



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96180117.4

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1153562C

[22] 申请日 1996. 12. 17 [21] 申请号 96180117.4

[30] 优先权

[32] 1995. 12. 29 [33] GB [31] 9526632.6

[86] 国际申请 PCT/US1996/020185 1996. 12. 17

[87] 国际公布 WO1997/024107 英 1997. 7. 10

[85] 进入国家阶段日期 1998. 8. 25

[71] 专利权人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72] 发明人 路易斯·C·迪亚斯

罗伊纳·J·F·普兰

艾莉森·J·桑格

审查员 周英姿

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 39 页

[54] 发明名称 染发组合物

[57] 摘要

本发明披露了一种染发组合物，包括：(a) 水溶性过氧化剂；(b) 有机过氧酸氧化剂；和(c) 一种或多种氧化染发剂。该染发用品提供优异的染发和使用效率，包括优异的起始染色和良好的耐洗牢度，以及在低 pH 值下对头发损伤减少。

- 1.一种染发组合物，按重量计，包括：
 - (a)0.01%至5%的水溶性过氧氧化剂；
 - 5 (b)0.01%至5%的有机过氧酸前体氧化助剂，选自乙酰基三乙基柠檬酸酯，四乙酰基乙二胺，壬酰基苯磺酸盐，(6-辛酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐，(6-癸酰氨基己酰基)氧苯硫酸盐，过乙酸，过乳酸及其混合物；和
 - (c)0.01%至15%的一种或多种氧化染发剂；
- 10 其中水溶性过氧氧化剂和有机过氧酸前体氧化助剂的重量比在20:1至1:20的范围。
- 2.根据权利要求1的组合物，其中水溶性过氧氧化剂与氧化助剂的重量比在10:1至1:10的范围。
- 3.根据权利要求2的组合物，其中水溶性过氧氧化剂与氧化助剂的重量比在5:1至1:5的范围。
- 15 4.根据权利要求1-3中任一项的组合物，其中，过氧氧化剂与氧化助剂的摩尔比为400:1至1:5。
- 5.根据权利要求4的组合物，其中，过氧氧化剂与氧化助剂的摩尔比为200:1至1:2。
- 6.根据权利要求5的组合物，其中，过氧氧化剂与氧化助剂的摩尔比为20 3:1至10:1。
- 7.根据权利要求1-6中任一项的组合物，其中，过氧氧化剂在组合物中的用量为0.1%至4%重量。
- 8.根据权利要求7的组合物，其中，过氧氧化剂在组合物中的用量为0.2%至3%重量。
- 25 9.根据权利要求1-8中任一项的组合物，其中氧化助剂的用量以组合物的总重量计为0.1%至4%重量。
- 10.根据权利要求9的组合物，其中氧化助剂的用量以组合物的总重量计为0.2%至3%重量。
- 11.根据权利要求1-10中任一项的组合物，其中，每种氧化染发剂的用30 量为0.001%至6%重量。
- 12.根据权利要求11的组合物，其中，每种氧化染发剂的用量为0.01%至

2%重量。

13.根据权利要求 1-12 中任一项的组合物，其中，氧化染发剂的总量为 0.1%至 10%。

14.根据权利要求 13 的组合物，其中，氧化染发剂的总量为 0.5%至 5% 重量。

15.根据权利要求 1-14 中任一项的组合物，另外还包含一种或多种缓冲剂和/或头发膨胀剂。

16.根据权利要求 15 的组合物，其中，缓冲剂选自：氢氧化铵，乙胺，二丙胺，三乙胺，链烷二胺，无水碱性链烷醇胺类，多亚烷基多胺类，杂环 10 胺，碱金属的氢氧化物，碱土金属的氢氧化物，碱性氨基酸，链烷醇胺类， Na_2CO_3 ， NaHCO_3 ， K_2CO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ， NH_4HCO_3 ， CaCO_3 和 CaHCO_3 以及它们的混合物。

17.根据权利要求 16 的组合物，其中，链烷二胺为 1,3-二氨基丙烷。

18.根据权利要求 17 的组合物，其中，无水碱性链烷醇胺类为一乙醇胺 15 或二乙醇胺。

19.根据权利要求 18 的组合物，其中，无水碱性链烷醇胺类为氨基被完全取代的胺类，包含二甲氨基乙醇。

20.根据权利要求 16 的组合物，其中，多亚烷基多胺类为二亚乙基三胺。

21.根据权利要求 16 的组合物，其中，杂环胺为吗啉。

22.根据权利要求 16 的组合物，其中，碱金属的氢氧化物是氢氧化钠或 20 氢氧化钾。

23.根据权利要求 16 的组合物，其中，碱土金属的氢氧化物是氢氧化镁或氢氧化钙。

24.根据权利要求 16 的组合物，其中，碱性氨基酸是 L-藻酸、赖氨酸、 25 氧化赖氨酸或组氨酸。

25.根据权利要求 16 的组合物，其中，链烷醇胺类是二甲氨基乙醇或氨基烷基丙二醇。

26.根据权利要求 1-25 中任一项的组合物，另外还包含一种或多种过氧化物缓冲剂。

27.根据权利要求 26 的组合物，其中过氧化物缓冲剂为稀酸。 30

28.根据权利要求 27 的组合物，其中过氧化物缓冲剂为磷酸。

29.根据权利要求 1-28 中任一项的组合物, 另外还包含一种或多种表面活性剂。

30.根据权利要求 29 的组合物, 其中表面活性剂选自: 阴离子、非离子、阳离子、两性离子、两性表面活性剂, 及其混合物。

5 31.根据权利要求 1-29 中任一项的组合物, 另外还包含酶。

32. 权利要求 1-31 中任一项的组合物在对人或动物毛发进行染色中的应用。

33.一种对人或动物毛发进行染色的方法, 包括: 将包含下述的染发组合物施加至毛发上:

10 (a)0.01% 至 5% 重量的水溶性过氧化剂;

(b)0.01% 至 5% 重量的有机过氧酸前体氧化助剂, 选自乙酰基三乙基柠檬酸酯, 四乙酰基乙二胺, 壬酰基氧苯磺酸盐, (6-辛酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐, (6-癸酰氨基己酰基)氧苯硫酸盐, 过乙酸, 过乳酸及其混合物; 和

(c)0.01% 至 15% 重量的一种或多种氧化染发剂;

15 其中水溶性过氧化剂和有机过氧酸前体氧化助剂的重量比在 20: 1 至 1: 20 的范围。

34.根据权利要求 33 的方法, 其中还包含 15%至 99.9%重量的惰性稀释剂。

35.根据权利要求 32 或 33 的方法, 其中染发组合物的 pH 值为 6 至 12。

20 36.一种染发套装, 包含: 独立包装的氧化组分, 独立包装的氧化助剂组分和独立包装的染发组分, 其中氧化组分包含水溶性过氧化剂的水溶液, 其含量以组合物重量计为 0.01%至 5%重量; 氧化助剂包含有机过氧酸前体氧化助剂, 选自乙酰基三乙基柠檬酸酯, 四乙酰基乙二胺, 壬酰基氧苯磺酸盐, (6-辛酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐, (6-癸酰氨基己酰基)氧苯硫酸盐, 过乙
25 酸, 过乳酸及其混合物, 其含量以组合物的重量计为 0.01%至 5%重量; 氧化染发剂的含量为 0.01% 至 15% 重量;

其中水溶性过氧化剂和有机过氧酸前体氧化助剂的重量比在 20: 1 至 1: 20 的范围。

37.一种染发套装, 包含: 独立包装的氧化组分, 独立包装的氧化助剂组
30 分和染发组分的混合物, 其中氧化组分包含水溶性过氧化剂的水溶液, 其含量以组合物重量计为 0.01%至 5%重量; 氧化助剂包含有机过氧酸前体氧

化助剂，选自乙酰基三乙基柠檬酸酯，四乙酰基乙二胺，壬酰基氧苯磺酸盐，(6-辛酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐，(6-癸酰氨基己酰基)氧苯硫酸盐，过乙酸，过乳酸及其混合物，其含量以组合物重量计为 0.01%至 5%重量；氧化染发剂的含量为 0.01%至 15%重量；

- 5 其中水溶性过氧氧化剂和有机过氧酸前体氧化助剂的重量比在 20: 1 至 1: 20 的范围。

38.权利要求 36 或 37 的染发套装在将毛发进行氧化和染色中的应用，其中，在将过氧化氢组分施加至头发上之前，将氧化助剂、染发剂和另外的添加剂混合并施加至头发上。

染发组合物

5

技术领域

本发明涉及用于染发的染发组合物及其方法，更具体地说涉及包含过氧化氢源和选自有机过氧酸前体和/或预先形成的有机过氧酸的氧化助剂以及一种或多种氧化染发剂的染发组合物。

10

发明背景

由于在罗马帝国时代，人们已经常改变头发的颜色以便适应流行式样的变化，因此，人们希望改变头发的颜色并不是现代的一个方面。然而，将头发确切的起始颜色保持一段希望的时间已成为更为难以捉摸的目标。在开发能获得精确的长时间颜色的染发组合物时的困难在于，部分是由于头发本身的相应结构的原因，部分是由于进行有效染发过程所需的条件的原因。

通常，人的头发的状况和结构沿发轴(hair shaft)长度是不规则的。人的头发将经受各种化学和机械处理，如梳、刷、洗、加热、烫发以及暴露于阳光下。因此，相对于接近头皮处新长出的头发，在发轴两端处的头发通常呈现出损伤的痕迹。由于沿发轴长度上不规则地吸收染发剂，因此，当对头发进行染色时，这种损伤将导致不一致的染色。因此，需要一种染发组合物，该组合物在整个头发上能获得基本一致的染发结果。

一旦对头发进行染色以后，希望该颜色耐太阳和其它外部因素的褪色作用，并且该颜色能以一致的方式保持一段预定的时间。因此，希望开发一种染发组合物，在正常的清洗期间，该组合物显示出减少的褪色并提供改善的耐洗性。通常与人的头发染色有关的另一个困难是，需要对使用者头发和皮肤不产生副作用的染料体系。

多年来，人们一直致力于消除与人的头发的染色有关的许多问题。特别是，已开发出了小分子的、并能扩散入头发中的氧化性染料。正如下文将详述的，这些小分子可被过氧化物材料激活，并与其它分子反应，在发轴中形成更大的有色配合物。

为了利用氧化性染料技术对人或动物的毛发进行染色，通常需要用合适

的氧化性染色剂和至少一种染料氧化剂的混合物对毛发进行处理。过氧化氢是最为常用的染料氧化剂。然而，除染料的氧化作用以外，对头发进行过氧化氢处理还会溶解头发中的有色黑素成份，并会造成不希望的头发质量，如由于增加的脆性和头发损伤所致的很差的状态。这些不希望的质量，部分是由于常规过氧化处理(染发过程的一部分)所需的条件所致，该处理需要高 pH(>pH9)，延长的处理时间(10-60 分钟)和相当高的氧化液浓度(高达 20% 体积的氧)，以便获得有效的染料氧化。因此，需要能氧化染料并能对头发进行有效染色的染发组合物，另外，还需要能提供所希望的头发调理特性的组合物。

10 含有氧化性染料的染发组合物，除染料和过氧化物源以外，通常包含过氧化物活化剂，许多辅加的化妆品和过氧化物稳定剂。过氧化物染料氧化剂能在一定的 pH 范围(pH2-12)使氧化性染料氧化。然而，已知的是，通过使用能调节氧化液 pH 的润发剂(HSA)，可获得增强的染料氧化作用。通过对头发纤维的溶胀，所述的 HSA's 进一步增强了该氧化和染色过程，从而有助于

15 过氧化物和染发剂扩散入头发中并使染料的氧化和染发更快，更彻底。用于调节过氧化物头发氧化组合物 pH 的优选的 HSA 是包含氨(氢氧化铵)的水溶液(碱性)。然而，当以约 1% 重量组合物或更高的用量使用时，氨会使皮肤引起发炎。

可使用氧化性染料和过氧化物染料氧化剂给头发提供多种颜色。然而，

20 所述包含氧化性染料和过氧化物染料氧化剂的染发组合物不能提供消费者主要的需要，如颜色饱和度，颜色鲜明性，精确的起始颜色预定性，改善的耐洗性，改善的头发状况和改善的安全性。

申请人业已发现，在染发组合物中，包含常规过氧化物氧化剂(含有某些氧化助剂)与一种或多种氧化染发剂的混合物能获得优异的起始染发作用，在

25 规定的时间之内良好的染发剂的耐洗牢度，希望的颜色饱和度以及鲜明性，减少的头发损伤，在低 pH 值下是有效的，并且能更快速的进行染发。此外，申请人还发现，在本发明的染发组合物中，以特定用量和比例的这些氧化助剂和过氧化物源的混合物能获得优异的染发结果，在低 pH 值对头发的损伤最小，并且能更快速地进行染发。

30 因此，本发明的目的是一种快速起作用的染发组合物。

本发明的另一个目的是提供一种能获得改善染发作用的染发组合物。

本发明的再一个目的是提供一种在低 pH 值时有效的染发组合物。

本发明的又一个目的是提供一种对头发纤维具有最小损伤的染发组合物。

除非另有说明，组合物的所有百分比均以重量计。

5

发明概要

本发明的主题是一种染发组合物，该组合物适于处理人体或动物毛发。

根据本发明的一方面，提供了一种染发组合物，该组合物包括：

- (a) 水溶性过氧化剂；和
- 10 (b) 有机过氧酸前体氧化助剂；和
- (c) 一种或多种氧化染发剂。

发明详述

- 在本发明中使用的术语被处理的“头发”可以是“有生命的”，即生长在生命体上，或可以是“无生命的”，即假发，发片(hairpiece)或其它无生命纤维的集合体。优选哺乳动物，最好是人的头发。然而，羊毛、毛皮和其它含黑素的纤维均是本发明组合物适用的基材。
- 15

- 在本发明中使用的术语“染发组合物”是在广义上使用的，它将包括在此所述的过氧化物染料氧化剂，氧化助剂和一种或多种氧化染发剂的混合物以及其它的配料。此外，该染发组合物还将包括：含有其它组份的复合组合物，所述其它组份可以是或不是活性配料。因此，术语“染发组合物”适用于除包含活性氧化剂和氧化染发剂以外，还包含其它物质如多价螯合剂，增稠剂，缓冲剂，载体，表面活性剂，溶剂，抗氧化剂，聚合物，非氧化性染料和调理剂的组合物。
- 20

- 如上所述，本发明的染发组合物包含水溶性过氧化剂，以及有机过氧酸前体氧化剂和一种或多种氧化染发剂。在本发明中使用的有机过氧酸前体将覆盖能与过氧化物源一同起作用以获得增加的染料氧化作用的任何有机过氧基材料。
- 25

- 在本发明优选的组合物中，过氧酸前体和过氧组份的用量可以用重量或摩尔比来表示，和 / 或用有效氧(AO)来表示。
- 30

通常，过氧与有机过氧酸前体的重量比在约 20:1 至约 1:20，更优选从

约 10:1 至约 1:10, 尤其是从约 5:1 至约 1:5。这些重量比相应的摩尔比范围通常为, 从约 400:1 至约 1:5, 更优选从约 200:1 至约 1:2, 尤其是从约 3:1 至 10:1。

