

申請日期	90.10.11
案號	92125069
類別	A61Q5/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	印染含角蛋白纖維的方法
	英 文	METHOD OF DYEING KERATIN-CONTAINING FIBRES
二、發明 創作人	姓 名	彼得·摩克利
	國 籍	瑞 士
	住、居所	瑞士,4214 梭納巴克城,桑德古班街 13 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士,4057 巴賽爾城,克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	(1)漢斯-培特·威特林 (2)妮可爾 科克

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期：2000.10.12. 案號：2006/00 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

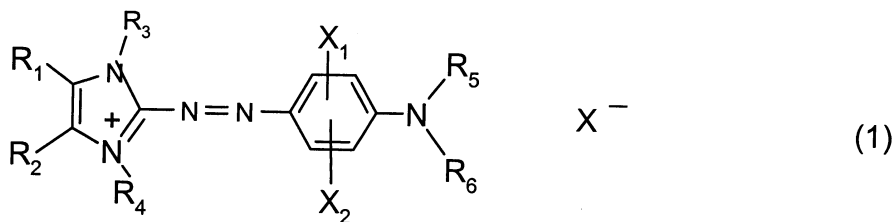
## 五、發明說明 ( | )

本發明係有關於一種使用陽離子咪唑偶氮染料染色含角蛋白纖維的方法，尤其為染色人類的毛髮。

陽離子咪唑偶氮染料及其使用於染髮的用途已為習知，例如 WO 95/01772 和 EP-A-714 954。此類染料特別適用於染色未受損的毛髮，這是因為基於它們的低分子量而可以相當容易地滲透入毛髮。它們亦對未受損毛髮顯示出良好的清洗堅牢度，但是在嚴重受損（已變白）毛髮上時會相當容易地被清除。因此對具有改良性質且另外在鹼性 pH 數值之水溶液中具儲存穩定性的進一步毛髮直接染料有所需求。

經發現，下文中之式（1）染料尤其適用於染髮，及所得到的經染物由於其具有良好的清洗堅牢度而特別優異。

依此，本發明係有關於一種染色含角蛋白纖維的方法，其包含使用具下式之染料



其中

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 分別為氫，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，鹵素或硝基，

R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 分別為未經取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或經 OH，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，

X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 分別為氫，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基或鹵素

五、發明說明（ $\succ$ ）

$R_5$  為氫或  $C_1$ - $C_4$  烷基，

$R_6$  為未經取代或經 OH， $C_1$ - $C_4$  烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代之  $C_5$ - $C_{12}$  烷基或  $C_5$ - $C_8$  環烷基，或  $R_6$  為經苯基或  $C_5$ - $C_8$  環烷基取代之  $C_1$ - $C_4$  烷基，或其中  $R_5$  和  $R_6$  共同和與其等鍵結的氮原子形成哌嗪環，且其在未與苯基鍵結的氮原子上經  $C_1$ - $C_8$  烷基或苯基取代，或該氮原子經此兩個基四級化，所提及  $C_1$ - $C_8$  烷基或苯基在哌嗪環中的氮原子上做為取代基且係為未經取代或經 OH， $C_1$ - $C_4$  烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代，及其中  $X^-$  為陰離子。

依據本發明，可理解者為烷基通常為直鏈或分枝烷基，例如甲基，乙基，正-和異-丙基和正-，第二-和第三-丁基。

烷基以及環烷基可為單-或多-取代，例如經羥基，羧基，鹵素，氰基或  $C_1$ - $C_4$  烷氧基取代。

烷氧基可含有由 1 至 12 個碳原子，較佳由 1 至 4 個碳原子。它們例如為甲氧基，乙氧基，丙氧基，異丙氧基，正-丁氧基，異丁氧基，第三-丁氧基，正-戊氧基或正-己氧基。這些烷氧基亦可為經取代，例如經所提及之烷基可能取代基的基團取代，特別為經羥基或  $C_1$ - $C_4$  烷氧基取代。

適當的陰離子  $X^-$  同時包括無機和有機陰離子，例如鹵化物如氯化物，溴化物或碘化物，硫酸鹽，硫酸氫鹽，甲基硫酸鹽，四氟化硼，胺基磺酸鹽，高氯化物，碳酸鹽，碳酸氫鹽，磷酸鹽，硝酸鹽，苯磺酸鹽，甲酸鹽，乙酸鹽，丙酸鹽，乳酸鹽，和複合陰離子，如氯化鋅複鹽的陰離

## 五、發明說明 ( 3 )

子。

陰離子通常藉由製備方法而預先存在。較佳者為存有氯化物，硫酸氫鹽，硫酸鹽，甲基硫酸鹽，磷酸鹽，甲酸鹽，乳酸鹽或乙酸鹽。

可理解者為鹵素為氟，溴或碘，或尤其為氯。

$R_1$  和  $R_2$  分別較佳為甲基且尤其為氫。

$R_3$  和  $R_4$  分別較佳為乙基，羥基乙基或尤其為甲基。

$X_1$  和  $X_2$  分別較佳為甲氧基，甲基，氯或尤其為氫。

$R_5$  較佳為氫，甲基或乙基，尤其為氫或甲基。較佳者， $R_5$  為氫。

$R_6$  之  $C_5-C_{12}$  烷基較佳為相對應的未經取代烷基，尤其為  $C_5-C_8$  烷基且較佳為  $C_6-C_8$  烷基。

$R_6$  之  $C_5-C_8$  環烷基較佳為相對應的未經取代環烷基，尤其為環己基。

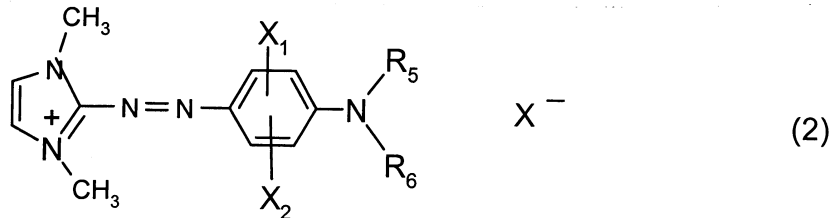
$R_6$  之經苯基取代或經  $C_5-C_8$  環烷基取代的  $C_1-C_4$  烷基較佳為經苯基取代或經環己基取代的  $C_1-C_4$  烷基，尤其為經苯基取代的  $C_1-C_4$  烷基。

當哌嗪環係由  $R_5$  和  $R_6$  及與之共同鍵結的氮原子所形成時，較佳為其在未與苯基鍵結的氮原子上經  $C_1-C_8$  烷基取代，尤其為經  $C_1-C_4$  烷基或苯基取代。

