
	(19) 대한민국특허청(KR)	(11) 공개번호 10-2014-0090201
	(12) 공개특허공보(A)	(43) 공개일자 2014년07월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인	
<i>C07D 321/10</i> (2006.01) <i>C07D 405/14</i> (2006.01)	베르크 패텐트 게엠베하	
<i>A61K 8/49</i> (2006.01) <i>A61K 31/357</i> (2006.01)	독일 64293 다틈스타트 프랑크푸르터 스트라세	
<i>C09K 11/06</i> (2006.01)	250	
(21) 출원번호 10-2014-7012716	(72) 발명자	
(22) 출원일자(국제) 2012년09월17일	루돌프 토마스	
심사청구일자 없음	독일 64291 다틈슈타트 린덴벡 45	
(85) 번역문제출일자 2014년05월12일	빌레 필립	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/003869	독일 64673 츠빙겐베르크 펠하이머 슈트라쎄 2	
(87) 국제공개번호 WO 2013/053422	로쓰코프 랄프	
국제공개일자 2013년04월18일	독일 64839 뮌슈터 트라우테나우어슈트라쎄 12	
(30) 우선권주장	(74) 대리인	
10 2011 116 165.5 2011년10월14일 독일(DE)	특허법인코리아나	

전체 청구항 수 : 총 16 항

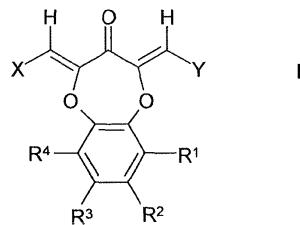
(54) 발명의 명칭 **염료 또는 형광 방사체로서의 벤조디옥세핀-3-온 화합물****(57) 요약**

본 발명은 특정한 벤조디옥세핀-3-온 화합물, 그 제조 방법 및 유기 전계발광 소자 (OLED) 또는 유기 발광 전기 화학 전지 (OLEC) 를 위한 염료 또는 형광 방사체로서의 그 용도, 및 또한 상응하는 전자 소자에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 I 의 화합물, 및 그 염, 호변이성질체, 입체이성질체, 및 이들의 모든 비율의 혼합물 및/또는 용매화물:



[식 중,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 H, NO_2 , Hal , 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시기를 나타내고,

X 및 Y 는 각각 서로 독립적으로

미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환되는 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는

미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환되는 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 및/또는 헤테로아릴기의 군 (상기 군의 아릴 및/또는 헤테로아릴기는 각각 서로 독립적으로 단일 또는 다중으로, 단일결합, 이중결합, 공액 이중결합, C 원자 또는 식 $(CHR^5)_n-(Het)_o-(CHR^5)_p$ 의 단위에 의해 연결됨),

R 은 각 경우에 서로 독립적으로 D, Hal , 알킬, OH, O-알킬, O-아릴, S-알킬, NH_2 , NH알킬, $N(알킬)_2$, $N(아릴)_2$, 시클로알킬, O-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, $N(시클로알킬)_2$, CN, NO_2 , $Si(알킬)_3$, $B(OR^6)_2$, $C(O)R^6$, $P(O)(R^6)_2$, $S(O)R^6$, $S(O)_2R^6$, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내고,

R^5 는 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, Hal , 알킬, OH, O-알킬, O-아릴, S-알킬, NH_2 , NH알킬, $N(알킬)_2$, $N(아릴)_2$, 시클로알킬, O-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, $N(시클로알킬)_2$, CN, NO_2 , $Si(알킬)_3$, $B(OR^6)_2$, $C(O)R^6$, $C(O)_2R^6$, $P(O)(R^6)_2$, $S(O)R^6$, $S(O)_2R^6$, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내고,

R^6 은 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, OH, 알킬, 아릴, 시클로알킬, O알킬, O아릴 또는 O시클로알킬을 나타내고,

알킬은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 나타내며, 이는 할로겐에 의해 부분 또는 완전 치환될 수 있고,

시클로알킬은 3 내지 7 개의 C 원자를 갖는 시클릭 포화 또는 부분 불포화 시클로알킬기를 나타내고,

아릴은 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 아릴기를 나타내며, 이는 알킬, O알킬, $N(알킬)_2$ 또는 Hal 에 의해 1- 또는 다치환될 수 있고,

Hal 은 F, Cl, Br 또는 I 를 나타내고,

Het 는 O, S, -N=N-, NH 또는 NR 을 나타내고,
 n 은 0 내지 5 의 정수를 나타내고,
 o 는 0 또는 1 을 나타내고,
 p 는 0 내지 5 의 정수를 나타내고,
 n+o+p 는 적어도 수 1 을 나타냅].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 치환기 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 중 3 개가 H 를 나타내고, 치환기 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 중 1 개가 NO_2 , Hal , 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시기를 나타내는 것을 특징으로 하는 식 I 의 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R^1 , R^3 및 R^4 가 H 를 나타내는 것을 특징으로 하는 식 I 의 화합물.

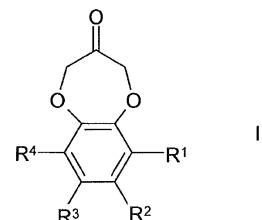
청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, X 및 Y 가 각각 서로 독립적으로 5 내지 18 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내며, 상기가 미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환되는 것을 특징으로 하는 식 I 의 화합물.

청구항 5

하기를 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 식 I 의 화합물의 제조 방법:

하기 식 II 의 화합물:



[식 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 지시된 의미를 가짐] 을 하기 식 IIIa 및/또는 IIIb 의 화합물:



[식 중, X 및 Y 는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 지시된 의미를 가짐] 과 반응시킴.

청구항 6

하나 이상의 식 I 의 화합물 및 중합체, 올리고머 또는 덴드리머 사이의 연결 부위가 식 I 의 화합물의 하나 이상의 라디칼 R 의 위치에 있는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 공액, 부분 공액 또는 비공액 중합체, 올리고머 또는 덴드리머.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 제제.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 화장품, 약학제, 피부과학 제제 또는 가정용품에 적합한 하나 이상의 비히클을 포함하는 제제.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 호스트 물질, 매트릭스 물질, 전자-수송 물질, 전자-주입 물질, 정공-수송 물질, 정공-주입 물질, 전자-차단 물질, 정공-차단 물질, 여기자-차단 물질 및/또는 방사체 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 유기적 관능성 물질을 포함하는 제제.

청구항 10

하나 이상의 식 I의 화합물을 화장품, 약학제, 피부과학 제제 또는 가정용품에 적합한 하나 이상의 비히클 및 임의로는 보조제 및/또는 충전제와 혼합, 특히는 분산 및/또는 에멀전화 및/또는 용해시키는, 제 8 항에 따른 제제의 제조 방법.

청구항 11

염료로서의, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 식 I의 화합물의 용도.

청구항 12

광에 의한 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호를 위한, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 식 I의 화합물의 용도.

청구항 13

전자 소자에서의, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 식 I의 화합물의 용도.

청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 식 I의 화합물을 포함하는 전자 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 유기 전계발광 소자, 유기 직접 회로, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 유기 광검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 (quench) 소자, 발광 전기화학 전지 또는 유기 레이저 다이오드인 전자 소자.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 식 I의 화합물이 형광 방사체로서 활용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정한 벤조디옥세핀-3-온 화합물, 그 제조 방법 및 유기 전계발광 소자 (OLED) 또는 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC) 를 위한 염료 또는 형광 방사체로서의 그 용도, 및 상응하는 전자 소자에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0002] 현재, 다수의 염료가, 예를 들어 피부, 모발, 손발톱 또는 직물과 같은 매트릭스의 염색을 위해 공지되어 있다. 예를 들어, 직접 염료는 매트릭스에 결합되고/되거나 매트릭스와의 공유 화학 결합을 형성할 수 있다. 기타 염색 공정에서, 염료의 가용성 전구체는 염색 공정 동안 매트릭스 상에서 염료로 전환될 수 있다. 나아가, 예를 들어 분산 염색의 경우에, 드물게 가용성 또는 불용성 염료는 상기 유형의 분산물로 매트릭스 처리 시 매트릭스 내에 분산될 수 있고, 아마도 매트릭스와의 공유 결합을 형성한다. 따라서, 매트릭스의 염색은

상이한 방식으로 일어날 수 있고, 결합 특성 및 또한 색 결과에 있어서 상이한 결과를 제공할 수 있다.

[0003] 각종 염료가 마지막 보정이 2010년 8월 9일자인 규정 (BGBI. I p. 1146)에 의해 식품 또는 화장품 조성물의 염색에 승인되었다. 사용이 승인된 친유성 염료의 수는 매우 제한된다. 2개의 염료 C.I. 75300 (E100, 쿠르쿠민) 및 C.I. 40800 (E160a, 베타-카로틴) 이 예로서 언급될 수 있다. 둘 모두의 염료는 불만족스런 안정성의 결핍을 갖고, 예를 들어 UV 또는 가시광선, pH, 열의 변화 또는 산화에 의해 분해될 수 있다.

[0004] 특히, 합성 염료의 사용시, 추가적으로 특히 인간 적용 분야에서 낮은 용인성이 있을 수 있다.

[0005] 따라서, 염색되는 기관에 대한 높은 직접성 (substantivity)을 갖고, 그 색이 높은 광, 열, pH 및 산화 안정성으로 구별되는, 특히 용인되고, 특히 피부-용인되는 염료에 대한 수요가 지속적이다.

[0006] 마찬가지로, 광에 의한 광노화, 특히 가시광선에 의해 야기되는 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호를 위해 사용될 수 있는 화합물에 대한 수요가 지속적이다.

[0007] 따라서, 본 발명은 광범위하고 다양한 물질의 염색 또는 가시광선에 의한 광노화에 있어서 피부 및 모발을 보호할 수 있는 대안 화합물의 제조를 위해 개선된 특성을 갖는 대안 염료의 제공이라는 과제에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

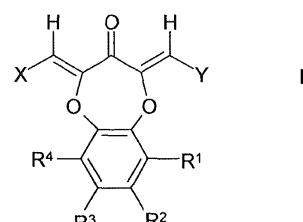
[0008] 상기 과제는 본 발명에 따라 독립 청구항들의 대상물로 해결된다. 유리한 구현예는 종속 청구항들의 대상물이다.

[0009] 놀랍게도, 하기 기재된 바와 같은 식 I의 화합물 [1,5]-벤조디옥세핀-3-온이 목적하는 특성 프로파일을 갖는 염료임이 밝혀졌다. 나아가, 하기 기재된 바와 같은 식 I의 화합물이 마찬가지로 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자 (OLED) 또는 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC)의 사용에 적합한 형광 방사체인 것으로 밝혀졌다.

나아가, 하기 기재된 바와 같은 식 I의 화합물이 광에 의한 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호, 특히 가시광선에 의해 야기되는 광노화에 대한 보호에 활용될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 따라서, 본 발명은 하기 식 I의 화합물, 및 그 염, 호변이성질체, 입체이성질체, 및 이들의 모든 비율의 혼합물 및/또는 용매화물에 관한 것이다:



[0011]

[0012] [식 중,

[0013] R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 서로 독립적으로 H, NO₂, Hal, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시기를 나타내고,

[0014] X 및 Y는 각각 서로 독립적으로

[0015] 미치환되거나, 또는 R에 의해 1- 또는 다치환되는 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는

[0016] 미치환되거나, 또는 R에 의해 1- 또는 다치환되는 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 및/또는 헤테로아릴기의 군 (상기 군의 아릴 및/또는 헤테로아릴기는 각각 서로 독립적으로 단일 또는 다중으로, 단일결합, 이중결합, 공액 이중결합, C 원자 또는 식 (CHR⁵)_n-(Het)_o-(CHR⁵)_p의 단위에 의해 연결됨),

[0017] R은 각 경우에 서로 독립적으로 D, Hal, 알킬, OH, O-알킬, O-아릴, S-알킬, NH₂, NH알킬, N(알킬)₂, N(아릴)₂, 시클로알킬, O-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, N(시클로알킬)₂, CN, NO₂, Si(알킬)₃, B(OR⁶)₂,

$C(O)R^6$, $P(O)(R^6)_2$, $S(O)R^6$, $S(O)_2R^6$, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내고,

[0018] R^5 는 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, Hal, 알킬, OH, O-알킬, O-아릴, S-알킬, NH_2 , NH알킬, $N(Hal)_2$, $N(Aryl)_2$, 시클로알킬, O-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, $N(SH)Hal_2$, CN, NO_2 , $Si(Hal)_3$, $B(OR^6)_2$, $C(O)R^6$, $C(O)_2R^6$, $P(O)(R^6)_2$, $S(O)R^6$, $S(O)_2R^6$, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내고,

[0019] R^6 은 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, OH, 알킬, 아릴, 시클로알킬, O알킬, O아릴 또는 O시클로알킬을 나타내고,

[0020] 알킬은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 나타내며, 이는 할로겐에 의해 부분 또는 완전 치환될 수 있고,

[0021] 시클로알킬은 3 내지 7 개의 C 원자를 갖는 시클릭 포화 또는 부분 불포화 시클로알킬기를 나타내고,

[0022] 아릴은 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 아릴기를 나타내며, 이는 알킬, O알킬, $N(Hal)_2$ 또는 Hal 에 의해 1- 또는 다치환될 수 있고,

[0023] Hal 은 F, Cl, Br 또는 I 를 나타내고,

[0024] Het 는 O, S, -N=N-, NH 또는 NR 을 나타내고,

[0025] n 은 0 내지 5 의 정수를 나타내고,

[0026] o 는 0 또는 1 을 나타내고,

[0027] p 는 0 내지 5 의 정수를 나타내고,

[0028] n+o+p 는 적어도 수 1 을 나타냄].

[0029] 본 발명의 목적을 위해, 식 I 의 화합물은 이들이 또한 약학적으로 또는 화장품으로 사용가능한 유도체, 염, 수화물, 용매화물 및 이성질체 (예를 들어, 입체이성질체, 부분입체이성질체, 거울상이성질체, 라세미체, 호변이성질체, E-Z 이성질체) 를 의미하는 방식으로 정의된다. 화합물의 용매화물은 그 상호 인력으로 인해 형성되는 화합물에의 불활성 용매 분자의 부가물을 의미한다. 용매화물은, 예를 들어 1- 또는 2 수화물, 또는 알코올레이트이다. 약학적으로 또는 화장품으로 사용가능한 유도체는, 예를 들어 본 발명에 따른 화합물의 염을 의미한다.

[0030] 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기는, 예를 들어 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필, 부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 나아가 펜틸, 1-, 2- 또는 3-메틸부틸, 1,1-, 1,2- 또는 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, n-헥실, n-헵틸 또는 n-옥틸이다.

[0031] 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기는 상기 기재된 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 및 노나닐, 데카닐, 운데카닐, 도데카닐, 트리데카닐, 테트라데카닐, 펜타데카닐, 헥사데카닐, 헵타데카닐, 옥타데카닐, 노나데카닐 및 에이코사닐 군을 포함한다.

[0032] 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬옥시기는, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 이소프로필옥시, 프로필옥시, 부틸옥시, sec-부틸옥시, tert-부틸옥시, 펜틸옥시, 1-, 2- 또는 3-메틸부틸옥시, 1,1-, 1,2- 또는 2,2-디메틸프로필옥시, 1-에틸프로필옥시, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, 노나닐옥시, 데카닐옥시, 운데카닐옥시, 도데카닐옥시, 트리데카닐옥시, 테트라데카닐옥시, 펜타데카닐옥시, 헥사데카닐옥시, 헵타데카닐옥시, 옥타데카닐옥시, 노나데카닐옥시 및 에이코사닐옥시이다.

[0033] 용어 "알킬" 은 상기 기재된 바와 같은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 나타내며, 이는 할로겐에 의해 부분 또는 완전 치환될 수 있는데, 즉 퍼플루오르화 알킬기의 경우에 상기 알킬기의 모든 H 원자는 F 에 의해 대체되었다. 부분 플루오르화 알킬기의 경우에, 모든 H 원자는 아니지만 하나 이상의 H

원자는 F 원자 (F 원자들)에 의해 대체되었다.

[0034] 부분 플루오르화 직쇄 또는 분지형 알킬기의 바람직한 예는 $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{-}$, $\text{CF}_2\text{H-CH}_2\text{-}$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 또는 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 이다.

[0035] 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 퍼플루오로알킬기는, 예를 들어 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 헬타플루오로프로필, 헬타플루오로이소프로필, n-노나플루오로부틸, sec-노나플루오로부틸, tert-노나플루오로부틸, 도데카플루오로펜틸, 1-, 2- 또는 3-트리플루오로메틸옥타플루오로부틸, 1,1-, 1,2- 또는 2,2-비스(트리플루오로메틸)펜타플루오로프로필, 1-펜타플루오로에틸헥사플루오로프로필, n-트리데카플루오로헥실, n-펜타데카플루오로헵틸 또는 n-헵타데카플루오로헵틸이다. 퍼플루오르화 알킬기 R_f 의 바람직한 예는 펜타플루오로에틸, 헬타플루오로프로필, 헬타플루오로이소프로필, n-노나플루오로부틸, sec-노나플루오로부틸 또는 tert-노나플루오로부틸이다.

[0036] 용어 "시클로알킬"은 3 내지 7 개의 C 원자를 갖는 시클릭 포화 또는 부분 불포화 시클로알킬기를 나타낸다. 따라서, 3-7 개의 C 원자를 갖는 미치환된 포화 또는 부분 불포화 시클로알킬기는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐 또는 시클로헵테닐이다.

[0037] 용어 "Hal"은 F, Cl, Br 또는 I를 나타낸다. Hal은 바람직하게는 F, Cl 또는 Br이다.

[0038] 용어 "아릴"은 알킬, 0-알킬, N(알킬)₂ 또는 Hal에 의해 1- 또는 다치환될 수 있는 6 또는 10 개의 C 원자를 갖는 아릴기, 예를 들어 페닐 또는 나프틸을 나타내며, 이들 각각은 알킬, 0-알킬, N(알킬)₂ 또는 Hal에 의해 1- 또는 다치환되고, 알킬 및 Hal은 상기 지시된 의미 중 하나를 갖는다.

[0039] 용어 "Het"은 O, S, N, -N=N-, NH 또는 NR을 나타내며, 이때 R은 상기 및 하기 지시된 바와 같은 의미를 갖는다. Het는 바람직하게는 O, N 또는 NR이며, 이때 R은 알킬을 나타낸다. Het는 특히 바람직하게는 N이다.

[0040] 복수의 이중결합이 또한 존재할 수 있는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐은, 예를 들어 알릴, 2- 또는 3-부테닐, 이소부테닐, sec-부테닐, 나아가 4-펜테닐, 이소펜테닐, 헥세닐, 헬테닐, 옥테닐, $-\text{C}_9\text{H}_{17}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ 내지 $-\text{C}_{20}\text{H}_{39}$; 바람직하게는 알릴, 2- 또는 3-부테닐, 이소부테닐, sec-부테닐, 4-펜테닐, 이소펜테닐, 헥세닐 또는 헤세닐이다.

[0041] 복수의 삼중결합이 또한 존재할 수 있는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐은, 예를 들어 에티닐, 1- 또는 2-프로피닐, 2- 또는 3-부티닐, 나아가 4-펜티닐, 3-펜티닐, 헥시닐, 헬티닐, 옥티닐, $-\text{C}_9\text{H}_{15}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ 내지 $-\text{C}_{20}\text{H}_{37}$, 바람직하게는 에티닐, 1- 또는 2-프로피닐, 2- 또는 3-부티닐, 4-펜티닐, 3-펜티닐 또는 헥시닐이며, 이때 하나 이상의 이중결합은 임의 존재할 수 있다. 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐은 바람직하게는 하나의 삼중결합을 포함한다.

[0042] 식 I의 화합물에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 바람직하게는 H, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시기이다.

[0043] 구현예에서, 치환기 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 중 3 개가 H를 나타내고, 치환기 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 중 하나가 NO_2 , Hal, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시기를 나타내거나, 또는 바람직하게는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시기를 나타내는 경우가 바람직하다.

[0044] R^1 , R^3 및 R^4 가 H를 나타내는 경우가 특히 바람직하다.

[0045] R^2 가 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 에틸헥실 또는 n-옥틸을 나타내는 경우가 특히 바람직하다. R^2 가 메틸을 나타내는 경우가 매우 특히 바람직하다.

[0046] 식 I의 화합물에서, X 및 Y는 각각 서로 독립적으로 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴기 또는 헤테로아릴기 (이는 미치환되거나, 또는 R에 의해 1- 또는 다치환됨), 또는 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 및/

또는 헤테로아릴기의 군 (이는 미치환되거나, 또는 R에 의해 1- 또는 다치환됨)을 나타내며, 이때 상기 군의 아릴 및/또는 헤테로아릴기는 각각 서로 독립적으로 단일 또는 다중으로, 단일결합, 이중결합, 공액 이중결합, C 원자 또는 식 $-(\text{CHR}^5)_n-(\text{Het})_o-(\text{CHR}^5)_p-$ 의 단위 (이때, R 및 R^5 는 상기 또는 하기 기재된 의미를 갖고, n은 0 내지 5의 정수를 나타내고, o는 0 또는 1을 나타내고, p는 0 내지 5의 정수를 나타내고, 합계 $n+o+p$ 는 적어도 수 1을 나타냄)에 의해 연결된다.

[0047]

본 발명의 의미에서, 치환기 X 및/또는 Y에 대한 6 내지 24개의 고리 원자를 갖는 아릴기는 R에 의해 임의로 1- 또는 다치환되는 6 내지 24개의 C 원자를 갖는 통상적 방향족 전자계를 갖는 방향족 기이다. 6 내지 24개의 C 원자를 갖는 아릴기는 바람직하게는 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-페닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7- 또는 8-나프틸, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7- 또는 8-페난트레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-안트라세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-테트라세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-벤조[a]안트라세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13- 또는 15-펜타세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-크리세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-페레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-벤조[a]페레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-아줄레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-플루오란테닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-인데닐 또는 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-플루오레닐이며, 이들 각각은 R에 의해 치환되거나, 또는 미치환된다.

[0048]

본 발명의 의미에서, 치환기 X 및/또는 Y에 대한 5 내지 24개의 고리 원자를 갖는 헤테로아릴기는 R에 의해 임의로 1- 또는 다치환되는 2 내지 23개의 C 원자 및 전체 5개 이상의 방향족 고리 원자를 갖는 통상적 방향족 전자계를 갖는 헤테로방향족 기이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S로부터 선택된다. 5 내지 24개의 고리 원자를 갖는 헤테로아릴기는 바람직하게는 2- 또는 3-푸릴, 2- 또는 3-티에닐, 1-, 2- 또는 3-피롤릴, 1-, 2-, 4- 또는 5-이미다졸릴, 3-, 4- 또는 5-피라졸릴, 2-, 4- 또는 5-옥사졸릴, 3-, 4- 또는 5-이속사졸릴, 2-, 4- 또는 5-티아졸릴, 3-, 4- 또는 5-이소티아졸릴, 2-, 3- 또는 4-피리딜, 2-, 4-, 5- 또는 6-피리미디닐, 나아가 바람직하게는 1,2,3-트리아졸-1-, -4- 또는 -5-일, 1,2,4-트리아졸-1-, -4- 또는 -5-일, 1- 또는 5-테트라졸릴, 1,2,3-옥사디아졸-4- 또는 -5-일 1,2,4-옥사디아졸-3- 또는 -5-일, 1,3,4-티아디아졸-2- 또는 -5-일, 1,2,4-티아디아졸-3- 또는 -5-일, 1,2,3-티아디아졸-4- 또는 -5-일, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-2H-티오피라닐, 2-, 3- 또는 4-4H-티오피라닐, 3- 또는 4-피리다지닐, 피라지닐, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤조푸릴, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤조티에닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-1H-인돌릴, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-2H-인돌릴, 1-, 2-, 4- 또는 5-벤즈이미다졸릴, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤조피라졸릴, 2-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤족사졸릴, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈이속사졸릴, 2-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤조티아졸릴, 2-, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈이소티아졸릴, 4-, 5-, 6- 또는 7-벤즈-2,1,3-옥사디아졸릴, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-퀴놀리닐, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-이소퀴놀리닐, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 9-카르바졸릴, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-퀴나졸리닐 또는 1-, 2- 또는 3-피롤리디닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-, 8- 또는 9-디벤조푸라닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-, 8- 또는 9-디벤조티에닐, 1-, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- 또는 8-인돌리지닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-, 8- 또는 10-페난트리디닐-7-1H-인돌릴, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-벤조페난트리디닐 또는 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-벤조아크리디닐이며, 이들 각각은 R에 의해 치환되거나, 또는 미치환된다.

