



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201034698 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098142767

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : *A61K8/44 (2006.01)* *A61K8/67 (2006.01)*
A61Q5/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/15 歐洲專利局 08171619.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：瑪奎艾斯 貝紐瓦德 索非 MARQUAIS-BIENEWALD, SOPHIE (FR)；克曼 克利斯汀 CREMER, CHRISTIAN (DE)；瓦克斯特 歐洛芙 WALLQUIST, OLOF (SE)；周顯誌 ZHOU, XIAN-ZHI (CN)；瓦格那 巴巴拉 WAGNER, BARBARA (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 44 頁

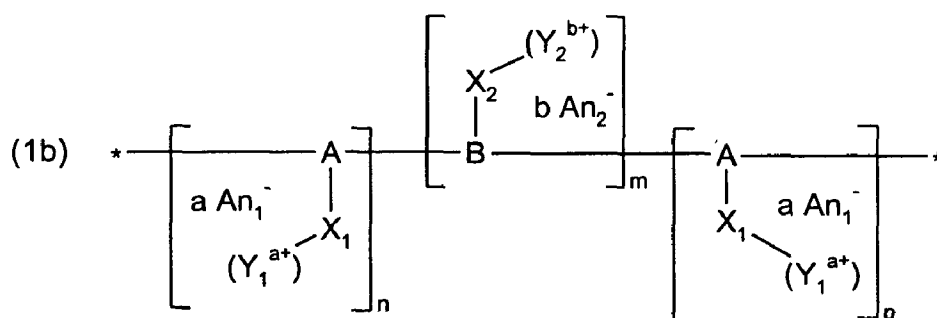
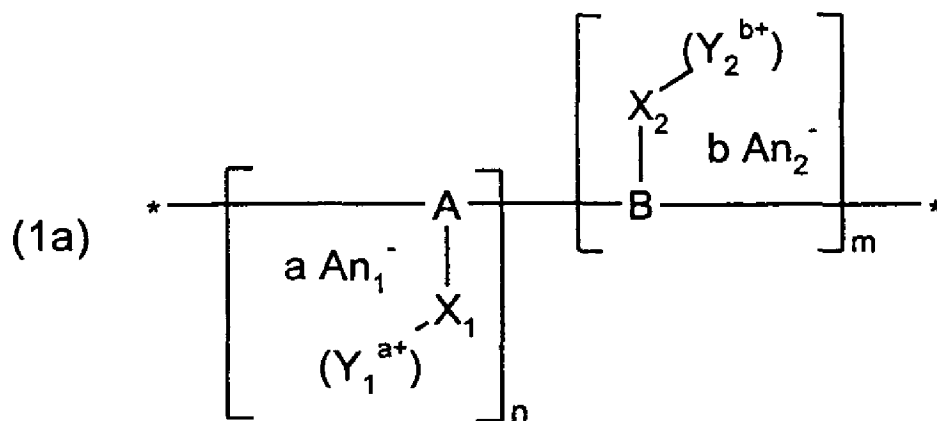
(54)名稱

聚合性頭髮染料

POLYMERIC HAIR DYES

(57)摘要

本發明係關於一種包括寡肽及多肽之聚合性染料，該等寡肽及多肽係選自帶有至少一種經共價鍵結之陽離子染料的天然或合成胺基酸。利用該等染料可於人類頭髮上獲得極佳染色效果。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201034698 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098142767

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl.：

A61K8/44 (2006.01)

A61K8/67 (2006.01)

A61Q5/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/15 歐洲專利局 08171619.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：瑪奎艾斯 貝紐瓦德 索非 MARQUAIS-BIENEWALD, SOPHIE (FR)；克曼 克利斯汀 CREMER, CHRISTIAN (DE)；瓦克斯特 歐洛芙 WALLQUIST, OLOF (SE)；周顯誌 ZHOU, XIAN-ZHI (CN)；瓦格那 巴巴拉 WAGNER, BARBARA (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 44 頁

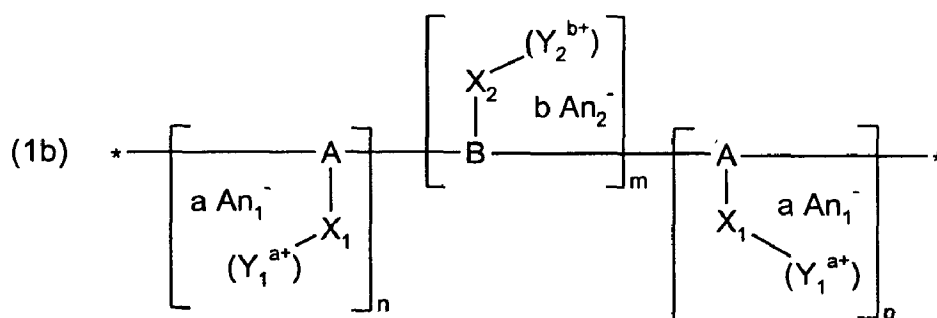
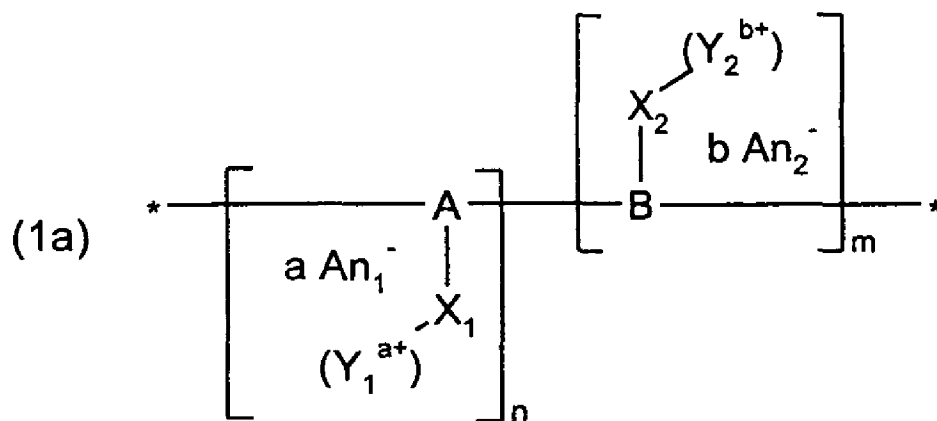
(54)名稱

聚合性頭髮染料

POLYMERIC HAIR DYES

(57)摘要

本發明係關於一種包括寡肽及多肽之聚合性染料，該等寡肽及多肽係選自帶有至少一種經共價鍵結之陽離子染料的天然或合成胺基酸。利用該等染料可於人類頭髮上獲得極佳染色效果。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎之聚合性染料及包含該等化合物之組合物，關於其製備方法及係關於其於使諸如含角質之纖維、羊毛、皮革、絲、纖維素或聚醯胺之有機材料染色上之用途。

【先前技術】

眾所周知，陽離子化合物對於帶負電之頭髮具有良好之親和力。此等特徵不但已用於使頭髮與小分子接觸，亦用於與聚合物接觸。

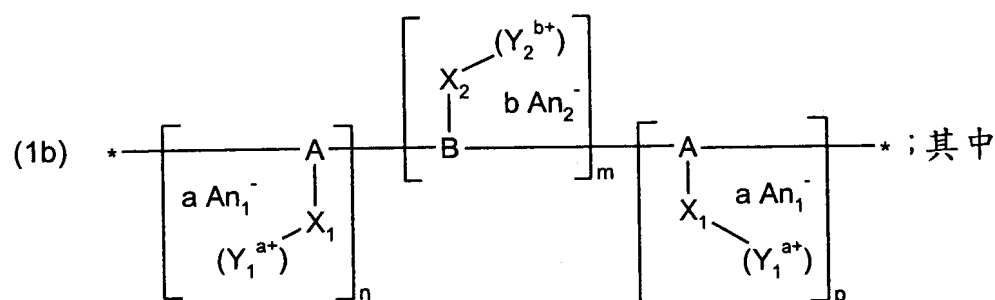
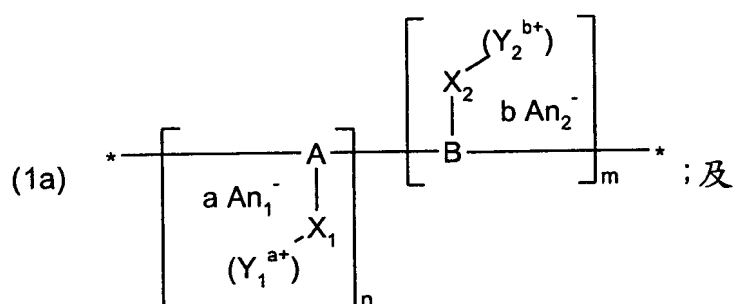
已揭示許多陽離子聚合性染料作為人類毛髮之著色劑用途，例如US 4,228,259、US 4,182,612或FR 2 456 764。該等參考文獻教示聚合物部分具有陽離子電荷。

令人驚訝地發現，使用其中染料部分中具有陽離子電荷的聚合性頭髮染料可獲得極佳之染色成果。

更特定而言，令人驚訝地發現使用其中染料部分中具有陽離子電荷之寡或多肽頭髮染料可獲得極佳之染色成果及耐洗牢度。

因此，本發明係關於包括寡肽及多肽之聚合性染料，該寡肽及多肽係選自包含至少一種經共價鍵結之陽離子染料的天然或合成胺基酸。

較佳而言，該等聚合性染料係對應於下式：



A與B彼此獨立地表示選自天然或合成胺基羧酸之聚合物主鏈；

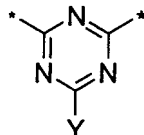
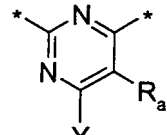
X₁與X₂彼此獨立地為選自-C₁-C₃₀伸烷基-、-C₂-C₁₂伸烯基-、或-C₆-C₁₀伸芳基-之鏈結基團，其間雜有一或一個以上之以下基團且/或其一或兩端皆由一或多於一個以下基團封端：O-、-S-、-N-、-N=-、-N(R₅)-、-S(O)-、-SO₂-、-(CH₂CH₂-O)₁₋₅-、-(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-、-C(O)-、-C(O)O-、-OCO-、 $\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ \text{N}^+ \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$ 、-CON(R₁)-、-C(NR₁R₂)₂-、-(R₁)NC(O)-、-C(S)R₁-或 $*-\text{N}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}^+*$ ；或為視需要包

