(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월24일
(11) 등록번호 10-0943518
(24) 등록일자 2010년02월12일

(51) Int. Cl.
C09B 26/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7010927
(22) 출원일자 2003년01월07일
심사청구일자 2008년01월07일
(85) 번역문제출일자 2004년07월14일
(65) 공개번호 10-2004-0079930
(43) 공개일자 2004년09월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/000068
(87) 국제공개번호 WO 2003/060015
국제공개일자 2003년07월24일
(30) 우선권주장
02405022.1 2002년01월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO0199920234 A1
EP0065717 A
WO0199920235 A1
WO0199720545 A1
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
엘리우픽토르파울
독일 79539 뢰라흐 임 뢰겔하르트 2
프륄링베아테
독일 79585 슈타이넨 임 슈투츠 10
하우저율리아
독일 데-79639 그렌차흐-빌렌 쉐펠슈트라쎄 28
(74) 대리인
이병호, 장훈

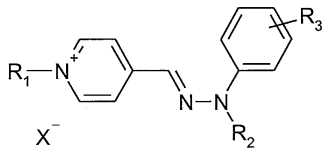
심사관 : 김범수

(54) 유기 재료 염색용 양이온성 황색 염료

(57) 요 약

본 발명은 화학식 I의 신규한 양이온성 황색 염료, 이의 조성물, 특히 기타 염료를 포함하는 이의 조성물, 이의 제조방법 및 유기 재료, 예를 들면, 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 케라틴 함유 섬유, 면 또는 나일론, 바람직하게는 사람 모발을 염색하는 데 있어서의 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고, 단 치환체 R_1 및 R_2 중의 하나 이상은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드, 바람직하게는 수소이고,

X^-는 음이온이며,

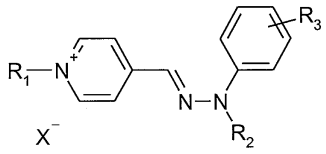
단 R_1이 벤질 라디칼이고 R_2가 메틸 라디칼인 경우, R_3은 수소가 아니다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 양이온성 황색 염료.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고, 단 치환체 R_1 및 R_2 중의 하나 이상은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드이고,

X^-는 음이온이며,

단 R_1이 벤질 라디칼이고 R_2가 메틸 라디칼인 경우, R_3은 수소가 아니다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

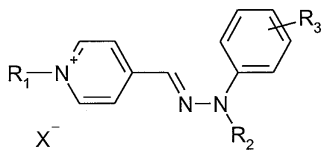
청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

(a) 화학식 II의 페닐하이드라진을 산을 첨가하여 화학식 III의 4-피리딜알데히드와 반응시켜 화학식 IV의 하이드라존을 형성하는 단계 및

(b) 화학식 IV의 화합물을 알킬화제 또는 벤질화제와 반응시켜 화학식 I의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 화학식 I의 황색 염료의 제조방법.

화학식 I



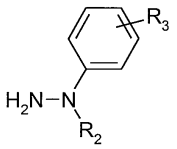
위의 화학식 I에서,

R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고, 단 치환체 R_1 및 R_2 중의 하나 이상은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

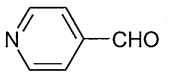
R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드이고,

X^-는 음이온이다.

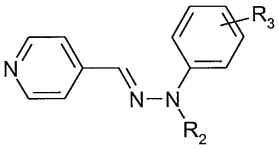
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



위의 화학식 II 내지 IV에서,

R_2는 수소, C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고,

R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드이다.

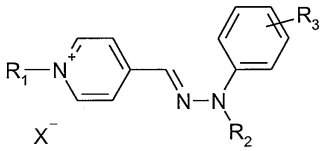
청구항 5

삭제

청구항 6

하나 이상의 화학식 I의 황색 염료 또는 제4항의 방법에 따라 제조된 하나 이상의 화학식 I의 황색 염료를 포함하는 조성물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고, 단 치환체 R_1 및 R_2 중의 하나 이상은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드이고,

X^-는 음이온이다.

청구항 7

삭제

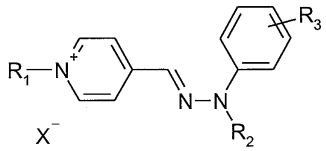
청구항 8

삭제

청구항 9

사람 모발과 제1항에 기재된 화학식 I의 양이온성 황색 염료를 접촉시킴을 포함하여, 사람 모발을 염색하는 방법.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고, 단 치환체 R_1 및 R_2 중의 하나 이상은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드이고,

X^-는 음이온이다.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명 세 서

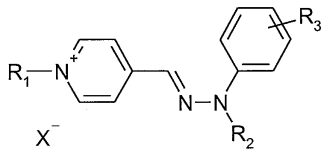
[0001] 본 발명은 신규한 양이온성 황색 염료, 이의 조성물, 이의 제조방법 및 유기 재료, 예를 들면, 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 케라틴 함유 섬유, 면 또는 나일론, 바람직하게는 사람 모발을 염색하는 데 있어서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 예를 들면, 제WO 95/01772호, 제WO 95/15144호, 제EP 714 954호 및 제EP 318 294호부터, 유기 재료, 예를 들면, 케라틴, 실크, 셀룰로즈 또는 셀룰로즈 유도체 및 합성 섬유, 예를 들면, 폴리아미드를 염색하는 데 양이온성 염료를 사용할 수 있는 것으로 공지되어 있다. 양이온성 염료는 매우 선명한 색조를 나타낸다. 이의 단점은 가수분해 견뢰도와 일광 견뢰도가 만족스럽지 못하고 빈번하게 환원 또는 산화 조건하에서 안정성이 불충분하며 종종 저장 안정성이 만족스럽지 못하다는 것이다(문헌 참조; John F. Corbett : "The Chemistry of Hair-Care Products", JSCD August 1976, page 290).

[0003] 본 발명의 당면한 기술적 문제는 세척, 빛, 세발(shampooing) 및 마찰에 대해 우수한 견뢰도 특성을 갖는 심색 염색물(deep dyeings)을 특징으로 하고, 바람직하게는 환원 또는 산화 염색 조건하에서 만족할 만한 안정성을 나타내는, 유기 재료, 예를 들면, 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 케라틴 함유 섬유, 면 또는 나일론, 바람직하게는 사람 모발 염색용의 선명한 염료를 제공하는 것이다.

[0004] 이에 따라, 화학식 I의 양이온성 황색 염료가 발견되었다.

화학식 I

[0005] 

[0006] 위의 화학식 I에서,

[0007] R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고, 단 치환체 R_1 및 R_2 중의 하나 이상은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

[0008] R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드, 바람직하게는 수소이고,

[0009] X^-는 음이온이며,

[0010] 단 R_1이 벤질 라디칼이고 R_2가 메틸 라디칼인 경우, R_3은 수소가 아니다.

[0011] 본 발명에서, 치환된 벤질 라디칼은, 예를 들면, 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 및/또는 할라이드로 치환된 벤질 라디칼, 바람직하게는 수소로 치환된 벤질 라디칼이다.

[0012] 알킬 라디칼은, 예를 들면, C_1-C_8 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬이며, 직쇄 또는 측쇄이거나 치환되거나 치환되지 않은 C_5 알킬 이상의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있고, 차단되지 않거나 헤테로원자, 예를 들면, O, S, N, NH로 차단될 수 있다.

[0013] C_1-C_8 알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸 또는 2-에틸헥실이다.

[0014] C_1-C_4 알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸 또는 3급 부틸이다.

[0015] C_1-C_8 알콕시는 O-C_1-C_8 알킬, 바람직하게는 O-C_1-C_4 알킬이다.

[0016] 할라이드는, 예를 들면, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드, 특히 클로라이드이다.

[0017] "음이온"은, 예를 들면, 할라이드, 설페이트, 황산수소, 포스페이트, 사플루오르화붕소, 카보네이트, 비카보네이트, 옥살레이트 또는 C_1-C_8 알킬 설페이트, 특히 메틸 설페이트 또는 에틸 설페이트와 같은 유기 또는 무기 음이온을 나타내고, 또한 음이온은 락테이트, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트 또는 복합 음이온, 예를 들면, 염화아연 이중염을 나타낸다.

[0018] 음이온은 특히 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 설페이트, 황산수소, 메틸 설페이트, 포스페이트, 포르메이트, 아세테이트 또는 락테이트이다.

[0019] 음이온은 보다 특히 클로라이드, 포르메이트 또는 아세테이트이다.

[0020] R_1이 메틸 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고,

[0021] R_2가 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

[0022] R_3이 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드, 바람직하게는 수소이고,

[0023] X^-가 음이온인 본 발명의 화학식 I의 양이온성 황색 염료가 바람직하다.

[0024] R_1이 메틸 라디칼이고,

[0025] R_2가 벤질 라디칼이며,

[0026] R_3이 수소이고,

[0027] X^-가 음이온이거나,

[0028] R_1과 R_2가 벤질 라디칼이고,

[0029] R_3이 수소이며,

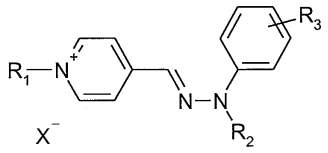
[0030] X^-가 음이온인 화학식 I의 양이온성 염료가 특히 바람직하다.

[0031] 또한, 본 발명은

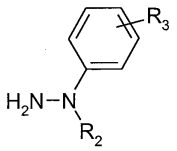
[0032] (a) 화학식 II의 페닐하이드라진을 산을 첨가하여 화학식 III의 4-피리딜알데히드와 반응시켜 화학식 IV의 하이드라존을 형성하는 단계 및

[0033] (b) 화학식 IV의 화합물을 알킬화제 또는 벤질화제와 반응시켜 화학식 I의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 화학식 I의 황색 염료의 제조방법에 관한 것이다.

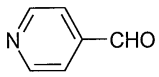
[0034] 화학식 I

[0035] 

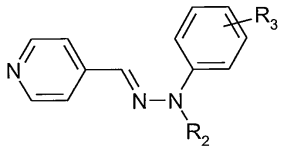
화학식 II

[0036] 

화학식 III

[0037] 

화학식 IV

[0038] 

[0039] 위의 화학식 I 내지 IV에서,

[0040] R_1은 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고,

[0041] R_2는 수소, C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

[0042] R_1 및 R_2 중의 하나 이상은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고,

[0043] R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드, 바람직하게는 수소이며,

[0044] 단 R_1이 벤질 라디칼이고 R_2가 메틸 라디칼인 경우, R_3은 수소가 아니다.

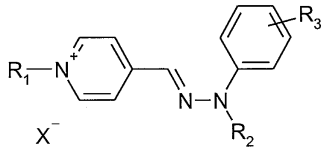
[0045] 또한, 본 발명은 특히

[0046] (c) 화학식 II의 페닐하이드라진을 산을 첨가하여 화학식 III의 4-피리딜알데히드와 반응시켜 화학식 V의 하이드라존을 형성하는 단계,

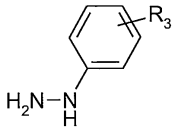
[0047] (d) 화학식 V의 화합물을 알킬화제 또는 벤질화제와 반응시켜 화학식 VI의 4급화 화합물을 형성하는 단계 및

[0048] (e) 염기의 존재하에서, 알킬화제 또는 벤질화제와 반응시켜 화학식 I의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 화학식 I의 황색 염료의 제조방법에 관한 것이다.

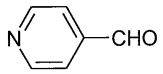
[0049] 화학식 I

[0050] 

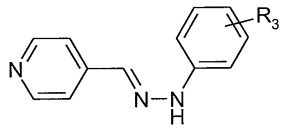
[0051] 화학식 II

[0052] 

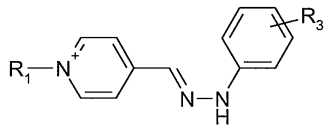
[0053] 화학식 III

[0054] 

화학식 V

[0055] 

화학식 VI

[0056] 

[0057] 위의 화학식 I 내지 VI에서,

[0058] R_1은 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고,

[0059] R_2는 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

[0060] R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드, 바람직하게는 수소이다.

[0061] 공정 단계(a) 및 단계(c)/하이드라존 형성

[0062] 반응은 일반적으로, 페닐하이드라진과 4-피리딜알데히드를 자체 공지된 방법에 따라, 예를 들면, 출발 화합물을 함께 혼합하거나 한 가지 출발 화합물을 다른 출발 화합물에 적가하여 접촉시킴으로써 개시한다. 바람직하게는, 페닐 하이드라진을 용기에 도입하고, 4-피리딜알데히드를 적가한다.

[0063] 4-피리딜알데히드 대 페닐하이드라진의 몰 비는 일반적으로 0.5:1 내지 3:1, 특히 1:1 내지 2:1, 보다 특히 1:1 내지 1:1.5의 범위내에서 선택된다.

[0064] 4-피리딜알데히드와 페닐하이드라진과의 반응을 위한 반응 온도는 273 내지 303° K, 특히 283 내지 295° K, 보다 특히 288 내지 295° K의 범위내에서 선택하는 것이 특히 바람직하다.

[0065] 선택되는 반응 압력은 일반적으로 70kPa 내지 10MPa, 특히 90kPa 내지 5MPa, 보다 특히 대기압이다.

[0066] 4-피리딜알데히드를 페닐하이드라진에 적가하는 지속 시간은 일반적으로 출발 화합물의 반응성, 선택되는 반응 온도 및 목적하는 전환도에 따라 좌우된다. 적가의 지속 시간은 통상적으로 15분 내지 2일의 범위내에서 선택된다.

[0067] 4-피리딜알데히드를 페닐하이드라진에 첨가한 후, 수득된 반응 혼합물을 후속적으로 교반하는 것이 권장된다. 후속적인 교반을 위해 선택되는 지속 시간은 일반적으로 1 내지 24시간이다.

[0068] 반응의 지속 시간은 일반적으로 출발 화합물의 반응성, 선택되는 반응 온도 및 목적하는 전환도에 따라 좌우된다. 선택되는 반응의 지속 시간은 일반적으로 15분 내지 2일이다.

[0069] 또한, 반응은 용매의 존재 또는 부재하에서 수행할 수 있지만, 용매 속에서 수행하는 것이 바람직하다. 유기 용매 또는 용매 혼합물이 바람직하며, 물이 특히 바람직하다.

[0070] 본 발명의 명세서 내에서, 용매는 유기 용매 및 물 또는 유기 용매의 혼합물 또는 유기 용매와 물의 혼합물이다.

[0071] 유기 용매는, 예를 들면, 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 또는 글리콜, 특히 이소프로판올이다.

[0072] 용매에 대한 페닐하이드라진의 중량비는 일반적으로 20 내지 60중량%, 특히 30 내지 60중량%의 범위이다.

[0073] 공정 단계(a) 및 (c)에서 수득된 반응 생성물은 유리하게는, 염기를 첨가하여 pH값을 pH 1 내지 4, 특히 pH 2 내지 3, 보다 특히 pH 2.1 내지 2.3으로 조절한다.

[0074] 공정 단계(a) 및 (c)에서 수득된 반응 생성물을 추가로 가공하기 전에 후처리 및 분리하는 것이 권장된다.

[0075] 후처리는 통상적으로 염을 반응 생성물에 첨가함으로써 수행한다.

[0076] 염 첨가 온도는 일반적으로 40 내지 80℃, 특히 50 내지 70℃, 보다 특히 55 내지 65℃이다.

[0077] 염 첨가가 완료되면, 통상적으로 염 첨가 온도에서 추가로 1시간 내지 2일 동안 교반을 수행한다.

[0078] 공정 단계(a) 및 (c)에서 수득된 반응 생성물은 통상적으로 여과 및 반응 생성물을 함유하는 생성된 필터 케이크의 후속적인 건조에 의해 분리한다.

[0079] 여과는 통상적으로 표준 여과 장치, 예를 들면, 부흐너 펀넬, 필터 프레스, 가압 흡인 필터에서, 바람직하게는 진공하에 수행한다.

[0080] 건조 온도는 인가되는 압력에 따라 좌우된다. 건조는 통상적으로 50 내지 200mbar에서 진공하에 수행한다.

[0081] 건조는 통상적으로 40 내지 90℃, 특히 50 내지 80℃, 보다 특히 65 내지 75℃의 범위내에서 수행한다.

[0082] 산은, 예를 들면, 황산, 염산, 아세트산 및 포름산, 바람직하게는 황산이다.

[0083] 적합한 염기는, 예를 들면, 알칼리 금속 카보네이트, 예를 들면, Na_2CO_3 또는 K_2CO_3, 알칼리 금속 하이드로겐 카보네이트, 예를 들면, $NaHCO_3$ 또는 $KHCO_3$, 알칼리 금속 하이드록사이드, 예를 들면, NaOH 또는 KOH, 알칼리 금속, 예를 들면, 나트륨 또는 칼륨, 및 유기 염기, 예를 들면, 피리딘, N,N'-디메틸아미노피리딘 또는 퀴놀린, 트리에틸아민이다.

[0084] "염"은, 예를 들면, 알칼리 금속 할라이드, 예를 들면, 염화나트륨 또는 염화칼륨, 황산나트륨, 황산칼륨을 나타낸다.

[0085] 공정 단계(b) 및 (d)/4급화

[0086] 공정 단계(a) 및 (c)에서 수득된 4-피리딜알데히드와 페닐하이드라진과의 반응 생성물을 통상적으로 물/얼음 혼합물에 도입한다.

[0087] 물/얼음 혼합물의 중량비는 통상적으로 3:1, 특히 2.5:1이다.

[0088] 공정 단계(a) 및 (c)로부터의 반응 생성물을 함유하는 물/얼음 혼합물의 온도는 물/얼음 비에 따라 좌우되며, 일반적으로 0 내지 10℃, 특히 0 내지 5℃이다.

[0089] 알킬화제 또는 벤질화제를 반응 생성물을 함유하는 물/얼음 혼합물에 가하는 것이 통상적이다.

[0090] 알킬화제 또는 벤질화제 대 공정 단계(a) 및 (c)로부터의 반응 생성물의 몰 비는 통상적으로 3:1 내지 1:1, 특히 2:1 내지 1:1, 보다 특히 1.2:1 내지 1:1이다.

[0091] 알킬화제 또는 벤질화제를 첨가한 후, 생성된 반응 혼합물의 pH값을 염기를 사용하여 pH 5 내지 8, 특히 6 내지 7로 조절하는 것이 권장된다.

[0092] 염기 대 알킬화제 또는 벤질화제의 몰 비는 일반적으로 3:1 내지 1:1, 특히 2:1 내지 1:1이다.

[0093] 일반적으로, 그후에 15 내지 60℃에서 30분 내지 12시간 동안 추가로 교반을 수행한다.

[0094] 선택되는 반응 압력은 일반적으로 대기압이다.

[0095] 반응의 지속 시간은 일반적으로 출발 화합물의 반응성, 선택되는 반응 온도 및 목적하는 전환도에 따라 좌우된다. 선택되는 반응의 지속 시간은 통상적으로 1시간 내지 2일, 특히 1 내지 3시간이다.

[0096] 수득된 반응 생성물을, 경우에 따라, 정제 및 분리할 수 있다.

[0097] 공정 단계(b) 후에, 화학식 I의 반응 생성물을 통상적으로 여과한 다음 물 또는 염 용액으로 세척하고, 이어서 건조시킨다.

[0098] 공정 단계(b)에서 수득된 화학식 I의 생성물을 분리한 후에 재결정화에 의해 정제하는 것이 유리한 것으로 판명되었다.

[0099] 유기 용매 및 용매 혼합물이 재결정화를 위해 적합하다. 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 또는 부탄올, 특히 2-프로판올이 바람직하다.

[0100] 알킬화제는, 예를 들면, 알킬 브로마이드, 알킬 요오다이드 및 알킬 설페이트, 예를 들면, 디메틸 설페이트, 디에틸 설페이트, 디프로필 설페이트 또는 디이소프로필 설페이트를 포함한다.

[0101] 벤질화제는, 예를 들면, 벤질 할라이드, 예를 들면, 벤질 브로마이드 및 벤질 클로라이드, 특히 벤질 클로라이드, 및 방향족 핵이 치환된 벤질 할라이드를 포함하며, 벤질 할라이드는 특히, 예를 들면, 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드, 보다 특히 수소로 치환된다.

[0102] 공정 단계(e)

[0103] 화학식 VI의 4급화 생성물을 함유하는, 공정 단계(d)에서 수득된 반응 용액을 용매의 존재 또는 부재하에 알킬화제 또는 벤질화제와 접촉시킨다.

[0104] 알킬화제 또는 벤질화제를 일반적으로 공정 단계(d)에서 수득된 반응 용액에 가한다.

[0105] 이러한 첨가를 위해, 알킬화제 또는 벤질화제를 0 내지 20℃, 특히 0 내지 5℃ 범위의 온도로 냉각시키는 것이 유리한 것으로 판명되었다.

[0106] 냉각을 위해, 알킬화제 또는 벤질화제를 얼음과 혼합하고, 생성된 혼합물을 공정 단계(d)에서 수득된 반응 용액에 가하는 것이 일반적으로 권장된다.

[0107] 알킬화제 또는 벤질화제 대 공정 단계(d)로부터의 반응 생성물의 몰 비는 통상적으로 3:1 내지 1:1, 특히 2:1 내지 1:1, 보다 특히 1.2:1 내지 1:1이다.

[0108] 알킬화제 또는 벤질화제를 첨가한 후, 염기, 바람직하게는 수산화나트륨을 가하는 것이 통상적이다.

[0109] 염기 대 알킬화제 또는 벤질화제의 몰 비는 일반적으로 3:1 내지 1:1, 특히 2:1 내지 1:1이다.

[0110] 염기를 첨가한 후, 15 내지 60℃, 특히 18 내지 25℃의 온도에서 추가로 2시간 동안 교반을 수행한다.

[0111] 반응을 완료하기 위해, 온도를 40 내지 70℃, 특히 50 내지 70℃, 보다 특히 55 내지 65℃로 상승시켜 반응 혼합물을 이 온도에서 추가로 30분 내지 4시간 동안 교반하는 것이 유리할 수 있다.

[0112] 반응이 완료된 경우, 산을 첨가하여 중화시키는 것이 바람직할 수 있는데, 이 결과로 하부 상에 화학식 I의 목적하는 반응 생성물을 함유하는 2상 반응 혼합물이 수득된다.

[0113] 하부 상을 통상적으로 분리한 다음 물 또는 염 용액으로 세척하고, 이어서 진공에서 건조시킨다.

[0114] 생성된 반응 생성물을 정제하는 것이 유리할 수 있다.

[0115] 정제는 통상적으로 유기 용매 또는 용매 혼합물로부터 재결정화에 의해 수행한다. 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올 또는 부탄올, 특히 2-프로판올이 바람직하다.

[0116] 공정 단계(d)에서 4급화에 사용되는 벤질화제가 공정 단계(e)에서 사용되는 것과 동일한 경우, 벤질화제를 공정 단계(d)에만 2배량으로 가한 다음 반응 단계(d) 및 (e)에 따라 반응시켜 화학식 I의 염료를 형성하는 것이 유리한 것으로 판명되었는데, 즉 벤질화제 대 공정 단계(c)의 반응 생성물의 몰 비는 이 경우에 6:1 내지 2:1, 특히 4:1 내지 2:1, 보다 특히 2.4:1 내지 2:1일 것이다.

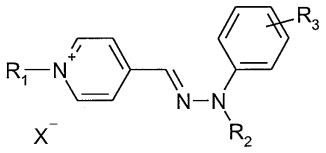
[0117] 본 발명에 따르는 방법의 특히 바람직한 양태는

[0118] (c) 화학식 II의 페닐하이드라진을 산을 첨가하여 화학식 III의 4-피리딜알데히드와 반응시켜 화학시 V의 하이드라존을 형성하는 단계,

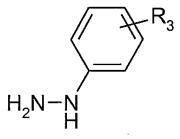
[0119] (d) 화학식 V의 화합물을 벤질화제와 반응시켜 화학식 VI의 4급화 화합물을 형성하는 단계 및

[0120] (e) 염기 및 벤질화제의 존재하에서 반응시켜 화학식 I의 화합물을 형성하는 단계에 의해 본 발명에 따르는 화학식 I의 황색 염료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

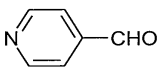
[0121] 화학식 I

[0122] 

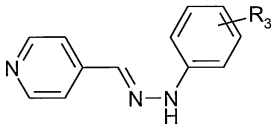
[0123] 화학식 II

[0124] 

[0125] 화학식 III

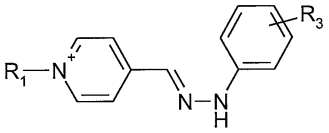
[0126] 

[0127] 화학식 V



[0128]

[0129] 화학식 VI



[0130]

[0131] 위의 화학식 I 내지 VI에서,

[0132] R_1은 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이고,

[0133] R_2는 치환되지 않거나 치환된 벤질 라디칼이며,

[0134] R_3은 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 시아나이드 또는 할라이드, 바람직하게는 수소이다.

[0135] 통상적으로 염기, 바람직하게는 수산화나트륨을 공정 단계(d)에서 수득된 반응 혼합물에 가한다.

[0136] 공정 단계(d)에서, 염기 대 벤질화제의 몰 비는 일반적으로 1.5:1 내지 0.5:1, 특히 1:1 내지 0.5:1이다.

[0137] 반응은 용매의 존재 또는 부재하에서 수행할 수 있다. 용매, 특히 알콜, 예를 들면, 2-프로판올을 사용하여 반응을 수행하는 것이 유리한 것으로 판명되었다.

[0138] 염기를 첨가한 후, 15 내지 40℃, 특히 25 내지 40℃의 온도에서 추가로 2 내지 8시간, 특히 4 내지 6시간 동안 교반을 수행한다.

[0139] 반응이 완료되면, 하부 상에 목적하는 반응 생성물을 함유하는 2상 반응 혼합물이 일반적으로 수득된다.

[0140] 하부 상을 통상적으로 분리한 다음 물 또는 알콜, 바람직하게는 2-프로판올로 세척하고, 이어서 진공에서 건조시킨다.

[0141] 생성된 반응 생성물을 정제하는 것이 유리할 수 있는 것으로 판명되었다.

[0142] 정제는 통상적으로 유기 용매 또는 용매 혼합물, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 부탄올, 특히 2-프로판올로부터 재결정화에 의해 수행한다.

[0143] 본 발명에 따르는 특히 바람직한 또 다른 방법은

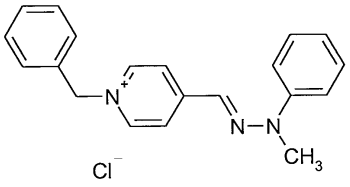
[0144] (a) 100% 페닐하이드라진 16.2g을 20℃에서 교반하면서 물 42g 중의 황산 14g의 혼합물에 가한 다음, 15분 동안, 교반하면서 4-피리딘-알데히드 16.5g을 가하고, 이어서 추가로 1시간 동안 교반한 다음, 반응 혼합물의 pH값이 2.2에 도달할 때까지 물 중의 수산화나트륨의 36% 용액을 가하고, 이어서 혼합물을 60℃로 가열한 다음 이 온도에서 염화나트륨 2.7g을 가하여 이 온도에서 추가로 1시간 동안 교반한 즉시 공정 단계(b)에 따라 추가로 가공하거나, 본 발명에 따르는 바람직한 또 다른 방법에서, 이후에 생성된 반응 혼합물을 여과하고 필터 케이크를 분리하여 70℃에서 진공건조시키는 단계,

[0145] (b) 20℃에서 30분 동안, 36% 수산화나트륨 8.4g을 물 50g, 얼음 20g, 벤질 클로라이드 13.4g 및 공정 단계(a)에 따라 제조된 하이드라존 21.3g의 혼합물에 가하며, 첨가 동안 온도가 10℃로 강하되도록 한 다음 36% 수산화나트륨 8.4g을 가하고, 이어서 20℃에서 추가로 2시간 동안 교반하며, 36% 수산화나트륨 5g을 가하여, pH값은 pH 6 내지 7의 범위로 유지되고 온도는 25℃를 초과하지 않도록 한 다음 분리 및 정제한 후에 또는 분리하지 않고서, 바람직하게는 분리하지 않은 채로 즉시 공정 단계(c)에 따라 반응 혼합물을 추가로 가공하는 단계,

[0146] (c) 디메틸 설페이트 20.4g을 0 내지 5℃에서 얼음 22g과 함께 실시예 2b의 반응 용액에 가한 다음, 교반하면서 36% 수산화나트륨 용액 14.3g을 반응 용액에 가하고 추가로 30분 동안 교반하여 온도를 15℃로 승온시키고, 이

어서 추가로 36% 수산화나트륨 용액 5.5g을 pH값이 pH 12 내지 13으로 유지될 수 있도록 하는 속도로 가한 다음, 이러한 pH 범위내에서 추가로 1.5시간 동안 교반하고, 이어서 반응 혼합물을 60℃로 가열하여 이 온도에서 추가로 1시간 동안 교반한 후 60℃에서 pH값이 pH 6 내지 7에 도달하도록 하기에 충분한 황산을 가하고, 이어서 반응 혼합물을 20℃로 냉각시켜, 이 동안 반응 혼합물이 결정화되도록 한 다음 결정을 분리하고, 경우에 따라 결정을 정제하는 단계에 의해 화학식 I의 염료를 제조하는 방법에 관한 것이다. 화학식 VII의 고체 황색 생성물이 수득된다. 화학식 VII의 생성물을 2-프로판올로 2회 재결정화하는 것이 유리한 것으로 판명되었다.

화학식 VII

[0147] 

[0148] 본 발명에 따르는 화학식 I의 염료는 유기 재료, 예를 들면, 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 케라틴 함유 섬유, 면 또는 나일론, 바람직하게는 사람 모발을 염색하는 데 적합하다.

[0149] 본 발명에 따르는 방법에 의해 초래되는 염료의 색조의 다양성은 다른 염료와 배합함으로써 증가시킬 수 있다.

[0150] 또한, 본 발명은 본 발명에 따르는 화학식 I의 염료 및 하나 이상의 다른 염료를 사용하여 모발을 착색하는 것에 관한 것이다.

[0151] 화학식 I의 염료를 동일하거나 상이한 종류의 염료, 특히 직접 염료, 산화 염료 또는 이의 산부가 염, 커플링제 화합물과 디아조화 화합물 또는 캡핑된 디아조화 화합물과의 염료 전구체 배합물 및/또는 양이온성 반응 염료와 배합할 수 있다.

[0152] 직접 염료는 천연 또는 합성이며; 이들은 하전되지 않거나 양이온성이거나 음이온성, 예를 들면, 산성 염료이다.

[0153] 산화 염료는 또한 산화 염료 전구체를 나타내는데, 이는 현상제 및 커플링제 화합물의 그룹으로부터 선택된다. 여기서, 커플링제 화합물은 또한 산과의 이의 부가염을 나타낸다.

[0154] 본 발명의 명세서에서, 한 종류의 염료는 STCC(the Society of Textile Chemist and Colorist)의 칼라 인덱스에 정의된 염료를 포함한다.

[0155] 또한, 본 발명의 명세서에서, 배합물, 조성물, 제형 및 방법은 적어도 화학식 I의 화합물을 포함한다.

[0156] 또한, 본 발명의 명세서에서, "추가의 염료"라는 표현은 바람직하게는 산화 염료, 디아조화 화합물, 캡핑된 디아조화 화합물 및/또는 커플링제 화합물 또는 산성 염료, 특히 선택된 양이온성, 음이온성 또는 하전되지 않은 직접 염료를 나타낸다.

[0157] 본 발명은 본 발명에 따르는 방법들 중의 하나에 따라 제조된 화학식 I의 황색 염료 또는 당해 화학식 I의 황색 염료를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0158] 특히 바람직한 본 발명의 주제는 상기한 화학식 I의 화합물 및, 임의로, 추가의 직접 염료, 특히 추가의 양이온성 직접 염료를 포함하는 조성물이다.