[0049]

상기 기재된 바와 같은 5 내지 24개의 고리 원자를 갖는 미치환된 아릴 및/또는 헤�테로아릴기의 군 (이때, 상기 군의 아릴 및/또는 헤�테로아릴기는 각각 서로 독립적으로 단일 또는 다중으로, 단일결합, 이중결합, 공액 이중결합, C 원자 또는 식 $-(\text{CHR}^5)_n-(\text{Het})_o-(\text{CHR}^5)_p-$ 의 단위 (R^5 , n, o, p 및 $n+o+p$ 는 상기 또는 하기 기재된 의미를 가짐)에 의해 연결됨)을 기준으로 형성되는 미치환된 기본 구조의 예는 바이페닐, 터페닐, 바이피리딘, 9,9'-스피로바이플루오렌, 9,9-디페닐플루오렌, 디페닐 에테르, 디페닐 티오에테르, 스틸벤, 1,2-디페닐에탄, 1,1-디페닐메탄, 바이페닐렌, 트리페닐렌이며, 이들 각각은 상기 또는 하기 기재된 바와 같이 R에 의해 임의로 1- 또는 다치환될 수 있다. 아릴 및/또는 헤�테로아릴기는 바람직하게는 단일결합에 의해 연결된다.

[0050]

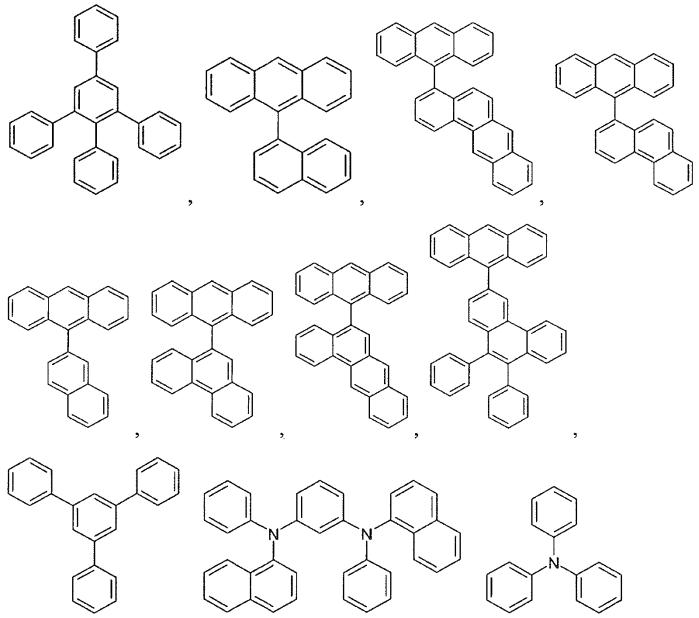
n은 0 내지 5, 특히 0, 1, 2, 3 또는 4, 특히 바람직하게는 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

[0051]

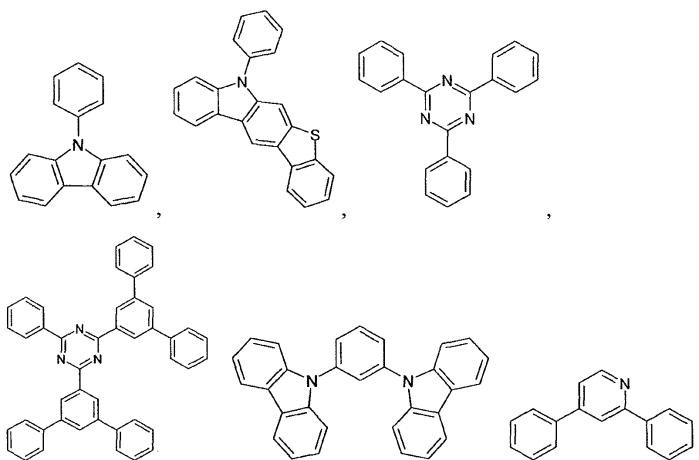
o는 0 또는 1을 나타낸다. p는 0 내지 5, 특히 0 또는 1을 나타내고, 합계 $n+o+p$ 는 바람직하게는 수 1을 나타낸다.

[0052]

상기 기재된 바와 같은 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 미치환된 아릴 및/또는 헤테로아릴기의 상기 기재된 군 (이때, 아릴 및/또는 헤�테로아릴기는 지시된 대안들에 의해 서로 연결됨)에 대한 추가로 더 복잡한 미치환된 기본 구조는 하기식으로 나타낼 수 있다:



[0053]



[0054]

[0055]

R은 각 경우에 서로 독립적으로 D, Hal, 알킬, OH, 0-알킬, 0-아릴, S-알킬, NH₂, NH알킬, N(알킬)₂, N(아릴)₂, 시클로알킬, 0-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, N(시클로알킬)₂, CN, NO₂, Si(알킬)₃, B(OR)⁶, C(O)R⁶, P(O)(R⁶)₂, S(O)R⁶, S(O)₂R⁶, 2내지20개의 C원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2내지20개의 C원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내며, 이때 Hal, 알킬, 아릴 및 시클로알킬은 상기 제시된 의미를 갖고, R⁶은 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, OH, 알킬, 아릴, 시클로알킬, 0-알킬, 0-아릴 또는 0-시클로알킬을 나타낸다.

[0056]

\mathbb{R}^6 은 바람직하게는 H 또는 알킬이며, 이때 알킬은 상기 기재된 바와 같은 의미를 갖는다.

[0057]

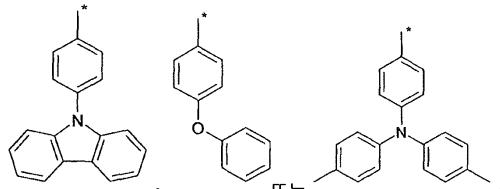
R은 각 경우에 서로 독립적으로 바람직하게는 Hal, 알킬, 0-알킬, 0-아릴, NH알킬, N(알킬)₂ 이다. X 및/또는 Y가 상기 바람직한 R기에 의해 치환되는식 I의 화합물은 바람직하게는 염료로서 또는 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호를 위해 활용된다. R의 정의에서, 알킬은 바람직하게는 1내지 8개의 C원자를 갖는 칙체 또는 분지형 알킬기이며, 이는 임의로는 또한 부분 플루오르화될 수 있다. 특히 바람직한 치환기 R은 메틸, 이소프로필, 트리플루오로메틸, 메톡시, 디-(n-부틸)아미노, 디메틸아미노, n-옥틸옥시, 페닐옥시, -F 또는 -Br이다.

[0058] R^5 는 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, Hal, 알킬, OH, O-알킬, O-아릴, S-알킬, NH₂, NH알킬, N(알킬)₂, N(아릴)₂, 시클로알킬, O-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, N(시클로알킬)₂, CN, NO₂, Si(알킬)₃, B(OR)₂, C(O)R⁶, P(O)(R⁶)₂, S(O)R⁶, S(O)₂R⁶, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내며, 이때 R^6 , Hal, 알킬, 아릴 및 시클로알킬은 상기 제시된 의미를 갖는다.

R^5 는 바람직하게는 H, Hal 또는 알킬, 매우 특히 바람직하게는 H 이다. R^5 의 정의에서, 알킬은 바람직하게는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기이며, 이는 임의로는 또한 부분 플루오르화될 수 있다.

[0059] 적용의 초점이 형광 방사체로서의 사용인 경우, X 및/또는 Y 가 미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환되는 것이 바람직할 수 있으며, 이때 R 은 알킬을 나타내고, 알킬은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 나타낸다.

[0060] 적용의 초점이 형광 방사체로서의 사용인 경우, 미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환된 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 및/또는 헤테로아릴기의 군 (상기 군의 아릴 및/또는 헤테로아릴기는 각각 서로 독립적으로 단일 또는 다중으로, 단일결합 또는 0 원자에 의해 연결됨) 은 바람직하게는 각 경우에 서로 독립적으로 X 및 Y 에 대해 선택되며, 이때 R 은 알킬을 나타내고, 알킬은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 특히 바이페닐, 터페닐 또는 하기 식의 군:



[0061] [0062] 을 나타낸다.

[0063] X 및 Y 는 바람직하게는 각각 서로 독립적으로 미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환된 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이다.

[0064] 적용의 초점이 염료로서 또는 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호를 위해 사용되는 경우, 특히 화장품, 약학제, 피부과학 제제 또는 가정용품의 구성성분으로서 사용되는 경우, 미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환되는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 인돌릴, 9-카르바졸-4-일, 아줄레닐, 플루오레닐, 티에닐, 퀴놀리닐, 디벤조페롤릴 군으로부터의 아릴 또는 헤테로아릴기는 바람직하게는 각 경우에 서로 독립적으로 X 및 Y 에 대해 선택된다.

[0065] 미치환되거나, 또는 R 에 의해 1- 또는 다치환되는 페닐, 나프틸, 아줄레닐, 인돌릴 또는 티에닐 군으로부터의 아릴 또는 헤�테로아릴기는 특히 바람직하게는 염료로서 또는 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호를 위해 활용된다.

[0066] 식 I 의 화합물의 경우에, X 및 Y 가 동일한 것이 특히 바람직하다.

[0067] 바람직한 개별 식 I 의 화합물 및 그 이중결합 이성질체 및 광이성질체, 또는 매우 특히 바람직한 개별 식 I 의 화합물은 하기이다:

[0068] 2,4-비스[1-(4-메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,

[0069] 2,4-비스[1-(3,4-디메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,

[0070] 2,4-비스[1-(2,4-디메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,

[0071] 7-메틸-2,4-비스[1-(2,4,5-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,

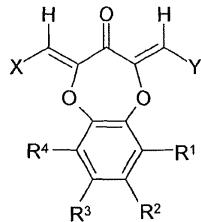
[0072] 7-메틸-2,4-비스[1-(3,4,5-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,

[0073] 7-메틸-2,4-비스[1-(4-옥틸옥시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,

- [0074] 7-메틸-2,4-비스[1-(4-페녹시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0075] 7-메틸-2,4-비스[1-(4-디부틸아미노페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0076] 2,4-비스[1-(4-플루오로페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0077] 7-메틸-2,4-비스[1-(4-트리플루오로메틸페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0078] 7-메틸-2,4-비스[1-(2,4,6-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0079] 7-메틸-2,4-비스[1-(2,3,4-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0080] 2,4-비스[1-바이페닐-4-일메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0081] 7-메틸-2,4-비스[1-나프탈렌-1-일메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0082] 7-메틸-2,4-비스[1-(1-메틸-1H-인돌-3-일)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0083] 7-메틸-4-[1-(9-에틸-9H-카르바졸-3-일)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0084] 2,4-비스[1-(4-디메틸아미노-2-메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0085] 2,4-비스[1-(4-디메틸아미노나프탈렌-1-일)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0086] 2,4-비스[1-(4-브로모페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0087] 7-메틸-2,4-비스[1-티오펜-2-일메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0088] 4-[1-(4-디부틸아미노페닐)메트-(Z)-일리덴]-2-[1-(4-메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0089] 2,4-비스[1-(5-이소프로필-3,8-디메틸아졸렌-1-일)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0090] 2,4-비스[1-(4-카르바졸릴-9-일페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0091] 7-메틸-2,4-비스[1-[1,1';3',1'']터페닐-2'-일메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온,
- [0092] 및
- [0093] 2,4-비스[1-[4-(디-p-톨릴아미노)페닐]메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온.
- [0094] 기재된 바와 같은 또는 상기 바람직하게 기재된 바와 같은 본 발명에 따른 식 I의 화합물은, 특히 비교적 친유성, 비-수성 용매 및 용매 혼합물에서 매우 양호한 용해성 및 분산성을 갖는다. 따라서, 식 I의 염료는 친유성이다. 색은 높은 내광성, 열 및 pH 안정성, 및 높은 색 강도 및 강렬한 형광 특성으로 구별된다. 식 I의 화합물 그 자체는 마찬가지로 내광성 및 열안정성이 있다. 식 I의 화합물의 추가적 이점은 표면, 특히 피부, 모발 또는 손발톱과 같은 케라틴-포함 표면에 대한 그 높은 직접성이다. 추가적 염색가능 표면 또는 기관의 예는 종이, 코튼 (cotton), 올 (wool), 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 폴리아미드, 셀룰로오스 또는 유리 기재의 플라스틱을 포함하며, 이때 염료는 기관 제조시에 첨가될 수 있거나, 또는 이후에 기관이 염색될 수 있다.
- [0095] 따라서, 본 발명은 나아가 염료로서의 기재된 바와 같은 또는 상기 바람직하게 기재된 바와 같은 식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0096] 식 I의 화합물의 친유성은 친수성인 추가의 치환기 R, 예를 들어 COOH 기, SO₃H 기 또는 그 상응하는 염-형성기, 예를 들어 -COOK_t, -SO₃K_t 를 도입시킴으로써 가변적일 수 있으며, 이때 양이온 K_t는 바람직하게는 암모늄 이온, 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온, 예컨대 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 또는 Ca²⁺이다.
- [0097] 염료는 피부, 모발의 염색, 또는 화장품, 약학제 또는 피부과학 제제 또는 가정용품의 착색에 특히 적합하다.
- [0098] 식 I의 화합물의 추가의 바람직한 사용은 가시광선에 의한 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호이다. 이러한 면에서, 과학 지식이, 예를 들어 [Zastrow et al, Skin Pharmacol. Physiol 2009, 22, 31-44]에 기재되어 있다. 이러한 이유로, 제조시에 공지된 UVB 및 UVA 필터와 조합하여 이상적인 경우에 전체 UV 및 가시 영역을 포함할 수 있는 광대역 보호 시스템을 발생시키는 것이 특히 바람직하다.

[0099] 따라서, 본 발명은 나아가 광, 특히 가시광선에 의한 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호를 위한, 기재된 바와 같은 또는 상기 바람직하게 기재된 바와 같은 식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0100] 본 발명은 또한 하기 식 I의 화합물의 제조 방법으로서:



I

[0101] [식 중,

[0103] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 H, NO_2 , Hal, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시기를 나타내고,

[0104] X 및 Y는 각각 서로 독립적으로

[0105] 미치환되거나, 또는 R에 의해 1- 또는 다치환되는 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 또는

[0106] 미치환되거나, 또는 R에 의해 1- 또는 다치환되는 5 내지 24 개의 고리 원자를 갖는 아릴 및/또는 헤테로아릴기의 군 (상기 군의 아릴 및/또는 헤테로아릴기는 각각 서로 독립적으로 단일 또는 다중으로, 단일결합, 이중결합, 공액 이중결합, C 원자 또는 식 $(CHR^5)_n-(Het)_o-(CHR^5)_p$ 의 단위에 의해 연결됨),

[0107] R은 각 경우에 서로 독립적으로 D, Hal, 알킬, OH, O-알킬, O-아릴, S-알킬, NH_2 , NH알킬, $N(알킬)_2$, $N(아릴)_2$, 시클로알킬, O-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, $N(시클로알킬)_2$, CN, NO_2 , $Si(알킬)_3$, $B(OR^6)_2$, $C(O)R^6$, $P(O)(R^6)_2$, $S(O)R^6$, $S(O)_2R^6$, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내고,

[0108] R^5 는 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, Hal, 알킬, OH, O-알킬, O-아릴, S-알킬, NH_2 , NH알킬, $N(알킬)_2$, $N(아릴)_2$, 시클로알킬, O-시클로알킬, S-시클로알킬, NH-시클로알킬, $N(시클로알킬)_2$, CN, NO_2 , $Si(알킬)_3$, $B(OR^6)_2$, $C(O)R^6$, $C(O)R^6$, $P(O)(R^6)_2$, $S(O)R^6$, $S(O)_2R^6$, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중결합 및 임의로는 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐기를 나타내고,

[0109] R^6 은 각 경우에 서로 독립적으로 H, D, OH, 알킬, 아릴, 시클로알킬, O알킬, O아릴 또는 O시클로알킬을 나타내고,

[0110] 알킬은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 나타내며, 이는 할로겐에 의해 부분 또는 완전 치환될 수 있고,

[0111] 시클로알킬은 3 내지 7 개의 C 원자를 갖는 시클릭 포화 또는 부분 불포화 시클로알킬기를 나타내고,

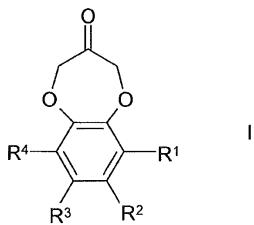
[0112] 아릴은 6 내지 10 개의 C 원자를 갖는 아릴기를 나타내며, 이는 알킬, O알킬, $N(알킬)_2$ 또는 Hal에 의해 1- 또는 다치환될 수 있고,

[0113] Hal은 F, Cl, Br 또는 I를 나타내고,

[0114] Het은 O, S, $-N=N-$, NH 또는 NR을 나타내고,

[0115] n은 0 내지 5의 정수를 나타내고,

- [0116] o 는 0 또는 1 을 나타내고,
 - [0117] p 는 0 내지 5 의 정수를 나타내고,
 - [0118] $n+o+p$ 는 적어도 수 1 을 나타냄].
 - [0119] 하기 식 II 의 화합물



- [0120] R^3 R^4

[0121] [식 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 제시된 또는 상기 바람직하게 제시된 의미를 가짐] 을 하기 식 IIIa 및/또는 IIIb
의 화합물

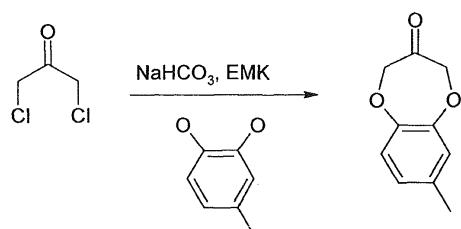


식 II 의 화합물과 하나 이상의 식 IIIa 또는 IIIb 의 화합물과의 상기 반응은 일반적으로 합성 화학 분야의 당업자에 공지된 Michael 첨가 조건에 따라 수행된다. 반응은 일반적으로 강염기, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산하나트륨 또는 수산화칼륨, 또는 강 유기 염기, 예컨대 리튬 디이소프로필아미드의 존재를 필요로 한다. 바람직한 것은 알칼리 금속 수산화물을 사용하는 것이다. 하나 이상의 식 IIIa 또는 IIIb 의 알데히드는 일반적으로 과량으로, 그러나 식 II 의 화합물에 대해 1 당량 이상으로 활용된다. 비대칭 식 I 의 화합물의 제조가 요망되는 경우, 2 개의 식 IIIa 및/또는 IIIb 의 알데히드의 혼합물을 첨가된다. 2 개의 알데히드의 반응 역학이 크게 상이한 경우, 식 IIIa 및/또는 IIIb 의 상응하는 알데히드는 그 역학에 따라 개별적으로 계량될 수 있다.

- [0126] 아마도 형성되어 단리된 식 I 의 화합물을 수득하는 식 I 의 화합물의 임의의 혼합물의 분리는 종래 방법을 사용해 가능하다.

- [0127] 상기 지시된 방법은 바람직하게는 0 °C 내지 150 °C 의 온도, 특히 바람직하게는 30 °C 내지 사용된 용매의 비 등점의 온도에서 수행된다. 상기 반응에 적합한 용매는 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 부탄올, 및 기타 유기 용매, 예컨대 디옥산, tert-부틸 메틸 에테르, 디클로로메탄, 클로로포름 및 톨루엔이다. 반응은 바람직하게는 에탄올 중에서 수행된다.

- [0128] 상기 기재된 바와 같은 식 II 의 화합물은 시판되거나, 또는 공보 EP 1405851 을 기준으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 1,3-디클로로아세톤, 염기로서의 탄산나트륨, 촉매로서의 요오드화칼륨 및 카테콜을 에틸 메틸 케톤 중에 화류 하에 반응시킨다.



- [0129]

[0130] 기타 카테콜의 사용은 또한 기타 식 II 의 화합물의 합성을 가능하게 한다.

[0131] 식 IIIa 또는 IIIb 의 알데히드는 일반적으로 시판되거나, 또는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0132] 삼기 나염된 골격에 의해 제조되는 식 I 의 화합물은 담수자에 절제히 공지된 과법위하고 다양하게 전제 반법에

의해, 예를 들어 크로마토그래피, 증류 또는 재결정화에 의해 정제될 수 있다.

[0133] 식 I 의 화합물이 염으로 전환될 수 있는 치환기 R, 예를 들어 COOH 또는 SO₃H 기를 보유한 경우, 식 I 의 화합물의 염으로의 전환은, 예를 들어 극성 용매, 예를 들어 에탄올, 메탄올 또는 이소프로판을 중에 알칼리 또는 알칼리 토금속 수산화물, 카르보네이트 또는 바이카르보네이트의 첨가로 수행된다.

[0134] 특히 기 Hal 또는 B(OR⁶)₂로부터 선택되는 치환기 R 을 보유한 상기 기재된 본 발명에 따른 식 I 의 화합물은, 예를 들어 상응하는 공액, 부분 공액 또는 비공액 중합체, 올리고머의 제조를 위한 공단량체로서 또는 또한 텐드리머 코어 (core)로서 사용될 수 있다. 여기서의 중합은 바람직하게는 할로겐 관능기화를 통해 수행된다. 상기 추가적 전환을 위해 바람직한 치환기 R 은 Cl, Br, I, B(OH)₂ 또는 상응하는 붕산 에스테르 B(O알킬)₂이며, 이때 알킬은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 매우 특히 바람직하게는 B(O메틸)₂를 나타낸다.

[0135] 따라서, 본 발명은 나아가 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 공액, 부분 공액 및 비공액 중합체, 올리고머 또는 텐드리머에 관한 것이며, 이때 하나 이상의 식 I 의 화합물 및 중합체, 올리고머 또는 텐드리머 사이의 연결 부위는 반응에 앞서 식 I 의 화합물의 하나 이상의 라디칼 R 이 위치한 부위에서이다.

[0136] 이를 중합체는 추가의 반복 단위를 포함할 수 있다. 이를 추가의 반복 단위는 바람직하게는 플루오렌 (예를 들어, EP 842208 또는 WO 00/22026에 따름), 스피로바이플루오렌 (예를 들어, EP 707020, EP 894107 또는 EP 04028865.6에 따름), 트리아릴아민, 파라-페닐렌 (예를 들어, WO 92/18552에 따름), 카르바졸 (예를 들어, WO 04/070772 및 WO 04/113468에 따름), 티오펜 (예를 들어, EP 1028136에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어, WO 05/014689에 따름), 인데노플루오렌 (예를 들어, WO 04/041901 및 WO 04/113412에 따름), 방향족 케톤 (예를 들어, WO 05/040302에 따름), 페난트렌 (예를 들어, WO 05/104264에 따름) 및/또는 금속 착물, 특히 오르토-금속화 이리듐 착물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 중합체가 또한 하나 이상의 상기 언급된 기들로부터 선택되는 복수의 상이한 반복 단위를 포함할 수 있는 것이 본원에서 명백히 주목되어야 한다.

[0137] 본 발명은 나아가 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 제제에 관한 것이다.

[0138] 본 발명의 의미에서, 용어 조성물 또는 제형물은 또한 용어 제제와 동의어로 사용된다.

[0139] 제제는 상기 필수 또는 임의 구성성분을 함유 또는 포함하고, 이로 이루어지거나, 또는 본질적으로 이루어질 수 있다. 제제에 사용될 수 있는 모든 화합물 또는 성분은 공지되어 있고, 시판되거나, 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다.

[0140] 하나 이상의 식 I 의 화합물 이외에, 본원에서의 제제는 화장품, 약학제, 피부과학 제제 또는 가정용품에 적합한 비히클 (vehicle) 을 포함할 수 있다. 적합한 비히클 물질이 하기 기재되어 있다.

[0141] 본 발명은 또한 하나 이상의 식 I 의 화합물을 화장품, 약학제, 피부과학 제제 또는 가정용품에 적합한 하나 이상의 비히클 및 임의로는 보조제 및/또는 충전제와 혼합, 특히는 분산 및/또는 에멀전화 및/또는 용해시키는 것을 특징으로 하는, 상기 유형의 제제의 제조 방법에 관한 것이다.