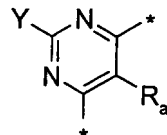
括至少一個雜原子之視需要經取代之飽和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或非芳香族(雜環)二價基團；為包含至少一個雜原子之飽和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或非芳香族二價基團，且其視需要經以下基團取代：C₁-C₃₀烷基、C₁-C₃₀烷氧基、C₂-C₁₂烯基、

C_5-C_{10} 芳基、 C_5-C_{10} 環烷基、 C_1-C_{10} 烷基 (C_5-C_{10} 伸芳基)、羥基或鹵素；為直接鍵；或為式

(1c) $-(T)_t(Z)-$ 之二價基團，其中

T 為 $-C_1-C_{12}$ 伸烷基； $-C_2-C_{12}$ 伸烯基； $-C(O)-$ ； $-(CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ ； $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ ； $-C(O)O-$ ； $-OC(O)-$ ； $-N(R_3)-$ ； $-CON(R_3)-$ ； $-(R_3)NC(O)-$ ； $-O-$ ； $-S-$ ； $-S(O)-$ ； $-S(O)_2-$ ； $-S(O)_2N(R_3)-$ ；或 $-N^+(R_3)(R_4)-$ ；

Z 為以下各式之二價基：(1d) ；(1e) ；

或 (1f) ；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 彼此獨立地為氫；未經取代或經取代之直鏈或支鏈之單環或多環之間雜或未間雜之 C_1-C_{14} 烷基； C_1-C_{14} 烷氧基； C_2-C_{14} 烯基； C_1-C_6 烷胺基； C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{10} 烷基； C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{10} 烷氧基；或 C_5-C_{10} 烷基 (C_5-C_{10} 芳基)；

R_a 為氫； C_1-C_6 烷基； C_1-C_6 烷氧基； C_1-C_6 -烷胺基； C_6-C_{10} 芳氧基； C_6-C_{10} 芳胺基； SO_2R_3 ；氯；或氟；

Y 為 R_a ； Y_1^{a+} ；或 Y_2^{b+} ；

a 與 b 彼此獨立地為 1、2 或 3；

t 為 0 或 1；

Y_1 與 Y_2 彼此獨立地為有機染料之殘基；或氫；

其中 Y_1 與 Y_2 中至少一個係為有機染料之殘基；

An_1 與 An_2 彼此獨立地為陰離子；

a 與 b 彼此獨立地為1至3之數值；

m 為0至5000之數值；

n 為0至5000之數值；且

p 為1至5000之數值；

其中 $m+n+p$ 之總和 ≥ 3 。

較佳為式(1a)或(1b)之染料，其中：

A 與 B 彼此獨立地表示選自天然或合成胺基羧酸之聚合物主鏈。

X_1 與 X_2 彼此獨立地為選自 $-C_1-C_{30}$ 伸烷基-及 $-C_2-C_{12}$ 伸烯基-

之鏈結基團，且其間雜有一或一個以上之以下基團且/

或其一或兩端皆由一或多於一個以下基團封端：：-S-

、-N-、-N=-、-N(R_5)-、-S(O)-、-SO₂-、-(CH₂CH₂-O)₁₋₅-

、-(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-、-C(O)-、-C(O)O-、-OCO-、

$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -N^+- \\ | \\ R_1 \end{array}$ 、-CON(R_1)-、-C(NR₁R₂)₂-、-(R_1)NC(O)-、

-C(S)R₁-；或視需要為包括至少一個雜原子之視情況

經取代之飽和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或非

芳香族(雜環)二價基團；為包含至少一個雜原子之飽

和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或非芳香族二價

基團，且其視需要經以下基團取代：C₁-C₃₀烷基、C₁-

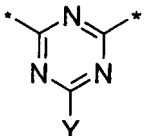
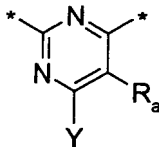
C₃₀烷氧基、C₂-C₁₂烯基、C₅-C₁₀芳基、C₅-C₁₀環烷基、

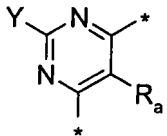
C₁-C₁₀烷基(C₅-C₁₀伸芳基)、羥基或鹵素；為直接鍵；

或為式

(1c) $-(T)_t(Z)-$ 之二價基團，其中

T 為 $-C_1-C_{12}$ 伸烷基； $-C_2-C_{12}$ 伸烯基； $-C(O)-$ ； $-(CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ ； $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ ； $-C(O)O-$ ； $-OC(O)-$ ； $-N(R_3)-$ ； $-CON(R_3)-$ ； $-(R_3)NC(O)-$ ； $-O-$ ； $-S-$ ； $-S(O)-$ ； $-S(O)_2-$ ； $-S(O)_2N(R_3)-$ ；或 $-N^+(R_3)(R_4)-$ ；

Z 為以下各式之二價基：(1d) ；(1e) ；

或 (1f) ；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 彼此獨立地為氫；未經取代或經取代之直鏈或支鏈之單環或多環之間雜或未間雜之 C_1-C_{14} 烷基； C_1-C_{14} 烷氧基； C_2-C_{14} 烯基； C_1-C_6 烷胺基； C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{10} 烷基； C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{10} 烷氧基；或 C_5-C_{10} 烷基(C_5-C_{10} 芳基)；

R_a 為氫； C_1-C_6 烷基； C_1-C_6 烷氧基； C_1-C_6 -烷胺基； C_6-C_{10} 芳氧基； C_6-C_{10} 芳胺基； SO_2R_3 ；氯；或氟；

Y 為 R_a ； Y_1^{a+} ；或 Y_2^{b+} ；

a與b彼此獨立地為1、2或3；

t 為0或1；

Y_1 與 Y_2 彼此獨立地為有機染料之殘基；或氫；

其中 Y_1 與 Y_2 中至少一個係為有機染料之殘基；

An_1 與 An_2 彼此獨立地為陰離子；

a與b彼此獨立地為1至3之數值；

m 為 0 至 5000 之數值；

n 為 0 至 5000 之數值；且

p 為 1 至 5000 之數值；

其中 $m+n+p$ 之總和 ≥ 3 。

C_1 - C_{14} 烷基為例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2'-二甲基丙基、環五基、環己基、正己基、正辛基、1,1',3,3'-四甲基丁基或 2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基或十四烷基。

C_2 - C_{14} 烯基為例如：烯丙基、甲基烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基-丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二-2-烯基、異十二烯基、正十二-2-烯基或正十八-4-烯基。

C_6 - C_{10} 芳基為例如苯基或萘基。

C_1 - C_{30} 伸烷基為例如：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、正四亞甲基、第二-四亞甲基、第三-四亞甲基、正五亞甲基、2-五亞甲基、3-五亞甲基、2,2'-二甲基伸丙基、環五亞甲基、環六亞甲基、正六亞甲基、正八亞甲基、1,1',3,3'-四甲基四亞甲基、2-乙基六亞甲基、九亞甲基、十亞甲基、十三亞甲基、十四亞甲基、十五亞甲基、十六亞甲基、十七亞甲基、十八亞甲基、十九亞甲基或二十亞甲基。

「陰離子」表示，例如，有機或無機陰離子，諸如鹵離子(較佳而言為氯離子及氟離子)、硫酸根、硫酸氫根、磷

酸根、四氟化硼、碳酸根、碳酸氫根、草酸根或 C_1-C_8 烷基硫酸根(尤其為甲基硫酸根或乙基硫酸根)；陰離子亦表示乳酸根、甲酸根、乙酸根、丙酸根或複合陰離子(諸如氯化鋅複鹽)。

在式(1a)及(1b)中，較佳而言，

Y_1 與 Y_2 係彼此獨立地選自以下之群：蔥醌、吡啶、偶氮、氮次甲基(azamethine)、氫氮次甲基(hydrazomethine)、三苯甲烷、苯并二呋喃酮、香豆素、二酮基吡咯并吡咯、二噁嗪、二苯基甲烷、甲臍(formazane)、靛類靛酚(indigoid indophenol)、萘二甲醯亞胺、萘醌、硝芳基、部花青、次甲基、噁嗪、紫環酮(perinone)、茈、茈醌、酞菁、啡嗪、醌亞胺(quinoneimine)、喹吡啶酮、喹啉黃(quinophtalone)、苯乙烯基(styryl)、二苯乙烯、二苯并呋喃(xanthene)、噻嗪及硫吡嗪(thioxanthene)染料。

更佳而言， Y_1 與 Y_2 係彼此獨立地選自偶氮、氮次甲基、氫氮次甲基、蔥醌、部花青、次甲基、噁嗪及苯乙烯基染料。

最佳而言， Y_1 與 Y_2 具有相同之意義。

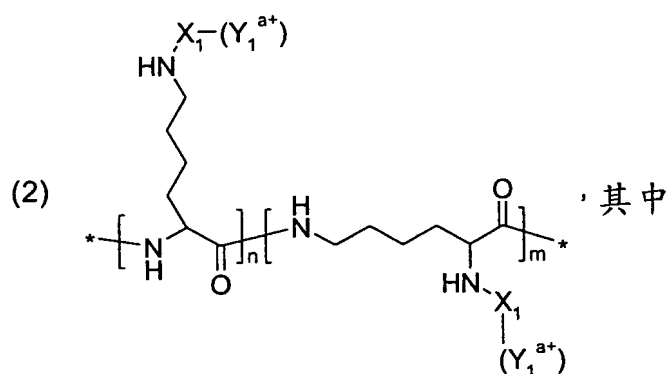
較佳而言在式(1a)及(1b)中，聚合物主鏈(A與B)及有機染料之殘基(Y_1 與 Y_2)兩者皆具有選自以下親電子基團的官能基團：鹵基、甲苯磺酸根、甲磺酸根、甲氧基、羧酸、羧醯氯、磺醯氯、環氧基、酞；或選自胺、胍、羥基及硫醇之親核性基團。