[0159] 하나 이상의 화학식 I의 황색 염료와 하나 이상의 추가의 직접 염료, 특히 양이온성 직접 염료 및/또는 산화 염료, 염료 전구체, 예를 들면, 산화 염료 전구체, 커플링제, 디아조화 화합물 또는 캡핑된 디아조늄 화합물을 포함하는 본 발명에 따르는 조성물이 바람직하다.

[0160] 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a), 하나 이상의 산화 염료(a), 임의의 산화제(b), 임의의 물(c) 및 임의의 부가적인 첨가제(d)를 포함하는 조성물도 바람직하다.

[0161] 또한, 본 발명은 특히, 하나 이상의 화학식 I의 화합물(e), 하나 이상의 캡핑된 디아조늄 화합물(f), 수용성 커

플링 성분(g), 임의의 산화제(h) 및 임의의 부가적인 첨가제(i)를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0162] 또한, 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a)과 하나 이상의 산화제(b)를 포함하는 조성물이 바람직하다.

[0163] 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a)과 하나 이상의 산성 염료(b)를 포함하는 조성물도 바람직하다.

[0164] 또한, 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a)과 하나 이상의 하전되지 않은 염료(b)를 포함하는 조성물이 바람직하다.

[0165] 또한, 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a)과 하나 이상의 니트로아닐린 및/또는 안트라퀴논 염료(b)를 포함하는 조성물이 바람직하다.

[0166] 추가로, 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a)과 하나 이상의 자기산화성 염료(b)를 포함하는 조성물이 바람직하다.

[0167] 또한, 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a)과 하나 이상의 천연 염료(b)를 포함하는 조성물이 바람직하다.

[0168] 또한, 하나 이상의 화학식 I의 화합물(a)과 하나 이상의 양이온성 아조 염료(b)를 포함하는 조성물이 바람직하다.

[0169] 예를 들면, 영국 공개특허공보 제2 319 776호 및 독일 공개특허공보 제299 12 327호에 기재된 바와 같은 양이온성 아조 염료, 예를 들면, 옥사진 염료 및 옥사진 염료와 본원에 명시된 추가의 직접 염료와의 혼합물이 바람직하다.

[0170] 본 발명의 한 가지 바람직한 양태는 본 발명에 따르는 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 직접 염료와의 배합물이며, 직접 염료는 문헌(참조; "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250, and in "Europaisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, published by The European Commission, obtainable in diskette form from theBundesvetband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen fur Arzneimittel, Reformwaren und Korperpflegemittel e. V., Mannheim)에 기재되어 있다.

[0171] 특히 반영구적인 염색을 위한, 하나 이상의 화학식 I의 화합물과의 배합물에 보다 바람직한 직접 염료는 2-아미노-3-니트로페놀, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노-아니솔 설페이트, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀, 2-클로로-5-니트로-N-하이드록시에틸렌-p-페닐렌디아민, 2-하이드록시에틸-피크람산, 2,6-디아미노-3-((피리딘-3-일)-아조)피리딘, 2-니트로-5-글리세릴-메틸아닐린, 3-메틸아미노-4-니트로-페녹시에탄올, 4-아미노-2-니트로디페닐렌아민-2'-카복실산, 6-니트로-1,2,3,4-테트라하이드로퀴녹살린, 4-N-에틸-1,4-비스(2'-하이드록시에틸아미노-2-니트로벤젠 하이드로클로라이드, 1-메틸-3-니트로-4-(2'-하이드록시에틸)-아미노벤젠, 3-니트로-p-하이드록시에틸-아미노페놀, 4-아미노-3-니트로페놀, 4-하이드록시프로필아민-3-니트로페놀, 하이드록시안트릴-아미노프로필메틸 모르폴리노 메타설페이트, 4-니트로페닐-아미노에틸우레아, 6-니트로-p-톨루이딘, 애시드 블루(Acid Blue) 62, 애시드 블루 9, 애시드 레드 35, 애시드 레드 87(에오신), 애시드 바이올렛 43, 애시드 옐로우 1, 베이직 블루 3, 베이직 블루 6, 베이직 블루 7, 베이직 블루 9, 베이직 블루 12, 베이직 블루 26, 베이직 블루 99, 베이직 브라운 16, 베이직 브라운 17, 베이직 레드 2, 베이직 레드 22, 베이직 레드 76, 베이직 바이올렛 14, 베이직 옐로우 57, 베이직 옐로우 9, 디스퍼스 블루(Disperse Blue) 3, 디스퍼스 오렌지 3, 디스퍼스 레드 17, 디스퍼스 바이올렛 1, 디스퍼스 바이올렛 4, 디스퍼스 블랙 9, 패스트 그린(Fast Green) FCF, HC 블루 2, HC 블루 7, HC 블루 8, HC 블루 12, HC 오렌지 1, HC 오렌지 2, HC 레드 1, HC 레드 10-11, HC 레드 13, HC 레드 16, HC 레드 3, HC 레드 BN, HC 레드 7, HC 바이올렛 1, HC 바이올렛 2, HC 옐로우 2, HC 옐로우 5, HC 옐로우 5, HC 옐로우 6, HC 옐로우 7, HC 옐로우 9, HC 옐로우 12, HC 레드 8, 하이드록시에틸-2-니트로-p-톨루이딘, N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-2-니트로-p-페닐렌디아민, HC 바이올렛 BS, 피크람산, 솔벤트 그린(Solvent Green) 7이다.

[0172] 양이온성 아조 염료, 예를 들면, 영국 공개특허공보 제2 319 776호에 따르는 염료 뿐만 아니라 독일 공개특허공보 제299 12 327호에 기재된 옥사진 염료 및 본원에 명시된 다른 직접 염료와의 혼합물이 보다 바람직하다.

[0173] 특히 반영구적인 염색 및 영구적인 염색을 위한, 하나 이상의 화학식 I의 화합물과의 배합물 또는 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 산화 염료 및 산화제와의 배합물에 바람직한 직접 염료는 디스퍼스 바이올렛 4, 피크람산, N,N'-비스-(2-하이드록시에틸)-2-니트로-p-페닐렌디아민, HC 옐로우 No. 5, HC 블루 No. 2, HC 옐로우 No. 2, 2-클로로-5-니트로-N-하이드록시에틸-p-페닐렌디아민, HC 레드 No. 3, 4-아미노-3-니트로페놀, 베이직 블루 99, 2-하이드록시에틸 피크람산, HC 옐로우 No. 6, 하이드록시에틸-2-니트로-p-톨루이딘, 2-아미노-6-클로로-4-니트

로페놀, 4-하이드록시프로필아미노-3-니트로페놀, 베이직 레드 2, HC 레드 No. 16 및 HC 블루 No. 16이다.

[0174] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과의 배합물에 바람직한 추가의 양이온성 염료는 다음의 참고 문헌에 기재되어 있다 :

[0175] - 제WO 95/01772호, 특히 제2면 제7행 내지 제4면 제1행, 특히 제4면 제35행 내지 제8면 제21행 및 제11면 내지 제27면,

[0176] - 제WO 01/66646호, 특히 제1면 제18행 내지 제3면 제16행, 바람직하게는 제16면 제20행 내지 제22면, 제10면 내지 제17면에 기재된 바와 같은 양이온성 염료,

[0177] - 제EP 970 685호, 특히 제2면 제44행 내지 제9면 제56행, 바람직하게는 제9면 제58행 내지 제48면 제12행,

[0178] - 직접 염료는 제DE-A-19 713 698호, 특히 제2면 제61행 내지 제3면 제43행에 기재되어 있거나,

[0179] - 직접 염료 및 산화제는 제WO 97/20545호, 특히 제1면 제4행 내지 제10행, 특히 제3면 제24행 내지 제32행 및 제11면 제6행 내지 제13면 제19행에 기재되어 있고, 특히 직접 염료는 제5면 제28행 내지 제8면 제20행에 기재되어 있거나,

[0180] - 양이온성 염료 및 비이온성 UV-흡수제는 제EP 1 166 752호, 특히 제3면 제20행 내지 제4면 제21행에 기재되어 있고, 특히 UV 흡수제는 제4면 제26행 내지 제3행, 특히 제7면 제47행 내지 제9면 제56행에 기재되어 있다.

[0181] 양이온성 염료, 예를 들면, 베이직 옐로우 87, 베이직 오렌지 31 또는 베이직 레드 51이나 제WO 01/66646호에 기재된 바와 같은 양이온성 염료, 특히 실시예 4의 양이온성 염료 또는 제WO 02/31056호에 기재된 바와 같은 양이온성 염료, 특히 실시예 6의 양이온성 염료, 화학식 106의 화합물이 보다 바람직하다.

[0182] 또한, 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과의 배합물에는 양이온성 니트로아닐린 및 안트라퀴논 염료, 예를 들면, 다음의 특허 명세서에 기재된 바와 같은 염료도 바람직하다 : 미국 특허 제5,298,029호, 특히 제2컬럼 제33행 내지 제5컬럼 제38행, 미국 특허 제5,360,930호, 특히 제2컬럼 제38행 내지 제5컬럼 제49행, 미국 특허 제5,169,403호, 특히 제2컬럼 제30행 내지 제5컬럼 제38행, 미국 특허 제5,256,823호, 특히 제4컬럼 제23행 내지 제5컬럼 제15행, 미국 특허 제5,135,543호, 특히 제4컬럼 제24행 내지 제5컬럼 제16행, 제EP-A-818 193호, 특히 제2면 제40행 내지 제3면 제26행, 미국 특허 제5,486,629호, 특히 제2컬럼 제34행 내지 제5컬럼 제29행 및 제EP-A-758 547호, 특히 제7면 제48행 내지 제8면 제19행.

[0183] 또한, 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 추가의 양이온성 염료 또는 기타 염료와의 배합물도 바람직하다. 하기 참고 문헌에 제시된 바와 같은 혼합물도 바람직하며, 단, 하나의 양이온성 염료가 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물로 대체된다.

[0184] - 바람직하게는 제WO 95/01772호, 특히 제8면 제34행 내지 제10면 제22행에 기재된 바와 같은 두 가지 이상의 양이온성 염료의 혼합물,

[0185] - 제EP 998,908호, 특히 제2면 제34행 내지 제42행에 기재된 바와 같은 피라졸로-[1,5-a]-피리미딘과 하나 이상의 양이온성 염료와의 배합물(여기서, 바람직한 피라졸로-[1,5-a]-피리미딘은 제EP 998,908호, 특히 제2면 제48행 내지 제4면 제3행에 기재된 바와 같고, 바람직한 양이온성 직접 염료는 제EP 998,908호, 특히 제4면 제22행 내지 제47면 제24행에 기재된 바와 같다),

[0186] - 제FR-2788432호, 특히 제53면 제1행 내지 제63면 제23행에 기재된 바와 같은 양이온성 염료의 배합물, 특히 제FR-2788432호, 특히 제51면 내지 제52면에서의 아리아너(Arianor)와 양이온성 염료와의 배합물 또는 특히 하나 이상의 베이직 브라운 17, 베이직 브라운 16, 베이직 레드 76 및 베이직 레드 118 및/또는 하나 이상의 베이직 옐로우 57 및/또는 하나 이상의 베이직 블루 99와의 배합물,

[0187] - 직접 염료 및/또는 산화 염료와 퍼머넌트-웨이브 고정 용액 형태의 산화제와의 배합물(특히 직접 염료는 제DE-A-19 713 698호, 특히 제4면 제65행 내지 제35면 제59행에 기재된 바와 같음),

[0188] - 제EP 850 638호, 특히 제2면 제27행 내지 제7면 제46행, 바람직하게는 제7면 제20행 내지 제9면 제26행에 기재된 바와 같은 산화제, 현상제 화합물 유형의 산화 염료 및 양이온성 염료의 배합물,

[0189] - 하나 이상의 산화 염료 전구체 및 임의로 하나 이상의 커플링제를 함유하는 조성물(A), 하나 이상의 직접 염료, 바람직하게는 임의로 유기 분말상 부형제 및/또는 무기 분말상 부형제에 분산된 양이온성 염료를 함유하는 분말 형태의 조성물(B) 및 미국 특허 제6,190,421호, 특히 제2컬럼 제2행 내지 제1행에 기재된 바와 같은 하나

이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 즉석 혼합물의 배합물(여기서, 산화 염료 전구체는 바람직하게는 제2 컬럼 제35행 내지 제5컬럼 제13행에 기재된 바와 같고, 바람직하게는 직접 염료는 제5컬럼 제30행 내지 제7컬럼 제14행에 기재된 바와 같다),

[0190] - 미국 특허 제6,228,129호, 특히 제26컬럼 제26행 내지 제27컬럼 제9행에 기재된 바와 같은, 2-전자 옥시도리덕타아제를 위한 하나 이상의 공여체의 존재하에서 하나 이상의 산화 염기, 하나 이상의 양이온성 직접 염료 및 당해 효소 유형의 하나 이상의 효소를 포함하는 바로 사용할 수 있는 조성물(ready-to-use composition)(여기서, 양이온성 직접 염료는 제8컬럼 제17행 내지 제13컬럼 제65행에 기재된 바와 같고, 특히 제20컬럼 제11행 내지 제19행, 제23컬럼 제61행 내지 제24컬럼 제25행에 기재된 것이다),

[0191] - 제WO 99/20235호 제2면 제1행 내지 제7면 제9행 및 제39면 제1행 내지 제40b면 제11행에 기재된 바와 같은 하나 이상의 직접 양이온성 염료와 하나 이상의 질산화 벤젠 염료의 조성물(여기서, 양이온성 직접 염료는 제8면 제12행 내지 제25면 제6행에 기재된 바와 같고, 니트로 벤젠 직접 염료는 제26면 제7행 내지 제30면 제15행에 기재된 바와 같음),

[0192] - 제WO 99/20234호에 기재된 바와 같은 하나 이상의 직접 양이온성 염료와 하나 이상의 자기산화성 산화 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체의 조성물(여기서, 바람직하게는 직접 염료는 제2면 제17행 내지 제26면 제4행에 제시된 바와 같고, 자기산화성 산화 염료는 제26면 제10행 내지 제28면 제15행에 기재된 바와 같다),

[0193] - 제EP 850 636호, 특히 제5면 제41행 내지 제7면 제52행, 바람직하게는 제19면 제50행 내지 제22면 제12행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 직접 염료와 하나 이상의 메타-아미노페놀 유도체 및 하나 이상의 현상제 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염색 조성물(여기서, 바람직하게는 직접 염료는 제7면 제53행 내지 제17면 제55행과 관련하여 제18면 제1행 내지 제2행에 기재된 바와 같고, 바람직한 메타-아미노페놀 유도체는 제7면 제47행 내지 제52행에 기재된 바와 같으며, 바람직한 현상제 화합물은 제6면 제10행 내지 제7면 제46행에 기재된 바와 같다),

[0194] - 제EP-A-850 637호, 특히 제6면 제50행 내지 제8면 제44행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 직접 염료, 파라-페닐렌디아민 유도체 및 비스-페닐알킬렌디아민으로부터 선택된 하나 이상의 현상제 화합물 및 메타-디페놀 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 커플링제 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염색 조성물,

[0195] - 제WO 99/48856호, 특히 제9면 제16행 내지 제13면 제8행 및 제11면 제20행 내지 제12면 제13행에 기재된 바와 같은, 양이온성 커플링제를 포함한 산화 염색 조성물,

[0196] - 제EP 998 908호, 특히 제2면 제34행 내지 제4면 제23행에 기재된 바와 같은, 양이온성 염료 및, 예를 들면, 피라졸로-(1,5-a)-피리미딘 유도체,

[0197] - 제FR-2 788 432호, 특히 제2면 제16행 내지 제3면 제16행 및 제5면 제19행 내지 제14면 제8행에 기재된 바와 같은, 아리아너 및/또는 산화 염료 및 제14면 제23행 이후에 기재된 바와 같은 양이온성 염료와의 배합물 또는

[0198] - 독일 공개특허공보 제197 172 24호에 기재된 바와 같은 산화 염료 전구체(불포화된 알데히드 및 커플링제 화합물)(여기서, 특히 제2면 제50행 내지 제66행 및 제3면 제8행 내지 제12행에 기재된 바와 같은 불포화 알데히드가 현상제 화합물로서 사용되며, 제3면 제42행 내지 제5면 제25행에 기재된 바와 같은 1급 및 2급 아미노 그룹 화합물, 질소 함유 헤테로사이클릭 화합물, 아미노산, 올리고펩타이드, 방향족 하이드록시 화합물, CH-활성 화합물이 커플링제 화합물로서 사용된다).

[0199] 화학식 I의 화합물과의 배합물에 추가로 바람직한 것은, 예를 들면, 제GB-A-2 319 776호에 따르는 양이온성 아조 염료 뿐만 아니라 제DE-A-29 912 327호에 기재된 옥사진 염료 및 이와 본원에 명시된 다른 직접 염료와의 혼합물이다.

[0200] 보다 바람직한 것은 양이온성 염료, 예를 들면, 베이직 옐로우 87, 베이직 오렌지 31 또는 베이직 레드 51이나 제WO 01/66646호 기재된 것, 특히 실시예 4의 양이온성 염료 또는 제WO 02/31056호에 기재된 것, 특히 실시예 6의 양이온성 염료, 화학식 106의 화합물이다.

[0201] 제WO 01/66646호의 화학식(1)의 염료, 특히 실시예 4의 직접 염료 및/또는 제WO 02/31056호의 화학식(2)의 염료, 특히 실시예 6의 직접 염료 및/또는 베이직 옐로우 87 및/또는 베이직 레드 51 및/또는 베이직 오렌지 31을 포함하는 직접 염료 혼합물이 특히 바람직하다.

[0202] 본 발명에 사용되는 산성 염료는, 수용성 산성 염료인 한, 특별히 제한하지 않는다.

[0203] 본 발명의 추가의 양태는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 산성 염료, 예를 들면, 국제 명칭(칼라 인덱스) 또는 상품명으로 공지된 화합물의 그룹으로부터의 산성 염료와의 배합물에 관한 것이다.

[0204] 바람직한 산성 염료는 미국 특허 제6,248,314호에 기재되어 있으며, 이들은 레드 컬러 No. 120, 옐로우 컬러 No. 4, 옐로우 컬러 No. 5, 레드 컬러 No. 201, 레드 컬러 No. 227, 오렌지 컬러 No. 205, 브라운 컬러 No. 201, 레드 컬러 No. 502, 레드 컬러 No. 503, 레드 컬러 No. 504, 레드 컬러 No. 506, 오렌지 컬러 No. 402, 옐로우 컬러 No. 402, 옐로우 컬러 No. 406, 옐로우 컬러 No. 407, 레드 컬러 No. 213, 레드 컬러 No. 214, 레드 컬러 No. 3, 레드 컬러 No. 104, 레드 컬러 No. 105(1), 레드 컬러 No. 106, 그린 컬러 No. 2, 그린 컬러 No. 3, 오렌지 컬러 No. 207, 옐로우 컬러 No. 202(1), 옐로우 컬러 No. 202 (2), 블루 컬러 No. 202, 블루 컬러 No. 203, 블루 컬러 No. 205, 블루 컬러 No. 2, 옐로우 컬러 No. 203, 블루 컬러 No. 201, 그린 컬러 No. 201, 블루 컬러 No. 1, 레드 컬러 No. 230(1), 레드 컬러 No. 231, 레드 컬러 No. 232, 그린 컬러 No. 204, 그린 컬러 No. 205, 레드 컬러 No. 401, 옐로우 컬러 No.403 (1), 그린 컬러 No. 401, 그린 컬러 No. 402, 블랙 컬러 No. 401 및 퍼플 컬러 No. 401, 특히 블랙 컬러 No. 401, 퍼플 컬러 401, 오렌지 컬러 No. 205를 포함한다.

[0205] 이들 산성 염료는 단독으로 사용되거나 배합하여 사용될 수 있다.

[0206] 바람직하게는, 이들은, 실제 사용시 충분한 모발 염색 효과가 달성되고 손 피부가 거의 손상되지 않도록 하는 측면에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 5중량%(이하 단지 %라고 함), 특히 0.005 내지 4%, 보다 특히 0.2 내지 3%의 비율로 혼입된다.

[0207] 본 발명의 추가의 양태는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 하전되지 않은 염료, 예를 들면, 니트로아닐린, 니트로페닐렌디아민, 니트로아미노페놀, 안트라퀴논, 인도페놀, 페나진, 페노티아진, 비스피라졸론 또는 비스피라졸 아자 유도체 또는 메틴의 그룹으로부터 선택된 염료와의 배합물에 관한 것이다.

[0208] 또한, 본 발명은 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 산화 염료와의 배합물에 관한 것이다.

[0209] 적합한 산화 염료는, 예를 들면, 아래의 문헌에 기재되어 있다:

[0210] - 독일 특허공보 제19 94 450호, 특히 제6면 제6행 내지 제64행,

[0211] - 독일 특허공보 제19 959 479호, 특히 제2컬럼 제6행 내지 제3컬럼 제11행,

[0212] - 문헌[참조; the series "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 8, on pages 264-267 (oxidation dyes)] 또는

[0213] - 독일 특허공보 제19 717 224호; 제2면 제50행 내지 제66행 및 제3면 제8행 내지 제12행에 기재된 바와 같은 불포화 알데히드가 현상제 화합물로서 사용되고, 제3면 제42행 내지 제5면 제8행에 기재된 바와 같은 1급 및 2급 아미노 그룹 화합물, 질소 함유 헤테로사이클릭 화합물, 아미노산, 올리고펩타이드, 방향족 하이드록시 화합물, CH-활성 화합물이 커플링제 화합물로서 사용된다.

[0214] 현상제 유형의 바람직한 산화 염료 전구체는, 예를 들면, 치환되거나 치환되지 않은 하이드록시 또는 아미노 잔기에 의해 파라 또는 오르토 위치가 치환된 1급 방향족 아민, 또는 디아미노피리딘 유도체, 헤테로사이클릭 하이드라존, 4-아미노피라졸 유도체, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘 유도체 또는 독일 특허공보 제19 717 224호, 특히 제2면 제50행 내지 제66행 및 제3면 제8행 내지 제12행에 기재된 바와 같은 불포화 알데히드 또는 제WO 00/43367호, 특히 제2면 제27행 내지 제8면 제24행, 특별히 제9면 제22행 내지 제11면 제6행에 기재된 바와 같은 양이온성 현상제 화합물이다.

[0215] 또한, 하이드로클로라이드 또는 설페이트와 같은 생리학적으로 적합한 산 부가염 형태의 현상제 염료도 본 발명에 따르는 방법을 사용한 배합물에 매우 적합하다. 방향족 OH 치환체를 갖는 현상제 염료는 또한 알칼리 금속 페놀레이트와 같은 염기와의 염 형태로도 적합하다.

[0216] 바람직한 현상제 화합물은 1,4-디아미노-벤젠(p-페닐렌디아민), 1,4-디아미노-2-메틸-벤젠(p-톨루일렌-디아민), 1,4-디아미노-2,6-디메틸-벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디메틸-벤젠, 1,4-디아미노-2,3-디메틸-벤젠, 2-클로로-1,4-디아미노벤젠, 4-페닐아미노-아닐린, 4-디메틸아미노-아닐린, 4-디에틸아미노-아닐린, 하이드록시에틸-p-페닐렌디아민, 1-(2'-하이드록시-에틸)-2,5-디아미노벤젠, N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 4-[(2-메톡시에틸)아미노]-아닐린, 4-[(3-하이드록시프로필)아미노]-아닐린, 하이드록시프로필-비스-(N-하이드록

시에틸-p-페닐렌디아민) 하이드로클로라이드, 1,4-디아미노-2-(2-하이드록시에틸)-벤젠, 1,4-디아미노-2-(1-메틸에틸)-벤젠, 2-(2,5-디아미노페녹시)-에탄올, 1,3-비스[(4-아미노페닐)(-2-하이드록시에틸)아미노]-2-프로판올, 비스-(2-하이드록시-5-아미노페닐)-메탄, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-디아자사이클로헵탄, 1,8-비스(2,5-디아미노페녹시)-3,6-디옥사옥탄, 1,10-비스-(2,5-디아미노페닐)-1,4,7,10-테트라옥사데칸, 하이드록시에틸-3,4-메틸렌디옥시아닐린, p-아미노페놀, o-아미노페놀, m-아미노페놀, 2-아미노-6-메틸-페놀, 4-메틸아미노페놀 설페이트, 4-아미노-m-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니솔, 2-아미노-5-메틸-페놀, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-메틸아미노-페놀, 2-아미노메틸-4-아미노페놀, 4-아미노-2-[(2-하이드록시에틸)-아미노]메틸-페놀, 4-아미노-2-(2-하이드록시에톡시)-페놀, 4-아미노-2-(메톡시메틸)-페놀, 4-아미노-2-(2-하이드록시에틸)-페놀, 2-하이드록시메틸아미노-4-아미노페놀, 비스(4-아미노페닐)아민, 4-아미노-3-플루오로페놀, 2-하이드록시메틸-4-아미노페놀, 4-아미노-2-(디에틸아미노)-메틸)-페놀, 5-아미노-살리실산, 2,5-디아미노-피리딘, 2-아미노-3-하이드록시-피리딘, 2,6-디메톡시-3,5-디아미노-피리딘, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 2-하이드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘, 4-하이드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘, 2,4-디하이드록시-5,6-디아미노피리미딘, 2-디메틸아미노-4,5,6-트리아미노피리미딘, 2,5,6-트리아미노-4-(1H)-피리미돈, 제EP 0740 741호 또는 제WO 94/08970호에 기재된 바와 같은 추가의 4,5-디아미노피라졸 유도체, 특히 4,5-디아미노-1-(2-하이드록시에틸)-1H-피라졸, 4,5-디아미노-1-(1-메틸에틸)-1H-피라졸, 4,5-디아미노-1-[(4-메틸페닐)메틸]-1H-피라졸, 1-[(4-클로로페닐)메틸]-4,5-디아미노-1H-피라졸, 4,5-디아미노-1-메틸-1H-피라졸이다.

[0217] 보다 바람직한 현상제 염료는 p-페닐렌디아민, p-톨루일렌디아민, p-아미노페놀, m-아미노페놀, o-아미노페놀, N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-p-페닐렌디아민 설페이트, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니솔 설페이트, 하이드록시에틸-3,4-메틸렌디옥시아닐린, 1-(2'-하이드록시에틸)-2,5-디아미노벤젠, 2,6-디메톡시-3,5-디아미노-피리딘, 하이드록시프로필-비스-(N-하이드록시에틸-p-페닐렌디아민) 하이드로클로라이드, 하이드록시에틸-p-페닐렌디아민 설페이트, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-메틸아미노페놀 설페이트, 2-아미노메틸-4-아미노페놀, 4,5-디아미노-1-(2-하이드록시에틸)-1H-피라졸, 4-아미노-m-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 5-아미노-6-클로로-크레졸, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 2-하이드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘, 4-하이드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘 설페이트이다.

[0218] 커플링제 유형의 바람직한 산화 염료 전구체는, 예를 들면, m-페니렌디아민 유도체, 나프톨, 레조르신 및 레조르신 유도체, 피라졸론 및 m-아미노페놀 유도체이다.

[0219] 특히 바람직한 커플링제 화합물은 N-(3-디메틸아미노-페닐)-우레아, 4-아미노-2-하이드록시톨루엔, 2-메틸-5-하이드록시에틸아미노페놀, 2,4-디아미노페녹시에탄올, 2-아미노-4-[(2-하이드록시에틸)아미노]-아니솔, p-아미노페놀, m-아미노페놀 및 이의 유도체, 특히 5-아미노-2-메틸페놀, 5-(3-하이드록시프로필아미노)-2-메틸페놀, 3-아미노-2-클로로-6-메틸페놀, 2-하이드록시-4-아미노페녹시에탄올, 2,6-디메틸-3-아미노페놀, 3-트리플루오로아세틸아미노-2-클로로-6-메틸페놀, 5-아미노-4-클로로-2-메틸페놀, 5-아미노-4-메톡시-2-메틸페놀, 5-(2'-하이드록시에틸)-아미노-2-메틸페놀, 3-(디에틸아미노)페놀, N-사이클로펜틸-3-아미노페놀, 1,3-디하이드록시-5-(메틸아미노)벤젠, 3-(에틸아미노)-4-메틸페놀 및 2,4-디클로로-3-아미노페놀,

[0220] - o-아미노페놀 및 이의 유도체, 예를 들면, 5-메틸-2-(1-메틸아미노)-페놀, 3-디메틸아미노-페놀, 3-디에틸아미노-페놀, 5-아미노-2-메틸-페놀, 5-아미노-4- 플루오르-2-메틸-페놀, 5-아미노-4-메톡시-2-메틸-페놀, 5-아미노-4-에톡시-2-메틸-페놀, 3-아미노-2,4-디클로르-페놀, 5-아미노-2,4-디클로르-페놀, 3-아미노-2-메틸-페놀, 3-아미노-2-클로르-6-메틸-페놀, 3-아미노-페놀, 2-[(3-하이드록시-페닐)아미노]-아세트아미드, 5-[(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-페놀, 3-[(2-하이드록시-에틸)아미노]-페놀, 3-[(2-메톡시에틸)아미노]-페놀, 5-아미노-2-에틸-페놀, 2-(4-아미노-2-하이드록시페녹시)-에탄올, 5-[(3-하이드록시프로필)아미노]-2-메틸-페놀, 3-[(2,3-디하이드록시프로필)아미노]-2-메틸-페놀, 3-[(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-페놀,

[0221] - m-디아미노벤젠 및 이의 유도체, 예를 들면, 2,4-디아미노페녹시에탄올, 1,3-비스-(2,4-디아미노페녹시)-프로판, 1-메톡시-2-아미노-4-(2'-하이드록시에틸아미노)-벤젠, 1,3-비스-(2,4-디아미노페닐)-프로판, 3-[(2-아미노에틸)아미노]-아닐린, 1,3-디(2,4-디아미노페녹시)-프로판, 1,3-디아미노-2,4-디메톡시-벤젠, 2,6-비스(2-하이드록시에틸)아미노-톨루엔, 디(2,4-디아미노페녹시)-메탄, 3-[디(2-하이드록시에틸)아미노]-아닐린, 2,6-비스-(2-하이드록시에틸아미노)-1-메틸벤젠 및 1-아미노-3-비스-(2'-하이드록시에틸)-아미노벤젠,

[0222] - o-디아미노벤젠 및 이의 유도체, 예를 들면, 3,4-디아미노벤조산 및 2,3-디아미노-1-메틸벤젠, 2,4-디아미노-1-플루오르-5-메틸-벤젠, 2,4-디아미노-1-메톡시-5-메틸-벤젠, 1-(2-아미노에톡시)-2,4-디아미노벤젠, 2-아미노-1-(2-하이드록시에톡시)-4-메틸아미노-벤젠, 2,4-디아미노페녹시-아세트산, 2,4-디아미노-1-에톡시-5-메틸-벤

젠, 3-[(2-하이드록시에틸)아미노]-아닐린, 3,4-디아미노-벤조산, 3,4-디하이드로-6-하이드록시-1,4(2H)-벤즈옥사진, 6-아미노-3,4-디하이드로-1,4(2H)-벤즈옥사진, 2,4-디아미노-1,5-디(2-하이드록시에톡시)-벤젠, 2,4-디아미노-1-(2-하이드록시에톡시)-5-메틸-벤젠, 4-아미노-2-디[(2-하이드록시에틸)아미노]-1-에톡시-벤젠, 2,4-디[(2-하이드록시에틸)아미노]-1,5-디메톡시-벤젠, 3,4-디하이드로-6-하이드록시-1,4(2H)-벤즈옥사진, 6-아미노-3,4-디하이드로-1,4(2H)-벤즈옥사진,

[0223] - 디- 또는 트리하이드록시벤젠 유도체, 예를 들면, 레조르신, 레조르신모노메틸에테르, 2-메틸레조르신, 5-메틸레조르신, 2,5-디메틸레조르신, 1-클로로-2,4-디하이드록시-벤젠, 2-클로로레조르신, 4-클로로레조르신, 2,6-디하이드록시에틸아미노톨루엔, 1,2-디클로르-3,5-디하이드록시-4-메틸-벤젠, 1,5-디클로르-2,4-디하이드록시-벤젠, 1,3-디-하이드록시-2-메틸-벤젠, 피로갈롤 및 1,2,4-트리하이드록시벤젠,

[0224] - 피리딘 유도체, 예를 들면, 2,6-디아미노-피리딘, 2,6-디하이드록시피리딘, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 2-아미노-5-클로로-3-하이드록시피리딘, 5-아미노-4-클로로-2-메틸-페놀, 3-디아미노-6-메톡시-피리딘, 3-아미노-2-메틸아미노-6-메톡시피리딘, 2,6-디하이드록시-3,4-디메틸피리딘, 2,6-디하이드록시-4-메틸피리딘, 2,6-디아미노-피리딘, 2,3-디아미노-6-메톡시피리딘, 2,6-디아미노-3,5-디메톡시-피리딘 및 3,5-디아미노-2,6-디메톡시피리딘,

[0225] - 나프탈린 유도체, 예를 들면, 1-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 2-하이드록시메틸-1-나프톨, 2-하이드록시에틸-1-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈린, 1,6-디하이드록시-나프탈린, 1,7-디하이드록시나프탈린, 1,8-디하이드록시나프탈린, 2,7-디하이드록시-나프탈린 및 2,3-디하이드록시나프탈린, 2-메틸-1-나프톨-아세테이트,

[0226] - 모르폴린 유도체, 예를 들면, 6-하이드록시벤조모르폴린 및 6-아미노벤조-모르폴린,

[0227] - 퀴녹살린 유도체, 예를 들면, 6-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴녹살린,

[0228] - 피라졸 유도체, 예를 들면, 페닐-3-메틸피라졸-5-온, 3-메틸-1-페닐-5-피라졸론,

[0229] - 인돌 유도체, 예를 들면, 4-하이드록시인돌, 5-하이드록시-인돌, 6-하이드록시인돌 및 7-하이드록시인돌, 2,3-인돌린디온, 5,6-디하이드록시-인돌, 5,6-디하이드록시-인돌린,

[0230] - 메틸렌디옥시벤젠 유도체, 예를 들면, 1-하이드록시-3,4-메틸렌디옥시벤젠, 1-아미노-3,4-메틸렌디옥시벤젠 및 1-(2'-하이드록시에틸)-아미노-3,4-메틸렌-디옥시벤젠, 3,4-메틸렌디옥시-페놀, 3,4-메틸렌디옥시-아닐린, 5-[(2-하이드록시- 에틸)아미노]-1,3-벤조디옥솔, 6-브로모-1-하이드록시-3,4-메틸렌디옥시-벤젠 또는

[0231] - 제FR 2 794 644호, 특히 제11면 제20행 내지 제15면 제34행 및 제17면 제4행 내지 제12행, 제17면 제33행 내지 제18면 제24행에 기재된 바와 같은 양이온성 커플링제 화합물이다.