[0142] 적합한 보조제 또는 충전제가 하기 기재되어 있다.

[0143] 식 I 의 화합물은 피부 또는 모발의 염색에 적합한 염료이고, 따라서 또한 착색제의 구성성분일 수 있다.

[0144] 기재된 바와 같은 또는 상기 바람직하게 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물을 바람직한 적용으로, 예를 들어 착색 세팅 (setting) 조성물, 착색 취입-건조 로션, 착색 취입-건조 폼 (foam), 착색 린스, 착색 젤 또는 착색 크림으로부터 선택되는 케라틴-포함 섬유의 염색, 특히 인간 모발의 염색을 위한 조성물에 활용될 수 있다. 그러나, 이들은 또한 영구 모발 건조를 위한 조성물, 예를 들어 다성분계에 존재할 수 있다.

[0145] 케라틴-포함 섬유는 바람직하게는 인간 모발, 울, 펠트 (pelt) 또는 페더 (feather) 를 의미한다. 그러나, 본 발명에 따른 화합물은 이론상 또한 예를 들어 목화, 황마, 사이잘, 아마 또는 실크와 같은 기타 천연 섬유의 염색, 또는 예를 들어 재생된 셀룰로오스, 니트로-, 알킬- 또는 히드록시알킬- 또는 아세틸셀룰로오스와 같은 개질된 천연 섬유의 염색에 적합하다. 케라틴-포함 섬유는 특히 바람직하게는 인간 모발이다.

[0146] 상기 기재된 바와 같은 케라틴-포함 섬유의 염색을 위한 상응하는 조성물은 바람직하게는 각 경우에 전체 조성물을 기준으로 그 양이 0.01 중량% 초과 10 중량% 미만인 식 I 의 화합물(들) 을 포함한다. 케라틴-포함 섬

유의 염색을 위한 바람직한 조성물이 각 경우에 전체 조성물을 기준으로 그 양이 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 특히 0.4 내지 1 중량% 인 식 I 의 화합물(들)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0147] 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 상용하는 조성물은 상기 기재된 바와 같은 케라틴-포함 섬유, 특히 인간 모발의 색의 변화에 기여한다. 색 변화는 식 I 의 화합물(들)에 의해서만 일어날 수 있지만, 상기 조성물은 또한 추가로 추가의 색-변화 물질, 예를 들어 추가의 직접 염료 및/또는 산화 착색제를 포함할 수 있다.

[0148] 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 케라틴-포함 섬유의 염색을 위한 조성물은 단일-성분 조성물, 2-성분 조성물 또는 3-성분 조성물로서 제형화될 수 있고, 상용하게 사용될 수 있다. 특히, 성분들의 비혼화성이 예측되거나, 또는 염려되는 경우, 다성분계의 분리가 적절하다. 상기 계의 경우에는, 활용되는 조성물은 성분들을 혼합함으로써 적용 직전에 소비자에 의해 제조된다.

[0149] 본 발명은 나아가 케라틴-포함 섬유의 염색 방법으로서, 기재된 바와 같은 또는 상기 바람직하게 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 케라틴-포함 섬유의 염색을 위한 조성물을 케라틴-포함 섬유에 1 일 1 회 이상 또는 2 회 이상 또는 수회 연속적으로 적용하여 당분간, 통상적으로 약 20 내지 45 분 섬유에 놔둔 후, 다시 헹구어내거나, 또는 샴푸를 사용해 세정해내는 것에 관한 것이다.

[0150] 그러나, 또한 케라틴-포함 섬유의 사전처리를 수행한 후, 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 조성물을 적용할 수 있다.

[0151] 나아가, 예를 들어 추가의 색 조정을 수행할 수 있기 위해서는, 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 조성물은 추가의 산화 염료 성분을 포함할 수 있다.

[0152] 커플러 성분은 일반적으로 산화 형태의 현상제 성분에 의해 커플러의 화학 라디칼의 하나 이상의 치환을 가능하게 한다. 여기서 공유 결합은 커플러 및 현상제 성분 사이에서 형성된다. 커플러는 바람직하게는 (i) 임의 치환된 아미노기 및/또는 (ii) 히드록실기로부터 선택되는, 고리 상에 2 개 이상의 기를 보유한 시클릭 화합물이다. 이들 기는 이중결합 시스템을 통해 공액화된다. 시클릭 화합물이 6-원 고리인 경우, 상기 기는 바람직하게는 서로 오르토-위치 또는 메타-위치에 위치해 있다.

[0153] 현상제 성분 및 커플러 성분은 일반적으로 여기서 서로 대략 몰량으로 활용된다. 몰 사용이 또한 유리한 것으로 입증되는 경우, 특정한 과량의 개별 산화 염료 전구체가 불리한 것은 아닌데, 현상제 성분 및 커플러 성분이 1:0.5 내지 1:3, 특히 1:1 내지 1:2 의 몰비일 수 있는 것을 의미한다.

[0154] 현상제 유형의 적합한 산화 염료 성분은 p-페닐렌디아민 및 그 유도체이다. 적합한 p-페닐렌디아민은 p-페닐렌디아민, p-톨루일렌디아민, 2-클로로-p-페닐렌디아민, 2,3-디메틸-p-페닐렌디아민, 2,6-디메틸-p-페닐렌디아민, 2,6-디에틸-p-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, N,N-디메틸-p-페닐렌디아민, N,N-디에틸-p-페닐렌디아민, N,N-디프로필-p-페닐렌디아민, 4-아미노-3-메틸-(N,N-디에틸)아닐린, N,N-비스(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 4-N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노-2-메틸아닐린, 4-N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노-2-클로로아닐린, 2-(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2-(1,2-디히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2-플루오로-p-페닐렌디아민, 2-이소프로필-p-페닐렌디아민, N-(2-히드록시프로필)-p-페닐렌디아민, 2-히드록시메틸-p-페닐렌디아민, N,N-디메틸-3-메틸-p-페닐렌디아민, N-에틸-N-2-히드록시에틸-p-페닐렌디아민, N-(2,3-디히드록시프로필)-p-페닐렌디아민, N-(4'-아미노페닐)-p-페닐렌디아민, N-페닐-p-페닐렌디아민, 2-(2-히드록시에틸옥시)-p-페닐렌디아민, 2-메톡시메틸-p-페닐렌디아민, 2-(2-아세틸아미노에틸옥시)-p-페닐렌디아민, N-(2-메톡시에틸)-p-페닐렌디아민, N-(4-아미노-3-메틸페닐)-N-[3-(1H-이미다졸-1-일)프로필]아민, 5,8-디아미노벤조-1,4-디옥산 및 그 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다. 추가의 적합한 p-페닐렌디아민 유도체는 p-페닐렌디아민, p-톨루일렌디아민, 2-(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2-(1,2-디히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, N-(4-아미노-3-메틸페닐)-N-[3-(1H-이미다졸-1-일)프로필]아민, 2-메톡시메틸-p-페닐렌디아민 및 이들 화합물의 생리학적으로 용인되는 염 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0155] 활용될 수 있는 추가의 적합한 현상제 성분은 아미노 및/또는 히드록실기에 의해 치환되는 2 개 이상의 방향족 고리를 포함하는 화합물이다. 추가의 적합한 현상제 성분은, 특히 N,N'-비스(2-히드록시에틸)-N,N'-비스(4'-아미노페닐)-1,3-디아미노프로판-2-올, N,N'-비스(2-히드록시에틸)-N,N'-비스(4'-아미노페닐)에틸렌디아민, N,N'-비스(4'-아미노페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(2-히드록시에틸)-N,N'-비스(4'-아미노페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(4-(메틸아미노)페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-디에틸-N,N'-비스(4'-아미노-3'-메틸페닐)

에틸렌디아민, 비스(2-히드록시-5-아미노페닐)메탄, N,N'-비스(4'-아미노페닐)-1,4-디아자시클로헵탄, N,N'-비스(2-히드록시-5-아미노벤질)페페라진, N-(4'-아미노페닐)-p-페닐렌디아민 및 1,10-비스(2',5'-디아미노페닐)-1,4,7,10-테트라옥사데칸 및 그 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다. 추가의 적합한 바이시클릭 현상제 성분은 N,N'-비스(2-히드록시에틸)-N,N'-비스(4-아미노페닐)-1,3-디아미노프로판-2-올, 비스(2-히드록시-5-아미노페닐)메탄, 1,3-비스(2,5-디아미노페녹시)프로판-2-올, N,N'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디아자시클로헵탄, 1,10-비스(2,5-디아미노페닐)-1,4,7,10-테트라옥사데칸 또는 이들 화합물의 생리학적으로 용인되는 염 중 하나로부터 선택된다.

[0156] 나아가, 현상제 성분으로서 p-아미노페놀 유도체 또는 그 생리학적으로 용인되는 염 중 하나를 활용하는 것이 가능할 수 있다. 바람직한 p-아미노페놀은 p-아미노페놀, N-메틸-p-아미노페놀, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-아미노-3-플루오로페놀, 2-히드록시메틸아미노-4-아미노페놀, 4-아미노-3-히드록시메틸페놀, 4-아미노-2-(2-히드록시에톡시)페놀, 4-아미노-2-메틸페놀, 4-아미노-2-히드록시메틸페놀, 4-아미노-2-메톡시메틸페놀, 4-아미노-2-아미노메틸페놀, 4-아미노-2-(2-히드록시에틸아미노메틸)페놀, 4-아미노-2-(1,2-디히드록시에틸)페놀, 4-아미노-2-플루오로페놀, 4-아미노-2-클로로페놀, 4-아미노-2,6-디클로로페놀, 4-아미노-2-(디에틸아미노메틸)페놀 및 그 생리학적으로 용인되는 염이다. 특히 바람직한 화합물은 p-아미노페놀, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-아미노-2-아미노메틸페놀, 4-아미노-2-(1,2-디히드록시에틸)페놀 및 4-아미노-2-(디에틸아미노메틸)페놀이다.

[0157] 나아가, 현상제 성분은, 예를 들어 2-아미노-4-메틸페놀, 2-아미노-5-메틸페놀 또는 2-아미노-4-클로로페놀과 같은 o-아미노페놀 및 그 유도체로부터 선택될 수 있다.

[0158] 나아가, 현상제 성분은, 예를 들어 피리미딘 유도체, 피라졸 유도체, 피라졸로피리미딘 유도체 또는 그 생리학적으로 용인되는 염과 같은 헤테로시클릭 현상제 성분으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 피리미딘 유도체는 특히 화합물 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 4-히드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘, 2-히드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘, 2-디메틸아미노-4,5,6-트리아미노피리미딘, 2,4-디히드록시-5,6-디아미노피리미딘 및 2,5,6-트리아미노피리미딘이다. 추가의 적합한 피라졸 유도체는 4,5-디아미노-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)피라졸, 3,4-디아미노피라졸, 4,5-디아미노-1-(4'-클로로벤질)피라졸, 4,5-디아미노-1,3-디메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-메틸-1-페닐피라졸, 4,5-디아미노-1-메틸-3-페닐피라졸, 4-아미노-1,3-디메틸-5-히드라지노피라졸, 1-벤질-4,5-디아미노-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-t-부틸-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-t-부틸-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-(4-메톡시페닐)피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-히드록시메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-히드록시메틸-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-히드록시메틸-1-이소프로필피라졸, 4,5-디아미노-3-메틸-1-이소프로필피라졸, 4-아미노-5-(2-아미노에틸)아미노-1,3-디메틸피라졸 및 그 생리학적으로 용인되는 염, 그러나 특히 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)피라졸로부터 선택되는 화합물이다. 적합한 피라졸로피리미딘은 특히 피라졸로[1,5-a]피리미딘이며, 이때 바람직한 피라졸로[1,5-a]피리미딘은 피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 2,5-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,5-디아민, 2,7-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,5-디아민, 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-올, 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-5-올, 2-(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일아미노)에탄올, 2-(7-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-3-일아미노)에탄올, 2-[(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일)-(2-히드록시에틸)아미노]에탄올, 2-[(7-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-3-일)-(2-히드록시에틸)아미노]에탄올, 5,6-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 2,6-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 3-아미노-7-디메틸아미노-2,5-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘, 및 그 생리학적으로 용인되는 염 및 그 호변이성질체 형태로부터 선택된다.

[0159] 추가의 적합한 현상제 성분은 p-페닐렌디아민, p-톨루일렌디아민, 2-(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2-(1,2-디히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2-메톡시메틸-p-페닐렌디아민, N-(4-아미노-3-메틸페닐)-N-[3-(1H-이미다졸-1-일)프로필]아민, N,M-비스(2-히드록시에틸)-N,N'-비스(4-아미노페닐)-1,3-디아미노프로판-2-올, 비스(2-히드록시-5-아미노페닐)메탄, 1,3-비스(2,5-디아미노페녹시)프로판-2-올, N,N'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디아자시클로헵탄, 1,10-비스(2,5-디아미노페닐)-1,4,7,10-테트라옥사데칸, p-아미노페놀, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-아미노-2-아미노메틸페놀, 4-아미노-2-(1,2-디히드록시에틸)페놀 및 4-아미노-2-(디에틸아미노메틸)페놀, 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)피라졸, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 4-히드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘, 2-히드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘 및 이들 화합물의 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다. 여기서 추가의 적합한 현상제 성분은 p-톨루일렌디아민, 2-(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2-메톡시메틸-p-페닐렌디아민, N-(4-아미노-3-메틸페닐)-N-[3-(1H-이미다졸-1-일)프로필]아민, 및/또는 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)피라졸 및 그 생리학적

으로 용인되는 염이다.

[0160] 현상제 성분은 바람직하게는 각 경우에 전체 착색제를 기준으로 0.0001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0161] 커플러 유형의 적합한 산화 염료 성분은 바람직하게는 m-아미노페놀 및/또는 그 유도체, m-디아미노벤젠 및/또는 그 유도체, o-디아미노벤젠 및/또는 그 유도체, o-아미노페놀 및/또는 그 유도체, 하나 이상의 히드록실기를 포함하는 나프탈렌 유도체, 디- 또는 트리히드록시벤젠 및/또는 그 유도체, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 모노히드록시인돌 유도체 및/또는 모노아미노인돌 유도체, 모노히드록시인돌린 유도체 및/또는 모노아미노인돌린 유도체, 피라졸론 유도체, 예를 들어 1-페닐-3-메틸피라졸-5-온, 모르폴린 유도체, 예를 들어 6-히드록시벤조모르폴린 또는 6-아미노벤조모르폴린, 퀴녹살린 유도체, 예를 들어 6-메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴녹살린 및/또는 하나 이상의 이들 부류로부터의 2 개 이상의 화합물의 혼합물로부터 선택된다.

[0162] m-아미노페놀 또는 그 유도체와 같은, 사용될 수 있는 추가의 커플러 성분은 바람직하게는 3-아미노페놀, 5-아미노-2-메틸페놀, N-시클로펜틸-3-아미노페놀, 3-아미노-2-클로로-6-메틸페놀, 2-히드록시-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'-히드록시에틸)아미노-2-메틸페놀, 3-디에틸아미노페놀, N-시클로펜틸-3-아미노페놀, 1,3-디히드록시-5-(메틸아미티오)벤젠, 3-에틸아미노-4-메틸페놀, 2,4-디클로로-3-아미노페놀 및 그 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0163] 예를 들어, 3-디아미노벤젠 또는 그 유도체와 같은, 사용될 수 있는 추가의 커플러 성분은 바람직하게는 m-페닐렌디아민, 2-(2,4-디아미노페녹시)에탄올, 1,3-비스(2,4-디아미노페녹시)프로판, 1-메톡시-2-아미노-4-(2'-히드록시에틸아미노)벤젠, 1,3-비스(2,4-디아미노페닐)프로판, 2,6-비스(2'-히드록시에틸아미노)-1-메틸벤젠, 2-({3-[(2-히드록시에틸)아미노]-4-메톡시-5-메틸페닐}아미노)에탄올, 2-({3-[(2-히드록시에틸)아미노]-2-메톡시-5-메틸페닐}아미노)에탄올, 2-({3-[(2-히드록시에틸)아미노]-4,5-디메틸페닐}아미노)에탄올, 2-[3-모르폴린-4-일페닐]아미노]에탄올, 3-아미노-4-(2-메톡시에톡시)-5-메틸페닐아민, 1-아미노-3-비스(2'-히드록시에틸)아미노벤젠 및 그 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0164] 예를 들어, o-디아미노벤젠 또는 그 유도체와 같은, 사용될 수 있는 추가의 커플러 성분은 바람직하게는 3,4-디아미노벤조산 및 2,3-디아미노-1-메틸벤젠 및 그 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0165] 예를 들어, 디- 또는 트리히드록시벤젠 및 그 유도체와 같은, 사용될 수 있는 추가의 커플러 성분은 레조르시놀, 레조르시놀 모노메틸 에테르, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀, 2,5-디메틸레조르시놀, 2-클로로레조르시놀, 4-클로로레조르시놀, 피로갈률 및 1,2,4-트리히드록시벤젠에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0166] 예를 들어, 피리딘 유도체와 같은, 사용될 수 있는 추가의 커플러 성분은 2,6-디히드록시피리딘, 2-아미노-3-히드록시피리딘, 2-아미노-5-클로로-3-히드록시피리딘, 3-아미노-2-메틸아미노-6-메톡시피리딘, 2,6-디히드록시-3,4-디메틸피리딘, 2,6-디히드록시-4-메틸피리딘, 2,6-디아미노피리딘, 2,3-디아미노-6-메톡시피리딘, 3,5-디아미노-2,6-디메톡시피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2-(2-메톡시에틸)아미노-3-아미노-6-메톡시피리딘, 2-(4'-메톡시페닐)아미노-3-아미노피리딘 및 그 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0167] 커플러 성분으로서 적합한 하나 이상의 히드록실기를 포함하는 나프탈렌 유도체는 1-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 2-히드록시메틸-1-나프톨, 2-히드록시에틸-1-나프톨, 1,3-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌, 1,8-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌 및 2,3-디히드록시나프탈렌에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0168] 커플러 성분으로서 적합한 인돌 유도체는 4-히드록시인돌, 6-히드록시인돌 및 7-히드록시인돌 및 그 생리학적으로 용인되는 염으로부터 선택된다.

[0169] 커플러 성분으로서 적합한 인돌린 유도체는 바람직하게는 4-히드록시인돌린, 6-히드록시인돌린 및 7-히드록시인돌린 및 그 생리학적으로 용인되는 염으로부터 선택된다.

[0170] 커플러 성분으로서 적합한 피리미딘 유도체는 4,6-디아미노피리미딘, 4-아미노-2,6-디히드록시피리미딘, 2,4-디아미노-6-히드록시피리미딘, 2,4,6-트리히드록시피리미딘, 2-아미노-4-메틸피리미딘, 2-아미노-4-히드록시-6-메

틸피리미딘 및 4,6-디히드록시-2-메틸피리미딘 및 그 생리학적으로 용인되는 염에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택된다.

[0171] 적합한 커플러 성분은 3-아미노페놀, 5-아미노-2-메틸페놀, 3-아미노-2-클로로-6-메틸페놀, 2-히드록시-4-아미노페녹시에탄올, 5-아미노-4-클로로-2-메틸페놀, 5-(2-히드록시에틸)아미노-2-메틸페놀, 2,4-디클로로-3-아미노페놀, 2-아미노페놀, 3-페닐렌디아민, 2-(2,4-디아미노페녹시)에탄올, 1,3-비스(2,4-디아미노페녹시)프로판, 1-메톡시-2-아미노-4-(2-히드록시에틸아미노)벤젠, 1,3-비스(2,4-디아미노페닐)프로판, 2,6-비스(2'-히드록시에틸아미노)-1-메틸벤젠, 2-(3-[2-히드록시에틸]아미노)-4-메톡시-5-메틸페닐]아미노)에탄올, 2-(3-[2-히드록시에틸아미노]-2-메톡시-5-메틸페닐]아미노)에탄올, 2-(3-[2-히드록시에틸]아미노)-4,5-디메틸페닐]아미노)에탄올, 2-[3-모르폴린-4-일페닐]아미노]에탄올, 3-아미노-4-(2-메톡시에톡시)-5-메틸페닐아민, 1-아미노-3-비스(2-히드록시에틸)아미노벤젠, 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-클로로레조르시놀, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 2-아미노-3-히드록시피리딘, 3-아미노-2-메틸아미노-6-메톡시피리딘, 2,6-디히드록시-3,4-디메틸피리딘, 3,5-디아미노-2,6-디메톡시피리딘, 1-페닐-3-메틸피라졸-5-온, 1-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 1,7-디히드록시나프탈렌, 1,8-디히드록시나프탈렌, 4-히드록시인돌, 6-히드록시인돌, 7-히드록시인돌, 4-히드록시인돌린, 6-히드록시인돌린, 7-히드록시인돌린 또는 이를 화합물의 혼합물 또는 그 생리학적으로 용인되는 염으로부터 선택된다. 여기서 특히 바람직한 것은 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 5-아미노-2-메틸페놀, 3-아미노페놀, 2-(2,4-디아미노페녹시)에탄올, 1,3-비스(2,4-디아미노페녹시)프로판, 1-메톡시-2-아미노-4-(2-히드록시에틸아미노)벤젠, 2-아미노-3-히드록시피리딘 및 1-나프톨 및 그 생리학적으로 용인되는 염 중 하나이다.

[0172] 커플러 성분은 바람직하게는 각 경우에 전체 조성물을 기준으로 0.0001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0173] 나아가, 본 발명에 따른 조성물은 하나 이상의 추가의 직접 염료를 포함할 수 있다. 이들은 모발에 직접 흡착되고, 색 형성을 위한 산화 공정을 필요로 하지 않는 염료이다. 직접 염료는 통상적으로 니트로페닐렌디아민, 니트로아미노페놀, 아조 염료, 안트라퀴논 또는 인도페놀이다.

[0174] 직접 염료는 각 경우에 바람직하게는 전체 제제를 기준으로 0.001 내지 20 중량%의 양으로 활용된다. 직접 염료의 총량은 바람직하게는 20 중량% 이하이다.

[0175] 직접 염료는 음이온성, 양이온성 및 비이온성 직접 염료로 나누어질 수 있다.

[0176] 바람직한 음이온성 직접 염료는 국제 명칭 (INCI) 또는 상품명 Acid Yellow 1, Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 52, Pigment Red 57:1, Acid Blue 7, Acid Green 50, Acid Violet 43, Acid Black 1 및 Acid Black 52 하에 공지된 화합물이다.

[0177] 여기서 바람직한 양이온성 직접 염료은 하기이다:

[0178] (a) 예를 들어, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 및 Basic Violet 14 와 같은 양이온성 트리페닐메탄 염료,

[0179] (b) 예를 들어, Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 및 Basic Brown 17 과 같은 4 차 질소 기에 의해 치환된 방향족계, 및

[0180] (c) 예를 들어, 본원에 참조로 명백히 포함되어 있는 EP-A2-998 908 의 청구항 제 6 항 내지 제 11 항에 언급된 바와 같은, 하나 이상의 4 차 질소 원자를 포함하는 헤테로사이클을 포함하는 직접 염료.

[0181] 적합한 비이온성 직접 염료는 특히 비이온성 니트로 및 퀴논 염료 및 중성 아조 염료이다.

[0182] 나아가, 활용되는 직접 염료는 또한 예를 들어 적색 헤나, 중성 헤나, 흑색 헤나, 캐모마일 블로섬 (camomile blossom), 샌들우드 (sandalwood), 홍차, 양갈매나무 껍질, 세이지 (sage), 로그우드 (logwood), 꼬두서니 뿌리, 카테糗 (catechu), 세드레 (sedre) 및 알카넷 (alkanet) 뿌리에 존재하는 바와 같은 천연 발생 염료일 수 있다.

