



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월20일

(11) 등록번호 10-1341861

(24) 등록일자 2013년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 23/14 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)
C09B 49/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7028679

(22) 출원일자(국제) 2006년06월07일

심사청구일자 2011년05월19일

(85) 번역문제출일자 2007년12월07일

(65) 공개번호 10-2008-0017342

(43) 공개일자 2008년02월26일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/062946

(87) 국제공개번호 WO 2006/134043

국제공개일자 2006년12월21일

(30) 우선권주장

05105283.5 2005년06월16일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

J.Mater.Chem., 2005, 15, 1160-1166*

WO2003099242 A1

WO1995001772 A1

WO1999020234 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

시바 홀딩 인코포레이티드

스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자

엘리우 빅터 파울

독일 79539 뢰라흐 임 뢰겔하르트 2

프뢰링 베아테

독일 79639 그렌자흐-빌렌 라인스트라세 42

카우프만 도미니끄

프랑스 에프-68110 일자흐 뤼 두 카날 18

(74) 대리인

백덕열

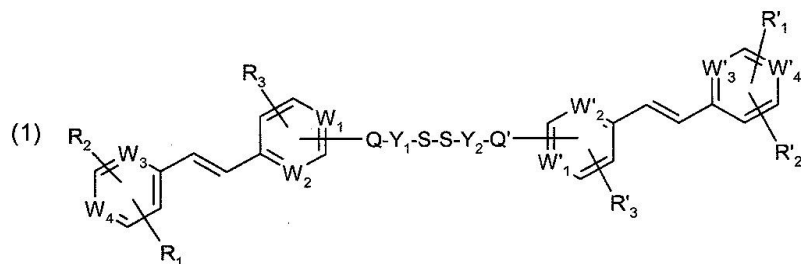
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 스티릴 솔피드 염료

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식(1)의 스티릴 술피드 염료에 관한 것이다:



상기 식에서,

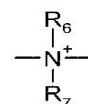
R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 C_1 - C_{20} 알킬 또는 C_1 - C_{20} 알콕시; C_3 - C_6 시클로알킬; $-C(O)H$; $-C(O)-C_1$ - C_5 알킬; 할로젠; NO_2 ; OH ; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 또는 라디칼 $-NR_4R_5$ 이고, 여기서

R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 -알콕시, 히드록시 또는 $-(CO)-H$ 에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬; $-(CO)-C_1$ - C_5 알킬; 페닐 또는 페닐 잔기가 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$, 카르복시 또는 히드록시에 의해 치환되는 페닐- C_1 - C_4 알킬이고;

W_1 , W'_1 , W_2 , W'_2 , W_3 , W'_3 , W_4 또는 W'_4 는 서로 독립적으로 $-CH-$ 또는 $-N^+$ -이고; 여기서 W_1/W'_1 , W_2/W'_2 , W_3/W'_3 , W_4/W'_4 중 하나만이 $-N^+$ 이고; 그리고 2가 라디칼 $-Q-Z-Y-S-S-Y'-Z'-Q'$ -은 각각 W_1 또는 W_2 및 W'_1 또는 W'_2 에 각각 결합되고;

Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬렌; C_5 - C_{10} 시클로알킬렌; C_5 - C_{12} 아릴렌; 또는 C_5 - C_{12} 아릴렌- $(C_1$ - C_{10} 알킬렌)이고;

Q 및 Q' 는 서로 독립적으로 직접 결합; 또는 $-C(O)-$; $-C(O)O-$; $-OCO-$; $-N(R_6)-$; $-(R_6)NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; 또는 $-S(O)_2-$ 이고; 그리고



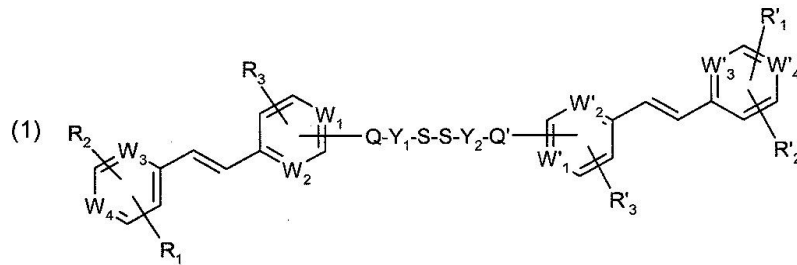
R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_{14} 알킬; C_2 - C_{14} 알케닐; C_6 - C_{12} 아릴; C_6 - C_{12} 아릴- C_1 - C_{10} 알킬; 또는 C_1 - C_{10} 알킬(C_5 - C_{12} 아릴)이다.

또한, 본 발명은 신규 스티릴 술피드 화합물, 그의 조성물, 특히 기타 염료를 포함하는 조성물, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식(1)의 1 이상의 술폰드 염료, 그 염, 이성질체 및 수화물로 섬유를 처리하는 것을 포함하는, 케라틴 함유 섬유의 염색 방법:



상기 식에서,

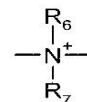
R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 C_1 - C_{20} 알킬 또는 C_1 - C_{20} 알콕시; C_3 - C_6 시클로알킬; $-C(O)H$; $-C(O)-C_1$ - C_5 알킬; 할로젠; NO_2 ; OH ; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 또는 라디칼 $-NR_5$ 이고, 여기서

R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 -알콕시, 히드록시 또는 $-(CO)-H$ 에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬; $-(CO)-C_1$ - C_5 알킬; 페닐 또는 페닐 잔기가 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$, 카르복시 또는 히드록시에 의해 치환되는 페닐- C_1 - C_4 알킬이고;

W_1 , W'_1 , W_2 , W'_2 , W_3 , W'_3 , W_4 또는 W'_4 는 서로 독립적으로 $-CH-$ 또는 $-N^+$ 이고; 여기서 W_1/W'_1 , W_2/W'_2 , W_3/W'_3 , W_4/W'_4 중 하나만이 $-N^+$ 이고; 그리고 2가 라디칼 $-Q-Y_1-S-S-Y_2-Q'$ -은 각각 W_1 또는 W_2 및 W'_1 또는 W'_2 에 각각 결합되고;

Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬렌; C_5 - C_{10} 시클로알킬렌; C_5 - C_{12} 아릴렌; 또는 C_5 - C_{12} 아릴렌- $(C_1$ - C_{10} 알킬렌)이고;

Q 및 Q' 는 서로 독립적으로 직접 결합; $-C(O)-$; $-C(O)O-$; $-OCO-$; $-N(R_6)-$; $-C(O)N(R_6)-$; $-(R_6)NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; 또는 $-S(O)_2-$ 이고; 그리고



R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_{14} 알킬; C_2 - C_{14} 알케닐; C_6 - C_{12} 아릴; C_6 - C_{12} 아릴- C_1 - C_{10} 알킬; 또는 C_1 - C_{10} 알킬 (C_5 - C_{12} 아릴)이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, Y_1 및 Y_2 가 C_1 - C_{10} 알킬렌; 또는 C_5 - C_{10} 시클로알킬렌인 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, Y_1 및 Y_2 가 C_1 - C_5 알킬렌인 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 가 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; NO_2 ; 또는 화학식 $-NR_4R_5$ 의

라디칼 (여기서 R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소임); 또는 C_1 - C_5 알킬인 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 가 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; NO_2 ; 또는 NH_2 인 방법.

청구항 6

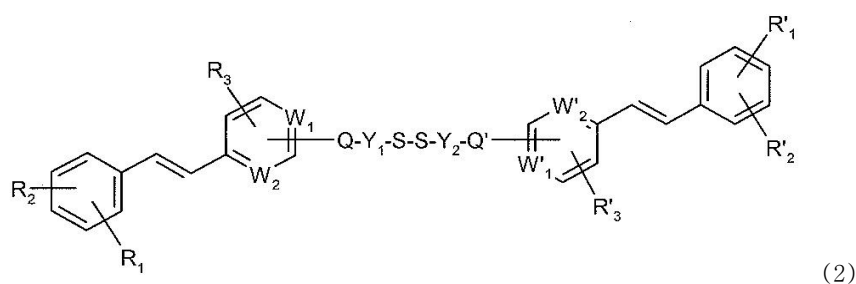
제 1항에 있어서, R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 가 수소인 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, Q 및 Q'가 직접 결합 또는 $-(R_6)NC(O)-$ 이고, 여기서 R_6 가 수소 또는 C_1 - C_5 알킬인 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 하기 화학식(2)의 화합물이 사용되는 방법:



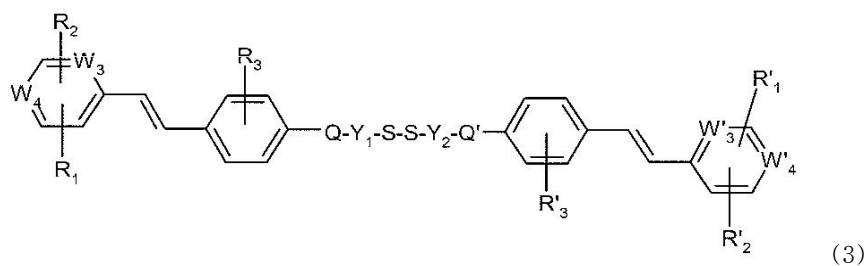
상기 식에서,

W_1/W'_1 또는 W_2/W'_2 중 하나는 $-N^+$ 이고, 다른 하나는 $-CH-$ 이고; 그리고 2가 라디칼 $-Q-Y_1-S-S-Y_2-Q'-$ 는 $-N^+$ 에 결합되고; 그리고

R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , Q, Q', Y 및 Y'는 제 1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 9

제 1항에 있어서, 하기 화학식(3)의 화합물이 사용되는 방법:



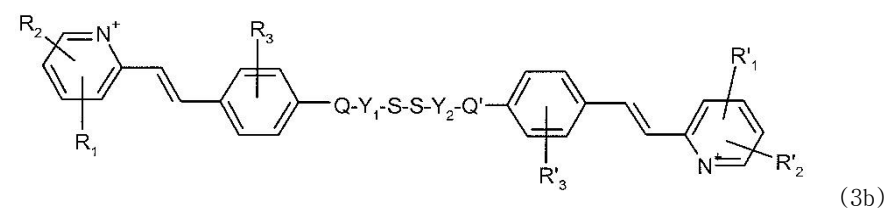
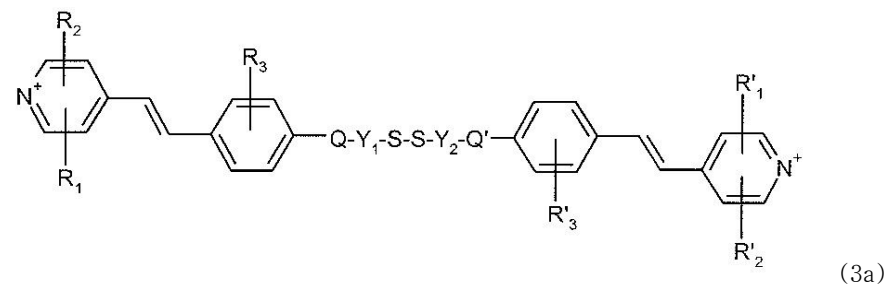
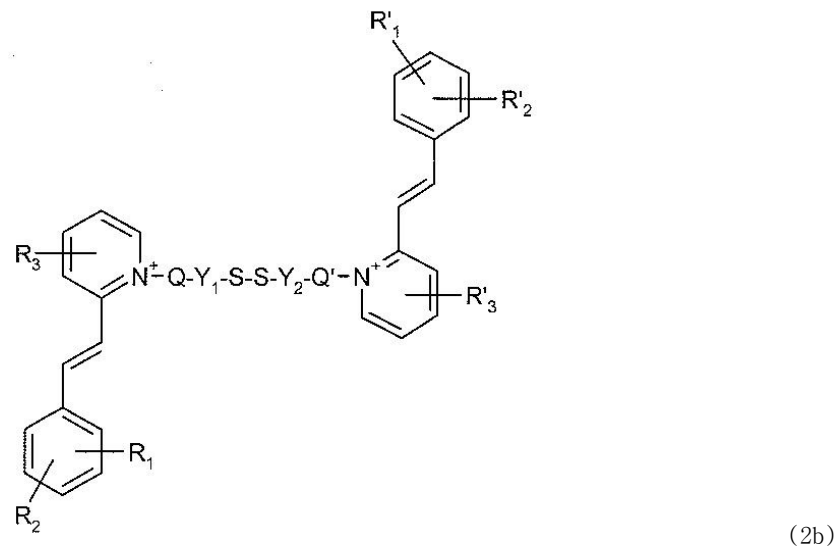
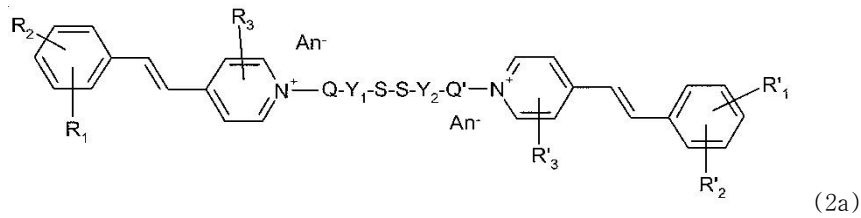
상기 식에서,

W_3/W'_3 또는 W_4/W'_4 중 하나는 $-N^+$ 이고, 다른 하나는 $-CH-$ 이고; 그리고

R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , Q, Q', Y 및 Y'는 제 1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 10

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 하기 화학식(2a), (2b), (3a) 또는 (3b)의 화합물이 사용되는 방법:



상기 식에서,

R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , Q , Q' , Y 및 Y' 는 제 1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 11

제 1항에 있어서, 하기와 같이 정의되는 방법:

R_1 는 R'_1 와 동일하고;

R_2 는 R'_2 와 동일하고;

R_3 는 R'_3 와 동일하고;

Q 는 Q' 와 동일하고; 그리고

Y_1 는 Y_2 와 동일하다.

청구항 12

제 1항에 있어서, 염색이 환원제의 존재 하에서 실시되는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1항에 있어서, 케라틴 함유 섬유를

- a) 필요한 경우 환원제, 그리고
 - b) 제1항에서 정의한 화학식(1)의 적어도 하나의 단일 스티릴 술피드 염료, 및
 - c) 필요한 경우 산화제
- 로 처리하는 것을 포함하는 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 하기 단계 a), b) 및 c)를 포함하는 방법:

- a) 케라틴 함유 섬유를 화학식(1)의 화합물로 염색하는 단계,
- b) 착색된 모발을 소정 시간 동안 방치하는 단계,
- c) 환원제를 함유하는 수계 착색물질 제거 조성물과 상기 모발을 접촉시킴으로써 단계 a)에서 도포된 착색물질을 모발로부터 제거하는 단계.

청구항 16

다음 성분을 포함하는 모발 염색 조성물:

- (a) 제 1항에 정의된 바와 같은 화학식(1)의 1 이상의 염료 0.001~5 중량%,
- (b) 용매 1~40 중량%; 및
- (c) 보조제 0.01~20 중량%.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 술피드 염료, 이들의 조성물, 이들의 제조방법 및 케라틴 함유, 모, 가죽, 실크, 셀룰로오스 또는 폴리아미드, 특히 케라틴 함유 섬유, 목면 또는 나일론과 같은 유기 물질, 및 바람직하게는 모발, 더욱 바람직하게는 인간의 모발을 염색하기 위한 이들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 예컨대 WO 95/01772호로부터는 양이온성 염료가 유기 물질, 예컨대 케라틴, 실크, 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체 및 또한 합성 섬유, 예컨대 폴리아미드를 염색하기 위해 사용될 수 있다고 알려져 있다. 양이온성 염료는 매우 찬란한 색조를 나타낸다. 그 단점은 세탁 견뢰도가 불만족스럽다는 점이다.

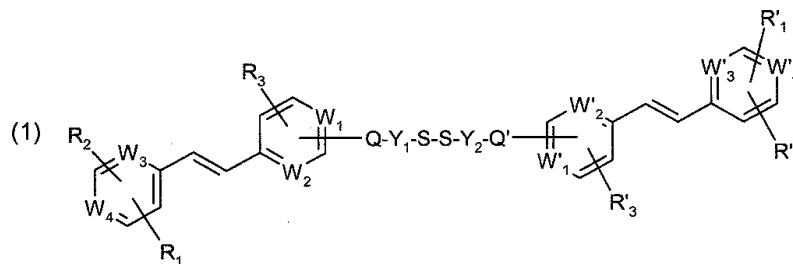
[0003] 알.에스. 애스퀴쓰, 피. 카르투 및 티.티. 프랜시스(R. S. Asquity, P. Carthew and T.T. Francis)는 1973년 5월 JSDC, 168~172 페이지에서 오르토-아조 디설파이드 염료는 모의 케라틴 섬유와 공유 결합을 초래하지 않는 것과 파라-아조 디설파이드 염료는 고온에서만 모(wool)와 일부 공유 결합을 형성한다고 개시하였다.

[0004] 본 발명의 주요 기술적 과제는 세탁, 광, 삼투 및 문지름에 대하여 양호한 견뢰도 특성을 갖는 염이 염색되는 것을 특징으로 하는 염료를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0005] 따라서 본 발명은 하기 화학식(1)의 1 이상의 스티릴 디설파이드 염료, 그 염, 이성질체 및 수화물로 섬유를 처리하는 것을 포함하는, 케라틴 함유 섬유의 염색 방법에 관한 것이다:

화학식 1



[0006]

[0007] 상기 식에서,

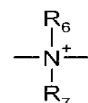
[0008] R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 C_1 - C_{20} 알킬 또는 C_1 - C_{20} 알콕시; C_3 - C_6 시클로알킬; $-C(O)H$; $-C(O)-C_1$ - C_5 알킬; 할로젠; NO_2 ; OH ; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 또는 라디칼 $-NR_5$ 이고, 여기서

[0009] R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 -알콕시, 히드록시 또는 $-(CO)-H$ 에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬; $-(CO)-C_1$ - C_5 알킬; 페닐 또는 페닐 잔기가 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$, 카르복시 또는 히드록시에 의해 치환되는 페닐- C_1 - C_4 알킬이고;

[0010] W_1 , W'_1 , W_2 , W'_2 , W_3 , W'_3 , W_4 또는 W'_4 는 서로 독립적으로 $-CH-$ 또는 $-N^+$ 이고; 여기서 W_1/W'_1 , W_2/W'_2 , W_3/W'_3 , W_4/W'_4 중 하나만이 $-N^+$ 이고; 그리고 2가 라디칼 $-Q-Y_1-S-S-Y_2-Q'$ -은 각각 W_1 또는 W_2 및 W'_1 또는 W'_2 에 각각 결합되고;

[0011] Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬렌; C_5 - C_{10} 시클로알킬렌; C_5 - C_{12} 아릴렌; 또는 C_5 - C_{12} 아릴렌- $(C_1$ - C_{10} 알킬렌)이고;

[0012] Q 및 Q' 는 서로 독립적으로 직접 결합; 또는 $-C(O)-$; $-C(O)O-$; $-OCO-$; $-N(R_6)-$; $-(R_6)NC(O)-$; $-O-$; $-S-$; $-S(O)-$; 또는 $-S(O)_2-$ 이고; 그리고



[0013] R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_{14} 알킬; C_2 - C_{14} 알케닐; C_6 - C_{12} 아릴; C_6 - C_{12} 아릴- C_1 - C_{10} 알킬; 또는 C_1 - C_{10} 알킬 (C_5 - C_{12} 아릴)이다.