术语“有效氧”(将在实施例部分进一步定义)是能从有机过氧酸前体和
5 / 或过氧化物材料中输送至体系中的氧的理论量。在优选的组合物中, 得自有机过氧酸前体和过氧化物组份中有效氧的总量从约 0.5 至约 60, 优选从约 2 至约 55, 尤其是从约 3 至约 50。在包含过氧化氢和壬酰基氧苯磺酸盐(NOBS)的特别优选的组合物中, 过氧化物与 NOBS 组份的 AO 比从约 8:1 至约 12:1。

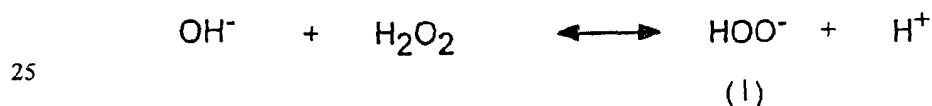
10

染料氧化和染发过程

本领域熟练技术人员知道, 为了成功地用氧化性染料对人或动物的毛发进行染色, 通常需要用染料氧化剂和氧化性染料对毛发进行处理。如前所述, 最常用的染料氧化剂是过氧化氢。

使本发明的氧化剂和氧化助剂相互反应产生用于染发的过氧酸氧化助
15 剂, 或使它们与氧化性染料反应产生用于染发的氧化性染料的机理尚不完全清楚。不被任何特定的理论所束缚, 在本发明中提出了如下的反应机理, 该机理是产生本发明组合物活性氧化剂的一般性说明。所述的机理是在标题氧化性染料下进行讨论的, 根据该机理, 这些活性氧化剂类可以与主氧化性染料中间体结合, 并与偶合剂反应, 产生有色物。

20 在所提出的机理中, 活性氧化剂类是由过氧酸前体产生的, 据信, 借助过羟基阴离子(I), 过氧酸前体进行亲核化学侵蚀, 从而形成过氧羧酸(II); 所述过羟基阴离子是由过氧化氢的去质子作用而产生的。所述亲核化学侵蚀反应通常称为过水解。过水解的一般表达式表示如下:

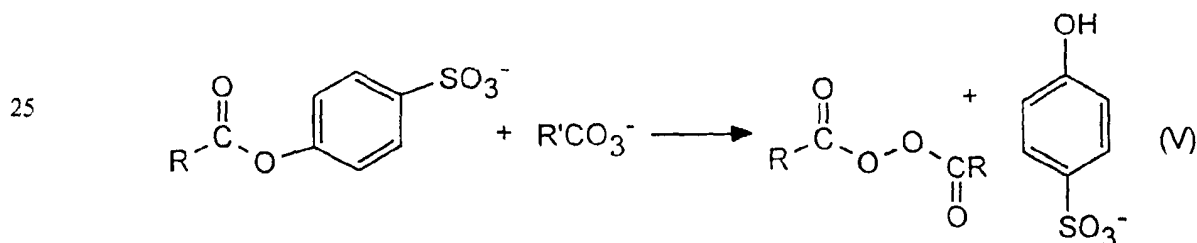
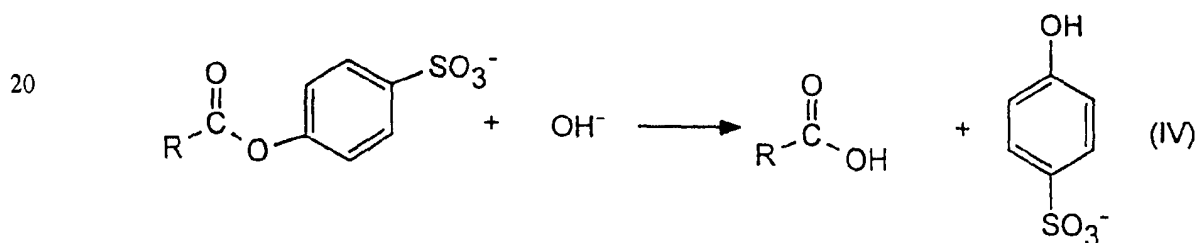
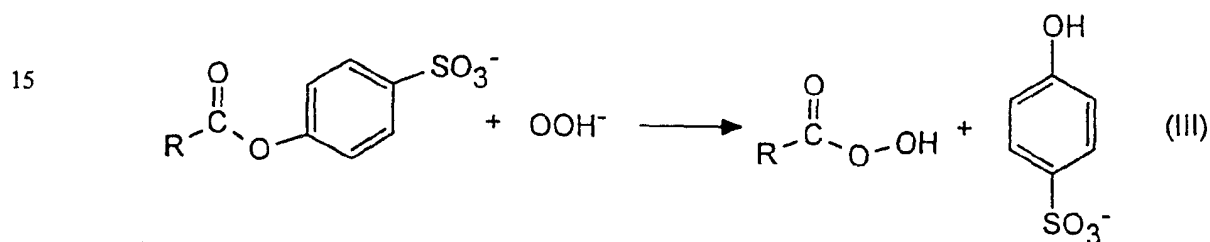


在上述例子中, R 可以是烷基或芳基, R' 是任何适合的离去基团。R

和 R' 合适的例子是在本发明标题的过氧酸漂白前体中所述的那些基团。当由过氧化氢产生过羟基阴离子(I)认为是上述过水解过程的起始步骤时,为促进这种转化,保持最佳的反应条件将是至关重要的。过氧化氢的 pKa 值从约 11.2 至约 11.6, 因此, 当氧化剂的 pH 值范围在约 9 至约 12 时, 通常是最为有效的。相反, 本发明过氧酸前体的 pKa 值在约 7 至约 9.5。

申请人已发现, 当将本发明的有机过氧酸漂白前体与过氧化物源结合使用以促进过水解反应时, 可利用宽 pH 范围的染发溶液获得染料氧化所述 pH 范围从约 2 至约 12, 从约 6 至约 12, 优选在约 7 和约 10.5 之间。合适的 pH 值可以通过使用常称作为缓冲剂和/或头发溶胀剂的物质来保持, 在本发明染发组合物中, 所述缓冲剂是选择性成分。

壬酰基氧苯磺酸盐(NOBS)过氧酸漂白活性剂的过水解由下式(III)阐明。将会影响漂白效能的、同时存在的竞争副反应是如由下式(IV)和(V)说明的二酰基过氧化物(DAP)的水解和形成:



过氧染料氧化剂

本发明的组合物包含作为基本特征的至少一种水溶性过氧染料氧化剂。在本发明中定义的水溶性化合物意指, 基本上溶于水的过氧染料氧化剂化合物。

在本发明中有用的过氧染料氧化剂通常是能产生过氧化氢水溶液的无机过氧材料。水溶性过氧染料氧化化合物在本领域中是熟知的，并且包括过氧化氢，无机碱金属过氧化物如高碘酸钠和过氧化钠，有机过氧化物如过氧化脲，过氧化蜜胺，以及无机过水合物盐氧化化合物，如过硼酸、过碳酸、过磷酸、过硅酸、过硫酸等的碱金属盐。这些无机过水合物盐可以一水合物，四水合物等掺入。如果希望的话，可使用两种或多种所述氧化剂的混合物。优选用于本发明组合物中的是过氧化氢。

过氧染料氧化剂在本发明组合物中的用量从约 0.01%至约 5%，优选从约 0.1%至约 4%，更优选从约 0.2%至约 3%重量。

10

过氧酸前体

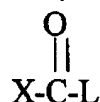
作为另一基本特征，本发明的组合物包含有机过氧酸前体氧化助剂。在本发明的组合物中，这些过氧材料对于在低 pH 下快速地对头发进行增强的染料氧化作用是很重要的，并且提供了优异的起始染发特性和在超过规定时间之外头发的耐洗牢度。

15

以染发组合物的重量计，氧化助剂的掺入量优选从 0.01%至 5%重量，更优选从 0.1%至 4%重量，最优选从 0.2%至 3%重量。

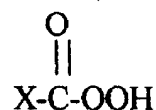
在本发明中限定的过氧酸前体是，在过水解反应中与过氧化氢反应生成过氧酸的化合物。通常，过氧酸前体可以表示为：

20



式中 L 为离去基团，X 主要是能促进过水解反应的官能团并且是弱于 L 的离去基团，因此，在过水解时，所产生的过氧酸的结构是：

25



合适的过氧酸前体化合物在 L 位置通常包含一种或多种 N-或 O-酰基基团，所述前体可从很多类物质中选出。合适的种类包括：咪唑和脲的酰基，酯，酰亚胺，内酰胺，烯醇醚，磺酸酯酰胺和酰基化衍生物。在这些类物质中有用材料的例子披露于 GB-A-1586789 中。合适的酯披露于 GB-A-836988，864798，1147871，2143231 和 EP-A-0170386 中。

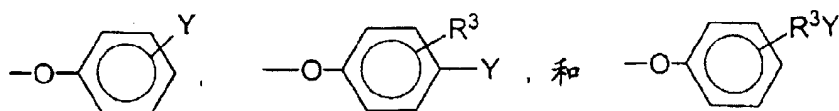
30

离去基团

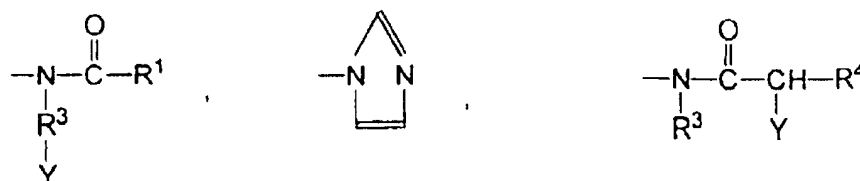
离去基团(下文称之为 L 基团)对于在所希望的时间内(例如从 0-20 分钟, 优选从 0-10 分钟, 更优选从 1-5 分钟的反应时间)发生的过水解反应必须具有足够的活性。然而, 如果 L 活性太大的话, 该活性剂在用于氧化组合

5 物中时将难于稳定。

优选的 L 基团选自如下的基团:



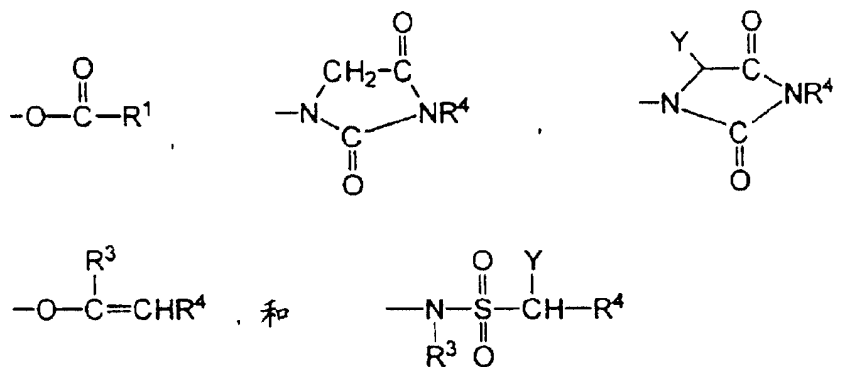
10



15



20



25

以及这些基团的混合物, 式中 R^1 为包含 1-14 碳原子的烷基, 芳基, 或烷芳基, R^3 为包含 1-8 个碳原子的烷基链, R^4 为 H 或 R^3 , Y 为 H 或加溶基, 其中加溶基是能增加 L 基团水溶性的任何合适的亲水性基团。 R^1 , R^3 和 R^4 任一个基本上可以被任何的官能团所取代, 所述的官能团例如包括: 烷基, 羟基, 烷氧基, 卤素, 胺, 亚硝酰基, 酰胺以及铵或烷基铵基团。

30

优选的加溶基为: $\text{---SO}_3^{2-}\text{M}^+$, $\text{---CO}_3^{2-}\text{M}^+$, $\text{---SO}_4^{2-}\text{M}^+$, $\text{---N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}$ 和 $\text{O---N(R}^3)_3$, 最优选的是 $\text{---SO}_3^{2-}\text{M}^+$ 和 $\text{---CO}_3^{2-}\text{M}^+$, 其中 R^3 是包含 1-4 个碳原子的烷

基链, M 为给氧化助剂提供溶解性的阳离子, X 为给氧化助剂提供溶解性的阴离子。优选的是, M 为碱金属, 铵或取代的铵阳离子, 最优选的是钠和钾, X 为卤化物, 氢氧化物, 甲基硫酸根或乙酸根阴离子。

有许多氧化助剂均适合于本发明的组合物。这些物质包括: 烷基过羧酸前体, 酰胺取代的烷基过氧酸前体, 过苯甲酸前体, 阳离子过氧酸前体以及苯并噁嗪有机过氧酸前体。

烷基过羧酸前体

烷基过羧酸前体在过水解时形成过羧酸。优选的这类前体在水解时提供过乙酸。任何取代的或未取代的、具有约 1 至约 20 个碳原子的烷基基团均适用于本发明中详述的烷基过羧酸前体。

酰亚胺类的优选的烷基过羧酸前体化合物包括: N,N,N',N'-四乙酰基化亚烷基二胺, 其中亚烷基基团包含 1-6 个碳原子, 特别是其中亚烷基包含 1, 2 和 6 个碳原子的那些化合物。特别优选的是四乙酰基乙二胺(TAED)。

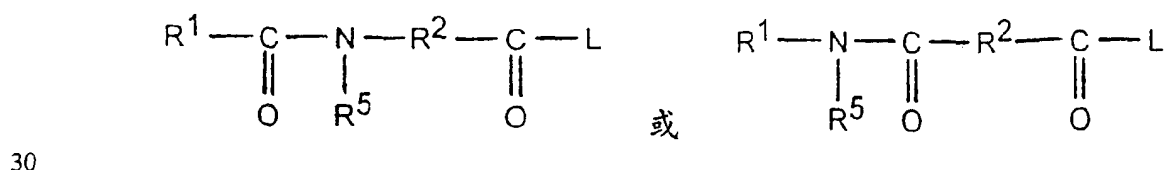
其它优选的烷基过羧酸前体包括: 3,5,5-三甲基六壬酰基氧苯磺酸钠(异-NOBS), 壬酰基氧苯磺酸钠(NOBS), 乙酰氧基苯磺酸钠(ABS)和五乙酰基葡萄糖。壬酰基氧苯磺酸钠表示如下:



在上述例子中, R=C₈H₁₇, 其中 X=C₈H₁₇, L=O-C₆H₄-SO₃⁻。

酰胺取代的烷基过氧酸前体

酰胺取代的烷基过氧酸前体化合物适用于本发明, 它们包括下面通式的化合物:

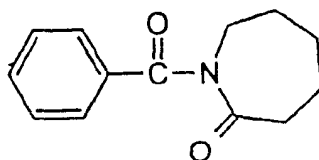


式中 R¹ 为 1-14 个碳原子的烷基, R² 为包含 1-14 个碳原子的亚烷基基团,

R^5 为 H 或包含 1-10 个碳原子的烷基基团, L 基本上可以是任何离去基团。这类酰胺取代的前体化合物披露于 EP-A-0170386 中。

过苯甲酸前体

- 5 过苯甲酸前体化合物在过水解时提供过苯甲酸。合适的 O-乙酰基化过苯甲酸前体化合物包括: 取代和未取代的苯甲酰氧基苯磺酸盐, 和山梨醇, 葡萄糖和其它多糖与苯甲酰剂的苯甲酰化产物, 以及包括 N-苯甲酰丁二酰亚胺, 四苯甲酰乙二胺和 N-苯甲酰取代脲的酰亚胺类物质。合适的咪唑类过苯甲酸前体包括: N-苯甲酰咪唑, N-苯甲酰己内酰胺和 N-苯甲酰苯并咪唑。其它有用的包含 N-酰基的过苯甲酸前体包括: N-苯甲酰吡咯烷酮, 二苯甲酰牛磺酸和苯甲酰焦谷氨酸。下面的例子说明了 N-苯甲酰己内酰胺:



15

阳离子过氧酸前体

阳离子过氧酸前体化合物在过水解时产生阳离子过氧酸。

- 通常, 通过用带正电荷的官能团如铵或烷基铵, 优选乙基或甲基铵基团取代合适的过氧酸前体化合物的过氧酸部分而形成阳离子过氧酸前体。阳离子过氧酸前体通常以与合适阴离子如卤素离子的盐的形式存在于本发明的染发组合物中。

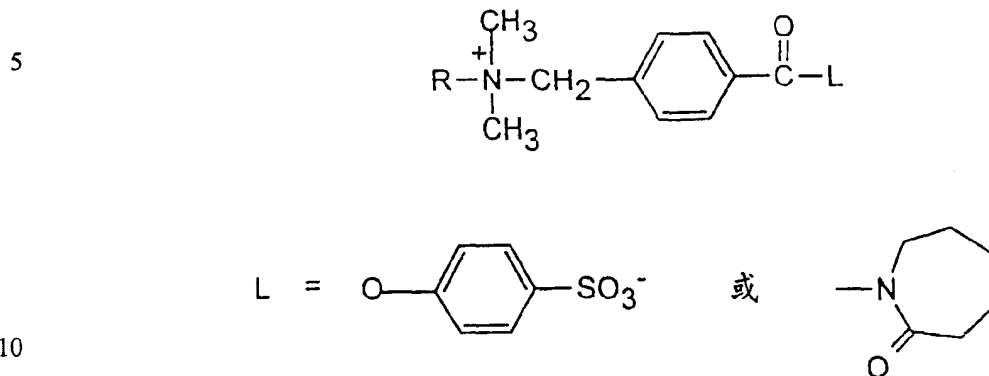
如此阳离子化取代的过氧酸前体化合物可以是过苯甲酸, 或其取代的衍生物, 以及前述的前体化合物。另外, 该过氧酸前体化合物还可以是如下面所述的烷基过羧酸前体化合物或酰胺取代的烷基过氧酸前体。

- 25 阳离子过氧酸前体描述于 US4,904,406; 4,751,015; 4,988,451; 4,397,757; 5,269,962; 5,127,852; 5,093,022; 5,106,528; GB-A-1,382,594; EP-A-0,475,512; EP-A-0,458,396 和 EP-A-0,284,292; 和 JP-A-87-318,332 中。

优选的阳离子过氧酸前体的例子被描述于 GB-A-9407944.9 和 US-A-08/298903; 08/298650; 08/298904 和 08/298906 中。

- 30 合适的阳离子过氧酸前体包括: 铵或烷基铵取代的烷基或苯甲酰氧基苯磺酸盐, N-酰基化己内酰胺和一苯甲酰四乙酰基葡萄糖过氧化苯甲酰。N-酰

基化己内酰胺类优选的阳离子过氧酸前体包括：三烷基铵亚甲基苯甲酰己内酰胺和三烷基铵亚甲基烷基己内酰胺。下面列出的是烷基铵取代的苯甲酰氧苯磺酸盐和三烷基铵亚甲基苯甲酰己内酰胺的例子：



苯并噁嗪有机过氧酸前体

另外也适用的是苯并噁嗪类前体化合物，如 EP-A-332,294 和 EP-A-482,807 中所披露的，特别是如下结构的化合物：



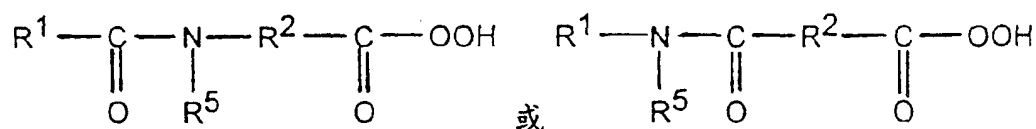
式中 R_1 为 H，烷基，烷芳基，芳基或芳烷基。

20

预先形成的有机过氧酸

除有机过氧酸氧化助剂以外，有机过氧酸氧化体系还可包含预先形成的有机过氧酸染料氧化剂，以染发组合物重量计，其用量通常从约 0.01% 至约 5% 重量，更优选从约 0.1% 至约 4% 重量，尤其是从约 0.2% 至约 3% 重量。

25 优选类别的有机过氧酸化合物是下面通式的酰胺取代的化合物：



30 式中 R^1 为 1-14 个碳原子的烷基，芳基或烷芳基， R^2 为包含 1-14 个碳原子的亚烷基，亚芳基和亚烷芳基基团， R^5 为 H 或包含 1-10 个碳原子的烷基，芳基，或烷芳基基团。这类酰胺取代的有机过氧酸化合物披露于 EP-A-0170386

中。

其它有机过氧酸包括：过乙酸，过乳酸(permanoic acid)，壬酰氨基过氧己酸(NAPCA)，二酰基和四酰基过氧化物，尤其是二过氧十二双酸，二过氧十四双酸和二过氧十六双酸。另外，在本发明中，一-和二-过壬二酸，一-和二-过十三烷双酸以及 N-苯二甲酰氨基过氧己酸也是合适的。

用于本发明优选的过氧酸材料选自：乙酰基三乙基柠檬酸酯(ATC)，四乙酰基乙二胺(TAED)，壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)，(6-辛酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐，(6-辛酰氨基己酰基)氧苯硫酸盐，过乙酸，过乳酸(permanoic acid)及其混合物。在特别优选的组合物中，过氧酸材料选自：乙酰基三乙基柠檬酸酯(ATC)，四乙酰基乙二胺(TAED)，壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)，(6-辛酰氨基己酰基)氧苯磺酸盐，(6-辛酰氨基己酰基)氧苯硫酸盐及其混合物。

染发剂

另外，本发明的组合物包含作为基本特征的一种或多种氧化染发剂。所述氧化染发剂可与本发明的氧化体系一起使用，从而配制出永久，部分永久，半永久或暂时的染发组合物。

在本发明中限定的永久染发组合物是这样的组合物，一旦施加至头发上，其将是基本上耐洗的。在本发明中限定的部分永久染发组合物是这样的组合物，在至多洗涤 24 次之后，其基本上将从头发上洗掉。在本发明中限定的半永久染发组合物是这样的组合物，一旦施加至头发上，在至多 10 次洗涤之后，其将基本上从头发上洗掉。在本发明中限定的暂时染发组合物是这样的组合物，一旦施加至头发上，在至多 2 次洗涤之后，其基本上将被洗掉。在本发明中所定义的洗掉指的是这样一个过程，通过该过程，在正常的头发清洗期间染发剂从头发上除去。

在本发明染发组合物中各种氧化染发剂的浓度从约 0.001%至约 6%重量，优选从约 0.01%至约 2.0%重量。

在本发明组合物中氧化染发剂的总量从约 0.01%至约 15%重量，优选从约 0.1%至约 10%重量，更优选从约 0.5%至约 5%重量。

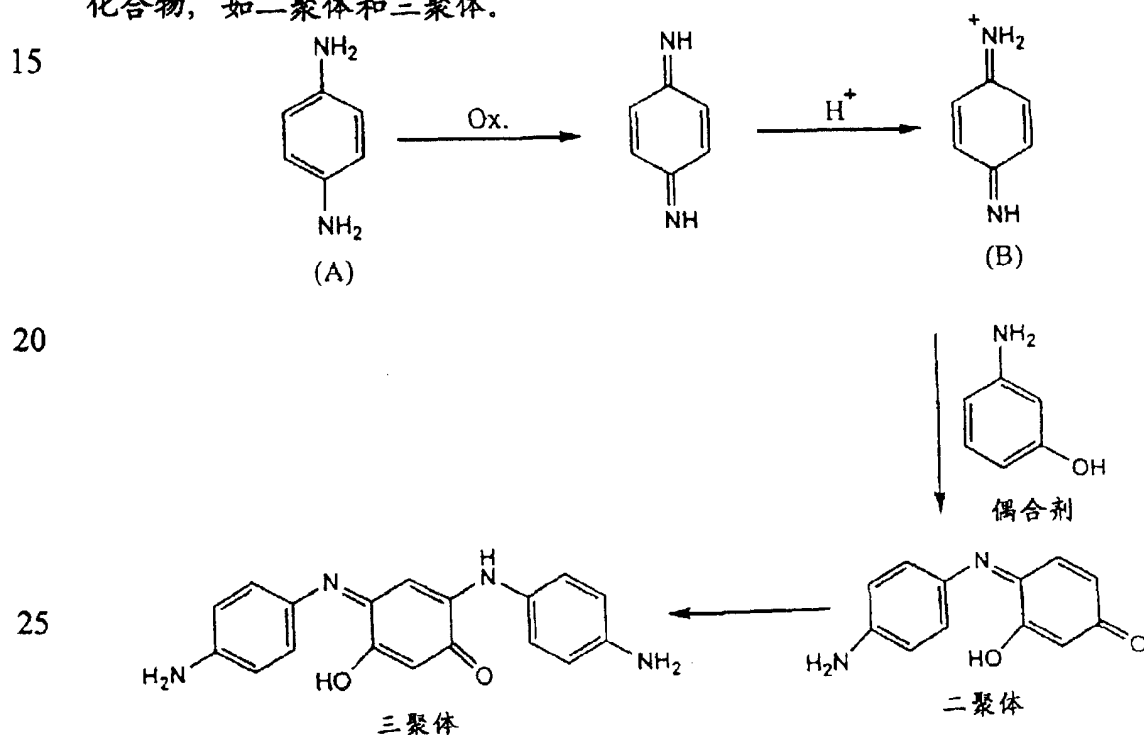
(I)氧化性染料

在氧化性染料中使用的染料形成中间体主要是芳族二胺类、氨基苯酚及其衍生物。可以将这些形成染料的中间体分类成：主中间体(primary

intermediates), 次中间体(secondary intermediates)和硝基染料。主中间体是在氧化时本身将形成染料的化合物。次中间体也称之为色彩改性剂或偶合剂, 并为了特定的颜色效果或为了稳定色彩而与其它中间体一起使用。硝基染料是独特的, 它们是无需氧化而进行染发的直接染料。

5 适用于本发明组合物和方法的氧化性染料中间体包括: 芳香二胺, 多羟基苯酚, 氨基苯酚和这些芳香化合物的衍生物(例如胺的 N-取代的衍生物, 和苯酚的醚类)。在氧化作用之前, 氧化性染料的主中间体通常是无色分子。当主中间体被“激活”时产生氧化性染料的颜色, 随后用次中间体(偶合剂, 通过也是无色的)催化形成有色共轭分子。

10 不希望被特定的理论所束缚, 所提出的用于活化和偶合反应的代表说明如下: 其中, 通常知道的是, 主染料中间体(A)被过氧化物氧化剂和/或氧化助剂分解期间所释放出的活性物(OX)“激活”(氧化)。该“激活”的染料中间体-可具有结构式(B)-随后与合适的偶合剂反应形成更大的“有色”染料化合物, 如二聚体和三聚体。



氧化性染料中间体扩散入发轴中, 然后进行激活和偶合, 从而在发轴中形成不容易洗掉的、更大的染料配合物; 所述发轴已被 HSA(如果存在的话)的作用而预溶胀。

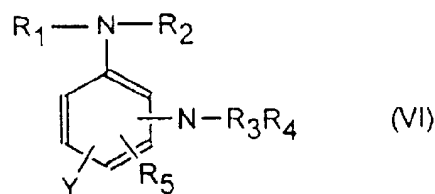
30

一般来说, 氧化染发前体或中间体包括: 在氧化时形成低聚物或聚合物

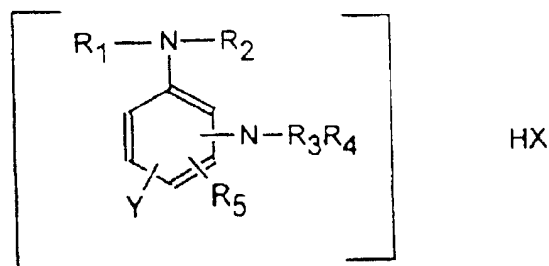
的那些单体材料，所述低聚物或聚合物在其分子结构中具有延伸的电子共轭体系。由于这种新的电子结构，最终的低聚物和聚合物在其电子光谱中相对于可见光范围有一位移，并且是有色的。例如，能形成有色聚合物的氧化性染料前体包括：如苯胺这样的材料，该材料具有单官能团并且在氧化时形成落在绿色至黑色范围内的一系列共轭的亚胺和醌型二聚体、三聚体等。具有两个官能团的、如对-苯二胺这样的化合物能进行氧化聚合，形成更高分子量、具有延伸的共轭电子体系的有色材料。颜色改性剂(偶合剂)，如下文将详述的，优选与本发明的氧化性染料前体一起使用，并且认为在其形成期间其本身介入有色聚合物中，并在其电子光谱中将产生位移，由此，使颜色产生轻微的改变。适用于本发明的代表性的氧化性染料前体可参见：Sagarin的“化妆品科学与技术”，Interscience, Special Edn.第2卷，第308至310页。应明白的是，本发明的氧化助剂适合于与所有的氧化性染料前体和颜色改性剂(以及在此详述的过氧化物源)一起使用，而且在下面详述的前体只是举例性的，并不构成对本发明的组合物和方法的限定。

如上所述的作为主染料前体典型的芳香二胺，多羟基苯酚，氨基苯酚，及其衍生物还可有在芳香环上的取代基，例如，卤素，醛，羧酸，硝基，磺酸，取代和未取代的烃基，以及在氨基氮和在酚氧基上另外的取代基，例如取代和未取代的烷基和芳基基团。

