



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월24일
(11) 등록번호 10-0894973
(24) 등록일자 2009년04월20일

(51) Int. Cl.
C09B 62/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7004277
(22) 출원일자 2004년03월24일
심사청구일자 2007년09월17일
번역문제출일자 2004년03월24일
(65) 공개번호 10-2004-0060928
(43) 공개일자 2004년07월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/010404
국제출원일자 2002년09월17일
(87) 국제공개번호 WO 2003/029359
국제공개일자 2003년04월10일
(30) 우선권주장
20011755/01 2001년09월24일 스위스(CH)
(56) 선행기술조사문헌
US04820806 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
아담장-마리
프랑스에프-68128로세노뤼드빌라쥐-뇌프60디
바셰장-삐에르
프랑스에프-68220뷔쉬빌레뤼데스베르제9
(74) 대리인
이병호, 장훈

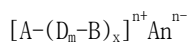
심사관 : 정두한

(54) 양이온성 반응성 염료

(57) 요약

본 발명은 화학식 1의 양이온성 반응성 염료 및 모발을 염색시키기 위한 이의 용도에 관한 것이다.


화학식 1



위의 화학식 1에서,

A는 아크리딘, 안트라퀴논, 아진, 아조, 아조메틴, 벤즈이미다졸, 시아닌, 디아조, 디옥사진, 케토이민, 메틴, 모노아조, 니트로, 옥사진, 폴리메틴, 퀴놀린, 티아졸, 트리아릴메탄 및 크산텐 계열로 이루어진 그룹으로부터 선택된 양이온성 발색단의 라디칼이고,

D는 -NR-[여기서, R은 수소, C₁-C₄알킬, -CO-C₁-C₄알킬, -CO-페닐, 오르토-, 메타- 또는 파라-(C₆H₄)-(C₁-C₄알킬), 오르토-, 메타- 또는 파라-(C₆H₄)-(C₁-C₄알킬렌)-⁺N(R₇R₈R₉) 또는 -(C₁-C₄알킬)-⁺N(R₇R₈R₉)(여기서, R₇, R₈ 및 R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄알킬이다)이다], -(NR'-(C₁-C₇알킬렌)-NR'')-(여기서, R' 및 R''는 각각 독립적으

로 수소 또는 C₁-C₄알킬이다) 또는 화학식 의 피페라지닐렌이며,

m은 0 또는 1의 정수이고,

x는 1 내지 8의 정수이며,

n⁺는 라디칼 [A-(D_m-B)_x]의 전하로, +1 내지 +6의 정수이고,

n⁻는 음전하로, -1 내지 -6의 정수이며,

An은 음이온이고,

B는 섬유 반응성 그룹이다.

(56) 선행기술조사문헌

US 3338660

US 5175259

EP 0714954

WO 9501772

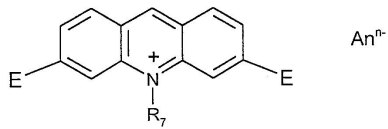
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

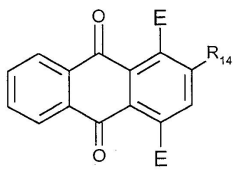
청구항 1

(a) 화학식 4a의 아크리딘, (b) 화학식 4b의 안트라퀴논, (c) 화학식 4c의 아진, (d) 화학식 4d 또는 4e의 아조 화합물, (e) 화학식 4f의 아조메틴, (f) 화학식 4g 또는 4h의 디옥사진, (g) 화학식 4i 또는 4j의 메틴 또는 (h) 화학식 4k의 옥사진인 양이온성 반응성 염료.

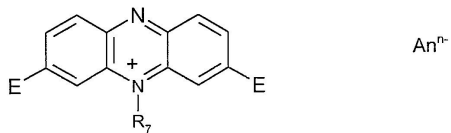
화학식 4a



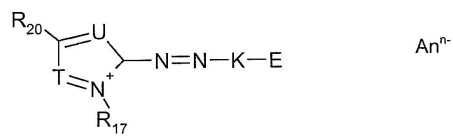
화학식 4b



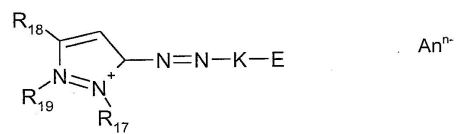
화학식 4c



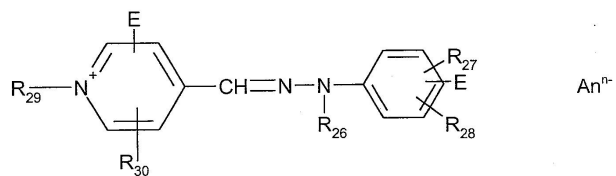
화학식 4d



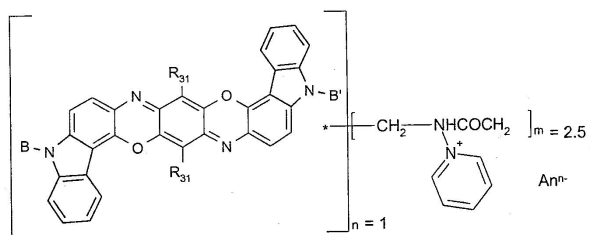
화학식 4e



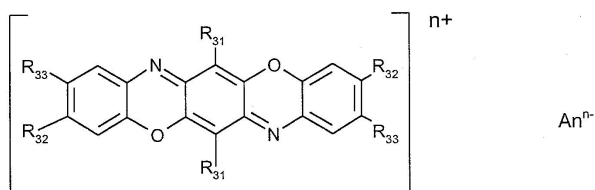
화학식 4f



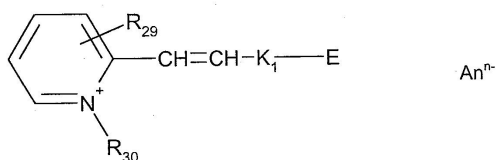
화학식 4g



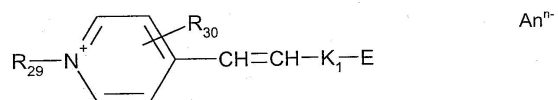
화학식 4h



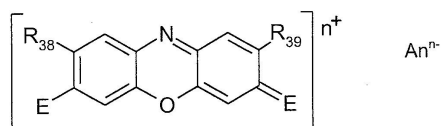
화학식 4i



화학식 4j



화학식 4k



위의 화학식 4a 내지 4k에서,

R₇은 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

An은 음이온이고,

n⁻는 음전하로서, -1 내지 -6의 정수이며,

R₁₄는 -S-(C₁-C₄)-⁺NR₈R₉Anⁿ⁻이고, 여기서, R₇, An 및 n⁻는 위에서 정의한 바와 같고,

R₈ 및 R₉는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

U는 -O-, -S- 또는 -NR₁₇-이고,

T는 -CH=, -CR₁₇= 또는 -N=이며,

R₁₇ 및 R₁₉는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 OH, C₁-C₄알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는

디-C₁-C₄알킬아미노에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이고,

R₁₈은 수소, C₁-C₄알킬, 염소 또는 니트로이며,

R₂₀은 수소, C₁-C₄알킬, 염소, 니트로, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노이고,

K는 아닐린 또는 페놀 계열로부터의 커플링 성분의 라디칼, 또는 헤테로사이클릭 커플링 성분의 라디칼이며,

R₂₉는 치환되지 않거나 OH 또는 CN에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이고,

R₃₀은 수소, C₁-C₄알킬 또는 CN이며,

R₂₆은 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

R₂₇ 및 R₂₈은 각각 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이거나,

R₂₇은 오르토 위치에서 불소이고, 단 R₃₀ 및 R₂₈은 수소이고 R₂₉ 및 R₂₆은 메틸이거나,

R₂₇은 파라 위치에서 염소이며, 단 R₃₀ 및 R₂₈은 수소이고 R₂₉ 및 R₂₆은 메틸이거나,

R₂₆과 R₂₇은 질소원자 및 탄소원자와 함께 결합되어 5원 또는 6원 환을 형성하고,

B는 화학식 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f 또는 2g의 섬유 반응성 그룹이며,

B'는 B 또는 수소이며,

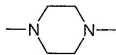
R₃₁은 수소, 할로젠, C₁-C₂₄알킬 또는 E이고,

R₃₂ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시 또는 E이며,

K₁은 방향족 또는 헤테로사이클릭 아민의 라디칼이고,

R₃₈ 및 R₃₉는 각각 독립적으로 E, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이며,

E는 각각 (D_m-E')이고,

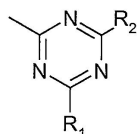
여기서, D는 -NR-, -(NR'-(C₁-C₇알킬렌)-NR'')- 또는 화학식 의 피페라지닐렌이며, R은 수소, C₁-C₄알킬, -CO-C₁-C₄알킬, -CO-페닐, 오르토-, 메타- 또는 파라-(C₆H₄)-(C₁-C₄알킬), 오르토-, 메타- 또는 파라-(C₆H₄)-(C₁-C₄알킬렌)-⁺N(R₇R₈R₉) 또는 -(C₁-C₄알킬)-⁺N(R₇R₈R₉)(여기서, R₇, R₈ 및 R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄알킬이다)이고, R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

m은 0 또는 1의 정수이고,

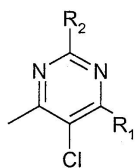
E'는 수소 또는 B이고,

단, 각각의 화학식에서 E로서, E'가 B이고 B가 위에서 정의한 바와 같은 (D_m-E')가 하나 이상 존재한다.

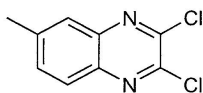
화학식 2a



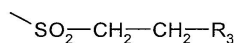
화학식 2b



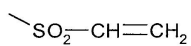
화학식 2c



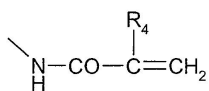
화학식 2d



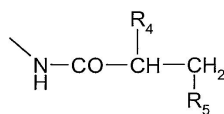
화학식 2e



화학식 2f



화학식 2g



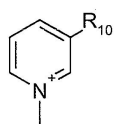
위의 화학식 2a 내지 2g에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, 또는 화학식 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f 또는 3g의 라디칼이고,

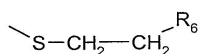
R_3 은 $-\text{OSO}_3\text{X}$, $-\text{OSO}_3^-$ 또는 $-\text{Cl}$ 이며, 여기서, X 는 수소 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온이고,

R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 $-\text{Cl}$ 또는 $-\text{Br}$ 이다.

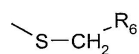
화학식 3a



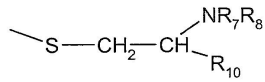
화학식 3b



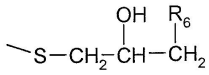
화학식 3c



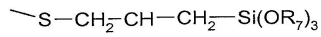
화학식 3d



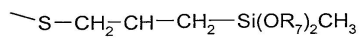
화학식 3e



화학식 3f



화학식 3g



위의 화학식 3a 내지 3g에서,

R_6 은 SO_3^- , SO_3X , O^- , OX , COO^- , COOX 또는 $^+\text{N(R}_7\text{R}_8\text{R}_9)\text{An}^-$ 이고, 여기서 X 는 수소 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토 금속의 양이온이고, R_7 , R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬이고, An^- 는 음이온이고,

R_{10} 은 COO^- 또는 COOX 이고, 여기서, X 는 위에서 정의한 바와 같다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 따르는 양이온성 반응성 염료를 포함하는 염료 조성물.

청구항 9

섬유를 제1항에 따르는 양이온성 반응성 염료 또는 제8항에 따르는 염료 조성물로 처리함을 포함하는, 케라틴 함유 섬유의 염색방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

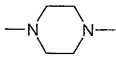
청구항 13

삭제

명세서

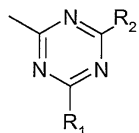
- <1> 본 발명은 신규한 양이온성 염료 및 염색시, 특히 모발 염색시의 이의 용도에 관한 것이다.
- <2> 예를 들면, 국제 공개특허공보 제W0 95/01772호, 국제 공개특허공보 제W0 95/15144호, 유럽 공개특허공보 제714 954호 및 유럽 공개특허공보 제318 294호로부터 공지되어 있는 바와 같이, 양이온성 염료는 단백질 함유 물질, 예를 들면, 케라틴, 실크, 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체, 및 합성 섬유, 예를 들면, 폴리아미드를 염색하는데 사용될 수 있다. 양이온성 염료는 고풍택성 색조를 나타낸다. 이의 단점은 가수분해 견뢰도, 특히 세탁 견뢰도가 불충분하다는 점이다[참조: John F. Corbett: "The Chemistry of Hair-care Products," JSCD August 1976, p. 290].
- <3> 또한, 섬유 반응성 라디칼도 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" volume 6, pages 1-209, Academic Press, New York, London 1972; 미국 특허 제5,684, 138호]에 기재되어 있다.
- <4> 본 발명의 과제는, 특히 단백질 함유 물질, 예를 들면, 케라틴, 양모, 피혁, 실크, 셀룰로스 또는 폴리아미드, 특히 케라틴 함유 섬유, 면 또는 나일론, 보다 구체적으로 사람 모발을 염색시키기 위한 광택성 염료를 추가로 제공하는 것으로서, 당해 염료는 특히 우수한 세탁 견뢰도 특성이 특징이다.
- <5> 따라서, 본 발명은 화학식 1의 양이온성 반응성 염료에 관한 것이다.

화학식 1

- <6> $[A-(D_m-B)_x]^{n+} An^{n-}$
- <7> 위의 화학식 1에서,
- <8> A는 아크리딘, 안트라퀴논, 아진, 아조, 아조메탄, 벤즈이미다졸, 시아닌, 디아조, 디옥사진, 케토이민, 메틴, 모노아조, 니트로, 옥사진, 폴리메틴, 퀴놀린, 티아졸, 트리아릴메탄 및 크산텐 계열로 이루어진 그룹으로부터 선택된 양이온성 발색단의 라디칼이고,
- <9> D는 $-NR-$ [여기서, R은 수소, C_1-C_4 알킬, $-CO-C_1-C_4$ 알킬, $-CO-$ 페닐, 오르토-, 메타- 또는 파라- $(C_6H_4)-(C_1-C_4$ 알킬), 오르토-, 메타- 또는 파라- $(C_6H_4)-(C_1-C_4$ 알킬렌)- $^+N(R_7R_8R_9)$ 또는 $-(C_1-C_4$ 알킬)- $^+N(R_7R_8R_9)$ (여기서, R_7 , R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 알킬이다)이다], $-(NR'-(C_1-C_7$ 알킬렌)- $NR'')$ -(여기서, R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 알킬이다) 또는 화학식 의 피페라지닐렌이며,
- <10> m은 0 또는 1의 정수이고,
- <11> x는 1 내지 8, 바람직하게는 1 또는 2, 보다 특히 1의 정수이며,
- <12> n^+ 는 라디칼 $[A-(D_m-B)_x]$ 의 전하로서, +1 내지 +6, 바람직하게는 +1 또는 +2, 보다 특히 +1의 정수이고,

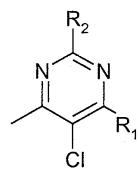
- <13> n^- 는 음전하로서, -1 내지 -6, 바람직하게는 -1 또는 -2, 보다 특히 -1의 정수이며,
 <14> An은 음이온이고,
 <15> B는 화학식 2a, 2b 또는 2c, 또는 2d, 2e, 2f 또는 2g의 섬유 반응성 그룹이며,
 <16> m이 1인 경우, B는 화학식 2a, 2b 또는 2c의 섬유 반응성 그룹을 나타내거나,
 <17> m이 0인 경우, B는 화학식 2d, 2e, 2f 또는 2g의 섬유 반응성 그룹을 나타내고,
 <18> 단 x가 1을 초과하는 경우, B는 동일하거나 상이한 섬유 반응성 그룹을 나타낸다.

화학식 2a



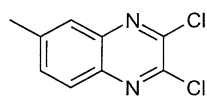
<19>

화학식 2b



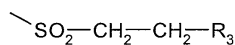
<20>

화학식 2c



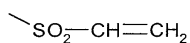
<21>

화학식 2d



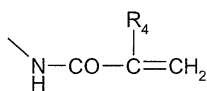
<22>

화학식 2e



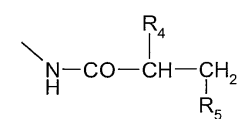
<23>

화학식 2f



<24>

화학식 2g



<25>

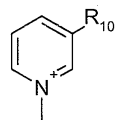
<26> 위의 화학식 2a 내지 2g에서,

<27> R1 및 R2는 각각 독립적으로 -Cl, -F, 또는 화학식 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f 또는 3g의 라디칼이고,

<28> R_3 은 $-\text{OSO}_3\text{X}$ (여기서, X는 수소, 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온이다), $-\text{OSO}_3^-$ 또는 $-\text{Cl}$ 이며,

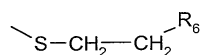
<29> R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 $-\text{Cl}$ 또는 $-\text{Br}$ 이다.

화학식 3a



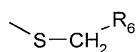
<30>

화학식 3b



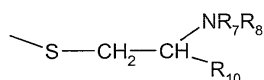
<31>

화학식 3c



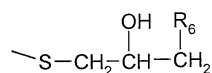
<32>

화학식 3d



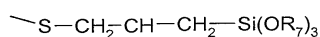
<33>

화학식 3e



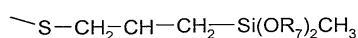
<34>

화학식 3f



<35>

화학식 3g



<36>

<37> 위의 화학식 3a 내지 3g에서,

<38> R_6 은 SO_3^- , SO_3X , O^- , OX , COO^- , COOX (여기서, X는 수소, 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온이다) 또는 $^+\text{N}(\text{R}_7\text{R}_8\text{R}_9)\text{An}^-$ (여기서, R_7 , R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬이고, An^- 는 음이온이다)이고,

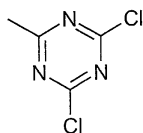
<39> R_{10} 은 COO^- 또는 COOX (여기서, X는 위에서 정의한 바와 같다)를 나타낸다.

<40> 알킬 및 알킬렌은 직쇄, 측쇄, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 그룹일 수 있다.

<41> 알킬렌은 일반적으로 탄소수 1 내지 7의 알킬렌 라디칼로서, 예를 들면, $\text{C}_1\text{-C}_7$ 알킬렌, 즉 메틸렌, 디메틸렌, n-프로필렌, 1-메틸-메틸렌, 1,1-디메틸-메틸렌, 1,1-디메틸-디메틸렌, 1-에틸-디메틸렌, n-부틸렌, 1-에틸-1-메틸-디메틸렌, n-펜틸렌, 1,1-디메틸-프로필렌, 2,2-디메틸-프로필렌, 1-에틸-프로필렌, 2-에틸-프로필렌, 2-메틸부틸렌, n-헥실렌, 2,2-디메틸-부틸렌, n-헵틸렌, 3,3-디메틸-부틸렌, 1-에틸-부틸렌 또는 2-에틸-부틸렌이 있다.

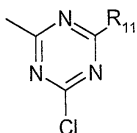
- <42> 알킬렌 라디칼은 하나 이상의 헤테로 원자, 예를 들면, -O-, -S-, -NH- 또는 -N(C₁-C₁₂알킬)-에 의해 차단될 수 있다.
- <43> C₁-C₄알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸 또는 사이클로부틸이 있다.
- <44> C₁-C₁₂알킬은, 예를 들면, 위에서 정의한 바와 같은 C₁-C₄알킬, 및 n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, n-헥실 또는 디메틸부틸, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, 노닐, 트리메틸사이클로헥실, 데실, 멘틸, 투질, 보르닐, 1-아다만틸, 2-아다만틸 또는 도데실이 있다.
- <45> C₁-C₄알콕시는, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시 또는 t-부톡시가 있다.
- <46> C₁-C₄알콕시카보닐은, 예를 들면, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, n-프로폭시카보닐, 이소프로폭시카보닐, n-부톡시카보닐 또는 t-부톡시카보닐이 있다.
- <47> 음이온 또는 An은, 예를 들면, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 설페이트, 황화수소, 메틸설페이트, 보로 테트라플루오라이드, 아미노설포네이트, 퍼클로레이트, 카보네이트, 비카보네이트, 포스페이트, 니트레이트, 벤젠설포네이트, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트 또는 락테이트와 같은 무기 또는 유기 음이온, 또는 염화아연의 복염(double salt)의 음이온과 같은 착화 음이온을 나타낸다.
- <48> 음이온은 일반적으로 제조방법에 의해 결정된다. 바람직하게는, 클로라이드, 황화수소, 설페이트, 메토설페이트, 포스페이트, 포르메이트, 락테이트 또는 아세테이트가 존재한다.
- <49> 할로젠은, 예를 들면, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 불소이며, 염소가 바람직하다.
- <50> 알칼리 금속은, 예를 들면, 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다.
- <51> 알칼리 토금속은, 예를 들면, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 구리, 마그네슘 또는 알루미늄이다.
- <52> 특히 중요한 것은 x가 1 내지 8이고, B가 화학식 2a 또는 2b의 섬유 반응성 그룹의 라디칼, 특히 화학식 I 내지 VI의 화합물 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 섬유 반응성 그룹의 라디칼인 화학식 1의 양이온성 반응성 염료이다.