[0183] 색 변화를 위한 추가 가능성은 소위 옥소 염료 전구체를 포함하는 착색제의 사용으로 제공된다. 옥소 염료 전구체의 제 1 부류는 하나 이상의 반응성 카르보닐기를 포함하는 화합물이다. 제 1 부류는 성분 (Oxo1)로서 공지되어 있다. 옥소 염료 전구체의 제 2 부류는 CH-산성 화합물 및 1 차 또는 2 차 아미노기 또는 히드록실기를 포함하는 화합물에 의해 형성되며, 결국에는 1 차 또는 2 차 방향족 아민, 질소-포함 헤테로시클리 화합물 및 방향족 히드록실 화합물에 의해 형성되는 군으로부터의 화합물로부터 선택된다. 상기 제 2 부류는

성분 (0xo2) 로서 공지되어 있다. 상기 언급된 성분 (0xo1) 및 (0xo2) 그 자체가 일반적으로 염료는 아니고, 따라서 각각은 개별적으로 단독 취해지면 캐라틴-포함 섬유의 염색에 적합하지 않다. 조합하여, 이들은 비-산화 공정, 소위 옥소 염색에서 염료를 형성한다. 수득한 염료는 일부 경우에 산화 염색의 염색 견뢰도와 견줄만한 캐라틴-포함 섬유에 대한 염색 견뢰도를 갖는다.

[0184] 사용되는 옥소 염료 전구체는 바람직하게는 하기의 조합이다:

- 하나 이상의 반응성 카르보닐기를 포함하는 하나 이상의 화합물 (성분 (0xo1)) 과

하나 이상의 화합물 (성분 (0xo2))

- 하기로부터 선택되는 화합물

(0xo2a) CH-산성 화합물

및/또는

(0xo2b) 1 차 또는 2 차 방향족 아민, 질소-포함 헤테로시클릭 화합물 및 방향족 히드록실 화합물에 의해 형성되는 군으로부터의 하나 이상의 화합물로부터 선택되는, 1 차 또는 2 차 아미노기 또는 히드록실기를 포함하는 화합물.

[0189] 본 발명의 의미에서 성분 (0xo1) 로서의 반응성 카르보닐 화합물은 공유 결합의 형성으로 성분 (0xo2) 와 반응하는 반응성 기로서 하나 이상의 카르보닐기를 포함한다. 바람직한 반응성 카르보닐 화합물은 하나 이상의 포르밀기 및/또는 하나 이상의 케토기, 특히 하나 이상의 포르밀기를 보유한 화합물로부터 선택된다. 나아가, 또한 반응성 카르보닐기가 유도체화되거나, 또는 유도체화 카르보닐기의 탄소 원자와 성분 (0xo2) 와의 반응성이 여전히 존재하는 방식으로 마스킹 (masking) 되는 화합물의 성분 (0xo1) 로서 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 이들 유도체는 바람직하게는 반응성 카르보닐 화합물의 카르보닐기의 탄소 원자에의 하기의 첨가 화합물이다:

[0192] a) 첨가 화합물로서 이민 또는 옥심이 형성되는 아민 및 그 유도체,

[0193] b) 첨가 화합물로서 아세탈 또는 케탈이 형성되는 알코올,

[0194] c) 첨가 화합물로서 수화물이 형성되는 물

[0195] (상기 경우 c) 에서, 성분 (0xo1) 은 알데히드로부터 유래됨).

[0196] 옥소 염색의 목적을 위해 사용되는 반응성 카르보닐 성분은 매우 특히 바람직하게는 벤즈알데히드 및/또는 신남 알데히드 및/또는 나프트알데히드 및/또는 이들 상기 언급된 알데히드의 하나 이상의 유도체이며, 이들은 특히 하나 이상의 히드록실, 알콕시 또는 아미노 치환기를 보유한다.

[0197] CH-산성 화합물은 일반적으로 지방족 탄소 원자에 결합된 수소 원자를 보유한 화합물인 것으로 간주되며, 이때 전자-절화 치환기로 인해, 상응하는 탄소-수소 결합은 활성화된다. 이론상, 인간 눈에 가시적으로 착색되는 화합물이 성분 (0xo1) 의 반응성 카르보닐 화합물과의 축합 후에 수득되는한, CH-산성 화합물의 선택은 제한적 이지 않다. 본 발명에 따라, 이들은 바람직하게는 방향족 및/또는 헤테로시클릭 라디칼을 포함하는 CH-산성 화합물이다. 결국에는, 헤테로시클릭 라디칼은 지방족 또는 방향족일 수 있다. CH-산성 화합물은 특히 바람직하게는 헤�테로시클릭 화합물, 특히 양이온성 헤�테로시클릭 화합물로부터 선택된다.

[0198] 성분 (0xo2a) 의 옥소 염료 전구체의 CH-산성 화합물은 매우 특히 바람직하게는 2-(2-푸로일)아세토니트릴, 2-(5-브로모-2-푸로일)아세토니트릴, 2-(5-메틸-2-트리플루오로메틸-3-푸로일)아세토니트릴, 3-(2,5-디메틸-3-푸릴)-3-옥소프로판니트릴, 2-(2-테노일)아세토니트릴, 2-(3-테노일)아세토니트릴, 2-(5-플루오로-2-테노일)아세토니트릴, 2-(5-클로로-2-테노일)아세토니트릴, 2-(5-브로-2-테노일)아세토니트릴, 2-(2,5-디메틸피롤-3-오일)아세토니트릴, 1H-벤즈이미다졸-2-일아세토니트릴, 1H-벤조티아졸-1-일아세토니트릴, 2-(피리드-2-일)아세토니트릴, 2,6-비스(시아노메틸)피리딘, 2-(인돌-3-오일)아세토니트릴, 8-카나세틸-7-메톡시-4-메틸쿠마린, 2-(퀴녹살린-2-일)아세토니트릴, 1,2,3,3-테트라메틸-3H-인돌륨 요오드화물, 1,2,3,3-테트라메틸-3H-인돌륨 메탄술포네이트, 2,3-디메틸벤조티아졸륨 요오드화물, 1,2-디히드로1,3-디에틸-4,6-디메틸-2-옥소피리미디늄 수소술페이트, 1,2-디히드로-1,3,4,6-테트라메틸-2-티옥소피리미디늄 클로라이드, 1,2-디히드로-1,3-디에틸-4-메틸-2-티옥소피리미디늄 수소술페이트, 1,2-디히드로-1,3-디프로필-4-메틸-2-티옥소피리미디늄 클로라이드 및 1,2-디히드로-1,3-디프로필-4-메틸-2-티옥소피리미디늄 수소술페이트로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의

화합물로부터 선택된다.

[0199] 나아가, 사용되는 성분 (Oxo2b)는 하나 이상의 1 차 또는 2 차 아미노기 및/또는 하나 이상의 히드록실기를 포함하는 하나 이상의 산화 염료 전구체일 수 있다. 바람직하게는, 적합한 대표체는 산화 염료 전구체의 설명 하에 제시된다. 그러나, 성분 (Oxo2)의 화합물이 CH-산성 화합물로부터만 선택되는 것이 본 발명에 따라 바람직하다.

[0200] 성분 (Oxo1) 및 성분 (Oxo2)의 상기 언급된 화합물은, 사용되는 경우에, 각 경우에 바람직하게는 전체 조성물 100 g을 기준으로 0.03 내지 65 mmol, 특히 1 내지 40 mmol의 양으로 사용된다.

[0201] 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I의 화합물을 포함하는 모발의 염색을 위한 조성물은 특히 바람직하게는 추가로 과산화수소를 포함한다. 특히 바람직한 것은 0.5 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 12.5 중량%, 특히 바람직하게는 2.5 내지 10 중량%, 특히 3 내지 6 중량%의 과산화수소 (100% H₂O₂로 산출)를 포함하는 케라틴-포함 섬유의 염색 및 임의로는 동시에 미백을 위한 상기 유형의 조성물이다.

[0202] 과산화수소는 또한 고체 지지체 상에의 그 첨가 화합물 형태로 활용될 수 있고, 바람직하게는 과산화수소 그 자체가 사용된다. 과산화수소는 용액으로서 또는 예를 들어 과봉산나트륨, 과탄산나트륨, 과탄산마그네슘, 나트륨 퍼카르브아미드, 폴리비닐피롤리돈 nH₂O₂ (n은 0 초과의 양의 정수임), 우레아 과산화물 및 멜라민 과산화물과 같은 무기 또는 유기 화합물에의 과산화수소의 고체 첨가 화합물의 형태로 활용된다.

[0203] 매우 특히 바람직한 것은 과산화수소 수용액이다. 한편으로, 과산화수소 용액의 농도는 법정 사양에 의해, 다른 한편으로 목적하는 효과에 의해 결정되고; 수중의 용액 6 내지 12%가 바람직하게는 사용된다.

[0204] 기판, 예를 들어 모발의 미백 또는 표백에 의한 색 변화를 위해, 하나 이상의 표백 향상제가 바람직하게는 추가로 산화제 이외에도 화장품 조성물에 활용된다.

[0205] 표백 향상제는 바람직하게는 산화제, 특히 과산화수소의 표백 작용을 증가시키기 위해 활용된다. 적합한 표백 향상제는 하기이다:

[0206] (BV-i) 과가수분해 조건 하에 지방족 퍼옥소카르복실산 및/또는 임의 치환된 퍼벤조산을 생성시키는 화합물,

[0207] 및/또는

[0208] (BV-ii) 카르보네이트 염 및/또는 수소카르보네이트 염,

[0209] 및/또는

[0210] (BV-iii) 유기 카르보네이트,

[0211] 및/또는

[0212] (BV-iv) 카르복실산,

[0213] 및/또는

[0214] (BV-v) 퍼옥소 화합물.

[0215] 표백 향상제는 바람직하게는 퍼옥소 화합물, 특히 무기 퍼옥소 화합물이다. 표백-향상 퍼옥소 화합물은 기타 성분에의 과산화수소의 임의의 첨가 생성물 또는 과산화수소 그 자체를 포함하지 않는다. 추가로, 퍼옥소 화합물의 선택은 어떠한 제한도 없다. 바람직한 퍼옥소 화합물은 퍼옥시디솔페이트 염, 퍼솔페이트 염, 퍼옥시디포스페이트 염 (특히, 암모늄 퍼옥시디솔페이트, 칼륨 퍼옥시디솔페이트, 나트륨 퍼옥시디솔페이트, 암모늄 퍼솔페이트, 칼륨 퍼솔페이트, 나트륨 퍼솔페이트, 칼륨 퍼옥시디포스페이트) 및 과산화물 (예컨대, 바륨 과산화물 및 마그네슘 과산화물)이다. 또한 조합하여 활용될 수 있는 이들 퍼옥소 화합물 중에서, 바람직한 것은 본 발명에 따라 퍼옥시디솔페이트, 특히 암모늄 퍼옥시디솔페이트이다. 여기서 바람직한 것은 암모늄, 알칼리-금속 및 알칼리 토금속 퍼솔페이트, 퍼옥소모노솔페이트 및 퍼옥시디솔페이트로부터 선택되는 0.01 내지 2 중량%의 하나 이상의 고체 퍼옥소 화합물을 추가로 포함하는 케라틴 섬유의 염색 및 임의로는 동시에 미백을 위한 조성물이며, 이때 바람직한 조성물은 바람직하게는 나트륨 퍼옥시디솔페이트 및/또는 칼륨 퍼옥시디솔페이트 및/또는 암모늄 퍼옥시디솔페이트로부터 선택되는 퍼옥시디솔페이트이고, 바람직한 조성물은 2 개 이상의 상이한 퍼옥시디솔페이트를 포함한다.

[0216] 특히 바람직한 것은 나아가 퍼솔페이트, 특히 Caro 염으로서 공지된 황산칼륨, 칼륨 수소솔페이트 및 칼륨 퍼옥

소술페이지의 혼합물이다.

[0217] 표백 향상제는 바람직하게는 각 경우에 즉석용 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양, 특히 8 내지 20 중량%의 양으로 본 발명에 따른 화장품 조성물에 존재한다.

[0218] 나아가, 착색제 및/또는 미백 조성물이 비-이오노겐 (ionogenic) 표면-활성 물질을 포함하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.

[0219] 여기서 바람직한 것은 HLB 값이 5.0 이상인 표면-활성 물질이다. HLB 값의 정의를 위해, [Hugo Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe [Handbook of Cosmetics and Fragrances], Volume III: Die Korperpflegemittel [Body-Care Composition], 2nd Edition, Dr. Alfred Huthig Verlag Heidelberg, 1973, pages 68-78] 및 [Hugo Janistyn, Taschenbuch der modernen Parfumerie und Kosmetik [Pocketbook of Modern Perfumery and Cosmetics], 4th Edition, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1974, pages 466-474] 및 그에 인용된 원문에서의 언급이 명백하게 언급되어 있다.

[0220] 간단한 가공성으로 인해, 여기서 특히 바람직한 비-이오노겐 표면-활성 물질은 고체 또는 액체로서 순수 형태로 시판되는 물질이다. 상기 맥락에서, 순도의 정의는 화학적으로 순수한 화합물에 관한 것은 아니다. 대신에, 천연 지방 및 오일 기재의 제품의 경우에서 수득되는바, 특히 천연 생성물의 경우에, 예를 들어 상이한 알킬 사슬 길이를 갖는 상이한 동족체의 혼합물을 활용할 수 있다. 또한, 알콕실화 생성물의 경우에, 상이한 정도의 알콕실화 혼합물이 통상적으로 존재한다. 대신에, 상기 맥락에서, 용어 순도는 선택된 물질이 바람직하게는 용매, 엑스텐더 (extender) 및 기타 수반 물질이 없어야 한다는 점에 관한 것이다.

[0221] 추가의 구성성분으로서, 본 발명에 따른 조성물은 모발 착색제로서 염화암모늄, 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 황산암모늄 및/또는 암모늄 카르바메이트 군으로부터의 하나 이상의 암모늄 화합물을 전체 조성물을 기준으로 0.5 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

[0222] 나아가, 본 발명에 따른 착색제 및/또는 미백 조성물은 추가의 활성 화합물, 보조제 및 첨가제, 예를 들어

[0223] - 비이온성 중합체, 예를 들어 비닐피롤리돈-비닐 아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈-비닐 아세테이트 공중합체 및 폴리실록산,

[0224] - 양이온성 중합체, 예컨대 4 차 셀룰로오스 에테르, 4 차 기를 포함하는 폴리실록산, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 중합체, 아크릴아미드-디메틸디알릴암모늄 클로라이드 공중합체, 디에틸 술페이트-4 차 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트-비닐피롤리돈 공중합체, 비닐피롤리돈-이미다졸리늄 메토클로라이드 공중합체 및 4 차 폴리비닐 알코올,

[0225] - 쌍성이온 및 양쪽성 중합체, 예를 들어 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드-아크릴레이트 공중합체 및 옥틸아크릴아미드-메틸 메타크릴레이트-tert-부틸아미노에틸 메타크릴레이트-2-히드록시프로필 메타크릴레이트 공중합체,

[0226] - 음이온성 중합체, 예를 들어 폴리아크릴산, 가교 폴리아크릴산, 비닐 아세테이트-크로톤산 공중합체, 비닐피롤리돈-비닐 아크릴레이트 공중합체, 비닐 아세테이트-부틸 말레이트-이소보르닐 아크릴레이트 공중합체, 메틸 비닐 에테르-말레산 무수물 공중합체 및 아크릴산-에틸 아크릴레이트-N-tert-부틸아크릴아미드 삼량체,

[0227] - 중첨제, 예컨대 한천 (agar-agar), 구아 검, 알기네이트, 잔탄 검, 아라비아 검, 카라야 검, 캐롭 콩 검, 아마 검, 텍스트란, 셀룰로오스 유도체, 예를 들어 메틸셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스, 전분 분획 및 유도체, 예컨대 아밀로오스, 아밀로펙틴 및 텍스트린, 점토, 예를 들어 벤토나이트, 또는 완전 합성 수성콜로이드, 예를 들어 폴리비닐 알코올,

[0228] - 구조화제, 예컨대 말레산 및 락트산,

[0229] - 모발-컨디셔닝 화합물, 예컨대 인지질, 예를 들어 콩 레시틴, 달걀 레시틴 및 세팔린,

[0230] - 단백질 가수분해물, 특히 엘라스틴, 콜라겐, 케라틴, 우유 단백질, 콩 단백질 및 밀 단백질 가수분해물, 지방산과의 그 축합 생성물 및 4 차 단백질 가수분해물,

[0231] - 향료 오일, 디메틸이소소르바이드 및 시클로텍스트린,

[0232] - 용매 및 가용화제, 예컨대 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세린 및 디에틸렌 글리콜,

- [0233] - 섬유 구조-개선 활성 화합물, 특히 모노-, 디- 및 올리고당, 예를 들어 글루코오스, 갈락토오스, 플룩토오스, 과당 및 락토오스,
- [0234] - 4 차 아민, 예컨대 메틸-1-알킬아미도에틸-2-알킬이미다졸리늄 메토술페이트,
- [0235] - 소포제, 예컨대 실리콘,
- [0236] - 조성물의 틴팅 (tinting) 을 위한 염료,
- [0237] - 항비듬 활성 화합물, 예컨대 Piroctone Olamine, Zink Omadine 및 클림바졸,
- [0238] - 광-보호제, 특히 유도체화 벤조페논, 신남산 유도체 및 트리아진,
- [0239] - pH 조정을 위한 물질, 예를 들어 종래의 산, 특히 식용 산 및 염기,
- [0240] - 활성 화합물, 예컨대 판테놀, 판토텐산, 알란토인, 피롤리돈카르복실산 및 그 염, 뿐만 아니라 비사보롤,
- [0241] - 비타민, 프로비타민 및 비타민 전구체, 특히 군 A, B₃, B₅, B₆, C, E, F 및 H 군으로부터의 것들,
- [0242] - 식물 추출물, 예컨대 녹차, 오크나무 껍질, 쇄기풀, 풍년화, 흡 (hop), 캐모마일, 우엉 뿌리, 쇠뜨기, 산사나무, 린덴 블로섬 (linden blossom), 아몬드, 알로에 베라 (aloe vera), 스프러스 니들 (spruce needle), 칠엽수, 샌들우드, 노간주나무, 코코넛, 망고, 살구, 라임, 밀, 키위, 멜론, 오렌지, 자몽, 세이지, 로즈마리, 자작나무, 아욱, 꽃냉이, 섬백리향, 서양톱풀, 백리향, 레몬밤, 레시새로우 (restarrow), 관동, 마쉬애로우 (marsharrow), 메리스템 (meristem), 인삼 및 생강 뿌리로부터의 추출물,
- [0243] - 콜레스테롤,
- [0244] - 점조도 개질제, 예컨대 당 에스테르, 폴리올 에스테르 또는 폴리알킬 에테르,
- [0245] - 지방 및 왁스, 예컨대 스페마세티 (spermaceti), 비즈왁스 (beeswax), 몬탄 왁스 (montan wax) 및 파라핀, 지방 알코올 및 지방산 에스테르,
- [0246] - 지방산 알칸올아미드,
- [0247] - 착물화제, 예컨대 EDTA, NTA, β-알라닌디아세트산 및 포스폰산,
- [0248] - 팽창 및 침투 물질, 예컨대 글리세린, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 카르보네이트, 수소카르보네이트, 구아ニ딘, 우레아 및 1 차, 2 차 및 3 차 포스페이트,
- [0249] - 유백체, 예컨대 라텍스, 스티렌-PVP 및 스티렌-아크릴아미드 공중합체,
- [0250] - 진주광택제, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노- 및 디스테아레이트 및 PEG-3 디스테아레이트,
- [0251] - 안료,
- [0252] - 과산화수소 및 기타 산화제를 위한 안정화제,
- [0253] - 블로잉제 (blowing agent), 예컨대 프로판/부탄 혼합물, N₂O, 디메틸 에테르, CO₂ 및 공기,
- [0254] - 항산화제를 포함할 수 있다.
- [0255] 예를 들어, 피부의 염색에 사용되거나, 또는 제제 그 자체가 착색되어야 하는, 화장품, 약학제, 피부과학 제제 또는 가정용품에 적합한 비히클 및 식 I 의 화합물 하나 이상을 포함하는 상기 언급된 활성 화합물, 보조제 및 첨가제는 또한 본 발명에 따른 제제에 존재할 수 있다. 상기 제제 성분에 관해서는 어떠한 제한도 없다.
- [0256] 바람직한 구현예에서, 바람직한 것으로 정의된 또는 지시된 치환기를 갖는 하나 이상의 식 I 의 화합물, 또는 바람직한 개별 화합물은 전형적으로 피부 또는 기타 기관의 염색 및 제제 그 자체의 염색을 위해 0.05 내지 10 중량% 의 양, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양, 특히 바람직하게는 0.5 내지 2 중량% 의 양으로 본 발명에 따른 제제에 활용된다. 당업자는 제제의 의도되는 작용에 따라 상응하게 다른 양을 선택하는데 전적으로 곤란함을 나타내지 않는다.
- [0257] 본 발명에 따른 식 I 의 화합물은 추가로 가정용품, 특히 투명하게 포장되는 가정용품의 염색에 활용될 수 있다. 가정용품은, 예를 들어 식기세척 조성물, 클리닝 조성물 및 세제, 뿐만 아니라 냉, 자동차 및 화장실 용 공기 청정제를 포함한다.