合适的芳香二胺，氨基苯酚，多羟基苯酚及其衍生物相应的例子是，具有如下通式(VI)，(VII)和(VIII)的化合物：



或



式中Y是氢，卤素(例如氟，氯，溴或碘)，硝基，氨基，羟基，

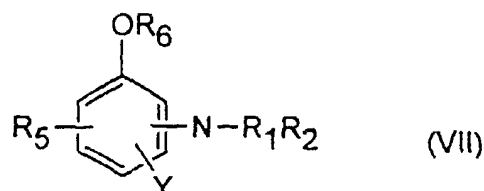


- COOM 或-SO₃M(其中 M 为氢或碱或碱土金属, 铵, 或其中铵离子上的一个或多个氢被 1-3 个碳原子的烷基或羟烷基基团取代的取代铵), 式中 R₁, R₂, R₃ 和 R₄ 彼此相同或不同, 并选自: 氢, C₁-C₄ 烷基或烯基和 C₆-C₉ 芳基, 烷芳基或芳烷基, R₅ 为氢, 其中取代基选自上述 Y 的 C₁-C₄ 未取代或取代的烷基或烯基, 或其中取代基选自上述 Y 的 C₆-C₉ 未取代或取代的芳基, 烷芳基或芳烷基。由于结构式(VI)的前体为胺, 因此, 它们可以所述的过氧化物相容的盐的形式使用, 其中 X 表示在前面详述的那种过氧化物相容的阴离子。应理解的是, 表示的盐的通式包括具有一、二、和三价阴离子的盐。

- 结构式(VI)化合物的具体例子是: 邻-苯二胺, 间-苯二胺, 对-苯二胺, 2-氯-对-苯二胺, 2-碘-对-苯二胺, 4-硝基-邻-苯二胺, 2-硝基-对-苯二胺, 1, 3, 5-三氨基苯, 2-羟基-对-苯二胺, 2, 4-二氨基苯甲酸, 2, 4-二氨基苯甲酸钠, 二(2, 4-二氨基苯甲酸)钙, 2, 4-二氨基苯甲酸铵, 2, 4-二氨基苯甲酸三甲铵, 2, 4-二氨基苯甲酸三(2-羟乙基)铵, 2, 4-二氨基苯甲醛碳酸酯, 2, 4-二氨基苯磺酸, 2, 4-二氨基苯磺酸钾, N, N-二异丙基-对-苯二胺二碳酸酯, N, N-二甲基-对-苯二胺, N-乙基-N'-(2-丙烯基)-对-苯二胺, N-苄基-对-苯二胺, N-苄基-N-苄基-对-苯二胺, N-乙基-N'-(3-乙苄基)-对-苯二胺, 2, 4-甲苯二胺, 2-乙基-对-苯二胺, 2-(2-溴乙基)-对-苯二胺, 2-苄基-对-苯二胺月桂酸酯, 4-(2, 5-二氨基苯基)苯甲醛, 2-苄基-对-苯二胺乙酸酯, 2-(4-硝基苄基)-对-苯二胺, 2-(4-甲苯基)-对-苯二胺, 2-(2, 5-二氨基苯基)-5-甲基苯甲酸, 甲氧基对苯二胺, 二甲基-对-苯二胺, 2, 5-二甲基对苯二胺, 2-甲基-5-甲氧基-对-苯二胺, 2, 6-甲基-5-甲氧基-对-苯二胺, 3-甲基-4-氨基-N, N-二乙苯胺, N, N-二(β-羟乙基)-对-苯二胺, 3-甲基-4-氨基-N, N-二(β-羟乙基)苯胺, 3-氯-4-氨基-N, N-二(β-羟乙基)苯胺, 4-氨基-N-乙基-N-(羧甲基)苯胺, 3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-(羧甲基)苯胺, 4-氨基-N-乙基-(β-哌啶酮并乙基)苯胺, 3-甲基-4-氨基-N-乙基-(β-哌啶酮并乙基)苯胺, 4-氨基-N-乙基-N-(β-吗啉代乙基)苯胺, 3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-(β-吗啉代乙基)苯胺, 4-氨基-N-乙基-N-(β-乙酰氨基乙基)苯胺, 4-氨基-N-(β-甲氧基乙基)苯胺, 3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-(β-乙酰氨基乙基)苯胺, 4-氨基-N-乙基-N-(β-甲磺酰氨基乙基)苯胺, 3-甲基-4-氨基

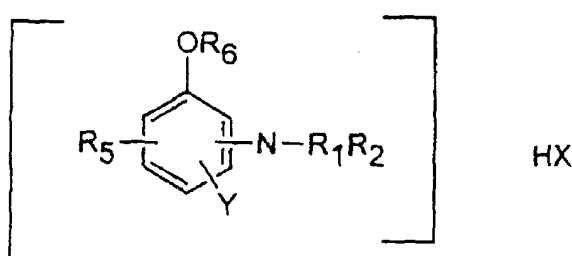
-N-乙基-N-(β-甲磺酰氨基乙基)苯胺, 4-氨基-N-乙基-N-(β-硫代乙基)苯胺, 3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-(β-硫代乙基)苯胺, N-(4-氨基苯基)吗啉, N-(4-氨基苯基)吡啶, 2, 3-二甲基-对-苯二胺, 异丙基-对-苯二胺, N, N-二(2-羟乙基)-对-苯二胺硫酸酯。

5



或

10



式中 X 和 Y 与结构式(VI)中的相同, R_1 和 R_2 彼此可相同或不同并且与结构式(VI)中的相同, R_5 与结构式(VI)中的相同, R_6 为氢或其中取代基选自结构式(VI)中 Y 的 C_1 - C_4 取代或未取代的烷基或烯基。

15

结构式(VII)化合物的具体例子是: 邻-氨基苯酚, 间-氨基苯酚, 对-氨基苯酚, 2-碘-对-氨基苯酚, 2-硝基-对-氨基苯酚, 3, 4-二羟基苯胺, 3, 4-二氨基苯酚, 氯代乙酸酯, 2-羟基-4-氨基苯甲酸, 2-羟基-4-氨基苯甲醛, 3-氨基-4-羟基苯磺酸, N, N-二异丙基-对-氨基苯酚, N-甲基-N-(1-丙烯基)-对-氨基苯酚, N-苄基-N-苄基-对-氨基苯酚硫酸酯, N-甲基-N-(3-乙苯基)-对-氨基苯酚, 2-硝基-5-乙基-对-氨基苯酚, 2-硝基-5-(2-溴乙基)-对-氨基苯酚, (2-羟基-5-氨基苯基)乙醛, 2-甲基-对-氨基苯酚, (2-羟基-5-氨基苯基)乙酸, 3-(2-羟基-5-氨基苯基)-1-丙烯, 3-(2-羟基-5-氨基苯基)-2-氯-1-丙烯, 2-苄基-对-氨基苯酚棕榈酸酯, 2-(4-硝基苯基)-对-氨基苯酚, 2-苄基-对-氨基苯酚, 2-(4-氯苄基)-对-氨基苯酚高氯酸盐, 2-(4-甲苄基)-对-氨基苯酚, 2-(2-氨基-4-甲苄基)-对-氨基苯酚, 对-甲氧基苯胺, 2-溴乙基-4-氨基苯基醚磷酸酯, 2-硝基乙基-4-氨基苯基醚溴化物, 2-氨基乙基-4-氨基苯基醚, 2-羟乙基-4-氨基苯基醚, (4-氨基苯氧基)乙醛, (4-氨基苯氧基)乙酸, (4-氨基苯氧基)甲磺酸, 1-丙烯基-4-氨基苯基醚异丁酸酯, (2-氯)-1-丙烯基-4-氨基苯基醚, (2-硝基)-1-丙烯基-4-氨基苯基醚, (2-氨基)-丙烯基-4-氨基苯基醚, (2-羟基)-1-丙烯基-4-氨基苯基醚, N-甲基-对-氨基苯酚, 3-甲基-4-氨基苯酚, 2-

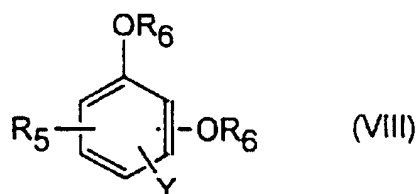
20

25

30

氯-4-氨基苯酚, 3-氯-4-氨基苯酚, 2, 6-二甲基-4-氨基苯酚, 3, 5-二甲基-4-氨基苯酚, 2, 3-二甲基-4-氨基苯酚, 2, 5-二甲基-4-氨基苯酚, 2-羟甲基-4-氨基苯酚, 3-羟甲基-4-氨基苯酚。

5



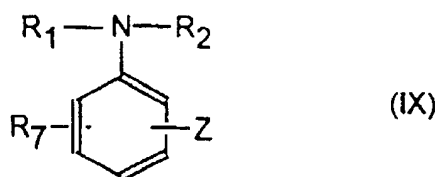
式中 Y , R_5 和 R_6 如上面结构式(VII)中的定义。

结构式(VIII)化合物的具体例子是: 邻-羟基苯酚(邻苯二酚), 间羟基苯酚(间苯二酚), 对羟基苯酚(对苯二酚), 4-甲氧基苯酚, 2-甲氧基苯酚, 4-(2-氯乙氧基)苯酚, 4-(2-丙烯氧基)苯酚, 4-(3-氯-2-丙烯氧基)苯酚, 2-氯-4-羟基苯酚(2-氯对苯二酚), 2-硝基-4-羟基苯酚(2-硝基对苯二酚), 2-氨基-4-羟基苯酚, 1, 2, 3-三羟基苯(1, 2, 3-苯三酚), 2, 4-二羟基苯甲醛, 3, 4-二羟基苯甲酸, 2, 4-二羟基苯磺酸, 3-乙基-4-羟基苯酚, 3-(2-硝基乙基)-4-羟基苯酚, 3-(2-丙烯基)-4-羟基苯酚, 3-(3-氯-2-丙烯基)-4-羟基苯酚, 2-苯基-4-羟基苯酚, 2-(4-氯苯基)-4-羟基苯酚, 2-苄基-4-羟基苯酚, 2-(2-硝基苄基)-4-羟基苯酚, 2-(2-甲基苄基)-4-羟基苯酚, 2-(2-甲基-4-氯苄基)-4-羟基苯酚, 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛, 2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚, 4-羟基-3-甲氧基肉桂酸, 2, 5-二甲氧基苯胺, 2-甲基间苯二酚, α -萘酚及其盐。

如前所述, 适用于本发明染发组合物和方法的颜色改性剂包括: 某些芳香胺类和苯酚类及其衍生物, 所述改性剂不会单独产生颜色, 但它能改变由氧化性染料前体产生的颜色, 色调或颜色强度。某些芳香胺和苯酚化合物, 及其衍生物包括上述结构式(VI), (VII)和(VIII)所述的某些芳香二胺和多羟基苯酚, 但这些都是本领域熟知的不适合氧化性染料前体的物质, 适合于本发明的颜色改性剂。另外, 多羟基苯酚也适合用作颜色改性剂。

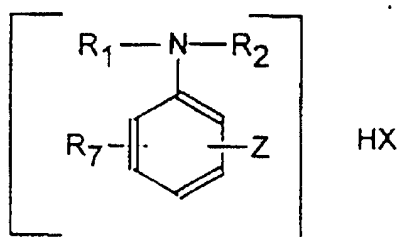
如前所述用作颜色改性剂的芳香胺和苯酚及其衍生物也可有另外的在芳香环上的取代基, 例如卤素, 醛, 羧酸, 硝基, 磺酰基, 并且被烷基取代和未取代, 以及在氨基氮或酚氧基上的另外的取代基, 例如取代和未取代的烷基和芳基。另外, 其过氧化物-相容的盐也适用于此。

芳香胺类、苯酚类及其衍生物的例子是下面结构式(IX)和(X)的化合物:



5

或



- 10 式中 Z 为氢, C₁ 和 C₃ 烷基, 卤素(例如氟, 氯, 溴或碘), 硝基,

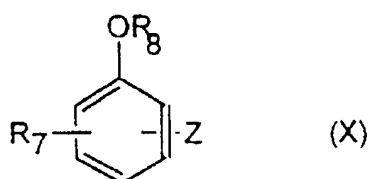


-COOM 或 -SO₃M(其中 M 为氢或碱或碱土金属, 铵, 或其中铵离子上的

- 15 一个或多个氢被 1-3 个碳原子的烷基或羟烷基基团取代的取代铵), 式中 R₁ 和 R₂ 彼此相同或不同, 并选自: 氢, C₁-C₄ 烷基或烯基, 和 C₆-C₉ 芳基, 烷芳基或芳烷基, R₇ 为氢, 其中取代基选自上述 Z 的 C₁-C₄ 未取代或取代的烷基或烯基, 或其中取代基选自上述 Z 的 C₆-C₉ 未取代或取代的芳基, 烷芳基或芳烷基, 其中 X 表示如结构式(VI)中的定义。

- 20 结构式(IX)化合物的具体例子是: 苯胺, 对-氯苯胺, 对氟苯胺, 对硝基苯胺, 对氨基苯甲醛, 对氨基苯甲酸, 对氨基苯甲酸钠, 对氨基苯甲酸锂, 二(对氨基苯甲酸)钙, 对氨基苯甲酸铵, 对氨基苯甲酸三甲基铵, 对氨基苯甲酸三(2-羟乙基)酯, 对氨基苯磺酸, 对氨基苯磺酸钾, N-甲基苯胺, N-丙基-N-苯基苯胺, N-甲基-N-2-丙烯基苯胺, N-苄基苯胺, N-(2-乙苄基)苯胺, 4-甲基苯胺, 4-(2-溴乙基)苯胺, 2-(2-硝基乙基)苯胺, (4-氨基苯基)乙醛, (4-氨基苯基)乙酸, 4-(2-丙烯基)苯胺乙酸酯, 4-(3-溴-2-丙烯基)苯胺, 4-苯基苯胺氯代乙酸酯, 4-(3-氯苯基)苯胺, 4-苄基苯胺, 4-(4-碘代苄基)苯胺, 4-(3-乙苄基)苯胺, 4-(2-氯-4-乙苄基)苯胺。

30



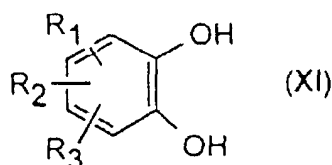
式中 Z 和 R₇ 如结构式(IX)中所定义, R₈ 为氢或其中取代基选自结构式(IX)

中 Z 的 C₁-C₄ 取代的或未取代的烷基或烯基。

- 结构式(X)化合物的具体例子是：苯酚，对氯苯酚，对硝基苯酚，对羟基苯甲醛，对羟基苯甲酸，对羟基苯磺酸，乙基·苯基醚，2-氯乙基·苯基醚，2-硝基乙基·苯基醚，苯氧基乙醛，苯氧基乙酸，3-苯氧基-1-丙烯，3-苯氧基-2-硝基-1-丙烯，3-苯氧基-2-溴-1-丙烯，4-丙基苯酚，4-(3-溴丙基)苯酚，2-(2-硝基乙基)苯酚，(4-羟苯基)乙醛，(4-羟苯基)乙酸，4-(2-丙烯基)苯酚，4-苯基苯酚，4-苄基苯酚，4-(3-氟-2-丙烯基)苯酚，4-(4-氟苄基)苯酚，4-(3-乙苯基)苯酚，4-(2-氯-3-乙苯基)苯酚，2，5-二甲苯酚，2，5-二氨基吡啶，2-羟基-5-氨基吡啶，2-氨基-3-羟基吡啶，四氨基嘧啶，1，2，4-三羟基苯，12，4-三羟基-5-(C₁-C₆-烷基)苯，1，2，3-三羟基苯，4-氨基间苯二酚，1，2-二羟基苯，2-氨基-1，4-二羟基苯，2-氨基-4-甲氧基苯酚，2，4-二氨基苯酚，3-甲氧基-1，2-二羟基苯，1，4-二羟基-2-(N，N-二乙氨基)苯，2，5-二氨基-4-甲氧基-1-羟基苯，4，6-二甲氧基-3-氨基-1-羟基苯，2，6-二甲基-4-[N-(对羟苯基)氨基]-1-羟基苯，1，5-二氨基-2-甲基-4-[N-(对羟苯基)氨基]苯及其盐。