화학식 I



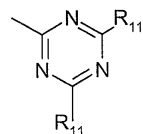
<53>

화학식 II



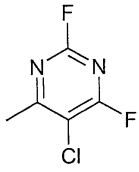
<54>

화학식 III



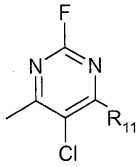
<55>

화학식 IV



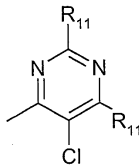
<56>

화학식 V



<57>

화학식 VI

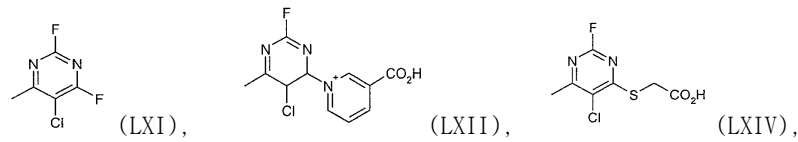


<58>

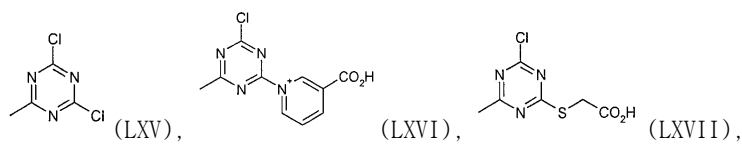
<59> 위의 화학식 I 내지 VI에서,

<60> R₁₁은 화학식 3a 내지 3g의 라디칼이다.

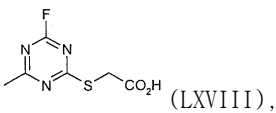
<61> 섬유 반응성 그룹의 라디칼로서 화학식 LXI 내지 LXVIII의 화합물 및 화학식 LXIV 내지 LXXIV의 디티오피리미딘 및 디티오텐트리아진 화합물이 특히 바람직하다.



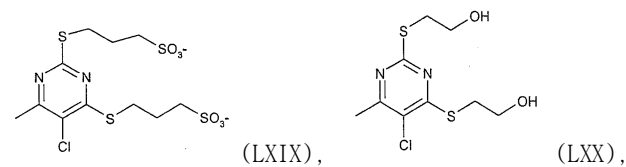
<62>



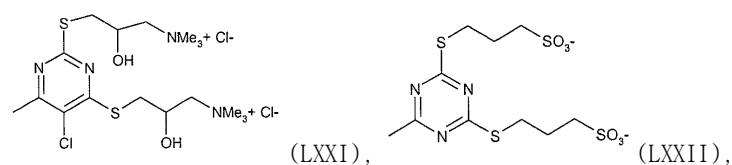
<63>



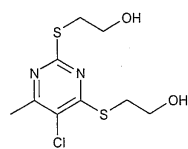
<64>



<65>

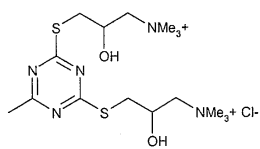


<66>

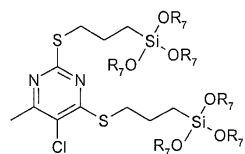


<67>

(LXXIII),

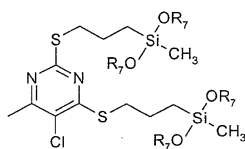


(LXXIV),



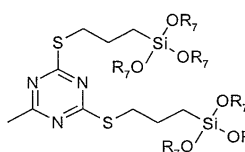
<68>

(LXXX)(여기서, R₇은 위에서 정의한 바와 같다),



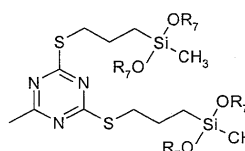
<69>

(LXXXI)(여기서, R₇은 위에서 정의한 바와 같다), ,



<70>

(LXXXII)(여기서, R₇은 위에서 정의한 바와 같다),



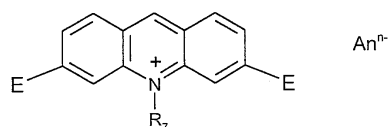
<71>

(LXXXIII)(여기서, R₇은 위에서 정의한 바와 같다).

<72>

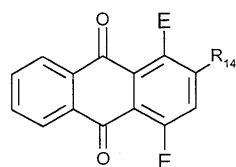
바람직한 양이온성 반응성 염료에는 (a) 화학식 4a의 아크리딘, (b) 화학식 4b의 안트라퀴논, (c) 화학식 4c의 아진, (d) 화학식 4d 또는 4e의 아조 화합물, (e) 화학식 4f의 아조메틴, (f) 화학식 4g 또는 4h의 디옥사진, (g) 화학식 4i 또는 4j의 메틴, (h) 화학식 4k의 옥사진이 있다.

화학식 4a



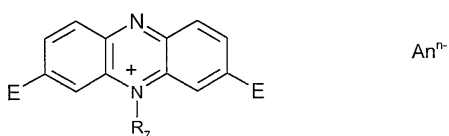
<73>

화학식 4b



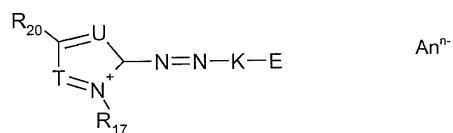
<74>

화학식 4c



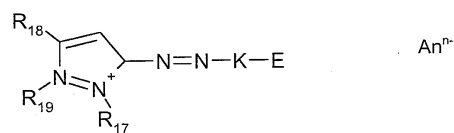
<75>

화학식 4d



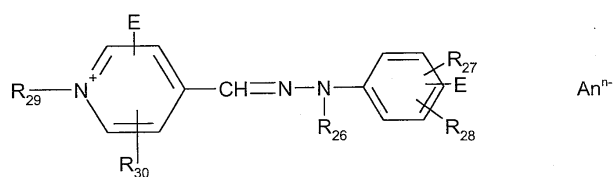
<76>

화학식 4e



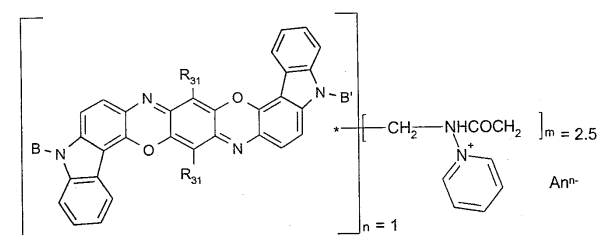
<77>

화학식 4f



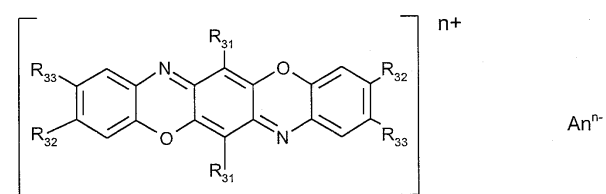
<78>

화학식 4g



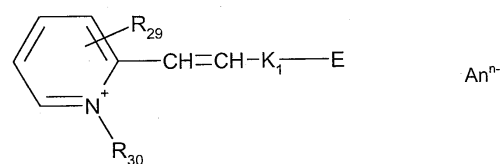
<79>

화학식 4h



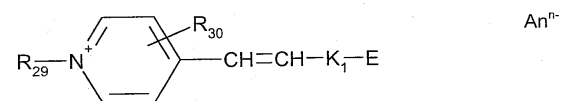
<80>

화학식 4i



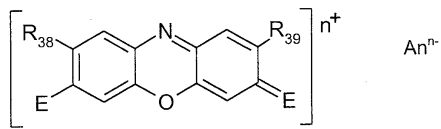
<81>

화학식 4j



<82>

화학식 4k



<83>

<84>

위의 화학식 4a 내지 4k에서,

<85>

R₇ 및 Anⁿ⁻는 위에서 정의한 바와 같고,

<86>

R₁₄는 -S-(C₁-C₄)-⁺NR₇R₈R₉Anⁿ⁻(여기서, An, n⁻, R₇, R₈ 및 R₉는 위에서 정의한 바와 같다), 바람직하게는 -S-(에틸렌)-⁺N(CH₃)₃Anⁿ⁻이며,

<87>

U는 -O-, -S- 또는 -NR₁₇-이고,

<88>

T는 -CH=, -CR₁₇= 또는 -N=이며,

<89>

R₁₇ 및 R₁₉는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 OH, C₁-C₄알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이고,

<90>

R₁₈은 수소, C₁-C₄알킬, 염소 또는 니트로이며,

<91>

R₂₀은 수소, C₁-C₄알킬, 염소, 니트로, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노이며,

<92>

K는 아닐린 또는 페놀 계열로부터의 커플링 성분의 라디칼, 또는 헤테로사이클릭 커플링 성분의 라디칼이고,

<93>

R₂₉는 치환되지 않거나 OH 또는 CN에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이며,

<94>

R₃₀은 수소, C₁-C₄알킬 또는 CN이고,

<95>

R₂₆은 수소 또는 C₁-C₄알킬이며,

<96>

R₂₇ 및 R₂₈은 각각 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이거나,

<97>

R₂₇은 오르토 위치에서 불소이고, 단 R₃₀ 및 R₂₈은 수소이고 R₂₉ 및 R₂₆은 메틸이거나,

<98>

R₂₇은 파라 위치에서 염소이며, 단 R₃₀ 및 R₂₈은 수소이고 R₂₉ 및 R₂₆은 메틸이거나,

<99>

R₂₆과 R₂₇은 질소원자 및 탄소원자와 함께 결합되어 5원 또는 6원 환을 형성하고,

<100>

B'는 B 또는 수소이고,

<101>

R₃₁은 화학식 4g에 대해서는 수소, 할로젠, C₁-C₂₄알킬 또는 E이며, 화학식 4h에 대해서는 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시 또는 E이고,

<102>

R₃₂ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시 또는 E이며,

<103>

K₁은 방향족 또는 헤테로사이클릭 아민의 라디칼이며,

<104>

R₃₈ 및 R₃₉는 각각 독립적으로 E, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이고,

<105>

E는 각각 (D_m-E')(여기서, D 및 m은 위에서 정의한 바와 같고, E'는 수소 또는 B이다)이며,

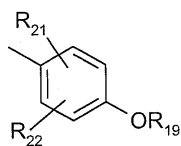
<106>

단 각각의 화학식에서 E로서, E'가 B이고 B가 위에서 정의한 바와 같은 (D_m-E')가 하나 이상 존재한다.

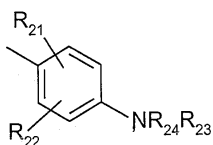
<107>

화학식 4d 및 4e의 염료에서, 라디칼 -K-E는 함께 화학식 a 내지 e의 화합물을 형성한다:

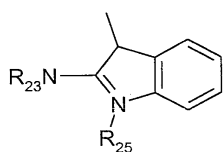
화학식 a



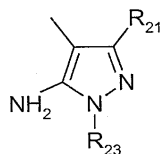
화학식 b



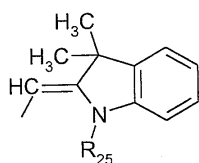
화학식 c



화학식 d



화학식 e



위의 화학식 a 내지 e에서,

R₁₉는 수소, B, 또는 치환되지 않거나 E, OH, C₁-C₄알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이고,

R₂₁ 및 R₂₂는 각각 독립적으로 E, OH, C₁-C₄알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노, 또는 치환되지 않거나 E, OH, C₁-C₄알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이며,

R₂₃ 및 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, B, 또는 치환되지 않거나 OH, C₁-C₄알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이거나,

R₂₃ 및 R₂₄는 질소원자와 함께 결합되어 치환되지 않거나 E에 의해 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하고,

R₂₁과 R₂₃은 질소원자 및 탄소원자와 함께 결합되어 치환되지 않거나 E에 의해 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하며,

R₂₂와 R₂₄는 질소원자 및 탄소원자와 함께 결합되어 치환되지 않거나 E에 의해 치환된 5원 또는 6원 환을 형성하

고,

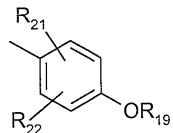
<120> R_{25} 는 수소, B, 또는 치환되지 않거나 E, OH, C_1 - C_4 알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C_1 - C_4 모노알킬아미노 또는 디- C_1 - C_4 알킬아미노에 의해 치환된 C_1 - C_4 알킬이며,

<121> E는 각각 (D_m-E') (여기서, D 및 m은 위에서 정의한 바와 같고, E'는 수소 또는 B이다)이고,

<122> 단 각각의 화학식에서 E로서 (D_m-E') (여기서, E'는 B이고, B는 위에서 정의한 바와 같다)가 하나 이상 존재한다.

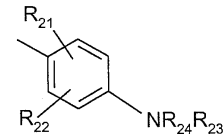
<123> 라디칼 $-K-E$ 에 있어서, 화학식 a 또는 화학식 b의 화합물이 특히 바람직하다.

<124> 화학식 a



<125>

<126> 화학식 b



<127>

<128> 위의 화학식 a 또는 b에서,

<129> R_{19} 는 수소, B 또는 치환되지 않은 C_1 - C_4 알킬이고,

<130> R_{21} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, E, 치환되지 않은 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시 또는 할로젠이며,

<131> R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소, B 또는 치환되지 않은 C_1 - C_4 알킬이거나,

<132> R_{23} 과 R_{24} 는 질소원자와 함께 결합되어, 치환되지 않거나 E에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 피페라진 환을 형성하고,

<133> R_{21} 과 R_{23} 은 질소원자 및 탄소원자와 함께 결합되어, 치환되지 않거나 E에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 피페라진 환을 형성하며,

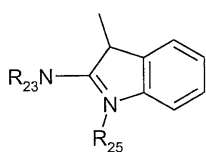
<134> R_{22} 와 R_{24} 는 질소원자 및 탄소원자와 함께 결합되어, 치환되지 않거나 E에 의해 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린 또는 피페라진 환을 형성하고,

<135> E는 각각 (D_m-E') (여기서, D 및 m은 위에서 정의한 바와 같고, E'는 수소 또는 B이다)이며,

<136> 단, 각각의 화학식에서 E로서, E'가 B이고 B가 위에서 정의한 바와 같은 (D_m-E') 가 하나 이상 존재한다.

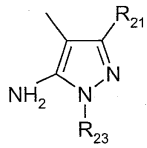
<137> 화학식 4i 또는 4j의 양이온성 반응성 염료에 있어서, 라디칼 $-K_1-E$ 는 함께 화학식 c 내지 e의 화합물을 형성한다:

<138> 화학식 c



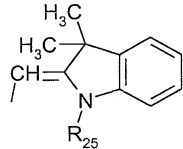
<139>

<140> 화학식 d



<141>

<142> 화학식 e



<143>

<144> 위의 화학식 c 내지 e에서,

<145> R₂₁은 E, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시 또는 할로젠이고,

<146> R₂₃ 및 R₂₅는 각각 독립적으로 수소, B, 또는 치환되지 않거나 OH, C₁-C₄알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C₁-C₄모노알킬아미노 또는 디-C₁-C₄알킬아미노에 의해 치환된 C₁-C₄알킬이며,

<147> E는 각각 (D_m-E')(여기서, D 및 m은 위에서 정의한 바와 같고, E'는 수소 또는 B이다)이고,

<148> 단, 각각의 화학식에서 E로서, E'가 B이고 B가 위에서 정의한 바와 같은 (D_m-E')가 하나 이상 존재한다.

<149> 발색단의 양전하는 편재되거나 탈편재될 수 있다.

<150> 양전하는 직접 인접하지 않는 경우, 즉 α 위치에서 이중 결합에 편재된다. 양전하는 직접 인접하는 경우, 즉 α 위치에서 이중 결합에 탈편재된다.

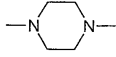
<151> 탈편재되거나 편재된 전하를 갖는 양이온성 발색단은 공지되어 있으며, 예를 들면, 컬러 인덱스(Colour index)로부터 공지되어 있다. 상당하는 발색단은 씨. 아이. 베이직 염료(C. I. Basic Dye)로서 본원에 기재되어 있다. 이러한 발색단은 주로, 경우에 따라, 브릿징 구성원의 도입 전 이후에, 하나 이상의 반응성 그룹이 도입된 양이온성 반응성 염료의 기본 구성으로서 사용될 수 있다.

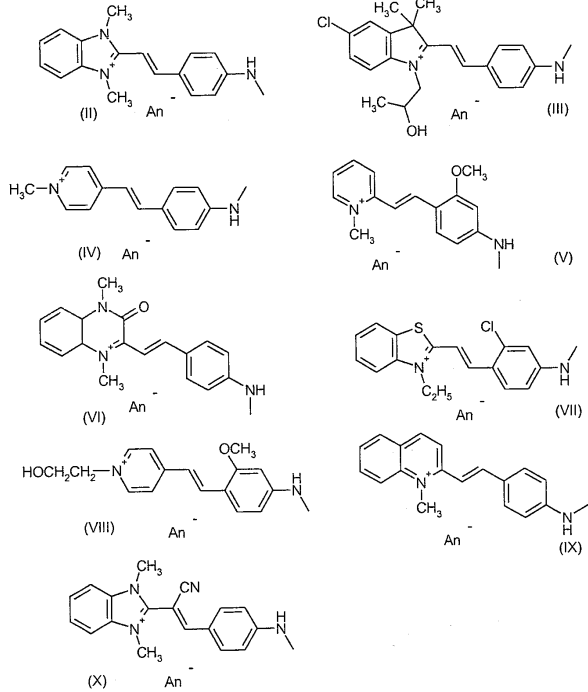
<152> 적합한 씨. 아이. 베이직 염료에는, 예를 들면, 씨. 아이. 베이직 옐로우(C. I. Basic Yellow) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 및 55가 있고, 씨. 아이. 베이직 오렌지(C. I. Basic Orange) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47 및 48이 있으며, 씨. 아이. 베이직 레드(C. I. Basic Red) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70 및 71이 있고, 씨. 아이. 베이직 바이올렛(C. I. Basic Violet) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 및 41이 있으며, 씨. 아이. 베이직 블루(C. I. Basic Blue) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97 및 98이 있고, 씨. 아이. 베이직 그린(C. I. Basic Green) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10이 있으며, 씨. 아이. 베이직 브라운(C. I. Basic Brown) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 및 15가 있고, 씨. 아이. 베이직 블랙(C. I. Basic Black) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 및 8이 있다.

<153> 편재된 양전하, 특히 양이온 아조, 아조메틴, 디옥사진, 메틴, 모노아조 및 옥사진 발색단을 갖는 양이온성 발

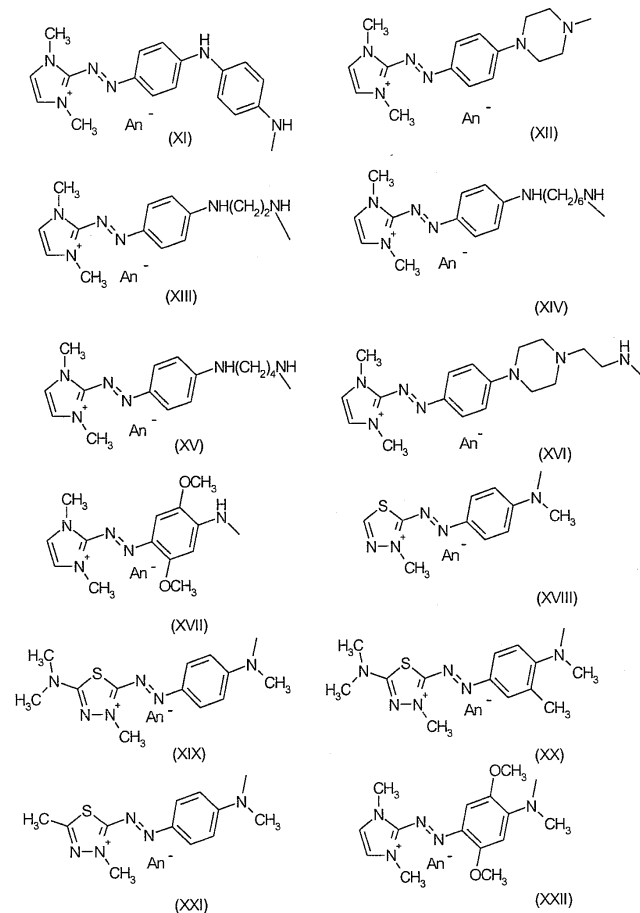
색단의 라디칼이 특히 바람직하다.