[0014] 바람직하게는, Y_1 및 Y_2 는 비치환 또는 치환된 직쇄 또는 측쇄의 중간에 원소를 갖거나 갖지않는(interrupted 또는 uninterrupted) C_1 - C_{10} 알킬렌; 또는 C_5 - C_{10} 시클로알킬렌이고, 가장 바람직하게는 C_1 - C_5 알킬렌이다.

[0015] 하기와 같이 정의되는 화학식(1)의 화합물이 바람직하게 사용된다:

[0016] R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; NO_2 ; 또는 화학식 $-NR_4R_5$ 의 라디칼 (여기서 R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소임); 또는 C_1 - C_5 알킬이다.

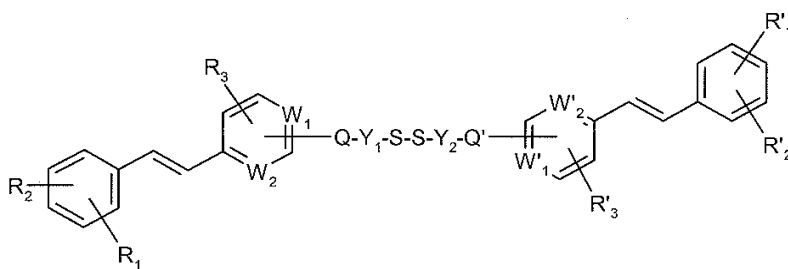
[0017] 가장 바람직하게는, R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; NO_2 ; 또는 NH_2 이다.

[0018] 본 공정에서 가장 바람직한 것은, R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 가 수소인 화학식(1)의 화합물이다.

[0019] 바람직하게는, 본 발명의 공정에서 Q 및 Q'는 직접 결합 또는 $-(R_6)NC(O)-$ 이고, 여기서 R_6 는 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬이다.

[0020] 가장 바람직한 스티릴 술피드 염료는 하기 화학식(2)에 해당한다:

화학식 2



[0021]

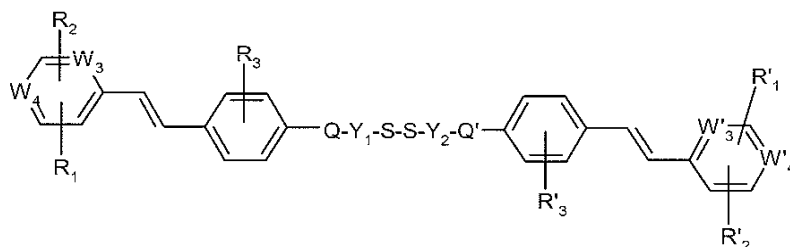
[0022] 상기 식에서,

[0023] W_1/W'_1 또는 W_2/W'_2 중 하나는 $-N^+$ -이고, 다른 하나는 $-CH-$ 이고; 그리고 2가 라디칼 $-Q-Y_1-S-S-Y_2-Q'-$ 는 $-N^+$ 에 결합되고; 그리고

[0024] R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , Q, Q', Y 및 Y'는 화학식(1)에서 정의한 바와 같다.

[0025] 가장 바람직한 것은 하기 화학식(3)의 스티릴 술피드 염료이다:

화학식 3



[0026]

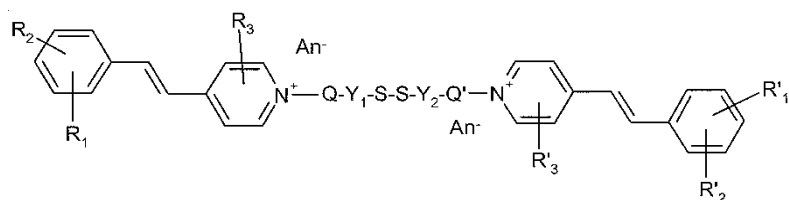
[0027] 상기 식에서,

[0028] W_3/W'_3 또는 W_4/W'_4 중 하나는 $-N^+$ -이고, 다른 하나는 $-CH-$ 이고; 그리고

[0029] R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , Q, Q', Y 및 Y'는 화학식(1)에서 정의한 바와 같다.

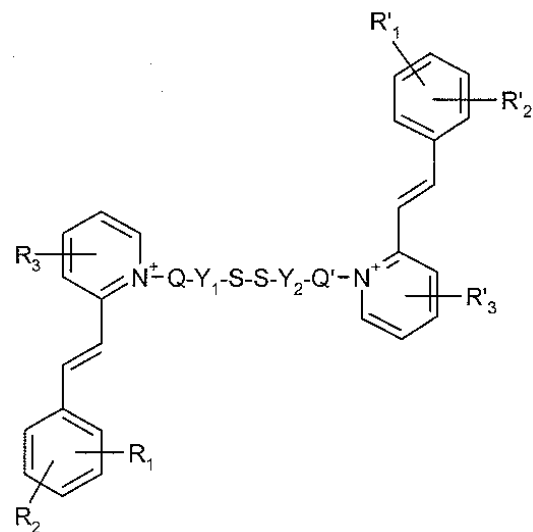
[0030] 본 발명의 방법에서 가장 바람직한 것은 하기 화학식(2a), (2b), (3a) 또는 (3b)의 화합물이다:

화학식 2a



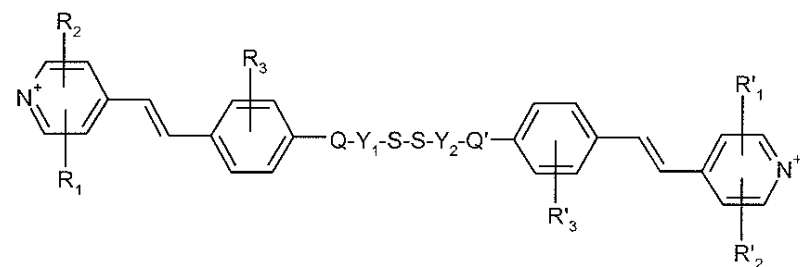
[0031]

화학식 2b



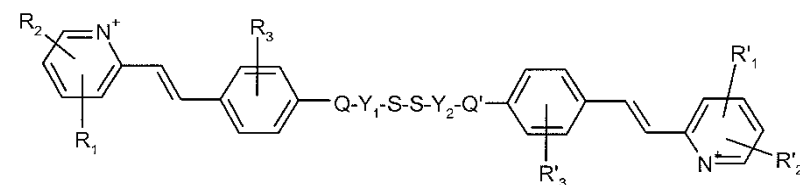
[0032]

화학식 3a



[0033]

화학식 3b



[0034]

[0035] 상기 식에서,

[0036] R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₃, R'₃, Q, Q', Y 및 Y'는 화학식(1)에서 정의한 바와 같다.

[0037] 본 발명에서 사용되는 스티릴 술피드 염료는 다음과 같이 정의되는 것이 바람직하다:

[0038] R₁는 R'₁와 동일하고;

[0039] R₂는 R'₂와 동일하고;

[0040] R₃는 R₃'와 동일하고;

[0041] Q는 Q'와 동일하고; 그리고

[0042] Y₁는 Y₂와 동일하다.

[0043] 본 발명의 공정에서 사용되는 화합물의 예로는 다음과 같다:

(101)	
(102)	
(103)	
(104)	
(105)	

[0044]

(106)	
(107)	
(108)	
(109)	
(110)	

[0045]

[0046]

알킬렌은 일반적으로 C₁-C₁₂알킬렌, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, n-펜틸렌, 2-펜틸렌, 3-펜틸렌, 2,2'-디메틸프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, n-헥실렌, n-옥틸렌, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸렌, 2-에틸헥실렌, 노닐렌 또는 데실렌이다.

[0047]

알킬렌은 직쇄, 측쇄 또는 C₅-알킬 이상의 일환식 또는 다환식일 수 있고 또 O, S, -CO-, N, NH, NR₅₄, -OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-, -(R₅)NC(O)-와 같은 헤테로 원자를 사슬 중간에 가질 수 있고; 예컨대 C₁-C₁₀알킬렌은 다음 잔기일 수 있다: -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-CH₂-, CH₂-NH₂-CH₂-CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂-, 또는 -CO-CH₂-, 또는 -CH₂CO-, 또는 -CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂-, 또는 -CH₂-NHCO-CH₂CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-NHCO-CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-CONH-CH₂- 또는 -CH₂-CONH-CH₂CH₂-.

[0048]

아릴렌은 일반적으로 C₆-C₁₂아릴렌이며; 예컨대 페닐 또는 나프틸이다.

[0049]

아릴알킬렌은 예컨대 C₅-C₁₂아릴-C₁-C₁₀알킬렌, C₆-C₁₂아릴-C₁-C₂알킬렌이고, 알킬아릴렌은 예컨대 C₁-C₁₀알킬-C₅-C₁₂

아릴렌 또는 C_1 - C_2 알킬- C_6 - C_{12} 아릴렌이다.

[0050] C_5 - C_{10} 시클로알킬렌은 예컨대 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 모르폴릴렌 또는 피페리디닐렌이다.

[0051] C_1 - C_{16} 알킬은 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸 또는 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실 또는 헥사데실이다.

[0052] C_1 - C_6 알콕시는 바람직하게는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페틸옥시 또는 헥실옥시이다.

[0053] C_5 - C_{12} 아릴- C_1 - C_{10} 알킬렌은 예컨대 페닐- C_1 - C_{10} 알킬렌 또는 나프틸- C_1 - C_{10} 알킬렌이다.

[0054] C_6 - C_{12} 아릴- C_1 - C_2 알킬렌 및 C_1 - C_2 알킬- C_6 - C_{12} 아릴렌은 예컨대 페닐- C_1 - C_{10} 알킬렌 또는 나프틸- C_1 - C_{10} 알킬렌이다.

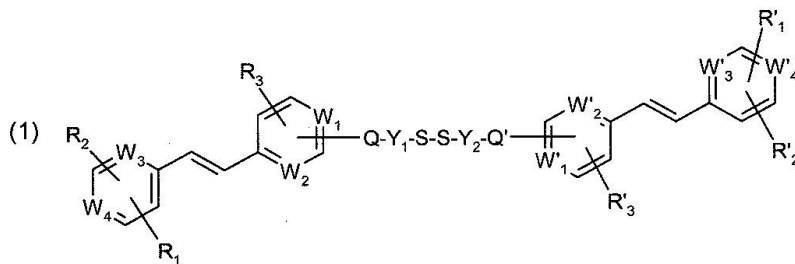
[0055] 할라이드는 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드, 특히 클로라이드 및 플루오라이드이다.

[0056] "음이온"은 예컨대 유기 또는 무기 음이온이며, 이를테면 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 및 플루오라이드, 술페이트, 수소 술페이트, 포스페이트, 사불화붕소, 카보네이트, 비카보네이트, 옥살레이트 또는 C_1 - C_8 알킬 술페이트, 특히 메틸 술페이트 또는 에틸 술페이트이며; 음이온은 또한 락테이트, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트 또는 염화아연 이중 염과 같은 착물 음이온이다.

[0057] 음이온은 특히 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 또는 플루오라이드, 술페이트, 수소 술페이트, 메틸 술페이트, 에틸 술페이트, 포스페이트, 포르메이트, 아세테이트 또는 락테이트이다.

[0058] 음이온은 보다 특히 플루오라이드, 클로라이드, 메틸 술페이트, 에틸 술페이트, 포르메이트 또는 아세테이트이다.

[0059] 하기 화학식(1)의 화합물은 신규하고 본 발명의 또 다른 실시양태를 나타낸다:



[0060]

[0061] 상기 식에서,

[0062] R_1 , R'_1 , R_2 , R'_2 , R_3 및 R'_3 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 C_1 - C_{20} 알킬 또는 C_1 - C_{20} 알콕시; C_3 - C_6 시클로알킬; $-C(O)H$; $-C(O)-C_1-C_5$ 알킬; 할로젠; NO_2 ; OH ; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$ 또는 히드록시에 의해 치환된 페닐; 또는 라디칼 $-NR_4R_5$ 이고, 여기서

[0063] R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 -알콕시, 히드록시 또는 $-(CO)-H$ 에 의해 치환된 C_1 - C_{12} 알킬; $-(CO)-C_1-C_5$ 알킬; 페닐 또는 페닐 잔기가 1 이상의 C_1 - C_5 알킬, C_1 - C_5 알콕시, 할로젠, $-NH_2$, 모노- C_1 - C_5 알킬아미노, 디- C_1 - C_5 알킬아미노, $-NO_2$, 카르복시 또는 히드록시에 의해 치환되는 페닐- C_1 - C_4 알킬이고;

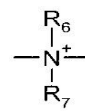
[0064] W_1 , W'_1 , W_2 , W'_2 , W_3 , W'_3 , W_4 또는 W'_4 는 서로 독립적으로 $-CH-$ 또는 $-N^+$ 이고; 여기서 W_1/W'_1 , W_2/W'_2 , W_3/W'_3 , W_4/W'_4 중 하나만이 $-N^+$ 이고; 그리고 2가 라디칼 $-Q-Y_1-S-S-Y_2-Q'$ -은 각각 W_1 또는 W_2 및 W'_1 또는 W'_2 에 각각 결합되고;

[0065] Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬렌; C_5 - C_{10} 시클로알킬렌; C_5 - C_{12} 아릴렌; 또는 C_5 - C_{12} 아릴렌- $(C_1$ - C_{10} 알킬렌)이

고;

[0066]

Q 및 Q'는 서로 독립적으로 직접 결합; 또는 -C(O)-; -C(O)O-; -OCO-; -N(R₆)-; -(R₆)NC(O)-; -O-; -S-; -S(O)-; 또는 -S(O)₂-이고; 그리고



[0067]

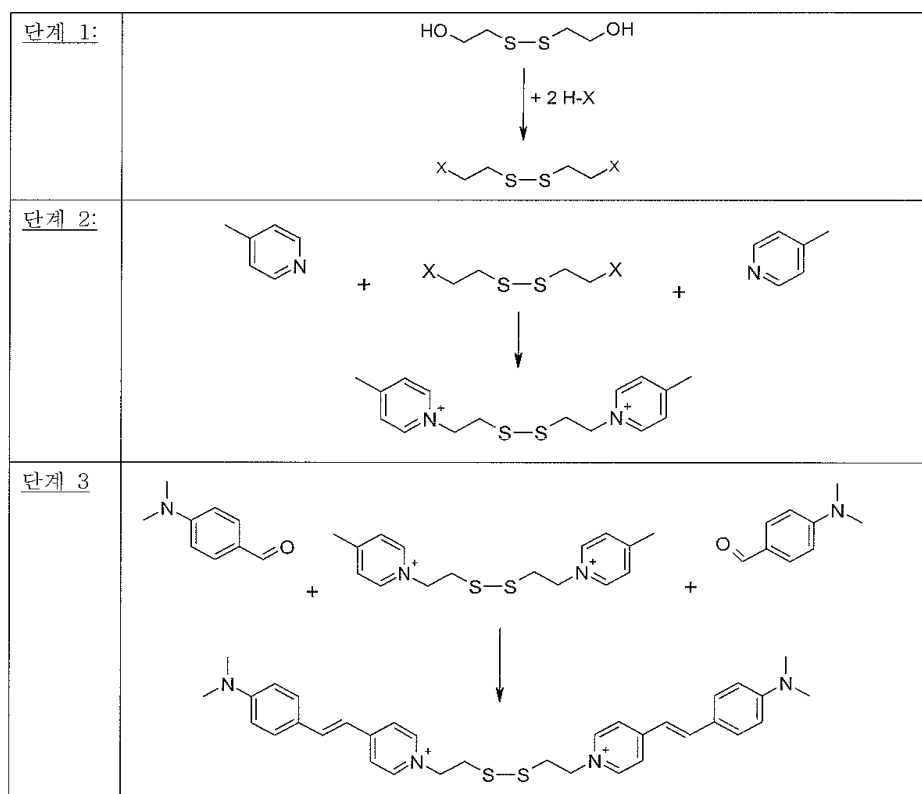
R₆ 및 R₇ 은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₄알킬; C₂-C₁₄알케닐; C₆-C₁₂아릴; C₆-C₁₂아릴-C₁-C₁₀알킬; 또는 C₁-C₁₀알킬 (C₅-C₁₂아릴)이다.

[0068]

본 발명의 또 다른 실시양태는 화학식(1)의 염료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0069]

화합물들은 다음 반응식에 따라 제조된다:



[0070]

[0071]

제3 반응 단계는 용매, 예를 들면 물, 알코올, 이를테면 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 또는 부탄올; 니트릴, 이를테면 아세토니트릴 또는 프로피오니트릴; 아마이드, 이를테면 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈; 염소화 탄화수소, 이를테면 클로로포름, 클로로벤젠 또는 트리클로로에틸렌; 또는 기타 용매, 이를테면 디메틸술폰에서 실시될 수 있다.

[0072]

통상적으로, 온도는 출발 화합물을 혼합하는 동안 273~293K 범위이고, 바람직하게는 300~370K 범위이다.

[0073]

상기 반응 시간은 일반적으로 출발 화합물의 반응성, 선택한 반응 온도 및 소망하는 전환율에 따라 달라진다. 선택한 반응 시간은 통상 1시간~3일 범위이다.

[0074]

선택한 반응 압력은 0.1~10 바아, 특히 0.2~3.0 바아, 더욱 특히 대기압이다.

[0075]

촉매 존재하에서 화합물의 반응을 실시하는 것이 바람직할 것이다.

[0076]

적합한 촉매는 예컨대 알칼리 금속 C₁-C₆알킬옥사이드, 예컨대 나트륨-, 칼륨 또는 리튬 C₁-C₆알킬옥사이드, 바람직하게는 나트륨 메톡사이드, 칼륨 메톡사이드 또는 리튬 메톡사이드, 또는 나트륨 에톡사이드, 칼륨 에톡사이드 또는 리튬 에톡사이드; sec- 또는 tert-아민, 예컨대 치누클리딘, N-메틸피페리딘, 피리딘, 트리메틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 치누클리딘, N-메틸피페리딘;

또는 알칼리 금속 아세테이트, 예컨대 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨 또는 아세트산 리튬이다. 아세트산 칼륨, 나트륨 메톡사이드, 피리딘 및 1,4-디아자비시클로[2.2.2]-옥탄, 피페리딘이 바람직하다.