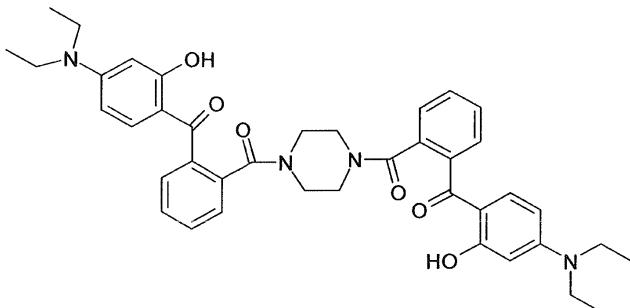
- [0258] 나아가, 본 발명에 따라 하나 이상의 식 I의 화합물을 포함하는 기재된 화장품, 피부과학제, 약학제 또는 가정 용품은 또한 착색 안료를 포함할 수 있으며, 이때 안료의 총 구조는 제한되지 않는다.
- [0259] 착색 안료는 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 사용시 피부-착색되거나, 또는 약간 갈색을 띠어야 한다. 상용 하는 안료의 선택은 당업자에게는 익숙하다.
- [0260] 식 I의 화합물 및 임의의 기타 성분 이외에, 제제는 UVA 영역 및/또는 UVB 영역 및/또는 IR 및/또는 VIS 영역에서 유효한 추가의 유기 UV 필터 (흡수체), 소위 친수성 또는 친유성 태양-보호 필터를 포함할 수 있다. 이들 물질은 특히 신남산 유도체, 살리실산 유도체, 캠퍼 유도체, 트리아진 유도체, β , β -디페닐아크릴레이트 유도체, p-아미노벤조산 유도체 및 중합체성 필터 및 실리콘 필터로부터 선택될 수 있으며, 이는 출원 WO-93/04665에 기재되어 있다. 유기 및 또한 무기 UV 필터의 추가에는 특히 출원 EP-A 0 487 404 및 WO2009/077356에 기재되어 있다. 상기 UV 필터는 통상적으로 INCI 명명법에 따라 하기 명명된다.
- [0261] 조합에 특히 적합한 것은 하기이다:
- [0262] 파라-아미노벤조산 및 그 유도체: PABA, 에틸 PABA, 에틸 디히드록시프로필 PABA, 에틸헥실 디메틸 PABA (예를 들어, 명칭 "Escalol 507" 하에 ISP에 의해 시판), 글리세릴 PABA, PEG-25 PABA (예를 들어, 명칭 "Uvinul P25" 하에 BASF에 의해 시판),
- [0263] 살리실레이트: Homosalate (명칭 "Eusolex HMS" 하에 Merck에 의해 시판); 에틸헥실 살리실레이트 (예를 들어, 명칭 "Neo Heliopan OS" 하에 Symrise에 의해 시판), 디프로필렌 글리콜 살리실레이트 (예를 들어, 명칭 "Dipsal" 하에 Scher에 의해 시판), TEA 살리실레이트 (예를 들어, 명칭 "Neo Heliopan TS" 하에 Symrise에 의해 시판),
- [0264] β , β -디페닐아크릴레이트 유도체: 옥토크릴렌 (예를 들어, 명칭 "Eusolex® OCR" 하에 Merck, 명칭 "Uvinul N539" 하에 BASF에 의해 시판), Etocrylene (예를 들어, 명칭 "Uvinul N35" 하에 BASF에 의해 시판),
- [0265] 벤조페논 유도체: 벤조페논-1 (예를 들어, 명칭 "Uvinul 400" 하에 시판); 벤조페논-2 (예를 들어, 명칭 "Uvinul D50" 하에 시판); 벤조페논-3 또는 옥시벤존 (예를 들어, 명칭 "Uvinul M40" 하에 시판); 벤조페논-4 (예를 들어, 명칭 "Uvinul MS40" 하에 시판); 벤조페논-9 (예를 들어, 명칭 "Uvinul DS-49" 하에 BASF에 의해 시판), 벤조페논-5, 벤조페논-6 (예를 들어, 명칭 "Helisorb 11" 하에 Norquay에 의해 시판), 벤조페논-8 (예를 들어, 명칭 "Spectra-Sorb UV-24" 하에 American Cyanamid에 의해 시판), 벤조페논-12 n-헥실 2-(4-디에틸 아미노-2-히드록시벤조일) 벤조에이트 또는 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 (명칭 Eusolex® 4360 하에 Merck, Darmstadt에 의해 시판),
- [0266] 벤질리덴캠퍼 유도체: 3-벤질리덴캠퍼 (예를 들어, 명칭 "Mexoryl SD" 하에 Chimex에 의해 시판), 4-메틸벤질리덴캠퍼 (예를 들어, 명칭 "Eusolex 6300" 하에 Merck에 의해 시판), 벤질리덴캠퍼술폰산 (예를 들어, 명칭 "Mexoryl SL" 하에 Chimex에 의해 시판), 캠퍼 벤잘코늄 메토술페이트 (예를 들어, 명칭 "Mexoryl SO" 하에 Chimex에 의해 시판), 테레프탈릴리덴디캠퍼술폰산 (예를 들어, 명칭 "Mexoryl SX" 하에 Chimex에 의해 시판), 폴리아크릴아미도메틸벤질리덴캠퍼 (명칭 "Mexoryl SW" 하에 Chimex에 의해 시판),
- [0267] 페닐벤즈이미다졸 유도체: 페닐벤즈이미다졸술폰산 (예를 들어, 명칭 "Eusolex 232" 하에 Merck에 의해 시판), 디나트륨 페닐 디벤즈이미다졸 테트라술포네이트 (예를 들어, 명칭 "Neo Heliopan AP" 하에 Symrise에 의해 시판),
- [0268] 페닐벤조트리아졸 유도체: 드로메트리졸 트리실록산 (예를 들어, 명칭 "Silatrizole" 하에 Rhodia Chimie에 의해 시판), 고체 형태 (예를 들어, 명칭 "MIXXIM BB/100" 하에 Fairmount Chemical에 의해 시판) 또는 수성 분산물로서 미분화 형태 (예를 들어, 명칭 "Tinosorb M" 하에 Ciba Specialty Chemicals에 의해 시판)의 메틸렌비스(벤조트리아졸릴)테트라메틸부틸페놀,
- [0269] 트리아진 유도체: 에틸헥실트리아존 (예를 들어, 명칭 "Uvinul T150" 하에 BASF에 의해 시판), 디에틸헥실부타미도트리아존 (예를 들어, 명칭 "Uvasorb HEB" 하에 Sigma 3V에 의해 시판), 2,4,6-트리스(디이소부틸 4'-아미노벤잘말로네이트)-s-트리아진 또는 2,4,6-트리스-(바이페닐)-1,3,5-트리아진,
- [0270] 안트라닐린 유도체: 멘틸 안트라닐레이트 (예를 들어, 명칭 "Neo Heliopan MA" 하에 Symrise에 의해 시판),
- [0271] 이미다졸 유도체: 에틸헥실디메톡시벤질리덴디옥소이미다졸린 프로피오네이트,
- [0272] 벤잘말로네이트 유도체: 관능성 벤잘말로네이트기를 포함하는 폴리오르가노실록산, 예를 들어 폴리실리콘-15

(예를 들어, 명칭 "ParSol SLX" 하에 Hoffmann LaRoche 에 의해 시판),

[0273] 4,4-디아릴부타디엔 유도체: 1,1-디카르복시(2,2'-디메틸프로필)-4,4-디페닐부타디엔,

[0274] 벤족사졸 유도체: 2,4-비스[5-(1-디메틸프로필)벤족사졸-2-일(4-페닐)이미노]-6-(2-에틸헥실)이미노-1,3,5-트리아진 (예를 들어, 명칭 Uvasorb K2A 하에 Sigma 3V 에 의해 시판) 및 상기를 포함하는 혼합물,

[0275] 피페라진 유도체, 예를 들어 하기 화합물:



[0276] .

[0277] 나열된 화합물은 단지 예로서 간주되어야 한다. 물론, 또한 기타 UV 필터를 사용할 수 있다.

[0278] 적합한 유기 UV-보호 물질은 바람직하게는 하기 리스트로부터 선택될 수 있다: 에틸헥실 살리실레이트, 페닐벤즈이미다졸술폰산, 벤조페논-3, 벤조페논-4, 벤조페논-5, n-헥실 2-(4-디에틸아미노-2-히드록시벤조일)벤조에이트, 4-메틸벤질리덴캠퍼, 테레프탈릴리덴디캠퍼술폰산, 디나트륨 페닐디벤즈이미다졸테트라술포네이트, 메틸렌비스(벤조트리아졸릴)테트라메틸부틸페놀, 에틸헥실 트리아존, 디에틸헥실 부타미도 트리아존, 드로메트리졸 트리실록산, 폴리실리콘-15, 1,1-디카르복시(2,2'-디메틸프로필)-4,4-디페닐부타디엔, 2,4-비스[5-1-(디메틸프로필)벤족사졸-2-일(4-페닐)이미노]-6-(2-에틸헥실)이미노-1,3,5-트리아진 및 그 혼합물.

[0279] 이들 유기 UV 필터는 일반적으로 0.01 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% - 10 중량% 의 양으로 제형 물 내에 혼입된다.

[0280] 상기 기재된 바와 같은 유기 UV 필터, 또는 상기 기재된 바와 같은 무기 UV 필터와의 조합은, 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물이 광에 의한 광노화에 대한 피부 및 모발의 보호를 위해 활용되는 경우에 특히 유리하다.

[0281] 식 I 의 화합물 및 적절한 경우 상기 기재된 바와 같은 기타 유기 UV 필터 이외에, 제제는 추가의 무기 UV 필터, 소위 미립자 UV 필터를 포함할 수 있다.

[0282] 미립자 UV 필터와의 그 조합은 분말 및 또한 하기 유형의 분산물 또는 페이스트 둘 모두로서 가능하다.

[0283] 여기서 바람직한 것은 이산화티타늄, 예를 들어 코팅된 이산화티타늄 (예를 들어, Eusolex[®] T-2000, Eusolex[®] T-AQUA, Eusolex[®] T-AVO, Eusolex[®] T-OLEO), 산화아연 (예를 들어, Sachtotec[®]), 산화철 또는 또한 산화세륨 및 /또는 산화지르코늄의 군으로부터의 것들 둘 모두이다.

[0284] 나아가, 안료성 이산화티타늄 또는 산화아연과의 조합이 또한 가능하며, 이때 이들 안료의 입자 크기는 200 nm 이상이다 (예를 들어, Hombitan[®] FG 또는 Hombitan[®] FF-Pharma).

[0285] 추가로, 제제가, 예를 들어 [Cosmetics & Toiletries, February 1990, Vol. 105, pp. 53-64] 에 기재된 바와 같이 종래적 방법에 의해 후처리한 무기 UV 필터를 포함하는 것이 바람직 할 수 있다. 여기서 하나 이상의 하기 후처리 성분이 선택될 수 있다: 아미노산, 비즈왁스, 지방산, 지방산 알코올, 음이온성 계면활성제, 레시틴, 인지질, 지방산의 나트륨, 칼륨, 아연, 철 또는 알루미늄 염, 폴리에틸렌, 실리콘, 단백질 (특히, 콜라겐 또는 엘라스틴), 알칸올아민, 이산화규소, 산화알루미늄, 추가의 금속 산화물, 포스페이트, 예컨대 나트륨 헥사메타포스페이트 또는 글리세린.

[0286] 여기서 바람직하게 활용되는 미립자 UV 필터는 하기이다:

[0287] - 미처리된 이산화티타늄, 예를 들어 Tayca 로부터의 제품 Microtitanium Dioxide MT 500 B; Degussa 로부터의 이산화티타늄 P25,

[0288] - 산화알루미늄 및 이산화규소로 후처리한, 후처리된 미분화 이산화티타늄, 예를 들어 Tayca 로부터의 제품

"Microtitanium Dioxide MT 100 SA"; 또는 Uniqema로부터의 제품 "Tioveil Fin",

[0289] - 산화알루미늄 및/또는 알루미늄 스테아레이트/라우레이트로 후처리한, 후처리된 미분화 이산화티타늄, 예를 들어 Tayca로부터의 Microtitanium Dioxide MT 100 T, Merck로부터의 Eusolex T-2000,

[0290] - 산화철 및/또는 철 스테아레이트로 후처리한, 후처리된 미분화 이산화티타늄, 예를 들어 Tayca로부터의 제품 "Microtitanium Dioxide MT 100 F",

[0291] - 이산화규소, 산화알루미늄 및 실리콘으로 후처리한, 후처리된 미분화 이산화티타늄, 예를 들어 Tayca로부터의 제품 "Microtitanium Dioxide MT 100 SAS",

[0292] - 나트륨 헥사메타포스페이트로 후처리된 미분화 이산화티타늄, 예를 들어 Tayca로부터의 제품 "Microtitanium Dioxide MT 150 W".

[0293] 조합에 활용되는 처리된 미분화 이산화티타늄은 또한 하기로 후처리될 수 있다:

[0294] - 옥틸트리메톡시실란; 예를 들어 Degussa로부터의 제품 Tego Sun T 805,

[0295] - 이산화규소; 예를 들어 DSM으로부터의 제품 Parsol T-X,

[0296] - 산화알루미늄 및 스테아르산; 예를 들어 Sachtleben으로부터의 제품 UV-Titan M160,

[0297] - 알루미늄 및 글리세린; 예를 들어 Sachtleben으로부터의 제품 UV-Titan,

[0298] - 알루미늄 및 실리콘 오일; 예를 들어 Sachtleben으로부터의 제품 UV-Titan M262,

[0299] - 나트륨 헥사메타포스페이트 및 폴리비닐파롤리돈,

[0300] - 폴리디메틸실록산, 예를 들어 Cardre로부터의 제품 70250 Cardre UF Ti02SI3",

[0301] - 폴리디메틸수소실록산, 예를 들어 Color Techniques로부터의 제품 "Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic".

[0302] 나아가, 하기 제품과의 조합이 또한 유리할 수 있다:

[0303] - 미처리된 산화아연, 예를 들어 BASF(Sunsmart)로부터의 제품 Z-Cote, Elementis로부터의 Nanox,

[0304] - 후처리된 산화아연, 예를 들어 하기 제품:

[0305] o Toshibi로부터의 "Zinc Oxide CS-5" (폴리메틸히드로계노실록산으로 후처리된 ZnO),

[0306] o Nanophase Technologies로부터의 Nanogard Zinc Oxide FN,

[0307] o Shin-Etsu로부터의 "SPD-Z1" (시클로디메틸실록산 중에 분산시킨, 실리콘-그래프트된 (grafted) 아크릴 중합체로 후처리된 ZnO),

[0308] o ISP로부터의 "Escalol Z100" (에틸헥실 메톡시신나메이트/PVP-헥사데센/메티콘 공중합체 혼합물 중에 분산시킨 산화알루미늄-후처리된 ZnO),

[0309] o Fuji Pigment로부터의 "Fuji ZNO-SMS-10" (이산화규소 및 폴리메틸실에스퀴옥산으로 후처리된 ZnO),

[0310] o 미처리된 산화세륨 마이크로안료, 예를 들어 Rhone Poulenc로부터의 명칭 "Colloidal Cerium Oxide"

[0311] o 미처리된 및/또는 후처리된 산화철 (Arnaud로부터의 명칭 Nanogar).

[0312] 예를 들어, 또한 후처리 유무 하에, 예를 들어 이산화티타늄 및 산화세륨과 같은 각종 금속 산화물의 혼합물, 예를 들어 Ikeda로부터의 제품 Sunveil A를 활용할 수 있다. 추가로, 또한 산화알루미늄, 이산화규소 및 실리콘-후처리된 이산화티타늄의 혼합물, 산화아연 혼합물, 예를 들어 Sachtleben으로부터의 제품 UV-Titan M261을 본 발명에 따른 UV-보호제와의 조합으로 사용할 수 있다.

[0313] 이들 무기 UV 필터는 일반적으로 0.1 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 중량% - 10 중량%의 양으로 제제 내에 혼입된다.

[0314] UV 필터 작용을 갖는 하나 이상의 상기 화합물의 조합에 의해, UV 방사선의 악영향에 대한 보호 작용이 최적화 될 수 있다.

[0315] 모든 상기 UV 필터는 또한 캡슐화 형태로 활용될 수 있다. 특히, 캡슐화 형태의 유기 UV 필터를 활용하는 것이 유리하다. 따라서, 하나 이상의 상기 언급된 UV 필터가 캡슐화 형태인 것이 바람직할 수 있다. 여기서 캡슐이 육안으로 관찰될 수 없을 정도로 소형인 것이 유리하다. 나아가, 상기 언급된 효과를 달성하기 위해, 캡슐이 충분히 안정하고, 캡슐화 활성 화합물 (UV 필터) 을 환경에 방출시키지 않거나, 또는 단지 조금만 그렇게 하는 것이 필수적이다.

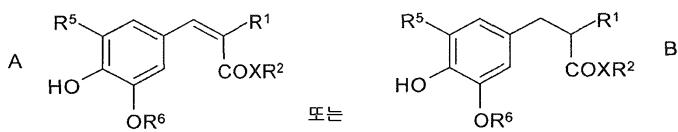
[0316] 바람직한 제제는 또한 예를 들어 항산화제, 항노화 활성 화합물, 항셀룰라이트 활성 화합물, 자가-태닝 물질, 피부-미백 활성 화합물 또는 비타민으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 화장품 활성 화합물을 포함할 수 있다.

[0317] 나아가, 본 발명에 따른 염료는 WO2009/098139 에 체계적으로 나열된 바와 같은 모든 활성 화합물 및 보조제와 조합될 수 있다. 특히, 이들 물질은 그에 언급된 용도 카테고리, "모이스처라이저 (moisturiser) 및 습윤제", "박리제", "장벽 기능 개선제", "탈색소제", "항산화제", "피부-완화 또는 피부-수축제", "항당화제", "피부 및/또는 표피 매크로분자의 합성의 자극 및/또는 그 분해 방지제", "섬유아세포 자극 또는 케라틴세포 증식 및/또는 케라틴세포 분화제", "각질 성숙 촉진제", "NO-실타아제 저해제", "말초 벤조디아제핀 수용체 (PBR) 안타고니스트", "피지선 활성 증가제", "세포 에너지 물질대사 자극제", "긴장제", "지방-재구조화제", "슬리밍 제 (slimming agent)", "피부 미소순환 촉진제", "진정제 또는 항자극제", "지루-조절 또는 항지루제", "수렴제", "반흔화제", "항염증제", "항좌창제"에 속한다.

[0318] 산화 스트레스 또는 자유 라디칼의 영향에 대한 제제의 보호 작용은, 제제가 하나 이상의 항산화제를 포함하는 경우에 개선될 수 있으며, 당업자는 신속하게 또는 시간 지연형으로 적합하게 작용하는 항산화제를 선택하는데 전적으로 곤란함을 나타내지 않는다.

[0319] 항산화제, 예를 들어 아미노산 (예를 들어, 글리신, 히스티딘, 티로신, 트립토판) 및 그 유도체, 이미다졸 (예를 들어, 우로칸산) 및 그 유도체, 펩티드, 예컨대 D,L-카르노신, D-카르노신, L-카르노신 및 그 유도체 (예를 들어, 안세린), 카르티노이드, 카로틴 (예를 들어, α -카로틴, β -카로틴, 리코펜) 및 그 유도체, 클로로겐산 및 그 유도체, 리포산 및 그 유도체 (예를 들어, 디히드로리포산), 아우로티오글루코오스, 프로필티오우라실 및 기타 티올 (예를 들어, 티오레독신, 글루타티온, 시스테인, 시스틴, 시스타민 및 글리코실, N-아세틸, 베틸, 에틸, 프로필, 아밀, 부틸 및 라우릴, 팔미토일, 올레일, γ -리놀레일, 콜레스테릴 및 그 글리세릴 에스테르) 및 그 염, 디라우릴 티오디프로피오네이트, 디스테아릴 티오디프로피오네이트, 티오디프로피온산 및 그 유도체 (에스테르, 에테르, 펩티드, 지질, 뉴클레오티드, 뉴클레오시드 및 염) 및 술폭시민 화합물 (예를 들어, 부티오닌 술폭시민, 호모시스테인 술폭시민, 부티오닌 술폰, 펜타-, 헥사- 및 헵타티오닌 술폭시민) (매우 낮은 용인 투여량 (예를 들어, pmol 내지 μ mol/kg)), 및 또한 (금속) 퀼레이트제, (예를 들어, α -히드록시지방산, 팔미트산, 퍼트산, 락토페린), α -히드록시산 (예를 들어, 시트르산, 락트산, 밀산), 흙산, 담즙산, 담즙 추출물, 빌리루빈, 빌리베르딘, EDTA, EGTA 및 그 유도체, 불포화 지방산 및 그 유도체, 비타민 C 및 유도체 (예를 들어, 아스코르빌 팔미테이트, 마그네슘 아스코르빌 포스페이트, 아스코르빌 아세테이트), 토코페롤 및 유도체 (예를 들어, 비타민 E 아세테이트), 비타민 A 및 유도체 (예를 들어, 비타민 A 팔미테이트) 및 벤조인 수지의 코니페릴 벤조에이트, 루틴산 및 그 유도체, α -글리코실루틴, 페룰산, 푸르푸릴리덴글루시톨, 카르노신, 부틸히드록시톨루엔, 부틸히드록시아니솔, 노르디히드로구아이아레트산, 트리히드록시부티로페논, 케르시틴, 요산 및 그 유도체, 만노오스 및 그 유도체, 아연 및 그 유도체 (예를 들어, ZnO, ZnSO₄), 셀레늄 및 그 유도체 (예를 들어, 셀레노메티오닌), 스틸벤 및 그 유도체 (예를 들어, 스틸벤 산화물, 트랜스-스틸벤 산화물)로서 사용될 수 있는 전문 문헌으로부터 공지된 수많은 입증된 물질들이 존재한다.

[0320] 적합한 항산화제는 또한 하기 식 A 또는 B의 화합물이다:



[0321]

[식 중,

[0323] R¹은 기 -C(O)CH₃, -CO₂R³, -C(O)NH₂ 및 -C(O)N(R⁴)₂로부터 선택될 수 있고,

[0324]

X는 O 또는 NH를 나타내고,

- [0325] R^2 는 1 내지 30 개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬을 나타내고,
- [0326] R^3 은 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬을 나타내고,
- [0327] R^4 는 각 경우에 서로 독립적으로 H, 또는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬을 나타내고,
- [0328] R^5 는 H, 또는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬, 또는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알콕시를 나타내고,
- [0329] R^6 은 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬, 바람직하게는 2-(4-히드록시-3,5-디메톡시벤질리덴)말론산 및/또는 2-(4-히드록시-3,5-디메톡시벤질)말론산, 특히 바람직하게는 비스(2-에틸헥실) 2-(4-히드록시-3,5-디메톡시벤질리덴)말로네이트 (예를 들어, Oxynex[®] ST Liquid) 및/또는 비스(2-에틸헥실) 2-(4-히드록시-3,5-디메톡시벤질)말로네이트 (예를 들어, RonaCare[®] AP) 의 유도체를 나타냄.
- [0330] 나아가, 비스이소프로필 2-(4-히드록시-3-메톡시벤질리덴)말로네이트 또는 비스이소프로필 2-(4-히드록시-3-메톡시벤질)말로네이트 (수소화 디이소프로필 바닐리덴 말로네이트) 와의 조합이 바람직하다. 유사한 상황이 상응하는 비스에틸 에스테르에 적용된다.
- [0331] 마찬가지로, 항산화제의 혼합물은 본 발명에 따른 화장품 제제에서의 사용에 적합하다. 공지되고 시판되는 혼합물은, 예를 들어 활성 성분으로서 레시틴, L-(+)-아스코르빌 팔미테이트 및 시트르산, 천연 토코페롤, L-(+)-아스코르빌 팔미테이트, L-(+)-아스코르브산 및 시트르산 (예를 들어, Oxynex[®] K LIQUID), 천연 공급원으로부터의 토코페롤 추출물, L-(+)-아스코르빌 팔미테이트, L-(+)-아스코르브산 및 시트르산 (예를 들어, Oxynex[®] L LIQUID), DL-α-토코페롤, L-(+)-아스코르빌 팔미테이트, 시트르산 및 레시틴 (예를 들어, Oxynex[®] LM) 또는 부틸히드록시톨루엔 (BHT), L-(+)-아스코르빌 팔미테이트 및 시트르산 (예를 들어, Oxynex[®] 2004) 을 포함하는 혼합물이다. 상기 유형의 항산화제는 통상적으로 상기 조성물에서 본 발명에 따른 화합물과 함께 1000:1 내지 1:1000 범위의 중량% 비, 바람직하게는 100:1 내지 1:100 의 중량% 비로 활용된다.
- [0332] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폐놀 중에서, 그 일부가 천연 발생되는 폴리페놀은 약학제, 화장품 또는 영양 분야에서의 적용에 특히 주목된다. 예를 들어, 이론상 식물 염료로서 공지된 플라보노이드 또는 바이오플라보노이드는 흔히 항산화제 가능성을 갖는다. 모노- 및 디히드록시플라본의 치환 패턴의 영향이 [K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I.M.C.M. Rietjens; Current Topics in Biophysics 2000, 24(2), 101-108] 에 기재되어 있으며, 여기서 케토 관능기에 인접한 OH 기 또는 3'4'- 또는 6,7- 또는 7,8-위치에 OH 기를 포함하는 디히드록시플라본이 항산화 특성을 갖는 것으로 관찰되지만, 기타 모노- 및 디히드록시플라본은 일부 경우에 항산화 특성을 갖지 않는다.
- [0333] 케르세틴 (시아니다놀, 시아니데놀론 1522, 멜레틴, 소포레틴, 에리신, 3,3',4',5,7-펜타히드록시플라본) 은 흔히 특히 유효한 항산화제로 언급된다 (예를 들어, [C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, Trends in Plant Science 1997, 2(4), 152-159]). [K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A.E.M.F. Soffers and I.M.C.M. Rietjens (Free Radical Biology&Medicine 2001, 31(7), 869-881] 은 히독시 플라본의 항산화제 작용에 따라 다른 pH 를 연구한다. 연구된 구조 중에서, 케르세틴은 전체 pH 범위에 걸쳐 가장 높은 활성을 나타낸다.
- [0334] 특히, 피부-케어 제제에 적합한 항노화 활성 화합물은 바람직하게는 소위 호환성 용질이다. 이들은 식물 또는 미생물의 삼투압조절에 연루되고, 이를 유기체로부터 단리시킬 수 있는 물질이다. 여기서 일반 용어 호환성 용질은 또한 독일 특히 출원 DE-A-10133202 에 기재된 삼투물질을 포함한다. 적합한 삼투물질은, 예를 들어 폴리올, 메틸아민 화합물 및 아미노산 및 그 각각의 전구체이다. 독일 특히 출원 DE-A-10133202 의 미에서 삼투물질은 특히 폴리올, 예를 들어 미오이노시톨, 만니톨 또는 소르비톨, 및/또는 하기 언급된 하나 이상의 삼투 활성 물질의 군으로부터의 물질을 의미한다: 타우린, 콜린, 베타인, 포스포릴콜린, 글리세로포스포릴 콜린, 글루타민, 글리신, α-알라닌, 글루타메이트, 아스파르테이트, 프롤린 및 타우린. 이들 물질의 전구체는, 예를 들어 글루코오스, 글루코오스 중합체, 포스파티딜콜린, 포스파티딜이노시톨, 무기 포스페이트, 단백질, 콜린 및 폴리아미노산이다. 전구체는, 예를 들어 물질대사 단계에 의해 삼투물질로 전환되는 화합물

이다.