更佳為式(1a)及(1b)之染料，其中聚合物主鏈(A與B)選自組胺酸、精胺酸、半胱胺酸、麩胺酸、離胺酸、天冬醯胺酸、絲胺酸、酪胺酸、蘇胺酸、色胺酸及脯胺酸。

更佳而言之聚合物主鏈為聚離胺酸、聚天冬醯胺酸、聚麩胺酸及聚天冬醯胺酸。

較佳而言，聚合性染料之分子量為400至50000。

更佳為藉由 $X_1-(Y_1^{a+})$ 染料部分在 α 及/或 ϵ 位置改質之聚離胺酸，其例如符合下式：

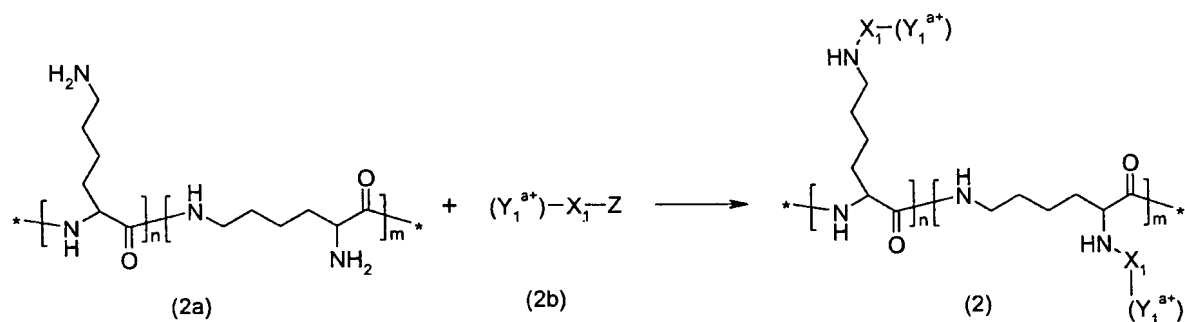


X_1 、 Y_1 、 m 、 n 及 a 如式(1a)及(1b)中所定義。

聚合物主鏈之一些胺基官能度亦可保持不反應。

式(2)之聚合性染料可藉由以下獲得：

1. 自離胺酸合成聚離胺酸及；
2. 聚離胺酸與式 $(Y_1^{a+})-X_1-Z$ 染料反應。 Y_1 、 Z 為反應離去基團，諸如鹵基、甲氧基、甲苯磺酸基：



該反應可在以下溶劑中進行：如水；醇類，如甲醇、乙醇、2-丙醇或丁醇；腈類，如乙腈或丙腈；醯胺類，如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮；氯代烴類，如氯仿、氯苯或三氯乙烯；或其他溶劑，如二甲基亞碲。

通常，在混合起始化合物期間，溫度為0至200℃，較佳為20至110℃。

反應時間一般取決於起始化合物之反應性，取決於所選擇之溫度及取決於所需之轉化。所選擇之反應時間通常係介於3小時至7天之範圍內。

所選擇之反應壓力通常介於0.1至10巴之範圍內，特定而言為0.2至3.0巴及更特定而言為大氣壓力。

化合物之反應需要在存在觸媒下進行。合適之觸媒為例如：鹼金屬或過渡金屬之C₁-C₆烷基醇鹽，諸如C₁-C₆烷基醇鈉-、鉀-或鋰，較佳而言為甲醇鈉、甲醇鉀或甲醇鋰，或乙醇鈉、乙醇鉀或乙醇鋰；或第二或第三胺鹽，諸如喹林啉(chinuclidine)、哌啉、N-甲基哌啉、吡啉、三甲胺、二甲胺、二乙胺、三乙胺、三辛胺、1,4-二氮雜二環-[2,2,2]辛烷、喹林啉(chinuclidine)、N-甲基哌啉；或鹼金屬乙酸鹽，例如諸如乙酸鈉、乙酸鉀或乙酸鋰。

式(2a)之染料對聚離胺酸單體之莫耳比一般在0.1:1至3:1之範圍，特定而言在0.1:1至1.5:1之範圍內加以選擇。

根據本發明之方法所製備之產物可有利地加以處理及分離，及若需要可加以純化。

通常，該處理係以使反應混合物之溫度降至5至80°C之範圍，特定而言20至50°C之範圍內開始。

茲認為經數小時之時間使溫度慢慢下降係為有利。

一般，通常係將反應產物濾出且然後藉由水、藉由溶劑或藉由鹽溶液洗滌及隨後乾燥。

過濾一般係在標準濾清裝置中進行，例如布赫納漏斗(Büchner funnels)、壓濾機、加壓吸濾器，較佳在真空中。

乾燥溫度取決於所施加之壓力。一般在50至200毫巴之真空下進行乾燥。一般在40至90°C之溫度下進行乾燥。

有利地，在分離之後藉由再結晶純化產物。有機溶劑及溶劑混合物適用於再結晶。

如本發明之式(1a)及(1b)之染料適於使有機材料染色，諸如含角質之纖維、羊毛、皮革、絲、纖維素或聚醯胺、棉花或尼龍，及較佳而言為人類毛髮，包括體毛如眉毛、睫毛、恥毛、胸毛、腋毛及鬚毛。亦可藉由本發明之頭髮染料使動物毛髮染色。

所獲得之染色之色澤深度及其耐洗滌之牢度性質，諸如例如耐光、耐洗髮精及耐磨的牢度性質極為突出。

一般，在合成基礎上之頭髮染色劑可分成三類：

- 臨時性染色劑
- 半永久性染色劑，及
- 永久性染色劑。

藉由與其他染料組合可使染料之多樣性增加。

因此，本發明之式(1a)及(1b)之染料可與相同染料或其他類染料組合，特定而言，與直接染料、氧化染料；偶聯劑化合物與重氮化化合物之染料前體組合物，或經封端之重氮化化合物；及/或陽離子反應性染料組合。

直接染料可為天然來源或合成地製得。其者為不帶電荷、陽離子或陰離子(諸如酸性染料)。

式(1a)及(1b)之染料可與不同於式(1a)及(1b)之染料之至少一種單獨直接染料組合使用。

直接染料之實例如「皮膚學(Dermatology)」，由 Ch. Culnan, H. Maibach編輯，Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986年，第7卷，Ch. Zviak, The Science of Hair Care, 第7章，第248-250頁，及「Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe」，1996年由歐洲委員會出版，可以軟磁盤之形式自 Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel、Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim得到。

可用於與式(1a)及(1b)之至少一種單獨染料組合，特定而言用於半永久性染色之更佳之直接染料有：

2-胺基-3-硝基苯酚、2-胺基-4-羥乙基胺基-苯甲醚硫酸鹽、2-胺基-6-氯-4-硝基苯酚、2-氯-5-硝基-N-羥基伸乙基對苯二胺、2-羥乙基苦胺酸、2,6-二胺基-3-((吡啶-3基)-偶氮)吡啶、2-硝基-5-甘油基甲基苯胺、3-甲基-胺基-4-硝基-苯氧基乙醇、4-胺基-2-硝基二丙胺-2'-甲酸、6-硝基-1,2,3,4-四氫醌醇、4-N-乙基-1,4-雙(2'-羥乙基胺基)-2-硝

基苯基鹽酸鹽、1-甲基-3-硝基-4-(2'-羥乙基)-胺基苯、3-硝基-對羥乙基胺基苯酚、4-胺基-3-硝基苯酚、4-羥丙基胺-3-硝基苯酚、羥蒽基胺基丙基甲基嗎啉硫酸甲酯、4-硝基苯基-胺基乙基脲、6-硝基對甲苯胺、酸性藍62、酸性藍9、酸性紅35、酸性紅87(曙紅(Eosin))、酸性紫43、酸性黃1、鹼性藍3、鹼性藍6、鹼性藍7、鹼性藍9、鹼性藍12、鹼性藍26、鹼性藍99、鹼性棕16、鹼性棕17、鹼性紅2、鹼性紅22、鹼性紅76、鹼性紫14、鹼性黃57、鹼性黃9、分散藍3、分散橙3、分散紅17、分散紫1、分散紫4、分散黑9、固綠FCF、HC藍2、HC藍7、HC藍8、HC藍12、HC橙1、HC橙2、HC紅1、HC紅10-11、HC紅13、HC紅16、HC紅3、HC紅BN、HC紅7、HC紫1、HC紫2、HC黃2、HC黃5、HC黃6、HC黃7、HC黃9、HC黃12、HC紅8、羥基乙基-2-硝基對甲苯胺、N,N-雙-(2-羥乙基)-2-硝基對苯二胺、HC紫BS、苦胺酸、溶劑綠7。

本發明之聚合性頭髮染料不需添加氧化劑以顯現其染色效果。該事實可減少對頭髮之損傷。此外，藉由使用本發明之頭髮染料，可防止現用氧化性頭髮染料之許多感知或所記載之缺點(如其皮膚刺激、皮膚敏感及致敏性)。同樣，本發明之頭髮染料較氧化性頭髮染料更易施加或應用於調配物中，因為在施加於頭髮時，未發生化學反應。特佳之事實為染色時間(約5至10分鐘)較採用氧化性染料染色明顯縮短。

此外，式(1a)及(1b)之染料可與至少一種陽離子重氮化

染料，例如 GB-A-2 319 776 中所揭示之化合物與 DE-A-299 12 327 中所揭示之噁嗪染料組合及其與其中所述之其他直接染料之混合物組合。

式(1a)及(1b)之染料亦可與酸性染料組合，例如以國際名稱(染料索引)，或商標名所稱之染料。

式(1a)及(1b)之染料亦可與不帶電荷之染料組合。

此外，式(1a)及(1b)之染料亦可與氧化染料系統組合使用。

初始態不是染料而是染料前體之氧化染料依其化學性質可分為顯色劑與偶聯劑化合物。

合適之氧化染料例如在以下加以敘述：

- DE 19 959 479，特定而言在第2欄之第6行至第3欄之第11行；
- 「皮膚學(Dermatology)」，由 Ch. Culnan, H. Maibach 編輯，Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986 年，第7卷，Ch. Zviak, The Science of Hair Care，第8章，第264-267頁(氧化染料)；