[0232] 보다 특히 바람직한 커플링제 화합물은 톨루엔-2,5-디아민 설페이트, 1-나프톨, 1,5-, 2,7- 및 1,7-디하이드록시나프탈린, 3-아미노페놀, 5-아미노-2-메틸페놀, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 레조르신올, 4-클로로레조르신, 2-클로로-6-메틸-3-아미노페놀, 2,6-디하이드록시에틸아미노톨루엔, 2-메틸-5-디하이드록시에틸아미노페놀, 2,4-디아미노페녹시-에틸올 하이드로클로라이드, 2-메틸레조르신, 5-메틸레조르신, 2,5-디메틸레조르신, 3,4-메틸렌디옥시페놀, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니솔 설페이트, 2,6-디-(베타-하이드록시-에틸아미노)-톨루엔, 4-아미노-2-하이드록시톨루엔, 6-하이드록시인돌, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 2,6-디메톡시-3,5-피리딘디아민 하이드로클로라이드 및 2,6-디하이드록시-3,4-디메틸피리딘이다.

[0233] 가장 바람직한 커플링제 화합물은 2-클로로-6-메틸-3-아미노페놀, 5-아미노-2-메틸페놀, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 2,6-디-(베타-하이드록시에틸아미노)-톨루올, 2-메틸레조르신 및 1-나프톨이다.

[0234] 현상제/커플링제 배합물인 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘 및 2-메틸레조르신은 적색을 평가하는 데 바람직하거나,

[0235] p-톨루엔디아민 및 4-아미노-2-하이드록시톨루엔은 청색-바이올렛색을 평가하는 데 바람직하거나,

[0236] p-톨루엔디아민 및 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니솔은 청색을 평가하는 데 바람직하거나,

[0237] p-톨루엔디아민 및 2,4-디아미노-페녹시에티놀은 청색을 평가하는 데 바람직하거나,

[0238] 3-메틸-4-아미노페놀 및 4-아미노-2-하이드록시톨루엔은 오렌지색을 평가하는 데 바람직하거나,

[0239] p-톨루엔디아민 및 레조르신은 갈색-녹색을 평가하는 데 바람직하거나,

[0240] p-톨루엔디아민 및 1-나프톨은 청색-바이올렛색을 평가하는 데 바람직하거나,

[0241] p-톨루엔디아민 및 2-메틸레조르신은 갈색-금색을 평가하는 데 바람직하다.

[0242] 또한, 본 발명의 한 가지 바람직한 양태는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 자기산화성 화합물, 예를 들면, 벤젠, 인돌 또는 인돌린, 특히 제WO 99/20234호, 특히 제26면 제10행 내지 제28면 제15행 또는 제WO 00/28957호, 제2면 제3단락에 기재된 바와 같은 5,6-디하이드록시인돌 또는 5,6-디하이드록시인돌린 유도체와의 배합물에 관한 것이다.

[0243] 바람직한 자기산화성 벤젠 유도체는 1,2,4-트리하이드록시벤젠, 1-메틸-2,4,5-트리하이드록시벤젠, 2,4-디아미노-6-메틸페놀, 2-아미노-4-메틸아미노페놀, 2,5-디아미노-4-메틸-페놀, 2,6-디아미노-4-디에틸아미노페놀, 2,6-디아미노-1,4-디하이드록시벤젠, 및 산의 영향을 받기 쉬운 이들 화합물의 염이다.

[0244] 삭제

[0245] 바람직한 자기산화성 인돌 유도체는 5,6-디하이드록시인돌, 2-메틸-5,6-디하이드록시인돌, 3-메틸-5,6-디하이드록시인돌, 1-메틸-5,6-디하이드록시인돌, 2,3-디메틸-5,6-디하이드록시인돌, 5-메톡시-6-디하이드록시인돌, 5-아세톡시-6-하이드록시인돌, 5,6-디아세톡시인돌, 5,6-디하이드록시인돌-2-카본산의 산, 및 산의 영향을 받기 쉬운 이들 화합물의 염이다.

[0246] 삭제

[0247] 바람직한 자기산화성 인돌린 유도체는 5,6-디하이드록시인돌린, 1-메틸-5,6-디하이드록시인돌린, 1-에틸-5,6-디하이드록시인돌린, 및 산의 영향을 받기 쉬운 이들 화합물의 염이다.

[0248] 삭제

[0249] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 또한 2개 이상의 상이한 현상제 및 하나 이상의 커플링제 화합물과 배합되거나 2개 이상의 상이한 커플링제 및 하나 이상의 현상제 화합물과 배합될 수 있다. 이러한 배합물은, 예를 들면, 독일 특허공보 제197 172 24호, 특히 제3면 제31행 내지 제5면 제8행에 기재되어 있다.

[0250] 또한, 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 천연 염료, 예를 들면, 헤나 레드, 헤나 뉴트럴, 헤나 블랙, 카밀레 꽃, 백단, 홍차, 람누스 프랭굴러 수피(Rhamnus frangula bark), 샐비어, 캄페쉐 우드(campeche wood), 마더(madder) 뿌리, 카테큐, 세드레(sedre) 및 알칸나 뿌리와 배합될 수도 있다. 이러한 착색방법은 유럽 공개특허공보 제404 868호, 특히 제3면 제55행 내지 제4면 제9행에 기재되어 있다.

[0251] 또한, 본 발명은 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 염색하는 데 사용되는 제형을 기재하고 있다.

[0252] 이러한 제형은 상이한 기술 형태로 사람 모발에 적용 가능하다. 특정한 기술 형태는 직면한 용도 및/또는 염료 또는 염료 조성물을 고려하여 선택할 수 있다. 제형의 기술 형태는, 예를 들면, 용액, 특히 증점화된 수성 용액 또는 수성 알콜계 용액, 크림, 포움, 샴푸, 분말, 겔 또는 에멀젼이다.

[0253] 바람직한 형태의 제형은 바로 사용할 수 있는 조성물 또는 다구획 염색 장치 또는 '키트'나 미국 특허 제6,190,421호 제2컬럼 제16행 내지 제31행에 기재된 바와 같은 구획을 갖는 다구획 패키징 시스템이다.

[0254] 환원에 안정하지 않은 염료의 조성물은 염색 공정 직전에 산화제 비함유 조성물을 사용하여 제조하는 것이 유리하다.

[0255] 본 발명의 한 가지 바람직한 양태는 염료의 제형, 특히 분말 형태의 화학식 I의 제형에 관한 것이다.

[0256] 본 발명에 따르는 착색 조성물은 활성 성분, 첨가제 또는 이러한 제제에 대해 공지된 보조제를 추가로 포함할 수 있다.

[0257] 이러한 제형에 적합한 보조제는 일반적으로 모발 착색 분야에서 통상적인 것이며, 예를 들면, 계면활성제 또는 텐사이드(tenside), 용매, 염기, 산, 향료, 중합체성 보조제, 증점제 및 광 안정화제이다.

[0258] 모발을 착색하는 데 사용되는 보조제와 본 발명에 따르는 착색 조성물과의 바람직한 배합물은,

[0259] · 직접 염료와 옅은 착색을 성취하기 위한 산화제와의 배합물(여기서, 산화제는 특히 제WO 97/20545호, 특히 제9면 제5행 내지 제9행에 기재된 것이다),

[0260] · 직접 염료 및/또는 산화 염료와 퍼머넌트-웨이브 고정 용액 형태의 산화제, 특히 제DE-A 19 713 698호, 특히 제4면 제52행 내지 제55행 또는 제EP-A-1 062 940호, 특히 제6면 제41행 내지 제47행(및 상당물인 제WO 99/40895호)에 기재된 바와 같은 산화제와의 배합물,

[0261] · 제WO 99/17730호, 특히 제4면 제11행 내지 제13면 제28행 및 제WO 99/36034호, 특히 제3면 내지 제15면에 기재된 바와 같은 옥시도리덕타아제 효소의 존재하에서의 산화 염료,

[0262] · 양이온성 염료와 폴리올 또는 폴리에테르와의 배합물(여기서, 폴리올 또는 폴리에테르는 제EP-A-962 219호, 특히 제27면 제14행 내지 제38행에 기재된 바와 같다),

[0263] · 제EP-A-970 684호, 특히 제48면 제16행 내지 제51면 제4행에 기재된 바와 같은 증점성 중합체,

[0264] · 제EP-A-970 687호, 특히 제28면 제17행 내지 제29면 제23행에 기재된 바와 같은 당 함유 중합체,

[0265] · 제WO 00/10517호, 특히 제44면 제16행 내지 제46면 제23행에 기재된 바와 같은 4급 암모늄염,

[0266] · 제WO 00/10518호, 특히 제45면 제11행 내지 제48면 제3행에 기재된 바와같은 음이온성 계면활성제,

[0267] · 제WO 00/10519호, 특히 제45면 제11행 내지 제50면 제12행에 기재된 바와 같은 비이온성 계면활성제,

[0268] · 제WO 00/12057호, 특히 제45면 제9행 내지 제55면 제2행에 기재된 바와 같은 실리콘,

[0269] · 제EP-920 856호, 특히 제2면 제31행 내지 제53면 제36행 및 제49면 제38행 내지 제50면 제41행에 기재된 바와 같은, 직접 염료 및 산화제 또는 레이저(여기서, 직접 염료는 제3면 제54행 내지 제48면 제52행에 기재된 바와 같다),

[0270] · 제EP-953 334호, 특히 제2면 제39행 내지 제7면 제44에 기재된 바와 같은, 양이온성 양쪽성 단독중합체의 존재하에서의 직접 염료(여기서, 직접 염료는 제8면 제54행 내지 제27면 제16행에 기재된 바와 같고, 중합체는 제27면 제17행 내지 제30면 제14행에 기재된 바와 같다) 또는

[0271] · 제EP-970 685호, 특히 제2면 제39행 내지 제10면 제1행에 기재된 바와 같은, 아크릴산을 기본으로 하는 중합체 증점제를 갖는 직접 염료 제형(여기서, 직접 염료는 제10면 제7행 내지 제48면 제15행에 기재된 바와 같고, 중합체는 제48면 제17행 내지 제49면 제28행에 기재된 바와 같다)이다.

[0272] 본 발명에 따르는 착색 조성물은 다수의 경우에 하나 이상의 계면활성제를 포함하는데, 이는 주로 음이온성 계면활성제인 것이 적합하고, 또한 쯔미터이온성, 양쪽성, 비이온성 및 양이온성 계면활성제도 적합하다. 그러나, 다수의 경우에, 계면활성제를 음이온성, 쯔비터이온성 및 비이온성 계면활성제로부터 선택하는 것이 유리한 것으로 판명되었다.

[0273] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성제에는 사람 신체에 사용하기에 적합한 모든 음이온성 표면 활성 성분이 포함된다. 이러한 성분은 수용성을 부여하는 음이온 그룹, 예를 들면, 카복실레이트, 설페이트, 설포네이트 또는 포스페이트 그룹 및 탄소수가 약 10 내지 22인 친유성 알킬 그룹을 특징으로 한다. 또한, 글리콜 또는 폴리글리콜 에테르 그룹, 에스테르, 에테르 및 아미드 그룹 및 하이드록시 그룹이 분자에 존재할 수 있다. 다음은 적당한 음이온성 계면활성제의 예이며, 이는 각각 나트륨염, 칼륨염 또는 암모늄염 또는 알칸올 그룹에 2 또는 3개의 탄소원자를 갖는 모노-, 디- 또는 트리-알칸올암모늄염의 형태이다:

[0274] - 탄소수 10 내지 22의 직쇄 지방산(비누),

[0275] - 화학식 $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$의 에테르 카복실산(여기서, R은 탄소수 10 내지 22의 직쇄 알킬 그룹이고, x는 0 또는 1 내지 16이다),

[0276] - 아실 그룹의 탄소수가 10 내지 18인 아실 사르코사이드,

[0277] - 아실 그룹의 탄소수가 10 내지 18인 아실 타우라이드,

[0278] - 아실 그룹의 탄소수가 10 내지 18인 아실 이소티오네이트,

[0279] - 알킬 그룹의 탄소수가 8 내지 18인 설포숙신산 모노- 및 디-알킬 에스테르 및 알킬 그룹의 탄소수가 8 내지 18이고 1 내지 6개의 옥시에틸 그룹을 갖는 설포숙신산 모노알킬폴리옥시에틸 에스테르,

[0280] - 탄소수 12 내지 18의 직쇄 알칸 설포네이트,

[0281] - 탄소수 12 내지 18의 직쇄 α-올레핀 설포네이트,

[0282] - 탄소수 12 내지 18의 지방산의 α-설포 지방산 메틸 에스테르,

[0283] - 화학식 $R'-O(CH_2-CH_2-O)_{x'}-SO_3H$의 알킬 설페이트 및 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트(여기서, R'는 바람직하게는 탄소수 10 내지 18의 직쇄 알킬 그룹이고, x'는 0 또는 1 내지 12이다),

[0284] - 제DE-A-3 725 030호, 특히 제3면 제40행 내지 제55행에 따르는 표면-활성 하이드록시설포네이트의 혼합물,

[0285] - 제DE-A-3 723 354호, 특히 제4면 제42행 내지 제62행에 따르는 설페이트화 하이드록시알킬폴리에틸렌 및/또는 하이드록시알킬렌프로필렌 글리콜 에테르,

[0286] - 제DE-A-3 926 344호, 특히 제2면 제36행 내지 제54행에 따르는 탄소수가 12 내지 24이고 1개 내지 6개의 이중 결합을 갖는 불포화 지방산의 설포네이트,

[0287] - 대략 2 내지 15개의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 분자와 탄소수 8 내지 22의 지방 알콜과의 부가 생성물인 알콜과 타르타르산 및 시트르산과의 에스테르 또는

[0288] - 제WO 00/10518호, 특히 제45면 제11행 내지 제48면 제3행에 기재된 바와 같은 음이온성 계면활성제.

[0289] 바람직한 음이온성 계면활성제는 분자내에 12개 이하의 글리콜 에테르 그룹을 갖고 알킬 그룹의 탄소수가 10 내지 18인 알킬 설페이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트 및 에테르 카복실산, 및 특히 포화산의 염, 특히 불포화된 C_8-C_{22} 카복실산, 예를 들면, 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산 및 팔미트산의 염이다.

[0290] 분자내에 하나 이상의 4급 암모늄 그룹과 하나 이상의 $-COO^{(-)}$ 또는 $-SO_3^{(-)}$ 그룹을 함유하는 표면-활성 화합물을 쯔비터이온성 계면활성제라고 한다. 특히 적합한 쯔비터이온성 계면활성제는 소위 베타인, 예를 들면, N-알킬-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트, 예를 들면, 코코알킬디메틸암모늄 글리시네이트, N-아실아미노프로필-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트, 예를 들면, 코코아실아미노프로필디메틸암모늄 글리시네이트 및 알킬 또는 아실 그룹의 탄소수가 8 내지 18인 2-알킬-3-카복시메틸-3-하이드록시에틸이미다졸린 및 코코아실아미노에틸하이드록시에틸 카복시메틸 글리시네이트이다. 바람직한 쯔비터이온성 계면활성제는 CTFA 명명법에 따라 코코아미도프로필 베타인이라고 공지된 지방산 아미드 유도체이다.

[0291] 양쪽성 계면활성제는 C_8-C_{18}-알킬 또는 -아실 그룹 이외에, 분자내에 하나 이상의 유리 아미노 그룹과 하나 이상의 -COOH 또는 $-SO_3H$ 그룹을 갖고 내부 염을 형성할 수 있는 표면 활성 화합물을 의미하는 것으로 이해해야 한다. 적합한 양쪽성 계면활성제의 예는 N-알킬글리신, N-알킬프로피온산, N-알킬아미노부티르산, N-알킬이미노디프로피온산, N-하이드록시에틸-N-알킬아미도프로필글리신, N-알킬타우린, N-알킬사르코신, 2-알킬아미노프로피온산 및 알킬아미노아세트산(이들은 각각 알킬 그룹의 탄소수가 약 8 내지 18이다)을 포함한다. 특히 바람직한 양쪽성 계면활성제는 N-코코알킬아미노프로피오네이트, 코코아실아미노에틸아미노프로피오네이트 및 C_{12}-C_{18}-아실사르코신이다.

[0292] 비이온성 계면활성제는 제WO 00/10519호, 특히 제45면 제11행 내지 제50면 제12행에 기재되어 있다.

[0293] 비이온성 계면활성제는 친수성 그룹으로서, 예를 들면, 폴리올 그룹, 폴리알킬렌 글리콜 에테르 그룹 또는 폴리올과 폴리글리콜 에테르 그룹의 조합을 함유한다.

[0294] 이러한 화합물은, 예를 들면, 다음과 같다:

[0295] - 에틸렌 옥사이드 2 내지 30몰 및/또는 프로필렌 옥사이드 0 내지 5몰과 탄소수 8 내지 22의 직쇄 지방 알콜, 탄소수 12 내지 22의 지방산 및 알킬 그룹의 탄소수가 8 내지 15인 알킬페놀과의 부가 생성물,

[0296] - 에틸렌 옥사이드 1 내지 30몰과 글리세롤과의 부가 생성물의 C_{12}-C_{22} 지방산 모노- 및 디-에스테르,

[0297] - C_8-C_{22} 알킬-모노- 및 -올리고-글리코사이드 및 이의 에톡실화 유사체,

[0298] - 에틸렌 옥사이드 5 내지 60몰과 피마자유 및 수소화 피마자유와의 부가 생성물,

[0299] - 에틸렌 옥사이드와 소르비탄 지방산 에스테르와의 부가 생성물,

[0300] - 에틸렌 옥사이드와 지방산 알칸올아미드와의 부가 생성물.

[0301] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 사용할 수 있는 양이온성 계면활성제의 예는 특히 4급 암모늄 화합물이다. 바람직한 것은 암모늄 할라이드, 예를 들면, 알킬트리메틸암모늄 클로라이드, 디알킬디메틸암모늄 클로라이드 및 트리알킬메틸암모늄 클로라이드, 예를 들면, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드, 디스테아릴디메틸-암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸벤질암모늄 클로라이드 및 트리세틸메틸암모늄 클로라이드이다. 본 발명에 따라 사용할 수 있는 추가의 양이온성 계면활성제는 4급화된 단백질 가수분해물이다.

[0302] · 또한, 양이온성 실리콘유, 예를 들면, 시판품인 Q2-7224(제조원; 다우 코닝(Dow Corning); 안정화된 트리메틸실릴아모디메티콘), 다우 코닝 929 에멀젼(하이드록시아미노-개질된 실리콘 포함, 아모디메티콘이라고도 함), SM-2059(제조원; 제네랄 일렉트릭(General Electric)), SLM-55067(제조원; 웩커(Wacker)) 및 아빌-퀘이트(Abil^{R}-Quat) 3270 및 3272(제조원; Th. 골드슈미트(Th. Goldschmidt); 디-4급 폴리디메틸실록산, 쿼터늄(quaternium-80) 또는 제WO 00/12057호, 특히 제45면 제9행 내지 제55면 제2행에 기재된 바와 같은 실리콘도 본 발명에 따라 적합하다.

[0303] 알킬아미도아민, 특히 지방산 아미도아민, 예를 들면, 테고 아미드(Tego Amid^{R}) 18이라는 상품명으로 입수 가능한 스테아릴아미노프로필디메틸아민은 우수한 컨디셔닝 작용 뿐만 아니라 특히 우수한 생분해성을 특징으로 한다.

[0304] 4급 에스테르 화합물, 소위 "에스테르퀘이트(esterquat)", 예를 들면, 스테판텍스(Stepantex^{R})라는 상품명으로 시판되는 메틸 하이드록시알킬디알코일옥시알킬암모늄 메토설페이트도 매우 용이하게 생분해될 수 있다.

[0305] 양이온성 계면활성제로서 사용될 수 있는 4급 당 유도체의 예는 CTFA 명명법에 따르면 "라우릴 메틸 글루세트-10 하이드록시프로필 디암모늄 클로라이드"라고 하는 시판품 글루퀘이트(Glucquat^{R}) 100이다.

[0306] 계면활성제로서 사용되는 알킬 그룹 함유 화합물은 단일 성분일 수 있지만, 이러한 성분의 제조시에는 일반적으로 식물성 또는 동물성의 천연 원료를 사용하는 것이 바람직하며, 이렇게 하여 수득된 성분 혼합물은 사용된 특정 출발 물질에 따라 상이한 알킬 쇄 길이를 갖는다.

[0307] 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 지방 알콜과의 부가 생성물 또는 이러한 부가 생성물의 유도체인 계면활성제는 "정규(normal)" 동족체 분포를 갖는 생성물이거나 제한된 동족체 분포를 갖는 생성물일 수 있다. "정규" 동족체 분포는 알칼리 금속, 알칼리 금속 하이드록사이드 또는 알칼리 금속 알콜레이트를 촉매로 사용하여 지방 알콜과 알킬렌 옥사이드와의 반응에서 수득되는 동족체의 혼합물을 의미하는 것으로 이해해야 한다. 한편, 제한된 동족체 분포는, 예를 들면, 하이드로탈사이트, 에테르 카복실산의 알칼리 금속염, 알칼리 금속 옥사이드, 하이드록사이드 또는 알콜레이트가 촉매로서 사용되는 경우에 수득된다. 제한된 동족체 분포를 갖는 생성물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0308] 본 발명에 따르는 제형의 추가의 바람직한 활성 성분, 보조제 및 첨가제는 다음과 같다:

[0309] - 비이온성 중합체, 예를 들면, 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐-피롤리돈 및 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체 및 폴리실록산,

[0310] - 양이온성 중합체, 예를 들면, 4급화된 셀룰로즈 에테르, 4급 그룹을 갖는 폴리실록산, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 중합체, 머퀘이트(Merquat)^{R} 280이라는 상품명으로 시판되는 것과 같은 아크릴산과 디메틸디알릴-암모늄 클로라이드와의 공중합체(모발 착색시의 이의 사용에 대해, 예를 들면, 제DE A-4 421 031호, 특히 제2면 제20행 내지 제49행 또는 제EP-A-953 334호, 특히 제27면 제17행 내지 제30면 제11행에 기재되어 있음), 아크릴아미드/디메틸디알릴암모늄 클로라이드 공중합체, 디에틸-설페이트-4급화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트/비닐피롤리돈 공중합체, 비닐피롤리돈/이미다졸리늄 메토클로라이드 공중합체,

[0311] - 4급화된 폴리비닐 알콜,

[0312] - 쯔비터이온성 및 양쪽성 중합체, 예를 들면, 아크릴아미도-프로필-트리메틸암모늄 클로라이드/아크릴레이트 공중합체 및 옥틸아크릴아미드/메틸 메타크릴레이트/3급-부틸아미노에틸 메타크릴레이트/2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 공중합체,

[0313] - 음이온성 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴산, 가교결합된 폴리아크릴산, 비닐 아세테이트/크로톤산 공중합체, 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 비닐 아세테이트/부틸 말레에이트/이소보르닐 아크릴레이트 공중합체, 메틸 비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체 및 아크릴산/에틸 아크릴레이트/N-3급-부틸 아크릴아미드 삼원공중합체,

[0314] - 증점제, 예를 들면, 한천, 구아 검, 알기네이트, 크산탄 검, 아라비아 검, 카라야 검, 로커스트 콩 가루, 아마인 검, 덱스트란, 셀룰로즈 유도체, 예를 들면, 메틸 셀룰로즈, 하이드록시알킬 셀룰로즈 및 카복시메틸 셀룰로즈, 전분 분획 및 유도체, 예를 들면, 아밀로즈, 아밀로펙틴 및 덱스트린, 점토, 예를 들면, 벤토나이트 또는 완전 합성 하이드로콜로이드, 예를 들면, 폴리비닐 알콜,

[0315] - 구조화제(structuring agent), 예를 들면, 글루코즈 및 말레산,

[0316] - 모발-컨디셔닝 화합물, 예를 들면, 인지질, 예를 들면, 소야 레시틴(soya lecithin), 에그 레시틴 및 세팔린, 실리콘유 및 또한, 컨디셔닝 화합물, 예를 들면, 제DE-A-19 729 080호, 특히 제2면 제20행 내지 제49행, 제EP-A-834 303호, 특히 제2면 제18행 내지 제3면 제2행 또는 제EP-A-312 343호, 특히 제2면 제59행 내지 제3면 제11행에 기재된 것과 같은 컨디셔닝 화합물,

[0317] - 단백질 가수분해물, 특히 엘라스틴, 콜라겐, 케라틴, 우유 단백질, 소야 단백질 및 밀 단백질 가수분해물, 이와 지방산과의 축합 생성물 및 4급화된 단백질 가수분해물,

[0318] - 퍼퓸 오일, 디메틸 이소소르비톨 및 사이클로덱스트린,

[0319] - 가용화제, 예를 들면, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 디에틸렌 글리콜,

[0320] - 비듬방지 활성 성분, 예를 들면, 피록톤, 올라민 및 아연 오마딘,

[0321] - pH값을 조절하기 위한 추가의 성분,

[0322] - 활성 성분, 예를 들면, 판테놀, 판토텐산, 알란토인, 피롤리돈카복실산 및 이의 염, 식물 추출물 및 비타민,

[0323] - 콜레스테롤,

[0324] - 예를 들면, 제EP-A-819 422호, 특히 제4면 제34행 내지 제37행에 기재된 바와 같은 광 안정화제 및 UV 흡수제,

[0325] - 조도 조절제, 예를 들면, 당 에스테르, 폴리올 에스테르 또는 폴리올 알킬 에테르,

[0326] - 지방 및 왁스, 예를 들면, 경랍, 밀랍, 몬탄 왁스, 파라핀, 지방 알콜 및 지방산 에스테르,

[0327] - 지방 알칸올아미드,

[0328] - 예를 들면, 제EP-A-801 942호, 특히 제3면 제44행 내지 제55행에 기재된 것과 같은 분자량이 150 내지 50000인 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜,

[0329] - 착화제, 예를 들면, EDTA, NTA 및 포스폰산,

[0330] - 팽윤 및 투과 성분, 예를 들면, 제EP-A-962 219호, 특히 제27면 제18행 내지 38행에 광범위하게 열거된 바와 같은 폴리올 및 폴리올 에테르, 예를 들면, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 부틸 글리콜, 벤질 알콜, 카보네이트, 탄산수소, 구아니딘, 우레아 및 1급, 2급 및 3급 포스페이트, 이미다졸, 탄닌, 피롤,

[0331] - 불투명화제, 예를 들면, 라텍스,

[0332] - 광택제(pearlising agent), 예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노- 및 디-스테아레이트,

[0333] - 분사제(propellant), 예를 들면, 프로판-부탄 혼합물, N_2O, 디메틸 에테르, CO_2 및 공기,

[0334] - 산화방지제,

[0335] - 제EP-A-962 219호, 특히 제27면 제14행 내지 제38행에 기재된 바와 같은 폴리올 또는 폴리에테르,

[0336] - 제EP-A-970 684호, 특히 제48면 제16행 내지 제51면 제4행에 기재된 바와 같은 증점성 중합체,

[0337] - 제EP-A-970 687호, 특히 제28면 제17행 내지 제29면 제23행에 기재된 바와 같은 당 함유 중합체,

[0338] - 제WO 00/10517호, 특히 제44면 제16행 내지 제46면 제23행에 기재된 바와 같은 4급 암모늄염.

[0339] 본 발명의 명세서에서, 산화제는 산화성 모발 착색에 통상적으로 사용되는 산화제, 예를 들면, 희석된 과산화수소 용액, 과산화수소 에멀젼 또는 과산화수소 겔인 것으로 이해되며, 반영구 직접 모발 염료를 기본으로 하는 색조 분말이 사용되는 경우에는, 알칼리 토금속 과산화물, 유기 과산화물, 예를 들면, 우레아 퍼옥사이드, 멜라민 퍼옥사이드 또는 알칼리 금속 브로메이트 고정물을 사용할 수도 있다.

[0340] 바람직한 산화제는 바람직하게는 용액, 분산액, 겔 또는 에멀젼과 같은 수성 조성물의 총 중량의 약 2 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 6 내지 12중량%의 양으로 존재하는 과산화수소이다.

[0341] 수성 조성물은 문헌(참조; K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2.Aufl. (1989), page 832-840)에 기재되어 있는 바와 같은 산화제 조성물의 상이한 적용에 사용되는 모든 통상의 성분을 포함할 수 있다.