[0077] 화학식 -NR₄R₅의 화합물 대 촉매의 몰비는 일반적으로 10:1 내지 1:5 범위, 특히 10:1 내지 1:1 범위이다.

[0078] 본 발명의 방법에 따라 제조된 생성물은 가공되어 분리되고 필요한 경우 정제될 수 있다.

[0079] 통상적으로, 가공은 반응 혼합물의 온도를 280~350K 범위, 특히 290~320K 범위로 감소시킴으로써 개시된다.

[0080] 온도는 수 시간에 걸쳐 서서히 감소시키는 것이 바람직하다.

[0081] 일반적으로 반응 생성물은 여과해 낸 다음, 물, 용매 또는 염 용액에 의해 세척된 다음 건조된다.

[0082] 여과는 바람직하게는 진공에서, 표준 여과 장치에 의해, 예컨대 뷔크너 깔때기, 여과 압축기, 압축 흡입 여과기에서 통상 실시된다.

[0083] 건조 온도는 적용 압력에 따라 다르다. 건조는 통상 50~200 mbar의 진공에서 실시된다.

[0084] 건조는 313~363K 범위의 온도, 특히 323~353K 범위, 더욱 특히 328~348K 범위의 온도에서 실시된다.

[0085] 생성물은 분리 후 재결정에 의해 정제되는 것이 유리하다.

[0086] 유기 용매 및 용매 혼합물, 바람직하게는 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 또는 부탄올, 특히 2-프로판올은 재결정화용으로 적합하다.

[0087] 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료는 유기물질, 예컨대 케라틴 함유 섬유, 모, 가죽, 실크, 셀룰로오스 또는 폴리아미드, 목면 또는 나일론 및 바람직하게는 인간 모발을 염색하기에 적합하다. 얻어진 염색물은 색조 깊이 및 이들의 세탁 견뢰도, 예컨대 광, 샴푸 및 문지름에 대한 견뢰도가 우수하다. 본 발명에 따른 염료의 안정성이 특히 탁월하다.

[0088] 일반적으로, 합성계 기준에 의한 모발 염색제는 다음 3 그룹으로 분류될 수 있다:

[0089] - 임시적 염색제

[0090] - 반영구적 염색제, 및

[0091] - 영구적 염색제.

[0092] 염료의 색조의 다양성은 다른 염료와의 조합에 의해 증가될 수 있다.

[0093] 따라서 본 발명의 화학식(1)의 염료는 동일하거나 상이한 종류의 염료, 특히 직접 염료, 산화 염료, 커플러 화합물의 염료 전구체 조합물 뿐만 아니라 디아조화된 화합물 또는 캡핑된 디아조화된 화합물; 및/또는 양이온성 반응성 염료와 조합될 수 있다.

[0094] 직접 염료는 천연 기원일 수 있거나 합성 제조될 수 있다. 이들은 비충전(uncharged), 양이온성 또는 음이온성, 예컨대 산 염료일 수 있다.

[0095] 화학식(1)의 염료는 화학식(1)의 염료와는 상이한 1 이상의 단일 직접 염료와 조합되어 사용될 수 있다.

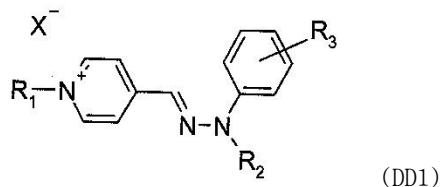
[0096] 직접 염료는 이들의 염색 효과를 발현하기 위하여 산화제의 부가를 필요로 하지 않는다. 따라서 염색 결과는 영구적 염색 조성물에 의해 얻은 것에 비하여 영구성이 덜하다. 따라서 직접 염료는 반영구적 모발 염색을 위해 사용된다.

[0097] 직접 염료의 예는 "Dermatology", Ch. Culnan, H. Maibach 편찬, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250 및 The European Commission에 의해 발표되고 the Bundesverband der deutschen Industrie und Handelsunternehmen fuer Arzneimittel, Reformwaren und Koerperpfl egemittel e.V., Mannheim으로 부터 디스켓 형태로 입수할 수 있는 "Europaeisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996에 기재되어 있다.

[0098] 반영구적 염색에 대한 화학식(1)의 1 이상의 단일 염료와의 조합에 유용한 보다 바람직한 직접 염료는 다음과 같다: 2-아미노-3-니트로페놀, 2-아미노-4-히드록시에틸아미노-아니솔 술페이트, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀, 2-클로로-5-니트로-N-히드록시에틸렌-p-페닐렌디아민, 2-히드록시에틸-피크람산, 2,6-디아미노-3-((피리딘-3-일)-아조)피리딘, 2-니트로-5-글리세틸-메틸아닐린, 3-메틸아미노-4-니트로-페녹시에탄올, 4-아미노-2-니트로

디페닐렌아민-2'-카르복시산, 6-니트로-1,2,3,4,-테트라히드로퀴놀린, 4-N-에틸-1,4-비스(2'-히드록시에틸아미노-2-니트로벤젠 히드로클로라이드, 1-메틸-3-니트로-4-(2'-히드록시에틸)-아미노벤젠, 3-니트로-p-히드록시에틸-아미노페놀, 4-아미노-3-니트로페놀, 4-히드록시프로필아민-3-니트로페놀, 히드록시안트릴아미노-프로필메틸 모르폴리노 메토설페이트, 4-니트로페닐-아미노에틸우레아, 6-니트로-p-톨루이딘, 에시드 블루 62, 에시드 블루 9, 에시드 레드 35, 에시드 레드 87 (에오신), 에시드 바이올렛 43, 에시드 옐로우 1, 베이식 블루 3, 베이식 블루 6, 베이식 블루 7, 베이식 블루 9, 베이식 블루 12, 베이식 블루 26, 베이식 블루 99, 베이식 브라운 16, 베이식 브라운 17, 베이식 레드 2, 베이식 레드 22, 베이식 레드 76, 베이식 바이올렛 14, 베이식 옐로우 57, 베이식 옐로우 9, 디스퍼스 블루 3, 디스퍼스 오렌지 3, 디스퍼스 레드 17, 디스퍼스 바이올렛 1, 디스퍼스 바이올렛 4, 디스퍼스 블랙 9, 페스트 그린 FCF, HC 블루 2, HC 블루 7, HC 블루 8, HC 블루 12, HC 오렌지 1, HC 오렌지 2, HC 레드 1, HC 레드 10-11, HC 레드 13, HC 레드 16, HC 레드 3, HC 레드 BN, HC 레드 7, HC 바이올렛 1, HC 바이올렛 2, HC 옐로우 2, HC 옐로우 5, HC 옐로우 5, HC 옐로우 6, HC 옐로우 7, HC 옐로우 9, HC 옐로우 12, HC 레드 8, 히드록시에틸-2-니트로-p-톨루이딘, N,N-비스-(2-히드록시에틸)-2-니트로-p-페닐렌디아민, HC 바이올렛 BS, 피크람산, 솔벤트 그린 7.

[0099] 또한, 화학식(1)의 염료는 적어도 하나의 양이온 아조 염료, 이를테면 GB-A-2 319 776에 기재된 화합물뿐만 아니라 DE-A-299 12 327에 기재된 옥사진 염료 및 이들과 본 명세서에서 언급한 기타 직접 염료와의 혼합물과 조합될 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 베이식 옐로우 87, 베이식 오렌지 31 또는 베이식 레드 51과 같은 양이온 염료와 함께, 또는 WO 01/66646호, 특히 실시예 4에 기재된 양이온 염료와 조합되거나, 또는 WO 02/31056호, 특히 실시예 6 (화학식 106의 화합물)에 기재된 양이온 염료와 조합되거나; 또는 EP-A-714,954호에 기재된 화학식 (3)의 양이온 염료와 조합되거나, 또는 하기 화학식(DD1)의 황색 양이온 염료와 조합될 수 있다:



[0100] 상기 식에서,

[0101] R₁ 및 R₂ 는 각각 독립적으로 C₁-C₈알킬; 또는 비치환 또는 치환된 벤질이고;

[0102] R₃은 수소 ; C₁-C₈알킬; C₁-C₈알콕시; 시아니드; 또는 할라이드; 바람직하게는 수소이며; 또

[0103] X⁻ 은 음이온이고; 또 바람직하게는 화학식(DD1)의 화합물이며, 이때

[0104] R₁은 메틸이고; R₂는 벤질이며; R₃은 수소이고; 또 X⁻는 음이온이거나; 또는

[0105] R₁은 벤질이고; R₂는 벤질이며; R₃은 수소이고; 또 X⁻는 음이온이거나; 또는

[0106] R₁은 벤질이고; R₂는 메틸이며; R₃은 수소이고; 또 X⁻는 음이온임.

[0107] 또한, 양이온 니트로아닐린 및 안트라퀴논 염료는 화학식(1)의 염료와 조합되기에 유용하며, 예컨대 상기 염료는 다음 특허문헌에 기재되어 있다: US-5 298 029호, 특히 칼럼 2, 33행~칼럼 5, 38행; US-5 360 930호, 특히 칼럼 2, 38행~칼럼 5, 49행; US-5 169 403호, 특히 칼럼 2, 30행~칼럼 5, 38행; US-5 256 823호, 특히 칼럼 4, 23행~칼럼 5, 15행; US-5 135 543, 특히 칼럼 4, 24행~칼럼 5, 16행; EP-A-818 193호, 특히 p. 2, 40행~p.3, 26행; US-5 486 629호, 특히 칼럼 2, 34행~칼럼 5, 29행; 및 EP-A-758 547호, 특히 p. 7, 48행~p.8, 19행.

[0108] 화학식(1)의 염료는 또한 산 염료, 이를테면 국제 명칭(Color index) 또는 상품명으로 알려진 염료와 조합될 수 있다.

[0109] 화학식(1)의 염료와 조합하기에 유용한 바람직한 산 염료는 미국특허 6,248,314호에 기재되어 있다. 이들은 레드 컬러 번호 120, 옐로우 컬러 번호 4, 옐로우 컬러 번호 5, 레드 컬러 번호 201, 레드 컬러 번호 227, 오렌지 컬러 번호 205, 브라운 컬러 번호 201, 레드 컬러 번호 502, 레드 컬러 번호 503, 레드 컬러 번호 504, 레드 컬러 번호 506, 오렌지 컬러 번호 402, 옐로우 컬러 번호 402, 옐로우 컬러 번호 406, 옐로우 컬러 번호 407, 레

드 칼러 번호 213, 레드 칼러 번호 214, 레드 칼러 번호 3, 레드 칼러 번호 104, 레드 칼러 번호 105(1), 레드 칼러 번호 106, 그린 칼러 번호 2, 그린 칼러 번호 3, 오렌지 칼러 번호 207, 옐로우 칼러 번호 202(1), 옐로우 칼러 번호 202(2), 블루 칼러 번호 202, 블루 칼러 번호 203, 블루 칼러 번호 205, 블루 칼러 번호 2, 옐로우 칼러 번호 203, 블루 칼러 번호 201, 그린 칼러 번호 201, 블루 칼러 번호 1, 레드 칼러 번호 230(1), 레드 칼러 번호 231, 레드 칼러 번호 232, 그린 칼러 번호 204, 그린 칼러 번호 205, 레드 칼러 번호 401, 옐로우 칼러 번호 403(1), 그린 칼러 번호 401, 그린 칼러 번호 402, 블랙 칼러 번호 401 및 퍼플 칼러 번호 401, 특히 블랙 칼러 번호 401, 퍼플 Color 401, 오렌지 칼러 번호 205를 포함한다.

- [0111] 이들 산 염료는 단일 성분으로 또는 조합되어 사용될 수 있다.
- [0112] 산 염료를 포함하는 모발 염색 조성물은 공지되어 있다. 이들은 예컨대, Ch. Culnan, H. Maibach에 의해 편찬된 "Dermatology", Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol.7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, 248-250페이지, 특히 253 및 254페이지에 기재되어 있다.
- [0113] 산 염료를 포함하는 모발 염색 조성물의 pH는 2~6, 바람직하게는 2~5, 더욱 바람직하게는 2.5~4.0이다.
- [0114] 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료는 예컨대 이하와 같은 산 염료 및/또는 보조제와 함께 조합되어 용이하게 사용될 수 있다:
- [0115] - 미국특허 6,248,314호, 특히 실시예 1 및 2에 기재된 바와 같은 산 염료 및 알킬렌 카보네이트, 또는
- [0116] - 일본 특허공개 210023/1986호 및 101841/1995호에 기재된 바와 같이, 침투성 용매가 모발에 대한 양호한 침투성을 갖고 있기 때문에, 벤질 알코올로 표시되는 다양한 종류의 유기 용매를 포함하는 산 모발 염색 조성물, 또는
- [0117] - 일본 특허출원 공개 87450/1998호, 255540/1997호 및 245348/1996호에 기재된 바와 같이, 모발 염색 조성물의 약화(drooping)을 예방하기 위하여 수용성 중합체 등을 갖는 산 모발 염색 조성물, 또는
- [0118] - 일본 특허출원 공개 53970/1998호 및 일본 특허공개 23911/1973호에 기재된 바와 같이 방향족 알코올, 저급 알킬렌 카보네이트의 수용성 중합체를 갖는 산 모발 염색 조성물.
- [0119] 화학식(1)의 염료는 또한 비충전 염료, 이를테면 니트로아닐린, 니트로페닐렌디아민, 니트로아미노페놀, 안트라퀴논, 인도페놀, 펜아진, 페노티아진, 비스피라졸론, 비스피라졸 아자 유도체 및 메틴으로 이루어진 군으로부터 선택된 것과 조합될 수 있다.
- [0120] 또한, 화학식(1)의 염료는 산화 염료 시스템과 조합되어 사용될 수 있다.
- [0121] 초기 상태에서 염료가 아니고 염료 전구체인 산화 염료는 화학적 성질에 따라 현색제(developer) 및 커플러 화합물로 분류된다.
- [0122] 적당한 산화 염료는 다음 문헌에 기재되어 있다:
- [0123] - DE 19 959 479, 특히 컬럼 2, 6행~컬럼 3, 11행;
- [0124] - Ch. Culnan, H. Maibach에 의해 편찬된 "Dermatology", Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol.7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 8, p 264-267(산화 염료).
- [0125] 바람직한 현색제 화합물은 예컨대 파라- 또는 오르토-위치에서 치환 또는 비치환 히드록시- 또는 아미노 잔기에 의해 치환된 일급 방향족 아민, 또는 디아미노피리딘 유도체, 헤테로시클릭 히드라존, 4-아미노피라졸 유도체, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘 유도체, 또는 DE 19 717 224호, 특히 2 페이지, 50~66행 및 3 페이지 8~12행에 기재된 바와 같은 불포화 알데히드, 또는 WO 00/43367호 특히 2 페이지 27행~8페이지 24행, 특히 9 페이지, 22행 내지 11페이지 6행에 기재된 양이온 현색제(developer) 화합물이다.
- [0126] 또한, 히드로클로라이드 또는 술페이트와 같이 생리학적으로 이용가능한 산 부가염 형태인 현색제 화합물이 사용될 수 있다. 방향족 OH 라디칼을 갖는 현색제 화합물은 염기와 함께 알칼리 메탈페놀레이트와 같은 염 형태로 적합하다.
- [0127] 바람직한 현색제 화합물은 DE 19959479, p.2, 8~29행에 기재되어 있다.
- [0128] 더욱 바람직한 현색제 화합물은 p-페닐렌디아민, p-톨루일렌디아민, p-, m-, o-아미노페놀, N,N-비스-(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민 술페이트, 2-아미노-4-히드록시에틸아미노아니솔 술페이트, 히드록시에틸-3,4-메틸렌디

옥시아닐린, 1-(2'-히드록시에틸)-2,5-디아미노벤젠, 2,6-디메톡시-3,5-디아미노-피리딘, 히드록시프로필-비스-(N-히드록시에틸-p-페닐렌디아민)히드로클로라이드, 히드록시에틸-p-페닐렌디아민 술페이트, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-메틸아미노페놀 술페이트, 2-아미노메틸-4-아미노페놀, 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)-1H-피라졸, 4-아미노-m-크레솔, 6-아미노-m-크레솔, 5-아미노-6-클로로-크레솔, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 2-히드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘 또는 4-히드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘 술페이트이다.

[0129] 바람직한 커플러(coupler) 화합물은 m-페닐렌디아민 유도체, 나프톨, 레조르신 및 레조르신 유도체, 피라졸론 및 m-아미노페놀 유도체 및 가장 바람직하게는 DE 19959479, p.1, 33행~p.3, 11행에 기재된 커플러 화합물이다.

[0130] 화학식(1)의 염료는 DE 19 717 224 (p.2, 50~66행 및 p.3, 8~12행)에 기재된 바와 같이 직접 염료로서 사용될 수 있거나, 아니면, 산화 염료 전구체와 함께 사용될 수 있는 불포화 알데히드와 함께 사용될 수 있다.

[0131] 화학식(1)의 염료와 조합되기에 바람직한 것은 다음과 같은 산화 염료 전구체이다:

[0132] - 적색 색조를 가하기 위한 현색제/-커플러 조합물 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘 및 2-메틸레조르신;

[0133] - 청색-바이올렛 색조를 가하기 위한 p-톨루엔디아민 및 4-아미노-2-히드록시톨루엔;

[0134] - 청색 색조를 가하기 위한 p-톨루엔디아민 및 2-아미노-4-히드록시에틸아미노아니솔;

[0135] - 청색 색조를 가하기 위한 p-톨루엔디아민 및 2,4-디아미노-페녹시에티놀;

[0136] - 오렌지 색조를 가하기 위한 메틸-4-아미노페놀 및 4-아미노-2-히드록시톨루엔;

[0137] - 갈색-녹색 색조를 가하기 위한 p-톨루엔디아민 및 레조르신;

[0138] - 청색-바이올렛 색조를 가하기 위한 p-톨루엔디아민 및 1-나프톨; 또는

[0139] - 갈색-금색 색조를 가하기 위한 p-톨루엔디아민 및 2-메틸레조르신.

[0140] 또한 자가 산화성(autooxidizable) 화합물이 화학식(1)의 염료와 조합되어 사용될 수 있다.

[0141] 자가 산화성 화합물들은 매우 낮은 산화환원 잠재성을 가지므로 공기에 노출될 때 산화되는, 방향족 고리에 2 이상의 치환체를 갖는 방향족 화합물이다. 이들 화합물로 얻어진 염색은 매우 안정하고 샴푸에 대해 내성이 있다.

[0142] 자가 산화성 화합물의 예로는 벤젠, 인돌, 특히 WO 99/20234호, 특히 p. 26, 10행~p.28, 15행, 또는 WO 00/28957호, p.2, 제3 문단에 기재된 5,6-디히드록시인돌 또는 5,6-디히드록시인돌린 유도체이다.