較佳之顯色劑化合物例如藉由經取代或未經取代之羥基-或胺基殘基在對或鄰位置取代之一級芳香胺類、或二胺基吡啶衍生物、雜環脲類、4-胺基吡啶衍生物、2,4,5,6-四胺基嘧啶衍生物、或不飽和醛類(如 DE 19 717 224 所述，特定而言在第2頁之第50行至第66行及第3頁之第8行至第12行)、或陽離子顯色劑化合物(如 WO 00/43367 所述，特定而言在第2頁之第27行至第8頁之第24行，尤其在

第9頁之第22行至第11頁之第6行)。

此外，可採用呈其生理相容性酸加成鹽形式(諸如鹽酸鹽或硫酸鹽)之顯色劑化合物。具有芳香性OH殘基之顯色劑化合物亦可與鹼一起呈其合適鹽之形式，諸如鹼金屬酚鹽。

較佳之顯色劑化合物係揭示於DE 19959479中之第2頁之第8至29行。

更佳之顯色劑為對苯二胺、對甲苯二胺、對-、間-鄰-胺基苯酚、N,N-雙(2-羥乙基)-對苯二胺硫酸酯、2-胺基-4-羥乙基胺基苯甲醚硫酸酯、羥乙基-3,4-亞甲基二氧基縮苯胺、1-(2'-羥乙基)-2,5-二胺基苯、2,6-二甲氧基-3,5-二胺基吡啶、羥丙基-雙(N-羥乙基-對苯二胺)鹽酸鹽、羥乙基對苯二胺硫酸酯、4-胺基-3-甲基苯酚、4-甲胺基苯酚硫酸酯、2-胺基甲基-4-胺基苯酚、4,5-二胺基-1-(2-羥乙基)-1H-吡唑、4-胺基-間-甲苯酚、6-胺基-間-甲苯酚、5-胺基-6-氯甲酚、2,4,5,6-四胺基嘧啶、2-羥基-4,5,6-三胺基嘧啶或4-羥基-2,5,6-三胺基嘧啶硫酸酯。

較佳之偶聯劑化合物為間-苯二胺衍生物、萘酚、苯二酚(resorcine)及苯二酚衍生物、吡唑啉酮及間-胺基苯酚衍生物、及DE 19959479中之第1頁之第33行至第3頁之第11行所述之最佳偶聯劑。

此外，可自發氧化之化合物可與式(1a)及(1b)之染料組合使用。

式(1a)及(1b)之染料亦可與天然染料組合使用。

此外，式(1a)及(1b)之染料亦可與經封端之偶氮化合物組合使用。

合適之偶氮化合物例如 WO 2004/019897(銜接1與2)中之式(1)-(4)之化合物及如同一參考文獻之第3至5頁所揭示之相應的水溶性偶聯成分(I)-(IV)。

此外，本發明之染料亦可與藉由反應活性羰基化合物與CH-酸性化合物反應所製備之染料組合，如 DE 10 2006 062 435 A1，WO 00038638，DE 10241076及 WO 05120445 所述；

- 與噻二唑染料組合，如 DE 10 2006 036898及 DE 10 2005 055496所述，
- 與螢光芪類硫染料組合，如例如 WO 07110532、WO 07110542所述，
- 與四氮雜五甲炔花青染料組合，如 WO 07071684及 WO 07071686所述，
- 與二聚陽離子染料組合，如 FR 2879195、FR 2879127、FR 2879190、FR 2879196、FR 2879197、FR 2879198、FR 2879199、FR 2879200、FR 2879928、FR 2879929、WO 06063869所述，
- 與重氮化或苯乙烯基染料組合，如 EP 0850636所述，
- 與聚合性陰離子染料組合，如 FR 2882929所述，
- 與二硫化物染料組合，如 WO 0597051、EP 1647580、WO 06136617所述，
- 與硫醇染料組合，如 WO 07025889、WO 07039527所

述，及

- 與導電聚合物組合，如 US 20050050650、US 7217295所述。

【發明內容】

本發明亦有關於調配物，其用以使有機材料染色，較佳而言為含角質之纖維，及最佳而言為人類毛髮，其包括至少一種式(1a)及(1b)之染料。

較佳，將式(1a)及(1b)之染料併入用於處理有機材料之組合物中，較佳係以組合物之總重量計之量為0.001至5重量%(下文中僅以「%」表示)，特定而言為0.005至4%，更特定而言為0.1至3%用於染色。

使本發明之染色組合物在10至200，較佳而言在18至80，及最佳而言在20至40°C之溫度下施加於頭髮。

調配物可以不同的技術形式施加於含角質之纖維，較佳而言為人類毛髮。

調配物之技術形式例如溶液，特定而言為經稠化之水性或醇水溶液、乳霜、泡沫、洗髮精、粉末、凝膠或乳液。

通常，染色組合物係以50至100 g之量施加於含角質之纖維。

較佳之調配物之形式為立即可用之組合物或多格式染色裝置或「組套」或具有如例如US 6,190,421，col 2, 1，第16至31行之任一室之多格式包裝系統。

立即可用之染色組合物之pH值一般為2至11，較佳為5至10。

合適之化妝用護髮調配物為養護髮製劑，例如洗髮精及調理劑形式之洗髮劑；護髮劑，例如預養護製劑或不需沖洗乾淨之產品(諸如噴霧劑、乳霜、凝膠、洗劑、慕思(mousses)、及油)；生髮液；造型霜；髮膠；潤髮劑；洗髮劑；修護膜；深層頭髮修護劑；頭髮結構化製劑，例如用於永久捲曲(熱卷、輕度卷、冷燙)之頭髮捲曲劑；直髮劑；液體定髮劑；頭髮泡沫劑；頭髮噴霧劑；脫色劑，例如過氧化氫溶液、美毛洗髮精、脫色霜、脫色粉末、脫色膏或油；臨時性、半永久性或永久性頭髮著色劑；含自氧化染料之製劑；或天然之頭髮著色劑，諸如指甲花(henna)或黃金菊(camomile)。

就使用於人類毛髮而言，本發明之染色組合物一般可併入水性化妝品載劑中。合適之水性化妝品載劑包括，例如W/O、O/W、O/W/O、W/O/W或PIT乳液及所有種類之微乳液、乳霜、噴霧劑、乳液、凝膠、粉末亦及含表面活性劑之泡沫性溶液，例如洗髮精或適用於含角質之纖維的其他製劑。該等形式之用途在研究公開案(Research Disclosure) 42448 (1999年8月)中有詳細描述。若需要，亦可使染色組合物併入無水載劑中，例如如US-3 369 970，特定而言為第1欄之第70行至第3欄之第55行所述。如本發明之染色組合物亦極佳地適用於採用染色梳或染色刷之如DE-A-3 829 870所述之染色方法。

水性載劑之成分係以習用量存在於本發明之染料組合物中；例如乳化劑可以總體染色組合物之0.5至30重量%之濃

度及稠化劑可以總體染色組合物之0.1至25重量%之濃度存在於染色組合物中。

用於染色組合物之其他載劑為例如在「皮膚學 (Dermatology)」，Ch. Culnan, H. Maibach編輯，Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986年，第7卷，Ch. Zviak, The Science of Hair Care，第7章，第248-250頁，特定而言在第243頁之第1行至第244頁之第12行中所述。

若式(1a)及(1b)之染料係與氧化染料及/或其與酸之加成鹽一起使用，則其可分開或一起儲存。較佳而言，氧化染料及對還原或鹼不穩定之直接染料係分開儲存。

式(1a)及(1b)之染料可以液體或糊狀製劑(水性或非水性)或以乾燥粉末之形式儲存。

當染料係分開儲存時，在使用之前才使反應性成分彼此密切混合。在乾燥儲存之情況下，一般添加一定量之熱水(50至80°C)並在使用之前製備均質混合物。

如本發明之染色組合物可包括所有活性成分、添加劑或該等製劑所需之佐劑，如表面活性劑、溶劑、鹼、酸、香料、聚合性佐劑、稠化劑及光穩定劑。

較佳使用於本發明之頭髮染色組合物中之佐劑如下：非離子聚合物、陽離子聚合物、氯化丙稀醯胺/氯化二甲基二烯丙基銨聚合物、二乙基經硫酸鹽銨化之二甲胺基乙基甲基丙稀酸酯/乙烯吡咯啉酮共聚物、乙烯吡咯啉酮/咪唑啉鎘甲氯化物共聚物；經銨化之聚乙烯醇、兩性離子及兩性聚合物、陰離子聚合物、稠化劑、結構化劑、護髮化合

物、蛋白質水解物、香油、二甲基異山梨糖醇及環糊精(cyclodextrins)、增溶劑、去頭屑活性成分、調節pH值之表面活性劑、泛醌醇(panthenol)、泛酸(pantothenic acid)、尿囊素(allantoin)、吡咯啉酮羧酸及其鹽、植物萃取物及維生素、膽固醇；光穩定劑及紫外線吸收劑、稠度調理劑、脂肪及蠟、脂肪性鏈烷醇醯胺、具有150至50,000之分子量之聚乙二醇及聚丙二醇、錯合劑、膨脹性或滲透性表面活性劑、非透明劑、珠光劑(pearlising agents)、推進劑、抗氧化劑、含糖聚合物、季銨鹽及細菌抑製劑。