- 适用于本发明的另外的氧化性染料前体包括：邻苯二酚类，特别是其包括多巴本身的邻苯二酚“多巴”类，以及多巴的同系物，类似物和衍生物。合适的邻苯二酚类的例子包括：半光胺酰多巴，在烷基中有 1-4，优选 1-2 个碳原子的 α - 烷基多巴，肾上腺素，以及在烷基中有 1-6，优选 1-2 个碳原子的多巴烷基酯。

通常，合适的邻苯二酚由下面的结构式(XI)表示：



- 式中 R₁，R₂ 和 R₃ 可以相同或不同，并且为选自 H，低级(C₁-C₆)烷基，OH，OR，COOR，NHCOR，CN，COOH，卤素，NO₂，CF₃，SO₃H 或 NR₄R₅ 的电子给体或受体取代基，前提条件是，R₁，R₂ 和 R₃ 中只有一个可以是 CN，COOH，卤素，NO₂，CF₃ 或 SO₃H；R₄ 和 R₅ 可以相同或不同，并且为 H，低级(C₁-C₆)烷基，或取代的低级(C₁-C₆)烷基，其中所述的取代基可以是 OH，OR，NHCOR₆，NHCONH₂，NHCO₂R₆，NHCSNH₂，CN，

COOH,

SO₃H, SO₂NR₆或CO₂R₆; R₆为低级(C₁-C₆)烷基,通过亚烷基链连接至氮原子上的低级(C₁-C₆)羟烷基苯基,苯基或带有R₁取代基的取代的苯基,R为C₁-C₆烷基或C₁-C₆羟烷基。

5 在本发明中,氧化性染料前体可以单独使用或与其它氧化性染料前体结合使用,可以将一种或多种染料前体与一种或多种颜色改性剂结合使用。单一的染料前体和改性剂的选择将由所希望的颜色,色调和颜色密度来确定。在本发明中,有可单独或结合使用的十九种优选的氧化性发用染料,从而提供从灰金黄(ash blonde)至黑色各种色调的氧化染发剂;这十九种染发剂是:

10 1, 2, 3-苯三酚,间苯二酚,对甲苯二胺,对苯二胺,邻苯二胺,间苯二胺,邻氨基苯酚,对氨基苯酚,4-氨基-2-硝基苯酚,硝基-对苯二胺,N-苯基-对苯二胺,间氨基苯酚,2-氨基-3-羟基吡啶,1-萘酚,N,N-二(2-羟乙基)对苯二胺,4-氨基-2-羟基甲苯,1,5-二羟基萘和2,4-二氨基苯甲醚。这些物质可以以上面详述的分子形式或以过氧化物相容的盐的形式使用。

15 在本发明中所述的主氧化性染料中间体和偶合材料可结合以便给头发提供多种颜色。染发剂可改变颜色的深度和颜色的强度。在本发明中所述的颜色强度指的是,在头发上形成并保留在头发中有色化合物的数量。通常,在本发明中所述的高强度指的是暗色或深色,如深红色,深棕色或黑色等。因此,根据上述说明,通过调节各氧化性染料的起始用量,可配制出不同颜色

20 强度的染发剂。

例如,低强度如天然金黄色至浅棕色头发通常包含从约0.001%至约0.5%重量的总量氧化染发剂(以染发组合物重量计),并且可通过将主中间体如1,4-二氨基-苯,2,5-二氨基甲苯,2,5-二氨基苯甲醚,4-氨基苯酚,2,5-二氨基苯甲醇和2-(2',5'-二氨基)苯乙醇与偶合剂如间苯二酚,25 2-甲基间苯二酚或4-氯-间苯二酚相结合而得到。

通过将上述主中间体如5-氨基-2-甲基苯酚和1,3-二氨基苯衍生物如2,4-二氨基苯甲醚进行类似的结合(染发剂的总量从约0.5%至约1%)能得到中等强度的红色。高强度的颜色如蓝色至蓝-紫色可通过将上述的主中间体与偶合剂如1,3-二氨基苯或其衍生物如2,5-二氨基甲苯(染发剂的总用量30 为组合物重量的约1%至约6%重量)的结合而得到。黑色染发剂可通过将上述主中间体与偶合剂如1,3-二氨基苯或其衍生物的结合而得到。

然而，需要考虑的问题是常用来赋予头发以红色的对氨基苯酚的生理相容性。同样地，对于常用来产生黑色的某些染发剂如 1，4-对二氨基苯的生理相容性已产生怀疑。因此，业已需要一种氧化性染发组合物，该组合物具有改善的安全性，特别是该氧化性染料组合物能提供深色即高颜色强度，并且具有改善的安全性。

如前所述，申请人业已发现，将本发明特定的过氧化物氧化剂和氧化助剂与氧化性染料相结合对于提供优异的颜色饱和度，鲜明性和起始染色特性是很重要的。然而，申请人还发现，包含特定的染料氧化剂与有机过氧酸前体氧化助剂以及氧化性染料的本发明的组合物对于提供良好的高强度颜色(深色)以及减少的染料用量是很重要的。特别是，申请人发现，利用本发明的染料氧化体系和相对于常规的染发组合物至多 50% 以下的染料，可获得良好的染发结果。因此，除具有更易接受的安全性以外，本发明的组合物对于提供改善的头发条件以及良好的起始颜色和在规定时间之外的耐洗性来说是很重要的。

因此，根据本发明的另一方面，提供了一种染发组合物，该组合物包括：

- (a) 从约 0.01% 至约 5% 重量的水溶性过氧氧化剂；
- (b) 从约 0.01% 至约 5% 重量的有机过氧酸前体氧化助剂；和
- (c) 从约 0.0005% 至约 3% 重量的一种或多种氧化染发剂。

(ii) 非氧化性染料和其它染料

除主要的氧化性染发剂以外，本发明的染发组合物另外还可任选包括非氧化性染料和其它的染料。适用于本发明染发组合物和方法的任选非氧化性染料和其它染料包括：半永久染料，暂时染料和其它染料。在本发明中定义的非氧化性染料包括所谓的“直接作用染料”，金属染料，金属螯合剂染料，纤维活性染料和其它合成和天然的染料。各种非氧化性染料详述于下面的文献中：Clarence Robbins 的“人类头发的化学物理性能”，第 250 ~ 259 页，第三版；“The Chemistry and Manufacture of Cosmetics”，第 IV 卷，第二版，Maison G. DeNavarre，第 45 章(G.S.Kass，第 841-920 页)；“化妆品：科学与技术”，第二版，第 II 卷，Balsam Sagarin，第 23 章(F.E.Wall，第 279-343 页)；由 C.Zviak 编辑的“护发科学”，第 7 章(第 235-261 页)和 J.C.Johnson 的“染发剂”(Noyes Data Corp., Park Ridge, USA, 1973, 第 3-91 页和 113-139 页)。

为产生颜色无需氧化作用的直接作用染料也称之为头发调色剂，并且在本领域中是已知的。它们通常是在包含表面活性材料的基料中施加至头发上的。直接作用染料包括硝基染料，如硝基氨基苯或硝基氨基苯酚的衍生物；分散染料，如硝基芳胺，氨基蒽醌或偶氮染料；蒽醌染料，萘醌染料；碱性染料，如吡啶橙 C.I.46005。

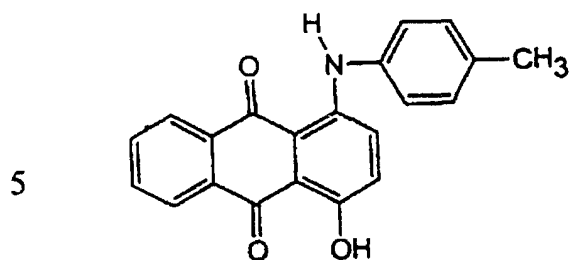
直接作用染料的其它例子包括：Arianor 染料碱性棕 17，C.I.(染料索引)-12,251；碱性红 76，C.I.-12,245；碱性棕 16，C.I.-12,250；碱性黄 57，C.I.-12,719 和碱性蓝 99，C.I.-56,059，以及其它直接作用染料，如酸性黄 1，C.I.-10,316(D&C 黄 7 号)；酸性黄 9，C.I.-13,015；碱性紫，C.I.-45,170；分散黄 3，C.I.-11,855；碱性黄 57，C.I.-12,719；分散黄 1，C.I.-10,345；碱性紫 1，C.I.-42,535，碱性紫 3，C.I.-42,555；绿光蓝，C.I.-42090(FD&C 蓝 1 号)；黄光红，C.I.-14700(FD&C 红 4 号)；黄，C.I.19140(FD&C 黄 5 号)；黄光橙，C.I.-15985(FD&C 黄 6 号)；蓝光绿，C.I.-42053(FD&C 绿 3 号)；黄光红，C.I.-16035(FD&C 红 40 号)；蓝光绿，C.I.-61570(D&C 绿 3 号)；橙，C.I.-45370(D&C 橙 5 号)；红，C.I.-15850(D&C 红 6 号)；蓝光红，C.I.-15850(D&C 红 7 号)；浅蓝光红，C.I.-45380(D&C 红 22 号)；蓝光红，C.I.-45410(D&C 红 28 号)；蓝光红，C.I.-73360(D&C 红 30 号)；带红相紫，C.I.-17200(D&C 红 33 号)；浊蓝红，C.I.-15880(D&C 红 34 号)；明黄红，C.I.-12085(D&C 红 36 号)；亮橙色，C.I.-15510(D&C 橙 4 号)；绿光黄，C.I.-47005(D&C 黄 10 号)；蓝光绿，C.I.-59040(D&C 绿 8 号)；蓝光紫，C.I.-60730(Ext.D&C 紫 2 号)；绿光黄，C.I.-10316(Ext.D&C 黄 7 号)；

纤维活性染料包括：分别得自 ICI，Sandoz，Ciba-Geigy，Bayer 和 Hoechst 的 Procion(RTM)，Drimarene(RTM)，Cibacron(RTM)，Levafix(RTM)和 Remazol(RTM)染料。

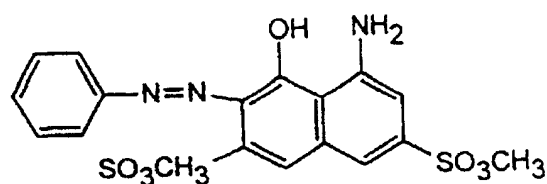
在此定义天然染料和植物染料包括：指甲花(Lawsonia alba)，春黄菊(Matricaria chamomila 或 Anthemis nobilis)，靛蓝，苏木和核桃壳的萃取物。

暂时性发用染料，或染发漂洗剂通常由大到不能扩散入发轴内且只对头发外部起作用的染料分子组成。这些染料通常是通过其中染液能在头发表面上干燥的留着步骤(leave-in procedure)而施加。因此，这些染料通常不太耐用，并且易于从头发上洗掉。任何暂时发用染料可用可适

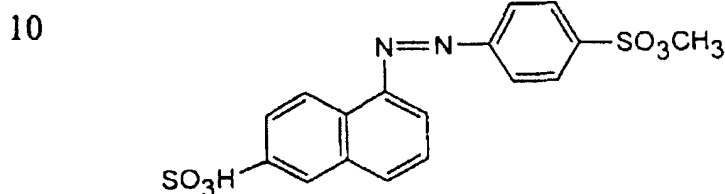
当地用于本发明的组合物中，其优选的例子如下：



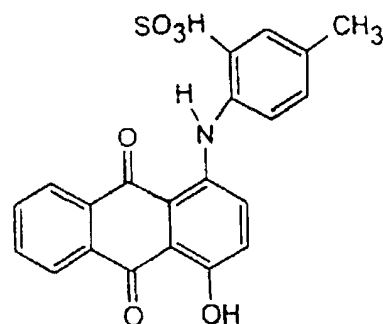
紫



红

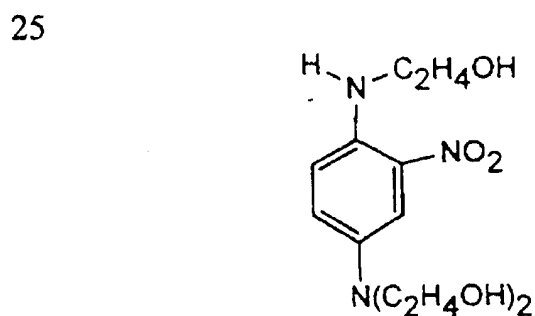


黄

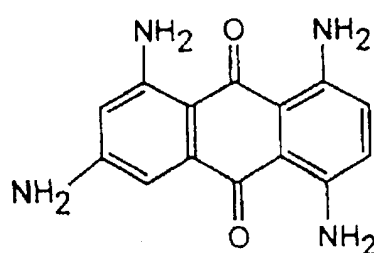


蓝-紫

半永久发用染料是这样的染料，所述染料通常尺寸更小且起暂时头发漂洗剂的作用，但通常大于永久(氧化)染料。通常半永久染料与氧化性染料起类似的作用，其中它们有潜在扩散至发轴内的可能性。然而，半永久染料的尺寸通常要比上述的共轭氧化性染料尺寸小，因此，倾向于渐渐地从头发中再次扩散出来。简单的对头发的清洗作用将促进所述的这种过程，因此，在对头发洗涤约 5-8 次后，半永久染料体系将被大量地洗掉。半永久染料体系可适当地用于本发明的组合物中。用于本发明组合物的合适的半永久染料是：HC 蓝 2，HC 黄 4，HC 红 3，分散紫 4，分散黑 9，HC 蓝 7，HC 黄 2，分散蓝 3，分散紫 1 及其混合物。半永久染料的例子如下：

