪物质和一种或多种氧化剂的组合物, 和第二隔室, 其包含包括 N,N- 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺、附加的染料前体和一种或多种碱性试剂的组合物。该装置可与将所需混合物递送至头发的装置相匹配, 例如专利文献 FR-A-2586913 中以申请人的名字命名的装置。

[0220] 在第三个实施方案中, 本发明的装置包括第一隔室, 其含有包含脂肪物质、N,N- 双 (β - 羟乙基) - 对 - 苯二胺、附加的染料和碱性试剂的组合物, 和第二隔室, 其包含一种或多种氧化剂。

[0221] 本发明的主题还在于如上述定义的染料组合物用于角蛋白纤维特别是人角蛋白纤维例如头发的氧化染色的用途。

[0222] 下述实施例是对本发明的举例说明, 但并不限制本发明的保护范围。

[0223] 在这些实施例中, 除非有另外的说明, 所有含量均表示活性物质 (A.M) 占组合物总重量的重量百分比。

实施例

[0224] 制备以下组合物 :

[0225]

组合物 1	浓度 (g%)
二硬脂基二甲基铵锂蒙脱石 (Distearidimoniumhectorite)	3
辛基十二烷醇	11.5
二硬脂酸乙二醇酯	8
液体凡士林	64.5
碳酸亚丙基酯	1
月桂醇聚醚 -2 (Laureth-2)	1
聚山梨醇酯 21	11

[0226]

[0227]

组合物 2	浓度 (g%)
螯合剂	1
偏亚硫酸氢钠	0.7
单乙醇胺	14.5
1- 甲基 -2,5- 二氨基苯	7.25
N, N- 双 (2- 羟乙基)- 对 - 苯二胺硫酸盐 1H ₂ O	0.58
1,3- 二羟基苯	5.8
1- 羟基 -3- 氨基苯	1.45
1- β - 羟乙基氨基 -2,4- 二氨基苯二盐酸盐	0.58
NATROSOL250HHR (羟乙基纤维素)	1.5

组合物 2	浓度 (g%)
己二醇	3
二丙二醇	3
乙醇	8.25
丙二醇	6.2
抗坏血酸	0.25
水	适量至 100g

[0228]

组合物 3	浓度 (g%)
喷替酸五钠 (pentasodiumpentetate)	0.15
50%过氧化氢溶液 (200VOL. 过 氧化氢水溶液)	12
锡酸钠	0.04
焦磷酸四钠	0.03
液体凡士林	20
海地美氯铵 (Hexadimethrine Chloride) (60%活性成分在水中)	0.25
聚季铵盐 -6 (40%活性成分在水中)	0.5
水	54.1
甘油	0.5
鲸蜡基硬脂醇 (C16/C1830/70)	8
氧亚乙基化的 (33EO) 十六烷基十 八烷醇	3

组合物 3	浓度 (g%)
氧亚乙基化的 (4EO) 油菜籽酸酰胺, 以 92.3% 保护在水中 (PROTECTED OXYETHYLENATED (4EO) RAPESEEDACID AMIDE at 92.3% in water)	1.3
维生素 E	0.1
磷酸	适量至 pH2.2

[0229]

[0230] 在使用时将上述三种组合物以如下比例混合: 10g 组合物 1 与 4g 组合物 2 和 16g 组合物 3 混合。将混合物以每 1g 头发 10g 混合物的比例施加于含有 90% 白发的自然灰色发缕上。保留 30 分钟后, 漂洗头发, 用标准洗发剂冲洗并干燥。

[0231] 目测评定头发的染色程度

[0232]

实施例 1	深黑色
-------	-----

[0233] 实施例 2

[0234] 制备以下组合物 (量用 g 表示)

[0235]

	A3	A4(本发明)
肉豆蔻酸异丙酯	52	87
油醇聚醚 -10	10	10
二硬脂基二甲基铵锂蒙脱石	2.25	2.25
碳酸亚丙基酯	0.75	0.75
水	35	-

[0236]

[0237] 组合物 B' (en g)

[0238]

N,N- 双 (2- 羟乙基)- 对 - 苯二胺硫酸盐水合物	4. 524
6- 羟基苯并吗啉	2. 1895
羟乙基纤维素 (Natrosol250HHR)	1. 5
二丙二醇	3
己二醇	3
丙二醇	6. 2
单乙醇胺	15. 92
乙醇	8. 25
还原剂、螯合剂	适量
水	适量至 100

[0239] 组合物 C(in g)

[0240]

过氧化氢	6
鲸蜡基硬脂醇	2. 28
鲸蜡基硬脂醇聚醚 -25 (Ceteareth-25)	0. 57
十三烷醇聚醚 -2 (Trideceth-2) 羧酰胺 MEA	0. 85
甘油	0. 5
稳定剂、螯合剂	适量
磷酸	适量至 pH = 2
水	适量至 100

[0241]

[0242] 在使用时将组合物 A3 或 A4 与组合物 B' 和 C 以下比例混合在一起 :10g 组合物

A3 或 A4 与 4g 组合物 B' 和 15g 组合物 C。

[0243] 将获得的混合物以每 1g 头发使用 14.5g 混合物的比例施加于具有 90% 白发的自然头发和具有 90% 白发的烫发上。保留 30 分钟后，漂洗头发，用标准洗发剂冲洗并干燥。

[0244] 采用 Datacolor SF600X spectraflash(光源 D65, 角度 10°、包括镜面元件) $L^* a^* b$ 方法测试头发的颜色。

[0245] 根据该方法, L^* 表示颜色浅度。 L^* 的值最小时, 头发颜色最深。色度坐标用参数 a^* 和 b^* 表示、 a^* 表示红色 / 绿色色调轴、 b 表示黄色 / 蓝色色调轴。

[0246] 选择性：

[0247] 评价头发颜色的选择性。

[0248] 染色的选择性是指自然染色头发和高敏化染色头发之间颜色的变化。选择性 ΔE 用如下公式计算：

$$[0249] \Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

[0250] 其中 L^* 表示颜色浅度和 a^* 和 b^* 表示染色的烫发的色度坐标, 而 L_0^* 表示颜色浅度和 a_0^* 和 b_0^* 表示染色的自然头发的色度。 ΔE 的值最小时, 染色的选择性最低, 且沿纤维从发根到发梢的头发的颜色更均匀。

[0251]

混合物	头发类型	L^*	a^*	b^*	ΔE
A3+B'+C	BN	29.7	-0.6	4.8	11.1
	BP	19.2	-0.4	1.3	
A4+B'+C (本发明)	BN	28.9	-0.6	3.8	7.7
	BP	21.4	-0.6	2.3	

[0252] 以组合物 A4 获得的混合物得到了较低的颜色选择性, 因此其比以组合物 A3 获得的混合物得到了更好的颜色均匀性。