$R_6$  尤其佳地為  $C_5-C_8$  烷基；或環己基；或經苯基取代之  $C_1-C_4$  烷基，如苯甲基；或  $R_5$  和  $R_6$  共同和與其等鍵結的氮原子形成哌嗪環，且其在未與苯基鍵結的氮原子上經  $C_1-C_4$  烷基或苯基取代。

## 五、發明說明(4)

於本發明中所使用的尤其佳染料為具下式者



其中

$X_1$  和  $X_2$  分別為氫，甲基或甲氧基，

$R_5$  為氫，

$R_6$  為苯甲基， $C_6-C_8$  烷基或環己基，或

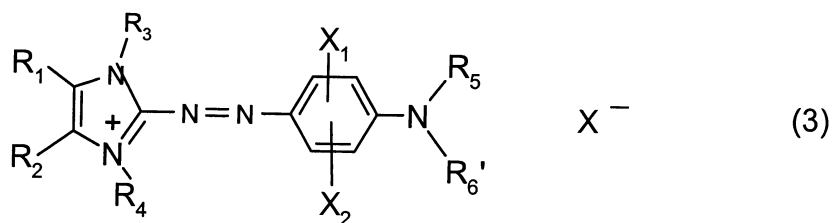
其中  $R_5$  和  $R_6$  共同和與其等鍵結的氮原子形成哌嗪環，且其在未與苯基環鍵結的氮原子上經  $C_1-C_4$  烷基或苯基取代，及

$X^-$  為陰離子。

更尤其佳者為式(2)之染料，其中  $R_6$  為苯甲基， $C_6-C_8$  烷基或環己基。

部份式(1)染料為習知，例如 EP-A-714 954。

具新穎者為具下式的化合物



其中

$R_1$  和  $R_2$  分別為氫， $C_1-C_4$  烷基，鹵素或硝基，

$R_3$  和  $R_4$  分別為未經取代之  $C_1-C_4$  烷基或經 OH， $C_1-C_4$

## 五、發明說明 ( 5 )

烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，

X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 分別為氫，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基或鹵素

R<sub>5</sub> 為氫或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，

R<sub>6</sub>' 為 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 環烷基或經苯基取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；或其中 R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 共同和與其等鍵結的氮原子形成哌嗪環，且其在未與苯基鍵結的氮原子上經 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或苯基取代，及

X<sup>-</sup> 為陰離子。

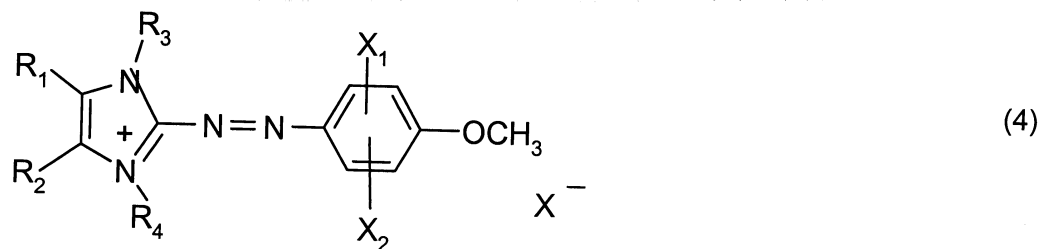
關於取代基係使用於上文中所指稱之較佳者，及關於 R<sub>6</sub>' 係使用上文中 R<sub>6</sub> 所使用之較佳者。

尤其佳之 R<sub>6</sub>' 為 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 烷基，經苯基取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基或 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 環烷基。

本發明亦有關於一種式 (3) 化合物。

式 (1) 染料之製備可依據本身所習知之方法 (例如參見 EP-A-714 954)。

式 (1) 染料可例如得自：具下式之化合物



與具下式之胺反應



## 五、發明說明 (6)

其中之取代基爲上文中所指稱之定義及較佳意義。

另外，其亦可能使用式 (4) 化合物，但所示之甲氧基則以鹵素取代，例如氯，或 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基。式 (4) 和 (5) 化合物爲習知或可使用本身所習知之方法製備。例如式 (4) 化合物可得自重氮化 4-烷氧基苯胺，使用咪唑進行產物之偶合作用，及然後施行烷基化作用和四級化作用。

式 (4) 化合物與式 (5) 胺的反應可例如進行於溫度由約 40 至 100°C，較佳由 40 至 70°C，選擇性地在壓力下及／或鈍氣氣圍中，且在惰性溶劑中，例如在水中或尤其爲脂肪族醇類，例如 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 醇類如甲醇，乙醇或尤其爲異丙醇。該反應亦可能進行於非質子傳遞之極性溶劑，如二甲基甲醯胺或二甲亞砜。當在反應條件下之胺類爲液態的情況下，若需要時其可能分散於溶劑。

本發明亦有關於一種使用於染色含角蛋白質之組成物，其中包含該等染料。

在本發明組成物中所存在之式 (1) 化合物數量較佳爲基於總染色組成物之 0.001% 至 5%，尤其由 0.01% 至 1%。

在本發明中所使用式 (1) 染料的色度變化和顏色堅牢度可藉由與使用於染髮組成物領域的其他染料併用而增加。它們可極簡易地同時與氧化染料和直接染料併用，對於後者之直接染料亦可能爲具有陽離子性質或未荷電荷。只是使用陰離子直接染料時需有某程度的注意，因爲可能在配製物中會產生沈澱。

## 五、發明說明 ( 7 )

在所有的染色組成物中，亦可能共同使用複數種的不同染色物質；同樣地，可能共同使用複數種得自於顯色劑族群和偶合劑化合物的不同氧化染料前趨物，例如具有一級或二級胺基之芳香族化合物，含氮雜環，芳香族羥基化合物或胺基酸，其為例如述於德國專利申請案 197 17 224.5 中者。

本發明式 (1) 染料所產生顏色色度的範圍為由微黃紅色至藍紅色，且具有極佳的堅牢度。所值得注意者為，這些性質仍足以使已染成暗色的毛髮顯著地改變色度。除此之外，這些染料之優異性在於在鹼性 pH 數值，例如 pH 9.5，具有良好的儲存穩定性。

對於染髮，較佳為使用式 (1) 染料與一或多種進一步的陽離子染料摻和，例如包含式 (1) 染料和述於 WO 95/01772 至少其中一種染料之混合物。例如可使用一，二，三或甚至多種於 WO 95/01772 中之染料。此類染料中曾提及之實施例為 WO 95/01772 實施例 1 的黃色染料，實施例 4 的紅色染料和實施例 46 之橙色染料。尤其適當之染料混合物為包含式 (1) 的染料和 WO 95/01772 實施例 1 的黃色染料及／或實施例 4 的紅色染料及／或實施例 46 之橙色染料。