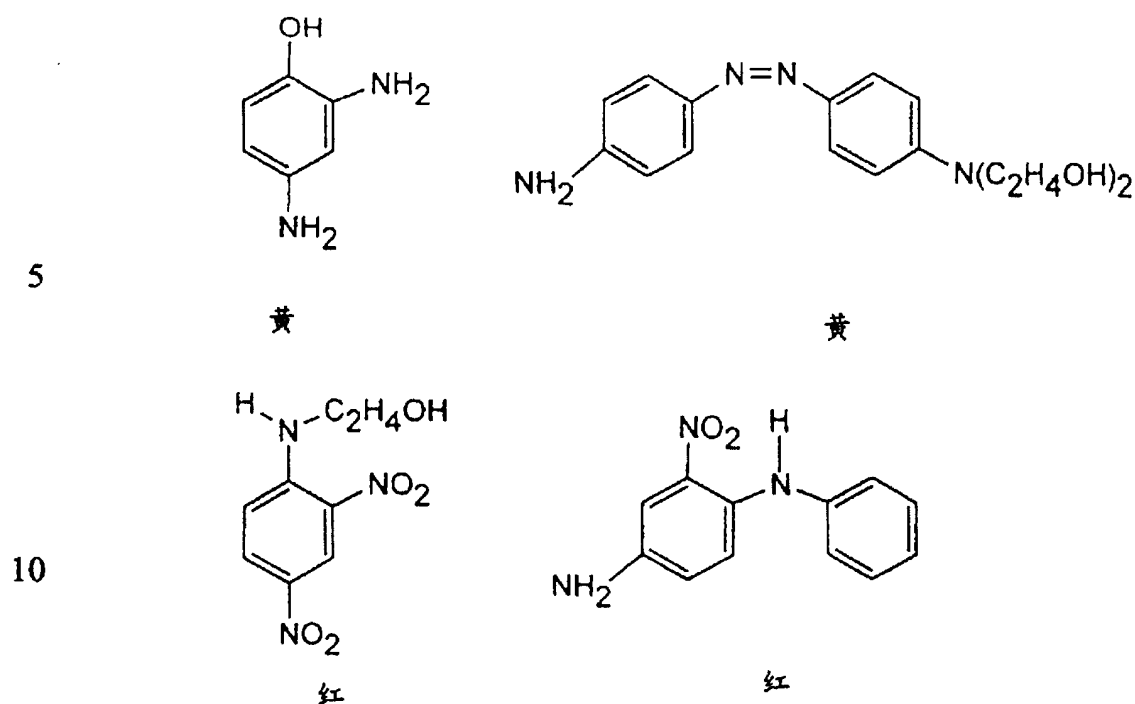


蓝



蓝

30



典型的半永久染料体系包括大小染料分子的混合物。由于头发的尺寸从发根至发梢并不是均匀的，因此，小分子将在发根和发梢处扩散，但不留在发梢中，而大分子通常只能扩散入头发的两端。使用这种染料分子的组合，
 15 不仅在起始的染发期间而且在随后的洗涤期间均有助于得到从发根至发梢均一的染色结果。

缓冲剂

20 本发明的染发组合物的优选 pH 值范围在约 2 至约 12，更优选从约 6 至约 12，尤其是从约 7 至约 10.5。

如前所述，本发明优选的染发组合物可包含将 pH 调节至所希望值的一种或多种缓冲剂和/或溶胀剂(HSAs)。可用若干种不同的 pH 调节剂来调节最终组合物或最终组合物的组成部分的 pH。

25 通过使用在处理角蛋白纤维、特别是人的头发的领域中熟知的酸化剂，可进行这种 pH 调节，所述的酸化剂例如有：无机和有机酸如盐酸，酒石酸，柠檬酸，磷酸和羧酸或磺酸如抗坏血酸，乙酸，乳酸，硫酸，甲酸，硫酸铵和磷酸二氢钠/磷酸，磷酸氢二钠/磷酸，氯化钾/盐酸，苯二甲酸二氢钾/盐酸，柠檬酸钠/盐酸，柠檬酸二氢钾/盐酸，柠檬酸二氢钾/柠檬酸，
 30 柠檬酸钠/柠檬酸，酒石酸钠/酒石酸，乳酸钠/乳酸，乙酸钠/乙酸，磷酸氢二钠/柠檬酸和氯化钠/甘氨酸/盐酸及其混合物。

合适缓冲剂进一步的例子包括：氢氧化铵，乙胺，二丙胺，三乙胺和链烷二胺如 1，3-二氨基丙烷，无水碱性链烷醇胺类如一乙醇胺或二乙醇胺，优选氨基被完全取代的那些胺类如二甲氨基乙醇，多亚烷基多胺类如二亚乙基三胺或杂环胺如吗啉，以及碱金属的氢氧化物，如氢氧化钠和氢氧化钾，
5 碱土金属的氢氧化物，如氢氧化镁和氢氧化钙，碱性氨基酸如 L-藻酸，赖氨酸，氧化赖氨酸和组氨酸，以及链烷醇胺类如二甲氨基乙醇和氨基烷基丙二醇，及其混合物。另外也适用于本发明的是，通过溶解于水中形成 HCO_3^- 的化合物(下文称之为“形成离子的化合物”)。合适形成离子的化合物的例子是， Na_2CO_3 ， NaHCO_3 ， K_2CO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ， NH_4HCO_3 ， CaCO_3 和
10 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ，及其混合物。

如前所述，某些碱性缓冲剂如氢氧化铵和一乙胺(MEA)也能起溶胀剂(HSA's)的作用。

优选用作本发明染发组合物的缓冲剂是氢氧化铵。

正如下文将要描述的那样，本发明的染发组合物由包含过氧化物，氧化
15 助剂和一种或多种氧化染发剂的最终溶液组成，其中各组份在施加至头发上之前混合。因此，本发明的组合物可以包含染发的成套(kits)的许多单独的组分。

在包含过氧化物氧化剂如过氧化氢(它们可以呈固体或液体状)的氧化和染色的成套组分中，需要缓冲剂溶液来稳定过氧化氢。由于过氧化氢在 pH2-4
20 的范围内是稳定的，因此，需要使用在该 pH 范围内的缓冲剂。稀酸是合适的过氧化氢的缓冲剂。磷酸是用于缓冲过氧化氢溶液优选的缓冲剂。

在包含氧化助剂(可以呈固体或液体状)以及一种或多种染色剂的氧化和染色的成套组分中，优选能将溶液的 pH 保持在约 6-12，最好是从约 8-10 的缓冲剂。合适的缓冲剂包括：通过溶解于水形成 HCO_3^- 的化合物，基本上
25 不会产生刺激性气味的碱，以及常规的碱性缓冲剂。另外可使用基本上不会产生刺激性气味的任何碱。

漂白催化剂

本发明的染发组合物可任选包括含有用于过氧化物氧化剂和氧化助剂的
30 催化剂的过渡金属。一种合适的催化剂是包含确定漂白催化活性的重金属离子的催化剂体系，如铜，铁或锰离子；几乎没有或没有漂白催化活性的辅

助金属离子, 如锌或铝离子; 以及具有确定催化和辅助金属离子稳定常数的多价螯合剂, 特别是乙二胺四乙酸, 乙二胺四(亚甲基膦酸)及其水溶性盐。在 US4,430,243 中披露了所述的这些催化剂。

其它类的合适的催化剂包括: 在 US5,246,621 和 US5,244,594 中披露的
5 锰基配合物。这些催化剂中优选的例子包括 $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1, 4, 7\text{-三甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1, 4, 7\text{-三甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1, 4, 7\text{-三氮杂环壬烷})_4(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1, 4, 7\text{-三甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷})_2(\text{ClO}_4)_3$ 及其混合物。其它的催化剂描述于 EP-A-0,549,272 中。其
10 它适用于本发明的配位体包括: 1, 5, 9-三甲基-1, 5, 9-三氮杂环十二烷, 2-甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷, 2-甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷, 1, 2, 4, 7-四甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷及其混合物。

有关合适的催化剂的例子, 参见 US4,246,612 和 US5,227,084。另外还可参见 US5,194,416, 该专利告知了单核锰(IV)配合物, 如 $\text{Mn}(1, 4, 7\text{-三甲基-1, 4, 7-三氮杂环壬烷})(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$ 。另外, 在 US5,114,606 中披露的另一种催化剂是, 锰(III), 和/或(IV)与一配位体的水溶性配合物, 所述
15 配位体为至少带有三个相邻 C-OH 基团的非羧酸盐多羟基化合物。其它的例子包括: 与四-N-配位基和双-N-配位基配位体配合的双核 Mn, 包括 $\text{N}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{N}_4$ 和 $[\text{Bipy}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_3$ 。

20 其它合适的漂白催化剂描述于例如下面的专利文献中, 所述文献包括: EP-A-0,408,131(钴配合物催化剂), EP-A-0,384,503 和 EP-A-0,306,089(金属卟啉催化剂), US4,728,455(锰/多配位基配位体催化剂), US4,711,748 和 EP-A-0,224,952(在硅铝酸盐上吸收了锰的催化剂), US4,601,845(载有锰和锌或镁盐的硅铝酸载体), US4,626,373(锰/配位体催化剂), US4,119,557(铁
25 配合物催化剂), DE-A-2,054,019(钴螯合催化剂), CA-A-866,191(包含过渡金属的盐), US4,430,243(带有锰阳离子和非催化金属阳离子的螯合剂), 和 US4,728,455(葡萄糖酸锰催化剂)。

重金属离子多价螯合剂

30 本发明的染发组合物优选含有作为选择性成份的重金属离子多价螯合剂。在本发明中, 重金属离子多价螯合剂意指, 起多价螯合(螯合或清除)重

金属离子作用的组分。这些组分也可以具有对钙和镁整合的能力，但优选的是，它们对结合重金属离子如铁，锰和铜离子具有选择性。所述的多价整合剂对于在如前所述的染发组合物中获得可控的氧化作用以及对染发产品提供良好的储存稳定性是很重要的。

- 5 重金属离子多价整合剂的用量，以组合物重量计通常为约 0.005%至约 20%，优选从约 0.01%至约 10%，更优选从约 0.05%至约 2%重量。

就所述用途而言，各种多价整合剂，包括氨基膦酸盐，得自 Monsanto 的 Dequest(RTM)，次氨基乙酸盐，羟乙基亚乙基三胺等均是已知的。用于本发明的合适的重金属离子多价整合剂包括：有机膦酸盐，如氨基亚烷基多(亚烷基膦酸盐)，碱金属乙烷 1-羟基二膦酸盐和次氨基三亚甲基膦酸盐。

- 10 在上述这些物质中，优选的是二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸盐)，亚乙基二胺三(亚甲基膦酸盐)，六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸盐)和羟基-亚乙基-1，1-二膦酸盐。

- 15 适合于本发明的优选的可生物降解的非磷重金属离子多价整合剂包括：次氨基三乙酸和多氨基羧酸如亚乙基二氨基四乙酸，亚乙基三胺五乙酸，亚乙基二胺二丁二酸，亚乙基二胺二戊二酸，2-羟基亚丙基二胺二丁二酸或它们的盐。尤其优选的是亚乙基二胺-N，N'-二丁二酸(EDDS)。参见 US4,704,233，或碱金属，碱土金属，铵，或它们的取代铵盐，或它们的混合物。

- 20 用于本发明的其它适用的重金属离子多价整合剂是，描述于 EP-A-317,542 和 EP-A-399,133 中的亚氨基二乙酸衍生物，如 2-羟乙基二乙酸或甘油基亚氨基二乙酸。在 EP-A-516,102 中描述的亚氨基二乙酸-N-2-羟丙基磺酸和天冬氨酸 N-羧甲基 N-2-羟丙基-3-磺酸多价整合剂也适用于本发明。另外也适用于本发明的是描述于 EP-A-509,382 中的β-丙氨酸-N，N'-二乙酸，
25 天冬氨酸-N，N'-二乙酸，天冬氨酸-N-一乙酸和亚氨基二丁二酸多价整合剂。

- EP-A-476,257 描述了合适的基于氨基的多价整合剂。EP-A-510,331 描述了由胶原蛋白，角蛋白或酪蛋白衍生得到的合适的多价整合剂。EP-A-528，859 描述了合适的烷基亚氨基二乙酸多价整合剂。另外，二吡啶甲酸
30 和 2-膦酰基丁烷-1，2，4-三羧酸也是适合的。另外也适合的有：甘氨酸胺-N，N'-二丁二酸(GADS)，乙二胺-N-N'-二戊二酸(EDDG)和 2-羟基亚丙基

二胺-N-N' -二丁二酸(HPDDS)。

本发明的重金属离子多价整合剂可以以其碱金属盐或碱土金属盐的形式使用。

5

增稠剂

另外,本发明的染发组合物还可包括有增稠剂,其用量从约0.05%至约20%,优选从约0.1%至约10%,更优选从约0.5%至约5%重量。适用于本发明组合物的增稠剂选自:油酸,鲸蜡醇,油醇,氯化钠,十六/十八烷基醇,硬脂醇,合成增稠剂如Carbopol, Aculyn和Acrosyl及其混合物。优选用于
10 本发明的增稠剂是Aculyn22(RTM), steareth-20 甲基丙烯酸酯共聚物; Aculyn44(RTM), 聚氨酯树脂和 Acusol830(RTM), 得自 Rohm and Haas(Philadelphia, PA, USA)的丙烯酸酯共聚物。适用于本发明的另外的增稠剂包括:藻酸钠或阿拉伯树胶,或纤维素衍生物,如甲基纤维素,或羧甲基纤维素的钠盐,或丙烯酸聚合物。

15

溶剂

用于本发明组合物优选的主要的稀释剂是水。因此,本发明的组合物可包括一种或多种作为辅加稀释材料的溶剂。通常选择与水混溶且对皮肤无害的溶剂。适用于此的溶剂包括: C₁-C₂₀ 的一元醇或多元醇及其醚,甘油,其
20 中优选一元醇和二元醇及其醚。在这些化合物中,优选包含2-10个碳原子的醇残留物。因此,特别优选的化合物包括乙醇,异丙醇,正丙醇,丁醇,丙二醇,乙二醇,单乙基醚及其混合物。本发明的组合物可以包含约15%至约99.9%重量的惰性稀释剂。

25

酶

可用于本发明染发组合物中另外的辅加材料是一种或多种酶。

合适的酶材料包括:市售的脂肪酶,角质酶,淀粉酶,中性和碱性的蛋白酶,酯酶,纤维素酶,果胶酶,乳糖酶以及通常掺入洗涤组合物中的过氧化物酶。合适的酶披露于US 3,519,570和3,533,139中,在此引入这两篇专利作为参考。
30

过氧化物酶是对过氧化物有特异性的血红蛋白,但可以使用许多物质作为给予体。就通常具有类似的结构和性能并且能带来H₂O₂的某些氧化作用

而言, 在此包括降解过氧化物的过氧化氢酶。H₂O₂ 的降解可认为是由其它物质引起的一个分子的氧化。所述酶广泛分布于需氧细胞中并可能具有某些重要的作用。辅酶过氧化物酶不是血红蛋白并且至少一种是黄素蛋白。在其它受体中, 其它黄素蛋白如黄嘌呤氧化酶也将使用 H₂O₂, 并且在对 H₂O₂ 5 是非特异性方面而言, 所述辅酶过氧化物酶与这些酶类似而不是与常规的过氧化物酶相似。用于本发明组合物中合适的酶包括: 辣根油过氧化物酶, 日本萝卜过氧化物酶, 牛奶过氧化物酶, 小鼠肝过氧化物酶, linginase 和卤素过氧化物酶如氯代过氧化物酶和溴代过氧化物酶。