本發明染色組合物一般包含至少一種表面活性劑。合適之表面活性劑為兩性離子或兩性表面活性劑，或更佳而言為陰離子、非離子及/或陽離子表面活性劑。

本發明之其他實施例係關於含角質之纖維之染色。

方法包括：

- (a) 藉由至少一種式(1a)及(1b)之染料處理含角質之纖維，及
- (b) 使纖維直立然後沖洗纖維。

式(1a)及(1b)之染料適於使頭髮全部染色，也就是說，當在第一時刻使頭髮染色時，及隨後亦進行再次染色，或使頭髮或部分頭髮染色。

將式(1a)及(1b)之染料施加於頭髮，例如藉由手、梳子、刷子、或與梳子或噴嘴組合之瓶按摩。

如本發明之染色方法中，在存在另一種染料下是否進行染色係取決於待獲得之色度。

其他較佳之使含角質之纖維染色之方法包括藉由式(1a)及(1b)之至少一種染料、鹼及氧化劑處理含角質之纖維。

藉由式(1a)及(1b)之染料及氧化劑使含角質之纖維(尤其而言之人類毛髮)染色之一個較具體之實施例包括：

a₁) 藉由視需要包含式(1a)及(1b)之至少一種染料之氧化劑處理含角質之纖維，

b₁) 藉由視需要包含式(1a)及(1b)之至少一種染料之無氧化劑之組合物處理含角質之纖維；或者

a₂) 藉由視需要包含式(1a)及(1b)之至少一種染料之無氧化劑之組合物處理含角質之纖維，

b₂) 藉由視需要包含式(1a)及(1b)之至少一種染料之氧化劑處理含角質之纖維；

附文中，在製程a₁)、a₂)、b₁)、b₂)中之至少一者中，存在式(1a)及(1b)之染料。

一般，於15至45°C下，使含氧化劑之組合物停留於纖維0至45分鐘，特定而言15至30分鐘。

無氧化劑之組合物一般包含常用之佐劑及添加劑。較佳為在德國專利申請案，第3欄第17行至第41行中加以敘述者。

一般，於15至50°C下，使式(1a)及(1b)之染料及無氧化劑之組合物停留於纖維5至45分鐘，特定而言10至25分鐘。

一個較具體之方法實施例為藉由洗髮精及/或弱酸，諸如檸檬酸或酒石酸在染色之後沖洗頭髮。

對還原具安定性之式(1a)及(1b)之染料可與無氧化劑之組合物一起儲存且可於單一組合物形式下施加。

有利地，無法對還原具安定性之包含式(1a)及(1b)之染料之組合物係在染色處理之前藉由無氧化劑之組合物製備。

在另一個實施例中，可同時或連續施加式(1a)及(1b)之染料及無氧化劑之組合物。

通常，含氧化劑之組合物最終係以有關頭髮量之合適量施加，一般為30至200 g。

氧化劑為例如：過硫酸根或稀過氧化氫溶液、過氧化氫乳液或過氧化氫凝膠、鹼土金屬過氧化物、有機過氧化物(諸如過氧化脲、三聚腈胺過氧化物)或若採用以半永久性直接頭髮染料為基質之粉底，則亦可施用鹼金屬溴定影劑。

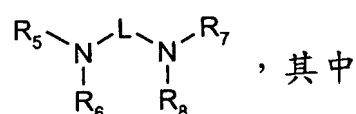
進一步較佳之氧化劑為：

- 氧化劑用以使染色調淡，如WO 97/20545中所述，特定而言在第9頁之第5至9行。
- 呈永久性燙髮定影液形式之氧化劑，如DE-A-19 713 698，特定而言在第4頁之第52至55行及第60至61行或EP-A-1062940，特定而言在第6頁之第41至47行(及等效案WO 99/40895)所述。

最佳之氧化劑為過氧化氫，所採用之較佳之濃度為占相應組合物之約2至30重量%，更佳為約3至20重量%，及最佳為6至12重量%。

以總體染色組合物計，如本發明之染色組合物中可存在氧化劑之含量較佳為0.01%至6%，特定而言為0.01%至3%。

一般，在鹼存在下藉由氧化劑進行染色，例如氨、鹼金屬碳酸鹽、鹼土金屬(鉀或鋰)碳酸鹽、醇胺(諸如單-、二-或三乙醇胺)、鹼金屬(鈉)氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物或下式之化合物：



L 為伸丙基殘基，其可藉由OH或C₁-C₄烷基取代；及R₅、R₆、R₇及R₈分別或各自為氫、C₁-C₄烷基、或羥基-(C₁-C₄)烷基。

含氧化劑之組合物之pH值一般為約2至7，及特定而言為約2至5。

使含調配物之式(1a)及(1b)之染料施加於含角質之纖維，較佳而言頭髮之一種較佳之方法係經採用多格式染色設備或「組套」或任何其他多格式封裝法，如例如在WO 97/20545中之第4頁第19至27行所述進行。

一般，在藉由染色液及/或永久性燙髮水處理之後，沖洗頭髮。

本發明之另一個較佳之實施例係有關於藉由氧化染料染色之方法，其包括：

- a. 使式(1a)及(1b)之至少一種染料及視需要至少一種偶聯劑化合物及至少一種顯色劑化合物，與視需要包含至

少一種其他染料之氧化劑混合物，然後

- b. 使在步驟a中所製得之混合物接觸含角質之纖維。

有機或無機酸，如例如DE 199 59 479中之第3欄之第46至53行所述，係適於調節pH值。

此外，本發明係有關於藉由可自氧化之化合物及視需要之其他染料使式(1a)及(1b)之染料將含角質之纖維染色之方法。

該方法包括：

- a. 使至少一種可自氧化之化合物及至少一種顯色劑化合物及式(1a)及(1b)之至少一種染料與視需要之其他染料混合，然後
- b. 藉由步驟a所製得之混合物處理含角質之纖維。

此外，本發明係有關於藉由式(1a)及(1b)之染料及經封端之重氮化化合物使含角質之纖維染色之方法，其包括：

- a. 在鹼性條件下，藉由至少一種經封端之重氮化化合物及偶聯劑化合物、及視需要添加視需要之顯色劑之氧化劑、及視需要存在另一種染料、及視需要與式(1a)及(1b)之至少一種染料處理含角質之纖維，然後
- b. 視需要在另一種染料、及視需要之式(1a)及(1b)之至少一種染料之存在下，利用酸處理使pH在6至2之範圍內進行調節，

附文中，至少在一個步驟(a或b)中存在式(1a)及(1b)之至少一種染料。

可使經封端之重氮化化合物及偶聯劑化合物及視需要之

氧化劑及顯色劑化合物以任一所需順序連續或同時施加。

較佳而言，使經封端之重氮化化合物及偶聯劑化合物以單獨之組合物形式同時施加。

「鹼性條件」表示pH為8至10，較佳而言為9至10，特定而言為9.5至10，其可藉由添加鹼，例如碳酸鈉、氨或氫氧化鉀實現。

可將鹼添加至頭髮，添加至染料前體、經封端之重氮化化合物及/或水溶性偶聯組分，或添加至含染料前體之染色組合物。

酸為例如酒石酸或檸檬酸、檸檬酸凝膠、視需要具有酸性染料之合適之緩衝溶液。

在第一步驟中所施加之鹼性染色組合物之量與第二步驟所施加之酸性染色組合物之量之比較佳為約1:3至3:1，特定而言為約1:1。

步驟(a)之鹼性染色組合物與步驟(b)之酸性染色組合物於15至45°C下停留於纖維5至60分鐘，特定而言，於20至30°C下為5至45分鐘。

此外，本發明係有關於一種藉由式(1a)及(1b)之染料及至少一種酸性染料使含角質之纖維染色之方法。

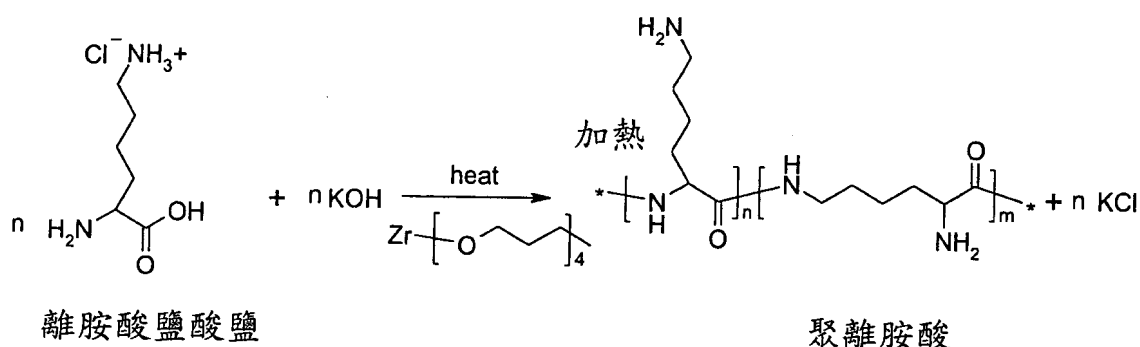
【實施方式】

以下實例在未限制方法下例示該染色方法。除非另外指明，分數或百分比指重量。所指明之染料量係與染色之物質有關。

製備實例

實例 A1：

步驟 1



製備方法：

使 L-離胺酸 HCl(50 g, 274 mmol) 及 KOH(15.36 g, 274 mmol) 之混合物引入一個配備機械攪拌器之開口三頸圓底燒瓶中。添加 5 mL 水並攪拌混合物直至其具有似紙漿之稠度且隨後加熱至 150°C。當混合物熔化，添加觸媒 $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ (4 mL, 80 重量%，3 mol% 係與 L-離胺酸單體有關) 且保溫 0.5 h。

然後，將該混合物加熱至高達 180°C，持續 3 h。

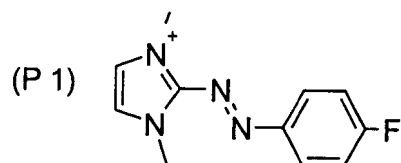
聚合期間所產生之水可自開口反應器逸出。使所得之棕色固體溶於水。

經過濾排除不溶性雜質然後使水溶液冷凍乾燥而得到黃棕色固體聚合物(A1)。

Mw 2.68k; Mn 1,4k

^1H NMR (MeOD- d_6): δ [ppm] 4.3 (br, 1H), 4.0 (br, 2H), 3.4-3 (br, 17H 包含 MeOD), 2.8 (m, 9H), 2-1.1 (br, 111H)