在一個進一步具體實施例中，為了進一步修飾顏色色度的目的，本發明染色組成物包含本發明式 (1) 染料之外，亦含有習用之直接染料，例如得自於硝基苯胺，硝基亞苯基二胺，硝基胺基酚，**蔥醌**，**靛酚**，**吩嗪**，**吩噻嗪**，次

## 五、發明說明 ( 8 )

甲基或習知為阿日艾諾(Arianors)之化合物，例如化合物中具有國際知名度或商品名為 HC 黃色 2，HC 黃色 4，HC 黃色 6，鹼性黃色 57，鹼性黃色 9，分散橙色 3，HC 紅色 3，HC 紅色 BN，鹼性紅色 76，鹼性紅色 2，鹼性紫色 14，鹼性藍色 3，鹼性藍色 6，鹼性藍色 7，鹼性藍色 9，鹼性藍色 12，鹼性藍色 26，HC 藍色 2，HC 藍色 7，HC 藍色 12，分散藍色 3，鹼性藍色 99，HC 紫色 1，分散紫色 1，分散紫色 4，分散黑色 9，鹼性棕色 16 和鹼性棕色 17，亦有苦味酸，2-胺基 6-氯-4-硝基酚，4-胺基-2-硝基二苯基胺-2'-羧酸，6-硝基-1,2,3,4-四氫喹啉，4-N-乙基-1,4-雙(2'-羥基乙基胺基)-2-硝基苯鹽酸鹽和 1-甲基-3-硝基-4-(2'-羥基乙基)-胺基苯。

也非常適合於與本發明染料併用者為陽離子化硝基苯胺和**蔥醌**染料，例如述於下列專利說明書中者：US-5 298 029，尤其於欄 2 第 33 行至欄 5 第 38 行；US-5 360 930，尤其於欄 2 第 38 行至欄 5 第 49 行；US-5 169 403，尤其於欄 2 第 30 行至欄 5 第 38 行；US-5 256 823，尤其於欄 4 第 23 行至欄 5 第 15 行，US-5 135 543，尤其於欄 4 第 24 行至欄 5 第 16 行；EP-A-818 193，尤其於第 2 頁第 40 行至第 3 頁第 26 行；US-5 486 629，尤其於欄 2 第 34 行至欄 5 第 29 行；和 EP-A-758 547，尤其於第 7 頁第 48 行至第 8 頁第 19 行。

同時，陽離子偶氮染料，例如依據 GB-A-2 319 776 者，以及述於 DE-A-299 12 327 之噁嗪染料和其等混合物，

## 五、發明說明 (9)

與本文中所提及之其他直接染料均同樣地非常適合於併用。

依據此較佳具體實施例，在本發明組成物中所含有之染料數量較佳為基於總染色組成物之 0.01% 至 5% 重量。

除此之外，本發明染色組成物亦可含有天然染料，例如指甲花紅色，指甲花中性，指甲花黑色，春黃菊花，檀香木，紅茶，瀉鼠李(*Rhamnus frangula*)皮，鼠尾草，洋蘇(*campeche*)木，茜草根，兒茶，喜得(*sedre*)和紫草根。這些染色方法例如述於 EP-A-404 868 中，尤其於第 3 頁第 55 行至第 4 頁第 9 行。

關於進一步的習用染料成分，可參考『皮膚病學』系列，Ch. Culnan，H. Maibach 編輯，Verlag Marcel Dekker 公司出版，紐約，Basle，1986 第 7 冊，Ch. Zviak，毛髮護理科學，第 7 章，第 248-250 頁（直接染料），和第 8 章，第 264-267 頁（氧化染料），和『Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe』，1996 年由歐洲委員會出版，可由 Bundesverband der deutsche Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel，Reformwaren und Körperpflegemittel e.V.，Mannheim，以磁片形式得到。

對於所存有的氧化染料前驅物，或染料並不需要分別地為單一化合物，寧可在本發明染色組成物中進一步存有較少數量之化合物，其係依個別染料之製備方法而預先設定，但此等成分對染色結果不會產生逆效應或無需因其他理由，例如毒物學理由，而加以分離。

## 五、發明說明 (10)

本發明式 (1) 染料可與使用於染髮的其他染料及 / 或輔助劑併用而簡易地使用，例如

- 可達到淺化顏色之氧化試劑，如述於 WO 97/20545 者，尤其於第 9 頁第 5 至 9 行，

- 永久捲曲固定溶液形式之氧化試劑，如述於 DE-A-19 713 698，尤其於第 4 頁第 52 至 55 行，或 EP-A-1 062 940，尤其於第 6 頁第 41 至 47 行，（且等同於 WO 99/40895）

- 氧化作用染色組成物，如述於 EP-A-850 636，尤其於第 5 頁 41 行至第 7 頁第 52 行，EP-A-850 637，尤其於第 6 頁第 50 行至第 8 頁第 44 行，EP-A-850 638，尤其於第 7 頁第 20 行至第 9 頁第 26 行，和 EP-A-852 135，尤其於第 4 頁第 54 行至第 6 頁第 53 行，

- 含陽離子偶合劑的氧化染色組成物，如述於 WO 99/48856，尤其於第 9 頁第 16 行至第 13 頁第 8 行，和 WO 99/48875，尤其於第 11 頁第 20 行至第 12 頁第 13 行，

- 存有氧化還原酵素的氧化染料，如述於 WO 99/17730，尤其於第 4 頁第 11 行至第 13 頁第 28 行，和 WO 99/36034，尤其於第 3 頁至 15 頁，

- 可自動氧化的氧化染料，如述於 WO 99/20234，尤其於第 26 頁第 16 行至第 28 頁第 15 行，或

- 硝基苯衍生物，如述於 WO 99/20235，尤其於第 26 頁第 7 行至第 30 頁第 15 行，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

## 五、發明說明 (11)

- 多元醇或聚醚，如述於 EP-A-962 219，尤其於第 27 頁第 14 行至 38 行，
- 增稠聚合物，如述於 EP-A-970 684，尤其於第 48 頁第 16 行至第 51 頁第 4 行，
- 含糖聚合物，如述於 EP-A-970 687，尤其於第 28 頁第 17 行至第 29 頁第 23 行，
- 四級銨鹽，如述於 WO 00/10517，尤其於第 44 頁第 16 行至第 46 頁第 23 行，
- 陰離子界面活性劑，如述於 WO 00/10518，尤其於第 45 頁第 11 行至第 48 頁第 3 行，
- 非離子性界面活性劑，如述於 WO 00/10519，尤其於第 45 頁第 11 行至第 50 頁第 12 行，或
- 矽酮，如述於 WO 00/12057，尤其於第 45 頁第 9 行至第 55 頁第 2 行。