[0143] 바람직한 자가 산화성 벤젠 유도체는 1,2,4-트리히드록시벤젠, 1-메틸-2,4,5-트리히드록시벤젠, 2,4-디아미노-6-메틸페놀, 2-아미노-4-메틸아미노페놀, 2,5-디아미노-4-메틸-페놀, 2,6-디아미노-4-디에틸아미노페놀, 2,6-디아미노-1,4-디히드록시벤젠, 및 산에 의해 얻을 수 있는 이들 화합물의 염이다.

[0144] 바람직한 자가산화성 인돌 유도체는 5,6-디히드록시인돌, 2-메틸-5,6-디히드록시인돌, 3-메틸-5,6-디히드록시인돌, 1-메틸-5,6-디히드록시인돌, 2,3-디메틸-5,6-디히드록시인돌, 5-메톡시-6-디히드록시인돌, 5-아세톡시-6-히드록시인돌, 5,6-디아세톡시인돌, 5,6-디히드록시인돌-2-탄산의 산, 및 산에 의해 얻을 수 있는 이들 화합물의 염이다.

[0145] 화학식(1)의 염료는 헨나 적색, 헨나 중성, 헨나 흑색, 카모밀 꽃, 백단향(sandalwood), 홍차, 람누스 프란굴라(*Rhamnus frangula*) 나무껍질, 셀비어(sage), 캄페체 나무, 서양꼭두서니(madder) 뿌리, 카테추(catechu), 세드레(sedre) 및 알카넷 뿌리와 같은 천연 염료와 함께 사용될 수 있다. 이러한 염색 방법은 예컨대 EP-A-404 868호, 특히 3페이지, 55행~4페이지 9행에 기재되어 있다.

[0146] 또한, 화학식(1)의 염료는 캡핑된(capped) 디아조화 화합물과 조합되어 사용될 수 있다.

[0147] 적합한 디아조화 화합물은 WO 2004/019897호(페이지 1과 2의 연결 부분)에 기재된 화학식(1)~(4)의 화합물과 동 문헌에 기재된 대응하는 수용성 커플링 성분(I)-(IV)이 있다.

[0148] 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료와 조합되어 사용될 수 있는 또 다른 바람직한 염료나 염료 조합물은 하기에 기재되어 있다:

[0149] (DC-01): WO 95/01772호(2 이상의 양이온 염료 혼합물이 기재됨)에서, p.2, 7행~p.4, 1행, 바람직하게는 p.4,

35행~p.8, 21행; 배합물 p.11, 마지막 ξ ~ p.28, 19행;

- [0150] (DC-02): US 6,843,256호[양이온 염료, 특히 화학식(1), (2), (3) 및 (4)의 화합물이 컬럼 1, 27행~컬럼 3, 20행에 기재된 것, 바람직하게는 실시예 1~4에서 제조된 화합물(컬럼 10, 42행~컬럼 13, 37행); 배합물 컬럼 13, 38행~컬럼 15, 8행;
- [0151] (DC-03): EP 970 685호(직접 염료가 기재됨)에서, 특히 p2, 44행~p9, 56행 및 바람직하게는 p9, 58행~p48, 12행; 케라틴-함유 섬유의 염색 방법, 특히 p50, 15~43행; 배합물 p50, 46행~p51, 40행;
- [0152] (DC-04): DE-A-19 713 698호(직접 염료가 기재됨)에서, 특히 p2, 61행~p3, 43행; 배합물 p5, 26~60행;
- [0153] (DC-05): US 6,368,360호 [직접 염료(컬럼4, 1행~컬럼6, 31행) 및 산화제(컬럼6, 37행~39행)가 기재됨]; 배합물 컬럼7, 47행~컬럼 9, 4행;
- [0154] (DC-06): EP 1 166 752호 [양이온 염료(p3, 22행~p4, 15행) 및 음이온성 UV 흡수제(p4, 27~30행)가 기재됨]; 배합물 p7, 50행~p9, 56행;
- [0155] (DC-07): EP 998,908호(양이온성 직접 염료 및 피라졸로-[1,5-a]-피리미딘을 포함하는 산화 염색제가 기재됨)(p2, 48행~p4, 1행); 염색 배합물 p47, 25행~p50, 29행;
- [0156] (DC-08): FR-2 788 432호, 특히 p53, 1행~p63, 23행, 더욱 특히 p51~52에 기재된 양이온 염료와 Aranors와의 조합물, 가장 특히 베이식 브라운 17, 베이식 브라운 16, 베이식 레드 76 및 베이식 레드 118, 및/또는 적어도 하나의 베이식 옐로우 57, 및/또는 적어도 하나의 베이식 블루 99; 또는 아리아노렌 및/또는 산화성 염료의 조합물, 특히 p2, 16행~p3, 16행; 염색 배합물, p53, 1행~p63, 23행;
- [0157] (DC-09): DE-A-19 713 698호, 산화제, 산화 염료 및 직접 염료를 포함하는 퍼머-웨이브 고정액과 직접염료의 조합물이 기재됨; 특히 p4 65행~p5, 59행;
- [0158] (DC-10): EP 850 638호, p2, 27행~p7, 46행 및 바람직하게는 p7, 20행~p.9, 26행에 기재된 현색제 화합물 및 산화제; 염색 배합물 p2, 3~12행 및 30행~p14, 및 p28, 35행~p30, 20행; 바람직하게는 p30, 25행~p32, 30행;
- [0159] (DC-11): US 6,190,421호, 1 이상의 산화 염료 전구체 및 경우에 따라 1 이상의 커플러를 함유하는 조성물(A), 1 이상의 직접 염료(컬럼5, 40행~컬럼7, 14행), 경우에 따라 유기 분말상 부형제 및/또는 무기 분말 부형제에 분산된 분말 형태의 조성물(B) 및 1 이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 일시적 혼합물이 기재됨; 배합물 컬럼8, 60행~컬럼9, 56행;
- [0160] (DC-12): US 6,228,129호, 1 이상의 공여체 존재하에서 1 이상의 산화 염기, 1 이상의 양이온성 직접 염료 및 1 이상의 2-전자 산화환원 효소 유형의 효소를 포함하는 즉시 사용가능한 조성물이 기재됨, 특히 컬럼8, 17행~컬럼13, 65행; 컬럼2, 16행~컬럼25, 55행의 염색 배합물, 다중 구획 염색 장치가 컬럼26, 13~24행에 기재됨;
- [0161] (DC-13): WO 99/20235호, 1 이상의 양이온 염료 및 1 이상의 질산화된 벤젠 염료와 양이온성 직접 염료 및 니트로 벤젠 직접 염료와의 조성물이 다음에 기재되어 있음: p2, 1행~p7, 9행 및 p39, 1행~p40 11행, 바람직하게는 p8, 12행~p25, 6행, p26, 7행~p30, 15행; p1, 25행~p8, 5행, p30, 17행~p34, 25행, p8, 12행~p25, 6행, p35, 21~27행, 특히 p36, 1행~p37;
- [0162] (DC-14): WO 99/20234호, 1 이상의 양이온성 직접 염료 및 1 이상의 자가 산화성 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체를 포함하는 조성물, 바람직하게는 직접 염료가 p2, 19행~p26, 4행에 기재되어 있고, 자가 산화성 염료는 p26, 10행~p28, 15행에 기재되고; 염색 배합물은 특히 p34, 5행~p35, 18행에 기재됨;
- [0163] (DC-15): EP 850 636호, 1 이상의 직접 염료 및 커플러 성분으로서 1 이상의 메타-아미노페놀 유도체 및 1 이상의 현색제 화합물 및 산화제를 포함하는 산화 염색 조성물은 특히 p5, 41행~p7, 52행에 기재되어 있고, 염색 배합물은 p19, 50행~p22, 12행에 기재됨;
- [0164] (DC-16): EP-A-850 637호, 파라-페닐렌디아민 및 비스(페닐)알킬렌디아민으로부터 선택된 1 이상의 산화 염기 및 그의 산부가염, 메타-디페놀 및 그의 산부가염으로부터 선택된 1 이상의 커플러, 1 이상의 양이온성 직접 염료, 및 1 이상의 산화제를 포함하는 산화 염색 조성물은 특히 p6, 50행~p8, 44행에 기재되고; 염색 배합물은 p21, 30행~p22, 57행에 기재됨;
- [0165] (DC-17): WO 99/48856호, 양이온성 커플러를 포함하는 산화 염색 조성물이 특히 p9, 16행~p13, 8행, 및 p11,

20행~p12, 13행에 기재되고, 염색 배합물은 p36, 7행~p39, 24행에 기재됨;

- [0166] (DC-18): DE 197 172 24호, 불포화 알데히드 및 커플러 화합물 및 1급 및 2급 아미노기 화합물, 질소-함유 헤테로사이클 화합물, 아미노산, 올리고펩티드, 방향족 히드록시 화합물, 및/또는 1 이상의 CH-활성 화합물을 포함하는 염색제가 p3, 42행~p5 25행에 기재되고, 염색 배합물은 p8, 25행~p9, 61행에 기재됨.
- [0167] 상기 참고문헌(DC-01 - DC-18)에 기재된 염료 조합물에서, 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료는 상기 염료 조합물 또는 염색 배합물에 추가될 수 있거나 또는 화학식(1)의 1 이상의 염료에 의해 교체될 수 있다.
- [0168] 본 발명은 또한 적어도 하기 성분(a), (b) 및 (c)를 포함하는, 유기 물질, 바람직하게는 케라틴-함유 섬유, 가장 바람직하게는 인간 모발을 염색하기 위해 사용되는 배합물에 관한 것이다:
- [0169] (a) 제 1항에 정의된 바와 같은 화학식(1)의 1 이상의 염료 0.001~5 중량%, 바람직하게는 0.005~4 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2~3 중량%;
- [0170] (b) 용매 1~40 중량%, 바람직하게는 5~30 중량%; 및
- [0171] (c) 보조제 0.01~20 중량%.
- [0172] 상기 배합물은 상이한 기술 형태로 케라틴-함유 섬유, 바람직하게는 인간 모발 상에 도포될 수 있다.
- [0173] 배합물의 기술 형태는 예컨대 용액, 특히 진한 수성 또는 수성 알코올 용액, 크림, 폼, 샴푸, 분말, 젤 또는 에멀전이다.
- [0174] 통상적으로 염색 조성물은 50~100g의 양으로 케라틴-함유 섬유에 도포된다.
- [0175] 본 발명의 염색 조성물은 25~200℃, 바람직하게는 18~80℃, 가장 바람직하게는 20~40℃의 온도 범위에서 모발 상에 도포된다.
- [0176] 배합물의 바람직한 형태는 즉시 사용 가능한 조성물 또는 미국특허 6,190,421호, 칼럼 2, 16~31행에 기재된 바와 같은 다구획 염색 장치 또는 "키트" 또는 다른 다구획 포장 시스템이다.
- [0177] 케라틴 함유 섬유, 바람직하게는 모발에 화학식(1)의 염료를 포함하는 배합물을 도포하는 한 가지 바람직한 방법은 W0 97/20545호, p.4, 19~27행에 기재된 바와 같이, 다구획 염색장치 또는 "키트" 또는 기타 다구획 포장 시스템을 이용함으로써 실시한다.
- [0178] 제1 구획은 화학식(1)의 염료 적어도 하나 및 임의로는 추가적인 직접 염료 및 염기화제를 함유하고, 제2 구획은 산화제를 함유하거나; 또는 제1 구획에는 적어도 하나의 화학식(1)의 염료 및 임의로는 추가적인 직접 염료를 함유하고, 제2 구획에는 염기화제 및 제3 구획에는 산화제를 함유한다.
- [0179] 즉시 사용할 수 있는 염색 조성물의 pH값은 통상 2~11, 바람직하게는 5~10이다.
- [0180] 바람직하게는, 환원에 안정하지 않은 염색 조성물은 염색 공정 직전에 무 산화제 조성물로 제조된다.
- [0181] 본 발명의 바람직한 구체예는 염료의 배합물에 관한 것이고, 이때 화학식(1)의 염료는 분말 형태이다.
- [0182] 분말 배합물은 이를테면 DE 197 13 698, p2, 26~54행 및 p3, 51행~p4, 25 행 및 p4, 41행~p5, 59행에 기재된 바와 같이 안정성 및/또는 용해성 문제가 있는 경우 바람직하게 사용된다.
- [0183] 적합한 화장용 헤어케어 배합물은 모발 처리 제제, 예컨대 샴푸 및 컨디셔너 형태의 모발 세정 제제, 예비 처리 제제와 같은 헤어 케어 제제 또는 스프레이, 크림, 젤, 로션, 무스 및 오일과 같은 리브-온(leave-on) 제품, 헤어 토닉, 스타일링 크림, 스타일링 젤, 폼, 헤어 린스, 트리트먼트 팩, 인텐시브 헤어 트리트먼트, 헤어 스트러처링 제제, 예컨대 퍼머 웨이브를 위한 헤어 웨이브 제제(핫 웨이브, 마일드 웨이브, 콜드 웨이브), 헤어 스트레이트 제제, 액체 헤어 세팅 제제, 헤어 폼, 헤어스프레이, 탈색 제제, 예컨대 과산화수소 용액, 라이트닝 샴푸, 탈색 크림, 탈색 분말, 탈색 페이스트 또는 오일, 일시적, 세미 퍼머 또는 퍼머 헤어 착색제, 자가 산화 염료를 함유하는 제제, 또는 헨나 또는 카모마일과 같은 천연 헤어 착색제이다.
- [0184] 인간 모발에 사용하기 위하여, 본 발명의 염색 조성물은 수성 화장품 담체 상에 혼입될 수 있다. 적합한 수성 화장품 담체는 예컨대 W/O, O/W, O/W/O, W/O/W 또는 PIT 유제 및 모든 유형의 마이크로유제, 크림, 스프레이, 유제, 젤, 파우더 및 계면활성제 함유 폼 용액, 예컨대 샴푸 또는 기타 제제이며, 이들은 케라틴 함유 섬유에 사용하기에 적합하다. 이러한 사용형태는 Research Disclosure 42448 (1999년 8월)에 자세하게 기재되어 있다. 필요한 경우, 미국특허 3 369 970호, 특히 칼럼 1, 70행~칼럼 3, 55행에 기재된 바와 같이 염색 조성물을 무수

담체에 혼입할 수 있다. 본 발명에 따른 염색 조성물은 염색 빗 또는 염색 브러시를 사용한 DE-A-3 829 870호에 기재된 염색 방법에 아주 적합하다.

- [0185] 수성 담체의 성분은 본 발명의 염색 조성물에 통상의 양, 예컨대 전체 염색 조성물의 0.5~30 중량%의 농도로 염색 조성물에 존재하고 또 증점제는 전체 염색 조성물의 0.1~25 중량%의 농도로 존재한다.
- [0186] 염색 조성물에 대한 다른 담체는 Ch. Culnan, H. Maibach에 의해 편찬된 "Dermatology", Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, p. 248-250, 특히 p.243, 1행~p.244, 12행에 기재되어 있다.
- [0187] 예컨대, 샴푸는 다음 조성을 갖는다:
- [0188] 화학식(1)의 염료 0.01~5 중량%;
- [0189] 이나트륨 PEG-5 라우릴시트레이트 술포숙시네이트, 나트륨 라우레스 술페이트 8 중량%;
- [0190] 나트륨 코코암포아세테이트 20 중량%;
- [0191] 메톡시 PEG/PPG-7/3 아미노프로필 디메티콘 0.5 중량%;
- [0192] 히드록시프로필 구아 히드록시프로필트리모늄 클로라이드 0.3 중량%;
- [0193] PEG-200 수소화된 글리세틸 팔메이트; PEG-7 글리세틸 코코에이트 2.5 중량%;
- [0194] PEG-150 디스테아레이트 0.5 중량%;
- [0195] 구연산 2.2 중량%;
- [0196] 향수, 보존제; 및
- [0197] 물 100% 이루도록 부가.
- [0198] 화학식(1)의 염료는 액체 내지 페이스트상 제제(수성 또는 비수성) 또는 무수 분말 형태로 저장될 수 있다.
- [0199] 염료 및 보조제를 액체 제제로 저장할 때, 이 제제는 화합물의 반응을 줄이기 위하여 실질적으로 무수이어야 한다.
- [0200] 본 발명에 따른 염색 조성물은 활성 성분, 이러한 제제용으로 공지된 첨가제 또는 보조제, 예컨대 계면활성제, 용매, 염기, 산, 향수, 중합성 보조제, 농축제 및 광안정화제를 포함할 수 있다.
- [0201] 이하의 보조제가 본 발명의 모발 염색 조성물에 바람직하게 사용된다:
- [0202] - 비이온성 중합체, 예컨대 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체 및 폴리실옥산;
- [0203] - 양이온성 중합체, 예컨대 4급화된 셀룰로오스 에테르, 4급 기를 갖는 폴리실옥산, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 중합체, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 및 아크릴산의 공중합체 (Merquat[®] 280 상품명으로 구입가능) 및 모발 염색에서 그의 용도는 예컨대 DE-A-4 421 031호 p.2, 20~49행 또는 EP-A-953 334호에 기재됨;
- [0204] - 아크릴아미드/디메틸디알릴암모늄 클로라이드 공중합체, 디에틸-술페이트-4급화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트/비닐피롤리돈 공중합체, 비닐피롤리돈/이미다졸리늄 메토클로라이드 공중합체;
- [0205] - 4급화된 폴리비닐 알코올;
- [0206] - 쯔비터이온성 및 양쪽성 중합체, 예컨대 아크릴아미도-프로필트리메틸암모늄 클로라이드/아크릴레이트 공중합체 및 옥틸아크릴아미드/메틸 메타크릴레이트/t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트/2-히드록시프로필 메타크릴레이트 공중합체,
- [0207] - 음이온성 중합체, 예컨대 폴리아크릴산, 가교된 폴리아크릴산, 비닐 아세테이트/크로톤산 공중합체, 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 비닐 아세테이트/부틸 말레에이트/이소보르닐 아크릴레이트 공중합체, 메틸 비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체 및 아크릴산/에틸 아크릴레이트/N-t-부틸 아크릴아미드 삼중합체,
- [0208] - 농축제, 예컨대 한천, 구아 검, 알기네이트, 크산탄 검, 아라비아 검, 카라야 검, 구주콩나무 분말, 아마인 검, 텍스트란, 셀룰로오스 유도체, 예컨대 메틸 셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스 및 카르복시메틸 셀룰로

오스, 녹말 분획 및 유도체, 예컨대 아밀로오스, 아밀로펙틴 및 텍스트린, 점토, 예컨대 벤토나이트 또는 충분히 합성인 히드로콜라이드, 예컨대 폴리비닐 알코올,