<154>

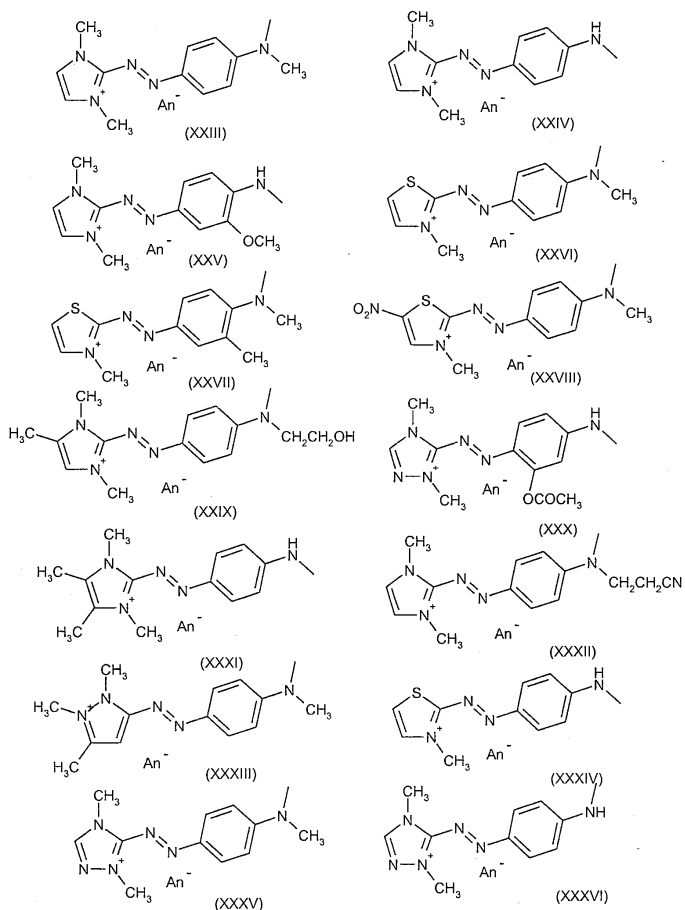
편재된 양전하를 가지며 화학식 의 피페라지닐렌 치환체의 라디칼, 화학식 $-(NR'-(C_1-C_7\text{알킬렌})-NR'')$ -의 디아미노알킬렌 치환체 또는 $-NR-$ 또는 $-NH-$ 치환체에 의해 결합되어 있는 양이온성 발색단의 라디칼 또는, 예를 들면, 하기 화학식 II 내지 LX의 화합물의 섬유 반응성 그룹의 라디칼이 매우 특히 바람직하다.



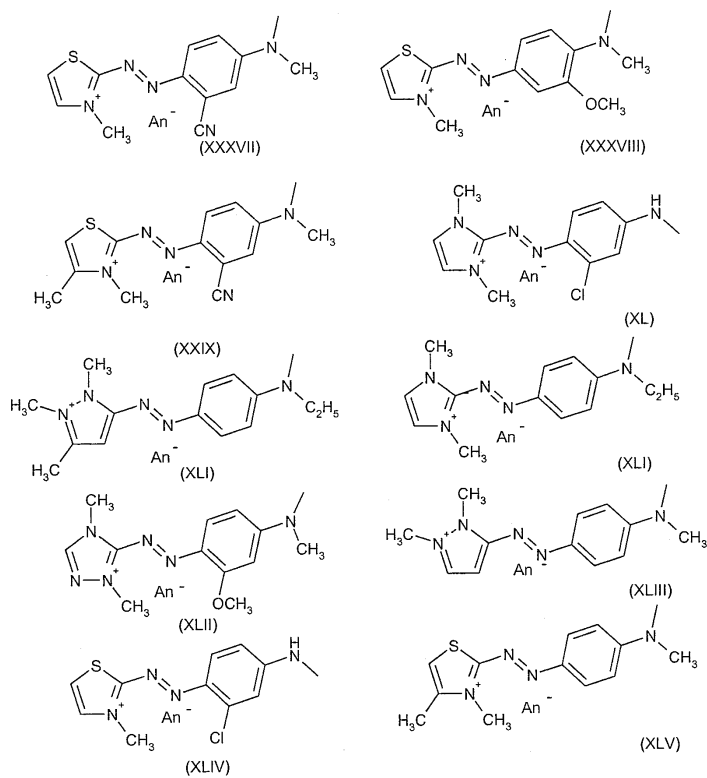
<155>



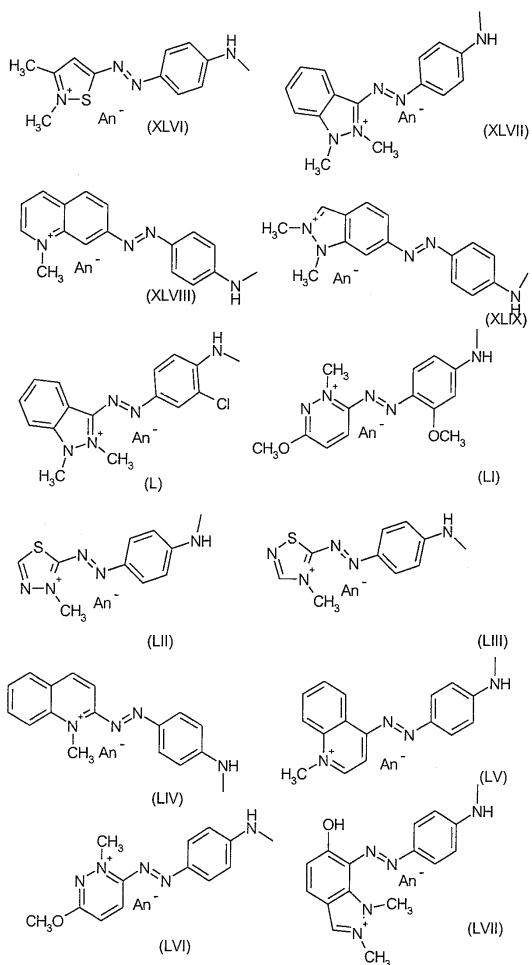
<156>



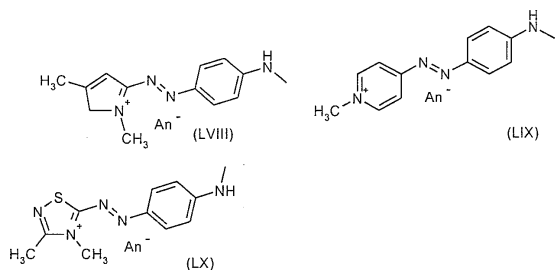
<157>



<158>



<159>



<160>

<161>

<162>

<163>

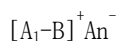
위의 화학식에서,

An은 위에서 정의한 바와 같다.

본 발명에 있어서, 화학식 1a의 양이온성 반응성 염료가 바람직하다.

화학식 1a

<164>



<165>

위의 화학식 1a에서,

<166>

A₁은 화학식 II 내지 LX의 화합물이고,

<167>

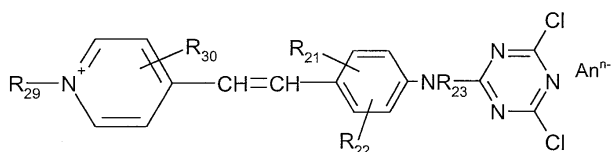
B는 화학식 2a의 섬유 반응성 그룹의 라디칼이며,

<168>

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 -Cl, 또는 화학식 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f 또는 3g의 라디칼이고,

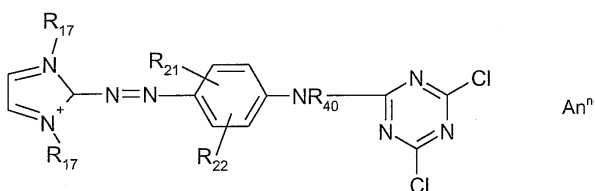
- <169> R_1 및 R_2 는 바람직하게는 -Cl이거나,
- <170> B는 화학식 2b의 섬유 반응성 그룹의 라디칼이며,
- <171> R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 불소, 또는 화학식 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f 또는 3g의 라디칼이고, 바람직하게는, R_2 는 불소이고, R_1 은 불소 또는 화학식 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f 또는 3g의 라디칼이며,
- <172> An은 위에서 정의한 바와 같고, 바람직하게는, 염소, 메틸설페이트 또는 에틸설페이트이다.
- <173> 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7 및 화학식 8의 양이온성 반응성 염료가 특히 바람직하다.

화학식 5



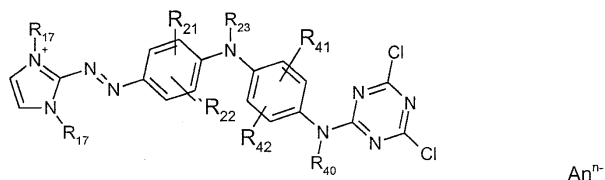
<174>

화학식 6



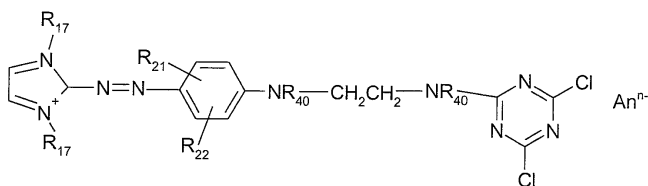
<175>

화학식 7



<176>

화학식 8



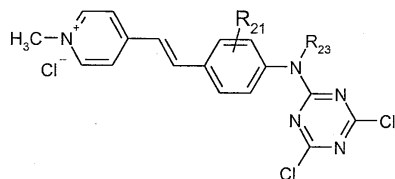
<177>

- <178> 위의 화학식 5 내지 8에서,
- <179> R_{21} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시 또는 할로젠이고,
- <180> R_{23} 은 수소 또는 치환되지 않은 C_1 - C_4 알킬이며,
- <181> R_{29} 는 치환되지 않거나, OH 또는 CN에 의해 치환된 C_1 - C_4 알킬이고,
- <182> R_{30} 은 수소, C_1 - C_4 알킬 또는 CN이며,
- <183> R_{17} , R_{40} 및 R_{41} 은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나 OH, C_1 - C_4 알콕시, 할로젠, CN, 아미노, C_1 - C_4 모노알킬아미노 또는 디- C_1 - C_4 알킬아미노에 의해 치환된 C_1 - C_4 알킬이고,

<184> An 및 n^- 는 위에서 정의한 바와 같다.

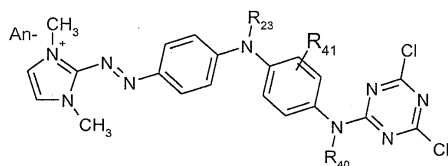
<185> 화학식 9, 화학식 10, 화학식 11 또는 화학식 12의 양이온성 반응성 염료가 매우 특히 바람직하다.

화학식 9



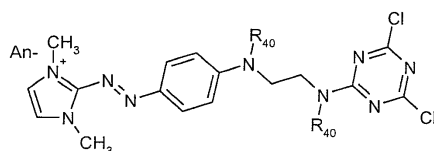
<186>

화학식 10



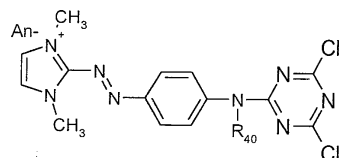
<187>

화학식 11



<188>

화학식 12



<189>

<190> 위의 화학식 9 내지 12에서,

<191> R₂₁, R₂₃, R₄₀, R₄₁ 및 An은 위에서 정의한 바와 같다.

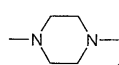
<192> 또한, 본 발명은, 양이온성 발색단 A를 x개의 섬유 반응성 그룹 B 및, 경우에 따라, m개의 브릿징 구성원 D와 반응시킴으로써, 화학식 1의 양이온성 반응성 염료(여기서, A, B, D, x 및 m은 위에서 정의한 바와 같다)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<193> 본 발명의 바람직한 양태는, 양이온성 발색단 A를 x개의 섬유 반응성 그룹 B와 반응시킴으로써, 화학식 1의 양이온성 반응성 염료(여기서, A는 양이온성 발색단의 라디칼이고, D는 -NR-이며, B, x, n^- , n^+ , An 및 m은 위에서 정의한 바와 같다)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<194> 반응은 일반적으로 섬유 반응성 그룹을 공지된 그 자체의 방법에 따라, 예를 들면, 출발 물질을 혼합하거나 하나의 출발 물질을 나머지에 첨가함으로써 양이온성 발색단과 접촉시킴으로써 개시된다. 바람직하게는, 섬유 반응성 그룹을 양이온성 발색단에 첨가한다.

<195> 화학식 1의 화합물을 제조하기 위해, 섬유 반응성 그룹 대 양이온성 발색단의 몰 비는 일반적으로 2:1 내지 0.5:1의 범위, 바람직하게는 1:1 내지 0.5:1의 범위, 특히 0.8:1 내지 0.5:1의 범위에서 선택된다. 하나 이상의 섬유 반응성 그룹이 도입되는 경우, 이에 따라 몰 비를 조정해야 한다.

- <196> 출발 물질의 첨가 동안의 반응 온도는 바람직하게는 -10 내지 +30℃의 범위, 바람직하게는 -5 내지 +20℃의 범위, 특히 -2 내지 +2℃의 범위에서 선택된다.
- <197> 출발 물질의 첨가 후의 반응 온도는 바람직하게는 0 내지 +40℃의 범위, 바람직하게는 +5 내지 +25℃의 범위에서 선택된다.
- <198> 반응 압력은 일반적으로 70kPa 내지 10MPa의 범위, 바람직하게는 90kPa 내지 5MPa에서 선택하며, 대기압이 특히 바람직하다.
- <199> 반응 시간은 일반적으로 출발 물질의 반응성, 선택한 반응 시간 및 목적하는 전환물에 좌우된다. 반응 시간은 일반적으로 15분 내지 수시간의 범위에서 선택된다.
- <200> 바람직한 양태에 있어서, 반응은 보호 기체 대기하에 수행하는데, 이를 위해서 질소 또는 불활성 기체(예: 헬륨 또는 아르곤)를 사용하는 것이 바람직하다. 반응은 특히 질소 대기하에 수행된다.
- <201> 또한, 반응은 용매의 존재하에 또는 부재하에 수행할 수 있으며, 반응은 용매 속에서 수행하는 것이 바람직하다. 물, 유기 용매, 또는 물의 존재하에 또는 부재하에 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 유기 용매는 양성자성 및 비양성자성 용매이다.
- <202> 비양성자성 용매는 벤젠, 클로로벤젠 또는 염소화 탄화수소와 같은 무극성 또는 극성일 수 있다. 후자가 특히 바람직하다.
- <203> 극성 비양성자성 용매로서, 예를 들면, 아마이드(예: 헥사메틸-인산 트리아미드 또는 카복스아미드), 카복스아미드(예: N,N'-디메틸포름아미드 또는 N,N'-디메틸아세트아미드), 락탐[예: N-메틸피롤리돈, N-메틸-2-피페리돈, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-3(1H)피리미딘 또는 N-메틸-4-피페리돈], 우레아 염기(예: N,N'-디메틸에틸렌우레아 또는 N,N'-디메틸프로필렌우레아), 아세토니트릴, 설펜, 디메틸 설펜사이드 및 방향족 용매(예: 니트로벤젠)를 사용할 수 있다.
- <204> 극성 용매로서, 물이 바람직할 수 있다.
- <205> 양이온성 발색단 대 용매의 중량비는 일반적으로 0.5 내지 20중량%의 범위, 특히 1 내지 10중량%의 범위, 보다 특히 2 내지 8중량%의 범위이다.
- <206> 일반적으로, 염기의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다. 적합한 염기는, 예를 들면, 알칼리 금속 탄산염(예: Na_2CO_3 또는 K_2CO_3), 알칼리 금속 탄산수소(예: NaHCO_3 또는 KHCO_3), 알칼리 금속 수산화물(예: NaOH 또는 KOH), 알칼리 금속(예: 나트륨 또는 칼륨) 및 방향족 염기(예: 피리딘, N,N'-디메틸아미노피리딘 또는 퀴닌)가 있다. 비수성 알칼리 금속 염기 및 방향족 염기가 바람직하고, 비수성 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 탄산수소가 특히 바람직하며, 비수성 K_2CO_3 가 매우 특히 바람직하다.
- <207> 염기 대 양이온성 발색단의 물비는 일반적으로 2:1 내지 0.5:1의 범위, 바람직하게는 1:1 내지 0.5:1의 범위, 특히 0.8:1 내지 0.5:1의 범위이다.
- <208> 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태에 있어서, 반응은 물 및 염기의 존재하에 수행한다.
- <209> 염기를 첨가함으로써 출발 물질의 첨가 동안 반응 혼합물의 pH를 일정하게 유지하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. pH는 바람직하게는 3 내지 5의 범위, 특히 3.5 내지 4.5의 범위이다.
- <210> 반응 혼합물은, 예를 들면, 여과한 다음, 여액을 세척하고, 임의로, 건조시킴으로써 통상의 방법에 따라 후처리할 수 있다.
- <211> 그러나, 양이온성 반응성 염료를 포함하는 반응 혼합물에 염기를 첨가함으로써 pH를 6으로 조절할 수도 있으며, 수득한 반응 혼합물, 바람직하게는 수득한 염료 용액을 사용하여 케라틴 함유 섬유를 염색시킬 수 있다.
- <212> 본 발명의 추가의 바람직한 양태는, 양이온성 발색단 A를 m개의 브릿징 구성원 D와 반응시킨 다음, 생성된 반응 혼합물을 x개의 섬유 반응성 그룹 B와 반응시킴으로써, A가 양이온성 발색단의 라디칼이고, D가 $-(\text{NR}'-(\text{C}_1-\text{C}_7\text{알$

킬렌)-NR'')-(여기서, R', R" 또는 알킬렌은 위에서 정의한 바와 같다) 또는 화학식 의 피페라지닐 렌인 화학식 1의 양이온성 반응성 염료(여기서, B, x, n⁻, n⁺, An 및 m은 위에서 정의한 바와 같다)를 제조하는

방법에 관한 것이다.