酶为任选成份, 其用量以每克本发明的处理头发的组合物计, 以足以提供高达 50mg, 更典型地约 0.01mg 至约 10mg 的活性酶为准。所述的其它过氧化物酶也可以掺入本发明的组合物中, 其用量以组合物重量计从约 0.0001% 至约 5%, 优选从约 0.001% 至约 1%, 更优选从约 0.01% 至约 1% 的活性酶。10

市售的蛋白酶包括: Novo Industries A/S(丹麦)以如下商品名出售的产品: Alcalase, Savinase, Primase, Durazym 和 Esperase; Gist-Brocades 15 以商品名 Maxatase, Maxacal 和 Maxapem 出售的产品; Genencor International 出售的产品; 以及 Solvay Enzymes 以商品名 Opticlean 和 Optimase 出售的产品。可将蛋白酶掺入本发明的组合物中, 其用量以组合物计, 从 0.0001% 至 4% 的活性酶。

20 淀粉酶包括: 例如, 在 GB-1,269,839(Novo)中详细描述、得自 B 地衣状菌素(licheniformis)特殊菌株的 α -淀粉酶。优选的市售淀粉酶包括: 例如, Gist-Brocades 以商品名 Rapidase 出售的产品; Novo Industries A/S 以商品名 Termamyl 和 BAN 出售的产品。可将淀粉酶掺入本发明的组合物中, 其用量以组合物计, 从 0.0001% 至 2% 的活性酶。

25 脂解酶可存在于本发明的组合物中, 其中活性脂解酶量为组合物的从 0.0001% 至 2% 重量, 优选从 0.001 至 1% 重量, 最佳从 0.001% 至 0.5% 重量。

脂肪酶可以是, 例如得自产生脂肪酶的腐质霉属, Thermomyces sp. 或假单胞菌属包括类产碱假单胞菌或荧光假单胞菌的菌株的真菌或细菌。在本发明中还可使用由这些菌株经化学或基因修饰的突变体中得到的脂肪酶。30 优选的脂肪酶得自类产碱假单胞菌, 这些脂肪酶披露于授权的欧洲专利, EP-B-0218272 中。

如欧州专利申请 EP-A-0258068 中所述, 通过克隆得自腐质霉属 *lanuginosa* 的基因并在米曲霉宿主中表达该基因, 得到了在本发明中优选的另一种脂肪酶, 所述脂肪酶可得自 Novo Industries A/S(Bagsvaerd, 丹麦), 商品名为 Lipolase。另外, 在 US4,810,414(1989 年 3 月授于 Huge-Jensen 等人)中也披露了这种脂肪酶。

表面活性剂材料

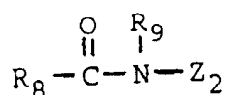
本发明的组合物另外还可包含表面活性剂体系。包括在本发明组合物中合适的表面活性剂通常有链长约 8-22 个碳原子的亲油链, 并且可选自: 阴离子、阳离子、非离子、两性、两性离子的表面活性剂及其混合物。

(i) 阴离子表面活性剂

适用于本发明组合物中的阴离子表面活性剂包括: 烷基硫酸盐, 乙氧基化的烷基硫酸盐, 烷基甘油醚磺酸盐, 甲酰基牛磺酸盐, 脂肪酰基甘氨酸盐, N-酰基谷氨酸盐, 酰基羟乙基磺酸盐, 烷基磺基琥珀酸盐, 烷基乙氧基磺基琥珀酸盐, α -磺化脂肪酸, 它们的盐和/或酯, 烷基乙氧基羧酸盐, 烷基磷酸酯盐, 乙氧基化的烷基磷酸酯盐, 烷基硫酸盐, 酰基肌氨酸盐和脂肪酸/蛋白质缩合物, 及其混合物。用于这些表面活性剂的烷基和/或酰基链长为 C_{12} - C_{22} , 优选 C_{12} - C_{18} , 更优选 C_{12} - C_{14} 。

(ii) 非离子表面活性剂

本发明的组合物还可包含水溶性非离子表面活性剂。这类表面活性剂包括: C_{12} - C_{14} 脂肪酸单-和二乙醇酰胺, 蔗糖多酯表面活性剂和具有下面通式的多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂。



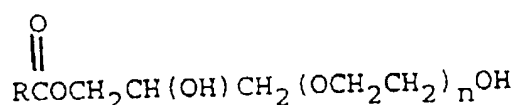
根据上面结构式的优选的 N-烷基, N-烷氧基或 N-芳氧基, 多羟基脂肪酸酰胺表面活性剂是如下物质: 其中 R_8 为 C_5 - C_{13} 烃基, 优选 C_6 - C_{19} 烃基, 包括直链和支链的烷基和烯基, 或其混合物; R_9 通常为 C_1 - C_8 烷基或羟烷基, 优选为甲基, 或结构式 $-\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$ 基团, 式中 R^1 为包括直链, 支链和环状(包括芳基)的 C_2 - C_8 烃基, 优选为 C_2 - C_4 亚烷基, R^2 为 C_1 - C_8 直链, 支链和环状烃基, 包括芳基和羟烷基, 优选为 C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基, 或苯基。 Z_2 为带有线性烃基链的多羟基

基烃基部分, 其中至少 2 个羟基(在甘油醛の場合)或至少 3 个羟基(在其它还原糖の場合)直接连接至所述烃基链上, 或者 Z_2 为所述多羟基部分的烷氧基化(优选乙氧基化或丙氧基化)的衍生物。优选 Z_2 由还原性胺化反应中的还原糖衍生得到, 最佳为糖基(glycityl)部分。合适的还原糖包括葡萄糖, 果糖,

- 5 麦芽糖, 乳糖, 半乳糖, 甘露糖和木糖, 以及甘油醛。作为原料, 可使用高浓(high)葡萄糖玉米糖浆, 高浓果糖玉米糖浆, 和高浓麦芽糖玉米糖浆, 以及上面列出的各种糖。这些玉米糖浆可得到用于 Z_2 的糖组分的混合物。应理解的是, 在此没有任何排除其它合适原料的意思。优选 Z_2 选自: $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{H}$, $\text{CH}_2(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')\text{CHOH}-$
 10 CH_2OH , 其中, n 为 1-5 的整数(包括 1 和 5), R' 为 H 或环状单糖或多糖, 和其烷氧基化的衍生物。应指出的是, 最优选的是其中 n 为 4 的糖基, 特别是 $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

最优选的多羟基脂肪酸酰胺的结构式为 $\text{R}_8(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_8 为 C_6-C_{19} 直链烷基或烯基基团。在上式的化合物中, R_8-
 15 $\text{CO}-\text{N}$ 例如可以是椰子酰胺, 硬脂酰胺, 油酰胺, 月桂酰胺, 肉豆蔻酰胺, 癸酰胺, 棕榈酰胺, 牛油酰胺等。

用于本发明的合适的油衍生的非离子表面活性剂包括: 植物和动物衍生的水溶性柔润剂, 如嵌有聚乙二醇链的三甘油酯; 乙氧基化的单和二甘油酯; 聚乙氧基化羊毛脂和乙氧基化牛油的衍生物。一类优选的油衍生的非离
 20 子表面活性剂(用于本发明的)的通式如下:



式中 n 从约 5-约 200, 优选从约 20-约 100, 更优选从约 30-约 85, 式中 R 包括平均含约 5-约 20 个碳原子, 优选从约 7-18 个碳原子的脂族基团。

- 25 所述的这类合适的乙氧基化的油和脂肪包括如下物质的聚乙二醇衍生物, 所述物质为: 椰油酸甘油酯, 己酸甘油酯, 辛酸甘油酯, 牛油酸甘油酯, 棕榈酸甘油酯, 硬脂酸甘油酯, 月桂酸甘油酯, 油酸甘油酯, 蓖麻油酸甘油酯, 以及由三甘油酯如棕榈油, 杏仁油和玉米油衍生得到的甘油脂肪酯, 优选是牛油甘油酯和椰油酸甘油酯。

30 优选用于本发明的是: 每摩尔表面活性剂平均含约 5 至约 50 个亚乙基氧部分的、聚乙二醇基聚乙氧基化 C_9-C_{15} 脂肪醇非离子表面活性剂。

适用于本发明的合适的聚乙二醇基聚乙氧基化 C₉-C₁₅ 脂肪醇包括: C₉-C₁₁Pareth-3, C₉-C₁₁Pareth-4, C₉-C₁₁Pareth-5, C₉-C₁₁Pareth-6, C₉-C₁₁Pareth-7, C₉-C₁₁Pareth-8, C₁₁-C₁₅Pareth-3, C₁₁-C₁₅Pareth-4, C₁₁-C₁₅Pareth-5, C₁₁-C₁₅Pareth-6, C₁₁-C₁₅Pareth-7, C₁₁-C₁₅Pareth-8, C₁₁-C₁₅Pareth-9, C₁₁-C₁₅Pareth-10, C₁₁-C₁₅Pareth-11, C₁₁-C₁₅Pareth-12, C₁₁-C₁₅Pareth-13 和 C₁₁-C₁₅Pareth-14. PEG40 氢化的蓖麻油得自 BASF, 商品名为 Cremophor(RTM). PEG7 椰油酸甘油酯和 PEG20 月桂酸甘油酯得自 Henkel, 商品名分别为 Cetiol(RTM)HE 和 Lamacit(RTM)GML20. C₉-C₁₁Pareth-8 得自 Shell Ltd, 商品名为 Dobanol(RTM)91-8. 用于本发明的特别优选的是鲸蜡醇的聚乙二醇醚, 如 Cetareth 25, 所述物质可得自 BASF, 商品名为 Cremaphor A25.

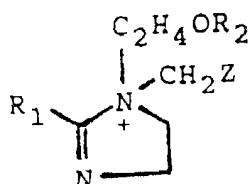
另外也适用于本发明的是: 由 Shea Tree(*Butyrospermum Karkii* Kotschy) 的果实萃取的复合植物脂得到的非离子表面活性剂及其衍生物。同样地, 芒果, 椰子和印度赤铁树的乙氧基化衍生物也可用于本发明的组合物。尽管这些物质被分类成非离子表面活性剂, 但应理解的是, 其中一定比例可留作非乙氧基化的植物油或脂。

其它合适的油衍生的非离子表面活性剂包括如下油的乙氧基化衍生物, 所述油包括: 杏仁油, 花生油, 米糠油, 小麦胚芽油, 亚麻籽油, 西蒙得木油, 杏核油, 核桃油, 棕榈坚果油, 乳香黄连木油, 芝麻籽油, 菜籽油, 杜松油, 玉米油, 桃核油, 罂粟籽油, 松油, 蓖麻油, 豆油, 鳄梨油, 红花油, 椰子油, 榛子油, 橄榄油, 葡萄籽油, 和向日葵籽油。

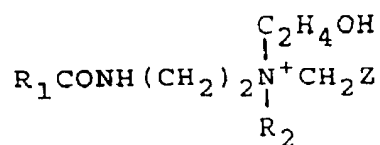
(iii)两性表面活性剂

适用于本发明的两性表面活性剂包括:

(a)结构式(XII)的咪唑啉表面活性剂

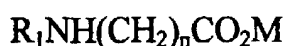


式中 R₁ 为 C₇-C₂₂ 烷基或烯基, R₂ 为氢或 CH₂Z, 每个 Z 独立地表示 CO₂M 或 CH₂CO₂M, M 为 H, 碱金属, 碱土金属, 铵或链烷醇铵; 和/或结构式 (XIII) 的铵衍生物

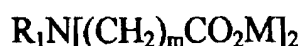


式中 R_1 , R_2 和 Z 如上定义;

5 (b) 结构式(XIV)的氨基链烷醇酸盐



结构式(XV)的亚氨基二链烷醇酸盐



结构式(XVI)的亚氨基多链烷酸盐



式中 n , m , p , 和 q 为 1-4 的数, R_1 和 M 分别选自上述的基团;

(c) 它们的混合物。

15 合适的(a)类两性表面活性剂是以商品名 Miranol 和 Empigen 销售的产品, 并应理解为包含这些物质的复杂混合物。传统上, 已将 Miranol 描述成具有通式(XII), 但 CTFA 化妆品配料字典(Cosmetic Ingredient Dictionary)第三版披露了非环结构(XIII), 而第四版又披露了其中 R_2 为 O-连接的而不是 N-连接的另一种结构的异构体。实际上, 可能存在环状和非环状物质的复杂混合物, 并且, 为完善起见而给出了这两种定义。然而, 优选用于本发明的是非环状物。

合适的(a)类两性表面活性剂的例子包括: 结构式(XII)和 / 或 XIII 化合物, 其中 R_1 为 C_8H_{17} (尤其是异辛基), C_9H_{19} 和 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 烷基。尤其优选的是其中 R_1 为 C_9H_{19} , Z 为 CO_2M , R_2 为 H 的化合物; 其中 R_1 为 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, Z 为 CO_2M , R_2 为 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 的化合物; 其中 R_1 为 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, Z 为 CO_2M , R_2 为 H 的化合物。

在 CTFA 命名法中, 适用于本发明的材料包括: 椰子两性羧基(cocoampho-carboxy)丙酸盐, 椰子两性羧基丙酸, 尤其是椰子两性乙酸盐和椰子两性二乙酸盐(另外也称之为椰子两性羧基甘氨酸盐)。具体的市售产品
 30 包括: 以商品名 Ampholak 7TX(羧甲基牛油聚丙酸钠), Empigen CDL60 和 CDR60 (Albright&Wilson), Miranol H2M Conc. Miranol C2M Conc. N.P.,

Miranol C2M Conc.O.P., Miranol C2M SF, Miranol CM Special(Rhone-Poulenc); Alkateric 2CIB(Alkaril Chemicals); Amphoterger W-2(Lonza, Inc.); Monateric CDX-38, Monateric CSH-32(Mona Industries); Rewoteric AM-2C(Rewo Chemical Group); 和 Schercotic MS-2(Scher Chemicals)出售的产品。适用于本发明的两性表面活性剂的进一步的例子包括: Octoxynol-1(RTM), 聚氧乙烯(1)辛基·苯基醚; Nonoxynol-4(RTM), 聚氧乙烯(4)壬基·苯基醚和 Nonoxynol-9, 聚氧乙烯(9)壬基·苯基醚。

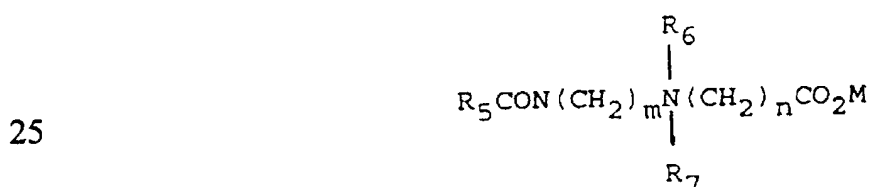
应理解的是, 许多这类市售的两性表面活性剂以电中性配合物形式生产和销售, 例如, 带有氢氧化物抗衡离子或阴离子硫酸根或磺酸根的表面活性剂, 尤其是硫酸化的 C_8 - C_{18} 醇, C_8 - C_{18} 乙氧基化的醇, 或 C_8 - C_{18} 酰基甘油酯类。另外还需指出的是, 在本发明中, 两性表面活性剂的浓度和重量比以未配合形式的表面活性剂为基准, 任何阴离子表面活性剂的抗衡离子均认为是阴离子表面活性剂组分含量的一部分。