本發明染色組成物在低於 45°C 之生理學可耐受溫度下可生成強的染色效果。因此它們尤其適用於染色人類毛髮。爲了使用於人類的毛髮之上，這些染色組成物通常可加至水性的美容用載體。適當的水性美容用載體例如包括適用在含角蛋白纖維上的乳霜，乳液，凝膠及含界面活性劑之泡沫溶液，如洗髮精或其他配製物。此類用途形式詳述於研究發現(Research Disclosure) 42448 (1999 年八月)。如果必需時，亦可能將染色組成物併至無水載體內，例如如同述於 US-3 369 970，尤其爲欄 1 第 70 行至欄 3 第 55 行。本發明染色組成物亦極適用於如述於 DE-A-3 829 870

## 五、發明說明 (12)

中使用染髮梳或染髮刷的染色方法。

本發明染色組成物可進一步包含對此類配製物所習知的任何活性成分，添加劑或輔助劑。在許多情況下，這些染色組成物至少包含一種界面活性劑，原則上適用者為陰離子性以及兩性離子，兩性，非離子性和陽離子的界面活性劑。然而，在許多情況下，已証實界面活性劑可有利地選自陰離子性，兩性離子和非離子性的界面活性劑。

適用於本發明配製物中的陰離子界面活性劑包括適合用在人類身體上的任何陰離子表面活性物質。此類物質之特徵在於付予水溶性的陰離子基，例如羧酸鹽，硫酸鹽，磺酸鹽或磷酸鹽基團，和具有由約 10 至 22 個碳原子的親脂性烷基。除此之外，乙二醇或聚乙二醇醚基團，酯，醚和醯胺基團以及羥基團亦可存在於分子之中。下列為適用的陰離子界面活性劑例子，每個的形式為鈉，鉀或銨鹽或在鏈烷醇中具有二或三個碳原子的單-，二-或三-鏈烷醇銨鹽：

--具有由 10 至 22 個碳原子之線性脂肪酸（皂類），

--式  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$  的醚羧酸，其中 R 為具有由 10 至 22 個碳原子之線性烷基且  $x = 0$  或由 1 至 16，

--在醯基中具有由 10 至 18 個碳原子的醯基肌胺酸苷 (sarcosides)，

--在醯基中具有由 10 至 18 個碳原子的醯基胺基乙磺酸苷 (taurides)，

## 五、發明說明(17)

--在醯基中具有由 10 至 18 個碳原子的醯基異硫代硫酸鹽(isothionates) ,

--在烷基中具有由 8 至 18 個碳原子的磺基琥珀酸單-和二-烷基酯，及在烷基中具有由 8 至 18 個碳原子且具有由 1 至 6 個氧基乙基之磺基琥珀酸單烷基聚氧基乙基酯，

--具有由 12 至 18 個碳原子的線性烷基磺酸鹽，

--具有由 12 至 18 個碳原子的線性  $\alpha$ -烯烴磺酸鹽，

--具有由 12 至 18 個碳原子之脂肪酸的  $\alpha$ -磺基脂肪酸甲基酯，

--式  $R'-O(CH_2-CH_2-O)_{x'}-SO_3H$  的烷基硫酸鹽和烷基聚乙二醇醚硫酸鹽，其中  $R'$  較佳為具有由 10 至 18 個碳原子之線性烷基且  $x' = 0$  或由 1 至 12，

--依據 DE-A-3 725 030 的表面活性羥基磺酸鹽混合物，

--依據 DE-A-3 723 354 的硫酸化羥基烷基聚乙烯及／或羥基亞烷基丙二醇醚，

--依據 DE-A-3 926 344 的未飽和脂肪酸磺酸鹽且其具有由 12 至 24 個碳原子及由 1 至 6 個雙鍵，

--具有醇類之酒石酸和檸檬酸的酯類且該醇類為由約 2 至 15 個環氧乙烷及／或氧化丙烯分子與具有由 8 至 22 個碳原子脂肪醇的加成物。

較佳的陰離子界面活性劑為在烷基中具有由 10 至 18 個碳原子且在分子中具有至多 12 個乙二醇醚基之烷基硫酸鹽，烷基聚乙二醇醚硫酸鹽和醚羧酸，及尤其為飽和化的

## 五、發明說明(14)

鹽類和尤其為未飽和化的  $C_8-C_{22}$  羧酸，例如油酸，硬脂酸，異硬脂酸和棕櫚酸。

『兩性離子界面活性劑』一詞意為在分子中攜有至少一個四級銨基和至少一個  $-COO^{(-)}$  或  $-SO_3^{(-)}$  基的表面活性化合物。尤其適當的兩性離子界面活性劑為所謂的甜菜鹼，例如 N-烷基-N,N-二甲基甘胺酸銨如椰子基(coco)烷基二甲基甘胺酸銨，N-醯基胺基丙基-N,N-二甲基甘胺酸銨如椰子基醯基胺基丙基二甲基甘胺酸銨和或在烷基或醯基中具有由 8 至 18 個碳原子之 2-烷基-3-羧基甲基-3-羥基乙基咪唑啉，及椰子基醯基胺基乙基羥基乙基羧基甲基甘胺酸鹽。較佳的兩性離子界面活性劑為脂肪酸醯胺衍生物，其為以 CTFA 名而熟知之椰子基醯胺基丙基甜菜鹼。

兩性界面活性劑的意義可理解係為除了含有  $C_8-C_{18}$ -烷基或-醯基，在分子中亦含有至少一個自由胺基和至少一個  $-COOH$  或  $-SO_3H$  基且足以形成內鹽的表面活性化合物。兩性界面活性劑的適當例子包含 N-烷基甘胺酸，N-烷基丙酸，N-烷基胺基丁酸，N-烷基亞胺基二丙酸，N-羥基乙基-N-烷基醯胺基丙基甘胺酸，N-烷基胺基乙磺酸鹽，N-烷基肌胺酸，2-烷基胺基丙酸和烷基胺基乙酸，其等分別在烷基中具有由 8 至 18 個碳原子。其中特別佳的兩性界面活性劑為 N-椰子基烷基胺基丙酸鹽，椰子基醯基胺基乙基胺基丙酸鹽和  $C_{12}-C_{18}$  醯基肌胺酸。