[0342] 추가의 바람직한 산화제는

[0343] · 제WO 97/20545호, 특히 제9면 제5행 내지 제9행에 기재된 바와 같은, 옅은 착색을 성취하기 위한 산화제,

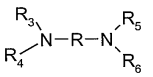
[0344] · 제DE-A-19 713 698호, 특히 제4면 제52행 내지 제55행 및 제60행과 제61행 또는 제EP-A-1 062 940호, 특히 제6면 제41행 내지 제47행(및 상당물인 제WO 99/40895호)에 기재되어 있는 바와 같은, 퍼머넌트-웨이브 고정 용액 형태의 산화제이다.

[0345] 산화제는, 염색 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 6%, 특히 0.01 내지 1%의 양으로 본 발명에 따르는 착색 조성물에 존재할 수 있다.

[0346] 바람직한 촉매는 금속 이온, 예를 들면, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{4+}, Li^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} 및 Al^{3+}, 바람직하게는, Zn^{2+}, Cu^{2+} 및 Mn^{2+}이다.

[0347] 금속 이온은 어떠한 생리학적으로 허용되는 염 형태로도 사용 가능하다. 바람직한 염은 아세테이트, 설페이트, 할로게나이드, 락테이트 및 타르트레이트이다.

[0348] 알칼리 금속 설파이트, 예를 들면, 나트륨-, 칼륨-, 리튬-설파이트, 알칼리 금속 디설파이트, 예를 들면, 아황산나트륨, 아황산칼륨, 아황산리튬, 아스코르브산, 3급-부틸하이드로퀴논 및 암모늄 티오락테이트.

[0349] 일반적으로, 산화제를 사용한 착색은 염기의 존재하에서 수행한다. 염기는, 예를 들면, 암모니아, 알칼리 금속 카보네이트, 토금속 카보네이트, 알칸올 아민, 예를 들면, 모노-, 디- 또는 트리-에탄올아민, 알칼리 금속 수산화물, 토금속 수산화물, 화학식  의 화합물(여기서, R은 OH 또는 C_1-C_4 알킬로 치환된 프로필 잔기이고, R_3, R_4, R_5 및 R_6은 서로 독립적으로 또는 종속적으로 수소, C_1-C_4 알킬 또는 하이드록시-(C_1-C_4)-알킬이다)이다.

[0350] 알칼리 금속은, 예를 들면, 나트륨, 칼륨 또는 리튬이다.

[0351] 토금속은, 예를 들면, 마그네슘 또는 칼슘이다.

[0352] 산은 무기 산 또는 유기 산, 예를 들면, 염산, 타르타르산, 시트르산, 아스코르브산 및 인산이다.

[0353] UV 흡수제의 사용은 자연 모발 및 염색 모발이 태양광선에 의해 손상되는 것을 효과적으로 보호하고 염색 모발의 세척 견뢰도를 증가시킬 수 있다.

[0354] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 바람직한 UV 흡수제는 다음과 같다:

[0355] - 예를 들면, 제WO 01/36396호, 특히 제1면 제20행 내지 제2면 제24행, 바람직하게는 제3면 내지 제5면 및 제26면 내지 제37면에 기재된 바와 같은 양이온성 벤조트리아졸 UV 흡수제,

[0356] - 제WO 01/36396호, 특히 제11면 제14행 내지 제18면에 기재된 바와 같은 산화방지제와 배합된 양이온성 벤조트

리아졸 UV 흡수제,

[0357] - 미국 특허 제5,922,310호, 특히 제2컬럼 제1행 내지 제3행에 기재된 바와 같은 산화방지제와 배합된 UV 흡수제,

[0358] - 미국 특허 제4,786,493호, 특히 제1컬럼 제42행 내지 제2컬럼 제7행, 바람직하게는 제3컬럼 제43행 내지 제5컬럼 제20행에 기재된 바와 같은 산화방지제와 배합된 UV 흡수제,

[0359] - 미국 특허 제5,830,441호, 특히 제4컬럼 제53행 내지 제56행에 기재된 바와 같은 UV 흡수제의 배합물,

[0360] - 제WO 01/36396호, 특히 제11면 제9행 내지 제13행에 기재된 바와 같은 UV 흡수제의 배합물,

[0361] - 제WO 98/22447호, 특히 제1면 제23행 내지 제2면 제4행, 바람직하게는 제2면 제11행 내지 제3면 제15행, 가장 바람직하게는 제6면 내지 제7면 및 제12면 내지 제16면에 기재된 바와 같은 효과적인 UV 보호를 제공하는 트리아진 유도체 또는

[0362] - 제WO 98/22447호에 기재된 바와 같은 향장학적 제형과 하기의 특허에 기재된 바와 같은 하나 이상의 추가의 UV 필터와의 배합물:

[0363] 삭제

[0364] 제EP 895776호 제3면 제48행 내지 제58행, 제5면 제25행 내지 제33행의 화합물,

[0365] 제WO 9220690호 실시예 3 내지 6의 중합체성 화합물,

[0366] 제EP 1000950호 제18면 내지 제21면의 표 1의 화합물,

[0367] 제EP 1060734호 제11면 내지 제14면의 표 1 내지 3,

[0368] 제EP 1059082호 실시예 1; 제9면 내지 제11면의 표 1,

[0369] 제EP 1008586호 실시예 1 내지 3, 제13면 내지 제15면,

[0370] 제EP 1005855호 표 3, 제13면,

[0371] 제EP 1129695호 실시예 1 내지 7, 제13면 내지 제14면,

[0372] 제EP 967200호 실시예 2; 표 3 내지 5, 제17면 내지 제20면,

[0373] 제EP 945125호 표 3 a+b, 제14면 내지 제15면,

[0374] 제EP 924246호 표 2, 제9면,

[0375] 제EP 911020호 표 2, 제11면 내지 제12면,

[0376] 제EP 916335호 표 2 내지 4, 제19면 내지 제41면,

[0377] 제EP 852137호 표 2, 제41면 내지 제46면,

[0378] 제EP 858318호 표 1, 제6면,

[0379] 제EP 826361호 표 1, 제5면 내지 제6면,

[0380] 제EP 503338호 표 1, 제9면 내지 제10면,

[0381] 제WO 9301164호 표 1+2, 제13면 내지 제22면,

[0382] 제EP 823418호 실시예 1 내지 4, 제7면 내지 제8면,

[0383] 제WO 9714680호 실시예 1 내지 3, 제10면,

[0384] 제EP 1027883호 화합물 VII, 제3면,

[0385] 제EP 832641호 실시예 5+6 제7면; 표 2, 제8면,

[0386] 미국 특허 제5,338,539호 실시예 1 내지 9, 제3+4면,

[0387] 제EP 517103호 실시예 3, 4, 9, 10, 제6면 내지 제7면,

[0388] 제EP 1123934호 표 3, 제10면,

[0389] 제EP 1027883호 화합물 I 내지 VI, 제3면,

[0390] 제EP 969004호 실시예 5, 표 1, 제6면 내지 제8면,

[0391] 제US 5801244호 실시예 1 내지 5, 제6면 내지 제7면,

[0392] 제EP 832642호 실시예 22, 표 3, 제10면 내지 제15면, 표 4, 제16면,

[0393] 제US 5346691호(제EP 570838호) 실시예 40, 제7면; 표 5, 제8면,

[0394] 제EP 517104호 실시예 1, 표 1, 제4면 내지 제5면; 실시예 8, 표 2, 제6면 내지 제8면,

[0395] 제WO 200149686호 실시예 1 내지 5, 제16면 내지 제21면,

[0396] 제EP 944624호 실시예 1+2, 제13면 내지 제15면,

[0397] 제EP 933376호 실시예 1 내지 15, 제10면 내지 제21면,

[0398] 제EP 863145호 실시예 1 내지 11, 제12면 내지 제18면,

[0399] 제EP 780382호 실시예 1 내지 11, 제5면 내지 제7면,

[0400] 제EP 626950호 모든 실시예

[0401] 제EP 1081140호 실시예 1 내지 9, 제11면 내지 제16면,

[0402] 제WO 9217461호 실시예 1 내지 22, 제10면 내지 제20면,

[0403] 제WO 0168047호 제85면 내지 제96면의 표,

[0404] 제EP 613893호 실시예 1 내지 5 + 15, 표 1, 제6면 내지 제8면,

[0405] 제EP 1064922호 화합물 1-34, 제6면 내지 제14면,

[0406] 제EP 1028120호 실시예 1 내지 5, 제5면 내지 제13면,

[0407] 제EP 1008593호 실시예 1 내지 8, 제4면 내지 제5면,

[0408] 제EP 669323호 실시예 1 내지 3, 제5면,

[0409] 제EP 1108712호 4,5-디모르폴리노-3-하이드록시피리다진,

[0410] 제JP 2000319629호 CAS 등록번호 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6

[0411] 제EP 420707 B1호 실시예 3, 제13면(80142-49-0),

[0412] 제US 5635343호 모든 실시예

[0413] 제EP 1167358호 모든 실시예.

[0414] 본 발명의 바람직한 양태는 화학식 I의 화합물과 UV 흡수제와의 배합물에 관한 것이다.

[0415] 바람직한 UV 흡수제가 제WO 98/22447호에 기재되어 있다.

[0416] 바람직한 향장학적 제형은 화학식 I의 화합물과 UV 흡수제 및 다음의 종류와 같은 하나 이상의 추가의 UV 보호제와의 배합물을 함유한다:

[0417] · p-아미노벤조산 유도체, 예를 들면, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실 에스테르;

[0418] · 살리실산 유도체, 예를 들면, 살리실산 2-에틸헥실 에스테르;

[0419] · 벤조페논 유도체, 예를 들면, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논 및 이의 5-설폰산 유도체;

[0420] · 디벤조일메탄 유도체, 예를 들면, 1-(4-3급-부틸페닐)-3-(4-메톡시페닐)프로판-1,3-디온;

[0421] · 디페닐아크릴레이트, 예를 들면, 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 및 3-(벤조푸라닐) 2-시아노

아크릴레이트;

[0422] · 3-이미다졸-4-일아크릴산 및 에스테르;

[0423] · 벤조푸란 유도체, 특히 제EP-A-582 189호, 미국 특허 제5,338,539호, 미국 특허 제5,518,713호 및 제EP-A-613 893호에 기재된 2-(p-아미노페닐)벤조푸란 유도체;

[0424] · 중합체성 UV 흡수제, 예를 들면, 제EP-A-709 080호에 기재된 벤질리덴 말로네이트 유도체;

[0425] · 신남산 유도체, 예를 들면, 4-메톡시신남산 2-에틸헥실 에스테르 및 이소아밀 에스테르 또는 미국 특허 제5,601,811호 및 제WO97/00851호에 기재된 신남산 유도체;

[0426] · 캄포르 유도체, 예를 들면, 3-(4'-메틸)벤질리덴-보르난-2-온, 3-벤질리덴보르난-2-온, N-[2(및 4)-2-옥시보른-3-일리덴-메틸)-벤질]아크릴아미드 중합체, 3-(4'-트리메틸암모늄)-벤질리덴-보르난-2-온 메틸 설페이트, 3,3'-(1,4-페닐렌디메틴)-비스(7,7-디메틸-2-옥소-비사이클로[2.2.1]헵탄-1-메탄설폰산) 및 염, 3-(4'-설포)벤질리덴-보르난-2-온 및 염; 캄포르벤즈알코늄 메토설페이트;

[0427] · 하이드록시페닐트리아진 화합물, 예를 들면, 2-(4'-메톡시페닐)-4,6-비스(2'-하이드록시-4'-n-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(3-(2-프로필옥시)-2-하이드록시-프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(2-에틸-헥실옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-[4-(2-메톡시에틸-카복실)-페닐아미노]-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(트리스(트리메틸실릴옥시-실릴프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(2"-메틸프로페닐옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-헵타메틸트리실릴-2"-메틸-프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(3-(2-프로필옥시)-2-하이드록시-프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-[(4-에틸카복시)-페닐아미노]-1,3,5-트리아진;

[0428] · 벤조트리아졸 화합물, 예를 들면, 2,2'-메틸렌-비스(6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀;

[0429] · 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 예를 들면, 2,4,6-트리아닐린-(p-카보-2'-에틸-1'-옥시)-1,3,5-트리아진 및 미국 특허 제5,332,568호, 제EP-A-517 104호, 제EP-A-507 691호, 제WO 93/17002호 및 제EP-A-570 838호에 기재된 UV 흡수제;

[0430] · 2-페닐벤즈이미다졸-5-설폰산 및 이의 염;

[0431] · 메틸 o-아미노벤조에이트;

[0432] · 이산화티탄, 산화아연, 산화철, 운모, MnO, Fe_2O_3, Ce_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2로서 피복되거나 피복되지 않은 물리적 썬스크린(표면 피복물 : 폴리메틸메타크릴레이트, 메티콘(메틸하이드로겐폴리실록산 CAS 9004-73-3), 디메티콘, 이소프로필 티탄 트리이소스테아레이트(CAS 61417-49-0), 마그네슘 스테아레이트로서의 금속 비누(CAS 4086-70-8), C9-15 플루오로알콜 포스페이트로서의 퍼플루오로알콜 포스페이트(CAS 74499-44-8; 제JP 5-86984호, 제JP 4-330007호)). 1차 입자 크기는 평균 15 내지 35nm이고, 분산액 중의 입자 크기는 100 내지 300nm의 범위이다;

[0433] · 제DE 10011317호, 제EP 1133980호 및 제EP 1046391호에 기재되어 있는 아미노하이드록시-벤조페논 유도체;

[0434] · 제EP 1167358호에 기재된 바와 같은 페닐-벤즈이미다졸 유도체;

[0435] · 문헌(참조; "Sunscreens", Eds. N. J. Lowe, N. A. Shaath, Marcel Dekker, Inc., New York and Basle or in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992))에 기재된 UV 흡수제도 추가의 UV 보호 성분으로서 사용될 수 있다.

[0436] 제제 중의 UV 흡수제의 (상승작용성) 배합물의 예가 또한 다음 표에 기재되어 있다. UV 필터의 배합물은 모발 및/또는 자연 또는 인공 모발 색상을 보호하는 데 유용하다(C1-C12란은 UV 흡수제의 비이다).

표 1a

번호		화학명	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	1	(+/-)-1,7,7-트리메틸-3-[(4-메틸페닐)-메틸렌]비사이클로[2.2.1]헵탄-2-온	36861-47-9		15										
UV	2	1,7,7-트리메틸-3-(페닐메틸렌)비사이클로[2.2.1]헵탄-2-온	15087-24-8			5									
UV	3	(2-하이드록시-4-메톡시페닐)(4-메틸페닐)메탄온	16417-17-4										10		
UV	4	2,4-디하이드록시벤조페논	131-56-6										10		
UV	5	2,2',4,4'-테트라하이드록시-벤조페논	131-55-5										10		
UV	6	2-하이드록시-4-메톡시-벤조페논	131-57-7												
UV	7	2-하이드록시-4-메톡시 벤조페논-5-설폰산	4065-45-6			5									
UV	8	2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논	131-54-4					10					10		
UV	9	2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논	131-53-3										10		
UV	10	알파-(2-옥소보른-3-일리덴)톨루엔-4-설폰산 및 이의 염	56039-58-8				15	10					10		

[0437]

표 1b

번호		화학명	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	11	1-[4-(1,1-디메틸에틸)페닐]-3-(4-메톡시페닐)-프로판-1,3-디온	70356-09-1		10					10					
UV	12	메틸 N,N,N-트리메틸-4-[(4,7,7-트리메틸-3-옥소비사이클로[2,2,1]헵트-2-일리덴)메틸]-아닐리늄 설페이트	52793-97-2												
UV	22	3,3,5-트리메틸사이클로헥실-2-하이드록시 벤조에이트	118-56-9				5								
UV	23	이소펜틸 p-메톡시-신나메이트	71617-10-2											10	
UV	27	멘틸-o-아미노벤조에이트	134-09-8					5							
UV	28	메틸 살리실레이트	89-46-3				10								
UV	29	2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트	6197-30-4	15										10	
UV	30	2-에틸헥실 4-(디메틸아미노)벤조에이트	21245-02-3								5				
UV	31	2-에틸헥실-4-메톡시신나메이트	5466-77-3	20							20	50			
UV	32	2-에틸헥실 살리실레이트	118-60-5												
UV	33	벤조산, 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일트리이미노)트리스-, 트리스(2-에틸헥실 에스테르; 2,4,6-트리아닐리노-(p-카보-2'-에틸헥실-1'-옥시)-1,3,5-트리아진	88122-99-0					10						10	

[0438]

표 1c

[0439]

번호		화학명	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	34	4-아미노벤조산	150-13-0					5							
UV	35	벤조산, 4-아미노-, 에틸 에스테르, 옥시란과의 중합체	113010-52-9												
UV	38	2-페닐-1H-벤즈이미다졸-5-설폰산	27503-81-7					10					10	10	
UV	39	2-프로펜아미드, N-[[4-[(4,7,7-트리메틸-3-옥소비사이클로-[2.2.1]헵트-2-일리덴)메틸]-페닐]메틸]-, 단독중합체	147897-12-9					5							
UV	40	트리에탄올아민 살리실레이트	2174-16-5							5					
UV	41	3,3'-(1,4-페닐렌-디메틸렌)비스[7,7-디메틸-2-옥소-비사이클로[2.2.1]헵탄-1-메탄-설폰산]	90457-82-2											5	
UV	42	이산화티탄	13463-67-7	5	7.5					20				5	10

표 1d

번호		화학명	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	44	산화아연	1314-13-2			10				10					10
UV	45	2,2'-메틸렌-비스-[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸-부틸-페놀]	103597-45-1				15		20	20				10	10
UV	46	2,4-비스{[4-(2-에틸-헥실옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시-페닐)-(1,3,5)-트리아진	187393-00-6	10	15		15	15							10
UV	47	1H-벤즈이미다졸-4,6-디설폰산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-, 이나트륨염	180898-37-7					15							10
UV	48	벤조산, 4,4'-[[6-[[4-[[(1,1-디메틸에틸)아미노]-카보닐]-페닐]-아미노]1,3,5-트리아진-2,4-디일]디이미노]비스-, 비스(2-에틸헥실)에스테르	154702-15-5	20			15							10	10
UV	49	페놀, 2-(2H-벤조-트리아졸-2-일)-4-메틸-6-[2-메틸-3-[1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸실릴)옥시-디실옥사닐]프로필]-	155633-54-8			15					15			10	10
UV	50	알파-(트리메틸실릴)-오메가-(트리메틸실록시)폴리[옥시(디메틸)실릴렌]-코-[옥시(메틸)(2-{p-[2,2-비스(에톡시카보닐)비닐]펜옥시}-1-메틸렌-에틸)실릴렌]-코-[옥시(메틸)(2-{p-[2,2-비스(에톡시카보닐)비닐]펜옥시}프롭-1-에닐)-실릴렌	207574-74-1			15					15				10

[0440]

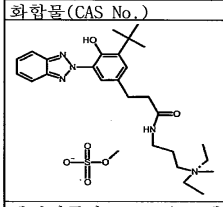
표 1e

번호		화학명	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	51	벤젠설폰산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시-5-(1-메틸프로필)-, 일나트륨염	92484-48-5										10		
UV	52	벤조산,2-[4-(디에틸아미노)-2-하이드록시벤조일]-, 헥실 에스테르	302776-68-7	35	25	15	15		30	10	10	25	10		
UV	53	1-도데칸아미늄, N-[3-[[4-(디메틸아미노)벤조일]아미노]프로필]-N,N-디메틸-, 4-메틸-벤젠설폰산과의 염(1:1)	156679-41-3	5											
UV	54	1-프로판아미늄, N,N,N-트리메틸-3-[(1-옥소-3-페닐-2-프로페닐)아미노]-, 클로라이드	177190-98-6			5									
UV	55	1H-벤즈이미다졸-4,6-디설폰산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-	170864-82-1			10		10						10	10
UV	56	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(4-메톡시페닐)-	7753-12-0	10	7.5	15	10	5	50	15	20	20	10	10	10
UV	57	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[4-[(2-에틸-헥실)옥시]페닐]-	208114-14-1		10	15									5
UV	58	1-프로판아미늄, 3-[[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]-1-옥소프로필]아미노]-N,N-디에틸-N-메틸-, 메틸 설페이트(염)	340964-15-0			5									
UV	59	2-프로펜산, 3-(1H-이미다졸-4-일)-	104-98-3		5										5
UV	60	벤조산, 2-하이드록시-,[4-(1-메틸에틸)페닐]-메틸 에스테르	94134-93-7								5				
UV	61	1,2,3-프로판트리올, 1-(4-아미노벤조에이트)	136-44-7									5			
UV	62	벤젠아세트산, 3,4-디메톡시-옥소-	4732-70-1							5					
UV	63	2-프로펜산, 2-시아노-3,3-디페닐에틸 에스테르	5232-99-5							5					

[0441]

[0442] 다음의 실시예 C1 내지 C12는 모발 및 자연 또는 인공 모발 색상을 보호하는 데 유용한 향장학적 제제 중의 UV 흡수제와 산화방지제의 배합물을 예시한다(조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%).

[0443]

화합물(CAS No.)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
	2	3	4	1	2	3	1	2	2.5	1
벤젠설폰산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시-5-(1-메틸-프로필)-, 일나트륨염(92484-48-5)	1	1								
프로필 갈레이트(121-79-9)	1	0.5					1			1
N-[3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐]설파닐산(또는 염, 예를 들면, 나트륨염)			2	1				1	2	
벤질리덴 말로네이트 폴리실록산(207574-74-1)		2			0.2					
드로메트리졸 트리실록산(155633-54-8)		1					0.5			
디에틸헥실 부트아미도 트리아존(154702-15-5)				0.2						
페놀, 2,2'-[6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진-2,4-디일]비스[5-[(2-에틸헥실)옥시]-(187393-00-6)				0.2						
1H-벤즈이미다졸-4,6-디설폰산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-, 이나트륨염(180898-37-7)				1						
비스-벤조트리아졸릴 테트라메틸부틸-페놀(103597-45-1)					0.5					
테레프탈일리덴 디캄포르 설폰산(90457-82-2)					0.5					
폴리아크릴아미도메틸 벤질리덴 캄포르 CAMPHOR(113783-61-2)					1					
페닐벤즈이미다졸 설폰산(27503-81-7)						1				
에틸헥실 메톡시-신나메이트(5466-77-3)	0.5	0.5				0.2				0.5
옥토크릴렌(6197-30-4)						0.5			0.5	
캄포르 벤즈알코늄 메토설페이트(52793-97-2)						0.5		0.1		
부틸메톡시디벤조일메탄(70356-09-1)							1			

[0444]

화합물(CAS No.)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
벤조페논-3(131-57-7)	0.1	0.1					0.5		0.2	
벤조페논-4(4065-45-6)	0.1	0.1					0.5			
1-도데칸아미늄, N-[3-[[4-(디메틸아미노)-벤조일]아미노]프로필]-N,N-디메틸-, 4-메틸벤젠설폰산과의 염(156679-41-3)										1
1-프로판아미늄, N,N,N-트리메틸-3-[(1-옥소-3-페닐-2-프로페닐)아미노]-, 클로라이드(177190-98-6)								1		1
3-벤질리덴 캄포르(15087-24-8)								0.5		
4-메틸벤질리덴 캄포르(36861-47-9)								0.2		
벤질리덴 캄포르 설폰산(56039-58-8)										1

[0445] 화학식 1 내지 8의 트리아진 유도체/추가의 광보호제를, 중량을 기준으로 하여, 1:99 내지 99:1, 특히 1:95 내지 95:1, 바람직하게는 10:90 내지 90:10의 혼합비로 사용하는 것이 바람직하다. 20:80 내지 80:20, 특히 40:60 내지 60:40, 바람직하게는 약 50:50의 혼합비가 특별히 주목된다. 이러한 혼합물은 특히 용해도를 개선시키거나 UV 흡수를 증가시키기 위해 사용될 수 있다.

[0446] UV 흡수제를 산화방지제와 함께 사용하는 경우에 상승작용 효과가 관찰된다. 사용할 수 있는 산화방지제의 예가 제WO 01/36396호(제11면 내지 제18면), 미국 특허 제5,922,310호 및 미국 특허 제4,786,493호에 열거되어 있다.

[0447] 하전되지 않은 벤조트리아졸 및 양이온성 벤조트리아졸 UV 흡수제 이외에, 하기에 열거된 것으로 제한되지 않으면서, 제형에 사용될 수 있는 추가의 바람직한 UV 흡수제는 벤조페논형 성분, 예를 들면, 벤조페논-1, 벤조페논-2, 벤조페논-3, 벤조페논-4, 벤조페논-5(나트륨염) 또는 벤조트리아졸형 성분, 예를 들면, 벤젠설폰산, 3-

(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시-5-(1-메틸프로필)-, 일나트륨염; 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1,1-디메틸에틸)-4-메틸-페놀; 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-도데실-4-메틸-페놀이며, 이들은 측쇄 및 직쇄이다. 에멀젼의 유상 중(유중수, 수중유 또는 삼원 에멀젼) 또는 모발 오일에 사용되는 전형적인 성분은 이들 성분에 대한 친유성 성분의 유형을 제한하지 않고 다음 성분 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0448] 적합한 향장학적 제제는 하나 이상의 UV 흡수제를, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.05 내지 40중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량% 함유할 수 있다.

[0449] 향장학적 제제가 하나 이상의 트리아진 유도체 UV 흡수제를, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 0.1 내지 40중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 특히 0.5 내지 10중량% 함유하고, 하나 이상의 양이온성 벤조트리아졸을 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0450] 하전되지 않은 벤조트리아졸 및/또는 양이온성 벤조트리아졸 및/또는 산화방지제를 단독으로 또는 조합하여 함유하는 전형적인 향장학적 제형은 세정 제품(rinse-off product)(예를 들면, 샴푸, 헤어 린스, 컨디셔너 등)이다.

[0451] 적합한 향장학적 제형은 다음과 같다 :

[0452] - 향장학적 헤어-트리트먼트 제제, 예를 들면, 샴푸 및 컨디셔너 형태의 모발-세척 제제, 헤어-케어 제제, 예를 들면, 전처리 제제 또는 리브-온(leave-on) 제품, 예를 들면, 스프레이, 크림, 겔, 로션, 무스 및 오일, 또는 헤어 토닉, 스타일링 크림, 스타일링 겔, 포마드, 헤어 린스, 트리트먼트 팩, 인텐시브 헤어 트리트먼트, 헤어-스트럭쳐링 제제, 예를 들면, 퍼머넌트 웨이브(핫 웨이브, 마일드 웨이브, 콜드 웨이브)용 헤어-웨이브 제제, 헤어-스트레이트 제제, 액상 헤어-세팅 제제, 헤어 포움, 헤어스프레이, 블리칭 제제, 예를 들면, 과산화수소 용액, 라이트닝 샴푸, 블리칭 크림, 블리칭 파우더, 블리칭 페이스트 또는 오일, 일시적, 반영구적 또는 영구적 헤어 착색제, 자가산화성 염료를 함유하는 제제 또는 천연 헤어 착색제, 예를 들면, 헤나 또는 카밀레.

[0453] 열거된 최종 제형은, 예를 들면, 다음과 같은 광범위한 제시 형태로 존재할 수 있다:

[0454] - W/O, O/W, O/W/O, W/O/W 또는 PIT 에멀젼 및 모든 종류의 마이크로에멀젼으로서의 액상 제제 형태,

[0455] - 겔 형태,

[0456] - 오일, 크림, 밀크 또는 로션 형태,

[0457] - 분말, 락커, 정제 또는 메이컵 형태,

[0458] - 스틱 형태,

[0459] - 스프레이(분사 가스를 갖는 스프레이 또는 펌프-작용 스프레이) 또는 에어로졸 형태,

[0460] - 포움 형태 또는

[0461] - 페이스트 형태.

[0462] 헤어 트리트먼트용의 상기한 제제, 특히 샴푸 및 헤어 컨디셔너 형태의 모발-세척 제제, 헤어-케어 제제, 예를 들면, 전처리 제제, 헤어 토닉, 스타일링 크림, 스타일링 겔, 포마드, 헤어 린스, 트리트먼트 팩, 인텐시브 헤어 트리트먼트, 헤어-스트레이트 제제, 액상 헤어-세팅 제제, 헤어 포움 및 헤어 스프레이가 모발용 향장학적 제제로서 특히 중요하다. 샴푸 형태의 모발-세척 제제가 특히 주목된다.

[0463] 샴푸는, 예를 들면, 다음과 같은 조성을 갖는다 : 본 발명에 따르는 UV 흡수제 0.01 내지 5중량%, 나트륨 라우레트-2-설페이트 12.0중량%, 코코아미도프로필 베타인 4.0중량%, 염화나트륨 3.0중량% 및 합쳐서 100%로 되도록 하는 물.

[0464] 본 발명의 추가의 양태는, 예를 들면, 다음과 같은 초미분된 UV 흡수제에 관한 것이다 :

[0465] - 경질 연마 매체, 예를 들면, 물 또는 적당한 유기 용매 중의 규산지르코늄 및 보호성 계면활성제 또는 보호성 중합체를 사용한 습식-연마,

[0466] - 적당한 용매, 예를 들면, 수성 현탁액 또는 유기 용매 함유 현탁액 또는 물, 에탄올, 디클로로에탄, 톨루엔 또는 N-메틸피롤리돈 등 중의 진용액으로부터의 분무-건조,

[0467] - RESS 공정(Rapid Expansion of Supercritical Solutions) 또는 UV 필터(들)가 용해되어 있는 초임계 유체(예

를 들면, CO_2)에 따른 팽창 또는 유체 이산화탄소와 적당한 유기 용매 중의 하나 이상의 UV 필터의 용액의 팽창,

[0468] - 초임계 유체를 포함한 적당한 용매로부터의 재침전(GASR 공정 = Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA 공정 = Precipitation with Compressed Anti- solvents).

[0469] 초미분된 유기 UV 흡수제를 제조하기 위한 연마 장치로서는, 예를 들면, 제트 밀, 볼 밀, 진동식 밀 또는 해머 밀, 바람직하게는 고속 혼합 밀이 사용될 수 있다. 연마는 바람직하게는 연마 조제, 예를 들면, 알킬화 비닐피롤리돈 중합체, 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체, 아실 글루타메이트, 알킬 폴리글루코사이드, 세테아레트-25 또는 인지질을 사용하여 수행한다.

[0470] 이렇게 하여 수득된 초미분된 UV 흡수제의 평균 입자 크기는 통상적으로 0.02 내지 2㎛, 바람직하게는 0.05 내지 1.5㎛, 보다 특히 0.1 내지 1.0㎛이다.

[0471] UV 흡수제는 또한 분말 형태로 건조하여 사용될 수도 있다. 이러한 목적을 위해, UV 흡수제를 공지된 연마 방법, 예를 들면, 진공 미립화, 역류 분무-건조 등에 적용시킨다. 이러한 분말은 입자 크기가 0.1 내지 2㎛이다. 응집 발생을 피하기 위해, UV 흡수제를 미분쇄 공정전에 표면 활성 화합물, 예를 들면, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제, 예를 들면, 인지질 또는 공지된 중합체, 예를 들면, PVP 또는 아크릴레이트로 피복시킬 수 있다.

[0472] 본 발명에 따르는 착색 조성물은 항미생물제를 추가로 포함할 수 있다.