[0335] 바람직하게는 본 발명에 따라 활용되는 호환성 용질은 피리미딘카르복실산 (예컨대, 엑토인 및 히드록시엑토인), 프롤린, 베타인, 글루타민, 시클릭 디포스포글리세레이트, N-아세틸오르니틴, 트리메틸아민 N-산화물, 디-미오이노시톨 포스페이트 (DIP), 시클릭 2,3-디포스포글리세레이트 (cDPG), 1,1-디글리세린 포스페이트 (DGP), β -만노실 글리세레이트 (피로인), β -만노실 글리세르아미드 (피로인-A) 또는/및 디만노실 디이노시톨 포스페이트 (DMIP) 또는 이를 화합물의 광학이성질체, 유도체, 예를 들어 산, 염 또는 에스테르, 또는 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질이다.

[0336] 피리미딘카르복실산 중에서, 여기서 특히 엑토인 ((S)-1,4,5,6-테트라히드로-2-메틸-4-피리미딘카르복실산) 및 히드록시엑토인 ((S,S)-1,4,5,6-테트라히드로-5-히드록시-2-메틸-4-피리미딘카르복실산) 및 그 유도체를 언급해야 한다.

[0337] 나아가, 본 발명에 따른 제제는 추가 성분으로서 하나 이상의 자가-테너 (tanner)를 포함할 수 있다.

[0338] 활용될 수 있는 유리한 자가-테너는 특히 하기이다:

[0339] 1,3-디히드록시아세톤, 글리세린알데히드, 히드록시메틸글리옥살, γ -디알데히드, 에리트룰로오스, 6-알도-D-플록토오스, 닌히드린, 5-히드록시-1,4-나프토퀴논 (주글론) 또는 2-히드록시-1,4-나프토퀴논 (로슨). 매우 특히 바람직한 것은 1,3-디히드록시아세톤, 에리트룰로오스 또는 그 조합이다.

[0340] 자가-테너 특성을 갖는 제제, 특히 디히드록시아세톤을 포함하는 제제는 인간 피부에의 적용에 있어서 악취가 나는 경향이 있으며, 이는 디히드록시아세톤 그 자체의 분해 생성물 또는 부반응의 생성물에 의해 야기되는 것으로 여겨지고, 일부 사용자에게 불쾌한 것으로 간주된다. 이들 악취는 포름알데히드 스캐빈저 및/또는 플라보노이드의 사용으로 방지되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 하나 이상의 자가-테너를 포함하는 본 발명에 따른 제제는 바람직하게는 또한 냄새 개선을 위해 포름알데히드 스캐빈저 및 임의로는 플라보노이드를 포함할 수 있다.

[0341] 포름알데히드 스캐빈저는 바람직하게는 알칼리-금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 디솔파이트 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 DHA Plus 와의 조합으로 DHA, 나트륨 디솔파이트 및 마그네슘 스테아레이트의 혼합물을 포함하는 제제이다.

[0342] DHA Plus 는 포름알데히드의 마스킹, 제거 또는 중화를 위한 나트륨 메타바이솔파이트 (동의어로는, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 또는 INCI: 나트륨 디솔파이트)를 포함하는 생성 혼합물이다. 완성 제형물에의 나트륨 디솔파이트의 첨가는 불쾌한 냄새의 충분한 저하 또는 억제를 유도한다. DHA Plus 는 Merck, Darmstadt 에 의해 시판된다.

[0343] 제제에 임의 존재하는 플라보노이드는 추가로 자가-테너 또는 자가-대נגד 물질을 위한 안정화제로서 작용하고/하거나 또한 존재하는 첨가제 또는 보조제를 통해 생성될 수 있는 저장-의존형 악취를 저하 또는 방지 또는 개선한다.

[0344] 플라보노이드는 바람직하게는 에테르화 또는 에스테르화에 의해 차단되는 하나 이상의 폐놀성 히드록실기를 포함한다. 예를 들어, 히드록시에틸-치환된 플라보노이드, 예컨대 바람직하게는 트록세루틴, 트록세케르세틴, 트록세이소케르세틴 또는 트록셀루테올린, 및 플라보노이드 술페이트 또는 플라보노이드 포스페이트, 예컨대 바람직하게는 루틴 술페이트는 여기서 특히 적합한 플라보노이드인 것으로 입증되었다. 본 발명에 따른 사용의 의미에서, 특히 바람직한 것은 루틴 술페이트 및 트록세루틴이다. 매우 특히 바람직한 것은 트록세루틴의 사용이다.

[0345] 바람직한 플라보노이드는 비-양전하 플라반 골격을 갖는다. 따라서, 이를 플라보노이드 착물 금속 이온, 예를 들어 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 가 그 분해가 악취를 야기하는 화합물 또는 프레이그런스 (fragrance)의 자가산화 과정을 방지 또는 저하하는 것으로 여겨진다.

[0346] 특히 바람직한 것은 식 I 의 화합물 이외에 DHA Rapid 및/또는 나트륨 메타바이솔파이트를 포함하는 제제이다. DHA Rapid 는 Merck, Darmstadt로부터의 디히드록시아세톤 및 트록세루틴을 포함하는 생성 혼합물이다.

[0347] 피부에 대한 냄새 개선을 위한 포름알데히드 스캐빈저 및 임의로는 플라보노이드를 포함하는 상응하는 프리믹스 및 제제가 출원 파일 레퍼런스 DE 10 2007 013 368.7 인 독일 특히 출원에 기재되어 있으며, 이러한 점에서 그 내용은 또한 명백하게 본 출원의 개시 내용에 속한다.

- [0348] 예를 들어, 황색 인상을 저하하기 위해 색 이미지의 적색 비율을 증가시킴으로써 본 발명에 따른 식 I의 화합물과 자가-태닝 물질과의 조합은 자가-테너에 의해 달성될 수 있는 색 효과를 개선하는데 특히 바람직하다.
- 추가로, 본 발명에 따른 식 I의 화합물은 자가-테너에서 알려진 악취 문제를 저하시키고, 자가-테너를 안정화 시킬 수 있다.
- [0349] 제제는 또한 하나 이상의 추가의 피부-미백 활성 화합물 또는 동의어로는 탈색 활성 화합물을 포함할 수 있다.
- 피부-미백 활성 화합물은 이론상 당업자에 공지된 모든 활성 화합물일 수 있다. 피부-미백 활성을 갖는 화합물의 예는 히드로퀴논, 코지산, 아르부틴, 알로에신 또는 루시놀이다. 상기 유형의 제제는, 예를 들어 밝고 어두운 영역 사이의 피부 차이가 감소되게끔 한다. 따라서, 피부는 더 균일하게 착색되는 것으로 보인다.
- [0350] 제제는 또한 항노화 활성 화합물을 포함할 수 있고, 따라서 본 발명에 따른 식 I의 화합물에 의해 우세하게 가시적인 항노화 효과 (광노화에 대한 보호)를 지지할 수 있다. 상기 가시적 항노화 효과는 달성가능한 균일한 피부 착색을 기준으로 한다. 적합한 항노화 활성 화합물은, 예를 들어 Merck-시판품 5,7-디히드록시-2-메틸크로몬 (상품명 RonaCare®Luremine 하에 시판) 또는 제품 Ronacare®Isoguerctin, Ronacare®Tilirosid 또는 Ronacare®Cyclopeptide 5 이다.
- [0351] 활용되는 제제는 추가 성분으로서 비타민을 포함할 수 있다. 바람직한 것은 비타민 A, 비타민 A 프로피오네이트, 비타민 A 팔미테이트, 비타민 A 아세테이트, 레티놀, 비타민 B, 티아민 클로라이드 히드로클로라이드 (비타민 B₁), 리보플라빈 (비타민 B₂), 니코틴아미드, 비타민 C (아스코르브산), 비타민 D, 에르고칼시페롤 (비타민 D₂), 비타민 E, DL-α-토코페롤, 토코페롤 아세테이트, 토코페롤 수소숙시네이트, 비타민 K₁, 에스콜린 (비타민 P 활성 화합물), 티아민 (비타민 B₁), 니코틴산 (니아신), 피리독신, 피리독살, 피리독사민, (비타민 B₆), 판토텐산, 비오틴, 엽산 및 코발아민 (비타민 B₁₂), 특히 바람직하게는 비타민 A 팔미테이트, 비타민 C 및 그 유도체, DL-α-토코페롤, 토코페롤 아세테이트, 니코틴산, 판토텐산 및 비오틴으로부터 선택되는 비타민 및 비타민 유도체이다. 화장품 적용의 경우에, 비타민은 통상적으로 플라보노이드-포함 프리믹스 또는 제제와 함께 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량% 범위로 첨가된다. 영양-생리학적 적용은 각각의 권고되는 비타민 요건을 지향한다.
- [0352] 기재된 레티노이드는 동시에 또한 유효한 항셀룰라이트 활성 화합물이다. 마찬가지로 공지된 항셀룰라이트 활성 화합물은 카페인이다.
- [0353] 제제의 상기 구성성분은 당업자에 의해 공지된 기법으로 통상적 방식으로 혼입될 수 있다.
- [0354] 적합한 제제는 외부 적용을 위한 것들이며, 예를 들어 크림 또는 밀크 (0/W, W/0, 0/W/0, W/0/W), 로션 또는 에멀전으로서, 유성-알코올성, 유성-수성 또는 수성-알코올성 젤 또는 용액 형태로 피부에 분무될 수 있다. 이들은 고체 스틱 형태이거나, 또는 에어로졸로서 제형화될 수 있다. 캡슐, 당의정, 분말, 정제 용액 또는 용액과 같은 투여 형태가 내부용으로 적합하다.
- [0355] 활용되는 제제의 적용 형태로 언급될 수 있는 예는 하기이다: 용액, 혼탁물, 에멀전, PIT 에멀전, 페이스트, 연고, 젤, 크림, 로션, 분말, 비누, 계면활성제-포함 클렌징 제제, 오일, 에어로졸 및 스프레이.
- [0356] 바람직한 보조제는 보존제, 안정화제, 가용화제, 착색제, 냄새 개선제의 군으로부터 유래한다.
- [0357] 연고, 페이스트, 크림 및 젤은 국소 적용에 적합한 종래의 비히클, 예를 들어 동물 및 식물 지방, 왁스, 파라핀, 전분, 트래거캔스, 셀룰로오스 유도체, 폴리에틸렌 글리콜, 실리콘, 벤토나이트, 실리카, 탈크 및 산화 아연 또는 이를 물질의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0358] 분말 및 스프레이, 예를 들어 락토오스, 탈크, 실리카, 알루미늄 수산화물, 칼슘 실리케이트 및 폴리아미드 분말, 또는 이를 물질의 혼합물과 같은 종래의 비히클을 포함할 수 있다. 스프레이는 추가로 종래의 용이한 휘발물, 액화 추진제, 예를 들어 클로로플루오로카본, 프로판/부탄 또는 디메틸 에테르를 포함할 수 있다. 압축 공기가 또한 유리하게 사용될 수 있다.
- [0359] 용액 및 에멀전은 용매, 가용화제 및 에멀전화제, 예를 들어 물, 에탄올, 이소프로판올, 에틸 카르보네이트, 에틸 아세테이트, 벤질 알코올, 벤질 벤조에이트, 프로필렌 글리콜, 1,3-부틸 글리콜, 오일, 특히 목화종자유, 땅콩유, 밀배아유, 올리브유, 페미자유 및 참기름, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 및 소르비탄의 지방산 에스테르 또는 이를 물질의 혼합물과 같은 종래의 비히클을 포함할 수 있다.

- [0360] 바람직한 가용화제는 일반적으로 2-이소프로필-5-메틸시클로헥산카르보닐-D-알라닌 메틸 에스테르이다.
- [0361] 혼탁물은 액체 희석제, 예를 들어 물, 에탄올 또는 프로필렌 글리콜, 혼탁 매질, 예를 들어 에톡실화 이소스테아릴 알코올, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 에스테르, 미세결정성 셀룰로오스, 알루미늄 메타수산화물, 벤토나이트, 한천 및 트래거캔스 또는 이들 물질의 혼합물과 같은 종래의 비히클을 포함할 수 있다.
- [0362] 비누는 지방산의 알칼리 금속 염, 지방산 모노에스테르의 염, 지방산 단백질 가수분해물, 이소티오네이트, 라놀린, 지방 알코올, 식물 오일, 식물 추출물, 글리세린, 당 또는 이들 물질의 혼합물과 같은 종래의 비히클을 포함할 수 있다.
- [0363] 계면활성제-포함 클렌징 제품은 지방 알코올 슬레이트의 염, 지방 알코올 에테르 슬레이트, 슬포숙신산 모노에스테르, 지방산 단백질 가수분해물, 이소티오네이트, 이미다졸리늄 유도체, 메틸 타우레이트, 사르코시네이트, 지방산 아미드 에테르 슬레이트, 알킬아미도베타인, 지방 알코올, 지방산 글리세리드, 지방산 디에탄올아미드, 식물 및 합성 오일, 라놀린 유도체, 에톡실화 글리세린 지방산 에스테르 또는 이들 물질의 혼합물과 같은 종래의 비히클을 포함할 수 있다.
- [0364] 페이스 및 바디 오일은 합성 오일, 예컨대 지방산 에스테르, 지방 알코올, 실리콘 오일, 천연 오일, 예컨대 식물 오일 및 유성 식물 추출물, 파라핀 오일, 라놀린 오일 또는 이들 물질의 혼합물과 같은 종래의 비히클을 포함할 수 있다.
- [0365] 추가의 전형적인 화장품 적용 형태는 또한 립스틱, 립-케어 스틱, 분말 메이크-업, 에멀전 메이크-업 및 왁스 메이크-업, 및 선스크린, 프리-선 (pre-sun) 및 애프터-선 (after-sun) 제제이다.
- [0366] 바람직한 제제 형태는 또한 특히 에멀전을 포함한다.
- [0367] 에멀전이 유리하고, 예를 들어 상기 유형의 제제에 통상적으로 사용되는 바와 같이 상기 지방, 오일, 왁스 및 기타 지방 물질, 뿐만 아니라 물 및 에멀전화제를 포함한다.
- [0368] 지질상은 유리하게는 하기 물질 군으로부터 선택될 수 있다:
- [0369] - 광유, 미네랄 왁스
 - [0370] - 오일, 예컨대 카프르산 또는 카프릴산의 트리글리세리드, 나아가 천연 오일, 예를 들어 피마자유;
 - [0371] - 지방, 왁스 및 기타 천연 및 합성 지방 물질, 바람직하게는 지방산과 저탄소수를 갖는 알코올, 예를 들어 이소프로판올, 프로필렌 글리콜 또는 글리세린과의 에스테르, 또는 지방 알코올과 저탄소수를 갖는 알칸산 또는 지방산과의 에스테르;
 - [0372] - 실리콘 오일, 예컨대 디메틸폴리실록산, 디에틸폴리실록산, 디페닐폴리실록산 및 그 혼합 형태.
- [0373] 본 발명의 목적을 위해, 에멀전, 올레오겔 또는 수분산물 또는 지질분산물의 오일상은 유리하게는 3 내지 30 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알칸카르복실산과 3 내지 30 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알코올의 에스테르 군, 방향족 카르복실산과 3 내지 30 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알코올의 에스테르 군으로부터 선택된다. 이후, 상기 유형의 에스테르 오일은 유리하게는 이소프로필 미리스테이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 스테아레이트, 이소프로필 올레아이트, n-부틸 스테아레이트, n-헥실 라우레이트, n-데실 올레아이트, 이소옥틸 스테아레이트, 이소노닐 스테아레이트, 이소노닐 이소노나노에이트, 2-에틸헥실 팔미테이트, 2-에틸헥실 라우레이트, 2-헥실데실 스테아레이트, 2-옥틸도데실 팔미테이트, 올레일 올레아이트, 올레일 에루케이트, 에루실 올레아이트, 에루실 에루케이트 및 상기 유형의 에스테르의 합성, 반-합성 및 천연 혼합물, 예를 들어 호호바유 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0374] 본 발명에 따른 혼합물은 바람직하게는 보조제, 예를 들어 화장품 오일 (예를 들어, 카프릴산/카프르산 트리글리세리드, C12-15 알킬 벤조에이트, 이소프로필 미리스테이트, 아릴알킬 벤조에이트, 예를 들어 페네틸 벤조에이트 (X-Tend 226), 또는 Cosmacol 브랜드의 오일 성분, 예컨대 디미리스틸 타르트레이트, 트리 C14-C15 알킬 시트레이트, C12-C13 알킬 락테이트, 트리데실 살리실레이트, C12-C13 알킬 옥타노에이트, C12-C13 알킬 말레이트, C12-C13 알킬 시트레이트, C12-C13 알킬 타르트레이트, 또는 극성-양성자성 보조제 (예를 들어, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 이소프로판올, 에탄올), 또는 소위 가용화제 (예를 들어, 부틸프탈이미드, 이소프로필프탈이

미드, 디메틸이소소르바이드)를 포함할 수 있다.

[0375] 나아가, 오일상은 유리하게는 분지형 및 미분지형 탄화수소, 및 탄화수소 왁스, 실리콘 오일, 디알킬 에테르군, 포화 또는 불포화, 분지형 또는 미분지형 알코올 군, 및 지방산 트리글리세리드, 구체적으로는 8 내지 24개의 탄소 사슬, 특히 12-18 개의 C 원자를 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알칸카르복실산의 트리글리세린 에스테르로부터 선택될 수 있다. 지방산 트리글리세리드는, 예를 들어 합성, 반-합성 및 천연 오일, 예를 들어 올리브유, 해바라기유, 대두유, 땅콩유, 유채씨유, 아몬드유, 야자유, 코코넛유, 야자핵유 등의 군으로부터 유리하게 선택될 수 있다.

[0376] 상기 유형의 오일 및 왁스 성분의 임의의 목적하는 혼합물은 또한 본 발명의 목적을 위해 유리하게 활용될 수 있다. 또한, 오일상의 단 하나의 지질 성분으로서 왁스, 예를 들어 세틸 팔미테이트를 활용하는 것이 유리할 수 있다.

[0377] 활용되는 제제의 수성상은 임의로는 유리하게는, 각 경우에 개별적으로 또는 조합으로, 저탄소수를 갖는 알코올, 디올 또는 폴리올 및 그 에테르, 바람직하게는 에탄올, 이소프로판올, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노에틸 또는 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸, 모노에틸 또는 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르 및 유사 생성물, 나아가 저탄소수를 갖는 알코올, 예를 들어 에탄올, 이소프로판올, 1,2-프로판디올, 글리세린, 및 특히 하나 이상의 중점제 (이는 유리하게는 이산화규소, 알루미늄 실리케이트, 다당류 또는 그 유도체, 예를 들어 히알루론산, 잔탄검, 히드록시프로필메틸셀룰로오스 군, 특히 유리하게는 폴리아크릴레이트, 바람직하게는 소위 Carbopol, 예를 들어 Carbopol 등급 980, 981, 1382, 2984, 5984 군으로부터의 폴리아크릴레이트 군으로부터 선택될 수 있음)를 포함한다.

[0378] 특히, 상기 언급된 용매의 혼합물이 사용된다. 알코올성 용매의 경우에, 물은 추가의 구성성분일 수 있다.

[0379] 에멀전이 유리하고, 예를 들어 상기 유형의 제형물에 통상 사용되는 바와 같이 상기 지방, 오일, 왁스 및 기타 지방 물질, 뿐만 아니라 물 및 에멀전화제를 포함한다.

[0380] 바람직한 구현예에서, 활용되는 제제는 친수성 계면활성제를 포함한다. 친수성 계면활성제는 바람직하게는 알킬글루코시드, 아실 락틸레이트, 베타인 및 코코넛 암포아세테이트 군으로부터 선택된다.

[0381] 마찬가지로, 본 발명에 따라 사용되는 유효 함량의 활성 화합물로 구별되는 천연 또는 합성 원재료 및 보조제 또는 혼합물, 예를 들어 Plantaren[®] 1200 (Henkel KGaA), Oramix[®] NS 10 (Seppic)을 활용하는 것이 유리하다.

[0382] 화장품 및 피부과학 제제는 각종 형태로 존재할 수 있다. 따라서, 이들은, 예를 들어 용액, 무수 제제, 유중수 (water-in-oil) (W/O) 유형 또는 수중유 (oil-in-water) (O/W) 유형의 에멀전 또는 마이크로에멀전, 예를 들어 수중유중수 (water-in-oil-in-water) (W/O/W) 유형의 다중 에멀전, 젤, 고체 스틱, 연고 또는 에어로졸일 수 있다. 또한, 캡슐화 형태, 예를 들어 콜라겐 매트릭스 및 기타 종래적 캡슐화 물질로, 예를 들어 셀룰로오스 캡슐화로서, 젤라틴, 왁스 매트릭스 또는 리포솜 캡슐화로 액토인을 투여하는 것이 유리하다. 특히, DE-A-43 08 282에 기재된 바와 같은 왁스 매트릭스가 바람직한 것으로 입증되었다. 바람직한 것은 에멀전이다. O/W 에멀전이 특히 바람직하다. 에멀전, W/O 에멀전 및 O/W 에멀전은 종래적 방식으로 수득 가능하다.

[0383] 사용될 수 있는 에멀전화제는, 예를 들어 공지된 W/O 및 O/W 에멀전화제이다. 바람직한 O/W 에멀전으로는 추가의 종래적 공-에멀전화제를 사용하는 것이 유리하다.

[0384] O/W 에멀전화제가 포화 라디칼 R 및 R'를 갖는 한, 선택되는 공-에멀전화제는 유리하게는 예를 들어 이론상 HLB 값이 11-16, 매우 특히 유리하게는 HLB 값이 14.5-15.5인 물질 군으로부터의 O/W 에멀전화제이다. O/W 에멀전화제가 불포화 라디칼 R 및/또는 R'를 갖는 경우, 또는 이소알킬 유도체가 존재하는 경우, 상기 에멀전화제의 바람직한 HLB 값은 더 낮거나 또는 더 높을 수 있다.

[0385] 에톡실화 스테아릴 알코올, 세틸 알코올, 세틸스테아릴 알코올 (세테아릴 알코올) 군으로부터의 지방 알코올에 에톡실레이트를 선택하는 것이 유리하다.

[0386] 나아가, 하기 군으로부터의 지방산 에톡실레이트를 선택하는 것이 유리하다:

[0387] 폴리에틸렌 글리콜 (20) 스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (21) 스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (22) 스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (23) 스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (24) 스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (25) 스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (12) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (13) 이소스테아레이트, 폴리에틸

렌 글리콜 (14) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (15) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (16) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (17) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (18) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (19) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (21) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (22) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (23) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (24) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (25) 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (12) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (13) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (14) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (15) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (16) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (17) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (18) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (19) 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 올레에이트.

[0388] 유리하게 사용될 수 있는 에톡실화 알킬 에테르 카르복실산 또는 그 염은 나트륨 라우레트-11 카르복실레이트이다. 유리하게 사용될 수 있는 알킬 에테르 슬레이트는 나트륨 라우레트-1-4 슬레이트이다. 유리하게 사용될 수 있는 에톡실화 콜레스테롤 유도체는 폴리에틸렌 글리콜 (30) 콜레스테릴 에테르이다. 폴리에틸렌 글리콜 (25) 소야스테롤은 또한 성공적인 것으로 입증되었다. 유리하게 사용될 수 있는 에톡실화 트리글리세리드는 폴리에틸렌 글리콜 (60) 달맞이꽃 글리세리드이다.

[0389] 나아가, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 글리세릴 라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (21) 글리세릴 라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (22) 글리세릴 라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (23) 글리세릴 라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (6) 글리세릴 카프레이트/크프리네이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 글리세릴 올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 글리세릴 이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (18) 글리세릴 올레에이트 (코코에이트) 균으로부터의 폴리에틸렌 글리콜 글리세린 지방산 에스테르를 선택하는 것이 유리하다.

[0390] 마찬가지로, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 소르비탄 모노라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 소르비탄 모노이소스테아레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리에틸렌 글리콜 (20) 소르비탄 모노올레에이트 균으로부터의 소르비탄 에스테르를 선택하는 것이 바람직하다.