非離子性界面活性劑含有親水基，例如多元醇基，聚亞烷基二醇醚基或多元醇和聚乙二醇醚基的混合。

## 五、發明說明 (15)

此類化合物例如為：

--由 2 至 30 莫耳環氧乙烷的及／或由 0 至 5 莫耳氧化丙烯與具有由 8 至 22 個碳原子的線性脂肪醇的加成物，與具有由 12 至 22 個碳原子的脂肪酸的加成物，及與在烷基中具有由 8 至 15 個碳原子的烷基酚的加成物，

--由 1 至 30 莫耳環氧乙烷與甘油加成物的 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> 脂肪酸單-及二-酯，

--C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> 烷基-單-和-寡-醚苷和其乙氧化的類似物，

--由 5 至 60 莫耳環氧乙烷與蓖麻油和氫化蓖麻油的加成物，

--環氧乙烷與山梨聚醇脂肪酸酯的加成物，

--環氧乙烷與脂肪酸鏈烷醇醯胺的加成物。

可使用於本發明毛髮處理組成物中的陽離子界面活性劑例子特別為四級銨化合物。較佳者為鹵化銨，例如烷基三甲基氯化銨，二烷基二甲基氯化銨和三烷基甲基氯化銨，例如鯨蠟基三甲基氯化銨，硬脂基三甲基氯化銨，二硬脂基二甲基氯化銨，月桂基二甲基氯化銨，月桂基二甲基苯甲基氯化銨和三鯨蠟基甲基氯化銨。可使用於本發明的進一步陽離子界面活性劑為四級化的蛋白質水解產物。

亦適用於本發明者為陽離子矽氧烷油類，例如商用產品 Q2-7224 (製造商：道康寧(Dow Corning))；一種經穩定的三甲基甲矽烷基阿美地媚息空(amodimethicone)，道康寧 929 乳液 (包含一個羥基胺基改性的矽氧烷，亦稱之為阿美地媚息空)，SM-2059 (製造商：通用電子(General

## 五、發明說明 (16)

Electric))，SLM-55067 (製造商：瑞克(Wacker))，以及 Abil®-Quat 3270 和 3272 (製造商：Th. Goldschmidt；二(四級聚二甲基矽氧烷)，擴特寧(quaternium)-80)。

烷基醯胺基胺，尤其為脂肪酸醯胺基胺如商標名為 Tego Amid® 18 的硬脂基醯胺基丙基二甲基胺，其等不僅由於良好的調節作用而優異，而且尤其具有良好的生物降解性。

四級酯化合物，即所謂的『愛司特擴斯(esterquats)』，如以商標名 Stepantex®上市的甲基羥基烷基二烷醯基氧基(alkoxyloxy)烷基甲基硫酸銨(methosulfates)，其等具有極佳的生物可降解性。

可使用為陽離子界面活性劑的四級糖衍生物實施例為商用產品 Glucquat®100，依照 CTFA 命名為『月桂基甲基股西施(gluceth)-10 羥基丙基二氯化莫(dimonium chloride)』。

使用為界面活性劑的含烷基化合物可為單一物質，但在此類物質配製物中一般較佳為使用植物或動物源的天然原料做為起始物質，結果所得到之物質混合物依據所使用之特定起始物質而具有不同的烷基鏈長度。

界面活性劑若為環氧乙烷及／或氧化丙烯與脂肪醇的加成物或此類加成物的衍生物時，其可為具有『正常』均質分佈的產物或為具有限制性均質分佈的產物。『正常』均質分佈可理解的意義為使用鹼金屬，鹼金屬氫氧化物或鹼金屬醇化物做為催化劑下脂肪醇和烯化氧反應所得到的

## 五、發明說明 (17)

均質混合物。另一方面，限制性均質分佈的獲得為例如使用水滑石(hydrotalcites)，醚羧酸的鹼金屬鹽，鹼金屬氧化物，氫氧化物或醇化物做為催化劑。使用具有限制性均質分佈的產物為較佳者。

進一步的活性成分，輔助劑和添加劑例子如下：

--非離子性聚合物，例如乙烯基吡咯烷酮／乙烯基丙烯酸酯共聚物，聚乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮／乙酸乙烯基酯共聚物和聚矽氧烷，

--陽離子聚合物，例如四級化的纖維素醚，具有四級基團的聚矽氧烷，二甲基二烯丙基氯化銨聚合物，二甲基二烯丙基氯化銨和丙烯酸的共聚物，商品名為 Merquat®280 的商品，及其等使用於毛髮染色的用途例如述於 DE-A-4 421 031，尤其於第 2 頁第 20 行至 49 行，或 EP-A-953 334，尤其於第 27 頁第 17 行至第 30 頁第 11 行，丙烯醯胺／二甲基二烯丙基氯化銨共聚物，二乙基-硫酸鹽-四級化二甲基胺基乙基異丁烯酸酯／乙烯基吡咯烷酮共聚物，乙烯基吡咯烷酮／咪唑啉甲基氯化物共聚物，

--四級化聚乙烯醇，

--兩性離子和兩性聚合物，例如丙烯基醯胺基丙基-三甲基-氯化銨／丙烯酸酯共聚物和辛基丙烯醯胺／甲基異丁烯酸酯／第三丁基胺基乙基異丁烯酸酯／2-羥基丙基異丁烯酸酯共聚物，

--陰離子聚合物，例如聚丙烯酸，經交聯聚丙烯酸，乙烯基乙酸酯／巴豆酸共聚物，乙烯基吡咯烷酮／乙烯基

## 五、發明說明 (18)

丙烯酸酯共聚物，乙烯基乙酸酯／丁基順丁烯二酸酯／異冰片基丙烯酸酯共聚物，甲基乙烯基醚／順丁烯二酸酐共聚物和丙烯酸／乙基丙烯酸酯／N-第三丁基丙烯醯胺三元共聚物，

--增稠劑，例如瓊脂，瓜爾膠，藻蛋白酸酯，黃原膠，阿拉伯膠，梧桐樹膠，刺槐豆粉，亞麻子膠，葡聚糖，纖維素衍生物如甲基纖維素，羥基烷基纖維素，羥基乙基乙基纖維素和羧基甲基纖維素，澱粉部份和衍生物如直鏈澱粉，支鏈澱粉和糊精，黏土如膨潤土或完全合成的氫化膠如聚乙烯醇，

--結構劑，例如葡萄糖和順丁烯二酸，

--潤髮化合物，例如磷脂如大豆卵磷脂，蛋卵磷脂，和腦磷脂，矽氧烷油類，以及調節化合物，例如述於 DE-A-19 729 080，尤其於第 2 頁第 20 行至 49 行，EP-A-834 303，尤其於第 2 頁第 18 行至第 3 頁第 2 行，或 EP-A-312 343，尤其於第 2 頁第 59 行至第 3 頁第 11 行，