[0473] 제형에 사용되는 바람직한 항미생물성 방부제 및 항미생물성 활성제는 다음과 같다(대개의 경우에, 항미생물 성분의 INCI명이 명시된다) :

[0474] 포름알데히드 및 파라포름알데히드, 하이드록시 비페닐 및 이의 염, 예를 들면, 오르토페닐페놀, 아연 피리티온, 클로로부탄올, 하이드록시 벤조산 및 이의 염 및 에스테르, 예를 들면, 메틸 파라벤, 에틸 파라벤, 프로필 파라벤, 부틸 파라벤, 디브로모 헥스아미딘 및 이소티오네이트를 포함한 이의 염(4,4'-헥사메틸렌디옥시-비스(3-브로모-벤즈아미딘) 및 4,4'-헥사메틸렌디옥시-비스(3-브로모-벤즈아미디늄 2-하이드록시에탄설포네이트), 수은, (아세토-O)페닐(특히, 페닐 아세트산제2수은) 및 머큐레이트(2-), (오르토보레이트(3-)-O)페닐, 디하이드로겐(특히, 페닐 붕산제2수은), 1,3-비스(2-에틸헥실)-헥사하이드로-5-메틸-5-피리미딘(헥세티딘), 5-브로모-5-니트로-1,3-디옥산, 2-브로모-2-니트로-1,3-프로판디올, 2,4-디클로로벤질 알콜, 3,4,4'-트리클로로카바닐리드(트리클로로카반), p-클로로-m-크레졸, 2,4,4'-트리클로로 2-하이드록시 디페닐에테르(트리클로잔), 4,4'-디클로로 2-하이드록시 디페닐에테르, 4-클로로-3,5-디메틸페놀(클로로크실렌올), 이미다졸리디닐 우레아, 폴리-(헥사메틸렌 비구아니드) 하이드로클로라이드, 2-페녹시 에탄올 (페녹시에탄올), 헥사메틸렌 테트라민(메텐아민), 1-(3-클로로알릴)-3,5,7-트리아자-1-아조니아-아다만탄클로라이드(쿼터늄 15), 1-(4-클로로페닐옥시)-1-(1-이미다졸릴)3,3-디메틸-2-부탄온(클림바졸), 1,3-비스(하이드록시메틸)-5,5-디메틸-2,4-이미다졸리딘디온(DMDM 하이단토인), 벤질 알콜, 1,2-디브로모-2,4-디시아노 부탄, 2,2'-메틸렌-비스(6-브로모-4-클로로 페놀)(브로모클로로펜), 메틸클로로이소티아졸론, 메틸이소티아졸론, 옥틸이소티아졸론, 벤질이소티아졸론, 2-벤질-4-클로로페놀(클로로페논), 클로르아세트아미드, 클로르헥시딘, 클로르헥시딘 아세테이트, 클로르헥시딘 글루코네이트, 클로르헥시딘 하이드로클로라이드, 1-페녹시-프로판-2-올(페녹시이소프로판올), 4,4-디메틸-1,3-옥사졸리딘(디메틸 옥사졸리딘), 디아졸리디닐 우레아, 4,4'-헥사메틸렌디옥시비스벤즈아미딘 및 4,4'-헥사메틸렌디옥시비스(벤즈아미디늄-2-하이드록시에탄설포네이트), 글루타르알데히드(1,5-펜탄디알), 7-에틸비사이클로옥사졸리딘, 3-(4-클로로페녹시)-1,2-프로판디올(클로로페네신), 페닐메톡시메탄올 및 ((페닐메톡시)메톡시)-메탄올(벤질헤미포르말), N-알킬(C12-C22)트리메틸 암모늄브로마이드 및 -클로라이드(세트리모늄 브로마이드, 세트리모늄 클로라이드), 벤질-디메틸-(4-(2-(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페녹시)-에톡시에틸)-암모늄 클로라이드(벤즈에토늄 클로라이드), 알킬-(C8-C18)-디메틸-벤질암모늄 클로라이드, -브로마이드 및 사카리네이트(벤즈알코늄 클로라이드, 벤즈알코늄 브로마이드, 벤즈알코늄 사카리네이트), 벤조산 및 이의 염 및 에스테르, 프로피온산 및 이의 염, 살리실산 및 이의 염, 소르브산 및 이의 염, 나트륨 요오디에이트, 무기 설파이트 및 비설파이트, 예를 들면, 아황산나트륨, 디하이드로아세트산, 포름산, 머큐레이트(1-에틸)2-머캅토벤조에이트(2-)-O,S-, 하이드로겐(티오머살 또는 티오머로살), 10-운데실렌산 및 이의 염, 옥토피록스(피록톤 올라민), 나트륨 하이드록시메틸-아미노아세테이트(나트륨 하이드록시메틸글리시네이트), 3-요오도-2-프로피닐 부틸카바네이트, 10-운데실렌산, 황.

[0475] 천연 항미생물 성분 또는 화학개질된 천연 성분과 항미생물 활성제, 예를 들면, 키토산 및 키토산 유도체, 파네

솔, 식물 추출물, 예를 들면, 정향유, 블루 사이브레스유 등과의 배합물이 사용될 수도 있다.

[0476] 사람 모발에 사용하기 위해, 염색 조성물을 통상적으로 수성 향장학적 케리어에 혼입시킬 수 있다. 적당한 수성 향장학적 케리어에는, 예를 들면, 크림, 스프레이, 에멀젼, 겔, 분말 및 계면활성제 함유 포밍 용액, 예를 들면, 샴푸 또는 케라틴 함유 섬유에 사용하기에 적합한 기타 제제가 포함된다. 이러한 사용형태가 문헌(참조; Research Disclosure 42448(1999. 8.))에 상세하게 기재되어 있다. 필요에 따라, 염색 조성물을, 예를 들면, 미국 특허 제3,369,970호, 특히 제1컬럼 제70행 내지 제3컬럼 제55행에 기재된 바와 같은 무수 케리어에 혼입시키는 것도 가능하다. 본 발명에 따르는 염색 조성물은 또한 착색 빗 또는 착색 브러쉬를 사용하여 독일 공개특허공보 제3 829 870호에 기재된 착색방법에도 탁월하게 적합하다.

[0477] 염색 조성물을 위한 추가의 케리어가, 예를 들면, 문헌(참조; "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250, 특히 page 243,line 1 to page 244, line 12)에 기재되어 있다.

[0478] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 사용할 수 있는 양이온성 염료의 적당한 제형, 특히 화학식 I의 화합물의 적당한 제형이, 예를 들면, 다음 문헌에 기재되어 있다 :

[0479] - 제WO 95/01772호, 특히 제11면 제29행 내지 제12면 제7행,

[0480] - 제WO 01/66646호, 특히 제7면 제1행 내지 제22면, 바람직하게는 제16면 제20행 내지 제22면,

[0481] - 제DE-A-19 713 698호, 특히 제3면 제51행 내지 제4면 제29행 및 제4면 제65행 내지 제5면 제60행에 기재된 바와 같은 직접 염료 또는

[0482] - 제WO 97/20545호, 특히 제9면 제1행 내지 제11면 제4행, 특히 제11면 제6행 내지 제13면 제19행에 기재된 바와 같은 산화제 및 직접 염료.

[0483] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 사용될 수 있는 양이온성 염료와 기타 염료와의 바람직한 제형은 다음과 같다 :

[0484] - 피라졸로-[1,5-a]-피리미딘과 제EP 998,908호, 특히 제47면 제3행 내지 제49면 제26행, 바람직하게는 제51면 제4행 내지 제52면 제5행에 기재된 바와 같은 하나 이상의 양이온성 염료와의 배합물,

[0485] - 제FR-2788432호, 특히 제53면 제1행 내지 제63면 제23행에 기재된 바와 같은 양이온성 염료의 배합물, 특히 제FR-2788432호, 특히 제51면 내지 제52면에 기재된 아리아너(Arianor)와 양이온성 염료와의 배합물, 특히 하나 이상의 베이직 브라운 17, 베이직 브라운 16, 베이직 레드 76 및 베이직 레드 118 및/또는 하나 이상의 베이직 옐로우 57 및/또는 하나 이상의 베이직 블루 99와의 배합물,

[0486] - 직접 염료 및/또는 산화 염료와 퍼머넌트-웨이브 고정 용액 형태의 산화제와의 배합물(특히 직접 염료는 제DE-A-19 713 698호, 특히 제4면 제65행 내지 제35면 제59행에 기재된 바와 같다),

[0487] - 제EP 850 638호, 특히 제2면 제3행 내지 제12행 및 제30행 내지 제14면 및 제28면 제35행 내지 제30면 제20행, 바람직하게는 제30면 제25행 내지 제32면 제30행에 기재된 바와 같은 산화제, 현상액 화합물 유형의 산화 염료 및 양이온성 염료의 배합물,

[0488] - 미국 특허 제6,190,421호, 특히 제2컬럼 제20행 내지 제31행, 제7컬럼 제15행 내지 제8컬럼 제43행, 바람직하게는 제8컬럼 제55행 내지 제9컬럼 제56행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 산화 염료 전구체와 임의로 하나 이상의 커플링제를 함유하는 조성물(A), 하나 이상의 직접 염료, 바람직하게는 유기 분말상 부형제 및/또는 무기 분말상 부형제에 임의로 분산된 양이온성 직접 염료를 함유하는 분말 형태의 조성물(B) 및 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 즉석 혼합물(여기서, 직접 염료는 바람직하게는 제5컬럼 제30행 내지 제7컬럼 제14행에 기재되어 있다)의 배합물을 포함하는 케라틴 섬유 염색용의 바로 사용할 수 있는 조성물 및 다구획 장치,

[0489] - 미국 특허 제6,228,129호, 특히 제2컬럼 제16행 내지 제25컬럼 제55행에 기재된 바와 같은, 2-전자 옥시도리덕타아제 효소에 대한 하나 이상의 공여체의 존재하에서 하나 이상의 산화 염기, 하나 이상의 양이온성 직접 염료 및 당해 효소 유형의 하나 이상의 효소를 포함하는 바로 사용할 수 있는 조성물 및 제26컬럼 제13행 내지 제24행, 특히 제26컬럼 제26행 내지 제27컬럼 제9행에 기재된 바와 같은 다구획 염색 장치,

[0490] - 제WO 99/20235호, 특히 제1면 제25행 내지 제8면 제5행 및 제30면 제17행 내지 제34면 제25행에 기재된 바와 같은 하나 이상의 니트레이트화 벤젠 염료와 제8면 제12행 내지 제25면 제6행에 기재된 바와 같은 하나 이상의

직접 양이온성 염료의 조성물을 포함하는 바로 사용할 수 있는 조성물 및 제35면 제21행 내지 제27행, 특히 제36면 제1행 내지 제37면에 기재된 바와 같은 다구획 염색 장치,

[0491] - 제WO 99/20234호, 특히 제26면 제5행 내지 제32면 제18행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 직접 양이온성 염료와 하나 이상의 자기산화성 산화 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체의 조성물을 포함하는 바로 사용할 수 있는 조성물 또는 다구획 염색 장치,

[0492] - 제EP 850 636호, 특히 제18면 제1행 내지 제22면 제11행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 직접 염료, 하나 이상의 메타-아미노페놀 유도체, 하나 이상의 현상제 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염색 조성물,

[0493] - 제EP-A-850 637호, 특히 제19면 제24행 내지 제22면 제57행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 직접 염료, 파라-페닐렌디아민 유도체와 비스 페닐알킬렌디아민의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 현상제 화합물, 메타-디페놀 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 커플링제 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염색 조성물,

[0494] - 제EP 998 908호, 특히 제47면 제25행 내지 제50면 제29행에 기재된 바와 같은 양이온성 염료, 예를 들면, 피라졸로-(1,5-a)-피리미딘 유도체 또는

[0495] - 독일 특허공보 제197 172 24호, 특히 제3면 제36행 내지 제9면 제64행에 기재된 바와 같은 산화성 염료 전구체(불포화된 알데히드 및 커플링제 화합물).

[0496] 양이온성 염료, 특히 화학식 I의 화합물은, 총 염색 조성물을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 5%, 특히 0.01 내지 1%의 양으로 본 발명에 따르는 착색 조성물에 존재할 수 있다.

[0497] 바로 사용할 수 있는 염색 제제의 pH값은 통상적으로 2 내지 11, 바람직하게는 5 내지 10이다.

[0498] 수성 케리어의 구성분은 이러한 목적을 위해 통상적인 양으로 본 발명에 따르는 착색 조성물에 사용된다; 예를 들면, 유화제는 총 염색 조성물의 0.5 내지 30중량%의 농도로 사용될 수 있고 증점제는 총 염색 조성물의 0.1 내지 25중량%의 농도로 사용될 수 있다.

[0499] 직접 염료, 특히 화학식 I의 화합물의 직접 염료가 산화 염료 및/또는 산과의 이의 부가염과 함께 사용되는 경우, 이들은 따로 또는 함께 저장할 수 있다.

[0500] 산화 염료와 환원에 대해 안정하지 않은 직접 염료, 특히 화학식 I의 화합물의 직접 염료는 따로 저장하는 것이 바람직하다.

[0501] 이들은 액상 내지 페이스트상 제제(수성 또는 비수성)로 또는 건조 분말의 형태로 저장할 수 있다.

[0502] 염료 및 보조제를 액상 제제에 함께 저장하는 경우, 화합물의 반응을 감소시키기 위해 제제가 실질적으로 무수 상태여야 한다.

[0503] 이들을 따로 저장하는 경우, 반응 성분을 단지 사용 직전에 서로 균질하게 혼합한다. 건조 저장의 경우, 사용하기 전에 소정량의 열수(50 내지 80℃)를 통상적으로 가하여 균질한 혼합물을 제조한다.

[0504] 모발에 직접 염료 함유 제형을 적용하는 바람직한 방법 중의 하나는 다구획 염색 장치 또는 "키트"나, 예를 들면, 제WO 97/20545호 제4면 제19행 내지 제27행에 기재된 바와 같은 기타의 다구획 패키징 시스템을 사용하는 것이다.

[0505] 본 발명에 따르는 착색 조성물은, 산화제, 하나 이상의 직접 염료, 특히 화학식 I의 화합물 및 미국 특허 제6,190,421호 제1컬럼 제65행 내지 제3컬럼 제65행, 특히 제10컬럼 제62행 내지 제12컬럼 제65행에 기재된 바와 같은 하나 이상의 산화 염료 전구체를 포함하는, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발의 산화 염색에 적당한 바로 사용할 수 있는 조성물과 배합할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 바로 사용할 수 있는 조성물은, 한편으로, 염색에 적합한 매질에 하나 이상의 현상제 화합물, 특히 파라-페닐렌디아민, 비스(페닐)알킬렌디아민 및 이의 산 부가염으로부터 선택된 화합물, 하나 이상의 커플링제, 특히 메타-페닐렌디아민 및 이의 산 부가염으로부터 선택된 화합물 및 하나 이상의 양이온성 직접 염료, 특히 화학식 I의 화합물을 포함하는 조성물(A)와, 다른 한편으로, 염색에 적합한 매질에 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(B)를 별도로 저장하여 사용시에 서로 혼합하여 이들 혼합물을 케라틴 섬유에 적용함을 포함하는 예비 단계를 포함하는 방법에 의해 바람직한 제1 양태에 따라 제조된다.

[0506] 바로 사용할 수 있는 염료 조성물을 제조하기 위한 바람직한 제2 양태에 따르면, 당해 방법은, 한편으로, 염색에 적합한 매질에 하나 이상의 현상제 화합물, 특히 파라-페닐렌디아민, 비스(페닐)알킬렌디아민 및 이의 산 부

가염으로부터 선택된 화합물과 하나 이상의 커플링제, 특히 메타-페닐렌디아민 및 이의 산 부가염으로부터 선택된 화합물을 포함하는 조성물(A), 다른 한편으로, 염색에 적합한 매질에 하나 이상의 양이온성 직접 염료, 특히 화학식 I의 화합물을 포함하는 조성물(A') 및 마지막으로, 염색에 적합한 매질에 앞서 정의한 바와 같은 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(B)를 별도로 저장하여 사용시에 서로 혼합하여 이들 혼합물을 케라틴 섬유에 적용함을 포함하는 예비 단계를 포함한다.

[0507] 본 발명에 따르는 방법의 또 다른 제2 방법에 따라 사용되는 조성물(A')는 임의로 분말 형태일 수 있으며, 본 발명에 따르는 양이온성 직접 염료(들) 자체는, 이 경우에, 조성물(A')의 전부를 구성하거나 임의로 유기 및/또는 무기 분말상 부형제에 분산될 수 있다.

[0508] 유기 부형제가 조성물(A')에 존재하는 경우, 이는 합성된 것이거나 식물 기원일 수 있으며, 특히 가교결합되거나 가교결합되지 않은 합성 중합체, 다당류, 예를 들면, 셀룰로즈 및 개질되거나 개질되지 않은 전분 뿐만 아니라 이들을 함유하는 천연 산물, 예를 들면, 톱밥 및 식물성 검(구아 검, 카로브 검, 크산탄 검 등)으로부터 선택된다.

[0509] 무기 부형제가 조성물(A')에 존재하는 경우, 이는 금속 산화물, 예를 들면, 산화티탄, 산화알루미늄, 카올린, 활석, 실리케이트, 운모 및 실리카를 함유할 수 있다.

[0510] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 매우 적합한 부형제는 톱밥이다.

[0511] 분말화된 조성물(A')은 또한 결합제 또는 피복재를, 당해 조성물(A')의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 3중량%를 초과하지 않는 양으로 함유할 수 있다.

[0512] 이러한 결합제는 바람직하게는 무기, 합성, 동물성 또는 식물성 기원의 액상 지방 성분 및 오일로부터 선택된다.

[0513] 조성물(A')는 임의로 기타의 분말화된 형태의 보조제, 특히 모든 종류의 계면활성제, 헤어 컨디셔너, 예를 들면, 양이온성 중합체 등을 함유할 수도 있다.

[0514] 본 발명의 또 다른 주제는 다구획 염색 장치 또는 "키트"나, 예를 들면, 미국 특허 제6,228,129호, 특히 제26컬럼 제13행 내지 제24행, 특히 제26컬럼 제26행 내지 제27컬럼 제9행에 기재된 바와 같은 기타의 다구획 패키징 시스템이다. 제1 구획은 앞서 정의한 바와 같은 조성물(A)를 함유하고, 존재할 경우, 임의의 제2 구획은 앞서 정의한 바와 같은 조성물(A')를 함유하며, 제3 구획은 앞서 정의한 바와 같은 산화 조성물(B)를 함유한다. 이러한 장치에는 목적하는 혼합물을 모발에 적용할 수 있도록 하는 수단, 예를 들면, 본원에 구체적으로 인용되어 있는 프랑스 특허 제FR-2,586,913호에 기재된 장치가 장착되어 있다.

[0515] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 첨가될 수 있는 산화제 함유 조성물은 산화제와 염기를 포함한다.

[0516] 추가로, 이들 조성물은, 이러한 산화제 함유 조성물에 대해 통상적인 보조제 및 첨가제를 포함한다.

[0517] 제형은, 예를 들면, 용액, 특히 증점화된 수성 또는 수성 알콜계 용액, 크림, 포움, 겔, 분말 또는 에멀젼이다.

[0518] 일반적으로 크림 제형, 겔 제형 또는 포움 제형, 특히 포움 제형이 바람직하다.

[0519] 그러나, 안정성 문제 또는 용해성 문제가 제기되는 경우에는, 예를 들면, 제DE 197 13 698호 제2면 제26행 내지 제54행 및 제3면 제51행 내지 제4면 제25행 및 제4면 제41행 내지 제5면 제59행에 기재된 바와 같은 분말 제형을 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0520] 산화제(과산화수소로서 계산됨)는, 산화제 함유 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 12중량%, 특히 1 내지 6중량%의 양으로 당해 조성물 중에 존재한다.

[0521] 산화제 함유 조성물의 pH값은 통상적으로 약 2 내지 7, 특히 약 3 내지 6이다.

[0522] 본 발명에 따르는 착색 조성물에 첨가될 수 있는 산화제 비함유 조성물은 현상제 화합물과 커플링제 화합물 및 환원제를 포함하거나, 현상제 화합물 및/또는 임의로 환원제를 포함하거나, 커플링제 화합물과 환원제를 포함한다.

[0523] 또한, 산화제 비함유 조성물은, 예를 들면, 독일 특허공보 제199 59 479호 제3컬럼 제12행 내지 제16행에 기재된 바와 같은 직접 염료를 추가로 포함할 수 있다.

[0524] 추가로, 산화제 비함유 조성물은 통상적으로 통상의 보조제 및 첨가제를 포함한다. 독일 특허공보 제3컬럼 제17행 내지 제41행에 기재된 것이 바람직하다.

[0525] 산화제 비함유 조성물의 pH값은 통상적으로 약 3 내지 11이고, 특히 약 5 내지 10이며, 가장 특히 약 9 내지 10이다.

[0526] pH값을 조절하기 위해서는, 예를 들면, 독일 특허공보 제199 59 479호 제3컬럼 제46행 내지 제53행에 기재된 바와 같은 유기 산 또는 무기 산이 적합하다.

[0527] 본 발명에 따르는 착색 조성물은 산성 염료를 포함하는 모발 염료 조성물과 배합할 수도 있다. 산성 염료를 포함하는 모발 염료 조성물은 공지되어 있다. 예를 들면, 이들은 문헌(참조; "Dermatology", edited by Ch.Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel DekkerInc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250, 특히 page 253 and 254)에 기재되어 있다.

[0528] 산성 염료를 포함하는 모발 염료 조성물의 pH는 2 내지 6, 바람직하게는 2 내지 5, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4.0이다. pH가 너무 낮으면, 산 성분으로 인해, 생성되는 조성물이 몇몇 경우에 있어서 모발, 두피 및 손의 피부를 거칠게 할 수 있다. pH가 너무 높으면, 산성 염료의 침투 촉진 효과가 저하된다.

[0529] 또한, 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 모발의 착색에 사용되는 다음과 같은 기타의 염료 및/또는 보조제와 배합하여 용이하게 사용될 수 있다:

[0530] - 미국 특허 제6,248,314호, 특히 실시예 1 및 2에 기재된 바와 같은, 산성 염료 및 알킬렌 카보네이트,

[0531] - 일본 공개특허공보 제210023/1986호 및 제101841/1995호에 기재된 바와 같은, 모발로의 침투성이 우수한 침투제 용매로서 벤질 알콜로 대표되는 각종 유기 용매를 포함하는 산 모발 염료 조성물,

[0532] - 예를 들면, 일본 공개특허공보 제87450/1998호, 제255540/1997호 및 제245348/1996호에 기재된 바와 같은, 모발 염료 조성물의 늘어짐을 방지하기 위한 수용성 중합체 등을 포함하는 산 모발 염료 조성물 또는

[0533] - 일본 공개특허공보 제53970/1998호 및 일본 특허발명 제23911/1973호에 기재된 바와 같은, 방향족 알콜, 저급 알킬렌 카보네이트 등의 수용성 중합체를 포함하는 산 모발 염료 조성물.

[0534] 바람직한 케라틴 섬유는 사람 모발이다.

[0535] 염료 또는 염료 전구체는 모발의 전체적인 착색에 적합한데, 즉 처음으로 모발을 착색하는 경우에 있어서의 전체 착색에 적합하고 이후의 재착색이나 머리털 또는 모발의 일부를 착색하는 데에도 적합하다.

[0536] 염료 또는 염료 전구체는, 예를 들면, 수동 마사지를 통하거나 빗, 브러시 또는 병이나 빗 또는 노즐이 달린 병을 통해 모발에 적용한다.

[0537] 일반적으로, 염료 또는 염료 전구체는 보조제 또는 부가적인 염료 또는 염료 전구체와 같은 추가의 성분을 갖는 제형으로 모발에 적용한다.

[0538] 염색 조성물을 적용한 후, 염색된 모발을 통상적으로 헹군다. 통상적으로, 헹굼은 물을 사용하여 수행한다.

[0539] 사람 모발을 염색하기 위한 본 발명의 방법의 적합한 양태에서, 염색 조성물은 헹구어내지 않고 시판 헤어 샴푸로 세척한다.

[0540] 일반적으로, 염색한 모발은 헹굼 및/또는 세척 후에 건조한다.

[0541] 통상적으로, 건조는 드라이어 등의 수단에 의해 열풍을 사용하여 수행하는데, 이는 옷감으로의 색 이동이 거의 발생하지 않기 때문이다.

[0542] 케라틴 섬유를 염색하기 위한 매우 적합한 방법은 케라틴 섬유를 알칼리 조건하에서 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물 및 커플링제 화합물과 접촉시키되 pH를 마지막 공정 단계에서 2 내지 6의 범위로 조절함을 포함한다. pH 조절은 통상의 방법으로, 예를 들면, 제EP 962218호, 특히 제3면 제12행 내지 제16행에 기재된 바와 같은 산을 첨가함으로써 달성된다.

[0543] 산은, 예를 들면, 타르타르산 또는 시트르산, 시트르산 겔, 임의로 산성 염료를 포함하는 적당한 완충 용액이다.

[0544] 산의 바람직한 기술적 형태는 용액, 겔, 크림, 포움, 컨디셔너, 에멀젼 또는 샴푸이고, 보다 바람직하게는 샴푸

또는 컨디셔너이다.

[0545] 본 발명의 명세서에서, "알칼리 조건"이라는 표현은 산 조건이 명시적으로 기재되어 있지 않은 모든 공정 단계를 나타낸다.

[0546] 유기 재료를 염색하는 방법은 유기 재료를 본 발명에 따르는 화학식 I의 양이온성 황색 염료, 본 발명의 방법에 따라 제조된 화학식 I의 염료 또는 본 발명에 따르는 조성물 및 임의로, 추가의 염료와 접촉시킴을 포함한다.

[0547] 각각의 염료 종류의 염료에 대해 바람직한 것으로 명시된 것이 화학식 I의 화합물과 추가의 염료와의 배합에 관한 본 발명에 따르는 방법 및 조성물에 대해 바람직한 것으로 간주된다.

[0548] 본 발명의 바람직한 양태에서, 조성물은 50 내지 100g의 양으로 수성 향장학적 캐리어의 형태로 모발에 적용하여 약 5 내지 30분 동안 모발에 잔류시킨 다음 헹구거나 시판 헤어 샴푸로 세척한다.

[0549] 본 발명에 따라 사용되는 조성물 및, 경우에 따라, 임의의 산화 염료 전구체 또는 디아조늄 화합물 또는 캡핑된 디아조늄 화합물 및 커플링 성분을, 이들의 적용이 대수롭지 않게 수행되도록 하기 위해, 동시에 또는 연속해서 케라틴 함유 섬유에 적용할 수 있다.

[0550] 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 염색하기 위한 본 발명의 방법은, 케라틴 섬유를 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 접촉시킨 후, (a) 섬유를 그대로 둔 다음에 (b) 섬유를 헹굼을 포함한다.

[0551] 염색방법은, 예를 들면, 제WO 01/66646호, 제15면 제32행 내지 제16면 제2행에 기재되어 있다.

[0552] 통상적으로, 염색 조성물은 대개 50 내지 100g의 양으로 모발에 적용한다.

[0553] 이들 조성물을 15 내지 45℃에서 5 내지 30분 동안, 특히 20 내지 30℃에서 10 내지 20분 동안 섬유상에 둔다.

[0554] 케라틴 섬유를 하나 이상의 직접 염료, 염기 및 산화제와 접촉시킴(a)을 포함하는 케라틴 섬유 염색방법도 바람직하다.

[0555] 하나 이상의 직접 염료, 특히 화학식 I의 화합물 및 산화제를 포함하는 조성물이, 예를 들면, 제WO 97/20545호 제3면 제24행 내지 제11면 제4행, 특히 제4면 제9행 내지 제17행에 기재되어 있다.

[0556] 하나 이상의 직접 염료, 염기 및 산화제를 포함하는 조성물은 하나 이상의 직접 염료와 염기를 혼합한 다음 모발을 염색하기 직전에 산화제를 첨가함으로써 제조한다.

[0557] 또는, 산화제는 하나 이상의 염료와 염기를 포함하는 조성물과 동시에 적용할 수도 있다.

[0558] 바람직하게는, 하나 이상의 직접 염료로 케라틴 섬유를 염색하는 방법은, 예를 들면, 제WO 97/20545호, 특히 제4면 제19행 내지 제27행에 기재된 바와 같은 다구획 염색 장치 또는 '키트'를 사용함을 포함한다.

[0559] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물을 배합하여 사용할 수 있는, 염색을 계발시키는 데 적합한 방법이 제WO 97/20545호 제11면 내지 제13면에 기재되어 있다.

[0560] 하기 문헌에 기재된 바와 같은 방법에 따라 케라틴 섬유를 양이온성 염료, 특히 화학식 I의 화합물로 염색하는 방법도 바람직하다:

[0561] - 제WO 95/01772호, 특히 제10면 제24행 내지 제11면 제16행 및 특히 제11면 제29행 내지 제28면,

[0562] - 제WO 01/66646호, 특히 제1면 제18행 내지 제3면 제16행, 바람직하게는 제16면 제20행 내지 제22면,

[0563] - 제EP 970 685호, 특히 제50면 제15행 내지 제43행, 바람직하게는 제50면 제46행 내지 제51면 제40행,

[0564] - 제DE-A-19 713 698호, 특히 제5면 제26행 내지 제60행 또는

[0565] - 제WO 97/20545호, 특히 제10면 제10행 내지 제11면 제55행, 바람직하게는 제11면 제6행 내지 제13면 제19행에 기재된 바와 같은 산화제와 직접 염료를 사용한 염색방법.

[0566] 케라틴 섬유를 특히 화학식 I의 화합물과 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합될 수 있는 기타의 염료로 염색하는 방법도 바람직하다:

[0567] - 제WO 95/01772호, 특히 제11면 제1행 내지 제15행에 기재된 바와 같은 두 가지 이상의 양이온성 염료의 혼합물,

[0568] - 피라졸로-[1,5-a]-피리미딘과 제EP 998, 908호, 특히 제50면 제15행 내지 제28행에 기재된 바와 같은 하나 이상의 양이온성 염료와의 배합물,

[0569] - 제FR-2788432호, 특히 제49면 제28행 내지 제52면, 바람직하게는 제50면 제16행 내지 제28행에 기재된 바와 같은 양이온성 염료의 배합물,

[0570] - 직접 염료 및/또는 산화 염료와 퍼머넌트-웨이브 고정 용액 형태의 산화제와의 배합물(특히 직접 연료는 제DE-A-19 713 698호, 특히 제2면 제12행 내지 제23행, 특별히 제4면 제65행 내지 제5면 제59행에 기재된 바와 같음),

[0571] - 제EP 850 638호, 특히 제29면 제42행 내지 제30면 제20행, 바람직하게는 제30면 제25행 내지 제32면 제30행에 기재된 바와 같은 산화제, 현상제 화합물 유형의 산화 염료 및 양이온성 염료의 배합물,

[0572] - 제US 6,190, 421호, 특히 제8컬럼 제43행 내지 제52행, 바람직하게는 제8컬럼 제55행 내지 제9컬럼 제55행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 산화 염료 전구체 및 임의로 하나 이상의 커플링제를 함유하는 조성물(A), 하나 이상의 직접 염료, 바람직하게는 임의로 유기 분말상 부형제 및/또는 무기 분말상 부형제에 분산된 양이온성 염료를 함유하는 분말 형태의 조성물(B) 및 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 즉석 혼합물의 배합물,

[0573] - 제US 6,228, 129호, 특히 제25컬럼 제56행 내지 제27컬럼 제9행에 기재된 바와 같은, 2-전자 옥시도리덕타아제 효소를 위한 하나 이상의 공여체의 존재하에서 하나 이상의 산화 염기, 하나 이상의 양이온성 직접 염료 및 당해 효소 유형의 하나 이상의 효소를 포함하는 바로 사용할 수 있는 조성물,

[0574] - 제WO 99/20235호 제34면 제27행 내지 제37면에 기재된 바와 같은 하나 이상의 직접 양이온성 염료와 하나 이상의 질산화 벤젠 염료의 조성물을 포함하는 바로 사용할 수 있는 조성물 또는 다구획 염색 장치,

[0575] - 제WO 99/20235호, 특히 제32면 제20행 내지 제35면에 기재된 바와 같은 하나 이상의 직접 양이온성 염료와 하나 이상의 자기산화성 산화 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체의 조성물, 제EP 850 636호, 특히 제18면 제1행 내지 제22면 제11행에 기재된 바와 같은 하나 이상의 직접 염료, 하나 이상의 메타-아미노페놀 유도체, 하나 이상의 현상제 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염색 조성물을 포함하는 바로 사용할 수 있는 조성물 또는 다구획 염색 장치,

[0576] - 제EP-A-850 637호, 특히 제19면 제24행 내지 제22면 제57행에 기재된 바와 같은, 하나 이상의 직접 염료, 파라-페닐렌디아민 유도체 및 비스-페닐알킬렌디아민의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 현상제 화합물 및 메타-디페놀 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 커플링제 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염색 조성물,

[0577] - 제EP 998 908호, 특히 제47면 제25행 내지 제50면 제29행에 기재된 바와 같은, 양이온성 염료 및, 예를 들면, 피라졸로-(1,5-a)-피리미딘 유도체,

[0578] - 제FR-2 788 432호, 특히 제2면 제16행 내지 제3면 제16행 및 제5면 제19행 내지 제14면 제8행에 기재된 바와 같은, 아리아너 및/또는 산화 염료 및 제14면 제23행 이후에 기재된 바와 같은 양이온성 염료와의 배합물 또는

[0579] - 독일 특허공보 제197 172 24호, 특히 제3면 제36행 내지 제9면 제64행에 기재된 바와 같은 산화성 염료 전구체(불포화된 알데히드 및 커플링제 화합물).