- [0209] - 구조화제(structuring agent), 예컨대 글루코오스 및 말레산,
- [0210] - 헤어 콘디쇼닝 화합물, 예컨대 콩 레시틴, 계란 레시틴 및 세팔린과 같은 인지질, 실리콘 오일 및 예컨대 DE-A-197 29 080호, 특히 p.2, 20행 ~49행, EP-A-834 303호, 특히 p.2, 18행 ~ p.3, 2행, 또는 EP-A-312 343호, 특히 p.2, 59행~p3, 11행에 기재된 바와 같은 콘디쇼닝 화합물,
- [0211] - 단백질 가수분해물, 특히 엘라스틴, 콜라겐, 케라틴, 우유 단백질, 콩 단백질 및 밀 단백질 가수분해물, 이들과 지방산의 축합 생성물 및 또한 4급화된 단백질 가수분해물,
- [0212] - 향수 오일, 디메틸 이소소르비톨 및 시클로텍스트린,
- [0213] - 용해화제, 예컨대 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 디에틸렌 글리콜,
- [0214] - 비듬방지 활성성분, 예컨대 피로크톤, 울라민 및 아연 오마딘,
- [0215] - pH를 조정하기 위한 물질,
- [0216] - 판테놀, 판토텐산, 알란토인, 피롤리돈카르복시산 및 그의 염, 식물 추출물 및 비타민과 같은 활성성분,
- [0217] - 콜레스테롤,
- [0218] - 다음 표에 수록된 것과 같은 광 안정화제 및 UV 흡수제:
- [0219] 표 1: 본 발명의 염료 조성물에 사용되는 UV 흡수제

번호	화합물 명	CAS No.
1	(+/-)-1,7,7-트리메틸-3-[(4-메틸페닐)메틸렌]비시클로[2.2.1]헵탄-2-온	36861-47-9
2	1,7,7-트리메틸-3-(페닐메틸렌)비시클로[2.2.1]헵탄-2-온	15087-24-8
3	(2-히드록시-4-메톡시페닐)(4-메틸페닐)메타논	1641-17-4
4	2,4-디히드록시벤조페논	131-56-6
5	2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논	131-55-5
6	2-히드록시-4-메톡시 벤조페논;	131-57-7
7	2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논	131-54-4
8	2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논	131-53-3
9	1-[4-(1,1-디메틸에틸)페닐]-3-(4-메톡시페닐)프로판-1,3-디온	70356-09-1
10	3,3,5-트리메틸 시클로헥실-2-히드록시 벤조에이트	118-56-9
11	이소펜틸 p-메톡시신나메이트	71617-10-2
12	메틸-o-아미노벤조에이트	134-09-8
13	메틸 살리실레이트	89-46-3
14	2-에틸헥실 2-시아노, 3,3-디페닐아크릴레이트	6197-30-4
15	2-에틸헥실 4-(디메틸아미노)벤조에이트	21245-02-3
16	2-에틸헥실 4-메톡시신나메이트	5466-77-3
17	2-에틸헥실 살리실레이트	118-60-5
18	벤조산, 4, 4', 4''-(1, 3, 5-트리아진-2, 4,6-트리일트리아미노) 트리스-, 트리스(2-에틸헥실)에스테르; 2,4,6-트리아닐리노-(p-카르보-2'-에틸헥실-1'-옥시)-1,3,5-트리아진	88122-99-0
19	벤조산, 4-아미노-, 에틸 에스테르, 옥시란을 갖는 중합체	113010-52-9
20	2-프로펜아미드, N-[[4-[(4,7,7-트리메틸-3-옥소비시클로[2.2.1] 헵트-2-일리덴)메틸]페닐]메틸]-, 동중중합체	147897-12-9
21	트리에탄올아민 살리실레이트	2174-16-5
22	2,2'-메틸렌-비스-[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸-부틸)-페놀]	103597-45-1
23	2,4-비스{[4-(2-에틸헥실옥시)-2-히드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-(1,3,5)-트리아진 (Tinosor S)	187393-00-6
24	벤조산, 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-디메틸에틸)아미노]카르보닐]-페닐]아미노]1,3,5-트리아진-2,4-디일]다이아미노]비스-, 비스(2-에틸-헥실)에스테르	154702-15-5
25	페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-[2-메틸-3-[1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸실릴)옥시]디실옥산일]프로필]-	155633-54-8

[0220]

번호	화합물 명	CAS No.
26	디메티코디에틸벤잘말로네이트	207574-74-1
27	벤조산, 2-[4-(디에틸아미노)-2-히드록시벤조일]-, 헥실 에스테르	302776-68-7
28	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(4-메톡시페닐)-	7753-12-0
29	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[4-[(2-에틸헥실)옥시]페닐]-	208114-14-1
30	2-프로페노산, 3-(1H-이미다졸-4-일)-	104-98-3
31	벤조산, 2-히드록시-, [4-(1-메틸에틸)페닐]메틸 에스테르	94134-93-7
32	1,2,3-프로판트리올, 1-(4-아미노벤조에이트)	136-44-7
33	벤젠아세트산, 3,4-디메톡시- α -옥소-	4732-70-1
34	2-프로페노산, 2-시아노-3,3-디페닐-, 에틸 에스테르	5232-99-5
35	안트라닐닌산, p-멘트-3-일 에스테르	134-09-8
36	1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민, N,N'-비스[4-[5-(1,1-디메틸프로필)-2-벤즈옥사졸일]페닐]-N''-(2-에틸헥실)- 또는 Uvasor K2A	288254-16-0
37	2-히드록시-4-메톡시 벤조페논-5-술폰산	4065-45-6
38	알파-(2-옥소 β 또는 α -3-일리덴)톨루엔-4-술폰산 및 그 염	56039-58-8
39	메틸 N,N,N-트리메틸-4-[(4,7,7-트리메틸-3-옥소비시클로[2,2,1]헵트-2-일리덴)메틸]아닐리늄 설페이트	52793-97-2
40	4-아미노벤조산	150-13-0
41	2-페닐-1H-벤즈이미다졸-5-술폰산	27503-81-7
42	3, 3'-(1, 4-페닐렌디메틸렌)비스[7, 7-디메틸-2-옥소-비시클로[2.2.1]헵탄-1-메탄술폰산]	90457-82-2
43	1H-벤즈이미다졸-4,6-디술폰산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-, 디나트륨 염	180898-37-7
44	벤젠술폰산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-(1-메틸프로필)-, 일나트륨염	92484-48-5
45	1-도데카아미늄, N-[3-[[4-(디메틸아미노)벤조일]아미노]프로필]N,N-디메틸-, 4-메틸벤젠술폰산을 갖는 염 (1:1)	156679-41-3
46	1-프로판아미늄, N,N,N-트리메틸-3-[(1-옥소-3-페닐-2-프로페닐)아미노]-, 클로라이드	177190-98-6
47	1H-벤즈이미다졸-4,6-디술폰산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-	170864-82-1
48	1-프로판아미늄, 3-[[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]-1-옥소프로필]아미노]-N,N-디에틸-N-메틸-, 메틸 설페이트 (염)	340964-15-0
49	2,2' -비스(1,4-페닐렌)-1H-벤즈이미다졸-4,6-디술폰산 일나트륨 염 또는 이나트륨 페닐 디벤즈이미다졸 테트라술포네이트 또는 Neoheliopan AP	349580-12-7,

[0221]

[0222]

UV 흡수제의 사용은 천연 및 염색 모발을 햇빛에 의한 손상으로부터 효과적으로 보호할 수 있고 염색된 모발의 세척 견뢰도를 증가시킬 수 있다.

[0223]

또한, 이하의 UV 흡수제 또는 조합물이 본 발명에 다른 염색 조성물에 사용될 수 있다:

[0224]

- 예컨대 WO 01/36396호, 특히 1페이지, 20행~2페이지 24행, 바람직하게는 3~5페이지 및 26~37페이지에 기재된 바와 같은 양이온성 벤조트리아졸 UV 흡수제;

[0225]

- WO 01/36396호, 특히 11페이지, 14행~18페이지에 기재된 바와 같은 산화방지제와 조합된 양이온성 벤조트리아졸 UV;

[0226]

- 미국 특허 5 922 310호, 특히 칼럼 2, 1~3행에 기재된 바와 같은, 산화방지제와 조합된 UV 흡수제;

[0227]

- 미국특허 4 786 493호, 특히 칼럼 1, 42~칼럼 2, 7행, 및 바람직하게는 칼럼 3, 43행~칼럼 5, 20행에 기재된 바와 같은, 산화방지제와 조합된 UV 흡수제;

- [0228] - 미국특허 5 830 441호, 특허 칼럼 4, 53~56행에 기재된 바와 같은, UV 흡수제의 조합물;
- [0229] - WO 01/36396호, 특허 11페이지, 9~13행에 기재된 바와 같은 UV 흡수제의 조합물;
- [0230] - 트리아진 유도체는 WO 98/22447호, 특허 1페이지, 23행~2페이지, 4행 및 바람직하게는 2페이지, 11행~3페이지, 15행 및 가장 바람직하게는 6~7페이지 및 12~16페이지에 기재된 바와 같은 효과적인 UV 보호를 제공한다. 적합한 화장품 제제는 조성물의 전체 중량을 기준하여 0.05~40 중량%, 바람직하게는 0.1~20 중량%의 UV 흡수제 1 이상을 함유할 수 있다;
- [0231] - 당 에스테르, 폴리올 에스테르 또는 폴리올 알킬 에테르와 같은 컨시스턴시 조절제;
- [0232] - 스퍼마세티, 밀납, 몬탄 왁스, 파라핀, 지방 알코올 및 지방산 에스테르와 같은 지방 및 왁스;
- [0233] - 지방산 알칸올아미드;
- [0234] - 예컨대 EP-A-801 942호, 특허 27 페이지 18-38행에 기재된 바와 같은 150~50 000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜;
- [0235] - EDTA, NTA 및 포스포산과 같은 착화제;
- [0236] - 예컨대 EP-A-962 219호에 광범위하게 기재된 바와 같은 폴리올 및 폴리올 에테르와 같은 팽윤제 및 침투물질, 예컨대 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 부틸 글리콜, 벤질 알코올, 카보네이트, 수소 카보네이트, 구아니딘, 우레아 및 제1급, 제2급 및 제3급 포스페이트, 이미다졸, 탄닌, 피롤;
- [0237] - 라텍스와 같은 투명화제;
- [0238] - 에틸렌 글리콜 모노- 및 디-스테아레이트와 같은 진주 광택제;
- [0239] - 프로판-부탄 혼합물, N₂O, 디메틸 에테르, CO₂ 및 공기와 같은 추진제;
- [0240] - 산화방지제; 바람직하게는 ip.com (IPCOM #000033153D)에 기재된 바와 같은 페놀성 산화방지제 및 입체장애 니트록실 화합물;
- [0241] - EP-A-970 687호에 기재된 바와 같은 당-함유 중합체;
- [0242] - WO 00/10517호에 기재된 바와 같은 4급화 암모늄 염;
- [0243] - 2,4,4'-트리클로로-2'-히드록시디페닐 에테르, 클로르헥시딘 (1,6-디(4-클로로페닐-비구아니도)헥산) 또는 TCC (3,4,4'-트리클로로카르바닐리드)와 같은 그램 양성 세균에 대한 특수한 작용을 갖는 보존제와 같은 세균 억제제. 다수의 방향족 물질 및 에테르성 오일이 항미생물 특성을 갖는다. 전형적인 예는 클로브 오일, 민트 오일 및 타임 오일 중의 활성성분 오이게놀, 멘톨 및 티몰이다. 관심을 두고 있는 천연 탈취제는 라임 꽃 오일에 존재하는 테르펜 알코올 파르네솔 (3,7,11-트리메틸-2,6,10-도데카트리엔-1-올)이다. 글리세롤 모노라우레이트는 정균제(bacteriostatic agent)인 것으로 밝혀졌다. 존재하는 부가적인 세균 억제제의 양은 통상 제제의 교체 함량을 기준으로 하여 0.1~2 중량%이다.
- [0244] 본 발명에 따른 염색 조성물은 일반적으로 1 이상의 계면활성제를 포함한다. 적합한 계면활성제는 썬비터이온 또는 양쪽성, 또는 보다 바람직하게는 음이온성, 비이온성 및/또는 양이온성 계면활성제이다.
- [0245] 본 발명에 따른 제제에 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성제는 인체에 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성 물질을 포함한다. 이러한 물질은 예컨대 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트 또는 포스페이트 기와 같은 수용성을 부여하는 음이온성 기 및 약 10~22개 탄소원자를 갖는 친유성 알킬 기를 특징으로 한다. 또한 글리콜 또는 폴리글리콜 에테르 기, 에스테르, 에테르 및 아마이드 기 및 또한 히드록시 기가 분자에 존재할 수 있다. 나트륨, 칼륨 또는 암모늄염 또는 알칸올 기에 2 또는 3개 탄소원자를 갖는 모노-, 디- 또는 트리-알칸올암모늄염 형태의 적합한 음이온성 계면활성제의 예는 다음과 같다:
- [0246] - 10~22개 탄소원자를 갖는 선형 지방산(비누),
- [0247] - 화학식 R-O-(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-COOH (식중, R은 10~22개 탄소원자를 갖는 선형 알킬 기이고, 또 x는 0 또는 1~16임)의 에테르 카르복시산,
- [0248] - 아실 기에 10~18개 탄소원자를 갖는 아실 사르코사이드,

- [0249] - 아실 기에 10~18개 탄소원자를 갖는 아실 타우라이드,
- [0250] - 아실 기에 10~18개 탄소원자를 갖는 아실 이소티오네이트,
- [0251] - 알킬기에 8~18개 탄소원자를 갖는 술포숙신산 모노- 및 디-알킬 에스테르 및 알킬기 내에 8~18개 탄소원자와 1~6개 옥시에틸 기를 갖는 술포숙신산 모노알킬폴리옥시에틸 에스테르,
- [0252] - 12~18개 탄소원자를 갖는 선형 알칸술포네이트,
- [0253] - 12~18개 탄소원자를 갖는 선형 α -올레핀 술포네이트,
- [0254] - 12~18개 탄소원자를 갖는 지방산의 α -술포 지방산 메틸 에스테르,
- [0255] - 화학식 $R'-O-(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ (식중, R' 은 10~22개 탄소원자를 갖는 바람직하게는 선형 알킬 기이고 또 x '는 0 또는 1~12임)의 알킬 술페이트 및 알킬 폴리글리콜 에테르 술페이트,
- [0256] - DE-A-3 725 030호에 따른 표면 활성 히드록시술포네이트의 혼합물;
- [0257] - DE-A-3 723 354호, 특히 p.4, 42행 ~ 62행에 따른 술페이트화된 히드록시알킬폴리에틸렌 및/또는 히드록시알킬렌프로필렌 글리콜 에테르,
- [0258] - DE-A-3 926 344호, 특히 p.2, 36행~54행에 따른 12~24개 탄소원자와 1~6개 이중결합을 갖는 불포화 지방산의 술포네이트,
- [0259] - 2~15 분자의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 8~22개 탄소원자를 갖는 지방 알코올과의 부가 생성물인, 타르타르산 및 구연산과 알코올의 에스테르, 또는
- [0260] - WO 00/10518호, 특히 p.45, 11행~p.48, 3행에 기재된 바와 같은 음이온성 계면활성제.
- [0261] 바람직한 음이온성 계면활성제는 알킬기에 10~18개 탄소원자를 갖고 또 분자내에 12개 이하의 글리콜 에테르 기를 갖는 알킬 술페이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 술페이트 및 에테르 카르복시산, 특히 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산 및 팔미트산과 같은 포화 및 특히 불포화 C_8 - C_{22} 카르복시산의 염이다.
- [0262] 분자 내에 1 이상의 4급 암모늄 기 및 1 이상의 $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$ 기를 갖는 계면활성 화합물을 "썬비터이온성 계면활성제"라 칭한다. N-알킬-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트와 같은 소위 베타인, 예컨대 코코알킬디메틸암모늄 글리시네이트, N-아실아미도프로필-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트, 예컨대 코코아실아미도프로필디메틸암모늄 글리시네이트, 및 알킬 또는 아실 기내에 8~18개 탄소원자를 갖는 2-알킬-3-카르복시메틸-3-히드록시에틸미다졸린 및 또한 코코아실아미노에틸히드록시에틸카르복시메틸 글리시네이트가 바람직하다. 바람직한 썬비터이온성 계면활성제는 CTFA 명칭 코코아미도프로필 베타인으로 공지된 지방산 아마이드 유도체이다.
- [0263] 양쪽성 계면활성제는 C_8 - C_{18} -알킬 또는 -아실 기 이외에, 분자내에 1 이상의 자유 아미노 기 및 1 이상의 $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기를 함유하며 내부염을 형성할 수 있는 계면-활성 화합물로서 이해된다. 적합한 양쪽성 계면활성제의 예는 N-알킬글리신, N-알킬프로피온산, N-알킬아미노부티르산, N-알킬이미노디프로피온산, N-히드록시에틸-N-알킬아미도프로필글리신, N-알킬타우린, N-알킬사르코신, 2-알킬아미노프로피온산 및 알킬아미노아세트산을 포함하며, 이들 각각은 알킬기 내에 약 8~18개 탄소원자를 갖는다. 특히 바람직한 양쪽성 계면활성제는 N-코코알킬아미노프로피오네이트, 코코아실아미노에틸아미노프로피오네이트 및 C_{12} - C_{18} 아실사르코신이다.
- [0264] 적합한 비이온성 계면활성제는 WO 00/10519호, 특히 p.45, 11행~p.50, 12행에 기재되어 있다. 비이온성 계면활성제는 친수성 기로서 예컨대 폴리올 기, 폴리알킬렌 글리콜 에테르 기 또는 폴리올 및 폴리글리콜 에테르 기의 조합을 함유한다. 이러한 화합물은 예컨대 다음과 같다:
- [0265] - 2~30몰의 에틸렌 옥사이드 및/또는 0~5몰의 프로필렌 옥사이드와 8~22개 탄소원자를 갖는 선형 지방 알코올의 부가 생성물, 이때 지방산은 12~22개 탄소원자를 갖고 또 알킬페놀은 알킬기내에 8~15개 탄소원자를 갖는다;
- [0266] - 1~30몰의 에틸렌 옥사이드와 글리세롤의 부가생성물의 C_{12} - C_{22} 지방산 모노- 및 디-에스테르,
- [0267] - C_8 - C_{22} 알킬-모노- 및 -올리고-글리코시드 및 에톡시화된 그의 유사체,