- <213> 일반적으로, 반응은 양이온성 발색단을 디아미노알킬렌 또는 피페라진 및 공지되어 있는 그 자체의 방법, 예를 들면, 출발 물질을 혼합한 다음, 하나의 출발 물질을 나머지에 적가함으로써 섬유 반응성 그룹과 접촉시킴으로써 개시된다. 바람직하게는, 양이온성 발색단을 먼저 디아미노알킬렌 또는 피페라진과 반응시킨 다음, 섬유 반응성 그룹을 반응 혼합물에 첨가한다.
- <214> 일반적으로, 디아미노알킬렌 또는 피페라진 대 양이온성 발색단의 몰비는 0.8:1 내지 0.3:1의 범위로 선택된다. 하나 이상의 브릿징 구성원이 도입되는 경우, 몰비는 이에 따라 조절되어야 한다.
- <215> 피페라진 또는 디아미노알킬렌의 pKa 값의 범위에서 디아미노알킬렌 또는 피페라진과 양이온성 발색단과의 반응을 수행하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- <216> 본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 섬유 반응성 그룹과의 반응은 일반적으로 양이온성 발색단과 디아미노알킬렌 또는 피페라진과의 반응 다음에 수행한다.
- <217> 본 발명의 바람직한 양태는 본 발명에 따라 수득가능한 용액을 염색시키는 것에 관한 것이다.
- <218> 또한, 본 발명은 하나 이상의 단일 양이온성 반응성 염료를 포함하는 염료 조성물, 바람직하게는 염색 용액에 관한 것이다.
- <219> 바람직하게는, 본 발명은 화학식 1의 하나 이상의 단일 양이온성 반응성 염료(a), pH 조절용 매질(b), 물(c) 및, 임의로, 추가의 첨가제(d)를 포함하는 염료 조성물, 바람직하게는 염색 용액에 관한 것이다.
- <220> 본 발명에 따르는 방법에 의해 발생하는 염료 색조의 다양성은 기타 염료와 배합시킴으로써 증가할 수 있다.
- <221> 또한, 본 발명은 본 발명에 따르는 방법에 따르는 방법에 의해 발생하는 염료 및 하나 이상의 기타 염료를 사용한 모발 착색에 관한 것이다.
- <222> 하나 이상의 말단 디아조늄 화합물 및 하나 이상의 커플링 화합물의 배합에 의해 발생하는 염료는 동일하거나 상이한 부류의 염료, 특히 직접 염료, 산화 염료, 커플링 화합물과 디아조화 화합물과의 염료 전구체 배합물 및 /또는 양이온성 반응성 염료와 배합시킬 수 있다.
- <223> 직접 염료는 천연 또는 합성 염료이며, 이들은 하전되지 않거나, 양이온 또는 음이온이며, 예를 들면, 산 염료 일 수 있다.
- <224> 또한, 산화 염료는 현상액 및 커플링 화합물의 그룹으로부터 존재하는 산화 염료 전구체를 나타낸다.
- <225> 본 발명의 명세서에서, 단일 부류의 염료는 "Textile Chemist and Colorist" 학회의 컬러 인덱스에 한정되어 있는 염료를 포함한다.
- <226> 바람직하게는, 조성물, 제형, 방법 및 공정은 하나 이상의 단일 양이온성 반응성 염료를 포함한다.
- <227> 본 발명에 따르는 방법과 결합시키기에 적합한 직접 염료가 하기 기재되어 있다.
- <228> 직접 염료는, 예를 들면, 만하임 소재의 독일 산업 협회 및 제약 회사, 자연식 식품점 및 바디케어 재료 등록 협회로부터 디스켓 형태로 수득가능한 문헌[참조: "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250; "Europaisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, published by The European Commission]에 기재되어 있다.
- <229> 단일 염료로서 또는 기타 직접 염료와의 배합물, 특히 반영구적 염색에 적합한 바람직한 직접 염료에는 2-아미노-3-니트로페놀, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노-아니졸 설페이트, 2-아미노-6-클로로-4- 니트로페놀, 2-클로로-5-니트로-N-하이드록시에틸렌-p-페닐렌디아민, 2-하이드록시에틸-피크람산, 2,6-디아미노-3-((피리딘-3-일)-아조)피리딘, 2-니트로-5-글리세릴-메틸아닐린, 3-메틸아미노-4-니트로-페녹시에탄올, 4-아미노-2-니트로디페닐렌아민-2'-카복실산, 6-니트로-1,2,3,4,-테트라하이드로퀴놀살린, 4-N-에틸-1,4-비스(2'-하이드록시에틸아미노-2-니트로벤젠 하이드로클로라이드, 1-메틸-3-니트로-4-(2'-하이드록시에틸)-아미노벤젠, 3-니트로-p-하이드록시에틸-아미노페놀, 4-아미노-3-니트로페놀, 4-하이드록시프로필아민-3-니트로페놀(BN), 하이드록시-안트라닐아미노프로필메틸 모르폴리노 메토설파트, 4-니트로페닐-아미노에틸우레아, 6-니트로-p-톨루이딘, 애시드 블루(Acid Blue) 62, 애시드 블루 9, 애시드 레드(Acid Red) 35, 애시드 레드 87[에오신(Eosin)], 애시드 바이올렛(Acid Violet) 43, 애시드 옐로우(Acid Yellow) 1, 베이직 블루(Basic Blue) 3, 베이직 블루e 6, 베이직 블

루 7, 베이직 블루 9, 베이직 블루 12, 베이직 블루 26, 베이직 블루 99, 베이직 브라운(Basic Brown) 16, 베이직 브라운 17, 베이직 레드 2, 베이직 레드 22, 베이직 레드 76, 베이직 바이올렛 14, 베이직 옐로우 57, 베이직 옐로우 9, 디스퍼스 블루(Disperse Blue) 3, 디스퍼스 오렌지 3, 디스퍼스 레드 17, 디스퍼스 바이올렛 1, 디스퍼스 바이올렛 4, 디스퍼스 블랙 9, 패스트 그린(Fast Green) FCF, HC-블루 2, HC-블루 7, HC-블루 8, HC-블루 12, HC-오렌지 1, HC-오렌지 2, HC-레드 1, HC-레드 10-11, HC-레드 13, HC-레드 16, HC-레드 3, HC-레드 BN, HC-레드 7, HC-바이올렛 1, HC- 바이올렛 2, HC-옐로우 2, HC-옐로우 5, HC-옐로우 5, HC-Y옐로 6, HC-옐로우 7, HC-옐로우 9, HC-옐로우 12, HC-레드 8, 하이드록시에틸-2-니트로-p-톨루이딘, N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-2-니트로-p-페닐렌디아민(BS), 피크람산, 솔벤트 그린 7이 있다.

<230> 또한, 예를 들면, 영국 공개특허공보 제2 319 776호에 따르는 양이온성 아조 염료 및 독일 공개특허공보 제299 12 327호에 기재되어 있는 옥사진 염료가 또한 배합에 적합하다.

<231> 단일 염료로서 또는 기타 직접 염료 또는 산화 염료 및 산화제와의 배합물, 특히 반영구적인 염색 및 영구적인 염색에 적합한 바람직한 직접 염료는 다음과 같다:

<232> 디스퍼스 바이올렛 4, 피크람산, N,N'-비스-(2-하이드록시에틸)-2-니트로-p-페닐렌디아민, HC 옐로우 No. 5, HC 블루 No. 2, HC 옐로우 No. 2, 2-클로로-5-니트로-N-하이드록시에틸-p-페닐렌디아민, HC 레드 No. 3, 4-아미노-3-니트로페놀, 베이직 블루 99, 2-하이드록시에틸 피크람산, HC 옐로우 No. 6, 하이드록시에틸-2-니트로-p-톨루이딘, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀, 4-하이드록시프로필아미노-3-니트로페놀, 베이직 레드 2, HC 레드 No. 16 및 HC 블루 No. 16.

<233> 본 발명에 따르는 방법과 결합하기게 적합한 양이온성 염료가 아래에 기재되어 있다.

<234> 바람직한 양이온성 염료는,

<235> - 국제 공개특허공보 제W0 95/01772호, 특히 제2면 제7행 내지 제4면 제1행, 특히 제4면 제35행 내지 제8면 제21행 및 제11면 내지 제27면,

<236> - 국제 공개특허공보 제W0 01/66646호, 특히 제1면 제18행 내지 제3면 제16행, 바람직하게는 제16면 제20행 내지 제22면 및 제10면 내지 제17면에 기재되어 있는 양이온성 염료 또는

<237> - 유럽 공개특허공보 제970 685호, 특히 제2면 제44행 내지 제9면 제56행, 바람직하게는 제9면 제58행 내지 제48면 제12행에 기재되어 있거나,

<238> - 직접 염료는 독일 공개특허공보 제19 713 698호, 특히 제2면 제61행 내지 제3면 제43행에 기재되어 있거나,

<239> - 직접 염료 및 산화제는 국제 공개특허공보 제W0 97/20545호, 특히 제1면 제4행 내지 제10행, 특히 제3면 제24행 내지 제32행 및 제11면 제6행 내지 제13면 제19행에 기재되으며, 특히 직접 염료는 제5면 제28행 내지 제8면 제20행에 기재되어 있거나,

<240> - 양이온성 염료 및 음이온성 UV 흡수제는 유럽 공개특허공보 제1 166 752호, 특히 제3면 제20행 내지 제4면 제21행에 기재되어 있으며, 특히 UV 흡수제는 제4면 제26행 내지 3행, 특히 제7면 제47행 내지 제9면 제56행에 기재되어 있다.

<241> 국제 공개특허공보 제W0 01/66646호, 특히 제16면 실시예 1 및 제19면 실시예 4, 국제 공개특허공보 제W0 95/01772호, 특히 제11면 실시예 1 및 제13면 실시예 4 또는 국제 공개특허공보 제W0 01/11708호, 특히 실시예 6, 화학식 106의 화합물에 기재되어 있는 양이온성 염료가 보다 바람직하다.

<242> 또한, 본 발명에 따르는 방법과 결합하기에 매우 적합한 것은 니트로아닐린 및 안트라퀴논 염료로서, 예를 들면, 하기 특허 명세서에 기재되어 있다:

<243> 미국 특허 제5 298 029호, 특히 제2문단 제33행 내지 제5열 제38행; 미국 특허 제5 360 930호, 특히 제2문단 제38행 내지 제5문단 제49행; 미국 특허 제5 169 403호, 특히 제2문단 제30행 내지 제5문단 제38행; 미국 특허 제5 256 823호, 특히 제4문단 제23행 내지 제5문단 제15행; 미국 특허 제5 135 543호, 특히 제4문단 제24행 내지 제5문단 제16행; 유럽 공개특허공보 제818 193호, 특히 제2면 제40행 내지 제3면 제26행; 미국 특허 제5 486 629호, 특히 제2문단 제34행 내지 제5문단 제29행 및 유럽 공개특허공보 제758 547호, 특히 제7면 제48행 내지 제8면 제19행.

<244> 또한, 본 발명에 따르는 방법과 결합하기에 매우 적합한 것은 양이온성 염료와 기타 염료와의 혼합물이다:

- <245> - 국제 공개특허공보 제W0 95/01772호, 특히 제8면 제34행 내지 제10면 제22행에 기재되어 있는 두개 이상의 양이온성 염료의 혼합물,
- <246> - 피라졸-[1,5-a]-피리미딘과, 유럽 공개특허공보 제998,908호, 특히 제2면 제34행 내지 제42행에 기재되어 있는 하나 이상의 양이온성 염료, 바람직하게는 유럽 공개특허공보 제998,908호, 특히 제2면, 제48행 내지 제4면 제3행에 기재되어 있는 피라졸-[1,5-a]-피리미딘, 바람직하게는 유럽 공개특허공보 제998,908호, 특히 제4면 제22행 내지 제47면 제24행에 기재되어 있는 바람직한 양이온 직접 염료와의 배합물,
- <247> - 프랑스 공개특허공보 제2788432호, 특히 제53면, 제1행 내지 제63면 제23행에 기재되어 있는 양이온성 염료의 배합물, 특히 프랑스 공개특허공보 제2788432호, 특히 제51면 및 제52면의 양이온성 염료와 아리노르(Arinor)와의 배합물, 또는 특히 하나 이상의 베이직 브라운 17, 베이직 브라운 16, 베이직 레드 76 및 베이직 레드 118 및/또는 하나 이상의 베이직 옐로우 57 및/또는 하나 이상의 베이직 블루 99와의 배합물,
- <248> - 퍼머넌트-웨이브 고정액 형태로 직접 염료 및/또는 산화 염료 및 산화제의 배합물, 특히 독일 공개특허공보 제19 713 698호, 특히 제4면 제65행 내지 제35면 제59행에 기재되어 있는 직접 염료와의 배합물,
- <249> - 유럽 공개특허공보 제850 638호, 특히 제2면, 제27행 내지 제7면 제46행, 바람직하게는 제7면 제20행 내지 제9면 제26행에 기재되어 있는 양이온성 염료, 현상액 화합물 유형의 산화 염료 및 산화제와의 배합물,
- <250> - 미국 특허 제6,190,421호, 특히 제2문단 제2행 내지 제1행에 기재되어 있는 하나 이상의 산화 염료 전구체 및 임의로 하나 이상의 커플러를 함유하는 조성물(A), 하나 이상의 직접 염료, 바람직하게는 유기 분말 부형제 및/또는 무기 분말 부형제에 임의로 분산되어 있는 양이온성 염료를 분말 형태로 함유하는 조성물(B) 및 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 즉석 혼합물과, 바람직하게는 제2문단 제35행 내지 제5문단 제13행에 기재되어 있는 산화 염료 전구체, 바람직하게는 제5문단 제30행 내지 제7문단 제14행에 기재되어 있는 직접 염료와의 배합물,
- <251> - 미국 특허 제6,228,129호 제8문단 제17행 내지 제13문단 제65행, 특히 제20문단 제11행 내지 제19행, 제23문단 제61행 내지 제24문단 제25행에 기재되어 있는 양이온 직접 염료를 갖는, 미국 특허 제6,228,129호, 특히 제26문단 제26행 내지 제27문단 제9행에 기재되어 있는 하나 이상의 산화 염기, 하나 이상의 양이온 직접 염료 및 당해 효소에 대한 하나 이상의 공여체 존재하의 하나 이상의 2-전자 산화환원 효소 유형의 효소를 포함하는 즉시 사용가능한 조성물,
- <252> - 국제 공개특허공보 제W0 99/20235호 제8면 제12행 내지 제25면 제6행에 기재되어 있는 양이온 직접 염료 및 제26면 제7행 내지 제30면 제15행에 기재되어 있는 니트로 벤젠 직접 염료를 갖는, 국제 공개특허공보 제W0 99/20235호 제2면 제1행 내지 제7면 제9행 및 제39면 제1행 내지 제40b면 제11행에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 양이온성 염료 및 하나 이상의 질소화 벤젠 염료로 이루어진 조성물,
- <253> - 국제 공개특허공보 제W0 99/20234호 제2면 제17행 내지 제26면 제4행에 기재되어 있는 바람직한 직접 염료 및 특히 제26면 제10행 내지 제28면 제15행에 기재되어 있는 자가산화성 산화 염료를 갖는, 국제 공개특허공보 제W0 99/20234호에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 양이온성 염료 및 하나 이상의 자가산화성 산화 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체로 이루어진 조성물,
- <254> - 유럽 공개특허공보 제850 636호 제7면 제53행 내지 제17면 제55행과 관련하여 제18면 제1행 및 제2행에 기재되어 있는 바람직한 직접 염료, 제7면 제47행 내지 제52행에 기재되어 있는 바람직한 m-아미노페놀 유도체 및 제6면 제10행 내지 제7면 제46행에 기재되어 있는 바람직한 현상액 화합물을 갖는, 유럽 공개특허공보 제850 636호, 특히 제5면 제41행 내지 제7면 제52행, 바람직하게는 제19면 제50행 내지 제22면 제12행에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 염료, 하나 이상의 m-아미노페놀 유도체, 하나 이상의 현상액 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염색 조성물,
- <255> - 유럽 공개특허공보 제850 637호, 특히 제6면 제50행 내지 제8면 제44행에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 염료, p-페닐렌디아민 유도체 및 비스-페닐알킬렌 디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 현상액 화합물, 및 m-디페놀 및 산화제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 커플링 화합물로 이루어진 산화 염색 조성물,
- <256> - 국제 공개특허공보 제W0 99/48856호, 특히 제9면 제16행 내지 제13면 제8행 및 제11면 제20행 내지 제12면 제13행에 기재되어 있는 양이온 커플러를 갖는 산화 염색 조성물,
- <257> - 유럽 공개특허공보 제998 908호, 특히 제2면 제34행 내지 제4면 제23행에 기재되어 있는 양이온성 염료 및,

예를 들면, 피라졸로-(1,5-a)-피리미딘 유도체,

- <258> - 프랑스 공개특허공보 제2 788 432호, 특허 제2면 제16행 내지 제3면 제16행 및 제5면 제19행 내지 제14면 제8행에 기재되어 있는 아리아노렌 및/또는 산화 염료 및 제14면 제23행에 기재되어 있는 양이온성 염료와의 배합물 또는
- <259> - 독일 특허원 제197 172 24호에 기재되어 있는 산화 염료 전구체(불포화 알데하이드 및 커플링 화합물), 특허 제2면 제50행 내지 제66행 및 제3면 제8행 내지 제12행에 기재되어 있는 불포화 알데하이드는 현상액 화합물로서 사용되며, 제3면 제42행 내지 제5면 제25행에 기재되어 있는 1급 및 2급 아미노 그룹 화합물, 질소 함유 헤테로사이클릭 화합물, 아미노산, 올리고펩타이드, 방향족 하이드록시 화합물, CH 활성 화합물이 커플링 화합물로서 사용된다.
- <260> 또한, 예를 들면, 영국 공개특허공보 제2 319 776호에 따르는 양이온 아조 염료 뿐만 아니라, 독일 공개특허공보 제29 912 327호에 기재되어 있는 옥사진 염료 및 상기 특허문헌에 기재되어 있는 기타 직접 염료를 갖는 이의 혼합물을 또한 용이하게 배합할 수 있다.
- <261> 국제 공개특허공보 제WO 01/66646호의 화학식 1의 염료, 국제 공개특허공보 제WO 95/1772호의 실시예 1에 따르는 황색 염료 및/또는 국제 공개특허공보 제WO 95/1772호의 실시예 4에 따르는 적색 염료 및/또는 국제 공개특허공보 제WO 95/1772호의 실시예 46에 따르는 오렌지색 염료를 포함하는 직접 염료 혼합물이 특히 바람직하다.
- <262> 산 염료가 수용성 산 염료인 한, 본 발명에 사용된 산 염료에 특별히 제한되는 것은 없다.
- <263> 색조의 추가의 변형을 위해, 본 발명에 따르는 착색법은, 예를 들면, 국제명(컬러 인덱스) 또는 상품명으로 공지되어 있는 화합물의 그룹으로부터 통상의 산 염료를 포함할 수 있다.
- <264> 산 염료의 바람직한 예는 미국 특허 제6,248, 314호에 기재되어 있는데, 이에는 레드 컬러 No. 120, 옐로우 컬러 No. 4, 옐로우 컬러 No. 5, 레드 컬러 No. 201, 레드 컬러 No. 227, 오렌지 컬러 No. 205, 브라운 컬러 No. 201, 레드 컬러 No. 502, 레드 컬러 No. 503, 레드 컬러 No. 504, 레드 컬러 No. 506, 오렌지 컬러 No. 402, 옐로우 컬러 No. 402, 옐로우 컬러 No. 406, 옐로우 컬러 No. 407, 레드 컬러 No. 213, 레드 컬러 No. 214, 레드 컬러 No. 3, 레드 컬러 No. 104, 레드 컬러 No. 105(1), 레드 컬러 No. 106, 그린 컬러 No. 2, 그린 컬러 No. 3, 오렌지 컬러 No. 207, 옐로우 컬러 No. 202(1), 옐로우 컬러 No. 202(2), 블루 컬러 No. 202, 블루 컬러 No. 203, 블루 컬러 No. 205, 블루 컬러 No. 2, 옐로우 컬러 No. 203, 블루 컬러 No. 201, 그린 컬러 No. 201, 블루 컬러 No. 1, 레드 컬러 No. 230(1), 레드 컬러 No. 231, 레드 컬러 No. 232, 그린 컬러 No. 204, 그린 컬러 No. 205, 레드 컬러 No. 401, 옐로우 컬러 No. 403(1), 그린 컬러 No. 401, 그린 컬러 No. 402, 블랙 컬러 No. 401 및 퍼플 컬러 No. 401, 특히 블랙 컬러 No. 401, 퍼플 컬러 401, 오렌지 컬러 No. 205가 있다.
- <265> 이러한 산 염료는 단독으로서 또는 이의 임의의 배합물로 사용될 수 있다.
- <266> 바람직하게는, 이들은 충분한 모발 염색 효과가 성취되고 손의 피부가 거의 오염되지 않는 실질적인 사용 관점으로부터, 조성물의 총량을 기준으로 하여, 0.001 내지 5중량%(이후, 단지 "%"로 나타냄), 특히 0.005 내지 4중량%, 보다 특히 0.2 내지 3중량%의 비로 혼입된다.
- <267> 또한, 본 발명에 따르는 방법과 결합하기에 매우 적합한 염료는, 예를 들면, 니트로아닐린, 니트로페닐렌디아민, 니트로아미노페놀, 안트라퀴논, 인도페놀, 펜아진, 페노티아진, 비스피리아졸 아자 유도체 또는 메틴으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하전되지 않은 염료이다.
- <268> 또한, 본 발명에 따르는 방법과 결합하기에 매우 적합한 염료는 산화 염료이다.
- <269> 적합한 산화 염료는, 예를 들면, 하기 특허문헌에 기재되어 있다:
- <270> - 독일 특허원 제19 94 450호, 특허 제6면 제6행 내지 제64행,
- <271> - 독일 특허원 제19 959 479호, 특허 제2문단 제6행 내지 제3문단 제11행,
- <272> - 연속물[참조: "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak; "The Science of Hair Care", chapter 8, pages 264-267(산화 염료)],
- <273> - 독일 특허원 제19 717 224호, 제2면 제50행 내지 제66행 및 제3면 제8행 내지 제12행에 기재되어 있는 불포화 알데하이드는 현상액 화합물로서 사용되고, 제3면 제42행 내지 제5면 제8행에 기재되어 있는 1급 및 2급 아미노 그룹 화합물, 질소 함유 헤테로사이클릭 화합물, 아미노산, 올리고펩타이드, 방향족 하이드록시 화합물, CH

활성 화합물은 커플링 화합물로서 사용된다.