[0580] 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물로 착색하는 방법은 다른 직접 염료 및 산화성 염료와 조합할 수 있다.

[0581] 본 발명의 바람직한 양태에서, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 직접 염료 및 산화성 염료로 염색하는 방법은,

[0582] 케라틴 섬유를 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 함유하는 산화제와 접촉시키는 단계(a) 및 케라틴 섬유를 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 함유하는 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계(b)를 포함하거나,

[0583] 케라틴 섬유를 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 함유하는 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계(a) 및 케라틴 섬유를 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 함유하는 산화제와 접촉시키는 단계(b)를 포함하며, 단 적어도 상기 공정 단계(a) 또는 (b) 중의 하나에는 화학식 I의 화합물이 존재한다.

[0584] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물을 사용하여 착색하는 방법을,

[0585] 케라틴 섬유를 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 접촉시키는 단계(a) 및

[0586] 케라틴 섬유를 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계(b)를 포함하는, 케라틴 섬유를 직접 염료 및 산화성 염료로 염색하는 방법과 조합할 수 있다.

[0587] 이러한 방법은, 예를 들면, 제DE 199 41 450호, 특히 제5면 제50행 내지 제58행 및 제8면 제31행 내지 제46행에 기재되어 있다.

[0588] 산화제는 통상적으로 산화제 함유 조성물의 형태로 적용한다. 산화제 비함유 조성물은 하나 이상의 커플링제 화합물, 하나 이상의 현상제 화합물, 염기 및 환원제를 함유한다.

[0589] 대체로, 산화제 함유 조성물은, 모발의 양에 대해 충분량으로, 통상적으로 30 내지 200g의 양으로 균일하게 적용한다.

[0590] 일반적으로, 산화제 함유 조성물을 15 내지 45℃에서 0 내지 15분 동안, 특히 0 내지 5분 동안 섬유상에 둔다.

[0591] 이어서, 산화제 비함유 조성물을 모발에 적용한다.

[0592] 일반적으로, 직접 염료 및 산화제 비함유 조성물을 15 내지 50℃에서 5 내지 45분, 특히 10 내지 25분 동안 섬유상에 둔다.

[0593] 산화제 비함유 조성물의 커플링제 및 현상제 화합물은 동시에 또는 연속해서 적용할 수 있다. 동시에 적용하는 것이 바람직하다.

[0594] 본 발명의 방법의 바람직한 양태 중의 하나는 샴푸 또는 약산, 예를 들면, 시트르산 또는 타르타르산으로 모발을 세척하는 것이다.

[0595] 환원에 대해 안정한 직접 염료는 산화제 비함유 조성물과 함께 저장할 수 있으며 조성물로서 적용 가능하다.

[0596] 환원에 안정하지 않은 직접 염료의 조성물은 염색 공정 직전에 산화제 비함유 조성물를 사용하여 제조하는 것이 유리하다.

[0597] 또한, 직접 염료와 산화제 비함유 조성물은 동시에 또는 연속해서 적용할 수 있다.

[0598] 케라틴 섬유를 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용될 수 있는 산화 염료 및 직접 염료로 착색하기 위한 추가의 방법은

[0599] 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및 임의로 하나 이상의 커플링제 화합물과 하나 이상의 현상제 화합물을 임의로 하나 이상의 추가의 직접 염료를 함유할 수 있는 산화제와 혼합하는 단계(a) 및

[0600] 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계(b)를 포함한다.

[0601] 케라틴 섬유를 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용될 수 있는 산화 염료 및 직접 염료로 착색하기 위한 추가의 적합한 방법은

[0602] 하나 이상의 자기산화성 화합물과 하나 이상의 현상제 화합물을 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 임의로 추가의 직접 염료와 혼합하는 단계(a) 및

[0603] 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계(b)를 포함한다.

[0604] 화학식 I의 화합물은 통상적으로, 보조제를 추가로 포함하는 조성물, 특히 수성 조성물의 형태로 적용한다.

[0605] 일반적으로, 혼합은 케라틴 섬유와 접촉하기 직전에 수행한다.

[0606] 통상적으로, 공정 단계(a)에서 제조한 혼합물은 모발의 양에 대해 충분량으로, 통상적으로 30 내지 200g의 양으로 균일하게 적용한다.

[0607] 일반적으로, 혼합물은 15 내지 45℃에서 0 내지 50분, 특히 30 내지 45분 동안 섬유상에 둔다.

[0608] 본 발명의 바람직한 양태 중의 하나는 모발을 샴푸 또는 약산, 예를 들면, 시트르산 또는 타르타르산, 예를 들면, 제EP 962218호, 특히 제3면 제9행 내지 제18행에 기재된 바와 같은 것으로 세척하는 것이다.

[0609] 또한, 본 발명의 방법은 추가의 2단계인 화학식 I의 화합물과 임의로 추가의 직접 염료와 산화 염료의 별도의 적용을 포함한다. 이러한 적용은, 예를 들면, 제DE-A-19 713 698호, 특히 제4면 제65행 내지 제35면 제59행에 기재되어 있으며, 여기서 케라틴 섬유를 제1 단계에서 직접 염료, 특히 착색 분말 형태의 직접 염료 및 산화제

와 접촉시킨 다음 제2 단계에서 산화제 비함유 조성물, 특히 분말 형태의 산화제 비함유 조성물과 접촉시킨다.

[0610] 또한, 예를 들면, 케라틴 섬유, 특히 모발과 같은 사람 케라틴 섬유를 산화 염색하기 위해, 제US 6,190,421호 제1컬럼 제65행 내지 제3컬럼 제65행, 특히 제10컬럼 제62행 내지 제12컬럼 제65행에 기재된 바와 같은 바로 사용할 수 있는 조성물을 적용하는 것도 가능하다.

[0611] 본 발명의 방법에 따르면, 앞서 정의한 바와 같은 바로 사용할 수 있는 염료 조성물을 섬유에 적용하여 이들을 노출 시간, 바람직하게는 약 3 내지 약 40분, 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 30분 동안 방치한 후에, 섬유를 헹구고 임의로 샴푸로 세척하여 다시 헹구어 건조시킨다.

[0612] 커플링제 화합물과 함께 산화성 전구체 염료로서 불포화 알데히드를 사용하는 경우에는, 독일 특허공보 제19 717 224.5호에 기재된 바와 같이 어떠한 산화제도 필요하지 않다. 그럼에도 불구하고, 케라틴 섬유의 탈색 또는 단일 착색을 목적으로 하는 경우에는 산화제의 존재하에서 착색을 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0613] 케라틴 섬유를 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용할 수 있는 산화성 염료 전구체로 염색하는 방법은

[0614] 케라틴 섬유를 불포화 알데히드, 커플링제 화합물 및 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 임의로, 추가의 직접 염료와 접촉시키는 단계(a)를 포함한다.

[0615] 상기한 모든 염색방법에서, 커플링제 화합물 및/또는 현상제 화합물 및/또는 상이한 직접 염료와의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0616] 케라틴 섬유를 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용할 수 있는 산화성 염료 전구체로 산화적 염색하기 위한 바람직한 또 다른 양태는, 케라틴 섬유를 커플링제 화합물과 현상제 화합물 및 임의로 직접 염료를 함유하는 산화제 비함유 조성물과 접촉시킨 후, 커플링제 화합물과 현상제 화합물을 함유하는 추가의 산화제 비함유 조성물, 임의로 산화제 함유 조성물 및 임의로 직접 염료를 pH 5 내지 7, 바람직하게는 6.5 내지 7로 되도록 케라틴 섬유에 적용함을 포함한다. 예를 들면, 제EP 962217호, 특히 제3면 제9행 내지 제17행에 기재된 바와 같이 케라틴 섬유를 이후에 세척하지 않거나 헹구지 않는 것이 일반적이다.

[0617] 커플링제 및 현상제 화합물은 별도로, 동시에 또는 연속해서 적용할 수 있다.

[0618] 산화 염료 전구체를 사용하는 앞서 인용한 모든 염색방법에서, 커플링제 화합물 및/또는 현상제 화합물과의 혼합물을 적용하는 것도 가능하다.

[0619] 케라틴 섬유를 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용할 수 있는 산화성 염료로 염색하기 위한 보다 바람직한 방법은

[0620] 케라틴 섬유를 산화제 함유 조성물과 접촉시키는 단계(a) 및

[0621] 케라틴 섬유를 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계(b)를 포함하고, 여기서, 단계(a) 또는 단계(b)에 따르는 하나 이상의 조성물에는 화학식 I의 화합물 및/또는 추가의 직접 염료가 존재한다.

[0622] 이러한 방법은, 예를 들면, 제DE 19959479호, 특히 제3컬럼 제54행 내지 제4컬럼 제8행에 기재되어 있다.

[0623] 통상적으로, 산화제 함유 조성물은 모발의 양에 대해 충분량으로, 통상적으로 30 내지 200g의 양으로 균일하게 적용한다.

[0624] 일반적으로, 산화제 함유 조성물은 15 내지 50℃에서 0 내지 15분, 특히 0 내지 30분 동안 섬유상에 둔다.

[0625] 이어서, 산화제 비함유 조성물을 적용한다.

[0626] 통상적으로, 산화제 비함유 조성물은 15 내지 50℃에서 5 내지 45분, 특히 10 내지 25분 동안 섬유상에 둔다.

[0627] 산화제 비함유 조성물의 커플링제 및 현상제 화합물은 혼합물로서, 또는 별도로, 동시에 또는 연속해서 적용할 수 있다. 혼합물로서 적용하는 것이 바람직하다.

[0628] 본 발명의 방법의 한 가지 적합한 양태는, 예를 들면, 제EP 962218호, 특히 제3면 제9행 내지 제18행에 기재된 바와 같이 모발을 샴푸 또는 약산, 예를 들면, 시트르산 또는 타르타르산으로 세척하는 것이다.

[0629] 케라틴 섬유를 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용할 수 있는 산화 염료로 착색하기 위한 추가의 바람직한 방법은

[0630] 하나 이상의 커플링제 화합물, 현상제 화합물 및 산화제와 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 혼합하는 단계(a) 및

[0631] 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 바와 같은 혼합물과 접촉시키는 단계(b)를 포함한다.

[0632] 케라틴 섬유를 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용할 수 있는 산화 염료로 착색하기 위한 추가의 적합한 방법은

[0633] 자기산화성 화합물과 현상제 화합물 및 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 혼합하는 단계(a) 및

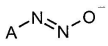
[0634] 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 바와 같은 혼합물과 접촉시키는 단계(b)를 포함한다.

[0635] 본 발명에 따라 사용되는 착색 조성물 및 임의로 사용되는 산화 염료 전구체는 액상 내지 페이스트상 제제(수성 또는 비수성)로 또는 건조 분말의 형태로 별도로 또는 함께 저장할 수 있다. 성분들을 액상 제제로 함께 저장하는 경우, 성분의 반응을 줄이기 위해 제제는 실질적으로 무수 상태여야 한다. 이들을 별도로 저장하는 경우, 반응 성분들을 단지 사용 직전에 서로 균질하게 혼합한다. 건조 저장의 경우, 사용 전에 소정량의 열수(50 내지 80℃)를 통상적으로 가하여 균일한 혼합물을 제조한다.

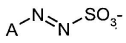
[0636] 본 발명은 특히, 화학식 I의 양이온성 황색 염료, 본 발명에 따르는 방법에 따라 제조한 화학식 I의 양이온성 황색 염료 또는 본 발명에 따르는 조성물과, 목적하는 순서로 연속해서 또는 동시에, 캡핑된 디아조늄 화합물 및 수용성 커플링 성분을, 초기에 커플링이 일어나지 않는 조건하에서 염색시키고자 하는 재료에 적용한 다음, 재료에 부착된 캡핑된 디아조늄 화합물을 커플링 성분과 반응시키는 방법에 관한 것이다.

[0637] 고려되는 캡핑된 디아조늄 화합물은, 예를 들면, 화학식 1의 안티디아조테이트, 화학식 2의 디아조설포네이트, 화학식 3의 트리아젠 및 화학식 4 또는 5의 사이클릭 트리아젠을 포함한다.

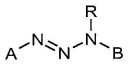
화학식 1



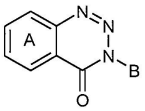
화학식 2



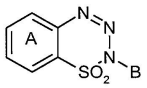
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기 화학식 1 내지 5에서,

A는 치환되지 않거나 치환된 방향족 또는 헤테로사이클릭 아민 라디칼이고,

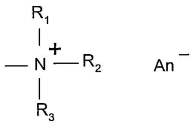
B는 치환되지 않거나 치환된 수용성 지방족 또는 방향족 아민 라디칼이며,

R은 치환되지 않거나 치환된 알킬 그룹이고,

이들 그룹 중의 하나 이상은 수용성 라디칼을 함유할 필요가 있다.

[0638] 수용성 라디칼로서는, 예를 들면, SO_3H, COOH, OH 또는 화학식 6의 4급화된 암모늄 라디칼이 고려된다.

화학식 6



상기 화학식 6에서,

R_1, R_2 및 R_3은 각각 서로 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 알킬이고,

An은 음이온이다.

[0639] 본 발명에 따르면, 알킬 그룹 R, R_1, R_2 및 R_3은 일반적으로 개방 쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸 또는 3급 부틸을 의미한다.

[0640] 이러한 알킬 라디칼은, 예를 들면, 하이드록시, 카복시, 할로겐, 시아노 또는 C_1-C_4 알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있다.

[0641] 알킬 그룹은 치환되지 않고, 각각 탄소수가 1 내지 4, 특히 1 또는 2인 것이 바람직하다.

[0642] 음이온 An으로서는, 무기 음이온과 유기 음이온 둘 다, 예를 들면, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드와 같은 할라이드, 설페이트, 황산수소, 메틸 설페이트, 포르메이트, 아세테이트 또는 락테이트가 고려된다.

[0643] 음이온은 일반적으로 제조방법에 의해 결정된다. 바람직하게는, 이는 클로라이드, 황산수소, 설페이트, 메토설페이트 또는 아세테이트이다.

[0644] A는 치환되지 않거나 치환된 방향족 또는 헤테로사이클릭 아민 라디칼이다. 적합한 라디칼은, 예를 들면, 아미노벤젠, 1- 또는 2-아미노나프탈렌, 2-아미노티오펜, 2-아미노-1,3-티아졸, 5-아미노-1,2-티아졸, 2-아미노-1,3-벤조티아졸, 1-아미노-2,3-벤조티아졸, 2-아미노이미다졸, 2-아미노-1,3,4-티아디아졸, 2-아미노-1,3,5-티아디아졸, 2-아미노-1,3,4-트리아졸, 3-, 7- 또는 8-아미노피라졸, 2-아미노벤즈이미다졸, 2-아미노-벤조피라졸, 2- 또는 4-아미노피리딘, 2-, 3-, 4-, 7- 또는 8-아미노퀴놀린, 2-아미노피리미딘 및 3-아미노이소옥사졸, 5-아미노퀴놀린, 4-아미노디페닐아민, 2-아미노디페닐 에테르 및 4-아미노아조벤젠의 치환되지 않거나 치환된 라디칼을 포함한다.

[0645] 이러한 라디칼은, 예를 들면, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, 할로겐, 예를 들면, 불소, 브롬 또는 염소, 니트로, 트리플루오로메틸, CN, SCN, C_1-C_4알킬설포닐, 페닐설포닐, 벤질설포닐, 디-C_1-C_4알킬아미노설포닐, C_1-C_4알킬카보닐아미노, C_1-C_4알콕시설포닐 또는 디하이드록시-C_1-C_4알킬아미노설포닐로 일치환되거나 다치환될 수 있다.

[0646] B는 치환되지 않거나 치환된 수용성 지방족 또는 방향족 아민 라디칼이며, 적당한 지방족 아민은 특히 카복실산 또는 설폰산 그룹을 갖는 것, 예를 들면, 메틸아미노아세트산(사르코신), 메틸아미노부티르산, 메틸아미노프로피온산, 에틸아미노아세트산, 에틸아미노부티르산, 1-메틸아미노에탄-2-설폰산, 1-에틸아미노에탄-2-설폰산 및 1-메틸아미노프로판-3-설폰산을 포함한다.

[0647] B의 방향족 아민으로서는, 특히 아닐린 화합물 및 아미노나프탈렌 화합물, 특히 카복실산 또는 설폰산 그룹을 갖는 것이 고려된다. 이러한 화합물의 아미노 그룹은 치환되지 않을 수 있지만, 예를 들면, 치환되지 않거나 치환된 C_1-C_4 알킬로 치환된 것이 바람직하며, 이의 적당한 치환체는 특히 하이드록시 또는 카복시이다.

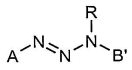
[0648] 적합한 커플링 성분은, 예를 들면, 관련 문헌으로부터 공지되고 아조 염료에 대해 통상적으로 사용되는 커플링 성분, 예를 들면, 벤젠 계열, 나프탈렌 계열, 개방 쇄 메틸렌-활성 화합물(예를 들면, 아실아세트아릴아미드) 및 헤테로사이클릭 계열의 것을 포함한다.

[0649] 화학식 1, 2, 4 및 5의 화합물은 공지되어 있거나 자체 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

[0650] B가 지방족 아민 라디칼인 화학식 3의 화합물도 마찬가지로 공지되어 있거나 자체 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

[0651] 화학식 7의 화합물도 자체 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

화학식 7



상기 화학식 7에서,

A는 치환되거나 치환되지 않은 수용성 방향족 또는 헤테로사이클릭 아민 라디칼이고,

B'는 치환되거나 치환되지 않은 수용성 지방족 또는 방향족 아민 라디칼이며,

R은 치환되거나 치환되지 않은 알킬 그룹이며, 마찬가지로 자체 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

[0652] 이들이 방향족 아민에 관한 것인 한, A 및 R의 경우, 화학식 1 내지 5에 제시된 정의 및 바람직한 의미가 적용되고, B'의 경우, 화학식 1 내지 5에 제시된 정의 및 바람직한 의미가 적용된다.

[0653] 화학식 7의 화합물은, 예를 들면, 화학식 A-NH_2의 아민을 통상의 방법으로 디아조화하여 이를 화학식 B'-NHR의 아민에 커플링시킴으로서 제조할 수 있고, 이때 화학식 B'-NHR의 아민으로서는, 방향족 환의 탄소원자가 아니라 질소원자에서 커플링된 화합물만이 고려된다. 이러한 화합물은 바람직하게는 4위치에서 치환된 아닐린유도체이다.

[0654] 본 발명에 따르는 염색방법의 제1 단계는 캡핑된 디아조늄 화합물과 수용성 커플링 성분 및 임의로 양이온성 직접 염료를 염색시키고자 하는 재료에 임의의 순서로 연속해서 또는 동시에 적용함을 포함하며, 여기서 적용은 초기에 커플링이 일어나지 않도록 하는 조건하에서 수행한다. 이는, 예를 들면, 재료를 캡핑된 디아조늄 화합물 또는 커플링 성분 및 임의로 양이온성 직접 염료를 포함하는 용액에 침지시키고, 이어서 경우에 따라, 헹구고 중간 건조시킨 후, 상기 재료를 제2 성분의 용액에 침지시킴으로써 수행한다. 그러나, 캡핑된 디아조늄 화합물과 커플링 성분 및 임의로 양이온성 직접 염료가 하나의 용액에 함께 존재하는 것이 바람직하다. 이러한 용액은 또한 분무 또는 유사한 방법에 의해 재료에 적용될 수 있으며, 상층만을 염색하고자 하는 것이 아니라면 투과가 충분해야 한다는 것을 주의해야 한다. 이러한 제1 단계에서, 디아조늄 화합물과 커플링 성분은 서로 반응하지 않아야 하며, 이는 바람직하게는 pH를 8 내지 12, 바람직하게는 9 내지 11로 유지시킴으로써 성취된다.

[0655] 이어서, 제2 단계에서, 디아조늄 화합물과 커플링 성분을, 바람직하게는 pH값을 5 내지 2, 특히 3 내지 4로 낮춤으로써 반응을 유발시킨다. pH값은 산 또는 적당한 완충 용액, 특히 시트르산 또는 시트르산 겔을 첨가하여 통상의 방법으로 낮춘다. 경우에 따라, 양이온성 직접 염료를 제2 단계에 사용할 수 있다. 이러한 경우에, 본 발명에 따르는 방법의 단계 1과 단계 2 중의 하나에서 양이온성 직접 염료를 사용하는 것이 필요하다.

[0656] 이어서, 염색된 재료는 통상의 방법으로, 예를 들면, 물로 헹군 후 건조시킴으로써 마무리한다.

[0657] 추가로, 본 발명에 있어서,

[0658] 케라틴 섬유를 알칼리 조건하에서 임의의 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 임의로 추가의 염료의 존재하에 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물, 커플링제 화합물 및 임의의 산화제와 접촉시키는 단계(d) 및

[0659] 임의로 추가의 염료, 특히 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물의 존재하에 산으로 처리하여 pH를 6 내지 2로 조절하는 단계(e)를 포함하고, 단, 단계(d) 또는 단계(e) 중의 적어도 하나의 단계에 하나 이상의 화학식 I의 화합물이 존재하는, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 캡핑된 디아조화 화합물로 염색하는 방법이 특히 바람직하다.

[0660] 캡핑된 디아조화 화합물과 커플링제 화합물 및 임의로 산화제는 임의의 목적하는 순서로 연속해서 또는 동시에 적용할 수 있다.

[0661] 그러나, 캡핑된 디아조화 화합물과 커플링제 화합물은 단일 조성물로 동시에 적용하는 것이 바람직하다.

[0662] 통상적으로, 염색 조성물은 50 내지 100g의 양으로 모발에 적용한다.

[0663] 본 발명의 명세서에서, "알칼리 조건"이라는 표현은 8 내지 10, 바람직하게는 9 내지 10, 특히 9.5 내지 10의 pH 범위를 나타낸다.

[0664] 염기, 예를 들면, 탄산나트륨, 암모니아 또는 수산화나트륨을 모발이나 염료 전구체, 캡핑된 디아조화 화합물 및/또는 수용성 커플링 성분이나 염료 전구체를 포함하는 착색 조성물에 첨가함으로써 통상적으로 알칼리 조건이 성취된다.

[0665] 이어서, 제2 단계에서, 디아조화 화합물 및 커플링제 화합물을, 바람직하게는 pH를 6 내지 2, 특히 3 내지 4로 낮춤으로써 반응시킨다.

[0666] 케라틴 섬유를 염색하기 위한 본 발명의 모든 방법의 바람직한 양태는 케라틴 섬유를 알칼리 조건하에서 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물 및 커플링제 화합물과 접촉시키되 마지막 공정 단계에서 pH를 2 내지 6의 범위로 조절함을 포함한다.

[0667] pH 조절은, 예를 들면, 제EP 962218호, 제3면 제12행 내지 제16행에 기재된 바와 같은 산을 첨가함으로써 통상의 방법으로 성취된다.

[0668] 산은, 예를 들면, 타르타르산 또는 시트르산, 시트르산 겔 및 임의의 산성 염료를 포함하는 적당한 완충 용액이다.

[0669] 산의 바람직한 기술적 형태는 용액, 겔, 크림, 포움, 컨디셔너, 에멀젼 또는 샴푸이고, 보다 바람직하게는 샴푸 또는 컨디셔너이다.

[0670] 제1 단계에서 적용되는 알칼리 착색 조성물의 양 대 제2 단계에서 적용되는 산 착색 조성물의 양의 비는 바람직하게는 약 1:3 내지 3:1, 특히 약 1:1이다.

[0671] 이러한 제1 알칼리 염색 조성물 및 이에 이은 산 염색 조성물은 각각 15 내지 45℃에서 5 내지 60분, 특히 20 내지 30℃에서 5 내지 45분 동안 섬유상에 둔다.

[0672] 본 발명에 따라 착색하기 위한 방법에서, 착색을 추가의 염료의 존재하에서 수행해야 하는지의 여부는 수득하고자 하는 색조에 따라 좌우될 것이다. 본 발명의 명세서에서, "추가의 염료"라는 표현은 바람직하게는 산화 염료, 디아조화 화합물, 캡핑된 디아조화 화합물 및/또는 커플링제 화합물 또는 산성 염료, 특히 선택된 양이온성, 음이온성 또는 하전되지 않은 직접 염료, 특히 제WO 95/01772호, 특히 제2면 제7행 내지 제4면 제1행, 바람직하게는 제4면 제35행 내지 제8면 제21행, 바람직하게는 제WO 01/66646호, 특히 제1면 제18행 내지 제3면 제16행에 기재된 바와 같은 양이온성 염료 또는 제WO 95/01772호, 특히 제8면 제34행 내지 제10면 제22행에 기재된 바와 같은 둘 이상의 양이온성 염료의 혼합물의 그룹으로부터 선택된 양이온성 염료를 나타낸다.

[0673] 케라틴 섬유를 캡핑된 디아조화 화합물과 커플링제 화합물로 염색하기 위한 방법의 바람직한 양태는 케라틴 섬유를 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물 및/또는 하나 이상의 커플링제 화합물과 접촉시킴을 포함한다.

[0674] 알칼리 조건하에서, 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물과 하나 이상의 커플링제 화합물 및 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 혼합하는 단계(f),

[0675] 임의로 하나 이상의 현상제 화합물과 산화제 및 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 혼합하는 단계(g),

[0676] 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 바와 같은 혼합물과 접촉시키는 단계(h) 및

[0677] 임의로 추가의 염료의 존재하에서, 산으로 처리하여 pH를 6 내지 2로 조절하는 단계(i)를 포함하고, 단, 단계(f) 또는 단계(g) 중의 적어도 하나의 단계에는, 화학식 I의 화합물이 존재하는, 캡핑된 디아조화 화합물과 하나 이상의 화학식 I의 화합물로 케라틴 섬유를 착색하기 위한 본 발명의 방법이 바람직하다.

[0678] 알칼리 조건하에서, 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물과 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 염기 및 산화제를 혼합하는 단계(a),

[0679] 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 바와 같은 혼합물과 접촉시키는 단계(b) 및

[0680] 임의로 추가의 염료의 존재하에서, 산으로 처리하여 pH를 6 내지 2로 조절하는 단계(c)를 포함하여, 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물로 케라틴 섬유를 염색하는 방법이 보다 바람직하다.

[0681] 알칼리 조건하에서, 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물과 하나 이상의 커플링제 화합물 및 임의로 하나 이상

의 화학식 I의 화합물과 임의로 하나 이상의 현상제 화합물 및 임의로 하나 이상의 자기산화성 화합물을 혼합하는 단계(a),

[0682] 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 바와 같은 혼합물과 접촉시키는 단계(b) 및

[0683] 임의로 추가의 염료의 존재하에서, 산 및 임의로 하나 이상의 화학식 I의 화합물로 처리하여 pH를 6 내지 2로 조절하는 단계(c)를 포함하고, 단, 단계(a) 또는 단계(c) 중의 적어도 하나의 단계에는, 화학식 I의 화합물이 존재하는, 캡핑된 디아조화 화합물로 케라틴 섬유를 착색하는 방법도 바람직하다.

[0684] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용할 수 있는, 케라틴 섬유를 2단계 직접 염색하기 위한 추가의 바람직한 방법은

[0685] 케라틴 섬유를 산화제 또는 산화제 함유 조성물과 접촉시키는 단계(a),

[0686] 케라틴 섬유를 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물, 하나 이상의 커플링제 화합물, 화학식 I의 화합물 및 임의로 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계(b) 및

[0687] 임의로 추가의 염료의 존재하에서, 산으로 처리하여 pH를 6 내지 2로 조절하는 단계(c)를 특징으로 하거나,

[0688] 케라틴 섬유를 하나 이상의 캡핑된 디아조화 화합물, 하나 이상의 커플링제 화합물, 화학식 I의 화합물 및 임의로 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계(a)

[0689] 케라틴 섬유를 산화제 또는 산화제 함유 조성물과 접촉시키는 단계(b) 및

[0690] 임의로 추가의 염료의 존재하에서, 산으로 처리하여 pH를 6 내지 2로 조절하는 단계(c)를 특징으로 한다.

[0691] 또한, 본 발명은 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물과 배합하여 사용할 수 있는 산성 염료로 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 착색하는 방법에 관한 것이기도 하다.

[0692] 당해 방법은 케라틴 섬유를 산성 염료 및 하나 이상의 화학식 I의 화합물과 접촉시키는 단계(a)를 포함한다.

[0693] 통상적으로, 산성 염료를 포함하는 염색 조성물은 50 내지 100g의 양으로 모발에 적용한다.

[0694] 이들 조성물을 15 내지 45℃에서 1 내지 30분, 특히 20 내지 30℃에서 0 내지 15분 동안 섬유상에 둔다.

[0695] 모발을 헹군 다음 샴푸로 세척하는 것이 바람직하며, 헹구지 않고 샴푸로 세척하는 것이 보다 바람직하다.

[0696] 여기서 사용되는 샴푸는 알킬설페이트 또는 폴리옥시에틸렌 알킬설페이트와 같은 통상의 음이온성 계면활성제를 5 내지 20% 함유하는 샴푸를 포함한다.

[0697] 추가로, 본 발명은 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물로 케라틴 함유 섬유를 처리함을 포함하여, 양이온성 반응 염료로 케라틴 함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0698] 케라틴 함유 섬유를 염색하기 위한 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태는 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 착색 유효량으로 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조한 염색 용액으로 섬유를 처리함을 포함한다.

[0699] 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료는, 총 염료를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 5%, 특히 0.01 내지 1%의 착색 유효량으로 본 발명에 따르는 염료 조성물에 존재한다.

[0700] 케라틴 함유 섬유는 통상적으로 20 내지 25℃에서 약 30분 동안 염색 용액으로 처리한다.

[0701] 본 발명의 추가의 바람직한 양태는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)에 이어, 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액(b)으로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색 방법에 관한 것이다.

[0702] 통상적으로, 케라틴 함유 섬유는 20 내지 25℃에서 약 3 내지 10분, 바람직하게는 4 내지 6분 동안 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한다.