實例 A2：



中間體P1之合成如IP.com雜誌(2004), 4(9), 31中所述。

於室溫下，在5 ml甲醇中，2.2 g實例A1中所獲得之聚離胺酸.KCl與0.255 g氟化物衍生物P1(1 mmol)反應2天。

反應後，經過濾除去沉澱之鹽且在真空下(1 mbar)使甲醇溶液蒸發而得到2.7 g紅色聚合物(A2)。

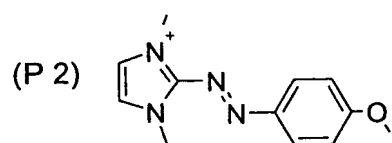
實例A3：

於室溫下，在5 ml甲醇中，2.2 g實例A1中所獲得之聚離胺酸.KCl與0.637 g氟化物衍生物P1(2.5 mmol)反應7天。

反應後，經過濾除去沉澱之鹽且在真空下(1mbar)使甲醇溶液蒸發而得到2.587 g紅色聚合物(A3)。

¹H NMR (MeOD-d₆): δ[ppm] 8-7.8 (br, 1H), 7.6-7.45 (br, 1H), 6.95-6.75 (br, 1H), 4.6-3.85 (br, 3.5H), 3.7-2.75 (br, 17H包含溶劑), 2.2-0.9 (br, 13H)

實例A4：

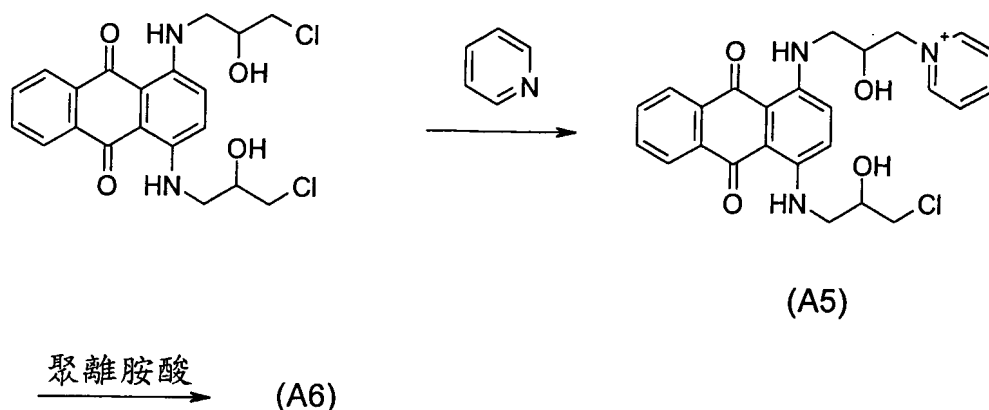


中間體P2之合成如WO 2004/7083312中所述。

於室溫下，在5 ml甲醇中，1.1 g實例A1中所獲得之聚離胺酸.KCl與0.133 g甲氧基衍生物P2(0.5 mmol)反應2天。

反應後，經過濾除去沉澱之鹽且在真空下(1 mbar)使甲醇溶液蒸發而得到712 mg紅色聚合物(A4)。

實例A5及A6：



實例 A5：

在氮氣氛圍下，於100℃時，將12.7 ml吡啶中之1.27 g如J. Med. Chem 1992，第35卷，n°23，4259至4263頁中所述進行製備之1,4-雙[(3-氯-2-羥丙基)胺基]-9,10-蒽醌(30 mmol)與12.7 ml甲苯加熱2天。冷卻之後，使反應混合物蒸發至乾燥然後藉由二噁烷及甲醇(1/1)之混合物進行再結晶。過濾固體然後藉由二噁烷洗滌。乾燥之後，得到產率為72%之1.08 g深藍色粉末(A5)。

MS(ES⁺): m/z 465。1H NMR (dms_o-d₆): δ[ppm] 10.95 (s, 1H), 9.03 (d, 2H), 8.60 (t, 1H), 8.25 (m, 2H), 8.20 (t, 2H), 7.8 (m, 2H), 7.6 (dd, 2H), 6.05-5.75 (br, 2H), 4.9 (d, 1H), 4.5 (m, 1H), 4.2 (br, 1H), 3.9 (br, 1H), 3.8-3.4 (br, 6H)

實例 A6：

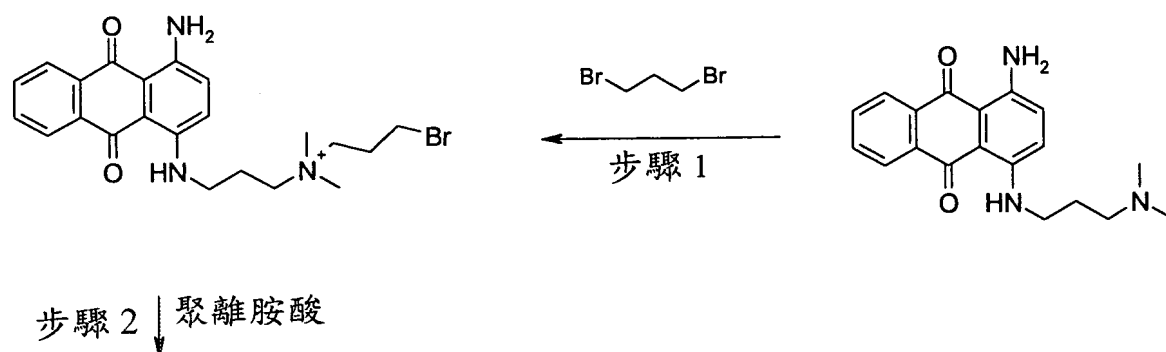
使441 mg聚離胺酸.KCl A1(2 meq.NH₂)與251 mg(A5)(1 mmol)溶於3 ml DMSO中。

於室溫下攪拌反應混合物16 h及於100℃下攪拌3天。冷卻之後，使反應混合物在40 ml之乙酸乙酯中沉澱。濾出固體然後藉由乙酸乙酯洗滌兩次。真空乾燥之後得到615

mg 深藍色粉末 (A6)。

^1H NMR (MeOD- d_6): δ [ppm] 9.05 (br, 2H), 8.65 (br, 1H), 8.32 (br, 1H), 8.15 (br, 3H), 7.8 (br, 2H), 7.75-7.5 (br, 2), 4.8-2.9 (br, 包含 MeOD), 2-1.3 (br, 17H)

實例 A7：



A7

實例 A8：

步驟 1

於 60°C 下，將 30 ml 氯仿中之 2.37 g 1-胺基-4-(3-二甲基胺基丙基)胺基-蒽醌 (如 DE 2927520 中所述進行製備) 與 7.5 ml 二溴丙烷溶液攪拌 16 h。使反應混合物冷卻至室溫之後，濾出產物然後在 30°C 時真空乾燥得到 3.25 g 藍色粉末 (A7)。

MS(ES $^+$): m/z 444, 446。UV/VIS(甲醇): λ 最大 603 nm。

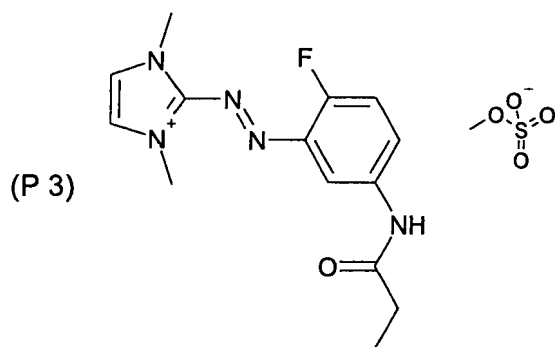
^1H NMR (dmso- d_6): δ [ppm] 10.84 (t, H), 8.45 (br, 2H), 8.24 (m, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 3.59 (m, 2H), 3.52 (m, 2H), 3.43 (m, 4H), 3.10 (s, 6H), 2.30 (m, 2H), 2.10 (m, 2H)

步驟2

於70°C下，使552 mg聚離胺酸.KCl A1(2.5 meq.NH₂)及525 mg步驟1中所製備之化合物(A7)(1 mmol)溶於2 ml甲醇與3 ml乙腈之混合物中。於70°C攪拌該反應混合物3天。冷卻之後，使反應混合物在30 ml乙酸乙酯中沉澱。過濾固體然後藉由乙酸乙酯洗滌兩次。真空乾燥之後得到306 mg深藍色粉末(A8)。

¹H NMR (dmso-d₆): δ[ppm] 10.9 (br, 1H), 8.5-7.8 (br, 4H), 7.65 (br, 2H), 7.35 (br, 1H), 7.2 (br, 1H), 3.8-2.7 (br, 43H), 2.7-2.5 (br, 2H), 2.1-1 (br, 20H)

實例A9：



氟建構單元(P3)之合成如專利WO2006136617中所述。

於室溫下，使552 mg聚離胺酸.KCl A1(2.5 meq. NH₂)及521 mg B(1 mmol)溶於5 ml甲醇中且攪拌5天。在40 ml乙酸乙酯中使反應混合物沉澱，過濾固體然後藉由乙酸乙酯洗滌兩次。真空乾燥之後得到578 mg深藍色粉末(A9)。

¹H NMR (MeOD-d₆): δ[ppm] 8.5-6.8 br, 4.4-3.5 br, 3.-0.9 br

B. 應用實例

頭髮樣品

應用實例採用以下頭髮類型：

- 1 金色髮綵 (VIRGIN White Hair 藉由 G. Verga 8, 90134 Palermo (Italy) 自 IMHAIR Ltd., 可得),
- 1 中等金色髮綵 (UNA-Europ. 天然發, 自 Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Germany 之中等金色),
- 1 脫色髮綵 (UNA-Europ. 天然發, 自 Fischbach & Miller, Postfach 1163, 88461 Laupheim, Germany 之金髮漂白色)。

著色液

使 0.2 或 1% w/w 之在實例 A1 至 A5 中所述之一種染料溶於 Plantaren 溶液 (使 Plantacare 200 UP (ID:185971.50) 在水中為 10% w/w; 藉由 50% 檸檬酸溶液或單乙醇胺溶液使 pH 調節至 9.5)。