- <274> 현상액 유형의 산화 염료 전구체는, 예를 들면, 파라 또는 오르토 위치에서 독일 특허원 19 717 224호, 특히 제 2면 제50행 내지 제66행 및 제3면 제8행 내지 제12행에 기재되어 있는 바와 같은 치환되거나 치환되지 않은 하이드록시 또는 아미노 잔기, 디아미노피리딘 유도체, 헤테로사이클릭 하이드라존, 4-아미노-피라졸 유도체, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘 유도체 또는 불포화 알데하이드; 또는 국제 공개특허공보 제WO 00/43367호, 특히 제2면 제27행 내지 제8면 제24행, 특히 제9면 제22행 내지 제11면 제6행에 기재되어 있는 바와 같은 양이온 현상액 화합물로 치환된 1급 방향족 아민이다.
- <275> 또한, 본 발명에 따르는 방법과 결합하기에 매우 적합한 염료는 이들의 생리학적 혼화성 산 부가염 형태(예: 염산 또는 황산염)의 현상액 염료이다. 또한, 방향족 OH 치환체를 포함하는 현상액 염료는 염기를 갖는 이들의 염 형태(예: 알칼리금속페놀레이트)로 적합한다.
- <276> 바람직한 현상액 화합물은 1,4-디아미노-벤젠(p-페닐렌디아민), 1,4-디아미노-2-메틸-벤젠(p-톨루일렌-디아민), 1,4-디아미노-2,6-디메틸-벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디메틸-벤젠, 1,4-디아미노-2,3-디메틸-벤젠, 2-클로로-1,4-디아미노벤젠, 4-페닐아미노-아닐린, 4-디메틸아미노-아닐린, 4-디에틸아미노-아닐린, 하이드록시에틸-p-페닐렌디아민, 1-(2'-하이드록시에틸)-2,5-디아미노벤젠, N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 4-[(2-메톡시에틸)아미노]-아닐린, 4-[(3-하이드록시프로필)아미노]-아닐린, 하이드록시프로필-비스-(N-하이드록시에틸-p-페닐렌디아민)하이드로클로라이드, 1,4-디아미노-2-(2-하이드록시에틸)-벤젠, 1,4-디아미노-2-(1-메틸에틸)-벤젠, 2-(2,5-디아미노페녹시)-에탄올, 1,3-비스-[(4-아미노페닐)] (2-하이드록시에틸)아미노-2-프로판올, 비스-(2-하이드록시-5-아미노페닐)-메탄, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-디아자사이클로헥산, 1,8-비스(2,5-디아미노페녹시)-3,6-디옥사옥탄, 1,10-비스-(2,5-디아미노페닐)-1,4,7,10-테트라옥사데칸, 하이드록시에틸-3,4-메틸렌디옥시아닐린, p-아미노페놀, o-아미노페놀, m-아미노페놀, 2-아미노-6-메틸-페놀, 4-메틸아미노페놀 설페이트, 4-아미노-m-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니졸, 2-아미노-5-메틸-페놀, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-메틸아미노-페놀, 2-아미노메틸-4-아미노페놀, 4-아미노-2-[(2-하이드록시에틸)-아미노]메틸-페놀, 4-아미노-2-(2-하이드록시메톡시)-페놀, 4-아미노-2-(메톡시메틸)-페놀, 4-아미노-2-(2-하이드록시에틸)-페놀, 2-하이드록시메틸아미노-4-아미노페놀, 비스-(4-아미노페닐)아민, 4-아미노-3-플루오로페놀, 2-하이드록시메틸-4-아미노페놀, 4-아미노-2-(디에틸아미노)-메틸)-페놀, 5-아미노-살리실산, 2,5-디아미노-피리딘, 2-아미노-3-하이드록시-피리딘, 2,6-디메톡시-3,5-디아미노-피리딘, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 2-하이드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘, 4-하이드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘, 2,4-디하이드록시-5,6-디아미노피리미딘, 2-디메틸아미노-4,5,6-트리아미노피리미딘, 2,5,6-트리아미노-4-(1H)-피리미돈, 유럽 공개특허공보 제0 740 741호 또는 국제 공개특허공보 제WO 94/08970호에 기재되어 있는 바와 같은 추가의 4,5-디아미노피라졸 유도체, 특히 4,5-디아미노-1-(2-하이드록시에틸)-1H-피라졸, 4,5-디아미노-1-(1-메틸에틸)-1H-피라졸, 4,5-디아미노-1-[(4-메틸페닐)메틸]-1H-피라졸, 1-[(4-클로로페닐)메틸]-4,5-디아미노-1H-피라졸 또는 4,5-디아미노-1-메틸-1H-피라졸이다.
- <277> 보다 바람직한 현상액 염료는 p-페닐렌디아민, p-톨루일렌디아민, p-아미노페놀, m-아미노페놀, o-아미노페놀, N,N-비스-(2-하이드록시에틸)-p-페닐렌디아민 설페이트, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니졸 설페이트, 하이드록시에틸-3,4-메틸렌디옥시아닐린, 1-(2'-하이드록시에틸)-2,5-디아미노벤젠, 2,6-디메톡시-3,5-디아미노-피리딘, 하이드록시프로필-비스-(N-하이드록시에틸-p-페닐렌디아민) 하이드로클로라이드, 하이드록시에틸-p-페닐렌디아민 설페이트, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-메틸아미노페놀 설페이트, 2-아미노메틸-4-아미노페놀, 4,5-디아미노-1-(2-하이드록시에틸)-1H-피라졸, 4-아미노-m-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 5-아미노-6-클로로-크레졸, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 2-하이드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘 또는 4-하이드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘 설페이트가 있다.
- <278> 커플러 유형의 바람직한 산화 염료 전구체는, 예를 들면, m-페닐렌디아민 유도체, 나프톨, 레조르신 및 레조르신 유도체, 피라졸론 또는 m-아미노페놀 유도체이다.
- <279> 특히 바람직한 커플링 화합물은,
- <280> - N-(3-디메틸아미노-페닐)-우레아, 4-아미노-2-하이드록시톨루엔, 2-메틸-5-하이드록시에틸아미노페놀, 2,4-디아미노페녹시에탄올, 2-아미노-[4-[(2-하이드록시에틸)아미노]-아니졸, p-아미노페놀, m-아미노페놀 및 이의 유도체, 특히 5-아미노-2-메틸페놀, 5-(3-하이드록시프로필아미노)-2-메틸페놀, 3-아미노-2-클로로-6-메틸페놀, 2-하이드록시-4-아미노페녹시에탄올, 2,6-디메틸-3-아미노페놀, 3-트리플루오로아세틸아미노-2-클로로-6-메틸페놀, 5-아미노-4-클로로-2-메틸페놀, 5-아미노-4-메톡시-2-메틸페놀, 5-(2'-하이드록시에틸)-아미노-2-메틸페놀,

3-(디에틸아미노)-페놀, N-사이클로펜틸-3-아미노페놀, 1,3-디하이드록시-5-(메틸아미노)-벤젠, 3-(에틸아미노)-4-메틸페놀 및 2,4-디클로로-3-아미노페놀,

<281> - o-아미노페놀 및 이의 유도체, 예를 들면, 5-메틸-2-(1-메틸아미노)-페놀, 3-디메틸아미노-페놀, 3-디에틸아미노-페놀, 5-아미노-2-메틸-페놀, 5-아미노-4-플루오르-2-메틸-페놀, 5-아미노-4-메톡시-2-메틸-페놀, 5-아미노-4-에톡시-2-메틸-페놀, 3-아미노-2,4-디클로르-페놀, 5-아미노-2,4-디클로르-페놀, 3-아미노-2-메틸-페놀, 3-아미노-2-클로르-6-메틸-페놀, 3-아미노-페놀, 2-[(3-하이드록시페닐)아미노]-아세트아미드, 5-[(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-페놀, 3-[(2-하이드록시에틸)아미노]-페놀, 3-[(2-메톡시에틸)아미노]-페놀, 5-아미노-2-에틸-페놀, 2-(4-아미노-2-하이드록시페녹시)-에탄올, 5-[(3-하이드록시프로필)아미노]-2-메틸-페놀, 3-[[2,3-디하이드록시프로필)아미노]-2-메틸-페놀 및 3-[(2-하이드록시에틸)아미노]-2-메틸-페놀,

<282> - m-디아미노벤젠 및 이의 유도체, 예를 들면, 2,4-디아미노페녹시에탄올, 1,3-비스-(2,4-디아미노페녹시)-프로판, 1-메톡시-2-아미노-4-(2'-하이드록시에틸아미노)-벤젠, 1,3-비스-(2,4-디아미노페닐)-프로판, 3-[(2-아미노에틸)아미노]-아닐린, 1,3-디(2,4-디아미노페녹시)-프로판, 1,3-디아미노-2,4-디메톡시-벤젠, 2,6-비스(2-하이드록시에틸)아미노-톨루엔, 디(2,4-디아미노페녹시)-메탄, 3-[디(2-하이드록시에틸)아미노]-아닐린, 2,6-비스-(2-하이드록시에틸아미노)-1-메틸벤젠 및 1-아미노-3-비스-(2'-하이드록시에틸)-아미노벤젠,

<283> - o-디아미노벤젠 및 이의 유도체, 예를 들면, 3,4-디아미노벤조산 및 2,3-디아미노-1-메틸벤젠, 2,4-디아미노-1-플루오르-5-메틸-벤젠, 2,4-디아미노-1-메톡시-5-메틸-벤젠, 1-(2-아미노에톡시)-2,4-디아미노벤젠, 2-아미노-1-(2-하이드록시에톡시)-4-메틸아미노-벤젠, 2,4-디아미노페녹시-아세트산, 2,4-디아미노-1-에톡시-5-메틸-벤젠, 3-[(2-하이드록시에틸)아미노]-아닐린, 3,4-디아미노-벤조산, 3,4-디하이드로-6-하이드록시-1,4(2H)-벤조사진, 6-아미노-3,4-디하이드로-1,4(2H)-벤조사진, 2,4-디아미노-1,5-디(2-하이드록시에톡시)-벤젠, 2,4-디아미노-1-(2-하이드록시에톡시)-5-메틸-벤젠, 4-아미노-2-디[(2-하이드록시에틸)아미노]-1-에톡시-벤젠, 2,4-디[(2-하이드록시에틸)아미노]-1,5-디메톡시-벤젠, 3,4-디하이드로-6-하이드록시-1,4(2H)-벤조사진, 6-아미노-3,4-디하이드로-1,4(2H)-벤조사진,

<284> - 디- 또는 트리하이드록시벤젠 유도체, 예를 들면, 레조르신, 레조르신모노메틸에테르, 2-메틸레조르신, 5-메틸레조르신, 2,5-디메틸레조르신, 1-클로로-2, 4-디하이드록시-벤젠, 2-클로로레조르신, 4-클로로레조르신, 2,6-디하이드록시에틸아미노톨루엔, 1,2-디클로르-3,5-디하이드록시-4-메틸-벤젠, 1,5-디클로르-2,4-디하이드록시-벤젠, 1,3-디하이드록시-2-메틸-벤젠, 피로갈롤 및 1,2,4-트리하이드록시벤젠,

<285> - 피리딘 유도체, 예를 들면, 2,6-디아미노-피리딘, 2,6-디하이드록시피리딘, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 2-아미노-5-클로로-3-하이드록시피리딘, 5-아미노-4-클로로-2-메틸-페놀, 3-디아미노-6-메톡시-피리딘, 3-아미노-2-메틸아미노-6-메톡시피리딘, 2,6-디하이드록시-3,4-디메틸피리딘, 2,6-디하이드록시-4-메틸피리딘, 2,6-디아미노-피리딘, 2,3-디아미노-6-메톡시피리딘, 2,6-디아미노-3,5-디메톡시-피리딘 및 3,5-디아미노-2,6-디메톡시피리딘,

<286> - 나프탈린 유도체, 예를 들면, 1-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 2-하이드록시메틸-1-나프톨, 2-하이드록시에틸-1-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈린, 1,6-디하이드록시-나프탈린, 1,7-디하이드록시나프탈린, 1,8-디하이드록시나프탈린, 2,7-디하이드록시-나프탈린, 2,3-디하이드록시나프탈린 및 2-메틸-1-나프톨-아세테이트,

<287> - 모르폴린 유도체, 예를 들면, 6-하이드록시벤조모르폴린 및 6-아미노벤조 모르폴린,

<288> - 퀴녹살린 유도체, 예를 들면, 6-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴녹살린,

<289> - 피라졸 유도체, 예를 들면, -페닐-3-메틸피라졸-5-온, 3-메틸-1-페닐-5-피라졸론,

<290> - 인돌 유도체, 예를 들면, 4-하이드록시인돌, 5-하이드록시-인돌, 6-하이드록시인돌, 7-하이드록시인돌, 2,3-인돌리돈, 5,6-디하이드록시-인돌, 5,6-디하이드록시-인돌린,

<291> - 메틸렌디옥시벤젠 유도체, 예를 들면, 1-하이드록시-3,4-메틸렌디옥시벤젠, 1-아미노-3,4-메틸렌디옥시벤젠, 1-(2'-하이드록시에틸)-아미노-3,4-메틸렌디옥시벤젠, 3,4-메틸렌디옥시-페놀, 3,4-메틸렌디옥시-아닐린, 5-[(2-하이드록시에틸)아미노]-1,3-벤조디옥솔 및 6-브로모-1-하이드록시-3,4-메틸렌디옥시-벤젠, 또는

<292> - 프랑스 공개특허공보 제2 794 644호, 특히 제11면 제20행 내지 제15면 제34행 및 제17면 제4행 내지 제12행, 제178면 제33행 내지 제18면 제24행에 기재되어 있는 양이온성 커플링 화합물이다.

<293> 보다 특히 바람직한 커플링 화합물은 톨루엔-2,5-디아민 설페이트, 1-나프톨, 1,5-, 2,7- 및 1,7-디하이드록시

나프탈린, 3-아미노페놀, 5-아미노-2-메틸페놀, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 레조르시놀, 4-클로로레조르신, 2-클로로-6-메틸-3-아미노페놀, 2,6-디하이드록시에틸아미노톨루엔, 2-메틸-5-디하이드록시에틸아미노페놀, 2,4-디아미노페녹시-에틸올 하이드로클로라이드, 2-메틸레조르신, 5-메틸레조르신, 2,5-디메틸레조르신, 3,4-메틸렌디옥시페놀, 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니졸 셀레이트, 2,6-디-(β-하이드록시-에틸아미노)-톨루엔, 4-아미노-2-하이드록시톨루엔, 6-하이드록시인돌, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 2,6-디메톡시-3,5-피리딘디아민 하이드로클로라이드 및 2,6-디하이드록시-3,4-디메틸피리딘이다.

<294> 가장 바람직한 커플링 화합물은 2-클로로-6-메틸-3-아미노페놀, 5-아미노-2-메틸페놀, 2-아미노-3-하이드록시피리딘, 2,6-디-(β-하이드록시에틸아미노)-톨루올, 2-메틸레조르신 및 1-나프톨이다.

<295> 현상액/커플링 배합물 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘 및-메틸레조르신은 적색 색조를 평가하는데 바람직하거나, p-톨루엔디아민 및 4-아미노-2-하이드록시톨루엔은 청보라 색조를 평가하는데 바람직하거나, p-톨루엔디아민 및 2-아미노-4-하이드록시에틸아미노아니졸은 청색 색조를 평가하는데 바람직하거나, p-톨루엔디아민 및 2,4-디아미노-페녹시에티놀은 청색 색조를 평가하는데 바람직하거나, 3-메틸-4-아미노페놀 및 4-아미노-2-하이드록시톨루엔은 옅은색 색조를 평가하는데 바람직하거나, p-톨루엔디아민 및 레조르신은 녹색 색조를 평가하는데 바람직하거나, p-톨루엔디아민 및 1-나프톨은 청보라색 색조를 평가하는데 바람직하거나, p-톨루엔디아민 및 2-메틸레조르신은 황갈색 색조를 평가하는데 바람직하다.

<296> 또한, 본 발명에 따르는 커플링 방법은 자가산화 화합물, 예를 들면, 국제 공개특허공보 제WO 99/20234호, 특허 제26면, 제10행 내지 제28면 제15행 또는 국제 공개특허공보 제WO 00/28957호 제2면 제3문단에 기재되어 있는 벤젠, 인돌 또는 인돌린, 특히 5,6-디하이드록시인돌 또는 5,6-디하이드록시인돌린 유도체를 함유할 수도 있다.

<297> 바람직한 자가산화성 벤젠 유도체는 1,2,4-트리하이드록시벤젠, 1-메틸-2,4,5-트리하이드록시벤젠, 2,4-디아미노-6-메틸페놀, 2-아미노-4-메틸아미노페놀, 2,5-디아미노-4-메틸-페놀, 2,6-디아미노-4-디에틸아미노-페놀, 2,6-디아미노-1,4-디하이드록시벤젠 및 산과 반응할 수 있는 이들 화합물의 염이다.

<298> 바람직한 자가산화성 인돌 유도체는 5,6-디하이드록시인돌, 2-메틸-5,6-디하이드록시인돌, 3-메틸-5,6-디하이드록시인돌, 1-메틸-5,6-디하이드록시인돌, 2,3-디메틸-5,6-디하이드록시인돌, 5-메톡시-6-디하이드록시인돌, 5-아세톡시-6-하이드록시인돌, 5,6-디아세톡시인돌, 5,6-디하이드록시인돌-2-탄산 및 산과 반응할 수 있는 이들 화합물의 염이다.

<299> 바람직한 자가산화성 인돌린 유도체는 5,6-디하이드록시인돌린, 1-메틸-5,6-디하이드록시인돌린, 1-에틸-5,6-디하이드록시인돌린 및 산과 반응할 수 있는 이들 화합물의 염이다.

<300> 또한, 본 발명에 따르는 커플링 방법은 2가지 이상의 상이한 현상액 및 하나 이상의 커플링 화합물을 함께 사용하거나 2가지 이상의 상이한 커플링제(coupler) 및 하나 이상의 현상액 화합물의 배합물에 관한 것이다. 이러한 결합은, 예를 들면, 독일 특허원 제197 172호, 특허 제3면 제31행 내지 제5면 제8행에 기재되어 있다.

<301> 또한, 본 발명에 따르는 커플링 방법은 자연 발생 염료, 예를 들면, 헤나 레드(henna red), 헤나 뉴트랄(henna neutral), 헤나 블랙, 캐모마일 블러섬(camomile blossom), 샌들우드(sandalwood), 홍차, 람부스 프란굴라 나무껍질(Rhamnus frangula bark), 샬비어, 캄페체 나무, 매더 뿌리, 카테큐, 시다 및 알칸나 뿌리를 함유할 수 있다. 이러한 착색 방법은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제404 868호, 특허 제3면 제55행 내지 제4면 제9행에 기재되어 있다.

<302> 본 발명의 하나의 추가의 양태는 케라틴 섬유, 특히 사람 모발 착색에 사용되는 제형에 관한 것이다.

<303> 제형은 상이한 기술 형태로 사람 모발에 적용할 수 있다. 특정 기술 형태는 관찰된 적용 및/또는 염료 또는 염료 조성물의 관점에서 선택할 수 있다. 배합물의 기술적 형태는, 예를 들면, 용액, 특히 농후화된 물과 같은 또는 물과 같은 알콜 용액, 크림, 발포제, 겔 또는 에멀전이다.

<304> 제형의 바람직한 형태는, 예를 들면, 미국 특허 제6,190,421호 제2문단 제16행 내지 제31행에 기재되어 있는 바와 같은 즉시 사용가능한 조성물, 다구획 염색기, "키트" 또는 구획을 갖춘 임의의 다구획 팩킹 시스템이다.

<305> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물은 이러한 제조에 공지되어 있는 임의의 활성 성분, 첨가제 또는 보조제를 추가로 포함할 수 있다.

<306> 이러한 배합물에 적합한 보조제, 예를 들면, 계면활성제, 텐시드, 용매, 염기, 산, 향료, 중합체성 보조제, 증점제 및 광안정화제는 일반적으로 모발 염색 분야에 통상적이다.