--蛋白質水解產物，尤其為彈性蛋白，膠原，角蛋白，乳蛋白質，大豆蛋白質和小麥蛋白質的水解產物，其與脂肪酸的縮合產物，以及四級化蛋白質水解產物，和磷脂如神經醯胺，

--精香油類，二甲基異山梨醇和環糊精，

--加溶劑，例如乙醇，異丙醇，乙二醇，丙二醇，甘油和二甘醇，

--去頭皮屑活性成份，例如羥甲辛吡酮(pirotone)，

## 五、發明說明 (19)

乙醇胺(olamines)和萬畝定(Omadine)鋅，

--用於調整 pH 值的進一步物質，

--活性成份，例如泛醇，泛酸，尿囊素，吡咯烷酮羧酸及其鹽，植物萃取物和維生素，

--膽固醇，

--光安定劑和紫外線吸收體，例如述於 EP-A-819 422 者，尤其於第 4 頁第 34 行至 37 行，和 WO-A-01/36396，尤其於第 4 和 5 頁的化合物，

--稠度調節劑，例如糖酯，多元醇酯或多元醇烷基醚，

--脂肪和蠟，例如鯨蠟，蜂蠟，褐煤蠟，石蠟，脂肪醇和脂肪酸酯，

--脂肪酸鏈烷醇醯胺，

--具有分子量由 150 至 50 000 之聚乙二醇類和聚丙二醇類，例如述於 EP-A-801 942 者，尤其於第 3 頁第 44 至 55 行，

--配位劑，例如 EDTA，NTA 和膦酸，

--溶脹和滲透物質，例如多元醇和多元醇醚，如廣泛地列於 EP-A-962 219 者，尤其於第 27 頁第 18 至 38 行，如甘油，丙二醇，丙二醇單乙基醚，丁基乙二醇，苯甲基醇，碳酸鹽，碳酸氫鹽，胍，尿素，以及一級，二級和三級磷酸鹽，咪唑，單寧酸，吡咯，

--不透明劑，例如膠乳，

--珠光劑，例如乙二醇單-和二-異硬脂酸鹽，

## 五、發明說明 (5/10)

--推進劑，例如丙烷-丁烷混合物， $N_2O$ ，二甲基醚， $CO_2$ 和空氣，以及

--抗氧化劑。

水性載體組成以既有目的習用數量使用於製備本發明染色組成物，例如所使用之乳化劑濃度為總染色組成物之由 0.5 至 30% 重量，及增稠劑濃度為由 0.1 至 25% 重量。

可立即使用染色配製物的 pH 值通常由 2 至 11，較佳由 5 至 10。

欲染色含角蛋白之纖維時，尤其是染色人類毛髮，那些染色組成物通常為共同與水性美容載體的混合物形式且施加至毛髮的數量為由 50 至 100 克，將其置於毛髮上約 30 分鐘然後使用商用的洗髮精沖洗或清洗。

使用於本發明之化合物，以及可能使用之氧化染料前驅物可同時或以連續方式施加至含角蛋白之纖維中，其中之加入順序並不重要。

本發明中所使用之化合物，以及在本發明組成物中所使用的氧化染料前驅物可分開地或共同地儲存於液體至似糊狀物配製物內（水性或非水性），或為乾燥粉末形式。當各成分共同儲存於液態配製物時，該配製物應該要實質地無水因可降低各成分的相互反應。當它們分開儲存時，各還原成分僅在即刻要使用之前相互地完全混合。在乾燥儲存的情況下，在使用之前通常加入特定數量的熱水（由 50 至 80°C），因此得到一種均質的混合物。

下列實施例用於說明本發明但未因此對本發明加以限

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂  
線

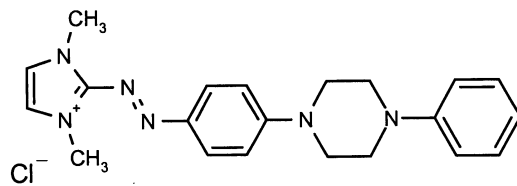
## 五、發明說明 (7/1)

制。除非特別提及，否則部份數和百分率係與重量有關。

### 應用實施例 1：

非離子性界面活性劑 (Plantaren 2000, 漢克爾 (Henkel)) 的 10% 強鹼性溶液使用檸檬酸調整至 pH 9.5。

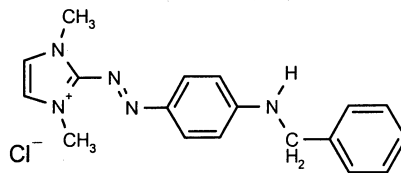
將 0.1% 具下式的染料



溶解於其中，及一束已變白的人類毛髮在室溫以該染料溶液處理。僅在短時間之後，該束毛髮即染色成爲紅色色度，其在經過十次洗髮精清洗後仍保持強色度。該染料對於未損傷的毛髮亦具有強的親和力。在該種情況下對清洗之堅牢度亦極佳。

### 應用實施例 2：

在含有 10% 椰子基安福基甘胺酸酯 (cocoamphoglycinate) 和 90% 水的界面活性劑基質中存有 0.1% 具下式之本發明染料，



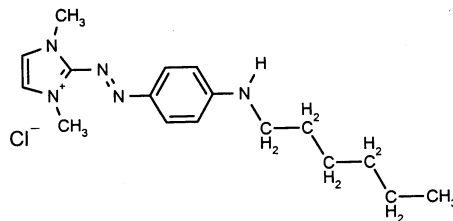
將該溶液分別施加至已變白和未變白的人類毛髮 (『義大利原白』IMHAIR 公司)，以水沖洗後再次以洗髮精

## 五、發明說明 ( )

清洗。在兩種品質的毛髮上均得到非常強，相同色度的鮮紅色染色。令人驚訝地者為，兩種品質毛髮的色彩強度和清洗堅牢度均極佳且極相似，其可說明本產品的良好均染能力。

### 應用實施例 3：

一種染料乳液，其含有 0.1% 具下式之本發明染料



3.5% 鯨蠟基醇

1.0% 西提瑞絲(ceteareth) 80

0.5% 甘油基單(二-異硬脂酸)鹽

3.0% 硬脂醯胺 DEA

1.0% 硬脂安福基丙基(stearamphopropyl)磺酸鹽

0.5% 聚擴特寧(polyquaternium)-6，和

水加至 100%

其在室溫下施加至已變白的人類毛髮上 30 分鐘，以水沖洗後再次以洗髮精清洗。結果為得到極具吸引力的紅色染色且具有良好的清洗堅牢度。在未損傷毛髮上同樣地可得至良好的紅色染色。