根據以下步驟使髮綵染色：

直接將著色液施加於乾髮，室溫下培育 20 分鐘，然後在自來水 (水溫：37°C +/- 1°C；水之流速：5-6 l/min) 下進行沖洗。然後利用紙巾壓出水且於室溫下在玻璃板上過夜乾燥。

就測定耐洗牢度而言，使兩組髮綵在相同條件下加以乾燥。一組經染色之髮綵係利用市售洗髮精 (GOLDWELL definition Color & Highlights, color-conditioner shampoo) 洗滌，在自來水 (水溫：37°C +/- 1°C；水之流速：5-6 l/min) 下每髮綵採用約 0.5 g 洗髮精。最後在自來水下沖洗髮綵，

藉由紙巾壓出、經梳理且利用吹風機或於室溫下加以乾燥。重複該步驟10次。

然後，根據：藉由Herbst & Hunger，第2次編輯，第61頁，Nr 10: DIN 54 001-8-1982, 「Herstellung und Bewertung der Änderung der Farbe」, ISO 105-A02-1993，採用灰階(1至5，5時完全無變化)計算經洗滌之髮絡組相對未洗滌之髮絡組之色彩損失。

表1：著色結果

實例	染料	Plantaren 中之重量% 染料	頭髮類型	顏色	強度	亮度	耐洗 牢度
B1	A2	0.1	金色	紅色	中等	良好	4-5
			中度金色	紅色	中等	良好	4-5
			經脫色	紅色	中等	良好	4-5
B2	A2	0.3	金色	紅色	良好	良好	4-5
			中度金色	紅色	良好	良好	4-5
			經脫色	紅色	良好	良好	4
B3	A3	0.1	金色	紅色	良好	良好	4-5
			中度金色	紅色	良好	良好	4-5
			經脫色	紅色	良好	良好	4-5
B4	A3	0.3	金色	紅色	良好	良好	4-5
			中度金色	紅色	良好	良好	4
			經脫色	紅色	良好	良好	4-5
B5	A4	0.1	金色	紅色	良好	良好	4-5
			中度金色	紅色	良好	良好	4
			經脫色	紅色	良好	良好	4-5
B6	A6	0.1	金色	藍色	良好	良好	4
			中度金色	藍色	良好	良好	4
			經脫色	藍色	良好	良好	3-4
B7	A7	0.1	金色	藍色	良好	良好	4
			中度金色	藍色	良好	良好	3-4
			經脫色	藍色	良好	良好	3

實例	染料	Plantaren 中之重量% 染料	頭髮類型	顏色	強度	亮度	耐洗 牢度
B8	A8	0.1	金色	藍色	中等	中等	4-5
			中度金色	藍色	中等	中等	4-5
			經脫色	藍色	良好	良好	4
B9	A8	0.5	金色	藍色	良好	良好	4-5
			中度金色	藍色	良好	良好	4-5
			經脫色	藍色	良好	良好	4

聚合性染料之混合物：

使染料乳液，pH=10.5

成分	w/w%
表2與表3中所述之染料之混合物	X
棕櫚醇(Cetearyl Alcohol)	12.00
鯨蠟硬脂醇醚-20	4.50
聚山梨醇酯 60	2.30
硬脂酸甘油酯SE	2.00
脫水山梨糖醇硬脂酸酯	0.75
油醇醚-5	1.25
辛酸/癩酸三酸甘油酯	0.50
二鈉EDTA	0.05
單乙醇胺99%	0.90
氫氧化銨29%	6.60
二羥丙基PEG-5亞麻油酸氯化銨	0.50
大豆蛋白水解產物20%	0.50
香德龍847 735-海灘之一天	0.50
去離子水70℃	添加至100.00

與 1.5 重量 % 之 9 % 之過氧化氫溶液混合然後立即將該混合物施加於棕色頭髮髮絡。

30分鐘之後，將髮絡沖洗、經洗髮精洗、沖洗並乾燥。

乾燥髮絡之色彩如表2及表3所示。

表 2：聚合性染料之混合物：

配方比較	色彩	調配物編號：				
		B20	B21	B22	B23	B24
A28-WO08009579 ²⁾	黃色	0.1	5.0			0.03
A23-WO08009579 ²⁾	橙色	1.0		0.4	0.07	
A7-WO08009579 ²⁾	紅色		0.5			0.03
A3	紅色			0.3		
A15-WO08009579 ²⁾	紅色				0.01	
A6	藍色	1.0				0.03
A7	藍色		2.0			
A8	藍色			0.1		
A40	藍色				0.03	
總體染料含量X		0.3	7.5	0.8	0.11	0.09
脫色頭髮 ¹⁾ 所產生之色彩		S	B	B	B	B
¹⁾ S=黑色，B=棕色						
專利申請案第WO08009579號中所述之 ²⁾ 聚合性染料						

表 3：聚合性染料與直接染料之混合物

配方比較	色彩	調配物編號：							
		B25	B26	B27	B28	B29	B30	B31	B32
A3	紅色	0.2							
A7	藍色		2.0		0.2		1.6	0.1	0.2
A8	藍色	0.1		0.5		1.0			
直接染料									
鹼性嫩黃57			5.0			0.4	2.0	0.5	
鹼性紅76					0.2		0.3		
HC紅第3號				0.1			0.1		
HC紅BN			0.5				0.1		0.1
鹼性棕16	0.1					0.5			
鹼性棕17	0.1					0.5	2.0		0.5
鹼性藍99						0.01			
總體染料含量X		0.5	7.5	0.6	0.4	2.41	0.5	0.3	0.8
脫色頭髮 ¹⁾ 所產生之色彩		B	B	V	V	B	S	G	B
¹⁾ S=黑色，B=棕色，V=紫色，G=綠色									

發明專利說明書

(本說明書室式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98142767

AB1K 8/44 (2006.01)

※申請日： 98.12.14

※IPC 分類：A61K 8/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

A61Q 5/10 (2006.01)

聚合性頭髮染料

POLYMERIC HAIR DYES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種包括寡肽及多肽之聚合性染料，該等寡肽及多肽係選自帶有至少一種經共價鍵結之陽離子染料的天然或合成胺基酸。

利用該等染料可於人類頭髮上獲得極佳染色效果。

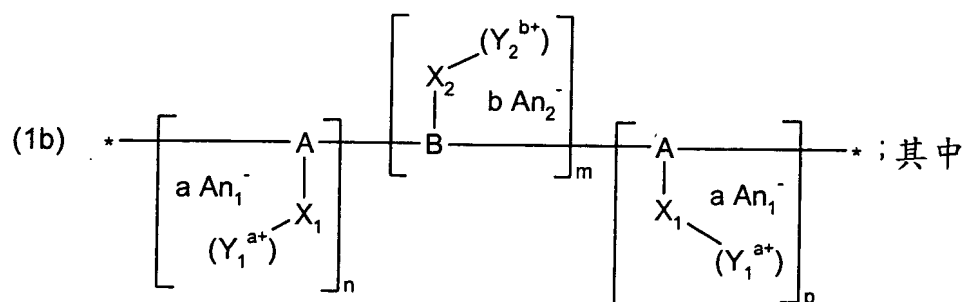
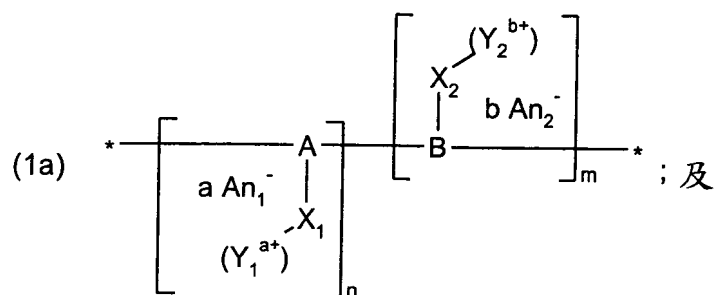
三、英文發明摘要：

Polymeric dye comprising oligo and polypeptides selected from natural or synthetic aminoacids bearing at least one covalently bounded cationic dye.

Very good dyeing results on human hair are obtainend with these dyes.

七、申請專利範圍：

1. 一種包括寡肽及多肽之聚合性染料，該等寡肽及多肽係選自帶有至少一種經共價鍵結之陽離子染料之天然或合成胺基酸。
2. 如請求項1之聚合性染料，其具有下式：



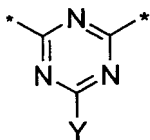
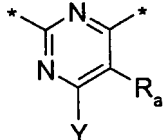
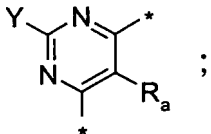
A與B彼此獨立地表示選自天然或合成胺基羧酸之聚合物主鏈；

X₁與X₂彼此獨立地為選自-C₁-C₃₀伸烷基-、-C₂-C₁₂伸烯基-或-C₆-C₁₀伸芳基-之鏈結基團，且其間雜有一或一個以上之以下基團且/或其之一或兩端由一或多於一個以下基團封端：-O-、-S-、-N-、-N=-、-N(R₅)-、-S(O)-、-SO₂-、-(CH₂CH₂-O)₁₋₅-、-(CH₂CH₂CH₂-O)₁₋₅-、-C(O)-、-C(O)O-、-OCO-、 $\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ \text{---N}^+ \text{---} \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$ 、-CON(R₁)-、-C(NR₁R₂)₂-、-(R₁)NC(O)-、-C(S)R₁-或 $* \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{N}^+ \text{---} *$ ；

或為視需要包括至少一個雜原子之視情況經取代之飽和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或非芳香族(雜環)二價基團；為包含至少一個雜原子之飽和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或非芳香族二價基團，且其視需要經以下基團取代： C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{30} 烷氧基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_5 - C_{10} 環烷基、 C_1 - C_{10} 烷基(C_5 - C_{10} 伸芳基)、羥基或鹵素；為直接鍵；或為式