- <307> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물과 모발 염색에 사용되는 보조제와의 적합한 배합물은, 예를 들면, 다음과 같다:
- <308> · 밝은 착색을 성취하기 위한 직접 염료와 산화제와의 배합물(여기서, 산화제는, 특히 국제 공개특허번호 제WO 97/20545호, 특히 제9면 제5행 내지 제9행에 기재되어 있다),
- <309> · 퍼머넌트-웨이브 고정액 형태로 직접 염료 및/또는 산화 염료 및 산화제의 배합물[특히, 산화제는 독일 공개특허공보 제19 713 698호, 특히 제4면 제52행 내지 제55행, 특히 제6면 제41행 내지 제47행(국제 공개특허공보 제WO 99/40895호에 상당함)에 기재되어 있다],
- <310> · 국제 공개특허공보 제WO 99/17730호, 특히 제4면 제11행 내지 제13면 제28행 및 국제 공개특허공보 제WO 99/36034호, 특히 제3면 내지 제15면에 기재되어 있는 바와 같은 산화환원 효소 존재하의 산화 염료,
- <311> · 유럽 공개특허공보 제962 219호, 특히 제27면 제14행 내지 제38행에 기재되어 있는 양이온성 염료와 폴리오올 또는 폴리에테르와의 배합물,
- <312> · 유럽 공개특허공보 제970 684호, 특히 제48면 제16행 내지 제51면 제4행에 기재되어 있는 증점성 중합체,
- <313> · 유럽 공개특허공보 제970 687호, 특히 제28면 제17행 내지 제29면 제23행에 기재되어 있는 당 함유 중합체,
- <314> · 국제 공개특허공보 제WO 00/10517호 특히 제44면 제16행 내지 제46면 제23행에 기재되어 있는 4급 암모늄 염,
- <315> · 국제 공개특허공보 제WO 00/10518호, 특히 제45면 제11행 내지 제48면 제3행에 기재되어 있는 음이온성 계면활성제,
- <316> · 국제 공개특허공보 제WO 00/10519호, 특히 제45면 제11행 내지 제50면 제12행에 기재되어 있는 비이온성 계면활성제,
- <317> · 국제 공개특허공보 제WO 00/12057호, 특히 제45면 제9행 내지 제55면 제2행에 기재되어 있는 실리콘,
- <318> · 유럽 공개특허 공보 제920 856호 제3면 제54행 내지 제48면 제52행에 기재되어 있는 직접 염료를 갖는, 유럽 공개특허 공보 제920 856호, 특히 제2면 제31행 내지 제53면 제36행 및 제49면 제38행 내지 제50면 제41행에 기재되어 있는 산화제 또는 레이저 및 직접 염료,
- <319> · 유럽 공개특허공보 제953 334호 제8면 제54행 내지 제27면 제16행에 기재되어 있는 직접 염료 및 제27면 제17행 내지 제30면 제14행에 기재되어 있는 중합체를 갖는, 유럽 공개특허공보 제953 334호, 특히 제2면 제39행 내지 제7면 제44행에 기재되어 있는 양이온성 양성인 실질적인 중합체의 존재하의 직접 염료
- <320> · 유럽 공개특허공보 제970 685호 제10면 제7행 내지 제48면 제15행에 기재되어 있는 직접 염료 및 제48면 제17행 내지 제49면 제28행에 기재되어 있는 중합체를 갖는, 유럽 공개특허공보 제970 685호, 특히 제2면, 제39행 내지 제10면 제1행에 기재되어 있는 아크릴산계 중합체 증점제와의 직접 염료 제형.
- <321> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물은 다수의 경우, 하나 이상의 계면활성제를 포함하고, 대체로 음이온성, 쌍비터이온성, 양쪽성, 비이온성 및 양이온성 계면활성제가 적합하다. 그러나, 다수의 경우, 음이온성, 쌍비터이온성 및 비이온성 계면활성제를 선택하는 것이 유리하다.
- <322> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 커플링 조성물에 적합한 음이온성 계면활성제는 신체에 사용하기에 적합한 모든 음이온성 계면활성제를 포함한다. 이러한 계면활성제는 수용해도를 제공하는 음이온성 그룹, 예를 들면, 카복실레이트, 설페이트, 설포네이트 또는 포스페이트 그룹 및 탄소수 약 10 내지 22의 친유성 알킬 그룹이 특징이다. 또한, 글리콜 또는 폴리글리콜 에테르 그룹, 에스테르, 에테르 및 아마이드 그룹, 및 하이드록시 그룹은 분자에 존재할 수 있다. 다음은 각각 알칸올 그룹 중의 탄소수가 2 또는 3인 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염 또는 모노-, 디- 또는 트리-알칸올암모늄 염 형태의 적합한 음이온성 계면활성제의 예이다:
- <323> - 탄소수 10 내지 22의 선형 지방산(비누),
- <324> - 화학식 $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ 의 에테르 카복실산(여기서, R은 탄소수 10 내지 22의 선형 알킬 그룹이고, x는 0, 또는 1 내지 16이다),
- <325> - 아실 그룹 중의 탄소수 10 내지 18의 아실 사르코사이드,

- <326> - 아실 그룹 중의 탄소수 10 내지 18의 아실 타우라이드,
- <327> - 아실 그룹 중의 탄소수 10 내지 18의 아실 이소티오네이트,
- <328> - 알킬 그룹 중의 탄소수 8 내지 18의 설포숙신산 모노- 및 디-알킬 에스테르 및 옥시에틸 그룹 중의 탄소수 8 내지 18의 설포숙신산 모노알킬폴리옥시에틸 에스테르,
- <329> - 탄소수 12 내지 18의 선형 알칸 설포네이트,
- <330> - 탄소수 12 내지 18의 선형 α -올레핀 설포네이트,
- <331> - 탄소수 12 내지 18의 지방산의 α -설포 지방산 메틸 에스테르,
- <332> - 화학식 $R'-O(CH_2-CH_2-O)_{x'}-SO_3H$ 의 알킬 설포네이트 및 알킬 폴리글리콜 에테르 설포네이트(여기서 R'는 바람직하게는 탄소수 10 내지 18의 선형 알킬 그룹이고, x'는 0, 또는 1 내지 12이다),
- <333> - 독일 공개특허공보 제3 725 030호, 특히 제3면 제40행 내지 제55행에 따르는 계면활성 하이드록시설포네이트의 혼합물,
- <334> - 독일 공개특허공보 제3 723 354호, 특히 제4면 제42행 내지 제62행에 따르는 황산화 하이드록시알킬폴리에틸렌 및/또는 하이드록시알킬렌프로필렌 글리콜 에테르,
- <335> - 독일 공개특허공보 제3 926 344호, 특히 제2면 제36행 내지 제54행에 따르는 탄소수가 12 내지 24이고 이중 결합수가 1 내지 6인 불포화 지방산의 설포산염,
- <336> - 탄소수 8 내지 22의 지방 알콜을 갖는 분자수 약 2 내지 15의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드의 부가 생성물인 타르타르산 및 시트르산과 알콜과의 에스테르 또는
- <337> - 국제 공개특허공보 제W0 00/10518호, 특히 제45면 제11행 내지 제48면 제3행에 기재되어 있는 음이온성 계면활성제.
- <338> 바람직한 음이온성 계면활성제는 알킬 그룹 중의 탄소수가 10 내지 18이고 분자 중의 글리콜 에테르 그룹수가 12 이하인 알킬 설포네이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설포네이트 및 에테르 카복실산이고, 특히 포화 염이며, 특히 불포화 C_8 - C_{22} 카복실산, 예를 들면, 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산 및 팔미트산이다.
- <339> 분자 중에 하나 이상의 4급 암모늄 그룹 및 하나 이상의 $-COO^{(-)}$ 또는 $-SO_3^{(-)}$ 그룹을 포함하는 계면활성 화합물을 썬비터이온성 계면활성제라 칭한다. 특히 적합한 썬비터이온성 계면활성제는 소위 베타인, 예를 들면, N-알킬-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트, 예를 들면, 코코알킬디메틸암모늄 글리시네이트, N-아실아미노프로필-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트, 예를 들면, 코코아실아미노프로필-디메틸암모늄 글리시네이트 및 알킬 또는 아실 그룹 중의 탄소수 8 내지 18의 2-알킬-3-카복시메틸-3-하이드록시에틸이미다졸린 및 코코아실아미노에틸하이드록시에틸카복시메틸 글리시네이트이다. 바람직한 썬비터이온성 계면활성제는 CTFA 명인 코코아미도프로필 베타인으로 공지되어 있는 지방산 아마이드 유도체이다.
- <340> 양쪽성 계면활성제는 C_8 - C_{18} -알킬 또는 -아실 그룹 이외에 분자내에 하나 이상의 유리 아미노 그룹 및 하나 이상의 $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 그룹을 함유하며 내부 염을 형성할 수 있는 계면활성 화합물을 의미하는 것으로 사료된다.
- <341> 적합한 양쪽성 계면활성제의 예에는 각각 알킬 그룹 중의 탄소수가 약 8 내지 18인 N-알킬글리신, N-알킬프로피온산, N-알킬아미노부티르산, N-알킬이미노디프로피온산, N-하이드록시에틸-N-알킬아미도프로필-글리신, N-알킬타우린, N-알킬사르코신, 2-알킬아미노프로피온산 및 알킬아미노아세트산이 포함된다. 특히 바람직한 양쪽성 계면활성제는 N-코코알킬아미노프로피오네이트, 코코아실아미노에틸아미노프로피오네이트 및 C_{12} - C_{18} 아실사르코신이 포함된다.
- <342> 비이온성 계면활성제는 국제 공개특허공보 제W0 00/10519호, 특히 제45면 제11행 내지 제50면 제12행에 기재되어 있다.
- <343> 비이온성 계면활성제는 친수성 그룹으로서, 예를 들면, 폴리올 그룹, 폴리알킬렌 글리콜 에테르 그룹 또는 폴리올 및 폴리글리콜 에테르 그룹의 배합물을 함유한다.
- <344> 이러한 화합물은 예는 다음과 같다:

- <345> - 에틸렌 옥사이드 2 내지 30mol 및/또는 프로필렌 옥사이드 0 내지 5mol과, 알킬 그룹 중의 탄소수 8 내지 22의 선형 지방 알콜 및 탄소수 12 내지 22의 지방산 및 탄소수 8 내지 15의 알킬페놀과의 부가 생성물,
- <346> - 에틸렌 옥사이드 1 내지 30mol과 글리세롤과의 부가 생성물의 C₁₂-C₂₂ 지방산 모노- 및 디-에스테르,
- <347> - C₈-C₂₂알킬-모노- 및 -올리고-글리코사이드 및 이의 에톡실화 동족체,
- <348> - 에틸렌 옥사이드 5 내지 60mol과 피마자유 및 수소화 피마자유와의 부가 생성물,
- <349> - 에틸렌 옥사이드와 소르비탄 지방산 에스테르와의 부가 생성물,
- <350> - 에틸렌 옥사이드와 지방산 알칸올아미드와의 부가 생성물.
- <351> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 커핑 조성물에 사용할 수 있는 양이온성 계면활성제의 예는 특히 4급 암모늄 화합물이다. 암모늄 할로겐화물, 예를 들면, 알킬트리메틸암모늄 클로라이드, 디알킬디메틸암모늄 클로라이드 및 트리알킬메틸암모늄 클로라이드, 예를 들면, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드, 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸벤질암모늄 클로라이드 및 트리세틸메틸암모늄 클로라이드가 바람직하다. 또한, 본 발명에 따라 사용할 수 있는 양이온성 계면활성제는 4급화된 단백질 가수분해물이다.
- <352> 또한, 본 발명에 따라 적합한 것은 양이온성 실리콘 오일, 예를 들면, 시판중인 제품 Q2-7224[제조사: 다우 코닝(Dow Corning); 안정화된 트리메틸실릴아모디메티콘], 다우 코닝 929 에멀전(아모디메티콘으로도 칭명되는 하이드록시아미노-개질된 실리콘을 포함함), SM-2059[제조사: 제너럴 일렉트릭(General Electric)], SLM-55067[제조사: 바커(Wacker)] 및 Abil^R-QUAT 3270 및 3272[제조사: 티에치 골드슈미트(Th. Goldschmidt)]; 디4급 폴리디메틸실록산, 쿼터늄-80] 또는 국제 공개특허공보 제W0 00/12057호, 특히 제45면 제9행 내지 제55면 제2행에 기재되어 있는 실리콘이다.
- <353> 알킬아미도아민, 특히 지방산 아미도아민, 예를 들면, Tego Amid^R 18이라는 상표명으로 구입할 수 있는 스테아릴아미도프로필-디메틸아민은 컨디셔닝 작용이 우수할 뿐만 아니라, 특히 이들의 생분해율이 우수하다는 특징이 있다.
- <354> 4급 에스테르 화합물, 소위 "에스테르쿼트", 예를 들면, 상표 Stepantex^R로 시판되는 메틸 하이드록시알킬-디알코일옥시알킬암모늄 메토설포네이트는 매우 쉽게 생분해될 수 있다.
- <355> 양이온성 계면활성제로서 사용할 수 있는 4급 당 유도체의 예는 시판중인 제품 Glucquat^R 100으로서, CRFA 명명법에 따르면 "라우릴 메틸 글루세트-10 하이드록시프로필 디모늄 클로라이드"이다.
- <356> 계면활성제로서 사용되는 알킬 그룹 함유 화합물은 단일 물질일수 있으나, 식물성 또는 동물성 천연 원료의 사용은 일반적으로 이러한 물질을 제조하는데 바람직하며, 그 결과, 수득한 물질 혼합물은 사용한 특정 출발 물질에 따라 알킬 쇠 길이가 상이하다.
- <357> 에틸렌 및/또는 프로필렌 옥사이드와 지방 알콜과의 부가 생성물 또는 이러한 부가 생성물의 유도체인 계면활성제는 "정상" 동족체 분포를 갖는 생성물 또는 제한된 동족체 분포를 갖는 생성물일 수 있다. "정상" 동족체 분포는 촉매로서 알칼리 금속, 알칼리 금속 하이드록사이드 또는 알칼리 금속 알콜레이트를 사용하여 지방 알콜과 알킬렌 옥사이드와의 반응에서 수득한 균일한 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 한편, 예를 들면, 하이드로탈사이트, 에테르 카복실산의 알칼리 금속 염, 알칼리 금속 산화물, 수산화물 또는 알콜레이트가 촉매로서 사용되는 경우, 제한된 동족체 분포를 수득한다. 제한적인 동족체 분포를 갖는 생성물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- <358> 추가의 활성 성분, 보조제 및 첨가제의 예는 다음과 같다:
- <359> - 비이온성 중합체, 예를 들면, 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체 및 폴리실록산,
- <360> - 양이온성 중합체, 예를 들면, 4급 셀룰로스 에테르, 4급 그룹을 갖는 폴리실록산, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 중합체, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드와 아크릴산과의 공중합체[상표명 Merquat^R 280으로 시판중이며, 모발 착색시의 용도는, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제4 421 031호, 특히 제2면 제20행 내지 제49행 또는 유

럽 공개특허공보 제953 334호, 특히 제27면 제17행 내지 제30면 제11행에 기재되어 있음], 아크릴아미드/디메틸 디알릴암모늄 클로라이드 공중합체, 디에틸-설페이트-4급 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트/비닐피롤리돈 공중합체 및 비닐피롤리돈/이미다졸리늄 메토클로라이드 공중합체,

- <361> - 4급 폴리비닐 알콜,
- <362> - 쯔비터이온성 및 양쪽성 중합체, 예를 들면, 아크릴아미도-프로필-트리메틸암모늄 클로라이드/아크릴레이트 공중합체 및 옥틸아크릴아미드/메틸 메타크릴레이트/t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트/2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 공중합체,
- <363> - 음이온성 중합체, 예를 들면, 폴리아크릴산, 가교결합된 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-t-부틸 아크릴아미드 삼원 공중합체,
- <364> - 증점제, 예를 들면, 한천, 구아 고무, 알기네이트, 크산탄 고무, 아라비아 고무, 카라야 고무, 로커스트 콩가루, 아마인 고무, 텍스트란, 셀룰로스 유도체, 예를 들면, 메틸 셀룰로스, 하이드록시알킬 셀룰로스 및 카복시메틸 셀룰로스, 전분 분획 및 유도체, 예를 들면, 아밀로스, 아밀로펙틴 및 텍스트린, 점토, 예를 들면, 벤토나이트 또는 완전 합성 하이드로콜로이드, 예를 들면, 폴리비닐 알콜,
- <365> - 구조화제, 예를 들면, 글루코스 및 말레산,
- <366> - 헤어 컨디셔닝 화합물, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제19 729 080호, 특히 제2면 제20행 내지 제49행, 유럽 공개특허공보 제834 303호, 특히 제2면 제18행 내지 제3면 제2행 또는 유럽 공개특허공보 제312 343호, 특히 제2면 제59행 내지 제3면 제11행에 기재되어 있는 인지질, 예를 들면, 대두 레시틴, 달걀 레시틴 및 세팍린, 실리콘유 및 컨디셔닝 화합물,
- <367> - 단백질 가수분해물, 특히 엘라스틴, 콜라겐, 케라틴, 우유 단백질, 대두 단백질 및 밀 단백질 가수분해물, 지방산과 이의 농축 생성물 및 4급 단백질 가수분해물,
- <368> - 향료 오일, 디메틸 이소소르비톨 및 사이클로덱스트린,
- <369> - 가용화제, 예를 들면, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 디에틸렌 글리콜,
- <370> - 비듬방지 활성 성분, 예를 들면, 피록톤, 올라민 및 아연 오마딘(Omadine),
- <371> - pH 값 조절용 추가 물질,
- <372> - 활성 성분, 예를 들면, 판테놀, 판토텐산, 알란토인, 피롤리돈카복실산 및 이의 염, 식물 추출물 및 비타민,
- <373> - 콜레스테롤,
- <374> - 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제819 422호, 특히 제4면 제34행 내지 제37행에 기재되어 있는 광안정화제 및 UV 흡수제,
- <375> - 조도 조절제, 예를 들면, 당 에스테르, 폴리올 에스테르 또는 폴리올 알킬 에테르,
- <376> - 지방 및 왁스, 예를 들면, 경뇌, 밀랍, 몬탄 왁스, 파라핀, 지방 알콜 및 지방산 에스테르,
- <377> - 지방 알칸올아미드,
- <378> - 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제801 942호, 특히 제3면 제44행 내지 제55행에 기재되어 있는 분자량 150 내지 50,000의 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜,
- <379> - 착화제, 예를 들면, EDTA, NTA 및 인산,
- <380> - 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제962 219호, 특히 제27면 제18행 내지 제38행에 광범위하게 기재되어 있는 펙틴 및 침투 물질, 예를 들면, 폴리올 및 폴리올 에테르, 예를 들면, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로판올, 폴리프로판올 에테르, 부틸 글리콜, 벤질 알콜, 탄산염, 탄산수소, 구아니딘, 우레아, 1급 인산염, 2급 인산염, 3급 인산염, 이미다졸, 탄닌 및 피롤,
- <381> - 불투명화제, 예를 들면, 유액,

- <382> - 진주박(眞珠箔), 예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노- 및 디-스테아레이트,
- <383> - 추진제, 예를 들면, 프로판-부탄 혼합물, N_2O , 디메틸 에테르, CO_2 및 공기,
- <384> - 산화방지제,
- <385> - 유럽 공개특허공보 제962 219호, 특히 제27면 제14행 내지 제38행에 기재되어 있는 폴리올 또는 폴리에테르,
- <386> - 유럽 공개특허공보 제970 684호, 특히 제48면 제16행 내지 제51면 제4행에 기재되어 있는 증점성 중합체,
- <387> - 유럽 공개특허공보 제970 687호, 특히 제28면 제17행 내지 제29면 제23행에 기재되어 있는 당 함유 중합체 또는
- <388> - 국제 공개특허공보 제WO 00/10517호, 특히 제44면 제16행 내지 제46면 제23행에 기재되어 있는 4급 암모늄염.
- <389> 본 발명의 명세서에서, 산화제는 산화성 모발 착색에 통상적으로 사용되는 임의의 산화제, 예를 들면, 묽은 과산화수소 용액, 과산화수소 에멀전 또는 과산화수소 겔, 알칼리 토금속 과산화물, 유기 과산화물, 예를 들면, 우레아 과산화물, 멜라민 과산화물로 간주되며, 알칼리금속브로롬산염 고정은 또한 반영구적인 직접 모발 염료를 기본으로 하는 셰이딩 분말이 사용되는 경우, 적용할 수 있다.
- <390> 바람직한 산화제는 과산화수소가 수성 조성물(예: 용액, 분산액, 겔 또는 에멀전) 총량의 바람직하게는 약 2 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 6 내지 12중량%로 존재한다.
- <391> 수성 조성물은 문헌[참조: K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989), page 832-840]에 기재되어 있는 산화제 조성물의 상이한 적용에 사용되는 모든 통상의 성분을 포함할 수 있다.
- <392> 추가의 바람직한 산화제는 다음과 같다:
- <393> · 국제 공개특허공보 제WO 97/20545호, 특히 제9면 제52행 내지 제9행에 기재되어 있는 밝게 착색시키기 위한 산화제 또는
- <394> · 독일 공개특허공보 제19 713 698, 특히 제4면 제5행 내지 제55행 및 제60행 및 제61행 또는 유럽 공개특허공보 제1 062 940호, 특히 제6면 제41행 내지 제47행(국제 공개특허공보 제WO 99/40895호에서와 동일함)에 기재되어 있는 퍼머넌트-웨이브 고정액 형태의 산화제.
- <395> 산화제는 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위해 바람직하게는 0.01 내지 6%(총염색 조성물 기준), 특히 0.01 내지 1%의 양으로 착색 조성물에 존재할 수 있다.
- <396> 바람직한 촉매는 금속 이온, 예를 들면, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 Al^{3+} , 바람직하게는 Zn^{2+} , Cu^{2+} 및 Mn^{2+} 이다.
- <397> 금속 이온은 임의의 생리학적으로 적합한 염 형태로 적용할 수 있다. 바람직한 염은 아세테이트, 설페이트, 할로겐화물, 락테이트 및 타르트레이트이다.
- <398> 알칼리금속설페이트, 예를 들면, 나트륨-, 칼륨-, 리튬-설페이트, 알칼리금속디설페이트, 예를 들면, 나트륨-, 칼륨-, 리튬-디설페이트, 아스코르브산, t-부틸하이드로키논 및 암모늄티오락테이트이다.
- <399> 일반적으로, 산화제와의 착색은 염기의 존재하에 수행된다. 염기는, 예를 들면, 암모니아, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 토금속 탄산염, 알칸올 아민, 예를 들면, 모노-, 디- 또는 트리에탄올아민, 알칼리 금속 수산화물, 토금속 수산화물, 화학식
- $$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ R_4 - N - R - N - R_5 \\ | \\ R_6 \end{array}$$
- 의 화합물(여기서, R은 OH 또는 C_1-C_4 알킬로 치환된 프로필 잔기이고, R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 또는 의존적으로 수소, C_1-C_4 -알킬 또는 하이드록시- (C_1-C_4) -알킬이다)이다.
- <400> 알칼리 금속은, 예를 들면, 나트륨, 칼륨 또는 리튬이다.
- <401> 토금속은, 예를 들면, 마그네슘 또는 칼슘이다.
- <402> 산은 무기 산 또는 유기 산, 예를 들면, 염산염, 타르트레이트산, 시트르산, 아스코르빈산 및 인산이다.