### 應用實施例 4：

實施例 4 說明『漂洗』(lightening)染色的方法，亦如述於 WO 97/20545 中者。下列染料溶液經由製備而得：

## 五、發明說明 (73)

1 克得自於實施例 3 之本發明染料

10 克之 20% 氫溶液

水加至 100 克。

該溶液加入相同重量之 6% 過氧化氫溶液，及將該混合物立即施加至一股暗金黃色的天然西方人毛髮。5 分鐘之後，以水沖洗該股毛髮並乾燥。

天然存有的黑素藉由過氧化氫而漂白，但本發明染料幾乎未影響。由此可了解，此結果亦可藉由兩步驟方法而得到，但是本發明染料的其中一個重要優點為由於它的極佳 pH 穩定性致使這種二步驟可同時實行，這對於大部份的直接染料是不可能的。如果使用應用實施例 1 或 2 的染料亦可得到相似的結果。

### 應用實施例 5：

一種染料配製物，其製備係由

0.1 克得自實施例 2 之本發明染料

1.0 克羧基甲基纖維素（『Blanose 7M』，Societe AQUALON）

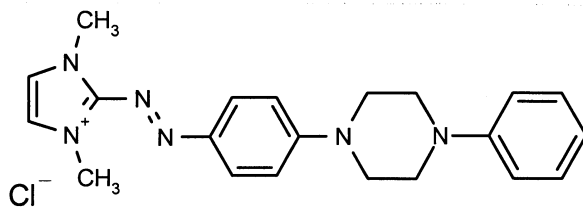
10 克乙醇，及

水加至 100 克。

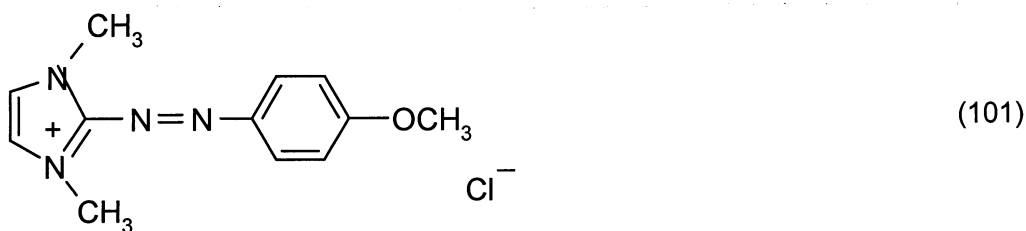
將溶液的 pH 值使用 2-胺基-2-甲基-1-丙醇調整至 9。將該溶液施加至 90% 為白髮的人類灰色毛髮數股。得到極明亮，強烈的紅色染色。如果使用應用實施例 1 或 3 的染料亦可得到相似的結果。

### 製備實施例 1：

## 五、發明說明 (74)

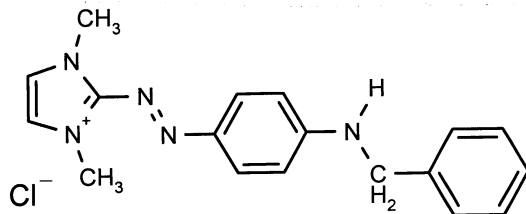


53.2 克具下式之離析物



在室溫下與 40 克 2-丙醇混合成泥狀物。然後將溫度升高至 45-50°C 且加入 40 克之 N-苯基哌嗪。攪拌混合物達 30 小時。然後反應塊以 140 克之甲基乙基酮稀釋，冷卻至室溫且於此時生成結晶。將結晶懸浮液藉由過濾分離，以 20 克甲基乙基酮清洗二次且在真空乾燥箱中乾燥，得到 63 克的暗色粉末。

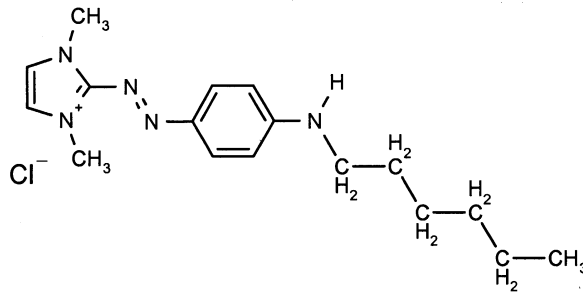
製備實施例 2：



60.6 克之式 (101) 離析物在室溫下與 43 克 2-丙醇混合成泥狀物。然後將溫度升高至 45-50°C 且加入 30.3 克之苯甲基胺。攪拌混合物達 20 小時使反應完全。然後反應塊

## 五、發明說明 ( 25 )

以 140 克之甲基乙基酮稀釋 0.5 小時，於 3 小時期間冷卻至室溫且於此時生成結晶。將結晶懸浮液藉由過濾分離，以 20 克甲基乙基酮，然後以 20 克 2-丙醇清洗二次且在真空下乾燥，得到 53 克的暗色粉末。

製備實施例 3：

60 克之式 (101) 離析物在室溫下與 45 克 2-丙醇混合成泥狀物。然後將溫度升高至 45-50°C 且加入 20 克之正己基胺。攪拌混合物達 17 小時。然後反應塊以 140 克之甲基乙基酮稀釋，於 3 小時期間冷卻至室溫且於此時生成結晶。將結晶懸浮液藉由過濾分離，以 20 克甲基乙基酮清洗二次且在真空下乾燥，得到 50 克的暗色粉末。

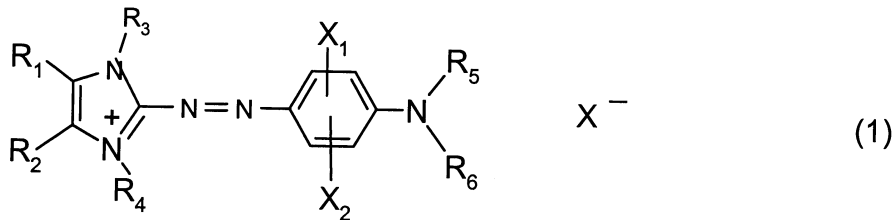
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