(1c) $-(T)_t(Z)-$ 之二價基團，其中

T 為 $-C_1$ - C_{12} 伸烷基； $-C_2$ - C_{12} 伸烯基； $-C(O)-$ ； $-(CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ ； $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ 、 $-C(O)O-$ ； $-OC(O)-$ ； $-N(R_3)-$ ； $-CON(R_3)-$ ； $-(R_3)NC(O)-$ ； $-O-$ ； $-S-$ ； $-S(O)-$ ； $-S(O)_2-$ ； $-S(O)_2N(R_3)-$ ；或 $-N^+(R_3)(R_4)-$ ；

Z 為如下通式之二價基團：(1d) ；(1e) ；
或 (1f) ；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 彼此獨立地為氫；未經取代或經取代之直鏈或支鏈之單環或多環之經間雜或未間雜之 C_1 - C_{14} 烷基； C_1 - C_{14} 烷氧基； C_2 - C_{14} 烯基； C_1 - C_6 烷胺基； C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳基- C_1 - C_{10} 烷基； C_6 - C_{10} 芳基- C_1 - C_{10} 烷氧基；或 C_5 - C_{10} 烷基(C_5 - C_{10} 芳基)；

R_a 為氫； C_1 - C_6 烷基； C_1 - C_6 烷氧基； C_1 - C_6 -烷胺基； C_6 -

C_{10} 芳氧基； C_6 - C_{10} 芳胺基； SO_2R_3 ；氯；或氟；

Y 為 R_a ； Y_1^{a+} ；或 Y_2^{b+} ；

a 與 b 彼此獨立地為 1、2 或 3；

t 為 0 或 1；

Y_1 與 Y_2 彼此獨立地為有機染料之殘基；或氫；

其中 Y_1 與 Y_2 中之至少一個為有機染料之殘基；

An_1 與 An_2 彼此獨立地為陰離子；

a 與 b 彼此獨立地為 1 至 3 之數值；

m 為 0 至 5000 之數值；

n 為 0 至 5000 之數值；及

p 為 1 至 5000 之數值；

其中 $m+n+p$ 之總和 ≥ 3 。

3. 如請求項 2 之聚合性染料，其中在式 (1a) 與 (1b) 中，A 與 B 彼此獨立地表示選自天然或合成胺基羧酸之聚合物主鏈；

X_1 與 X_2 彼此獨立地為選自 $-C_1$ - C_{30} 伸烷基-及 $-C_2$ - C_{12} 伸烯

基-之鏈結基團，且其間雜有一或一個以上之以下基

團且/或其之一或兩端由一或多於一個以下基團封端：

$-S-$ 、 $-N-$ 、 $-N=-$ 、 $-N(R_5)-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-$

$O)_{1-5}-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OCO-$

、 $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -N^+ \\ | \\ R_1 \end{array}$ 、 $-CON(R_1)-$ 、 $-C(NR_1R_2)_2-$ 、 $-(R_1)NC(O)-$ 、

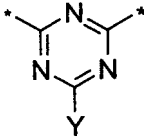
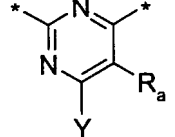
$-C(S)R_1-$ ；或為視需要包括至少一個雜原子之視情況

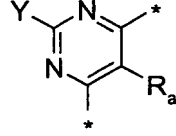
經取代之飽和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或

非芳香族(雜環)二價基團；為包含至少一個雜原子之飽和或不飽和、稠合或非稠合之芳香族或非芳香族二價基團，且其視需要經以下基團取代： C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{30} 烷氧基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_5 - C_{10} 環烷基、 C_1 - C_{10} 烷基(C_5 - C_{10} 伸芳基)、羥基或鹵素；為直接鍵；或為式

(1c) $-(T)_t(Z)-$ 之二價基團，其中

T 為 $-C_1$ - C_{12} 伸烷基； $-C_2$ - C_{12} 伸烯基； $-C(O)-$ ； $-(CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ ； $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{1-5}-$ ； $-C(O)O-$ ； $-OC(O)-$ ； $-N(R_3)-$ ； $-CON(R_3)-$ ； $-(R_3)NC(O)-$ ； $-O-$ ； $-S-$ ； $-S(O)-$ ； $-S(O)_2-$ ； $-S(O)_2N(R_3)-$ ；或 $-N^+(R_3)(R_4)-$ ；

Z 為以下各式之二價基：(1d) ；(1e) ；

或 (1f) ；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 彼此獨立地為氫；未經取代或經取代之直鏈或支鏈之單環或多環之經間雜或未間雜之 C_1 - C_{14} 烷基； C_1 - C_{14} 烷氧基； C_2 - C_{14} 烯基； C_1 - C_6 烷胺基； C_6 - C_{10} 芳基； C_6 - C_{10} 芳基- C_1 - C_{10} 烷基； C_6 - C_{10} 芳基- C_1 - C_{10} 烷氧基；或 C_5 - C_{10} 烷基(C_5 - C_{10} 芳基)；

R_a 為氫； C_1 - C_6 烷基； C_1 - C_6 烷氧基； C_1 - C_6 -烷胺基； C_6 - C_{10} 芳氧基； C_6 - C_{10} 芳胺基； SO_2R_3 ；氯；或氟；

Y 為 R_a ； Y_1^{a+} ；或 Y_2^{b+} ；

a與b彼此獨立地為1、2或3；

t 為0或1；

Y_1 與 Y_2 彼此獨立地為有機染料之殘基；或氫；

其中 Y_1 與 Y_2 中至少一個係為有機染料之殘基；

An_1 與 An_2 彼此獨立地為陰離子；

a與b彼此獨立地為1至3之數值；

m 為0至5000之數值；

n 為0至5000之數值；及

p 為1至5000之數值；

其中 $m+n+p$ 之總和 ≥ 3 。

4. 如請求項1至3中任一項之染料，其中

Y_1 與 Y_2 係彼此獨立地選自下列之群：蔥醌、吡啶、偶氮、氮次甲基(azamethine)、氫氮次甲基(hydrazomethine)、三苯甲烷、苯并二呋喃酮、香豆素、二酮基吡咯并吡咯、二噁嗪、二苯基甲烷、甲臍(formazane)、靛類靛酚(indigoid indophenol)、萘二甲醯亞胺、萘醌、硝芳基、部花青、次甲基、噁嗪、紫環酮(perinone)、茈、茈醌、酞菁、啡嗪、醌亞胺(quinoneimine)、喹吡啶酮、喹啉黃(quinophtalone)、苯乙烯基、二苯乙烯、二苯并呋喃、噻嗪及硫吡啶(thioxanthene)染料。

5. 如請求項1至4中任一項之染料，其中

Y_1 與 Y_2 係彼此獨立地選自：偶氮、氮次甲基、氫氮次甲基、蔥醌、部花青、次甲基、噁嗪及苯乙烯基染料。

6. 如請求項1至5中任一項之染料，其中

Y_1 與 Y_2 具有相同意義。

7. 如請求項1至6中任一項之染料，其中

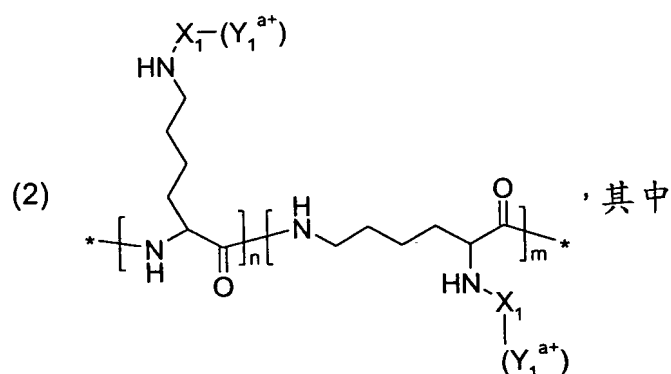
聚合物主鏈(A與B)及有機染料之殘基(Y_1 與 Y_2)皆具有選自下列親電子基團之官能基團：鹵基、甲苯磺酸根、甲磺酸根、甲氧基、羧酸、羧鹽基、磺鹽基、環氧基、酞；或選自胺、胍、羥基及硫醇之親核性基團。

8. 如請求項1至7中任一項之染料，其中該聚合物主鏈(A與B)係選自：組胺酸、精胺酸、半胱胺酸、麩胺鹽基、麩胺酸、離胺酸、天冬鹽基、絲胺酸、酪胺酸、蘇胺酸、色胺酸及脯胺酸。

9. 如請求項1至8中任一項之染料，其中該聚合物主鏈係選自聚離胺酸、聚天冬胺酸、聚麩胺酸及聚天冬鹽基。

10. 如請求項1至9中任一項之染料，其中該聚合性染料之分子量為400至50000。

11. 如請求項1至10中任一項之染料，其對應於在 α 及/或 ϵ 位上經 $X_1-(Y_1^{a+})$ 染料基團改質之聚離胺酸，如下式：



X_1 、 Y_1 、 m 、 n 及 a 係如請求項1中所定義。

12. 一種包含至少一種如請求項1中所定義之式(1a)或(1b)之染料之組合物。
13. 如請求項12之組合物，其另外包括至少一種單獨之另外的直接染料及/或氧化劑。
14. 如請求項12或13之組合物，其係呈洗髮精、潤髮劑、凝膠或乳液形式。
15. 一種使有機材料染色之方法，其包括以至少一種如請求項1之式(1a)或(1b)之染料或如請求項12至14中任一項之組合物處理該有機材料。
16. 如請求項15之方法，其包括以至少一種如請求項1中所定義之式(1a)或(1b)之染料及氧化劑及視需要之其他直接染料處理該有機材料。
17. 如請求項15或16之方法，其包括以至少一種如請求項1中所定義之式(1a)或(1b)之化合物及至少一種單獨之氧化染料處理該有機材料，或以如請求項1中所定義之式(1a)或(1b)之染料及至少一種單獨之氧化染料及氧化劑處理該有機材料。
18. 如請求項15至17中任一項之方法，其中該有機材料係選自含角質之纖維。
19. 如請求項18之方法，其中該含角質之纖維為人類毛髮。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