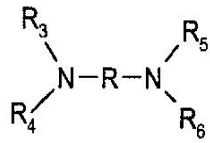
- [0268] - 5~60몰의 에틸렌 옥사이드와 피마자 오일 및 수소화된 피마자 오일의 부가 생성물,
- [0269] - 에틸렌 옥사이드와 소르비탄 지방산 에스테르의 부가 생성물,
- [0270] - 에틸렌 옥사이드와 지방산 알칸올아미드의 부가 생성물.
- [0271] 에틸렌 및/또는 프로필렌 옥사이드와 지방 알코올의 부가 생성물 또는 이러한 부가 생성물의 유도체인 계면활성제는 "정상" 동족(homologue) 분포를 갖는 생성물이거나 또는 제한된 동족 분포를 갖는 생성물일 수 있다. "정상" 동족 분포는 알칼리 금속, 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 알코올레이트를 촉매로 사용한 지방 알코올과 알킬렌 옥사이드의 반응에서 얻어진 동족의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 반면에, 제한된 동족 분포는 예컨대 히드로탈사이트, 에테르 카르복시산의 알칼리 금속 염, 알칼리 금속 산화물, 수산화물 또는 알코올레이트를 촉매로 사용할 때 얻어진다.
- [0272] 제한된 동족 분포를 갖는 생성물의 사용이 바람직하다.
- [0273] 본 발명에 따른 염색 조성물에 사용될 수 있는 양이온성 계면활성제의 예는 특히 4급화된 암모늄 화합물이다. 알킬트리메틸암모늄 클로라이드, 디알킬디메틸암모늄 클로라이드 및 트리알킬메틸암모늄 클로라이드와 같은 암모늄 할라이드, 예컨대 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드, 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸벤질암모늄 클로라이드 및 트리세틸메틸암모늄 클로라이드이다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 양이온성 계면활성제는 4급화된 단백질 가수분해물이다.
- [0274] 본 발명에 따라 또한 적합한 것은 양이온성 실리콘 오일, 예컨대 시판되는 제품 Q2-7224 (제조사: 다우 코닝: 안정화된 트리메틸실릴아모디메티콘), 다우 코팅 929 에멀전 (히드록시아미노-변성된 실리콘 함유, 이후 아모디메티콘으로 칭함), SM-2059 (제조사: 제네랄 일렉트릭), SLM-55067 (제조사: Wacker) 및 Abil^R-Quat 3270 및 3272 (제조사: Th. Goldschmidt; 디4급화된 폴리디메틸실록산, 쿼터늄-80) 또는 W0 00/12057, 특히 45페이지, 9행~55페이지 2행에 기재된 바와 같은 실리콘이다.
- [0275] 알킬아미도아민, 특히 상표명 Tego Amid[®] 18로 입수할 수 있는 스테아릴아미도프로필디메틸아민과 같은 지방산 아미도아민은, 본 발명의 염색 조성물에 계면활성제로서 바람직하다. 이들은 양호한 콘디셔닝 작용 뿐만 아니라 양호한 생분해성을 특징으로 한다.
- [0276] 4급화 에스테르 화합물, 소위 "에스테르퀴츠", 예컨대 상표명 Stepantex[®]으로 입수할 수 있는 메틸 히드록시알킬디알코일옥시알킬암모늄 메토술페이트는 매우 용이하게 생분해될 수 있다.
- [0277] 양이온성 계면활성제로 사용될 수 있는 4급화 당 유도체의 예는 CTFA 명명법에 따라서 "라우릴 메틸 글루세트-10 히드록시프로필 디모늄 클로라이드"로 불리는 상표명 Gluquat[®] 100 이다.
- [0278] 계면활성제로 사용되는 알킬기-함유 화합물은 단일 물질일 수 있지만, 식물 또는 동물 기원의 천연 원료의 사용이 이러한 물질의 제조면에서 일반적으로 바람직하며, 그 결과 수득한 이러한 물질의 혼합물은 사용된 특정 출발 물질에 따라 상이한 알킬 사슬 길이를 갖는다.
- [0279] 본 발명의 다른 바람직한 구체예는 케라틴-함유 섬유를 화학식(1)의 올리고머성 양이온 염료로 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0280] 상기 방법은 환원제의 존재하에서 모발을 처리하는 것을 포함한다.
- [0281] 바람직한 환원제는 티오글리콜 산 또는 그의 염, 글리세린 모노티오글리콜레이트, 시스테인, 호모시스테인, 2-머캅토프로피온산, 2-머캅토에틸아민, 티오락트산 및 그의 염, 티오글리세린, 아황산나트륨, 디티오나이트, 아황산 암모늄, 중아황산 나트륨, 메타중아황산 나트륨 또는 히드로퀴논 또는 포스파이트이다.
- [0282] 또한 본 발명은,
- [0283] a. 케라틴 함유 섬유를 화학식(1)의 화합물로 처리하고,
- [0284] b. 착색된 모발을 소정 시간 동안 방치한 다음,
- [0285] c. 염료 분자와 모발 섬유 표면 사이의 S-S 결합을 파괴하여 염료 분자가 모발 섬유로부터 분리되게 할 수 있는 환원제를 함유하는 수계 착색물질 제거 조성물과 상기 모발을 접촉시킴으로써 단계 a)에서 도포된 착색물질을 모발로부터 제거하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.

- [0286] 또한 본 발명은 모발을
- [0287] a. 환원제, 및
- [0288] b. 상기 정의한 바와 같은 1 이상의 화학식(1)의 단일 스티릴 술피드 염료, 및 경우에 따라
- [0289] c. 산화제와 처리하는 것을 포함하는 방법에도 관한 것이다.
- [0290] 상기 반응 단계의 순서는 중요하지 않으며, 환원제는 처음에 또는 마지막 단계에 도포될 수 있다.
- [0291] 모발을 a₁) 화학식(1)의 1 이상의 단일 염료로 처리한 다음, b₁) 환원제로 처리하는 것을 포함하는 방법; 또는
- [0292] 모발을 a₂) 환원제와 접촉시킨 다음, b₂) 상기 화학식(1)의 1 이상의 단일 술피드 염료로 처리하는 것을 포함하는 방법도 포함한다.
- [0293] 본 발명에서는 모발을
- [0294] a) 환원제로 처리한 다음, b) 1 이상의 화학식(1)의 염료로 처리하고, 또 c) 산화제로 처리하는 것을 포함하는 방법이 바람직하다.
- [0295] 더욱 바람직한 본 발명의 방법은 모발을
- [0296] a) 1 이상의 화학식(1)의 단일 염료와 접촉시킨 다음, b) 환원제와 접촉시키고, 또 c) 이어 산화제와 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0297] 통상, 산화제는 산 또는 염기와 함께 도포된다.
- [0298] 산은 예컨대 구연산, 인산 또는 타르타르산이다.
- [0299] 염기는 예컨대 수산화나트륨, 암모니아 또는 모노에탄올아민이다.
- [0300] 화학식(1)의 염료는 모발의 전체적 염색, 즉 모발을 처음으로 염색할 때 적합하며 또 재염색, 또는 모발의 타래 또는 일부를 염색할 때에도 적합하다.
- [0301] 화학식(1)의 염료는 손, 빗, 브러시 또는 병, 또는 빗이나 노즐을 구비한 병으로 맞사지하여 모발에 도포된다.
- [0302] 본 발명에 따른 염색 방법에서, 염색을 다른 염료 존재하에서 실시하는지 여부는 원하는 칼러 색조에 따라 달라진다.
- [0303] 케라틴 함유 섬유를 1 이상의 화학식(1)의 염료, 염기 및 산화제로 처리하는 것을 포함하는 케라틴 함유 섬유의 염색방법도 또한 바람직하다.
- [0304] 산화 염색 방법은 염기성 pH에서, 케라틴 함유 섬유에 염기 및 과산화수소 수용액의 혼합물을 도포하고, 도포된 혼합물을 모발 상에 방치한 다음 모발을 씻어내는 것을 포함하는 라이트닝(lightening)을 포함한다. 이것은 모발 염색시 멜라닌을 라이트닝시키고 모발이 염색되게 한다.
- [0305] 멜라닌의 라이트닝은 백발(grey hair)의 경우에 균일한 염색을 가능하게 하고 또 천연 착색된 모발의 경우에 색의 발현, 즉 보다 더 보기 좋게 하는 효과를 갖는다.
- [0306] 일반적으로, 산화제 함유 조성물은 30~200 g의 양으로 15~45℃ 에서 섬유 상에 0~15분, 특히 0~5분간 방치된다.
- [0307] 산화제는 예컨대 퍼슬페이트 또는 묽은 과산화수소 용액, 과산화수소 유제 또는 과산화수소 젤, 알칼리 토금속 퍼옥사이드, 유기 퍼옥사이드, 예컨대 우레아 퍼옥사이드, 멜라민 퍼옥사이드이며, 또는 반-퍼머, 직접 모발 염료를 기본으로 한 색조 분말이 사용된 경우 알칼리 금속 브로메이트 고정액도 사용될 수 있다.
- [0308] 더욱 바람직한 산화제는 다음과 같다:
- [0309] - 예컨대 W0 97/20545호, 특히 9페이지, 5~9행에 기재된 바와 같은 옅은 색 착색을 얻기 위한 산화제,
- [0310] - DE-A-19 713 698호, 특히 4페이지, 52~55행 및 60~61행 또는 EP-A-1 062 940호, 특히 6페이지, 41~47행 (및 상응하는 W0 99/40895호)에 기재된 바와 같은 퍼머-웨이브 고정액 형태의 산화제.
- [0311] 가장 바람직한 산화제는 상응하는 조성물의 약 2~30 중량%, 보다 바람직하게는 약 3~20 중량%, 가장 바람직하

게는 6~12 중량% 농도로 사용되는 과산화수소이다.

[0312] 산화제는 본 발명에 따른 염색 조성물에서 전체 염색 조성물을 기준하여 약 0.01%~6%, 특히 0.01%~1% 양으로 존재할 수 있다.

[0313] 일반적으로, 산화제를 사용한 염색은 염기, 예컨대 암모니아, 알칼리 금속 카보네이트, 토금속(칼륨 또는 리튬) 카보네이트, 알칸올아민, 예컨대 모노-, 디- 또는 트리에탄올아민, 알칼리 금속(나트륨) 수산화물, 토금속 수산화물 또는 하기 화학식의 화합물 존재하에서 실시된다:



[0314]

상기 식중에서,

[0315]

R은 OH 또는 C₁-C₄알킬에 의해 치환될 수 있는 프로필렌 잔기이고,

[0316]

R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬 또는 히드록시-(C₁-C₄)알킬이다.

[0317]

산화제 함유 조성물의 pH값은 약 2~7, 특히 약 2~5 이다.

[0318]

[0319] 화학식(1)의 염료를 포함하는 배합물을 케라틴-함유 섬유, 바람직하게는 모발에 도포하는 한 바람직한 방법은 WO 97/20545호 p. 4, 19~27행에 기재된 바와 같은 다구획 염색 장치 또는 키트 또는 다른 다구획 패키지 시스템을 이용하는 것이다.

[0319]

[0320] 제1 구획은 예컨대 화학식(1)의 1 이상의 염료 및 경우에 따라 직접 염료 및 염기화제를 포함하고, 또 제2 구획에는 산화제를 포함하거나; 제1 구획에는 화학식(1)의 1 이상의 염료 및 경우에 따라 직접 염료를 포함하고 제2 구획에는 염기화제를 포함하며 또 제3 구획에는 산화제를 포함한다.

[0320]

[0321] 일반적으로 모발은 염색 용액 및/또는 퍼머-웨이브 용액으로 처리한 후 린스된다.

[0321]

[0322] 본 발명의 바람직한 구체예는 모발을 산화성 염료에 의해 염색시키는 방법에 관한 것으로 다음 단계를 포함한다:

[0322]

[0323] a. 1 이상의 화학식(1)의 염료 및 임의로는 1 이상의 커플러 화합물 및 1 이상의 현색제 화합물과, 1 이상의 추가 염료를 함유하는 산화제를 혼합하는 단계, 및

[0323]

[0324] b. 케라틴-함유 섬유를 단계a에서 제조된 혼합물과 접촉시키는 단계.

[0324]

[0325] 무 산화제 조성물의 pH-값은 통상 3~11, 특히 5~10, 가장 바람직하게는 약 9~10이다.

[0325]

[0326] 바람직하게는, 즉시 사용 가능한 조성물은 한편으로는 특히 파라-페닐렌디아민 및 비스(페틸)-알킬렌디아민, 그의 산 부가염으로부터 선택된 적어도 하나의 현색제 화합물; 특히 메타-페닐렌디아민 및 그의 산 부가염으로부터 선택된 적어도 하나의 커플러; 및 화학식(1)의 적어도 하나의 염료를 포함하는 조성물(A), 다른 한편으로는 염색에 적합한 매질에서 적어도 하나의 산화제를 함유하는 조성물(B)를 별도로 저장하고, 그리고 이 혼합물을 케라틴-함유 섬유에 도포하기 직전에 조성물(A) 및 (B)를 함께 혼합하는 예비 단계를 포함하는 공정에 의해 제1 바람직한 구체예에 따라 제조된다.

[0326]

[0327] 즉시 사용 가능한 염료 조성물의 제조에 바람직한 제2 구체예에 따른 방법은, 한편으로는 특히 파라-페닐렌디아민 및 비스(페틸)-알킬렌디아민, 그의 산 부가염으로부터 선택된 적어도 하나의 현색제 화합물; 특히 메타-페닐렌디아민 및 그의 산 부가염으로부터 선택된 적어도 하나의 커플러 화합물을 포함하는 조성물(A), 다른 한편으로는 염색에 적합한 매질에서 적어도 하나의 화학식(1)의 염료를 포함하는 조성물(A'), 및 마지막으로 염색에 적합한 매질에서 상술한 산화제를 적어도 하나 함유하는 조성물(B)를 별도로 저장하고, 그리고 사용 시 이 혼합물을 케라틴-함유 섬유에 도포하기 직전에 함께 혼합하는 예비 단계를 포함한다.

[0327]

[0328] 제2 구체예에 따라 사용되는 조성물(A')는 경우에 따라 분말 형태일 수 있고, 화학식(1)의 염료(자체)는 상기 경우에서 조성물(A')의 전체를 구성하거나 또는 경우에 따라 유기 및/또는 무기 분말 부형제에 분산될 수 있다.

[0328]

[0329] 조성물(A')에 존재하는 경우, 유기 부형제는 합성 또는 천연물일 수 있고 또 가교된 및 비가교된 합성 중합체,

[0329]

셀룰로오스 및 변형된 또는 비변형된 전분과 같은 다당류 뿐만 아니라 톱밥 및 식물 검(구아 검, 카로브 검, 크산탄 검 등)과 같은 천연 생성물로부터 선택된다.

[0330] 조성물(A')에 존재하는 경우, 무기 부형제는 산화티탄, 산화알루미늄, 카올린, 활석, 실리케이트, 운모 및 실리카와 같은 금속 산화물을 함유할 수 있다.

[0331] 본 발명에 따른 염색 조성물에서 매우 적합한 부형제는 톱밥이다.

[0332] 분말형 조성물(A')는 결합제 또는 코팅 생성물을 조성물(A')의 전체 중량을 기준으로 약 3중량%를 초과하지 않는 양으로 함유할 수 있다. 이들 결합제는 바람직하게는 무기, 합성, 동물 또는 식물성 오일 및 액체 지방 물질로부터 선택된다.

[0333] 또한 본 발명은 자가 산화성 화합물을 갖는 화학식(1)의 염료 및 경우에 따라 추가의 염료를 사용하여 케라틴 함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0334] 또한, 본 발명은

[0335] a. 알칼리성 조건하에서 케라틴-함유 섬유를 1 이상의 캡핑된 디아조화 화합물 및 커플러 화합물, 및 경우에 따라 현색제 화합물 및 경우에 따라 산화제, 및 경우에 따라 다른 염료 존재하 및 경우에 따라 화학식(1)의 1 이상의 염료로 처리하고; 또

[0336] b. pH를 경우에 따라 다른 염료 및 경우에 따라 화학식(1)의 염료 1 이상의 존재하에 산으로 처리함으로써 6~2로 조정하는 것을 포함하며, 단 단계 a. 또는 b.의 적어도 하나에서 화학식(1)의 1 이상의 염료가 존재하는, 케라틴-함유 섬유를 화학식(1)의 염료 및 캡핑된 디아조화 화합물로 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0337] 캡핑된 디아조화 화합물 및 커플러 화합물 및 경우에 따라 산화제 및 현색제 화합물은 임의 순서로 연속적으로 또는 동시에 도포될 수 있다.

[0338] 바람직하게는 캡핑된 디아조화 화합물 및 커플러 화합물을 동시에 단일 조성물로 하여 도포한다.

[0339] "알칼리성 조건"이란 pH가 8~10, 바람직하게는 9~10, 특히 9.5~10인 것을 의미하며, 이는 염기, 예컨대 탄산나트륨, 암모니아 또는 수산화나트륨을 부가함으로써 달성한다.

[0340] 염기는 모발, 염기 전구체, 캡핑된 디아조화 화합물 및/또는 수용성 커플링 성분에 부가하거나 또는 염료 전구체를 포함하는 염색 조성물에 부가한다.

[0341] 산은 예컨대 타르타르산 또는 구연산, 구연산 겔, 경우에 따라 산 염료와의 적당한 완충용액이다.

[0342] 제1 단계에서 도포된 알칼리성 염색 조성물의 양 대 제2 단계에서 도포된 산 염색 조성물의 양의 비는 바람직하게는 약 1:3 내지 3:1, 특히 약 1:1이다.

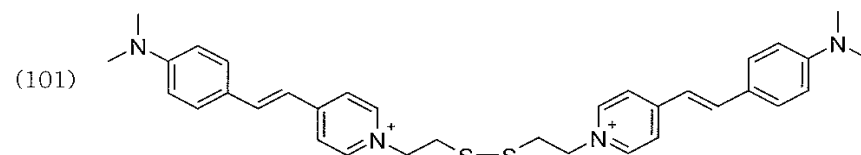
[0343] 또한 본 발명은 케라틴 함유 섬유를 화학식(1)의 염료 및 적어도 하나의 산 염료로 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0344] 이하의 실시예는 염색 방법을 예시하며, 이들에 한정되지 않는다. 특별히 다르게 언급하지 않는 한, 부 및 %는 중량 기준이다. 제시된 염료의 양은 착색될 재료에 대한 것이다. T, s, d, q 및 J는 MNR 스펙트럼 값을 정의하며, t는 트리플렛, s는 싱글렛, d는 듀플렛, q는 쿼테트, 및 J는 커플링 상수이다.

실시예

[0345] 실시예 A- 신규 화합물의 제조

[0346] 실시예 1: 하기 화학식(101)의 화합물의 제조



[0347]

[0348] 1. 알킬화제

[0349] 100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오디에탄올 15.4 g과 피리딘 24.1 g의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각시킨 다음, 염화 토실 41.0 g을 소량씩 부가하고, 외부 냉각에 의해 온도를 0℃로 유지한다. 부가 완료 후, 그 혼합물을 냉장고에 철야 방치하여 반응을 완결시킨다. 이 반응 혼합물을 물/염산 및 얼음 슬러리와 혼합한 후, 상을 분리하여 물로 세척한 다음 건조한다.

[0350] 톨루엔술포네이트 디에스테르 용액을 제2 반응 단계에서 출발 화합물로서 사용한다.