[0703] 본 발명의 바람직한 양태는 티올 유도체를 포함하는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)과 양이온성 디클로로트리아진 반응 염료 또는 양이온성 모노플루오로모노클로로피리미딘 반응 염료를 포함하는 염색 용액(b)과의 혼합물로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색방법에 관한 것이다.

[0704] 일반적으로, 모발을 염색 용액 및/또는 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한 후 모발을 헹구는 것이 바람직할 수 있다.

[0705] 또한, 본 발명은 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 모발을 염색하기 위한, 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물의 용도에 관한 것이기도 하다.

[0706] 본 발명에 따르는 양이온성 반응 염료를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 염색한 모발의 세척 견뢰도는 종래의 퍼머넌트 산화 염료의 세척 견뢰도보다 더 우수하다.

[0707] 추가로, 본 발명은 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물로 케라틴 함유 섬유를 처리함을 포함하여, 양이온성 반응 염료로 케라틴 함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0708] 케라틴 함유 섬유를 염색하기 위한 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태는 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 착색 유효량으로 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액으로 섬유를 처리함을 포함한다.

[0709] 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료는, 총 염료를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 5%, 특히 0.01 내지 1%의 착색 유효량으로 본 발명에 따르는 염료 조성물에 존재한다.

[0710] 케라틴 함유 섬유는 통상적으로 20 내지 25℃에서 약 30분 동안 염색 용액으로 처리한다.

[0711] 본 발명의 추가의 바람직한 양태는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)에 이어, 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액(b)으로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색 방법에 관한 것이다.

[0712] 통상적으로, 케라틴 함유 섬유는 20 내지 25℃에서 약 3 내지 10분, 바람직하게는 4 내지 6분 동안 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한다.

[0713] 본 발명의 바람직한 양태는 티올 유도체를 포함하는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)과 양이온성 디클로로트리아진 반응 염료 또는 양이온성 모노플루오로모노클로로피리미딘 반응 염료를 포함하는 염색 용액(b)과의 혼합물로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색방법에 관한 것이다.

[0714] 일반적으로, 모발을 염색 용액 및/또는 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한 후 모발을 헹구는 것이 바람직할 수 있다.

[0715] 또한, 본 발명은 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 모발을 염색하기 위한, 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물의 용도에 관한 것이기도 하다.

[0716] 본 발명에 따르는 양이온성 반응 염료를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 염색한 모발의 세척 견뢰도는 종래의 퍼머넌트 산화 염료의 세척 견뢰도보다 더 우수하다.

[0717] 추가로, 본 발명은 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물로 케라틴 함유 섬유를 처리함을 포함하여, 양이온성 반응 염료로 케라틴 함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0718] 케라틴 함유 섬유를 염색하기 위한 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태는 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 착색 유효량으로 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액으로 섬유를 처리함을 포함한다.

[0719] 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료는, 총 염료를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 5%, 특히 0.01 내지 1%의 착색 유효량으로 본 발명에 따르는 염료 조성물에 존재한다.

[0720] 케라틴 함유 섬유는 통상적으로 20 내지 25℃에서 약 30분 동안 염색 용액으로 처리한다.

[0721] 본 발명의 추가의 바람직한 양태는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)에 이어, 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액(b)으로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색 방법에 관한 것이다.

[0722] 통상적으로, 케라틴 함유 섬유는 20 내지 25℃에서 약 3 내지 10분, 바람직하게는 4 내지 6분 동안 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한다.

[0723] 본 발명의 바람직한 양태는 티올 유도체를 포함하는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)과 양이온성 디클로로트리아진 반응 염료 또는 양이온성 모노플루오로모노클로로피리미딘 반응 염료를 포함하는 염색 용액(b)과의 혼합물로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색방법에 관한 것이다.

[0724] 일반적으로, 모발을 염색 용액 및/또는 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한 후 모발을 헹구는 것이 바람직할 수 있다.

[0725] 또한, 본 발명은 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 모발을 염색하기 위한, 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물의 용도에 관한 것이기도 하다.

[0726] 본 발명에 따르는 양이온성 반응 염료를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 염색한 모발의 세척 견뢰도는 종래의 퍼머넌트 산화 염료의 세척 견뢰도보다 더 우수하다.

[0727] 추가로, 본 발명은 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물로 케라틴 함유 섬유를 처리함을 포함하여, 양이온성 반응 염료로 케라틴 함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0728] 케라틴 함유 섬유를 염색하기 위한 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태는 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 착색 유효량으로 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액으로 섬유를 처리함을 포함한다.

[0729] 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료는, 총 염료를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 5%, 특히 0.01 내지 1%의 착색 유효량으로 본 발명에 따르는 염료 조성물에 존재한다.

[0730] 케라틴 함유 섬유는 통상적으로 20 내지 25℃에서 약 30분 동안 염색 용액으로 처리한다.

[0731] 본 발명의 추가의 바람직한 양태는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)에 이어, 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액(b)으로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색 방법에 관한 것이다.

[0732] 통상적으로, 케라틴 함유 섬유는 20 내지 25℃에서 약 3 내지 10분, 바람직하게는 4 내지 6분 동안 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한다.

[0733] 본 발명의 바람직한 양태는 티올 유도체를 포함하는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)과 양이온성 디클로로트리아진 반응 염료 또는 양이온성 모노플루오로모노클로로피리미딘 반응 염료를 포함하는 염색 용액(b)과의 혼합물로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색방법에 관한 것이다.

[0734] 일반적으로, 모발을 염색 용액 및/또는 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한 후 모발을 헹구는 것이 바람직할 수 있다.

[0735] 또한, 본 발명은 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 모발을 염색하기 위한, 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물의 용도에 관한 것이기도 하다.

[0736] 본 발명에 따르는 양이온성 반응 염료를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 염색한 모발의 세척 견뢰도는 종래의 퍼머넌트 산화 염료의 세척 견뢰도보다 더 우수하다.

[0737] 추가로, 본 발명은 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물로 케라틴 함유 섬유를 처리함을 포함하여, 양이온성 반응 염료로 케라틴 함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0738] 케라틴 함유 섬유를 염색하기 위한 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태는 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 착색 유효량으로 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액으로 섬유를 처리함을 포함한다.

[0739] 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료는, 총 염료를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 5%, 특히 0.01 내지 1%의 착색 유효량으로 본 발명에 따르는 염료 조성물에 존재한다.

[0740] 케라틴 함유 섬유는 통상적으로 20 내지 25℃에서 약 30분 동안 염색 용액으로 처리한다.

[0741] 본 발명의 추가의 바람직한 양태는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)에 이어, 화학식 I의 양이온성 반응 염료를 포함하는, 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색 용액(b)으로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색 방법에 관한 것이다.

[0742] 통상적으로, 케라틴 함유 섬유는 20 내지 25℃에서 약 3 내지 10분, 바람직하게는 4 내지 6분 동안 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한다.

[0743] 본 발명의 바람직한 양태는 티올 유도체를 포함하는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액(a)과 양이온성 디클로로트리아진 반응 염료 또는 양이온성 모노플루오로모노클로로피리미딘 반응 염료를 포함하는 염색 용액(b)과의 혼합물로 모발을 처리함을 포함하는 모발의 염색방법에 관한 것이다.

[0744] 일반적으로, 모발을 염색 용액 및/또는 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한 후 모발을 헹구는 것이 바람직할 수 있다.

[0745] 또한, 본 발명은 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 모발을 염색하기 위한, 도입부에 정의된 양이온성 반응 염료 또는 본 발명에 따르는 염료 조성물의 용도에 관한 것이기도 하다.

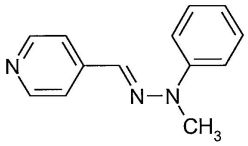
[0746] 본 발명에 따르는 염료는 선명한 색조를 특징으로 한다. 이들은 유기 재료, 예를 들면, 케라틴, 울, 가죽, 실크, 셀룰로즈 또는 폴리아미드, 특히 케라틴 함유 섬유, 면 또는 나일론, 바람직하게는 사람 모발을 염색하는 데 적합하다. 수득된 염색물은 색조의 짙음 및 우수한 세탁견뢰도, 예를 들면, 빛, 세발 및 마찰에 대한 견뢰도를 특징으로 한다. 본 발명에 따르는 염료의 안정성 및 저장안정성은 탁월하다. 따라서, 이들은 산화 및 환원 조건하에서 염색하는 데 특히 적합하다.

[0747] 다음 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 제한하는 것은 아니다. 달리 언급하지 않는 한, 부 및 %는 중량 기준이다. 염료의 양에 대한 데이타는 염색하고자 하는 재료를 기준으로 한다.

[0748] 실시예 1

[0749] (a) 하이드라존 제조

[0750] 100% N-메틸페닐하이드라진 17g을 20℃에서 교반하면서 물 42g 중의 황산 14g의 혼합물에 가한다. 이를 교반하면서, 4-피리딘알데히드 16.5g을 15분 동안 혼합물에 가한 다음 추가로 1시간 동안 교반을 계속한다. 물 중의 36% 수산화나트륨 용액을, 반응 혼합물의 pH값이 pH 2.2에 도달할 때까지 가한다. 이어서, 혼합물을 60℃로 가열하고, 이 온도에서 염화나트륨 2.7g을 가한 다음 이 온도에서 추가로 1시간 동안 교반을 수행한다. 이어서, 생성된 반응 혼합물을 여과하고, 필터 케이크를 분리하여 70℃에서 진공 건조시킨다. 화학식



의 화합물인 오렌지색 분말 42g이 수득된다.

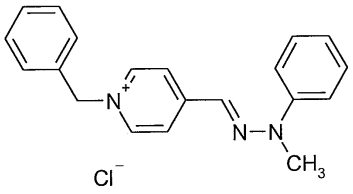
[0751] 삭제

[0752] 삭제

[0753] (b) 4급화

[0754] 36% 수산화나트륨 8.4g을 물 50g, 얼음 20g, 벤질 클로라이드 13.4g 및 실시예 1a에 따라 제조된 하이드라존 21.3g으로 이루어진 온도가 10℃인 혼합물에 30분 동안 가한다. 이어서, 수득된 혼합물을 추가로 2시간 동안 교반하며, 이때 pH는 36% 수산화나트륨 5g을 첨가하여 pH 6 내지 7로 유지시키고 온도는 25℃를 초과하지 않도록 한다. 그후, 수득된 생성물을 여과한다. 필터 케이크를 물 50g으로 세척한 다음 70℃에서 진공 건조시킨다. 화학식 VII의 고체 오렌지색 생성물 49g이 수득되며, 이후에 이를 2-프로판올로부터 2회 재결정화시킨다.

[0755] 화학식 VII

[0756] 

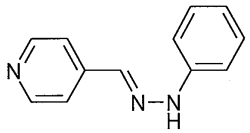
[0757] 실시예 2

[0758] (a) 하이드라존 제조

[0759] 100% 페닐하이드라진 16.2g을 20℃에서 교반하면서 물 42g 중의 황산 14g의 혼합물에 가한다. 이어서, 교반하

면서, 4-피리딘알데히드 16.5g을 15분 동안 혼합물에 가한 다음 추가로 1시간 동안 교반을 계속한다. 이어서, 물 중의 36% 수산화나트륨 용액을, 반응 혼합물의 pH값이 pH 2.2에 도달할 때까지 가한다. 이어서, 혼합물을 60℃로 가열하고, 이 온도에서 염화나트륨 2.7g을 가한 다음 이 온도에서 추가로 1시간 동안 교반을 수행한다. 이어서, 생성된 반응 혼합물을 여과하고, 필터 케이크를 분리하여 70℃에서 진공 건조시킨다. 화학식 VIII의 화합물인 오렌지색 분말 42g이 수득된다.

화학식 VIII

[0760] 

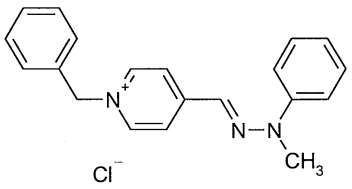
[0761] (b) 4급화

[0762] 36% 수산화나트륨 8.4g을 20℃에서 30분 동안 물 50g, 얼음 20g, 벤질 클로라이드 13.4g 및 실시예 2a에 따라 제조된 하이드라존 21.3g의 혼합물에 가한다. 첨가하는 동안 온도가 10℃로 강하한다. 이어서, 36% 수산화나트륨 8.4g을 가한 다음 20℃에서 추가로 2시간 동안 교반을 수행하며, 이때 pH값은 36% 수산화나트륨 5g을 첨가하여 pH 6 내지 7로 유지시키고 온도는 25℃를 초과하지 않도록 한다. 이어서, 4급화된 생성물을 함유하는 반응 용액을 실시예 2c에 따라 메틸화시킨다.

[0763] (c) 메틸화

[0764] 디메틸 설페이트 20.4g을 0 내지 5℃에서 얼음 22g과 함께 실시예 2b로부터의 반응 용액에 가한다. 이어서, 교반하면서, 36% 수산화나트륨 용액 14.3g을 반응 용액에 가하고, 교반을 추가로 30분 동안 수행하면 온도가 15℃로 상승한다. 이어서, 36% 수산화나트륨 용액 5.5g을, pH값이 pH 12 내지 13으로 유지될 수 있도록 하는 속도로 다시 가한다. 이어서, 이 pH 범위에서 추가로 1.5시간 동안 교반을 수행한다. 이어서, 반응 혼합물을 60℃로 가열하여 이 온도에서 추가로 1시간 동안 교반한다. 이어서, 충분한 황산을 60℃에서, pH값이 pH 6 내지 7에 도달하도록 가한다. 이어서, 반응 혼합물을 20℃로 냉각시켜 결정을 석출시킨다. 결정을 여과 제거한 다음 각각 50㎖의 물을 사용하여 3회 세척하고, 이어서 진공 건조시킨다. 화학식 VII의 고체 황색 생성물 47g이 수득된다. 이어서, 화학식 VII의 생성물을 2-프로판올로부터 2회 재결정화시킨다.

[0765] 화학식 VII

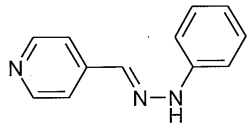
[0766] 

[0767] 실시예 3

[0768] (a) 하이드라존 제조

[0769] 100% 페닐하이드라진 16.2g을 20℃에서 교반하면서 물 42g 중의 황산 14g의 혼합물에 가한다. 이어서, 교반하면서, 4-피리딘알데히드 16.5g을 15분 동안 황산 함유 혼합물에 가한 다음 추가로 1시간 동안 교반을 계속한다. 이어서, 물 중의 36% 수산화나트륨 용액을, 반응 혼합물의 pH값이 pH 2.2에 도달할 때까지 가한다. 이어서, 혼합물을 60℃로 가열하고, 이 온도에서 염화나트륨 2.7g을 가한 다음 이 온도에서 추가로 1시간 동안 교반을 수행한다. 이어서, 생성된 반응 혼합물을 여과하고, 필터 케이크를 분리하여 70℃에서 진공 건조시킨다. 화학식 VIII의 화합물인 오렌지색 분말 39.3g이 수득된다.

[0770] 화학식 VIII



[0771]

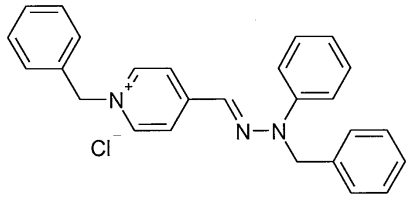
[0772] (b) 4급화

[0773] 36% 수산화나트륨 6g을 5℃의 온도에서, pH값이 pH 6 내지 7로 유지될 수 있도록 하는 속도로, 벤질 클로라이드 27.6g, 물 50g, 얼음 22g 및 실시예 3a에 따라 제조된 하이드라존 29.3g의 혼합물에 가한다. 20℃, pH 6 내지 7에서 추가로 2.5시간 동안 교반을 수행하여, 4급화된 생성물을 함유하는 반응 용액을 실시예 3c에 따라 벤질화시킨다.

[0774] (c) 벤질화

[0775] 2-프로판올 50㎖와 36% 수산화나트륨 14.2g의 혼합물을 15분 동안 실시예 3b로부터의 반응 용액에 가한다. 이어서, 추가로 5시간 동안 교반을 수행하면 온도가 35℃로 상승하고 pH값은 pH 12로 증가한다. 이후에, 2상 액체 반응 혼합물이 수득된다. 하부 상을 분리 제거하여 결정을 석출시킨다. 결정을 여과 제거하고 2-프로판올 50㎖로 3회 세척한 다음 진공 건조시킨다. 화학식 IX의 고체 황색 생성물이 수득된다. 이어서, 화학식 IX의 화합물을 2-프로판올로부터 2회 재결정화시킨다. 화학식 IX의 생성물 17.4g이 수득된다.

화학식 IX



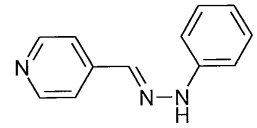
[0776]

[0777] 실시예 4

[0778] (a) 하이드라존 제조

[0779] 100% 페닐하이드라진 16.2g을 20℃에서 교반하면서 물 42g 중의 황산 14g의 혼합물에 가한다. 이어서, 교반하면서, 4-피리딘알데히드 16.5g을 15분 동안 황산 함유 혼합물에 가한 다음 혼합물을 추가로 1시간 동안 교반한다. 이어서, 물 중의 36% 수산화나트륨 용액을, 반응 혼합물의 pH값이 pH 2.2에 도달할 때까지 가한다. 이어서, 혼합물을 60℃로 가열하고, 이 온도에서 염화나트륨 2.7g을 가한 다음 이 온도에서 추가로 1시간 동안 교반을 수행한다. 이어서, 생성된 반응 혼합물을 여과하고, 필터 케이크를 분리하여 70℃에서 진공 건조시킨다. 화학식 VIII의 화합물인 오렌지색 분말 39.3g이 수득된다.

[0780] 화학식 VIII



[0781]

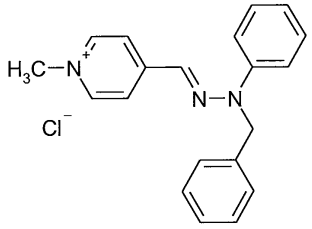
[0782] (b) 4급화

[0783] 0℃의 온도에서, 디메틸 설페이트 13.4g에 이어 36% 수산화나트륨 8.3g을 물 50g, 얼음 22g 및 실시예 4a에 따라 제조된 하이드라존 29.3g의 혼합물에 가한다. 30분 동안 교반한 후, 반응 용액의 온도가 15℃로 상승한다. 이어서, 36% 수산화나트륨 5.5g을, pH값을 pH 6 내지 7로 유지시킬 수 있고 온도가 35℃를 초과하지 않도록 하는 속도로 가한다. 30℃, pH 6 내지 7에서 추가로 0.5시간 동안 교반을 수행하여, 4급화된 생성물을 함유하는 반응 용액을 실시예 4c에 따라 벤질화시킨다.

[0784] (c) 벤질화

[0785] 얼음 36g과 벤질 클로라이드 13.4g을 실시예 4b로부터의 반응 용액에 가한다. 온도가 0 내지 5℃의 범위로 강하한다. 이어서, 36% 수산화나트륨 19.4g을 교반하면서 15분 동안 반응 용액에 가하여, 추가로 2시간 동안 교반을 계속하면, 온도가 22℃로 상승한다. 이어서, 온도를 60℃로 증가시켜 추가로 1시간 동안 교반을 계속한다. 이어서, 60℃에서, 충분한 황산을, pH값이 pH 6 내지 7에 도달하도록 가한다. 이후에, 2상 액체 반응 혼합물이 수득된다. 하부 상을 분리 제거하여 물 50㎖로 세척한 다음 진공 건조시킨다. 화학식 X의 고체 황색 생성물 38g이 수득된다. 이어서, 화학식 X의 생성물을 2-프로판올로부터 2회 재결정화시킨다.

화학식 X

[0786] 

[0787] 실시예 5

[0788] 탈색된 흰색 머리카락을 실온에서, 본 발명의 실시예 1 또는 2에 따라 제조된 화학식 VII의 염료 0.1중량% 및 비이온성 표면 활성 화합물[플랜타렌(Plantaren) 2000®]의 강알칼리성 용액(여기서, 이의 pH는 시트르산을 사용하여 pH 9.5로 조절한다)을 포함하는 조성물로 처리한다.

[0789] 10분 후, 머리카락은 황색을 띠는데, 이것은 10회 샴푸한 후에도 여전히 매우 짙었다. 이러한 방법으로 염색한 머리카락의 색상은 손상된 모발 및 손상되지 않은 모발, 특히 퍼머넌트 웨이브 둘 다에서 세척 및 일광 견뢰도가 매우 우수함을 특징으로 한다.

[0790] 실시예 6

[0791] 중간 정도의 금발의 손상되지 않은 머리카락을 실온에서, 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 화학식 IX의 염료 0.1중량% 및 비이온성 표면 활성 화합물[플랜타렌 2000®]의 강알칼리성 용액(여기서, 이의 pH는 시트르산을 사용하여 pH 5.5로 조절한다)을 포함하는 조성물로 처리한다.

[0792] 단시간 후, 머리카락은 황색을 띠는데, 이것은 10회 샴푸한 후에도 여전히 매우 짙었다. 이러한 방법으로 염색한 머리카락의 색상은, 특히 퍼머넌트 웨이브인 경우에도, 세척 및 일광 견뢰도가 매우 우수함을 특징으로 한다.

[0793] 실시예 7

[0794] 탈색된 모발을 실온에서 30분 동안, 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 X의 염료 0.1중량%를 포함하는 에멀젼형 조성물 및 세테아릴 알콜 3.5%, 세테아레트-80 1.0%, 글리세롤 모노- 디-스테아레이트 0.5%, 스테아르아미드 DEA 3.0%, 스테아르암포프로필 설포네이트 1.0%, 폴리쿼터늄-6 0.5% 및 물로 이루어진 혼합물로 처리한 다음 세척한다.

[0795] 그 결과, 모발은 세척 및 일광 견뢰도가 우수한 선명한 황색으로 염색된다.

[0796] 실시예 8

[0797] 갈색 모발을 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 X의 염료 1중량%를 포함하는 pH 9.8의 에멀젼형 조성물 5g, 및 세틸 스테아릴 알콜 11.00%, 올레트-5 5.0%, 올레산 2.5%, 스테아르산 모노에탄올아미드 2.5%, 코코넛

지방산 모노에탄올아미드 2.5%, 나트륨 라우릴 설페이트 1.7%, 1,2-프로판디올 1.0%, 염화암모늄 0.5%, EDTA, 사나트륨염 0.2%, 향료 0.4%, 밀 단백질 가수분해물 0.2% 및 실리카 0.1%로 이루어진 혼합물 및 6% 과산화수소 5g으로 처리한다. 30분의 작용 시간 후, 모발을 세척하고 샴푸하여 다시 세척한 다음 건조시킨다.

[0798] 그 결과, 세척, 마찰 및 일광 견뢰도가 우수함을 특징으로 하는 매우 선명한 황색으로 염색된다.

[0799] 실시예 9

[0800] 갈색 모발을 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 X의 염료 0.5중량%를 포함하는 pH 9.8의 에멀젼형 조성물 5g, 및 세틸 스테아릴 알콜 11.00%, 올레트-5 5.0%, 올레산 2.5%, 스테아르산 모노에탄올아미드 2.5%, 코코넛 지방산 모노에탄올아미드 2.5%, 나트륨 라우릴 설페이트 1.7%, 1,2-프로판디올 1.0%, 염화암모늄 0.5%, EDTA, 사나트륨염 0.2%, 향료 0.4%, 밀 단백질 가수분해물 0.2%, 실리카 0.1%, 톨루엔-2,5-디아미노설페이트 0.07%, 레조르신올 0.02%, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀 0.01%, 4-아미노-m-크레졸 0.03% 및 2-아미노-3-하이드록시피리딘 0.001%로 이루어진 혼합물 및 6% 과산화수소 5g으로 처리한다. 30분의 작용 시간 후, 모발을 세척하고 샴푸하여 다시 세척한 다음 건조시킨다.

[0801] 그 결과, 세척, 마찰 및 일광 견뢰도가 우수함을 특징으로 하는 매우 선명한 황금색으로 염색된다.

[0802] 실시예 10

[0803] 중간 정도의 금발의 손상되지 않은 사람 모발을 실온에서, 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 X의 염료 0.1중량%, 적색 염료 베이직 레드 51 0.1중량% 및 비이온성 표면 활성 화합물[플랜타렌 2000^{R}]의 강알칼리성 용액(여기서, 이의 pH는 시트르산을 사용하여 pH 9.5로 조절한다)을 포함하는 조성물로 처리한다.

[0804] 그 결과, 10분 후, 세척, 마찰 및 일광 견뢰도가 매우 우수함을 특징으로 하는 염색이 이루어진다.

[0805] 실시예 10a의 과정은 화학식 X의 화합물을 화학식 IX의 화합물로 대체하는것을 제외하고는 실시예 10에 따른다.

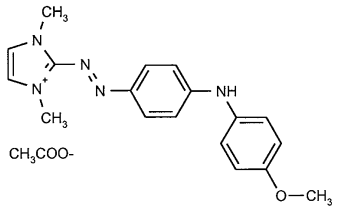
[0806] 실시예 10b의 과정은 화학식 X의 화합물을 화학식 VII의 화합물로 대체하는것을 제외하고는 실시예 10에 따른다.

[0807] 실시예 10c의 과정은 화학식 X의 화합물을 화학식 IX의 화합물로 대체하는것을 제외하고는 실시예 10에 따른다.

[0808] 실시예 10d의 과정은 화학식 X의 화합물을 화학식 VII의 화합물로 대체하는것을 제외하고는 실시예 10에 따른다.

[0809] 실시예 11

[0810] 진한 금발의 손상되지 않은 사람 모발을 실온에서, 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 화학식 X의 염료 0.1중량%, 제WO 01/66646호 실시예 4와 유사하게 제조된 화학식



의 바이올렛 염료 0.1중량% 및 비이온성 표면 활성 화합물[플랜타렌 2000^{R}]의 강알칼리성 용액(여기서, 이의 pH는 시트르산을 사용하여 pH 9.5로 조절한다)을 포함하는 조성물로 처리한다.

[0811] 그 결과, 20분 후, 세척, 마찰, 일광 및 퍼머넌트 웨이브에 대한 견뢰도가 매우 우수함을 특징으로 하는 짙은 구리빛-적색으로 염색된다.

[0812] 실시예 12

[0813] 탈색된 머리카락을 6% 과산화수소 용액과 올레산 10중량%, 톨루엔-2,5-디아미노설페이트 0.07중량%, 레조르신올 0.02중량%, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀 0.03중량%, 4-아미노-m-크레졸 0.03중량%, 2-아미노-3-하이드록시피리딘 0.001중량%, 아황산나트륨 1.0중량%, 아스코르브산 0.5중량% 및 더해서 100%로 되도록 하는 양의 물로 이루어진 조성을 갖는 산화 염료 전구체를 동일한 중량부로 혼합하여 수득된 pH 9.8의 염색 조성물로 염색한다.

[0814] 조성물을 15분 동안 작용시킨 다음 헹구어내지 않은 채로, 본 발명의 실시예 1 또는 2에 따르는 화학식 VII의 염료 0.1%를 포함하는 12.5% 수성 시트르산 겔을 초기에 사용된 염료의 양에 상응하는 양으로 모발에 적용한 다음 완벽하게 빗질하여 pH 7을 수득한다. 이어서, 추가로 15분 동안 작용시킨 다음 모발을 물로 헹구어 건조시킨다. 그 결과, 세척, 마찰 및 일광 견뢰도가 우수함을 특징으로 하는 짙은 인상적인 금색으로 염색된다.

[0815] 실시예 13

[0816] 중간 정도의 금발의 머리카락을 6% 과산화수소 용액과 올레산 10중량%, 톨루엔-2,5-디아미노설페이트 0.07중량%, 레조르신올 0.02중량%, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀 0.03중량%, 4-아미노-m-크레졸 0.03중량%, 2-아미노-3-하이드록시피리딘 0.001중량%, 아황산나트륨 1.0중량%, 아스코르브산 0.5중량% 및 더해서 100%로 되도록 하는 양의 물로 이루어진 조성을 갖는 산화 염료 전구체를 동일한 중량부로 혼합하여 수득된 pH 9.8의 염색 조성물로 염색한다.

[0817] 조성물을 15분 동안 작용시킨 다음 헹구어내지 않은 채로, 실시예 12에 따르는 상기한 조성의 산화 염료 전구체와 6% 과산화수소 용액 및 본 발명의 실시예 1에 따르는 화학식 VII의 염료 1%를 포함하는 12.5% 수성 시트르산 겔을 동일 중량부로 혼합하여 수득한 염색 조성물을 모발에 적용한다. 모발을 완벽하게 빗질하여 pH 7을 수득한다. 이어서, 추가로 15분 동안 작용시킨 다음 모발을 물로 헹구어 건조시킨다. 그 결과, 세척, 마찰 및 일광 견뢰도가 우수함을 특징으로 하는 짙은 인상적인 금색으로 염색된다.

[0818] 실시예 14

[0819] 탈색된 머리카락을 6% 과산화수소 용액과 올레산 10중량%, 톨루엔-2,5-디아미노설페이트 0.07중량%, 레조르신올 0.02중량%, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀 0.03중량%, 4-아미노-m-크레졸 0.03중량%, 2-아미노-3-하이드록시피리딘 0.001중량%, 아황산나트륨 1.0중량%, 아스코르브산 0.5중량% 및 더해서 100%로 되도록 하는 양의 물로 이루어진 조성을 갖는 산화 염료 전구체를 동일한 중량부로 혼합하여 수득된 pH 9.8의 염색 조성물로 염색한다.

[0820] 조성물을 15분 동안 작용시킨 다음 헹구어내지 않은 채로, 실시예 12에 따르는 상기한 조성의 산화 염료 전구체와 6% 과산화수소 용액 및 본 발명의 실시예 1 또는 2에 따르는 화학식 VII의 염료 1%를 포함하는 알칼리 용액을 동일 중량부로 혼합하여 수득한 염색 조성물을 모발에 적용한다. 모발을 완벽하게 빗질하여 pH 7을 수득한다. 이어서, 추가로 15분 동안 작용시킨 다음 모발을 물로 헹구어 건조시킨다. 그 결과, 세척, 마찰 및 일광 견뢰도가 우수함을 특징으로 하는 짙은 인상적인 금색으로 염색된다.

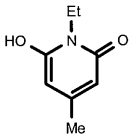
[0821] 실시예 15

[0822] 금발의 손상되지 않은 머리카락을 조성물 A 10g으로 염색한다.

[0823] 조성물 A

[0824]

세틸 스테아릴 알콜	11.00
올레트-5	5.0
올레산	2.5
스테아르산 모노에탄올아미드	2.5
코코넛 지방산 모노에탄올아미드	2.5
나트륨 라우릴 설페이트	1.7
1,2-프로판디올	1.0
염화암모늄	0.5
EDTA, 사나트륨염	0.2
향료	0.4
밀 단백질 가수분해물	0.2

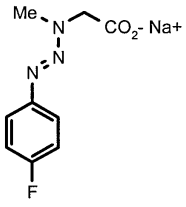
실리카	0.1
실시예 2의 화학식 VII에 따르는 염료	0.1
실시예 15a에 상응하는 트리아젠	4.66
커플링제(시판품) 	5.76
조성물 A : pH값	10

[0825] 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 머리카락상에 둔다. 이어서, 2% 수성 시트르산 겔과 4% 나트륨 시트레이트와의 혼합물 10g을 머리카락에 적용한 다음 완벽하게 빗질하여 머리카락의 pH값이 약 3이 되도록 한다. 5분 동안 작용시킨 다음, 머리카락을 완전히 헹구어 건조시킨다.