- <403> UV 흡수제의 사용으로 천연 및 염색된 모발을 태양 광선으로 인한 손상으로부터 효과적으로 보호하고, 염색된 모발의 세탁 견뢰도는 증가한다.
- <404> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 조성물을 착색시키기에 적합한 UV 흡수제는 다음과 같다:
- <405> - 예를 들면, 국제 공개특허공보 제WO 01/36396호, 특히 제1면 제20행 내지 제2면 제24행, 바람직하게는 제3면 내지 제5면 및 제26면 내지 제37면에 기재되어 있는 양이온성 벤조트리아졸 UV 흡수제,
- <406> - 국제 공개특허공보 제WO 01/36396호, 특히 제11면 제14행 내지 제18면에 기재되어 있는 산화방지제와 배합되어 있는 양이온성 벤조트리아졸 UV 흡수제,
- <407> - 미국 특허 제5 922 310호, 특히 제2문단 제1행 내지 제3행에 기재되어 있는 산화방지제와 배합되어 있는 UV 흡수제,
- <408> - 미국 특허 제4 786 493호, 특히 제1문단 제42행 내지 제2문단 제7행, 바람직하게는 제3문단 제43행 내지 제5 문단 제20행에 기재되어 있는 산화방지제와 배합되어 있는 UV 흡수제,
- <409> - 미국 특허 제5 830 441호, 특히 제4문단 제53행 내지 제56행에 기재되어 있는 UV 흡수제의 배합물,
- <410> - 국제 공개특허공보 제WO 01/36396호, 특히 제11면 제9행 내지 제13행에 기재되어 있는 UV 흡수제의 배합물,
- <411> - 국제 공개특허공보 제WO 98/22447호, 특히 제1면 제23행 내지 제2면 제4행, 바람직하게는 제2면 제11행 내지 제3면 제15행, 가장 바람직하게는 제6면, 제7면 및 제12면 내지 제16면에 기재되어 있는 바와 같이 UV를 효과적으로 보호하는 트리아진 유도체 또는
- <412> - 국제 공개특허공보 제98/22447호에 기재되어 있는 화장품 제형과 하기 특허문헌에 기재되어 있는 하나 이상의 추가의 UV 필터와의 배합물:
- <413> (약어 T: 표 R: 행, Comp: 화합물, Ex: 특허 화합물(들)의 실시예, p: 페이지)
- <414> EP 895776 Comp. in Rows 48-58, p 3; R 25+33, p 5
- <415> WO 9220690 Ex 3-6의 중합체성 화합물,
- <416> EP 1000950 Comp. in Table 1, pp 18-21
- <417> EP 1060734 T 1-3, pp 11-14
- <418> EP 1059082 Ex 1; T 1, pp 9-11
- <419> EP 1008586 Ex 1-3, pp 13-15
- <420> EP 1005855 T 3, P 13
- <421> EP 1129695 Ex 1-7, pp 13-14
- <422> EP 967200 Ex 2; T 3-5, pp 17-20
- <423> EP 945125 T 3 a+b, pp 14-15
- <424> EP 924246 T 2, p 9
- <425> EP 911020 T 2, p 11-12
- <426> EP 916335 T 2-4, pp 19-41
- <427> EP 852137 T 2, PP 41-46
- <428> EP 858318 T 1, p 6
- <429> EP 826361 T 1, pp 5-6
- <430> EP 503338 T 1, pp 9-10
- <431> WO 9301164 T 1+2, pp 13-22
- <432> EP 823418 Ex 1-4, pp 7-8

<433>	WO 9714680	Ex 1-3, p 10
<434>	EP 1027883	Comp VII, p 3
<435>	EP 832641	Ex 5+6 p 7; T 2, p 8
<436>	US 5338539	Ex 1-9, pp 3+4
<437>	EP 517103	Ex 3, 4, 9, 10, pp 6-7
<438>	EP 1123934	T 3, p 10
<439>	EP 1027883	Comp I-VI, P 3
<440>	EP 969004	Ex 5, T 1, pp 6-8
<441>	US 5801244	Ex 1-5, pp 6-7
<442>	EP 832642	Ex 22, T 3 pp, 10-15; T 4, p 16
<443>	US 5346691	Ex 40, p 7; T 5, p 8
<444>	(EP 570838)	
<445>	EP 517104	Ex 1, T 1, PP 4-5; Ex 8, T 2, pp 6-8
<446>	WO 200149686	Ex 1-5, pp 16-21
<447>	EP 944624	Ex 1+2, pp 13-15
<448>	EP 933376	Ex 1-15, pp 10-21
<449>	EP 863145	Ex 1-11, pp 12-18
<450>	EP 780382	Ex 1-11, pp 5-7
<451>	EP 626950	
<452>	EP 1081140	Ex 1-9, pp 11-16
<453>	WO 9217461	Ex 1-22, pp 10-20
<454>	WO 0168047	pp 85-96의 표
<455>	EP 613893	Ex 1-5 + 15, T 1, pp 6-8
<456>	EP 1064922	Comp 1-34, pp 6-14
<457>	EP 1028120	Ex 1-5, pp 5-13
<458>	EP 1008593	Ex 1-8, pp 4-5
<459>	EP 669323	Ex 1-3, p 5
<460>	EP 1108712	4,5-디모르폴리노-3-하이드록시피리다진
<461>	JP 2000319629	CAS Regno. 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6
<462>	EP 420707 B1	Ex 3, p 13(80142-49-0)
<463>	US 5635343	
<464>	EP 1167358.	
<465>	국제 공개특허공보 제WO 98/22447호에 기재되어 있는 트리아진 UV 흡수제 이외에, 화장품 제형은 하기 물질 부류의 하나 이상의 추가의 UV 보호물을 함유할 수도 있다:	
<466>	· p-아미노벤조산 유도체, 예를 들면, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실 에스테르;	
<467>	· 살리실산 유도체, 예를 들면, 살리실산 2-에틸헥실 에스테르;	

- <468> · 벤조페논 유도체, 예를 들면, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논 및 이의 5-설펜산 유도체;
- <469> · 디벤조일메탄 유도체, 예를 들면, 1-(4-t-부틸페닐)-3-(4-메톡시페닐)- 프로판-1,3-디온;
- <470> · 디페닐아크릴레이트, 예를 들면, 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 및 3-(벤조푸라닐)2-시아노아크릴레이트;
- <471> · 3-이미다졸-4-일아크릴산 및 에스테르;
- <472> · 유럽 공개특허공보 제582 189호, 미국 특허 제5 338 539호, 미국 특허 제5 518 713호 및 유럽 공개특허공보 제613 893호에 기재되어 있는 벤조푸란 유도체, 특히 2-(p-아미노페닐)벤조푸란 유도체;
- <473> · 유럽 공개특허공보 제709 080호에 기재되어 있는 중합체성 UV 흡수제, 예를 들면, 벤질리텐 말로네이트 유도체;
- <474> · 미국 특허 제5 601 811호 및 국제 공개특허공보 제WO 97/00851호에 기재되어 있는 신남산 유도체, 예를 들면, 4-메톡시신남산 2-에틸헥실 에스테르 및 이소아밀 에스테르 또는 신남산 유도체;
- <475> · 캄포르 유도체, 예를 들면, 3-(4'-메틸)벤질리텐-보란-2-온, 3-벤질리텐보란-2-온, N-[2(및 4)-2-옥시보란-3-일리텐-메틸]-벤질]아크릴아미드 중합체, 3-(4'-트리메틸암모늄)-벤질리텐-보란-2-온 메틸 설페이트, 3,3'-(1,4-페닐렌디메틴)-비스(7,7-디메틸-2-옥소-비사이클로[2.2.1]헵탄-1-메탄설펜산) 및 염, 3-(4'-설펜)벤질리텐-보란-2-온 및 염; 캄포르벤즈알코늄 메토설페이트;
- <476> · 하이드록시페닐트리아진 화합물, 예를 들면, 2-(4'-메톡시페닐)-4,6-비스(2'-하이드록시-4'-n-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(3-(2-프로필옥시)-2-하이드록시-프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(2-에틸-헥실옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-[4-(2-메톡시에틸-카복시)-페닐아미노]-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(트리스(트리메틸실릴옥시)-실릴프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스 {[4-(2"-메틸프로페닐옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-헵타메틸트리실릴-2"-메틸-프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진; 2,4-비스{[4-(3-(2-프로필옥시)-2-하이드록시-프로필옥시)-2-하이드록시]-페닐}-6-(4-에틸카복시)-페닐아미노]-1,3,5-트리아진;
- <477> · 벤조트리아졸 화합물, 예를 들면, 2,2'-메틸렌-비스(6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀;
- <478> · 미국 특허 제5 332 568호, 유럽 공개특허공보 제517 104호, 유럽 공개특허공보 제507 691호, 국제 공개특허공보 제WO 93/17002호 및 유럽 공개특허공보 제570 838호에 기재되어 있는 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 예를 들면, 2,4,6-트리아닐린-(p-카르보-2'-에틸-1'-옥시)-1,3,5-트리아진 및 UV 흡수제;
- <479> · 2-페닐벤즈이미다졸-5-설펜산 및 이의 염;
- <480> · 메틸 o-아미노벤조에이트;
- <481> · 이산화티탄, 산화아연, 산화철, 운모, MnO, Fe₂O₃, Ce₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂로서 피복되어 있거나 피복되어 있지 않은 천연 일광차단제[표면 피복물: 폴리메틸메타크릴레이트, 메티콘(메틸하이드로겐폴리실록산, CAS 9004-73-3), 디메티콘, 이소프로필 티탄 트리아이소스테아레이트(CAS 61417-49-0), 마그네슘 스테아레이트로서의 금속 비누(CAS 4086-70-8), C₉₋₁₅ 플루오로알콜 포스페이트로서의 퍼플루오로알콜 포스페이트(CAS 74499-44-8; JP 5-86984, JP 4-330007)]. 제1 입자 크기는 평균 15 내지 35nm이며 분산시 제1 입자 크기는 100 내지 300nm의 범위이다;
- <482> · 독일 공개특허공보 제10011317호, 유럽 공개특허공보 제1133980호 및 유럽 공개특허공보 제104639호에 기재되어 있는 아미노하이드록시-벤조페논 유도체;
- <483> · 유럽 공개특허공보 제1167358호에 기재되어 있는 페닐-벤즈이미다졸 유도체;
- <484> · 문헌[참조: "Sunscreens", Eds. N. J. Lowe, N. A. Shaath, Marcel Dekker, Inc., New York and Basle, Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992)]에 기재되어 있는 UV 흡수제는 또한 추가의 UV 보호 물질로서 사용될 수 있다.
- <485> 또한, 화장품 또는 약제학적 제제 내의 UV 흡수제의 (상승) 배합물의 예가 표 1a 내지 1e에 기재되어 있다. UV

필터의 배합물은 피부, 모발 및/또는 천연 또는 인조 모발 색상을 보호하기 위해 사용된다(컬럼 C1-C12 중의 UV 흡수제의 비).

표 1a

번호	화합물 명칭	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV 1	(+/-)-1,7,7-트리메틸-3-[(4-메틸페닐)-메틸렌]비사이클로[2.2.1]헵탄-2-온	36861-47-9		15										
UV 2	1,7,7-트리메틸-3-(페닐메틸렌)-비사이클로[2.2.1]헵탄-2-온	15087-24-8												
UV 3	(2-하이드록시-4-메톡시페닐)(4-메틸페닐)메탄	1641-17-4										10		
UV 4	2,4-디하이드록시벤조페논	131-56-6										10		
UV 5	2,2,'4,4'-테트라하이드록시벤조페논	131-55-5										10		
UV 6	2-하이드록시-4-메톡시벤조페논	131-57-7												
UV 7	2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-설폰산	4065-45-6												
UV 8	2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논	131-54-4					10					10		
UV 9	2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논	131-53-3										10		
UV 10	α -(2-옥소보론-3-일리텐)플루엔-4-설폰산 및 이의 염	56039-58-8				15	10					10		
UV 11	1-[4-(1,1-디메틸에틸)페닐]-3-(4-메톡시페닐)-프로판-1,3-디올	70356-09-1		15					10					
UV 12	메틸 N,N,N-트리메틸-4-[(4,7,7-트리메틸-3-옥소비사이클로[2,2,1]헵트-2-일리텐)메틸]-아닐리늄 설페이트	52793-97-2												
UV 22	3,3,5-트리메틸사이클로헥실-2-하이드록시벤조에이트	118-56-9												

<486>

표 1b

번호	화학물 명칭	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV 23	이소펜틸-p-메톡시- 신나메이트	71617- 10-2											10	
UV 27	메틸-o-아미노벤조에 이트	134-09 -8												
UV 28	메틸 살리실레이트	89-46- 3				15							10	
UV 29	2-에틸헥실-2-시아노, 3,3-디페닐아크릴레이 트	6197-3 0-4	15											
UV 30	2-에틸헥실 4-(디메틸 아미노)벤조에이트	21245- 02-3												
UV 31	2-하이드록시4-메톡시 신나메이트	5466-7 7-3	20							25	50			
UV 32	2-에틸헥실 살리실레 이트	118-60 -5												
UV 33	벤조산, 4,4'4''-(1,3,5-트리아 진-2,4,6-트리일트리 이미노)트리스-, 트리스 (2-에틸헥실) 에스 테르; 2,4,6-트리아닐 리노-(p-카보-2'-에틸 헥실-1'-옥시)-1,3,5- 트리아진	88122- 99-0					20						10	
UV 34	4-아미노벤조산	150-13 -0												
UV 35	벤조산, 4-아미노-, 에틸 에스테르, 옥시 란과의 중합체	113010 -52-9												
UV 38	2-페닐-1H-벤즈이미다 졸-5-설폰산	27503- 81-7					15					10	10	
UV 39	2-프로펜아미드, N-[[4-[(4,7,7-트리메 틸-3-옥소비사이클로- [2.2.1]헵트-2-일리덴)메틸]페닐]메틸]-, 단독중합체	147897 -12-9												

<487>

표 1c

번호	화합물 명칭	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	40	트리에탄올아민 살리실레이트	2174-1 6-5											
UV	41	3,3'-(1,4-페닐렌-디 메틸렌)비스[7,7-디메 틸-2-옥소-비사이클로 [2.2.1]헵탄-1-메탄설푀산]	90457- 82-2											
UV	42	이산화티탄	13463- 67-7	5	7.5				25				10	10
UV	44	산화아연	1314-1 3-2			15			10					10
UV	45	2,2'-메틸렌-비스-[6- (2H-벤조트리아졸-2- 일)-4-(1,1,3,3-테트 라메틸-부틸)-페놀]	103597- 45-1			15		20	20				10	10
UV	46	2,4-비스{[4-(2-에틸- 헥실옥시)-2-하이드록 시]페닐}-6-(4-메톡시 -페닐)-(1,3,5)-트리 아진	187393- 00-6	10	15		15	15						10
UV	47	1H-벤즈이미다졸-4,6- 디설폰산, 2,2'-(1,4- 페닐렌)비스-, 이나트륨 염	180898- 37-7				15							10
UV	48	벤조산, 4,4'-[[[(6-[[[4-[[[(1,1- -디메틸에틸)아미노] 카보닐]페닐]아미노]1 ,3,5-트리아진-2,4-디 일]다이미노]비스-, 비스(2-에틸헥실)에스 테르	154702- 15-5	20			15						10	10
UV	49	페놀, 2-(2H-벤조트리 아졸-2-일)-4-메틸-6- [2-메틸-3-[1,1,3,3- 테트라메틸-1-[(트리 메틸실릴)옥시]다실록 사닐]프로필]-	155633- 54-8			15				15			10	10

<488>

표 1d

번호	화합물 명칭	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	50	a-(트리메틸실릴)- ω - (트리메틸실릴옥시) 폴리[옥시(디메틸)실 릴렌]-코-[옥시(메틸) (2-{p-[2,2-비스(에톡 시카보닐)비닐]페녹시 }-1-메틸렌에틸)실릴 렌]-코-[옥시(메틸)(2 -{p-[2,2-비스(에톡시 카보닐)비닐]페녹시} 프로프-1-에틸)실릴렌)	207574- 74-1			15				15				10
UV	51	벤젠설포산, 3-(2H-벤조트리아졸-2- 일)-4-하이드록시-5- (1-메틸-이소프로필)- , 일나트륨 염	92484- 48-5									10		
UV	52	벤조산, 2-[4-(디에틸 아미노)-2-하이드록시 벤조일]-, 헥실 에스테르	302776- 68-7	40	25	15	15	30	10	10	25	10		
UV	53	1-도데칸아미늄, N-[3-[[4-(디메틸아미 노)벤조일]아미노]프로 필]-N,N-디메틸-, 4-메틸벤젠설포산과의 염(1:1)	156679- 41-3											UV
UV	54	1-프로판아미늄, N,N,N-트리메틸-3-[(1- -옥소-3-페닐-2-프로 페닐)아미노]-, 클로라이드	177190- 98-6	UV										

<489>

표 1e

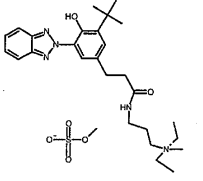
번호	화합물 명칭	CAS 번호	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
UV	55	1H-벤즈이미다졸-4,6- 디설포산, 2,2'-(1,4- 페닐렌)비스-	170864- 82-1			15	10						10	10
UV	56	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(4-메톡 시페닐)-	7753-12- 0	10	7.5	15	10	5	50	25	25	25	10	10
UV	57	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[4-[(2- 에틸헥실)옥시]페닐]-	208114- 14-1		15	10								10
UV	58	1-프로판아미늄, 3-[[3-[3-(2H-벤조트 리아졸-2-일)-5-(1,1- 디메틸에틸)-4-하이드 록시페닐]-1-옥소프로 필]아미노]-N,N-디에 틸-N-메틸-, 메틸 설페이트(염)	340964- 15-0											
UV	59	2-프로페노산, 3-(1H- 이미다졸-4-일)-	104-98- 3											
UV	60	벤조산, 2-하이드록시- -, [4-(1-메틸에틸)페 닐]메틸 에스테르	94134- 93-7											
UV	61	1,2,3-프로판트리에올, 1-(4-아미노벤조에이 트)	136-44- 7											
UV	62	벤젠아세트산, 3,4-디메톡시-a-옥소-	4732-70- 1											
UV	63	2-프로페노산, 2-시아 노-3,3-디페닐-, 에틸 에스테르	5232-99- 5											

<490>

<491>

다음 예 C1-C12는 모발 및 천연 또는 인조 모발 색상을 보호하는데 유용한 화장품 제제에서 UV 흡수제 및 산화 방지제의 배합물을 예시한다(조성물의 총중량을 기준으로 하여, 중량%).