[0351] 2. 알킬화

[0352] 제1 반응 단계에서 얻어진 알킬화제를 용매로부터 분리하고, 2 당량(18.8g)의 4-메틸-피리딘에 용해한다. 온도를 70℃로 승온하고, 60℃에서 12 시간 동안 유지한다.

[0353] 3. 축합

[0354] 상기 단계의 반응 혼합물에 이소프로판올 50 ml를 가한 다음, 당량(30.0 g)의 디메틸아미노-벤즈알데히드와 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 동안 교반한다. 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 적오렌지색 고체 생성물 45 g을 얻는다. 그 생성물을 메탄올로부터 2회 재결정화시킨다.

[0355] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

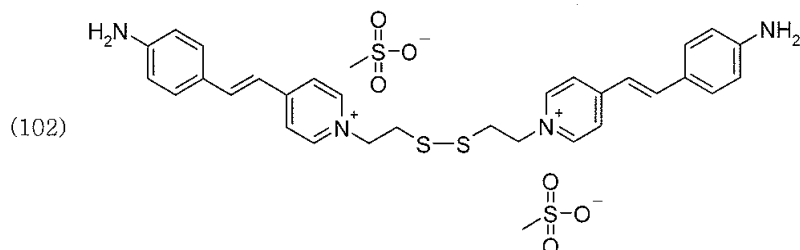
[0356] - HPLC-MS에 의해, 주성분이 질량 568의 이양이온임을 확인한다.

[0357] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ¹H-NMR 데이터:

화합물 (101)	9,62	s		,03	벤잘 (혼적량)
	8,528	d	6,7	3,98	Py
	7,92	d	6,7	4,02	Py
	7,781	d	16,6	2,03	비닐
	7,715	d	7,0	4,070	토실레이트
	7,58	d	6,1	4,04	Phe
	7,476	d	6,8	4,02	토실레이트
	7,210	d	6,5	4,025	Phe
	7,04	d	16,9	2,02	비닐
	6,76	d	6,4	4,05	Phe
	4,71	t	6	4,00	에틸렌
	3,36	t	6	4,05	에틸렌
	3,057	s		12,087	디메틸(아민)
	2,326	s		5,90	Me-토실레이트

[0358]

[0359] 실시예 2: 하기 화학식(102)의 화합물의 제조



[0360]

[0361] 1. 알킬화제

[0362] 100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오디에탄올 15.4 g과 피리딘 24.1 g의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각시킨 다음, 염화 메실 22.0 g을 소량씩 부가하고, 외부 냉각에 의해 상기 온도를 유지한다. 부가 완료 후, 그 혼

합물을 냉장고에서 철야 방치하여 반응을 완결시킨다.

[0363] 이 반응 혼합물을 물/염산 및 얼음 슬러리와 혼합한 후, 상을 분리하여 물로 세척한 다음 건조한다.

[0364] 메탄술포네이트 디에스테르 용액을 제2 반응 단계에서 출발 화합물로서 사용한다.

[0365] 2. 알킬화

[0366] 2 당량(18.8g)의 4-메틸-피리딘을 용매와 함께 상기 알킬화제에 용해한다. 온도를 환류까지 승온한 후, 70℃에서 12 시간 동안 유지한다.

[0367] 3. 축합

[0368] 제2 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 당량(24.0 g)의 아미노-벤즈알데히드와 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 동안 교반한다.

[0369] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 42 g을 얻는다. 그 생성물을 메탄올로부터 2회 재결정화시킨다.

[0370] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

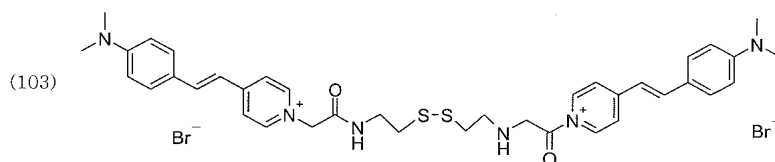
[0371] - HPLC-MS에 의해, 주성분이 질량 512의 이양이온임을 확인한다.

[0372] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (102)					
	8,56	d	6,7	3,98	Py
	8,38	d	6,7	4,02	Py
	7,78	d	16,6	2,03	비닐
	7,51	d	6,1	4,04	Phe
	7,28	d	6,5	4,025	Phe
	7,06	d	16,9	2,02	비닐
	4,88	t	6	4,00	에틸렌
	3,14	t	6	4,05	에틸렌
	2,706	s		5,90	메실레이트

[0373]

[0374] 실시예 3: 하기 화학식(103)의 화합물의 제조



[0375]

[0376] 1. 알킬화제

[0377] 100 ml 물 중의 디클로로하이드레이트로서 시스테아민 25.4 g의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각시킨 다음, 브로모아세트산 브롬화물 41.0 g을 소량씩 부가하고, 외부 냉각에 의해 온도를 0℃로 유지한다. 수산화나트륨으로 pH를 8.0으로 조절한다. 부가 완료 후, 그 혼합물을 교반과 동시에 1 시간 동안 방치하여 반응을 완결시킨다.

[0378] 이 반응 혼합물을 여과 분리하고, 고체를 물로 세척한 다음 건조한다.

[0379] 알킬화제를 제2 반응 단계에서 출발 화합물로서 사용한다.

[0380] 2. 알킬화

[0381] 제1 단계에서 얻어진 알킬화제를 50 ml의 이소프로판올에 가한 후, 2 당량(18.8g)의 4-메틸-피리딘에 용해한다.

온도를 80℃까지 승온한 후, 10 시간 동안 유지한다.

[0382] 3. 축합

[0383] 제2 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 20 ml의 이소프로판올을 첨가한 다음, 디메틸아미노 벤즈알데히드의 당량(30.0 g)과 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 80℃에서 24시간 동안 교반한다.

[0384] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 59 g을 얻는다. 그 생성물을 이소프로판올로부터 2회 재결정화시킨다.

[0385] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

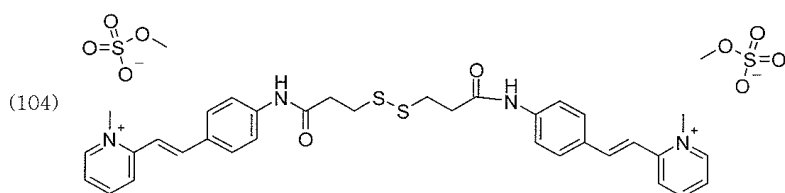
[0386] - HPLC-MS에 의해, 주성분이 질량 682의 이양이온임을 확인한다.

[0387] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터:

화합물 (103)					
	8,528	d	6,7	3,98	Py
	7,92	d	6,7	4,02	Py
	7,781	d	16,6	2,03	비닐
	7,58	d	6,1	4,04	Phe
	7,210	d	6,5	4,025	Phe
	7,04	d	16,9	2,02	비닐
	5,28	s		4,04	메틸렌
	3,65	t	6	4,00	에틸렌
	3,157	s		12,087	디메틸(아민)
	2,94	t	6	3,95	에틸렌

[0388]

[0389] 실시예 4: 하기 화학식(104)의 화합물의 제조



[0390]

[0391] 1. 아실화제

[0392] 100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오디프로피온산 21.4 g과 염화티오닐 24.0g의 혼합물을 소량씩 첨가하면서 외부 냉각에 의해 온도를 유지한다. 부가 완료 후, 혼합물을 가열하여 생성된 가스를 제거하여 반응을 완결한다. 용매를 저압 하에서 증류에 의해 제거하고 산 염화물을 제2 반응 단계에서 출발 화합물로서 사용한다.

[0393] 2. 알킬화

[0394] 알킬화제로서 디메틸설페이트를 용매 없이 사용하고, 2 당량(18.8g)의 2-메틸-피리딘과 혼합한다. 온도를 80℃까지 승온시키고 2 시간 동안 유지한다.

[0395] 3. 축합

[0396] 이소프로판올 50 ml를 상기 단계의 반응 혼합물에 부가한다. 아미노벤즈알데히드의 당량(24.0g)과 촉매량(3.6 g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 70℃에서 16시간 동안 교반한다.

[0397] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 49 g을 얻는다. 그 생성물을 물로부터 2회 재결정화시킨다.

[0398] 4. 아실화

[0399] 제3 반응 단계에서 얻어진 스티렌 화합물 49g과 물 200 ml의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각한 다음, 테트라하이드로푸란에 용해된 반응단계 1에서 얻어진 산 염화물 41.0g을 소량씩 첨가하고, 이 온도를 외부 냉각에 의해 유지한다. 수산화 나트륨을 첨가하여 pH를 6.0까지 조절한다.

[0400] 첨가 종료 후, 혼합물을 교반과 동시에 1 시간 동안 방치하여 반응을 완결한다. 반응 혼합물을 여과 분리한 다음, 고체를 물로 세척한 후 건조한다. 생성물을 이클테덴 염색 분야에 사용될 수 있다.

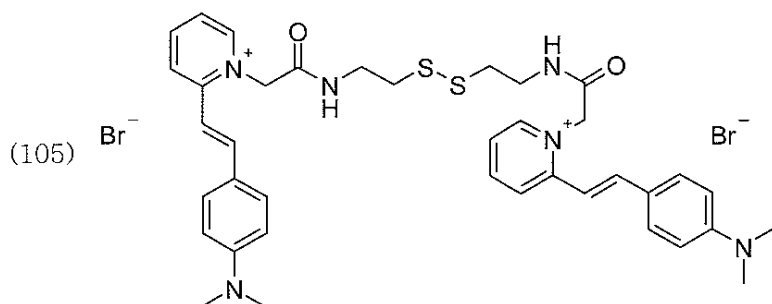
[0401] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

[0402] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (104)					
	8,74	d	6,7	1,98	Py
	8,41	d	6,7	4,02	Py
	7,701	m		12,070	오버레이됨 (overlaid)
	7,45	d	16,9	2,02	비닐
	4,390	s		4,00	메틸
	3,686	s		5,89	메틸-설페이트
	3,09	t	6	4,05	에틸렌
	2,86	t	6	3,87	에틸렌

[0403]

[0404] 실시예 5: 하기 화학식(105)의 화합물의 제조



[0405]

[0406] 1. 알킬화제

[0407] 디클로로하이드레이트로서 2,2-디티오디에틸아민(시스테인) 25.4g과 물 100 ml의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각한 다음, 브로모아세트산 브롬화물 41.0 g을 소량씩 부가하고, 외부 냉각에 의해 상기 온도를 유지한다. 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 8.0으로 조절한다. 부가 완료 후, 그 혼합물을 교반과 동시에 1 시간 동안 방치하여 반응을 완결시킨다.

[0408] 이 반응 혼합물을 여과 분리하고, 고체를 물로 세척한 다음 건조한다.

[0409] 알킬화제를 제2 반응 단계에서 출발 화합물로서 사용한다.

[0410] 2. 알킬화

[0411] 제1 반응 단계에서 얻어진 알킬화제를 용매로부터 분리하고, 2 당량(18.8g)의 2-메틸-피리딘에 용해한다. 온도를 80℃까지 승온한 후, 16 시간 동안 60℃로 유지한다.

[0412] 3. 축합

[0413] 제2 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 50 ml의 이소프로판올을 첨가한다. 디메틸아미노 벤즈알데히드의 당량(30.0 g)과 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 동안 교반한다.

[0414] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 57 g을 얻는다. 그 생성물을 메탄올로부터 2회 재결정화시킨다.

[0415] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

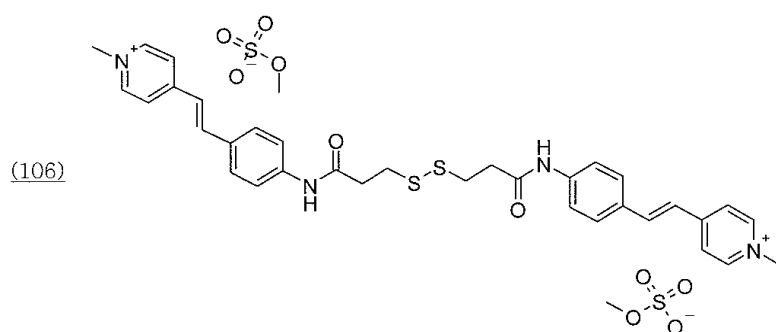
[0416] - HPLC-MS에 의해, 주성분이 질량 682의 이양이온임을 확인한다.

[0417] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (105)					
	8,6478	d	6,7	1,98	Py
	8,360	d	6,7	2,02	Py
	8,287	t	6,5	1,96	Py
	7,838	d	16,6	2,03	비닐
	7,675	d	6,1	4,04	Phe
	7,670	t	6,5	2,025	Py
	7,210	d	16,9	2,02	비닐
	6,792	d	6,4	4,05	Phe
	5,3	s		4,01	메틸렌
	4,71	t	6	4,00	에틸렌
	3,36	t	6	4,05	에틸렌
	3,075	s		12,087	디메틸(아민)

[0418]

[0419] 실시예 6: 하기 화학식(106)의 화합물의 제조



[0420]

[0421] 1. 아실화제

[0422] 염화티오닐 24.0g을 100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오디프로피온산 21.4 g의 혼합물에 소량씩 첨가하면서 외부 냉각에 의해 온도를 유지한다. 부가 완료 후, 혼합물을 가열하여 생성된 가스를 제거하여 1 시간 내에 반응을 완결한다. 용매를 저압 하에서 증류에 의해 제거하고 산 염화물을 제2 반응 단계에서 출발 화합물로서 사용한다.

[0423] 2. 알킬화

[0424] 알킬화제로서 디메틸술페이트를 용매 없이 사용하고, 2 당량(18.8g)의 4-메틸-피리딘과 혼합한다. 온도를 80℃ 까지 승온시키고 2 시간 동안 80℃에서 유지한다.

[0425] 3. 축합

[0426] 이소프로판올 50 ml를 제2 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 아미노벤즈알데히드의 당량(24.0g)과 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 70℃에서 12시간 동안 교반한다.

[0427] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 55 g을 얻는다. 그 생성물을 물로부터 2회 재결정화시킨다.

[0428] 4. 아실화

[0429] 제3 반응 단계에서 얻어진 스티렌 화합물 55g과 물 200 ml의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각한 다음, 테트라하이드로푸란에 용해된 제1 반응 단계에서 얻어진 산 염화물 45.0g을 소량씩 첨가하고, 온도를 외부 냉각에 의해 0℃로 유지한다. 수산화 나트륨을 첨가하여 pH를 7.0까지 조절한다.

[0430] 첨가 종료 후, 혼합물을 교반과 동시에 1 시간 동안 방치하여 반응을 완결한다. 반응 혼합물을 여과 분리한 다음, 고체를 물로 세척한 후 건조한다. 생성물을 이틀테면 염색 분야에 사용될 수 있다.

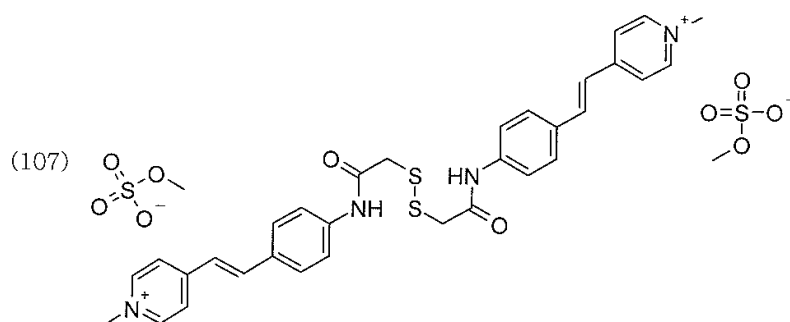
[0431] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

[0432] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (106)					
	8,66	d	6,7	3,98	Py
	8,10	d	6,7	4,02	Py
	7,95	d	16,6	2,03	비닐
	7,68	m		8,04	오버레이됨
	7,210	d	6,5	4,025	Phe
	7,28	d	16,9	2,02	비닐
	4,298	s		6,00	메틸
	3,69	s		5,75	메틸-설페이트
	3,09	t	6	4,087	에틸렌
	2,85	t	6	3,90	에틸렌

[0433]

[0434] 실시예 7. 하기 화학식(107)의 화합물의 제조



[0435]

[0436] 1. 아실화제

[0437] 100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오글리콜산 18.4 g과 염화티오닐 24.0g의 혼합물을 소량씩 첨가하면서 외부 냉각에 의해 상기 온도를 유지한다. 부가 완료 후, 혼합물을 가열하여 생성된 가스를 제거하고 1 시간 내에 반응을 완결한다. 용매를 저압 하에서 증류에 의해 제거하고 산 염화물을 제4 반응 단계에서 사용한다.

[0438] 2. 알킬화

[0439] 알킬화제로서 디메틸설페이트를 용매 없이 2 당량(18.8g)의 4-메틸-피리딘과 함께 사용한다. 온도를 70℃까지 승온시키고 2 시간 동안 80℃에서 유지한다.

[0440] 3. 축합

[0441] 이소프로판올 50 ml를 제2 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 아미노-벤즈알데히드의 당

량(24.0g)과 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 동안 교반한다.

[0442] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 49 g을 얻는다. 그 생성물을 물로부터 2회 재결정화시킨다.

[0443] 4. 아실화

[0444] 제3 반응 단계에서 얻어진 스티렌 화합물 49g과 물 200 ml의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각한 다음, 테트라하이드로푸란 30 ml로 희석되고 제1 반응 단계에서 얻어진 산 염화물 35.0g을 소량씩 첨가하고, 온도를 외부 냉각에 의해 0℃로 유지한다. 수산화 나트륨을 첨가하여 pH를 6.0까지 조절한다.

[0445] 첨가 종료 후, 혼합물을 교반과 동시에 1 시간 동안 방치하여 반응을 완결한다. 반응 혼합물을 여과 분리한 다음, 고체를 물로 세척한 후 건조한다. 생성물을 이클테면 염색 분야에 사용될 수 있다.

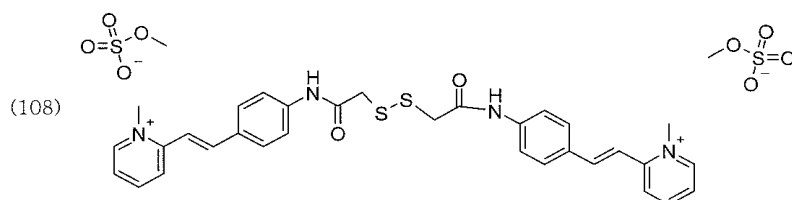
[0446] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

[0447] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (107)					
	9,62	s		,03	ba
	8,528	d	6,7	3,98	Py
	7,92	d	6,7	4,02	Py
	7,781	d	16,6	2,03	비닐
	7,701	d	7,0	4,070	토실레이트
	7,58	d	6,1	4,04	Phe
	7,210	d	6,5	4,025	Phe
	7,04	d	16,9	2,02	비닐
	6,76	d	6,4	4,05	Phe
	4,91	t	6	4,00	메틸렌
	3,057	s		12,087	디메틸(아민)

[0448]

[0449] 실시예 8. 하기 화학식(108)의 화합물의 제조



[0450]

[0451] 1. 아실화제

[0452] 100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오글리콜산 18.4 g과 염화티오닐 24.0g의 혼합물을 소량씩 첨가하면서 외부 냉각에 의해 온도를 20℃로 유지한다. 부가 완료 후, 혼합물을 가열하여 생성된 가스를 제거하고 반응을 완결한다. 용매를 저압 하에서 증류에 의해 제거하고 산 염화물을 다음 단계에서 사용한다.