[0826] 그 결과, 세척 및 마찰에 대한 견뢰도가 우수함을 특징으로 하는, 강하고 짙은 인상적인 주홍빛-적색으로 염색된다.

[0827] 실시예 15a

[0828] 트리아젠의 제조 : 4-플루오로-1-아미노벤젠 43.4g을 32% 염산 81g과 혼합하여 혼합물을 0℃로 냉각시킨다. 이어서, 1시간 동안, 교반하면서 4N 수성 아질산나트륨 용액 75㎖를 적가하되, 온도는 0 내지 5℃로 유지시킨다. 이어서, 생성된 용액을 0 내지 5℃의 온도에서 15분에 걸쳐 물 250㎖ 중의 사르코신 30g과 탄산나트륨 90g의 수용액에 적가한다. 생성된 갈색 현탁액을 여과하고, 잔사를 에탄올로부터 재결정화하여 공기중에서 건조시킨다.



화학식 의 1-(4-플루오로페닐)-3-(카복시메틸)트리아젠이 수득된다.

[0829] 실시예 G(응용)

[0830] 하기의 표에 따르는 사람 모발을 착색하기 위한 조성물 A, B, C, D, E, F 및 G

[0831]

조성물	A	B	C	단일 화합물 D1-D8을 포함하는 조성물	단일 화합물 E6-E9를 포함하는 조성물	F*	단일 화합물 G6-G8을 포함하는 조성물

세틸 스테아릴 알콜	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0		11.0
올레트-5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.1	5.0
올레산	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.05	2.5
스테아르산 모노에탄올아미드	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.1	2.5
코코넛 지방산 모노에탄올아미드	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.5
나트륨 라우릴 설페이트	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	10	1.7
1,2-프로판디올	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	15	1.0
염화암모늄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	10	0.5
EDTA, 사나트륨염	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	3.5	0.2
향료	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	pH	0.4
밀 단백질 가수분해물	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	2.9	0.2
실리카	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.5	0.1
2,5-디아미노톨루엔 설페이트	9.33	12.0	0.7	0.4	0.7	더해서	0.4
4-아미노-2-하이드록시톨루엔	9.2	3	0.5	9.2	0.5	100	9.2
2,5,6-트리아미노-4-하이드록시피리미딘 설페이트	9.8	9.2	0.2	9.8	0.2		9.8
아황산나트륨	더해서	9.8	1.0	더해서	1.0		더해서
아스코르브산	100	더해서	0.5	100	0.5		100
실시예 15a의 트리아젠		100	9.2		0.4		
실시예 15의 커플링제			9.8		9.2		
직접 염료**			더해서		9.8		
직접 염료***			100		더해서		
직접 염료****					100		
블랙 컬러 No.401							
퍼플 컬러 401							
오렌지 컬러 No.205							
벤질 알콜							
에틸렌 카보네이트							
프로필렌 카보네이트							
에탄올							
락트산							
탄산나트륨							
용액							
하이드록시에틸 셀룰로즈							
암모니아(25%)							
조성물 : pH							
물							

[0832] *F : 미국 특허 제6,248,314호로부터 공지된 염료 혼합물

[0833] ** 직접 염료 :

[0834] 직접 염료 D1, 베이직 옐로우 87;

[0835] 직접 염료 D2, 베이직 오렌지 31;

[0836] 직접 염료 D3, 베이직 레드 51;

[0837] 직접 염료 D4, 제WO 01/66646호에 기재된 바와 같은 실시예 4의 양이온성 염료;

[0838] 직접 염료 D5, 제WO 02/31056호에 기재된 바와 같은 화학식 106의 화합물, 실시예 6의 양이온성 염료.

[0839] *** 직접 염료 :

[0840] G6과 동일한 직접 염료 D6, 본 발명의 실시예 1 또는 2에 따르는 화학식 VII의 화합물;

[0841] G7과 동일한 직접 염료 D7, 본 발명의 실시예 3에 따르는 화학식 IX의 화합물;

[0842] G8과 동일한 직접 염료 D8, 본 발명의 실시예 4에 따르는 화학식 X의 화합물.

[0843] **** 직접 염료 :

[0844] G6 및 D6과 동일한 직접 염료 E6, 본 발명의 실시예 1 또는 2에 따르는 화학식 VII의 화합물;

[0845] G7 및 D7과 동일한 직접 염료 E7, 본 발명의 실시예 3에 따르는 화학식 IX의 화합물;

[0846] G8 및 D8과 동일한 직접 염료 E8, 본 발명의 실시예 4에 따르는 화학식 X의 화합물;

[0847] E9는 베이직 옐로우 87이다.

[0848] 실시예 G/3

[0849] 중간 정도의 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[0850] 조성물 A, B, C 및 G6 각 5g으로 이루어진 조성물과 6% 과산화수소 용액 20g과의 혼합물로 착색하거나(3a),

[0851] 6% 과산화수소 용액 20g으로 착색한 다음 조성물 A 5g, 조성물 B 5g, 조성물 C 5g 및 조성물 G7 5g으로 착색하거나(3b),

[0852] 조성물 A 5g, 조성물 B 5g, 조성물 C 5g 및 조성물 G8 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 20g으로 착색한다(3c).

[0853] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0854] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 적색으로의 착색이 수득된다.

[0855] 실시예 G/4

[0856] 금발의 손상되지 않은 머리카락을 조성물 A, B 및 G7 각 5g으로 이루어진 조성물(4a)로 착색한다.

[0857] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0858] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 적색으로의 착색이 수득된다.

[0859] 실시예 (4a/G6)은 G7을 G6으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 4a와 동일하다.

[0860] 실시예 (4a/G8)은 G7을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 4a와 동일하다.

[0861] 실시예 G/5

[0862] 중간 정도의 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[0863] 조성물 A, B 및 G6 각 5g으로 이루어진 조성물과 6% 과산화수소 용액 15g과의 혼합물로 착색하거나(5a),

[0864] 6% 과산화수소 용액 15g으로 착색한 다음 조성물 A 5g, 조성물 B 5g 및 조성물 G6 5g으로 착색하거나(5b),

[0865] 조성물 A 5g, 조성물 B 5g 및 조성물 G6 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 15g으로 착색한다(5c).

[0866] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0867] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 적색으로의 착색이 수득된다.

[0868] 실시예 (5a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 5a와 동일하다.

[0869] 실시예 (5a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 5a와 동일하다.

[0870] 실시예 (5b/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 5b와 동일하다.

[0871] 실시예 (5b/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 5b와 동일하다.

[0872] 실시예 (5c/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 5c와 동일하다.

[0873] 실시예 (5c/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 5c와 동일하다.

[0874] 실시예 G/6

[0875] 중간 정도의 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[0876] 조성물 A, B 및 G6 각 5g으로 이루어진 조성물과 6% 과산화수소 용액 15g과의 혼합물로 착색하거나(6a),

[0877] 6% 과산화수소 용액 15g으로 착색한 다음 조성물 A 5g, 조성물 B 5g 및 조성물 G6 5g으로 착색하거나(6b),

[0878] 조성물 A 5g, 조성물 B 5g 및 조성물 G6 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 15g으로 착색한다(6c).

[0879] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0880] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 적색으로의 착색이 수득된다.

[0881] 실시예 (6a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 6a와 동일하다.

[0882] 실시예 (6a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 6a와 동일하다.

[0883] 실시예 (6b/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 6b와 동일하다.

[0884] 실시예 (6b/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 6b와 동일하다.

[0885] 실시예 (6c/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 6c와 동일하다.

[0886] 실시예 (6c/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 6c와 동일하다.

[0887] 실시예 G/9

[0888] 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[0889] 조성물 C 및 G6 각 5g으로 이루어진 조성물과 6% 과산화수소 용액 10g과의 혼합물로 착색하거나(9a),

[0890] 6% 과산화수소 용액 10g으로 착색한 다음 조성물 C 5g 및 조성물 G6 5g으로 착색한다(9b).

[0891] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0892] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 청색을 띤 적색으로의 착색이 수득된다.

[0893] 실시예 (9a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 9a와 동일하다.

[0894] 실시예 (9a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 9a와 동일하다.

[0895] 실시예 (9b/G7)은 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 9b와 동일하다.

[0896] 실시예 (9b/G8)은 G6을 G10으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 9b와 동일하다.

[0897] 실시예 G/10

[0898] 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[0899] 조성물 D1 및 E6 각 5g으로 이루어진 조성물과 6% 과산화수소 용액 10g과의 혼합물로 착색하거나(10a),

[0900] 6% 과산화수소 용액 10g으로 착색한 다음 조성물 D1 5g 및 조성물 E6 5g으로 착색하거나(10b),

[0901] 조성물 D1 5g 및 조성물 E6 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 10g으로 착색한다(10c).

[0902] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0903] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 청색을 띤 적색으로의 착색이 수득된다.

[0904] 실시예 (10a/D2)는 D1을 D2로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10a와 동일하다.

[0905] 실시예 (10a/D3)은 D1을 D3으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10a와 동일하다.

[0906] 실시예 (10a/D4)는 D1을 D4로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10a와 동일하다.

[0907] 실시예 (10a/D5)는 D1을 D5로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10a와 동일하다.

[0908] 실시예 (10b/D2)는 D1을 D2로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10b와 동일하다.

[0909] 실시예 (10b/D3)은 D1을 D3으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10b와 동일하다.

[0910] 실시예 (10b/D4)는 D1을 D4로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10b와 동일하다.

[0911] 실시예 (10b/D5)는 D1을 D5로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10b와 동일하다.

[0912] 실시예 (10c/D2)는 D1을 D2로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10c와 동일하다.

[0913] 실시예 (10c/D3)은 D1을 D3으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10c와 동일하다.

[0914] 실시예 (10c/D4)는 D1을 D4로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10c와 동일하다.

[0915] 실시예 (10c/D5)는 D1을 D5로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10c와 동일하다.

[0916] 실시예 (10d/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10a와 동일하다.

[0917] 실시예 (10d/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10a와 동일하다.

[0918] 실시예 (10d/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10a와 동일하다.

[0919] 실시예 (10e/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10b와 동일하다.

[0920] 실시예 (10e/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10b와 동일하다.

[0921] 실시예 (10e/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10b와 동일하다.

[0922] 실시예 (10f/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10c와 동일하다.

[0923] 실시예 (10f/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10c와 동일하다.

[0924] 실시예 (10f/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 10c와 동일하다.

[0925] 실시예 G/11

[0926] 갈색의 손상되지 않은 머리카락을,

[0927] 조성물 C 및 조성물 E6 각 5g으로 이루어진 조성물과 6% 과산화수소 용액 10g과의 혼합물로 착색하거나(11a),

[0928] 6% 과산화수소 용액 10g으로 착색한 다음 조성물 C 5g 및 조성물 E6 5g으로 착색하거나(11b),

[0929] 조성물 C 5g 및 조성물 E6 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 10g으로 착색한다(11c).

[0930] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0931] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 청색을 띤 적색으로의 착색이 수득된다.

[0932] 실시예 (11a/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11a와 동일하다.

[0933] 실시예 (11a/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11a와 동일하다.

[0934] 실시예 (11a/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11a와 동일하다.

[0935] 실시예 (11b/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11b와 동일하다.

[0936] 실시예 (11b/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11b와 동일하다.

[0937] 실시예 (11b/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11b와 동일하다.

[0938] 실시예 (11c/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11c와 동일하다.

[0939] 실시예 (11c/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11c와 동일하다.

[0940] 실시예 (11c/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11c와 동일하다.

[0941] 실시예 G/12

[0942] 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[0943] 6% 과산화수소 용액 5g과 조성물 G6 5g과의 혼합물로 착색하거나(12a),

[0944] 6% 과산화수소 용액 5g으로 착색한 다음 조성물 G6 5g으로 착색하거나(12b),

[0945] 조성물 G6 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 5g으로 착색한다(12c).

[0946] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 30분 동안 접촉시킨 후, 세척하지 않은 채로, 염료 혼합물 F 10g을 모발에 적용한다. 이어서, 모발을 완벽하게 빗질하며, 이때 이의 pH가 약 3으로 된다. 이어서, 15분의 접촉 시간 후, 모발을 물로 완전히 헹구어 건조시킨다.

[0947] 실시예 (12a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 12a와 동일하다.

[0948] 실시예 (12a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 12a와 동일하다.

[0949] 실시예 G/13

[0950] 금발의 손상되지 않은 머리카락을 조성물 G6 10g으로 착색한다.

[0951] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 30분 동안 접촉시킨 후, 세척하지 않은 채로, 염료 혼합물 F 10g을 모발에 적용한다. 이어서, 모발을 완벽하게 빗질하며, 이때 이의 pH가 약 3으로 된다. 이어서, 15분의 접촉 시간 후, 모발을 물로 완전히 헹구어 건조시킨다.

[0952] 실시예 (13/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 G/13과 동일하다.

[0953] 실시예 (13/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 G/13과 동일하다.

[0954] 실시예 G/15

[0955] 금발의 손상되지 않은 머리카락을 조성물 G6 10g으로 착색한다.

[0956] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구고 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0957] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 적색으로의 착색이 수득된다.

[0958] 실시예 (15/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.

[0959] 실시예 (15/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하다.

[0960] 실시예 G/16

[0961] 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[0962] 6% 과산화수소 용액 5g과 조성물 G6 5g과의 혼합물로 착색하거나(16a),

[0963] 6% 과산화수소 용액 5g으로 착색한 다음 조성물 G6 5g으로 착색하거나(16b),

[0964] 조성물 G6 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 5g으로 착색한다(16c).

[0965] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 15분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0966] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 적색으로의 착색이 수득된다.

[0967] 실시예 (16a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 16a와 동일하다.

[0968] 실시예 (16a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 16a와 동일하다.

[0969] 실시예 (16b/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 16b와 동일하다.

[0970] 실시예 (16b/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 16b와 동일하다.

[0971] 실시예 (16c/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 16c와 동일하다.

[0972] 실시예 (16c/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 16c와 동일하다.

[0973] 실시예 G/22

[0974] 금발의 손상되지 않은 머리카락을 조성물 G6 10g으로 착색한다. 이어서, 시트르산을 첨가하여 pH를 pH 5 내지 8의 범위로 조절한다.

[0975] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0976] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 적색으로의 착색이 수득된다.

[0977] 실시예 (22/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 G/22와 동일하다.

[0978] 실시예 (22/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 G/22와 동일하다.

[0979] 실시예 G/23

[0980] 갈색의 손상되지 않은 머리카락을,

[0981] 조성물 C, D1 및 E6 각 5g으로 이루어진 조성물과 6% 과산화수소 용액 15g과의 혼합물로 착색하거나(G/23a),

[0982] 6% 과산화수소 용액 10g으로 착색한 다음 조성물 C, D1 및 E6 각 5g으로 착색하거나(G/23b),

[0983] 조성물 C, D1 및 E6 각 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 10g으로 착색한다(G/23c).

[0984] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[0985] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 청색을 띤 적색으로의 착색이 수득된다.

[0986] 실시예 (23a/D2)는 D1을 D2로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a와 동일하다.

[0987] 실시예 (23a/D3)은 D1을 D3으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a와 동일하다.

[0988] 실시예 (23a/D4)는 D1을 D4로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a와 동일하다.

[0989] 실시예 (23a/D5)는 D1을 D5로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a와 동일하다.

[0990] 실시예 (23b/D2)는 D1을 D2로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b와 동일하다.

[0991] 실시예 (23b/D3)은 D1을 D3으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b와 동일하다.

[0992] 실시예 (23b/D4)는 D1을 D4로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b와 동일하다.

[0993] 실시예 (23b/D5)는 D1을 D5로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b와 동일하다.

[0994] 실시예 (23c/D2)는 D1을 D2로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c와 동일하다.

[0995] 실시예 (23c/D3)은 D1을 D3으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c와 동일하다.

[0996] 실시예 (23c/D4)는 D1을 D4로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c와 동일하다.

[0997] 실시예 (23c/D5)는 D1을 D5로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c와 동일하다.

[0998] 실시예 (23a/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a와 동일하다.

[0999] 실시예 (23a/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a와 동일하다.

[1000] 실시예 (23a/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a와 동일하다.

[1001] 실시예 (23b/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b와 동일하다.

[1002] 실시예 (23b/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b와 동일하다.

[1003] 실시예 (23b/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b와 동일하다.

[1004] 실시예 (23c/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c와 동일하다.

[1005] 실시예 (23c/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c와 동일하다.

[1006] 실시예 (23c/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c와 동일하다.

[1007] 실시예 (23a/D2/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a/D2와 동일하다.

[1008] 실시예 (23a/D3/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a/D3와 동일하다.

[1009] 실시예 (23a/D4/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23a/D4와 동일하다.

[1010] 실시예 (23b/D2/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b/D2와 동일하다.

[1011] 실시예 (23b/D3/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b/D3와 동일하다.

[1012] 실시예 (23b/D4/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23b/D4와 동일하다.

[1013] 실시예 (23c/D2/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c/D2와 동일하다.

[1014] 실시예 (23c/D3/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c/D3와 동일하다.

[1015] 실시예 (23c/D4/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 23c/D4와 동일하다.

[1016] 실시예 G/24

[1017] 금발의 손상되지 않은 머리카락을,

[1018] 6% 과산화수소 용액 5g과 조성물 E6 5g으로 이루어진 조성물과의 혼합물로 착색하거나(24a),

[1019] 6% 과산화수소 용액 5g으로 착색한 다음 조성물 E6 5g으로 착색하거나(24b),

[1020] 조성물 E6 5g으로 착색한 다음 6% 과산화수소 용액 5g으로 착색한다(24c).

[1021] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 이어서, 2% 농도의 수성 시트르산 겔 10g을 머리카락에 적용한다. 5분 동안 접촉시킨 후, 머리카락을 완전히 헹구어 샴푸한 다음 건조시킨다.

[1022] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 청색을 띤 적색으로의 착색이 수득된다.

[1023] 실시예 (24a/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24a와 동일하다.

[1024] 실시예 (24a/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24a와 동일하다.

[1025] 실시예 (24a/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24a와 동일하다.

[1026] 실시예 (24b/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24b와 동일하다.

[1027] 실시예 (24b/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24b와 동일하다.

[1028] 실시예 (24b/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24b와 동일하다.

[1029] 실시예 (24c/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24c와 동일하다.

[1030] 실시예 (24c/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24c와 동일하다.

[1031] 실시예 (24c/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 24c와 동일하다.

[1032] 실시예 G/25

[1033] 금발의 손상되지 않은 머리카락을, 베헨트리모늄 클로라이드 3.8g, 세틸알콜 4g, 폐녹시에탄올 및 이소부틸파라벤 0.5g, 향료 0.1g, 직접 염료 G6 0.5g, pH가 6.5로 되도록 첨가된 모노에탄올아민 및 합해서 100으로 되도록 첨가된 물로 이루어진 조성물 5g으로 착색한다(25a).

[1034] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹군 다음 건조시킨다.

[1035] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 착색이 수득된다.

[1036] 실시예 (25a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 25a와 동일하다.

[1037] 실시예 (25a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 25a와 동일하다.

[1038] 실시예 (25a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 25a와 동일하다.

[1039] 실시예 G/26

[1040] (26a)

[1041] 나트륨 스테아레이트 11.0g, 알루미늄 디스테아레이트 2.7g, 나트륨 라우릴 설페이트[듀폰올(Duponol) C] 1.0g, 분산된 규산(에어로실 200) 9.1g, 하이드록시프로필셀룰로즈 2.7g, 과황산암모늄 19.0g, 나트륨 메타실리케이트 12.0g, 에틸렌테트라민아세트산의 이나트륨염 1.0g 및 과황산칼륨 31.5g으로 이루어진 조성물 A 2g 및 물 188g과 과산화수소 12g으로 이루어진 조성물 B 3.6g을 균질 혼합물로 되도록 혼합한다. 이러한 균질 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 금발의 손상되지 않은 머리카락에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구고 샴푸한다.

[1042] 이어서, 모발을 베헨트리모늄 클로라이드 3.8g, 세틸알콜 4g, 폐녹시에탄올 및 이소부틸파라벤 0.5g, 향료 0.1g, 직접 염료 G6 0.5g, pH가 6.5로 되도록 첨가된 모노에탄올아민 및 합해서 100으로 되도록 첨가된 물로 이루어진 조성물 5g으로 착색한다.

[1043] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹군 다음 건조시킨다.

[1044] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 착색이 수득된다.

[1045] 실시예 (26a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 26a와 동일하다.

[1046] 실시예 (26a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 26a와 동일하다.

[1047] 실시예 (26a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 26a와 동일하다.

[1048] 실시예 G/27

[1049] (27a)

[1050] 나트륨 스테아레이트 11.0g, 알루미늄 디스테아레이트 2.7g, 나트륨 라우릴 설페이트(듀폰올 C) 1.0g, 분산된 규산(에어로실 200) 9.1g, 하이드록시프로필셀룰로즈 2.7g, 과황산암모늄 19.0g, 나트륨 메타실리케이트 12.0g, 에틸렌테트라민아세트산의 이나트륨염 1.0g, 과황산칼륨 31.5g 및 직접 염료 G6 10g으로 이루어진 조성물 A 2g 및 물 188g과 과산화수소 12g으로 이루어진 조성물 B 4g을 균질 혼합물로 되도록 혼합한다. 이러한 균질 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 금발의 손상되지 않은 머리카락에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구고

샴푸한 다음 건조시킨다.

[1051] 실시예 (27a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 27a와 동일하다.

[1052] 실시예 (27a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 27a와 동일하다.

[1053] 실시예 (27a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 27a와 동일하다.

[1054] 실시예 G/28

[1055] (28a)

[1056] 나트륨 스테아레이트 11.0g, 알루미늄 디스테아레이트 2.7g, 나트륨 라우릴 설페이트(듀폰올 C) 1.0g, 분산된 규산(에어로실 200) 9.1g, 하이드록시프로필셀룰로즈 2.7g, 과황산암모늄 19.0g, 나트륨 메타실리케이트 12.0g, 에틸렌테트라민아세트산의 이나트륨염 1.0g, 과황산칼륨 31.5g 및 직접 염료 G6 10g으로 이루어진 조성물 A 2g 및 물 188g과 과산화수소 12g으로 이루어진 조성물 B 4g을 균질 혼합물로 되도록 혼합한다. 이러한 균질 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 금발의 손상되지 않은 머리카락에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구고 샴푸한다.

[1057] 이어서, 모발을 베헨트리모늄 클로라이드 3.8g, 세틸알콜 4g, 폐녹시에탄올 및 이소부틸파라벤 0.5g, 향료 0.1g, 직접 염료 G6 0.5g, pH가 6.5로 되도록 첨가된 모노에탄올아민 및 합해서 100으로 되도록 첨가된 물로 이루어진 조성물 5g으로 착색한다.

[1058] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹군 다음 건조시킨다.

[1059] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 착색이 수득된다.

[1060] 실시예 (28a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 28a와 동일하다.

[1061] 실시예 (28a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 28a와 동일하다.

[1062] 실시예 (28a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 28a와 동일하다.

[1063] 실시예 G/30

[1064] (30a)

[1065] 나트륨 스테아레이트 11.0g, 알루미늄 디스테아레이트 2.7g, 나트륨 라우릴 설페이트(듀폰올 C) 1.0g, 분산된 규산(에어로실 200) 9.1g, 하이드록시프로필셀룰로즈 2.7g, 과황산암모늄 19.0g, 나트륨 메타실리케이트 12.0g, 에틸렌테트라민아세트산의 이나트륨염 1.0g 및 과황산칼륨 31.5g으로 이루어진 조성물 A 2g을 조성물 C 2g 및 물 188g과 과산화수소 12g으로 이루어진 조성물 B 4g을 균질 혼합물로 되도록 혼합한다. 이러한 균질 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 금발의 손상되지 않은 머리카락에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구고 샴푸한다.

[1066] 이어서, 모발을 베헨트리모늄 클로라이드 3.8g, 세틸알콜 4g, 폐녹시에탄올 및 이소부틸파라벤 0.5g, 향료 0.1g, 직접 염료 G6 0.5g, pH가 6.5로 되도록 첨가된 모노에탄올아민 및 합해서 100으로 되도록 첨가된 물로 이루어진 조성물 5g으로 착색한다.

[1067] 착색 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 모발에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹군 다음 건조시킨다.

[1068] 세척 견뢰도와 마찰 견뢰도가 우수한, 강하고 짙은 인상적인 착색이 수득된다.

[1069] 실시예 (30a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 30a와 동일하다.

[1070] 실시예 (30a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 30a와 동일하다.

[1071] 실시예 (30a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 30a와 동일하다.

[1072] 실시예 G/31

[1073] (31a)

[1074] 나트륨 스테아레이트 11.0g, 알루미늄 디스테아레이트 2.7g, 나트륨 라우릴 설페이트(듀폰올 C) 1.0g, 분산된 규산(에어로실 200) 9.1g, 하이드록시프로필셀룰로즈 2.7g, 과황산암모늄 19.0g, 나트륨 메타실리케이트 12.0g, 에틸렌테트라민아세트산의 이나트륨염 1.0g 및 과황산칼륨 31.5g으로 이루어진 조성물 A 2g을 조성물 E6 2.0g 및 물 188g과 과산화수소 12g으로 이루어진 조성물 B 6g과 균질 혼합물로 되도록 혼합한다. 이러한 균질 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 금발의 손상되지 않은 머리카락에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구고 샴푸하여 건조시킨다.

[1075] 실시예 (31a/E7)은 E6을 E7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 31a와 동일하다.

[1076] 실시예 (31b/E8)은 E6을 E8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 31a와 동일하다.

[1077] 실시예 (31c/E9)는 E6을 E9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 31a와 동일하다.

[1078] 실시예 G/32

[1079] (32a)

[1080] 나트륨 스테아레이트 11.0g, 알루미늄 디스테아레이트 2.7g, 나트륨 라우릴 설페이트(듀폰올 C) 1.0g, 분산된 규산(에어로실 200) 9.1g, 하이드록시프로필셀룰로즈 2.7g, 과황산암모늄 19.0g, 나트륨 메타실리케이트 12.0g, 에틸렌테트라민아세트산의 이나트륨염 1.0g, 실시예 A에 제시된 바와 같은 조성물 C 및 과황산칼륨 31.5g으로 이루어진 조성물 A 2g을 실시예 G에 제시된 바와 같은 조성물 C 2.0g과 직접 염료 G6 2.0g 및 물 188g과 과산화수소 12g으로 이루어진 조성물 B 8g과 균질 혼합물로 되도록 혼합한다. 이러한 균질 혼합물을 약 22℃에서 30분 동안 금발의 손상되지 않은 머리카락에 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구고 샴푸하여 건조시킨다.

[1081] 실시예 (32a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 32a와 동일하다.

[1082] 실시예 (32a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 32a와 동일하다.

[1083] 실시예 (32a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 32a와 동일하다.

[1084] 실시예 G/33

[1085] (33a)

[1086] 조성물(A')

[1087] - 글리세롤 2mol을 갖는 폴리글리세롤 4.0g

[1088] - 78%(M.A.)의 글리세롤 4mol을 갖는 폴리글리세롤 5.69g

[1089] - 오일 산 3.0g

[1090] - 아크조(AKZO)로부터 에토멘(ETHOMEEN) O12로

[1091] 시판되는 에틸렌 옥사이드 2mol을 갖는 오일 아민 7.0g

[1092] - 디에틸아미노프로필렌의 라우릴아민 숙시나메이트

[1093] 55%의 나트륨염 3.0g

[1094] - 오일 알콜 5.0g

[1095] - 오일 산의 디에탄올아미드 12.0g

[1096] - 프로필렌 글리콜 3.5g

[1097] - 에틸렌 알콜 7.0g

[1098] - 디에틸렌 글리콜의 모노부틸에테르 0.5g

[1099] - 프로필렌 글리콜의 모노메틸에테르 0.5g

[1100] - 35% 용액으로서의 나트륨 메타비설파이트 0.455g

[1101] - 암모늄 아세테이트 0.8g

[1102] - 파라페닐렌디아민 0.35g

[1103] - 1,3-디하이드록시벤젠 0.4g

[1104] - 3-아미노 페놀 0.03g

[1105] - 2,4-디아미노-1-(β-하이드록시에틸옥시)벤젠, 2HCl 0.012g

[1106] - 1,3-비스-[(4-아미노페닐)-2-하이드록시에틸)

[1107] -아미노]-2-프로판올, 4HCl 0.037g

[1108] - 1,3-디하이드록시-2-메틸-벤젠 0.2g

[1109] - 산화방지제 적당량

[1110] - 향료 적당량

[1111] - NH_3의 암모니아 20% 10.0g

[1112] - 물 100g

[1113] 조성물(B')

[1114] - 직접 염료 G6(분말 형태) 20g

[1115] - 파라핀 오일 3g

[1116] - 양이온성 중합체 분말

[1117] [칼곤(Calgon)의 머퀘이트(Merquat) 280 드라이] 10g

[1118] - 톱밥 100g

[1119] 조성물(C')

[1120] - 과산화수소 20용적% 100g

[1121] 사람 모발을 착색하기 직전에, 조성물(A') 1중량당량, 조성물(B') 1중량당량 및 조성물(C') 1중량당량을 혼합한다.

[1122] 혼합물의 pH를 9.8로 조절한다.

[1123] 착색 혼합물을 사람의 희끗희끗한 모발에 적용한다. 이들 혼합물을 금발의 손상되지 않은 머리카락에 30분 동안 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구어 샴푸하고 건조시킨다.

[1124] 실시예 (33a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 33a와 동일하다.

[1125] 실시예 (33a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 33a와 동일하다.

[1126] 실시예 (33a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 33a와 동일하다.

[1127] 실시예 G/34

[1128] (34a)

[1129] 조성물(B')

[1130] - 직접 염료 G6(분말 형태) 20g

[1131] - 파라핀 오일 3g

[1132] - 양이온성 중합체 분말

[1133] [칼곤 머퀘이트 280 드라이] 10g

[1134] - 톱밥 100g

[1135] 조성물(C')

[1136] - 과산화수소 20용적% 100g

[1137] 사람 모발을 착색하기 직전에, 조성물(B') 1중량당량 및 조성물(C') 1중량당량을 혼합한다.

[1138] 혼합물의 pH를 9.8로 조절한다.

[1139] 착색 혼합물을 사람의 희끗희끗한 모발에 적용한다. 이들 혼합물을 금발의 손상되지 않은 머리카락에 30분 동안 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구어 샴푸하고 건조시킨다.

[1140] 실시예 (34a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 34a와 동일하다.

[1141] 실시예 (34a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 34a와 동일하다.

[1142] 실시예 (34a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 34a와 동일하다.

[1143] 실시예 G/35

[1144] (35a)

[1145] 조성물(B')

[1146] - 직접 염료 G6(분말 형태) 20g

[1147] - 파라핀 오일 3g

[1148] - 양이온성 중합체 분말

[1149] [칼곤의 머퀘이트 280 드라이] 10g

[1150] - 톱밥 100g

[1151] 조성물(C')

[1152] - 과산화수소 20용적% 100g

[1153] 사람 모발을 착색하기 직전에, 조성물(B') 1중량당량 및 조성물(C') 1중량당량을 혼합한다.

[1154] 암모니아 20용적%를 사용하여 혼합물의 pH를 9.8로 조절한다.

[1155] 착색 혼합물을 사람의 희끗희끗한 모발에 적용한다. 이들 혼합물을 금발의 손상되지 않은 머리카락에 30분 동안 작용시킨다. 접촉시킨 후, 머리카락을 헹구어 샴푸하고 건조시킨다.

[1156] 실시예 (35a/G7)은 G6을 G7로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 35a와 동일하다.

[1157] 실시예 (35a/G8)은 G6을 G8로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 35a와 동일하다.

[1158] 실시예 (35a/G9)는 G6을 G9로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 35a와 동일하다.