[0391] 하기는 임의의 W/O 에멀전화제, 그러나 그럼에도 불구하고 본 발명에 따라 유리할 수 있는 것들로서 활용될 수 있다:

[0392] 8 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 지방 알코올, 8 내지 24, 특히 12-18 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알칸카르복실산의 모노글리세린 에스테르, 8 내지 24, 특히 12-18 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알코올의 모노글리세린 에테르, 8 내지 24, 특히 12-18 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알코올의 디글리세린 에스테르, 8 내지 24, 특히 12-18 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알칸카르복실산의 프로필렌 글리콜 에스테르, 및 8 내지 24, 특히 12-18 개의 C 원자의 탄소 사슬을 갖는 포화 및/또는 불포화, 분지형 및/또는 미분지형 알칸카르복실산의 소르비탄 에스테르.

[0393] 특히 유리한 W/O 에멀전화제는 글리세릴 모노스테아레이트, 글리세릴 모노이소스테아레이트, 글리세릴 모노미리스테아레이트, 글리세릴 모노올레에이트, 디글리세릴 모노스테아레이트, 디글리세릴 모노이소스테아레이트, 프로필렌 글리콜 모노스테아레이트, 프로필렌 글리콜 모노이소스테아레이트, 프로필렌 글리콜 모노카프릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노라우레이트, 소르비탄 모노이소스테아레이트, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노카프릴레이트, 소르비탄 모노이소올레에이트, 수크로오스 디스테아레이트, 세틸 알코올, 스테아릴 알코올, 아라키딜 알코올, 베헤닐 알코올, 이소베헤닐 알코올, 셀라킬 알코올, 키밀 알코올, 폴리에틸렌 글리콜 (2) 스테아릴 에테르 (스테아레이트-2), 글리세릴 모노라우레이트, 글리세릴 모노카프리네이트, 글리세릴 모노카프릴레이트 또는 PEG-30 디폴리히드록시스테아레이트이다.

[0394] 제제는 상기 유형의 제제에 통상적으로 사용되는 화장품 아쥬반트 (adjuvant), 예를 들어 증점제, 연화제, 모이스처라이저, 표면-활성제, 에멀전화제, 보존제, 소포제, 향료, 왁스, 라놀린, 추진제, 염료 및/또는 안료, 및 화장품에 통상 사용되는 기타 성분을 포함할 수 있다.

[0395] 사용되는 분산제 또는 가용화제는 오일, 왁스 또는 기타 지방 물질, 저급 모노알코올 또는 저급 폴리올 또는 그 혼합물일 수 있다. 특히 바람직한 모노알코올 또는 폴리올은 에탄올, i-프로판올, 프로필렌 글리콜, 글리세린 및 소르비톨을 포함한다.

- [0396] 본 발명의 바람직한 구현예는 보호 크림 또는 밀크 형태인 에멀전이고, 예를 들어 지방 알코올, 지방산, 지방산 에스테르, 특히 지방산의 트리글리세리드, 라놀린, 천연 및 합성 오일 또는 왁스 및 에멀전화제를 물의 존재 하에 포함한다.
- [0397] 추가의 바람직한 구현예는 천연 또는 합성 오일 및 왁스, 라놀린, 지방산 에스테르, 특히 지방산의 트리글리세리드 기재의 유성 로션, 또는 저급 알코올, 예컨대 에탄올, 또는 글리세린, 예컨대 프로필렌 글리콜, 및/또는 폴리올, 예컨대 글리세린, 및 오일, 왁스 및 지방산 에스테르, 예컨대 지방산의 트리글리세리드 기재의 유성-알코올성 로션이다.
- [0398] 제제는 또한 하나 이상의 저급 알코올 또는 폴리올, 예컨대 에탄올, 프로필렌 글리콜 또는 글리세린, 및 중점제, 예컨대 규조토를 포함하는 알코올성 겔 형태일 수 있다. 유성-알코올성 겔은 또한 천연 또는 합성 오일 또는 왁스를 포함한다.
- [0399] 고체 스틱은 천연 또는 합성 왁스 및 오일, 지방 알코올, 지방산, 지방산 에스테르, 라놀린 및 기타 지방 물질로 이루어진다.
- [0400] 제제가 에어로졸로서 제형화되는 경우, 일반적으로 종래의 추진제, 예컨대 알칸, 플루오로알칸 및 클로로플루오로알칸, 바람직하게는 알칸을 사용한다.
- [0401] 상기 기재된 바와 같은 식 I의 화합물은 형광 방사체이고, 따라서 마찬가지로 전자 소자에 활용될 수 있다.
- [0402] 따라서, 본 발명은 나아가 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I의 화합물을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.
- [0403] 여기서 전자 소자는 하나 이상의 유기 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 소자를 의미한다. 그러나, 여기서 성분은 또한 무기 물질 또는 또한 무기 물질로부터 전체 만들어지는 층을 포함할 수 있다.
- [0404] 전자 소자는 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED), 유기 직접 회로 (0-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (0-FET), 유기 박막 트랜지스터 (0-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (0-LET), 유기 태양 전지 (0-SC), 유기 광검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 (quench) 소자 (0-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (0-레이저), 유기 플라스몬 방사 소자 (D. M. Koller et al., *Nature Photonics* 2008, 1-4) 및 전자사진 소자, 바람직하게는 유기 전계발광 소자 (OLED) 또는 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0405] 유기 전계발광 소자는 캐소드 (cathode), 애노드 (anode) 및 하나 이상의 방사층을 포함한다. 이들 층과는 별개로, 또한 추가의 층, 예를 들어 각 경우에 하나 이상의 정공-주입층, 정공-수송층, 정공-차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 여기자-차단층 및/또는 전하-발생층을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어 여기자-차단 기능을 갖는 사이층 (interlayer) 이 2 개의 방사층 사이에 도입될 수 있다. 그러나, 각각의 이들 층이 반드시 존재할 필요가 없음에 주목해야 한다. 가능한 층 구조는, 예를 들어 하기이다: 캐소드/EML/사이층/완충층/애노드 (이때, EML은 방사층을 나타냄). 여기서 유기 전계발광 소자는 하나의 방사층을 포함할 수 있거나, 또는 복수의 방사층을 포함할 수 있다. 복수의 발광층이 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 복수의 발광 최대치의 합계가 380 nm 내지 750 nm이며, 전체적으로 백색 발광을 유도하는데, 즉 형광 또는 인광을 낼 수 있는 각종 방사 화합물이 방사층에 사용된다. 특히 바람직한 것은 3-층 구조이며, 이때 3 개의 층은 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 발광을 나타낸다 (기본 구조에 대해서는, 예를 들어 WO 2005/011013 참조). 나아가, 광학 커플링-아웃 (coupling-out) 층이 전극 중 하나 또는 둘 모두에 적용될 수 있다.
- [0406] 상기 특정 적용을 위해 본 발명에 따른 식 I의 화합물과 조합될 수 있는 추가의 유기적 관능성 물질은, 예를 들어 호스트 물질, 매트릭스 물질, 전자-수송 물질 (ETM), 전자-주입 물질 (EIM), 정공-수송 물질 (HTM), 정공-주입 물질 (HIM), 전자-차단 물질 (EBM), 정공-차단 물질 (HBM), 여기자-차단 물질 (ExBM) 및/또는 방사체이다.
- [0407] 따라서, 본 발명은 나아가 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I의 화합물, 및 호스트 물질, 매트릭스 물질, 전자-수송 물질, 전자-주입 물질, 정공-수송 물질, 정공-주입 물질, 전자-차단 물질, 정공-차단 물질, 여기자-차단 물질 및/또는 방사체 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 유기적 관능성 물질을 포함하는 제형물 또는 또한 조성물에 관한 것이다.
- [0408] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 전자 소자에서의 식 I의 화합물의 사용의 경우, 하나 이상의 식 I의 화합물은 방사층, 바람직하게는 하나 이상의 추가의 화합물과의 혼합물에 활용된다. 혼합물 중에서 식 I의 화합물이 방사 화합물 (도편트) 인 것이 바람직하다. 바람직한 호스트 물질은 그 발광이 식 I의 화합물의 광장

보다 짧은 파장이거나, 전혀 방사하지 않는 유기 화합물이다.

[0409] 따라서, 본 발명은 나아가 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I 의 화합물이 형광 방사체로서 활용되는 것을 특징으로 하는, 상기 기재된 바와 같은 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

[0410] 방사층의 혼합물 중에 식 I 의 화합물의 비율은 0.1 내지 99.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 50.0 중량%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 20.0 중량%, 특히 1.0 내지 10.0 중량% 이다. 상응하게는, 층에서의 호스트 물질의 비율은 1.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 50.0 내지 99.5 중량%, 특히 바람직하게는 80.0 내지 99.0 중량%, 특히 90.0 내지 99.0 중량% 이다.

[0411] 적합한 호스트 물질은 각종 부류의 물질이다. 바람직한 호스트 물질은 올리고아릴렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌, 또는 디나프틸안트라센), 특히 축합 방향족 기를 포함하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 다지 (polypodal) 금속 착물 (예를 들어, WO 04/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들어, WO 04/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀 산화물, 술폭시드 등 (예를 들어, WO 05/084081 또는 WO 05/084082 에 따름), 아트로프이성질체 (예를 들어, 미공개 출원 EP 04026402.0 에 따름) 또는 보론산 유도체 (예를 들어, 미공개 출원 EP 05009643.7 에 따름)의 부류로부터 선택된다. 특히 바람직한 호스트 물질은 나프탈렌, 안트라센 및/또는 피렌을 포함하는 올리고아릴렌 또는 이들 화합물의 아트로프이성질체, 올리고아릴렌비닐렌, 케톤, 포스핀 산화물 및 술폭시드의 부류로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 호스트 물질은 안트라센 및/또는 피렌을 포함하는 올리고아릴렌 또는 이들 화합물의 아트로프이성질체, 포스핀 산화물 및 술폭시드의 부류로부터 선택된다.

[0412] 본 발명에 따른 식 I 의 화합물과의 조합으로 활용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 물질은 방향족 케톤, 방향족 포스핀 산화물 또는 방향족 술폭시드 또는 술폰 (예를 들어, WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴바이페닐) 또는 카르바졸 유도체 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 개시됨), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어, EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 이극성 매트릭스 물질 (예를 들어, WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어, WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론 에스테르 (예를 들어, WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어, WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어, EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 디아자실률 또는 테트라아자실률 유도체 (예를 들어, 미공개 출원 DE 102008056688.8 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어, 미공개 출원 DE 102009022858.6 에 따름) 또는 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어, 미공개 출원 DE 102009023155.2 및 DE 102009031021.5 에 따름) 이다.

[0413] 적합한 인광 화합물 (삼중선 방사체) 은, 특히 예를 들어 가시 영역 및/또는 자외선 영역 및/또는 적외선 영역에서 적합한 여기로 광 또는 방사선을 방사하고, 추가로 원자수가 20 초과, 바람직하게는 38 초과 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초과 80 미만인 하나 이상의 원자를 포함하는 화합물이다. 사용되는 인광 방사체는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텉스텐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 포함하는 화합물, 특히 이리듐 또는 백금을 포함하는 화합물이다.

[0414] 상기 기재된 방사체의 예는 출원 WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 및 US 2005/0258742에 의해 밝혀져 있다. 일반적으로, 모든 인광 착물은 인광 OLED에 대한 선행기술에 따라 사용되고 유기 전계발광 분야의 당업자에 공지된 바와 같이 적합하고, 당업자는 진보성 없이 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

[0415] 인광 금속 착물은 바람직하게는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 또는 Re 를 포함한다. 인광 금속 착물을 위한 바람직한 리간드는 2-페닐페리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티에닐)페리딘 유도체, 2-(1-나프틸)페리딘 유도체 또는 2-페닐퀴놀린 유도체이다. 모든 이들 화합물은, 예를 들어 청색의 경우에는 플루오로, 시아노 및/또는 트리플루오로메틸 치환기에 의해 치환될 수 있다. 보조 리간드는 바람직하게는 아세틸아세토네이트 또는 피콜린산이다.

[0416] 특히 적합한 것은 Pt 또는 Pd 와 테트라텐테이트 리간드와의 착물 (US 2007/0087219), 확대 고리계를 갖는 Pt-포르파린 착물 (US 2009/0061681 A1) 및 Ir 착물, 예를 들어 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H, 23H-포르파린-Pt(II), 테트라페닐-Pt(II) 테트라벤조포르파린 (US 2009/0061681), 시스-비스(2-페닐페리디네이트-

$N, C^2')Pt(II)$, 시스-비스(2-(2'-티에닐)페리디네이토- $N, C^3')Pt(II)$, 시스-비스(2-(2'-티에닐)퀴놀리네이토- $N, C^5')Pt(II)$, (2-(4,6-디플루오로페닐)페리디네이토- $N, C^2')Pt(II)$ (아세틸아세토네이트), 또는 트리스(2-페닐페리디네이토- $N, C^2')Ir(III)$ (= $Ir(ppy)_3$, 녹색), 비스(2-페닐페리디네이토- $N, C^2')Ir(III)$ (아세틸아세토네이트) (= $Ir(ppy)_2$ 아세틸아세토네이트, 녹색, US 2001/0053462 A1, [Baldo, Thompson et. al. *Nature* 403, (2000), 750-753]), 비스(1-페닐이소퀴놀리네이토- $N, C^2') (2-페닐페리디네이토- $N, C^2')이리듐(III)$, 비스(2-페닐페리디네이토- $N, C^2') (1-페닐이소퀴놀리네이토- $N, C^2')이리듐(III)$, 비스(2-(2'-벤조티에닐)페리디네이토- $N, C^3')이리듐(III)$ (아세틸아세토네이트), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)페리디네이토- $N, C^2')이리듐(III)$ (페콜리네이트) (FIrpic, 청색), 비스(2-(4',6'-디플루오로페닐)페리디네이토- $N, C^2')Ir(III)$ (테트라카스(1-페라졸릴)보레이트), 트리스(2-(바이페닐-3-일)-4-tert-부틸페리딘)이리듐(III), $(ppz)_2Ir(5phdpym)$ (US 2009/0061681 A1), $(450oppz)_2Ir(5phdpym)$ (US 2009/0061681 A1), 2-페닐페리딘-Ir 착물의 유도체, 예를 들어 PQIr (= 이리듐(III) 비스(2-페닐퀴놀릴- $N, C^2')아세틸아세토네이트), 트리스(2-페닐이소퀴놀리네이토- $N, C)Ir(III)$ (적색), 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)페리디네이토- $N, C^3)Ir$ (아세틸아세토네이트) ($[Btp_2Ir(acac)]$, 적색, [Adachi et al. *AppL Phys. Lett.* 78 (2001), 1622-1624]) 이다.$$$

[0417] 마찬가지로, 적합한 것은 3 가 란탄족 착물, 예를 들어 Tb^{3+} 및 Eu^{3+} ([J.Kido et al. *AppL Phys. Lett.* 65 (1994), 2124], [Kido et al. *Chem. Lett.* 657, 1990], US 2007-0252517 A1) 또는 $Pt(II)$, $Ir(I)$, $Rh(I)$ 과 말레오니트릴디티오네이트와의 인광 착물 (Johnson et al., *JACS* 105, 1983, 1795), $Re(I)$ 트리카르보닐-디이민 착물 (특히, Wrighton, *JACS* 96, 1974, 998), 시아노 리간드 및 바이파리딜 또는 페난트롤린 리간드와의 $Os(II)$ 착물 (Ma et al., *Synth. Metals* 94, 1998, 245) 이다.

[0418] 트리텐테이트 리간드를 갖는 추가의 인광 방사체가 US 6824895 및 US 10/729238 에 기재되어 있다. 적색-방사 인광 착물이 US 6835469 및 US 6830828 에 제시되어 있다.

[0419] 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 추가의 형광 물질 (단일선 방사체) 과의 조합으로 본 출원에서 활용될 수 있다. 본 발명의 의미에서, 형광은 낮은 스핀 다중도를 갖는 여기 상태, 즉 스핀 상태 $S = 1$ 로부터의 빛광을 의미한다.

[0420] 적합한 형광 화합물 (단일선 방사체) 은, 특히 예를 들어 가시 영역 및/또는 자외선 영역 및/또는 적외선 영역에서 적합한 여기로 광 또는 방사선을 방사하는 화합물이다.

[0421] 바람직한 도펜트 (방사체) 는 모노스티릴아민, 디스티릴아민, 트리스티릴아민, 테트라스티릴아민, 스티릴포스핀, 스티릴 에테르 및 아릴아민의 부류로부터 선택된다.

[0422] 모노스티릴아민은 하나의 치환 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 디스티릴아민은 2 개의 치환 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 트리스티릴아민은 3 개의 치환 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다. 테트라스티릴아민은 4 개의 치환 또는 미치환된 스티릴기 및 하나 이상의, 바람직하게는 방향족 아민을 포함하는 화합물을 의미한다.

[0423] 본 발명의 추가의 구현예에서, 예를 들어 WO 2005/053051 에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는 별개의 정공-주입층 및/또는 정공-수송층 및/또는 정공-차단층 및/또는 전자-수송층을 포함하지 않는데, 즉 방사층은 정공-주입층 또는 애노드에 직접 인접해 있고/있거나 방사층은 전자-수송층 또는 전자-주입층 또는 캐소드에 직접 인접해 있다. 나아가, 예를 들어 WO 2009/030981 에 기재된 바와 같이, 방사층에 직접 인접한 정공-수송 또는 정공-주입 물질로서 방사층에서의 금속 착물과 동일 또는 유사한 금속 착물을 사용할 수 있다.

[0424] 전자 소자에서의 특정 적용에 관한 본 발명의 추가의 구현예는 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형물에 관한 것이다. 제형물은 용액으로부터 층들의 제조에 매우 적합하다.

[0425] 적합하고 바람직한 용매는, 예를 들어 톨루엔, 아니솔, 자일렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니솔, 트리메틸벤젠, 테트랄린, 베라트롤, 테트라히드로푸란, 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠 및 그 혼합물이다.

- [0426] 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자는, 예를 들어 디스플레이에 또는 미백 목적을 위해, 그러나 또한 의료 또는 화장품 적용을 위해 사용될 수 있다.
- [0427] 본 발명에 따른 화합물은 발광 소자에서의 사용에 적합하다. 따라서, 이들 화합물은 매우 다양한 방식으로 활용될 수 있다. 여기서 주요 적용 분야의 일부는 디스플레이 또는 미백 기법이다. 나아가, 광치료법 분야에서 상기 화합물 및 이들 화합물을 포함하는 소자를 활용하는 것이 특히 유리하다.
- [0428] 광치료법 (phototherapy) 또는 광선요법 (light therapy)은 수많은 의료 및/또는 화장품 분야에 사용된다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물 및 이들 화합물을 포함하는 소자는 모든 질환의 치료 및/또는 예방 및/또는 진단을 위해, 및/또는 당업자가 광치료법의 사용을 고려하는 화장품 적용에서 활용될 수 있다. 조사 (irradiation) 이외에, 용어 광치료법은 또한 일반적으로 광역학 치료법 (PDT) 뿐만 아니라 소독 및 멸균을 포함한다. 광치료법 또는 광선요법에 의해 치료될 수 있는 인간 또는 동물, 뿐만 아니라 임의의 기타 유형의 생물 또는 비생물이다. 상기는, 예를 들어 진균류, 세균, 미생물, 바이러스, 진핵생물, 원핵생물, 식품, 음료, 물 및 음용수를 포함한다.
- [0429] 용어 광치료법은 또한 광선요법 및 예를 들어 활성 화합물로의 처리와 같은 기타 유형의 치료법과의 임의 유형의 조합을 포함한다. 수많은 광선요법은 인간 및 동물의 피부, 상처, 점막, 눈, 모발, 손발톱, 손발톱밑바닥, 잇몸 및 혀와 같은 대상의 외부의 조사 또는 치료 목적을 갖는다. 추가로, 본 발명에 따른 치료 또는 조사는 또한 예를 들어 장기 (심장, 폐 등) 또는 혈관 또는 유방의 치료를 위해 대상 내에서 수행될 수 있다.
- [0430] 본 발명에 따른 적용의 치료 및/또는 화장품 분야는 바람직하게는 예를 들어 건선, 피부 노화, 피부 주름생김, 피부 재생 (rejuvenation), 확대된 모공, 셀룰라이트, 유성/지성 피부, 모낭염, 자외선각화증, 전암성 자외선각화증, 피부 병변, 햇빛-손상된 및 햇빛-스트레스 받은 피부, 눈가의 잔주름, 피부 궤양, 좌창, 주사성 좌창, 좌창, 좌창균, 지성/유성 피지선 및 그 주변 조직의 광조정에 의해 야기되는 반흔, 황달, 신생아 황달, 백반증, 피부암, 피부 종양, Crigler-Najjar, 피부염, 아토피성 피부염, 당뇨병성 피부 궤양 및 피부의 탈감각증 군으로부터 선택된다.
- [0431] 특히 바람직한 것은 본 발명의 목적상 건선, 좌창, 셀룰라이트, 피부 주름생김, 피부 노화, 황달 및 백반증의 치료 및/또는 예방이다.
- [0432] 상기 조성물 및/또는 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 소자를 위한 본 발명에 따른 추가의 적용 분야는 염증 질환, 류머티스성 관절염, 통증 치료, 상처 치료, 신경 질환 및 병태, 부종, Paget 질환, 1 차 및 전이 종양, 결합-조직 질환 또는 변화, 콜라겐, 섬유아세포 및 포유류 조직의 섬유아세포 기원의 세포 수준의 변화, 망막 조사, 신생혈관 및 비후성 질환, 알레르기 반응, 기도 조사, 발한증, 안구 신생혈관 질환, 바이러스 감염, 특히 사마귀 및 생식기 사마귀의 치료를 위한 단순 포진 또는 HPV (인유두종 바이러스)에 의해 야기된 감염 군으로부터 선택된다.
- [0433] 특히 바람직한 것은 본 발명의 목적상 류머티스성 관절염, 바이러스 감염 및 통증의 치료 및/또는 예방이다.
- [0434] 상기 화합물 및/또는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 소자를 위한 본 발명에 따른 추가의 적용 분야는 겨울 우울증, 수면병, 기분 개선을 위한 조사, 통증, 특히 예를 들어 긴장에 의해 야기되는 근육 통증 또는 관절 통증의 감소, 관절의 강직성 제거 및 치아 백화 (표백)로부터 선택된다.
- [0435] 상기 화합물 및/또는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 소자를 위한 본 발명에 따른 추가의 적용 분야는 소독 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따른 화합물 및/또는 본 발명에 따른 소자는 소독, 멸균 또는 보존을 위해 임의 유형의 물체 (비생물) 또는 대상체 (예를 들어, 인간 및 동물과 같은 생물)의 치료에 사용될 수 있다. 상기는, 예를 들어 상처의 소독, 세균 감소, 외과용 기구 또는 기타 물품의 소독, 식품, 액체, 특히 물, 음용수 및 기타 음료의 소독 또는 보존, 점막 및 잇몸 및 치아의 소독을 포함한다. 여기서 소독은 세균 (bacteria) 또는 균 (germ)과 같은, 목적하지 않은 영향을 미치는 살아있는 미생물 원인 인자의 감소를 의미한다.
- [0436] 상기 언급된 광치료법의 목적을 위해, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 소자는 바람직하게는 파장이 250 내지 1250 nm, 특히 바람직하게는 300 내지 1000 nm, 특히 바람직하게는 400 내지 850 nm인 광을 방사한다.
- [0437] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 화합물은 광치료 목적을 위해 유기 발광 다이오드 (OLED) 또는 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC)에 활용된다. OLED 및 OLEC 둘 모두는 단층 또는 다층 구조를 갖는 임의의 목적하는 획단면 (예를 들어, 원형, 타원형, 다각형, 사각형)을 갖는 평면 또는 섬유-유사 구조를 가질

수 있다. 이들 OLEC 및/또는 OLED 는 추가의 기계, 접착 및/또는 전자 부품 (예를 들어, 배터리 및/또는 조사 시간, 강도 및 파장의 조정을 위한 제어장치) 을 포함하는 기타 소자에 설치될 수 있다. 본 발명에 따른 OLEC 및/또는 OLED 를 포함하는 이들 소자는 바람직하게는 플라스터 (plaster), 패드, 테이프, 봉대, 커프 (cuff), 블랭킷 (blanket), 후드, 슬리핑 백, 직물 및 스텐트 (stent) 를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0438] OLED 및/또는 OLEC 를 사용하는 본 발명에 따른 소자의 도움으로 낮은 조사 강도의 균일한 조사가 사실상 임의의 부위에서 및 아무 때에나 가능하기 때문에, 상기 치료 및/또는 화장품 목적을 위한 상기 소자의 용도는 선행 기술과 비교시 특히 유리하다. 조사는 입원환자, 외래환자로서 및/또는 환자 그 자신에 의해, 즉 의료 또는 화장품 전문가에 의한 조사 없이도 수행될 수 있다. 따라서, 예를 들어 조사가 또한 작업 시간, 레저 시간 또는 수면 동안에 가능하도록 플라스터는 의복 하에 있을 수 있다. 복잡한 입원환자/외래환자 치료가 수많은 경우에 회피될 수 있거나, 또는 그 빈도가 감소될 수 있다. 본 발명에 따른 소자는 1 회, 2 회 또는 3 회 사용 후에 폐기될 수 있는 재사용 또는 일회용 물품으로 의도될 수 있다.