优选的(b)类两性表面活性剂的例子包括: Berol Nobel 以商品名 Ampholak X07 和 Ampholak 7CX 出售的 N-烷基聚三亚甲基聚羧甲基胺, 及其盐, 尤其是三乙醇铵盐, 和 N-月桂基- β -氨基丙酸和 N-月桂基-亚氨基-二丙酸的盐。这些材料是 Henkel 以商品名 Deriphat 和 Rhone-Poulenc 以商品名 Mirataine 出售的产品。

(iv)两性离子表面活性剂

适用于加入本发明组合物的辅助的水溶性两性离子表面活性剂包括: 结构式

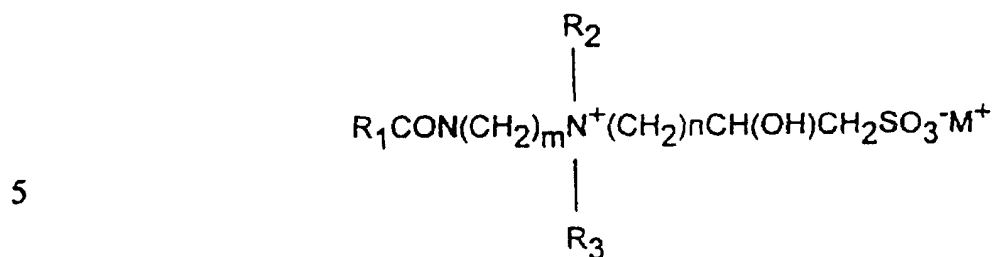
$R_5R_6R_7N^+(CH_2)_nCO_2M$ 的烷基甜菜碱和下面结构式(XV)的酰氨基甜菜碱:



式中 R_5 为 C_{11} - C_{22} 烷基或烯基, R_6 和 R_7 独立地为 C_1 - C_3 烷基, M 为 H, 碱金属, 碱土金属, 铵或链烷醇铵, n , m 各自为 1-4 的数。优选的甜菜碱包括: 椰子酰氨基丙基二甲基羧甲基甜菜碱, 月桂酰氨基丙基二甲基羧甲基甜菜碱和 Tego 甜菜碱(RTM)。

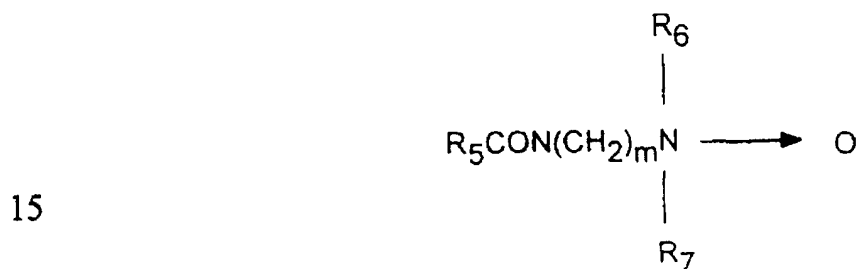
适用于加入本发明组合物中的辅助的水溶性磺基甜菜碱表面活性剂包

括下面结构式(XVI)的烷基磺基甜菜碱:



式中 R_1 为 C_7 - C_{22} 烷基或烯基, R_2 和 R_3 独立地为 C_1 - C_3 烷基, M 为 H , 碱金属, 碱土金属, 铵或链烷醇铵, n , m 各自为 1-4 的数。优选用于本发明的磺基甜菜碱包括: 椰子酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。

10 适用于加入本发明组合物中的辅助的水溶性氧化胺表面活性剂包括烷基氧化胺 $\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{NO}$ 和下面结构式(XVII)的酰氨基氧化胺:



式中 R_5 为 C_{11} - C_{22} 烷基或烯基, R_6 和 R_7 独立地为 C_1 - C_3 烷基, M 为 H , 碱金属, 碱土金属, 铵或链烷醇铵, m 为 1-4 的数。优选的氧化胺包括: 椰子酰氨基丙基氧化胺, 月桂基二甲基氧化胺和肉豆蔻基二甲基氧化胺。

20

任选材料

另外, 可以将许多任选材料添加至本发明的组合物中, 其用量分别为组合物重量的约 0.001% 至约 5%, 优选从约 0.01 % 至约 3 %, 更优选从约 0.05 % 至约 2% 重量。所述的这些材料包括: 蛋白质和多肽及其衍生物; 水溶性或可加溶的防腐剂如, DMDM 海因, Germall 115, 羟基苯甲酸的甲基、乙基、丙基和丁基酯, EDTA, Euxyl(RTM) K400, 天然的防腐剂如苯甲醇, 山梨酸钾和红没药醇; 苯甲酸钠和 2-苯氧基乙醇; 抗氧剂如亚硫酸钠, 氢醌, 亚硫酸氢钠, 焦亚硫酸钠和甲腺乙醇酸, 连二亚硫酸钠, erythroic acid 和
25 其它的硫醇; 染料去除剂如草酸, 硫酸化蓖麻油, 水杨酸和硫代硫酸钠; H_2O_2 稳定剂如锡化合物, 如锡酸钠, 氢氧化锡和辛酸亚锡, N-乙酰苯胺, 非那西
30 丁胶体二氧化硅如硅酸镁, 硫酸羟喹啉, 磷酸钠, 和焦磷酸四钠; 以及对-

羟基苯甲酸酯；润湿剂如透明质酸，几丁质和淀粉接枝的聚丙烯酸钠如 Sanwet(RTM)IM-100，IM-1500 和 IM-2500，这些物质得自 Celanese Superabsorbent Materials，Portsmouth，VA，USA 并描述于 US-A-4,076,663 中；溶剂；抗菌剂如 Oxeco(苯氧基异丙醇)；低温相改性剂如铵离子源(例如 NH_4Cl)；粘度控制剂如硫酸镁和其它的电解质；季铵化合物如二硬脂基-，二月桂基-，二氢化牛脂基-，二甲基氯化铵，二鲸蜡基二乙基乙基硫酸铵，二牛脂基二甲基甲基硫酸铵，二大豆基(disoya)二甲基氯化铵和二椰子基二甲基氯化铵；头发调理剂如硅氧烷，高级醇，阳离子聚合物等；酶稳定剂如水溶性钙源或硼酸盐类；染色剂； TiO_2 和 TiO_2 涂布的云母；香料和香料稳定剂；以及沸石如 Valfour BV400 及其衍生物， $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 多价螯合剂如聚羧酸盐，氨基聚羧酸盐，聚膦酸盐，氨基聚膦酸盐等，水软化剂如柠檬酸钠。另外水也可存在于本发明的组合物中，其用量从约 2% 至约 99.9%，优选从约 5% 至约 99%，更优选至少从约 10% 至约 95%，尤其是从约 15% 至约 90% 重量。

下面通过非限定性实施例来表示本发明。除非另有说明，在这些实施例中，所有浓度均以 100% 活性基为准，所有百分比均以重量计，缩略语具有下述的定义：

氧化剂	过氧化氢
过氧酸前体 1	壬酰基苯磺酸钠(NOBS)
20 过氧酸前体 2	乙酰基三乙基柠檬酸酯(ATC)
过氧酸前体 3	6-壬酰氨基(nonamido)己酰苯酚磺酸酯
氧化性染料 1	对苯二胺
氧化性染料 2	对氨基苯酚
氧化性染料 3	间氨基苯酚
25 氧化性染料 4	2-氨基-3-羟基吡啶
非氧化性染料 1	碱性红 76
非氧化性染料 2	碱性棕 16
螯合剂	乙二胺四乙酸
酶	辣根油过氧化物酶
30 表面活性剂 1	Cetereth-25
表面活性剂 2	椰子酰氨基丙基甜菜碱

增稠剂 1	鲸蜡醇
增稠剂 2	硬脂醇
抗氧剂	亚硫酸钠。

5

实施例 I-VI

下面的是以染发组合物形式的头发处理组合物，这些组合物是本发明的代表例。在这些实施例中，水是常用的溶剂，然而，水可部分地、至多约 50% 被液体如低级醇替代，所述低级醇例如，乙二醇，乙二醇单乙基醚，二甘醇，二甘醇单乙基醚，丙二醇，1，3-丙二醇，乙醇，异丙醇，甘油，丁氧基乙醇，乙氧基二甘醇，己二醇，聚甘油基-2-油基醚及其混合物。

10

配料	I	II	III	IV	V	VI	A
氧化剂	0.23	0.23	0.3	0.4	0.2	0.3	0.25
过氧酸前体 1	0.25	0.25	0.3	0.5	-	-	-
过氧酸前体 2	-	-	-	-	0.5	-	-
过氧酸前体 3	-	-	-	-	-	0.5	-
氧化性染料 1	0.24	-	0.3	0.4	0.2	0.3	0.24
氧化性染料 2	0.09	0.05	0.12	0.09	0.06	0.06	0.09
氧化性染料 3	0.06	0.05	0.03	0.06	0.06	-	0.06
氧化性染料 4	0.06	0.05	0.05	0.06	0.03	-	0.06
非氧化性染料 1	-	0.25	-	-	0.12	-	-
非氧化性染料 2	-	0.35	-	-	0.2	-	-
酶	-	-	0.5	-	-	-	-
表面活性剂 1	1.5	1	3	-	1	1	1.5
表面活性剂 2	-	2	1	2	0.5	-	-
表面活性剂 3	-	1	0.5	1	-	2	-
螯合剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
增稠剂 1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
增稠剂 2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
抗氧剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	平衡量						

有效氧算法

如前所述，本发明染发组合物染料氧化体系的氧化效率可以其有效氧量(也称之为活性氧 AO)来描述。

5 过氧化物含有，其中一个氧原子是活性的过氧化物键(-O-O-)。该活性可通过酸性条件下碘-碘的氧化作用来测定，或通过硫酸高铈滴定来测定。AO 含量(通常以百分比表示)为：活性氧的原子量除以化合物的分子量。由任何特定的化合物测定理论有效氧的计算公式如下：

AO% = 100 × (活性氧数量) × (16/化合物的摩尔重量)

10 本发明过氧酸前体和常规过氧化物氧化剂(假设 100%过水解效率)的有效氧理论值列于下表中。

表 I

材料	AO%(理论值)
NOBS	4.7
15 TAED	14
ATC	5
过乙酸	21
过氧化氢	47

20 染料氧化效率测试

用来测量本发明组合物的染料氧化效率的设备是 Hunter Colorquest 分光光度计。

为了说明本发明组合物的氧化体系改善的染料氧化能力，根据该方法筛选出实施例配方 I(上述)(利用灰色和棕色头发的混合物)，在 pH10 与标准的过氧化氢基配方(对比例 A)进行对比。在该例配方中漂白剂的相对摩尔比如下：

实施例 I 总计约 73.5 毫摩尔(约 66.1 毫摩尔 H₂O₂ 和约 7.4 毫摩尔 NOBS)
对比例 A 约 73.5 毫摩尔 H₂O₂

表 II 说明了配方 I 对过氧化氢配方 A(标记为 100)的相对染料氧化效率。

30

表 II

	I	A
$\delta E(pH10)$	113	100

式中 δE 是由无方向性颜色变化表示的染料氧化效率的量度,该值由L, a, 和b值如下的实际总量表示:

$$5 \quad \Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

L为明暗的量度(颜色强度),其中L=100等于白色, L=0为黑色。另外, a为红色和绿色的量度(色调),正值等于红色,负值等于绿色, b为黄色和蓝色的量度(色调),正值等于黄色,负值等于蓝色。

Hunter Colorquest 测量是在 Hunter Labscan 色度计上进行的,该色度计是波长从400-700纳米的全扫描光谱色度计,它是根据L, a和b值来记录测试头发束(hair switches)(一束头发)的颜色。将该仪器设置于:模式-0/45;入口孔径-1英寸;观察孔径-1英寸;光线-D65;视野-10°;UV灯/过滤器-没有。将头发置于在测量期间以均匀取向的方式固定头发的试样夹上。只要在测量产头发不移动,则存在几种设计并且所有的设计都很有效。必须将头发分散以在颜色测量期间覆盖1英寸的入口。在头上夹上设置多个点,以便使该夹对准入口处。使这些点与入口处的标记对准,并在每个点位上进行记录。

在每束头发上进行8次测量(每侧4个),每次处理进行三束头发的操作。

20

制造方法

许多用于本发明染发组合物中的有机过氧酸和过氧酸前体是不稳定的,特别在水溶液中是不稳定的。因此,为了获得对头发所希望的氧化作用,在制备之后较短的时间内使用这些溶液是十分重要的。此外,由于氧化剂必须与头发接触一段时间并且不从头发上滴下而可能使眼睛或皮肤发炎,因此,使有机过氧酸呈易于制备和方便使用者使用的状态也是十分重要的。

为实现上述目的,本发明的染发组合物可以成套(作为独立包装的各组分)的形式提供,以保持稳定性,以及使用者在用于头发上之前立即混合。成套包装中的一个组分包括独立包装的氧化组分。另一成套组分可包含独立包装的氧化助剂和染发剂的混合物或包含氧化助剂和染发剂的两个独立的包装。在本发明的一个实施方案中,氧化组分包含稳定的、水溶性过氧化化合物的水溶液,最常用的是过氧化氢,其用量以用于头发上化合物的最终浓度从

约 0.05%至约 6%重量为准, 氧化助剂包含有机过氧酸前体, 其用量以用于头发上化合物的最终浓度从约 0.05%至约 6%重量为准, 以及如前所述的另外的添加剂。该组合物可由使用者在用于头发上之前立即进行混合, 或单独地使用在头发上, 所述的成套组分的例子如下:

- 5 I.组装包含单一包装的染发成套组分, 其中包括: (1)一瓶 50ml 的过氧化氢(10%重量 H_2O_2); (2)包含有机过氧酸氧化前体, 例如前面所述的 NOBS 的箔包装, 和(3) 一瓶 50ml 包含一种或多种氧化性染发剂和另外的添加剂, 所述助剂包括: 表面活性剂, 抗氧剂, 增稠剂等。将氧化前体与过氧化氢混合, 形成本发明的染料氧化体系, 并将 50ml 瓶的内含物添加至其中。将最终
- 10 的溶液施加至头发上, 并对头发进行染色。

II.如上所述的染发成套组分, 其中, 在将氧化前体组分, 氧化染发剂和另外的添加剂的混合物施加至头发上之前, 将过氧化氢施加至头发上。

III.如上所述的染发成套组分, 其中, 在将过氧化氢组分施加至头发上之前, 将氧化前体, 氧化染发剂和另外的添加剂混合, 并施加至头发上。

15

使用方法

本发明中所述的组合物可用来进行染发。取决于所需的染色程度, 本发明的着色组合物可施加至头发上保持 1-60 分钟。优选的时间在 5-30 分钟。

- 本发明的用品提供了优异的染发和使用效率, 包括在低 pH 值下减少对
- 20 头发的损伤。