### 印染含角蛋白纖維的方法

一種染色含角蛋白纖維的方法，其包含使用具下式之染料



其中

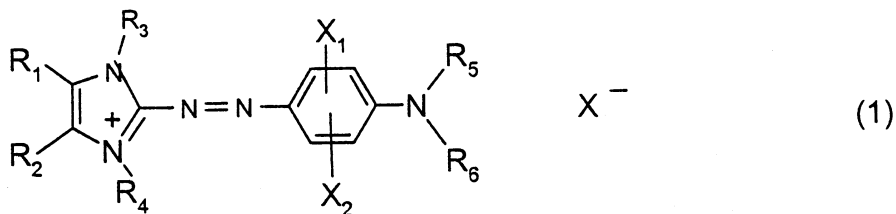
R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 分別為氫，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，鹵素或硝基，

R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 分別為未經取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或經 OH，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，

英文發明摘要(發明之名稱: )

### Method of dyeing keratin-containing fibres

A method of dyeing keratin-containing fibres, which comprises using a dye of formula



wherein

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each independently of the other hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, halogen or nitro,

R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each independently of the other unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl substituted by OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy, halogen, CN or by phenyl,

X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are each independently of the other hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkoxy or halogen,

R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： )

$X_1$  和  $X_2$  分別為氫， $C_1$ - $C_4$  烷基， $C_1$ - $C_4$  烷氧基或鹵素，  
 $R_5$  為氫或  $C_1$ - $C_4$  烷基，  
 $R_6$  為未經取代或經 OH， $C_1$ - $C_4$  烷氧基，鹵素，CN 或苯基  
 取代之  $C_5$ - $C_{12}$  烷基或  $C_5$ - $C_8$  環烷基，或  $R_6$  為經苯基或  $C_5$ -  
 $C_8$  環烷基取代之  $C_1$ - $C_4$  烷基，或其中  $R_5$  和  $R_6$  共同和與其  
 等鍵結的氮原子形成哌嗪環，且其在未與苯基鍵結的氮原  
 子上經  $C_1$ - $C_8$  烷基或苯基取代，或該氮原子經此兩個基四  
 級化，所提及  $C_1$ - $C_8$  烷基或苯基在哌嗪環中的氮原子上做  
 為取代基且係為未經取代或經 OH， $C_1$ - $C_4$  烷氧基，鹵素，  
 CN 或苯基取代，及其中  $X^-$  為陰離子。

## 英文發明摘要 (發明之名稱： )

$R_6$  is  $C_5$ - $C_{12}$ alkyl or  $C_5$ - $C_8$ cycloalkyl each unsubstituted or substituted by OH,  $C_1$ - $C_4$ alkoxy, halogen, CN or phenyl, or  $R_6$  is  $C_1$ - $C_4$ alkyl substituted by phenyl or by  $C_5$ - $C_8$ cycloalkyl, or wherein  $R_5$  and  $R_6$  together with the nitrogen atom linking them form a piperazine ring, which is substituted, at the nitrogen atom that is not bonded to the phenyl group, by  $C_1$ - $C_8$ -alkyl or phenyl, or which is quaternised at that nitrogen atom by two such groups, the  $C_1$ - $C_8$ -alkyl radicals and phenyl mentioned as substituents of the nitrogen atom of the piperazine ring being unsubstituted or substituted by OH,  $C_1$ - $C_4$ alkoxy, halogen, CN or phenyl, and wherein  $X^-$  is an anion.

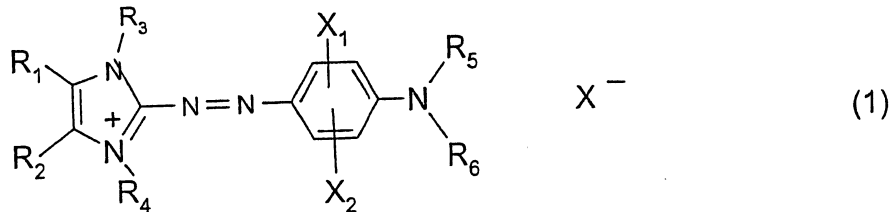
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

1. 一種染色含角蛋白纖維的方法，其包含使用具下式之染料



其中

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 分別為氫，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，鹵素或硝基，

R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 分別為未經取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或經 OH，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，

X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 分別為氫，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基或鹵素，

R<sub>5</sub> 為氫或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，

R<sub>6</sub> 為未經取代或經 OH，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代之 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 烷基或 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 環烷基，或 R<sub>6</sub> 為經苯基或 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 環烷基取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，或其中 R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 共同和與其等鍵結的氮原子形成哌嗪環，且其在未與苯基鍵結的氮原子上經 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基或苯基取代，或該氮原子經此兩個基四級化，所提及之 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基或苯基在哌嗪環中的氮原子上做為取代基且係為未經取代或經 OH，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基，鹵素，CN 或苯基取代，及其中 X<sup>-</sup> 為陰離子；

其附帶條件為該方法不包括使用對-苯二胺或雙(苯基)烷撐二胺或其酸加成鹽。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包含所使用之式 (1) 染料為其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 分別為甲基或尤其為氫。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

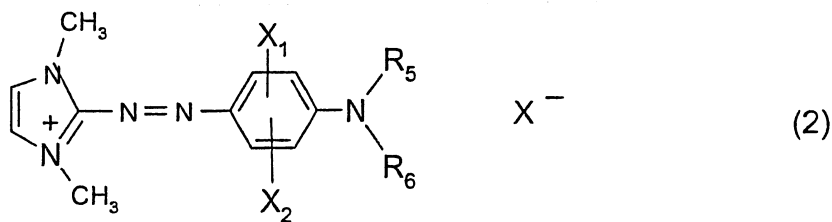
線

## 六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其包含所使用之式 (1) 染料為其中  $R_3$  和  $R_4$  分別為乙基，羥基乙基或甲基。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包含所使用之式 (1) 染料為其中  $X_1$  和  $X_2$  分別為甲氧基，甲基，氫或氟。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包含使用具下式之染料



其中

$X_1$  和  $X_2$  分別為氫，甲基或甲氧基，

$R_5$  為氫，

$R_6$  為苯甲基， $C_6-C_8$  烷基或環己基，或

其中  $R_5$  和  $R_6$  共同和與其等鍵結的氮原子形成哌嗪環，且其在未與苯基環鍵結的氮原子上經  $C_1-C_4$  烷基或苯基取代，及

$X^-$  為陰離子。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中  $R_6$  為苯甲基， $C_6-C_8$  烷基或環己基。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中  $R_6$  為苯甲基。

## 六、申請專利範圍

8 · 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中  $R_6$  為  $C_6$ - $C_8$  烷基。

9 · 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中  $R_6$  為環己基。

10 · 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其係使用於染色人類毛髮。

11 · 一種使用於染色人類毛髮的組成物，其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 項之式 (1) 染料；其附帶條件為該組成物不包括對-苯二胺或雙(苯基)烷撐二胺或其酸加成鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線