[0439] 선행기술보다의 추가적 이점은, 예를 들어 열 및 감정 측면의 저진정성 (lower evolution) 이다. 따라서, 황달로 인해 치료받는 신생아는 전형적으로 부모 및 신생아에게 감정적 스트레스 상황을 제시하는 부모와의 신체적 접촉 없이 인큐베이터에서 눈가리개를 한 채 조사받아야 한다. 본 발명에 따른 OLED 및/또는 OLEC 를 포함하는 본 발명에 따른 블랭킷의 도움으로, 감정적 스트레스가 상당히 저하될수 있다. 추가로, 아이의 더 양호한 온도 조절이 종래의 조사기와의 비교시 본 발명에 따른 소자의 감소된 열 생성으로 인해 가능하다.

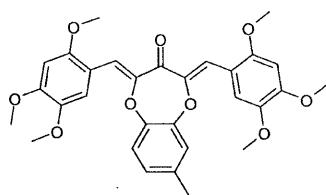
[0440] 심지어 추가의 언급 없이도, 당업자가 광대한 범위 내에서 상기 설명을 활용할 수 있을 것이라 추정된다. 따라서, 바람직한 구현에 및 실시예에는 단지 전적으로 어떠한 방식으로도 제한하지 않는 설명 개시물로서 간주되어야 한다. 상기 및 하기에 언급된 모든 출원 및 공보의 완전한 개시 내용이 참조로서 본 출원에 포함되어 있다. 실시예의 제조에서의 개별 성분의 중량% 비는 설명의 개시 내용에 명백히 속하고, 따라서 특성으로서 활용될 수 있다.

[0441] 본 발명의 추가로 중요한 특성 및 이점은 하위-청구범위 및 실시예로부터 온다. 상기 언급된 특성들 및 하기 설명되는 특성들이 지시된 각각의 조합으로, 뿐만 아니라 본 발명의 맥락을 벗어나지 않고서 기타 조합으로 또는 별개로 사용될 수 있는 것은 말할 것도 없다.

[0442] 실시예:

[0443] 실시예 1: 7-메틸-2,4-비스[1-(2,4,5-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리텐]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온의 합성

[0444] 우선, 0.7 g 의 수산화칼륨 (12.8 mmol, 2.2 당량) 을 8 ml 의 에탄올 내에 도입시킨다. 3 ml 의 에탄올 중에 용해시킨 1 g 의 칼론 (calone) (5.6 mmol, 1 당량) 을 첨가한다. 이어서, 2.4 g 의 2,4,5-트리메톡시벤즈알데히드 (12.2 mmol, 2.2 당량) 를 첨가한다. 40 °C 에서 2 시간 후에, 상기 혼합물을 0 °C 로 냉각하고, 여과하고, 5 ml 의 에탄올로 헹군다. 수득한 고체를 75 ml 의 비등 에탄올로부터 재결정화하여 생성물로서 1.45 g 의 주황색 결정을 수득한다.



¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ = 2.28 (s, Ar-CH₃), 3.80 (s, Ar-OCH₃), 3.81 (s, Ar-OCH₃), 3.88 (s, 2x Ar-OCH₃), 3.89 (s, 2x Ar-OCH₃), 6.78 (d, 2x CH-Ar, J = 1.1 Hz), 7.05 (dd, Ar-H, J = 1.5 Hz, J = 8.2 Hz), 7.05 (d, Ar-H, J = 1.5 Hz), 7.26 (m, 3x Ar-H) 8.04 (d, 2x Ar-H, J = 3.2 Hz) ppm.

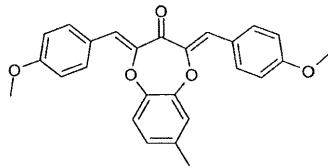
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO) δ = 20.30, 55.78, 55.92, 55.97, 56.49, 97.44, 112.41, 112.99, 113.18, 113.29, 121.18, 121.74, 127.18, 136.69, 142.45, 145.89, 147.83, 149.81, 149.86, 151.80, 154.02, 182.22 ppm.

[0445] [0446] 예탄올 중에서, 물질은 539 nm 이하의 강한 흡광도를 나타낸다.

[0447]

실시예 2:

[0448] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-메톡시벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(4-메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.



¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ = 2.27 (s, Ar-CH₃), 3.82 (s, 2 x Ar-OCH₃), 6.89 (d, 2x CH-Ar, J = 8.2 Hz), 7.06 (m, Ar-H), 7.21 (d, Ar-H, J = 1.5 Hz), 7.26 (d, Ar-H, J = 8.2 Hz) 8.00 (d, 4x Ar-H, J = 8.7 Hz) ppm.

[0449]

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO) δ = 20.11, 55.12, 111.87, 114.28, 119.11, 119.31, 121.25, 121.85, 126.93, 130.33, 132.56, 136.56, 145.56, 147.45, 149.83, 149.93, 160.17, 160.23, 182.44 ppm.

[0450]

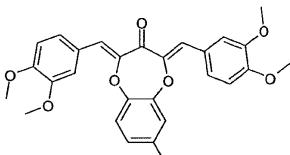
[0451] 에탄올 중에서, 물질은 478 nm 이하의 강한 흡광도를 나타낸다.

[0452]

실시예 3:

[0453]

[0453] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 3,4-디메톡시벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(3,4-디메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

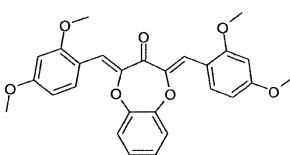


[0454]

실시예 4:

[0456]

[0456] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 2,4-디메톡시벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(2,4-디메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

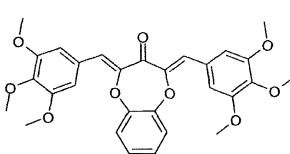


[0457]

실시예 5:

[0459]

[0459] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 3,4,5-트리메톡시벤즈알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-(3,4,5-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

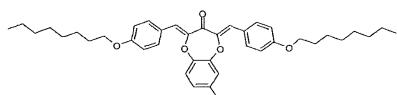


[0460]

실시예 6:

[0462]

[0462] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-옥틸옥시벤즈알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-(4-옥틸옥시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

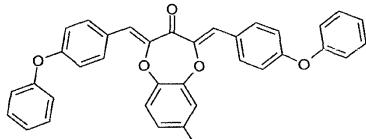


[0463]

실시예 7:

[0465]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-페녹시벤즈알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-(4-페녹시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.



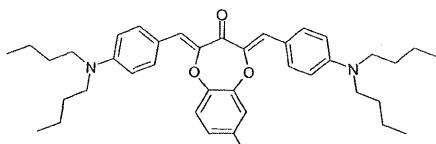
[0466]

실시예 8:

[0468]

우선, 1.7 g의 수산화칼륨 (30.9 mmol, 2.2 당량)을 4 ml의 에탄을 내에 도입시킨다. 2 ml의 에탄을 중에 용해시킨 2.5 g의 칼론 (14.0 mmol, 1 당량)을 첨가한다. 이어서, 7.4 ml의 4-디부틸아미노벤즈알데히드 (30.9 mmol, 2.2 당량)를 첨가한다. 50 °C에서 16 시간 후에, 추가의 0.5 g의 칼론 (0.16 mmol)을 첨가하고, 상기 혼합물을 50 °C에서 추가적인 24 시간 동안 교반한다. 100 ml의 물 및 200 ml의 에틸 아세테이트를 첨가한 후, 상기 혼합물을 추출한다. 수성상을 100 ml의 에틸 아세테이트로 2 회 추출하고, 유기상을 조합하고, 염화나트륨 포화 용액으로 추출하고, 황산나트륨 상에서 건조시킨다. 용매를 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 적색 고체로서 1.45 g의 생성물을 수득한다.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ = 0.82 (t, 4x (CH₂)₃CH₃, J = 7.3 Hz) 1.27 (m, 11x CH₂), 1.40 (m, 9x CH₂), 2.24 (s, Ar-CH₃) 3.49 (m, 4x CH₂), 6.86 (d, 2 Ar-H J = 8.3 Hz) 7.00 (dd, Ar-H, J = 1.8 Hz, J = 8.5 Hz), 7.19 (d, Ar-H, J = 1.8 Hz), 7.24 (d, Ar-H, J = 8.5 Hz), 7.35 (t, 4x Ar-H, J = 8.4 Hz), 8.06 (d, 4x Ar-H, J = 8.9 Hz) ppm.



[0469]

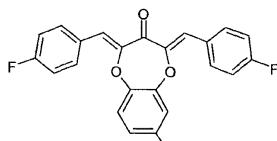
에탄을 중에서, 물질은 609 nm 이하의 강한 흡광도를 나타낸다.

[0471]

실시예 9:

[0472]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-플루오로벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(4-플루오로페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

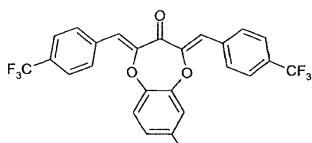


[0473]

실시예 10:

[0475]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-트리플루오로메틸벤즈알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-(4-트리플루오로메틸페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.



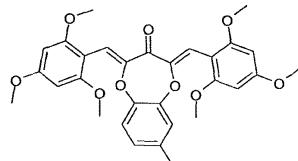
[0476]

[0477]

실시예 11:

[0478]

실시예 1 의 반응 조건과 유사하게 칼론을 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-(2,4,6-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

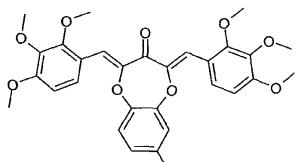


[0479]

실시예 12:

[0480]

실시예 1 의 반응 조건과 유사하게 칼론을 2,3,4-트리메톡시벤즈알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-(2,3,4-트리메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

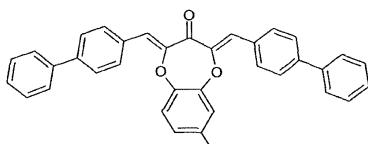


[0482]

실시예 13:

[0483]

실시예 1 의 반응 조건과 유사하게 칼론을 바이페닐-4-카르브알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-바이페닐-4-일메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

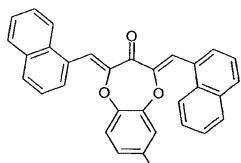


[0485]

실시예 14:

[0486]

실시예 1 의 반응 조건과 유사하게 칼론을 나프탈렌-1-카르브알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-나프탈렌-1-일-메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

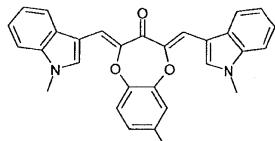


[0488]

실시예 15:

[0489]

실시예 1 의 반응 조건과 유사하게 칼론을 1-메틸인돌-3-카르브알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-(1-메틸-1H-인돌-3-일)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

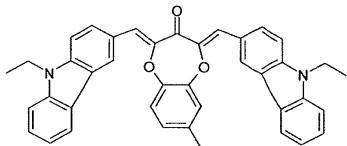


[0491]

실시예 16:

[0492]

실시예 1 의 반응 조건과 유사하게 칼론을 9-에틸카르바졸-3-카르브알데히드와 반응시켜 7-메틸-4-[1-(9-에틸-9H-카르바졸-3-일)메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

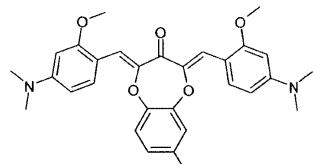


[0494]

실시예 17:

[0496]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-디메틸아미노-2-메톡시벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(4-디메틸아미노-2-메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

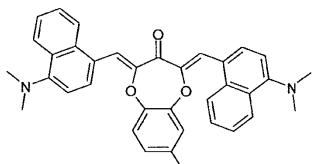


[0497]

실시예 18:

[0499]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-디메틸아미노나프탈렌-1-카르보알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(4-디메틸아미노나프탈렌-1-일)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

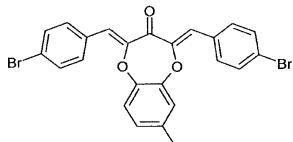


[0500]

실시예 19:

[0502]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-브로모벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(4-브로모페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

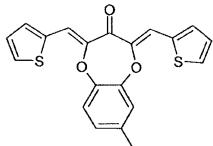


[0503]

실시예 20:

[0505]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 티오펜-2-카르보알데히드와 반응시켜 7-메틸-2,4-비스[1-티오펜-2-일-메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

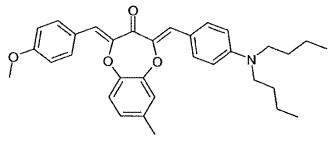


[0506]

실시예 21:

[0508]

실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-메톡시벤즈알데히드 및 4-(디부틸아미노)벤즈알데히드의 혼합물과 반응시킨다. 수득한 생성 혼합물을 크로마토그래피로 분리해내어 특히 화합물 4-[1-(4-디부틸아미노페닐)메트-(Z)-일리덴]-2-[1-(4-메톡시페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.

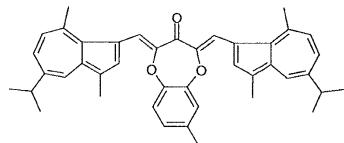


[0509]

[0510]

실시예 22:

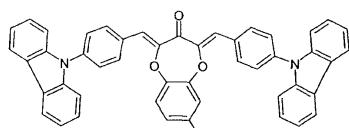
[0511] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 5-이소프로필-3,8-디메틸아줄렌-1-카르브알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(5-이소프로필-3,8-디메틸아줄렌-1-일)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.



[0512]

실시예 23:

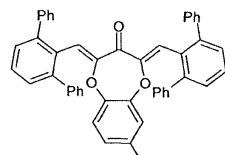
[0514] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 4-카르바졸-9-일벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-(4-카르바졸릴-9-일-페닐)메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.



[0515]

실시예 24:

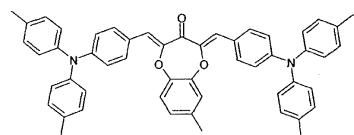
[0517] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 [1,1',3',1'']터페닐-2'-카르브알데히드와 반응시킨다. 알데히드를 상응하게는 Bahaaldin Rashidzadeh 등에 의한 문헌 [ARKIVOC 2008 (xvii) 167-172]에 따라 합성할 수 있다. 7-메틸-2,4-비스[1-[1,1';3',1'']터페닐-2'-일메트-(Z)-일리덴]벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다. Ph = 페닐.



[0518]

실시예 25:

[0520] 실시예 1의 반응 조건과 유사하게 칼론을 3-(디-p-톨릴아미노)벤즈알데히드와 반응시켜 2,4-비스[1-[4-(디-p-톨릴아미노)페닐]메트-(Z)-일리덴]-7-메틸벤조[b]-1,4-디옥세핀-3-온을 수득한다.



[0521]

실시예 A: 흡광 강도

[0523] 흡광 강도에 사용되는 측정치는 지시된 흡광 최대 λ_{max} 에서의 소위 E1% 값 및 흡광 밴드의 절반-값 폭이다. E1% 값은, 농도가 1 g/100 ml인 것으로 추정되는 흡광 최대에서의 흡광치 (extinction)를 지시한다. 이를 위해, 에탄올 중의 물질의 흡광 스펙트럼은 희석 용액 중에서 기록된다. 그 값을 쿠르쿠민 및 베타-카로틴의 참조 스펙트럼과 비교한다.

시험 물질	λ_{max} [nm]	E1% 값	절반-값 폭 [nm]
실시예 1에 따름	437	505	대략 102
실시예 3에 따름	369	515	대략 100
실시예 8에 따름	484	571	대략 122
쿠르쿠민	426	1507	대략 78
베타-카로틴	453	408	대략 88

[0524]

[0525] 쿠르쿠민 및 베타-카로틴과 비교시, 식 I의 화합물, 예를 들어 실시예 1, 3 및 8의 화합물은 상당히 큰 스펙트럼 범위를 포함한다. 쿠르쿠민이 더 강하게 흡수되지만, 그러나 열적으로 안정하지는 않다.

[0526] 실시예 B: 열 안정성

[0527] 열 안정성을 온도기록 방법 (기기 TGA Q5000 V3.10 Build 258, 온도 범위 실온 내지 800 °C, 가열 속도 10 K/분) 의 도움으로 측정한다.

시험 물질	종량의 98% 가 여전히 존재하는 온도
실시예 1에 따름	281°C
실시예 3에 따름	286°C
실시예 8에 따름	250°C
쿠르쿠민 (비교)	223°C
베타-카로틴 (비교)	84°C

[0528]

[0529] 열 안정성이 탁월한데, 이는 식 I 의 염료, 예를 들어 실시예 1, 3 및 8 의 화합물의 고온 가공, 예를 들어 플라스틱 내의 혼입이 또한 분해 없이 가능함을 의미한다.

[0530] 실시예 C: 형광 측정

[0531] 표에 지시된 에탄올 중의 물질 농도를 Aminco Bowman 2 형광 분광계 (셀 두께 1 cm; 여기 220-600 nm; 발광 220-800 nm; 스펙트럼 캡 폭 (여기) 4 nm, (발광) 8 nm; 기록 속도 10 nm/분; 단계 폭 (여기) 5 nm, (발광) 4 nm) 를 사용해 측정한다.

물질	측정 농도	여기	발광
실시예 1에 따름	0.00820 mg/ml	350 nm, 290 nm, 245 nm	412 nm
실시예 3에 따름	0.00804 mg/ml	230 nm	322 nm
실시예 8에 따름	0.00816 mg/ml	260 nm	320 nm

[0532]

[0533] 실시예 D: 용해성

[0534] 용해성을 폐네틸 베조에이트 (X-Tend 226) 중에서 수행하였다:

시험 물질	X-Tend 226 중의 용해성 :
실시예 1에 따름	2.2%
실시예 3에 따름	4.5%
실시예 8에 따름	5.0%

[0535]

[0536] 제형 예 :

[0537] 실시예 A-1: 모발 린스

	종량백분율 [%]
세테아릴 알코올	10
해바라기씨아미도프로필 에틸디모늄	0.5
에토술페이트	
세테아레트-20	3.0
판데놀	0.4
페닐 트리메티콘	0.3
히드록시프로필 구아 히드록시프로필트리모늄	0.8
클로라이드	
실시예 1에 따른 화합물	1.0
시계초 종자유	0.2
Basic red 51	0.1
Basic red 76	0.2
향료	1.0
보존제	충분량
시트르산 / 수산화나트륨	pH 5.5 가 되기에 충분량
아쿠아	100 까지

[0538]

[0539]

실시예 B-1: 삼푸

	총량백분율 [%]
나트륨 라우레트 숤페이트	5.0
코카미도프로피 베타인	5.0
라우로일 글루탐산	3.0
데실 글루코시드	5.0
폴리쿼터늄-10	0.5
PEG-3 디스테아레이트	0.8
실시예 8에 따른 화합물	0.5
달맞이꽃유	0.3
Basic Red 51	0.1
유비퀴논	0.1
벤질 알코올	0.5
향료	1.0
보존제	충분량
염화나트륨	0.8
시트르산 / 수산화나트륨	pH 5.5가 되기에 충분량
아쿠아	100 까지

[0540]

[0541]

실시예 C-1: 모발-건조 레시피

	1	2	3	4	5	6	7
벤질 알코올	2.5						
프로필렌 카르보네이트	10						
에탄올	5.0						
히드록시에틸셀룰로오스	2.0						
파레녹신 나트륨 CAS 51410-30-1	2.0					2.0	
트람상권 (Tramsanguine) CAS 34083-17-5		1.0				1.0	
신나바린 (Cinnabarine) CAS 606-59-7			1.0				
신나바르산 (Cinnabaric acid) CAS 146-90-7				1.0			
레조르시놀 블루 (Resorcinol Blue) CAS 71939-12-3					1.0		
실시예 1에 따른 화합물	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	0.5	
실시예 8에 따른 화합물						1.5	2.0
향료	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
보존제	충분량						
시트르산	pH 5.5 가 되 기예 충분량						
아쿠아	100 까지						

[0542]

[0543] 실시예 D-1: 약간 투명한 W/O 텐닝 로션

성분 / 상품명	INCI	[중량%]
A		
Dow Corning 3225 C	시클로메티콘, 디메티콘 코폴리올	23.60
프로필 4-히드록시벤조에이트	프로필파라벤	0.05
화합물 실시예 3에 따름		0.25
B		
디히드록시아세톤	디히드록시아세톤	3.00
메틸 4-히드록시벤조에이트	메틸파라벤	0.15
1,2-프로판디올	프로필렌 글리콜	35.90
물, 탈염	아쿠아 (물)	35.30
합계		100.00

[0544]

실시예 E-1: 착색 샤워 젤

성분	INCI	농도
Texapon NSO	나트륨 라우레트에테르슬레이트	10%
Dehyton K	코카미도프로필 베타인	3%
Tagat L 2	PEG-20 글리세릴 라우레이트	1%
실시예 1		0.001%
실시예 8		0.05% - 0.1%
물	아쿠아	100 까지

[0546]

실시예 F-1: 가시 방사선에 대한 보호를 위한 W-중-0에멀전

[0547] 이론상, 기타 식 I의 화합물을 또한 표에 나타낸 예시 물질의 사용에 대한 대안으로서 사용할 수 있다.

[0549]

수치는 중량%

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
이산화티타늄	2	5							3	
메틸렌 비스- 벤즈트리아졸릴 테트라메틸부틸페놀					1	2	1			
실시예 8	0.5	1	2	3	5				1	1
실시예 1					4	3	2	1	0.5	
실시예 3	0.5	0.5	0.5							
실시예 4							0.5	0.5.	0.5	
4-메틸벤질리덴 캠퍼	2		3		4		3		2	
부틸 메톡시디벤조일메탄	1	3		3	3		3	3	3	
스테아릴 알코올 (및) 스테아레트-7 (및) 스테아레트-10	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
글리세릴 스테아레이트 (및) 세테트-20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
글리세릴 스테아레이트	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
마이크로왁스	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
세테아릴 옥타노에이트	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
카프릴산/카프르산 트리글리세리드	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
올레일 올레아이트	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
프로필렌 글리콜	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
글리세릴 스테아레이트 SE										
스테아르산										
페르세아 그라티시마 (Persea Gratissima)										
프로필파라벤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
메틸파라벤	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
트로메타민			1.8							
물	100 까지									

[0550]

[0551]

이어짐

	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
이산화티타늄	3		2				2	5
폴리실리콘 15		1	0.5					
실시예 4	0.5	1.5	0.5	1				
실시예 8					1	0.5	1.5	0.5
옥토크릴렌	5	5	5	5	5	5	5	5
실시예 1	0.5	1.5	1		3		2	
산화아연			2					
4-메틸벤질리덴 캡퍼				3				
부틸 메톡시디엔조일메탄				2				
페닐벤즈이미다졸 술폰산					1			
스테아릴 알코올 (및) 스테아레트-7 (및) 스테아레트-10	3	3	3	3				
글리세릴 스테아레이트 (및) 세테트-20	3	3	3	3				
글리세릴 스테아레이트	3	3	3	3				
마이크로왁스	1	1	1	1				
세테아릴 옥타노에이트	11.5	11.5	11.5	11.5				
카프릴산/카프르산 트리글리세리드	6	6	6	6	14	14	14	14
올레일 올레아이트	6	6	6	6				
프로필렌 글리콜	4	4	4	4				
글리세릴 스테아레이트 SE					6	6	6	6
스테아르산					2	2	2	2
페르세아 그라티시마					8	8	8	8
프로필파라벤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
메틸파라벤	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
1-메틸히단토인-2-이미드					3			
글리세린					3	3	3	3
물	100 까지							

[0552]