[0453] 2. 알킬화

[0454] 알킬화제로서 디메틸설페이트를 용매 없이 사용하고 2 당량(18.8g)의 2-메틸피리딘에 용해한다. 온도를 70℃까지 승온시키고 2 시간 동안 80℃에서 유지한다.

[0455] 3. 축합

[0456] 이소프로판올 50 ml를 제2 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 첨가한다. 아미노-벤즈알데히드의 당량(24.0g)

와 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 가한 후, 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 동안 교반한다.

[0457] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 49 g을 얻는다. 그 생성물을 이소프로판올로부터 2회 재결정화시킨다.

[0458] 4. 아실화

[0459] 제3 반응 단계에서 얻어진 스티렌 화합물 49g과 물 200 ml의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각한 다음, 제1 반응 단계에서 얻어진 산 염화물 41.0g을 소량씩 첨가하고, 온도를 외부 냉각에 의해 0℃로 유지한다. 수산화 나트륨을 첨가하여 pH를 6.0까지 조절한다.

[0460] 첨가 종료 후, 혼합물을 교반과 동시에 1 시간 동안 방치하여 반응을 완결한다. 반응 혼합물을 여과 분리한 다음, 고체를 물로 세척한 후 건조한다. 생성물을 염색 분야에 사용될 수 있다.

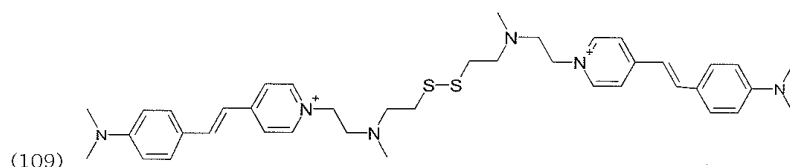
[0461] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

[0462] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (108)					
	8,6478	d	6,7	1,98	Py
	8,360	d	6,7	2,02	Py
	8,287	t	6,5	1,96	Py
	7,838	d	16,6	2,03	비닐
	7,675	d	6,1	4,04	Phe
	7,670	t	6,5	2,025	Py
	7,210	d	16,9	2,02	비닐
	6,792	d	6,4	4,05	Phe
	5,3	s		4,01	메틸렌
	3,075	s		12,087	디메틸(아민)

[0463]

[0464] 실시예 9: 하기 화학식(109)의 화합물의 제조



[0465]

[0466] 1. 알킬화제

[0467] 2-히드록시에틸-메틸아민 21.5g의 혼합물을 염산으로 중화시킨 다음 건조 증발시킨다. 염을 클로로포름에 현탁하고 교반 하에서 0℃까지 냉각한 다음, 염화 티오닐 41.0g을 소량씩 첨가하고 온도를 외부 냉각에 의해 0℃로 유지한다. 부가 완료 후, 환류까지 가열하고 혼합물을 탈기함으로써 반응을 종료한다.

[0468] 용액을 증발 건조하고, 2-클로로에틸-메틸아민을 제2 반응 단계에서 클로로하이드레이트로서 사용한다.

[0469] 2. 알킬화

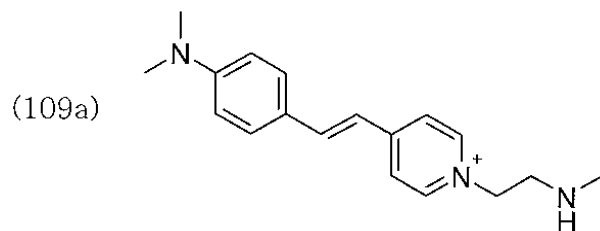
[0470] 제1 반응 단계에서 얻어진 알킬화제를 n-부탄올에 용해하고 4-메틸-피리딘 2당량(16.8g)을 첨가한다. 온도를 120℃까지 승온한 후, 6 시간 동안 유지한다. 그 다음 온도를 70℃까지 낮춘다.

[0471] 3. 축합

[0472] 디메틸아미노벤즈알데히드의 당량(30.0 g)과 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 제2 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 첨가한 다음, 그 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 동안 교반한다.

[0473] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 50 g을 얻는다.

[0474] 하기 화학식(109a)의 화합물의 구조는 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터에 의해 확인된다:



[0475]

화합물 (109a)					
	8,585	d	6,7	1,98	Py
	7,975	d	6,7	2,02	Py
	7,846	d	16,6	1,03	비닐
	7,620	d	6,1	2,04	Phe
	7,089	d	16,9	1,02	비닐
	6,798	d	6,4	2,05	Phe
	4,574	t	6	2,00	에틸렌
	3,207	t	6	2,05	에틸렌
	3,073	s		6,087	디메틸(아민)
	2,436	s		3,00	메틸-아민

[0476]

[0477] 4. 알킬화제

[0478] 100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오디에탄올 15.4g과 피리딘 24.1g의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각한 다음, 염화메실 22.0 g을 소량씩 첨가하고, 외부 냉각에 의해 온도를 0℃로 유지한다. 부가 완료 후, 그 혼합물을 냉장고에서 철야 방지하여 반응을 완결시킨다.

[0479] 이 반응 혼합물을 물/염산 및 얼음 슬러리와 혼합한 후, 상 분리를 한 후 물로 세척한 다음 건조한다. 메탄술포네이트 디에스테르의 용액을 제5 반응 단계에서 사용한다.

[0480] 5. 알킬화

[0481] 제3 반응 단계에서 얻어진 중간체 염료 분자 2 당량(18.8g)을 제4 반응 단계에서 얻어진 알킬화제에 용매와 함께 용해한다. 온도를 환류까지 상승시키고 12 시간 동안 70℃로 유지한다. 반응 혼합물을 교반에 의해 주위 온도까지 냉각시키고 여과 분리한다. 고체를 클로로포름으로 세척한 후 건조한다.

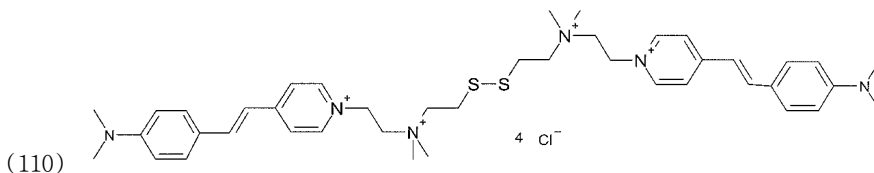
[0482] 생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

[0483] - 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (109)					
	8,606	d	6,7	3,98	Py
	7,920	d	6,7	4,02	Py
	7,781	d	16,6	2,03	비닐
	7,696	d	7,0	4,070	토실레이트
	7,598	d	6,1	4,04	Phe
	7,212	d	6,5	4,025	Phe
	7,040	d	16,9	2,02	비닐
	6,772	d	6,4	4,05	Phe
	4,815	t	6	4,00	에틸렌
	3,792	t	6	3,8	에틸렌
	3,659	t	6	4,05	에틸렌
	3,059	s		12,087	디메틸(아민)
	2,928	t	6	3,9	에틸렌
	2,783	s		5,4	메틸-아민
	2,326	s		5,90	Me-토실레이트

[0484]

[0485] 실시예 10: 하기 화학식(110)의 화합물의 제조



[0486]

[0487] 1. 알킬화

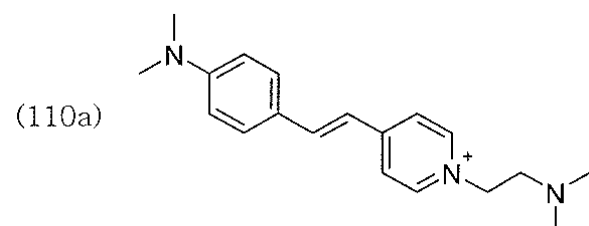
[0488] 알킬화제 2-클로로에틸-N,N-디메틸아민을 n-부탄올에 용해하고 4-메틸-피리딘의 당량(18.028g)을 첨가한다. 온도를 120℃까지 승온한 후, 6 시간 동안 120℃로 유지한다. 그 다음 온도를 70℃까지 낮춘다.

[0489] 2. 축합

[0490] 디메틸아미노 벤즈알데히드의 당량(30.0 g)과 촉매량(3.6g)의 피페리딘을 제1 반응 단계에서 얻어진 반응 혼합물에 첨가한 다음, 그 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 동안 교반한다.

[0491] 반응 생성물을 냉각에 의해 침전시킨 후, 여과 분리한 다음, 진공 건조하여 오렌지색 고체 생성물 50 g을 얻는다.

[0492] 하기 화학식(110a)의 화합물의 구조는 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터에 의해 확인된다:



[0493]

화합물 (110a)					
	8,623	d	6,7	1,98	Py
	7,992	d	6,7	2,02	Py
	7,819	d	16,6	1,03	비닐
	7,528	d	6,1	2,06	Phe
	7,082	d	16,9	1,02	비닐
	6,742	d	6,4	2,05	Phe
	4,774	t	6	2,00	에틸렌
	3,157	t	6	2,05	에틸렌
	3,073	s		6,087	디메틸(아민)
	2,590			6,09	디메틸-아민

[0494]

[0495]

3. 알킬화제

[0496]

100 ml 클로로포름 중의 2,2-디티오디에탄올 15.4g과 피리딘 24.1g의 혼합물을 교반과 동시에 0℃까지 냉각한 다음, 염화토실 41.0 g을 소량씩 첨가하고, 외부 냉각에 의해 온도를 0℃로 유지한다. 부가 완료 후, 그 혼합물을 냉장고에서 철야 방치하여 반응을 완결시킨다.

[0497]

이 반응 혼합물을 물/염산 및 얼음 슬러리와 혼합한 후, 상 분리를 한 후 물로 세척한 다음 건조한다. 톨루엔솔 포네이트 디에스테르의 용액을 제4 반응 단계에서 출발 화합물로서 사용한다.

[0498]

4. 알킬화

[0499]

중간체 염료 분자 2 당량(56g)을 제4 반응 단계에서 얻어진 알킬화제에 용매와 함께 용해한다. 온도를 환류까지 상승시키고 12 시간 동안 70℃로 유지한다. 반응 혼합물을 교반에 의해 주위 온도까지 냉각시키고 여과 분리한다. 고체를 클로로포름으로 세척한 후 건조한다.

[0500]

생성물의 데이터 특성은 다음과 같다:

[0501]

- 중수소화 클로로포름(128 스캔)/360 MHz 중의 ^1H -NMR 데이터:

화합물 (110)	9,62	s		,03	ba
	8,628	d	6,7	4,00	Py
	7,969	d	6,7	4,04	Py
	7,781	d	16,6	2,03	비닐
	7,701	d	7,0	4,070	토실레이트
	7,58	d	6,1	4,04	Phe
	7,239	d	6,5	4,025	Phe
	7,067	d	16,9	2,02	비닐
	6,813	d	6,4	4,05	Phe
	4,867	t	6	4,00	에틸렌
	3,718	t	6	4,05	에틸렌
	3,36	t	6	3,89	에틸렌
	3,057	s		12,087	디메틸(아민)
	2,959	s		12,12	디메틸
	2,346	s		6,070	Me-토실레이트

[0502]

[0503]

실시예 B/적용 실시예:

[0504] 염색된 모발의 세탁견뢰도는 『Industrial organic pigments by Herbs & Hunger, 2nd ed. engl. S. 61) Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993』에 따른 그레이 스케일에 의해 분석한다.

[0505] 이하의 적용 실시예에서 다음 정의를 갖는 조성물이 사용된다:

[0506] 용액 1 (퍼머 로션, pH 8.2):

[0507] 아쿠아, 암모늄 티오글리콜레이트, 중탄산 암모늄, 에톡시디글리콜, 헥실렌 글리콜, 티오글리콜산; 티올락트산, PEG-60 수소화된 피마자 오일, 글리신, 에티드론산, 이소세테쓰-20, 폴리실리콘-9, 스티렌/PVP 공중합체, 트리테세쓰-12, 아모디메톤, 세트리모늄 클로라이드, 수산화 암모늄, 폴리쿼터늄-6, 이소프로필 알코올, 알코올 데나트, 시메티콘, 향수.

[0508] 용액 2 (퍼머 고정액, pH 3.9):

[0509] 기본 재료: 아쿠아, 과산화수소, 프로필렌 글리콜, 라우릴디모늄 히드록시프로필 가수분해된 밀 단백질, PEG-5 코카미드, 나트륨 코코암포아세테이트, 폴리쿼터늄-35, 코코-베타인, 아세트아미노펜, 인산, 염화나트륨, 향수.

[0510] 용액 3 (염색액): 염료 0.1%를 비이온성 계면활성제(Plantacare 200UP, 행켈 제조)의 10% 용액에 용해시키고, 구연산 또는 모노에탄올아민을 사용하여 pH 9.5로 조정한다.

[0511] 적용 실시예 B1:

[0512] 실시예 AX에 따른 화학식(ELV 1703)의 화합물 50 mg을 메탄올 10g에 용해시킨 다음, 40g의 플란타렌 용액(10 수 용액, Ph=9.5)을 첨가한다. 이 적색-염색 용액을 실온에서 건조 모발(2개의 블론드, 2개의 중간 정도 블론드, 2개의 브라운과 2개의 손상된 모발 스트랜드) 상에 도포하고 또 실온에서 20분간 방치한다. 이어, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37°C +/- 1°C; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스하고 실온에서 12 시간 동안 건조한다.

[0513] 세척 견뢰도: 샴푸로 10회 세척.

[0514] 결과:

스트랜드	색상 결과	세척 견뢰도
블론드	오렌지색/양호	2-3
중간 블론드	오렌지색/양호	3-4
브라운	오렌지색/양호	4-5
손상	오렌지색/양호	3

[0515]

[0516] 적용 실시예 B2:

[0517] 0.1% 암모늄티오글리콜레이트 용액(암모니아와 구연산에 의해 pH를 8로 조절)을 실온에서 샴푸한 모발(2개의 블론드, 2개의 중간 정도 블론드, 2개의 브라운과 2개의 손상된 모발 스트랜드) 상에 도포하고 10분간 방치한다. 이어, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37°C +/- 1°C; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스하고, 수건으로 건조한 스트랜드를 적용 실시예 B1의 0.1 중량%의 착색 물질 용액으로 처리한 후, 20분 동안 방치한 다음, 수도물(물 온도: 37°C +/- 1°C; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스한다. 그 다음, 수건으로 건조한 스트랜드를 용액 2(퍼머 고정액)으로 처리한 후 10 분 동안 방치한다. 그 다음, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37°C +/- 1°C; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스한 후, 실온에서 12 시간 건조한다.

[0518] 세척 견뢰도: 샴푸로 10회 세척.

[0519] 결과:

<u>스트랜드</u>	<u>색상</u>	<u>세척 건뢰도</u>
블론드	오렌지색/양호	3-4
중간 블론드	오렌지색/양호	3-4
브라운	오렌지색/양호	4-5
손상	오렌지색/양호	3

[0520]

[0521] 적용 실시예 B3:

[0522] 용액 1(퍼머 로손)을 실온에서 샴푸한 모발(2개의 블론드, 2개의 중간 정도 블론드, 2개의 브라운과 2개의 손상된 모발 스트랜드) 상에 도포하고 10분간 방치한다. 이어, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37℃ +/- 1℃; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스하고, 수건으로 건조한 스트랜드를 적용 실시예 B1의 0.1 중량%의 착색 물질 용액으로 처리한 후, 20분 동안 방치한 다음, 수도물(물 온도: 37℃ +/- 1℃; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스한다. 그 다음, 수건으로 건조한 스트랜드를 실온에서 용액 2(퍼머 고정액)으로 처리한 후 10 분 동안 방치한다. 그 다음, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37℃ +/- 1℃; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스한 후, 실온에서 12 시간 건조한다.

[0523] 세척 건뢰도: 샴푸로 10회 세척.

[0524] 결과:

<u>스트랜드</u>	<u>색상</u>	<u>세척 건뢰도</u>
블론드	오렌지색/매우 양호	5
중간 블론드	오렌지색/매우 양호	5
브라운	오렌지색/매우 양호	5
손상	오렌지색/매우 양호	5

[0525]

[0526] 적용 실시예 B4:

[0527] 화학식(104)의 화합물 50 mg을 메탄올 10g에 용해시킨 다음, 40g의 물을 첨가한다: 이 황색-염색 용액을 실온에서 건조 모발(2개의 블론드, 2개의 중간 정도 블론드 및 2개의 손상된 모발 스트랜드) 상에 도포하고, 또 실온에서 20분간 방치한다. 이어, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37℃ +/- 1℃; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스하고 12 시간 동안 건조한다.

[0528] 세척 건뢰도: 샴푸로 10회 세척.

[0529] 결과:

<u>스트랜드</u>	<u>색상 결과</u>	<u>세척 건뢰도</u>
블론드	황색/양호	2
중간 블론드	황색/중간	4
손상	황색/양호	2-3

[0530]

[0531] 적용 실시예 B5:

[0532] 용액 1(퍼머 로손)을 실온에서 샴푸한 모발(2개의 블론드, 2개의 중간 정도 블론드 및 2개의 손상된 모발 스트랜드) 상에 도포하고 10분간 방치한다. 이어, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37℃ +/- 1℃; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스하고, 수건으로 건조한 스트랜드를 적용 실시예 B4의 0.1 중량%의 착색 물질 용액으로 처리한 후, 20 분 동안 방치한 다음, 수도물(물 온도: 37℃ +/- 1℃; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스한다. 그 다음, 수건으로

건조한 스트랜드를 실온에서 용액 2(퍼머 고정액)으로 처리한 후 10 분 동안 방치한다. 그 다음, 스트랜드를 수도물(물 온도: 37℃ +/- 1℃; 물의 유속: 5-6 리터/분)로 린스한 후, 실온에서 12 시간 건조한다.

[0533] 세척 건뢰도: 샴푸로 10회 세척.

[0534] 결과:

<u>스트랜드</u>	<u>색상</u>	<u>세척 건뢰도</u>
블론드	황색/양호	4
중간 블론드	황색/양호	4
손상	황색/양호	3

[0535]

산업상 이용 가능성

[0536] 본 발명의 염료는 세탁, 광, 샴푸 및 문지름에 대하여 양호한 건뢰도 특성을 갖는 깊이 염색되는 특징이 있다.