표 2a

화합물(CAS 번호)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
	2	3	4	1	2	3	1	2	2.5	1
벤젠설포산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시-5-(1-메틸-프로필)-, 일나트륨 염(92484-48-5)	1	1								
폴리 갈레이트(121-79-9)	1	0.5					1			1
N-[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐]설파닐산(또는, 예를 들면, 나트륨과의 염)			2	1				1	2	
벤질리덴 말로네이트		2			0.2					
폴리실록산(207574-74-1)										
드로메트리졸 트리실록산(155633-54-8)	1						0.5			
디에틸헥실 트리아존(154702-15-5)				0.2						
페놀, 2,2'-[6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진-2,4-디일]비스[5-[(2-에틸헥실)옥시]]-(187393-00-6)	20			0.2						
1H-벤즈이미다졸-4,6-디설포산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-, 이나트륨 염(180898-37-7)				1						
비스-벤조트리아졸릴 테트라메틸부틸-페놀(103597-45-1)					0.5					
테레프탈일리덴 디카포르 설포산(90457-82-2)					0.5					

<492>

표 2b

화합물(CAS 번호)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
폴리아크리아미도메틸 벤질리덴 캄포르 CAMPHOR(113783-61-2)					1					
페닐벤즈이미다졸 설포산(27503-81-7)						1				
에틸헥실 메톡시-신나메이트(5466-77-3)	0.5	0.5				0.2				0.5
옥토크릴렌(6197-30-4)						0.5			0.5	
캄포르 벤즈알코늄 메도설파이트(52793-97-2)						0.5		0.1		
부틸메톡시디벤조일메탄(70356-09-1)							1			
벤조페논-3(131-57-7)	0.1	0.1					0.5		0.2	
벤조페논-4(4065-45-6)	0.1	0.1					0.5			
1-도데칸아미늄, N-[3-[[4-(디메틸아미노)벤조일]아미노]프로필]-N,N-디메틸-, 4-메틸벤젠설포산과의 염(156679-41-3)										1
1-프로판아미늄, N,N,N-트리메틸-3-[(1-옥소-3-페닐-2-프로페닐)아미노]-, 클로라이드(177190-98-6)								1		1
3-벤질리덴 캄포르(15087-24-8)								0.5		
4-메틸벤지일리덴 캄포르(36861-47-9)								0.2		
벤질리덴 캄포르 설포산(56039-58-8)										1

<493>

<494>

1:99 내지 99:1, 특히 1:95 내지 95:1, 바람직하게는 10:90 내지 90:10(중량 기준)의 화학식 1 내지 8의 트리아진 유도체/추가 광 보호제의 혼합 비를 사용하는 것이 바람직하다. 20:80 내지 80:20, 특히 40:60 내지

60:40, 바람직하게는 약 50:50의 혼합물이 특히 중요하다. 이러한 혼합물은, 특히 용해도를 개선시키거나 UV 흡수율을 증가시킨다.

- <495> 상승 효과는 UV 흡수제가 산화방지제와 배합되어 사용되는 경우 관찰된다. 사용될 수 있는 산화방지제의 예는 국제 공개특허공보 제WO 01/36396호(제11면 내지 제18면), 미국 특허 제5 922 310호 및 미국 특허 제4 786 493 호에 기재되어 있다.
- <496> 제형에서 하전되지 않은 양이온성 벤조트리아졸 UV 흡수제 이외에 사용한 UV 흡수제의 예는 다음과 같으며, 하기에 기재되어 있는 화합물로 제한되지 않는다: 벤조페논형 물질, 예를 들면, 벤조페논-1, 벤조페논-2, 벤조페논-3, 벤조페논-4, 벤조페논-5(나트륨 염) 또는 벤조트리아졸형 물질, 예를 들면, 벤젠설폰산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시-5-(1-메틸프로필)-, 일나트륨 염; 2-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1,1-디메틸에틸)-4-메틸-페놀; 분지형 및 선형 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-도데실-4-메틸-페놀.
- <497> 에멀전(유중수, 수중유 또는 3원 에멀전)의 오일 상 또는 모발 오일에 사용되는 통상의 성분은 다음 물질 그룹으로부터 선택할 수 있으며, 인지질 성분의 종류가 이러한 물질로 제한되지 않는다.
- <498> 적합한 화장품 제제는 일반적으로 하나 이상의 UV 흡수제를, 조성물의 총량을 기준으로 하여, 0.05 내지 40중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량% 함유할 수 있다.
- <499> 화장품 제제가 하나 이상의 트리아진 유도체 UV 흡수제를, 조성물의 총량을 기준으로 하여, 예를 들면, 0.1 내지 40중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 특히 0.5 내지 10중량% 함유하는 것이 바람직하고, 화장품 제제는 하나 이상의 양이온성 벤조트리아졸을, 조성물의 총량을 기준으로 하여, 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량% 함유한다. 하전되지 않고/않거나 양이온성 벤조트리아졸 및/또는 산화방지제를 단독으로 또는 배합물로 함유하는 통상의 화장품 제형은 세정 제품(예: 샴푸, 헤어 린스, 컨디셔너 등)이고, 적합한 화장품 제형은 다음과 같다:
- <500> - 미용 헤어-트리트먼트 제제, 예를 들면, 샴푸 및 컨디셔너 형태의 모발 세정 제제, 모발 보호용 제제, 예를 들면, 프리-트리트먼트 제제 또는 리브-온 제품(leave-on products), 예를 들면, 스프레이, 크림, 젤, 로션, 무스 및 오일, 또는 헤어 토닉, 스타일링 크림, 스타일링 젤, 포마드, 헤어 린스, 트리트먼트 팩, 강력한 헤어 트리트먼트, 헤어 구성화 제제, 예를 들면, 퍼머넌트 웨이브(핫 웨이브, 마일드 웨이브 또는 콜드 웨이브)용 헤어-웨이빙 제제, 헤어 스트레이트닝 제제, 액상 헤어-세팅 제제, 헤어 발포제, 헤어스프레이, 표백 제제, 예를 들면, 과산화수소 용액, 라이트닝 샴푸, 표백 크림, 표백 분말, 표백 페이스트 또는 오일, 일시적, 반영구적 또는 영구적 모발 착색제, 자가 산화 염료 함유 제제 또는 천연 모발 착색제, 예를 들면, 헤나 또는 카밀레.
- <501> 기재되어 있는 최종 제형은, 예를 들면, 광범위하게 다양한 표시 형태로 존재할 수 있다:
- <502> - W/O, O/W, O/W/O, W/O/W 또는 PIT 에멀전 및 모든 종류의 마이크로에멀전과 같은 액체 제제 형태,
- <503> - 겔 형태,
- <504> - 오일, 크림, 밀크 또는 로션 형태,
- <505> - 분말, 래커, 정제 또는 적층 형태,
- <506> - 스틱 형태,
- <507> - 분무액(추진제 가스 또는 펌프-작용 분무액) 또는 에어로졸 형태,
- <508> - 발포제 형태 또는
- <509> - 페이스트 형태.
- <510> 모발용 화장품 제제로서 특히 중요한 것은 상기한 헤어 트리트먼트용, 특히 샴푸, 헤어 컨디셔너, 헤어-케어 제제, 예를 들면, 프리-트리트먼트 제제, 헤어 로션, 스타일링 크림, 스타일링 젤, 포마드, 헤어 린스, 트리트먼트 팩, 강력한 헤어 트리트먼트, 헤어-스트레이트닝 제제, 액상 헤어-세팅 제제, 헤어 발포제 및 헤어스프레이 제제이다. 샴푸 형태의 모발 세척 제제가 특히 중요하다.
- <511> 샴푸는, 예를 들면, 하기 조성을 갖는다: 본 발명에 따르는 UV 흡수제 0.01 내지 5중량%, 나트륨 라우레트-2-설페이트 12.0중량%, 코코아미도프로필 베타인 4.0중량%, 염화나트륨 3.0중량% 및 물로 100%까지 채움.
- <512> 마이크로입자를 제조하기에 적합한 모든 공지된 방법은 초미분화된 UV 흡수제를 제조하기 위해 사용될 수 있는

데, 예를 들면, 다음과 같다:

- <513> - 물 또는 적합한 유기 용매 중의 경질 분쇄 매질, 예를 들면, 규산지르코늄 및 보호 계면활성제 또는 보호 중합체를 사용한 습식 분쇄;
- <514> - 적합한 용매, 예를 들면, 수성 현탁액 또는 현탁액 함유 유기 용매, 또는 물, 에탄올, 디클로로에탄, 톨루엔 또는 N-메틸피롤리돈 등 중의 침용액으로부터의 분무-건조;
- <515> - UV 필터 또는 필터가 용해되어 있는 초임계 유체(예: CO₂)의 RESS 방법(Rapid Expansion of Supercritical Solutions)에 따르는 팽창 또는 적합한 유기 용매에서 하나 이상의 UV 필터 용액과 함께 이산화탄소 유체의 팽창 또는
- <516> - 초임계 유체(GASR 방법 = Gas Anti-Solvent Recrystallisation/PCA 방법 = Precipitation with Compressed Anti-solvents)를 포함하여 적합한 용매로부터의 재침전.
- <517> 초미분화된 유기 UV 흡수제 제제에 대한 분쇄 장치로서, 예를 들면, 제트 밀(jet mill), 볼 밀, 진동형 밀 또는 해머 밀, 바람직하게는 고속 혼합 밀이 있다. 분쇄는 분쇄 보조제, 예를 들면, 알킬화 비닐피롤리돈 중합체, 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체, 아실 글루타메이트, 알킬 폴리글루코사이드, 세테아레트-25 또는 인지질을 사용하여 수행하는 것이 바람직하다.
- <518> 이렇게 수득한 초미분화된 UV 흡수제는 일반적으로 평균 입자 크기가 0.02 내지 2 μ m, 바람직하게는 0.05 내지 1.5 μ m, 보다 특히 0.1 내지 1.0 μ m이다.
- <519> 또한, UV 흡수제는 무수 분말 형태로 사용될 수 있다. 이러한 목적을 위해, UV 흡수제는 공지된 분쇄 방법, 예를 들면, 진공 분무화, 역류 분무-건조법으로 수행된다. 이러한 분말의 입자 크기는 0.1 내지 2 μ m이다. 응집이 발생하는 것을 방지하기 위해, UV 흡수제를 미분쇄 방법 전에 계면활성 화합물, 예를 들면, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제, 예를 들면, 인지질 또는 공지된 중합체, 예를 들면, PVP 또는 아크릴레이트로 피복시킬 수 있다. 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물은 향균제를 추가로 포함할 수 있다.
- <520> 제형에 사용된 통상의 향균 방부제 및 향균 활성화제는 다음과 같다(대부분의 경우, 향균 물질의 INCI 명으로 명명됨):
- <521> 포름알데하이드 및 p-포름알데하이드, 하이드록시 비페닐 및 이의 염, 예를 들면, o-페닐페놀, 아연 피리티온, 클로로부탄올, 하이드록시 벤조산 및 이의 염, 에스테르, 예를 들면, 메틸 파라벤, 에틸 파라벤, 프로필 파라벤, 부틸 파라벤, 이소티오네이트(4,4'-헥사메틸렌디옥시-비스(3-브로모-벤즈이미딘)과 4,4'-헥사메틸렌디옥시-비스(3-브로모-벤즈아미디늄 2-하이드록시에탄설포네이트)을 포함하는 디브로모 헥사미딘 및 이의 염, 수은, (아세트-0) 페닐(특히, 페닐 머큐르산 아세테이트) 및 머큐레이트(2-), (오르토보레이트(3-)-0)페닐, 디하이드로젠(특히, 페닐 머큐르산 보레이트), 1,3-비스(2-에틸헥실)-헥사하이드로-5-메틸-5-피리미딘(헥사티딘), 5-브로모-5-니트로-1,3-디옥산, 2-브로모-2-니트로-1,3-프로판디올, 2,4-디클로로벤질 알콜, 3,4,4'-트리클로로 카바닐라이드(트리클로로카반), p-클로로-m-크레졸, 2,4,4'-트리클로로 2-하이드록시 디페닐에테르(트리클로산), 4,4'-디클로로 2-하이드록시 디페닐에테르, 4-클로로-3,5-디메틸페놀(클로르옥실레놀), 이미다졸리디닐 우레아, 폴리-(헥사메틸렌 비글루아나이드) 하이드로클로라이드, 2-페녹시 에탄올(페녹시에탄올), 헥사메틸렌 테트라민(메텐아민), 1-(3-클로로알릴)-3,5,7-트리아자-1-아조니아-아다만탄클로라이드(콰터늄 15), 1-(4-클로로페닐옥시)-1-(1-이미다졸릴)3,3-디메틸-2-부타논(클림바졸), 1,3-비스(하이드록시메틸)-5,5-디메틸-2,4-이미다졸리딘디온(DMDM 하이단토인), 벤질 알콜, 1,2-디브로모-2, 4-디시아노 부탄, 2,2'-메틸렌-비스(6-브로모-4-클로로 페놀)(브로모클로로펜), 메틸클로로이소티아졸론, 메틸이소티아졸론, 옥틸이소티아졸론, 벤질이소티아졸론, 2-벤질-4-클로로페놀(클로로페논), 클로르아세트아미드, 클로르헥시딘, 클로르헥시딘 아세테이트, 클로르헥시딘 글루코네이트, 클로르헥시딘 하이드로클로라이드, 1-페녹시-프로판-2-올(페녹시이소프로판올), 4,4-디메틸-1,3-옥사졸리딘(디메틸 옥사졸리딘), 디아졸리디닐 우레아, 4,4'-헥사메틸렌디옥시비스벤즈아미딘 및 4,4'-헥사메틸렌디옥시비스(벤즈아미디늄-2-하이드록시에탄설포네이트), 글루타랄데하이드(1,5-펜탄디알), 7-에틸비사이클로옥사졸리딘, 3-(4-클로로페녹시)-1,2-프로판디올(클로로페네신), 페닐메톡시메탄올 및 ((페닐메톡시)메톡시)-메탄올(벤질헤미포르말), N-알킬(C₁₂-C₂₂)트리메틸 암모늄브로마이드 및 -클로라이드(세트 리모늄 브로마이드, 세트리모늄 클로라이드), 벤질-디메틸-(4-(2-(4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페녹시)-에톡시)-에틸)-암모늄클로라이드(벤제토늄 클로라이드), 알킬-(C₈-C₁₈)-디메틸-벤질암모늄 클로라이드, -브로마이드 및 사카리네이트(벤즈알코늄 클로라이드

드, 벤즈알코늄 브로마이드, 벤즈알코늄 사카리네이트), 벤조산 및 이의 염 및 에스테르, 프로피온산 및 이의 염, 살리실산 및 이의 염, 소르브산 및 이의 염, 요오드산나트륨, 황산나트륨과 같은 무기 아황산염 및 무기 중 아황산염, 데하이드로아세트산, 포름산, 머큐레이트(1-에틸)2-머캅토벤조에이트(2-)-0, S-, 수소(티오머살 또는 티오머로살), 10-운데실렌산 및 이의 염, 옥토피록스(피록톤 올라민), 나트륨 하이드록시 메틸-아미노아세테이트(나트륨 하이드록시메틸글리시네이트), 3-요오도-2-프로필 부틸카바메이트, 10-운데실렌산 또는 황.

- <522> 또한, 천연 향균제와의 배합물 또는 향균 활성제와의 화학 개질된 천연 물질, 예를 들면, 키토산 및 키토산 유도체, 파르네솔, 식물 추출물, 예를 들면, 정향 오일, 블루 사이프리스 오일 등을 사용할 수 있다.
- <523> 사람 모발에 사용하는 경우, 염색 조성물은 일반적으로 수성 화장품 캐리어내로 혼입될 수 있다. 적합한 수성 화장품 캐리어에는, 예를 들면, 크림, 스프레이, 에멀전, 젤, 분말 및 계면활성제 함유 발포액, 예를 들면, 샴푸 또는 케라틴 함유 섬유에 사용하기에 적합한 기타 제제가 포함된다. 이러한 사용 형태는 문헌[참조: Research Disclosure 42448 (August 1999)]에 상세히 기재되어 있다. 경우에 따라, 염색 조성물을, 예를 들면, 미국 특허 제3 369 970호, 특히 제1문단 제70행 내지 제3문단 제55행에 기재되어 있는 바와 같이 무수 캐리어 내로 혼입시킬 수도 있다. 또한, 본 발명에 따르는 염색 조성물은 착색용 빗 또는 착색용 브러시를 사용하여 독일 공개특허공보 제3 829 870호 기재되어 있는 착색법에 탁월하게 적합하다.
- <524> 조성물을 염색시키기 위한 추가의 담체는, 예를 들면, 문헌[참조: "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250, partially page 243, line 1 to page 244, line 12]에 기재되어 있다.
- <525> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물에 사용할 수 있는 양이온성 염료의 적합한 제형은, 예를 들면, 하기 특허문헌에 기재되어 있다:
- <526> - 국제 공개특허공보 제WO 95/01772호, 특히 제11면 제29행 내지 제12면 제7행,
- <527> - 국제 공개특허공보 제WO 01/66646호, 특히 제7면 제1행 내지 제22면, 바람직하게는 제16면 제20행 내지 제22면,
- <528> - 독일 공개특허공보 제19 713 698호, 특히 제3면 제51행 내지 제4면 제29행 및 제4면 제65행 내지 제5면 제60행에 기재되어 있는 직접 염료 또는
- <529> - 국제 공개특허공보 제WO 97/20545호, 특히 제9면 제1행 내지 제11면 제4행, 특히 제11면 제6행 내지 제13면 제19행에 기재되어 있는 직접 염료 및 산화제.
- <530> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물에 사용할 수 있는, 양이온성 염료와 기타 염료와의 바람직한 제형은 다음과 같다:
- <531> - 유럽 공개특허공보 제998,908호, 특히 제47면 제3행 내지 제49면 제26행, 바람직하게는 제51면 제4행 내지 제52면 제5행에 기재되어 있는 바와 같은 피라졸로-[1,5-a]-피리미딘과 하나 이상의 양이온성 염료와의 배합물,
- <532> - 프랑스 공개특허공보 제2788432호, 특히 제53면 제1행 내지 제63면 제23행에 기재되어 있는 양이온성 염료의 배합물, 특히 프랑스 공개특허공보 제2788432호, 특히 제51면 및 제52면에 기재되어 있는 양이온성 염료의 배합물, 특히 하나 이상의 베이직 브라운 17, 베이직 브라운 16, 베이직 레드 76 및 베이직 레드 118 및/또는 하나 이상의 베이직 옐로우 57 및/또는 하나 이상의 베이직 블루 99와의 배합물,
- <533> - 독일 공개특허공보 제19 713 698호, 특히 제4면 제65행 내지 제35면 제59행에 기재되어 있는 바와 같은 퍼머넌트 고정액 형태로 직접 염료 및/또는 산화 염료 및 산화제와 직접 염료와의 배합물,
- <534> - 유럽 공개특허공보 제850 638호, 특히 제2면 제3행 내지 제12행 및 제30행 내지 제14면, 제28면 제35행 내지 제30면 제20행, 바람직하게는 제30면 제25행 내지 제32면 제30행에 기재되어 있는 양이온성 염료, 현상액 화합물 유형의 산화 염료 및 산화제와의 배합물,
- <535> - 미국 특허 제6,190,421호, 특히 제2문단 제20행 내지 31행, 제7문단 제15행 내지 제8문단 제43행, 바람직하게는 제8문단 제55행 내지 제9문단 제56행에 기재되어 있는 바와 같은, 하나 이상의 산화 염료 전구체 및, 임의로, 하나 이상의 커플러를 함유하는 조성물(A), 하나 이상의 직접 염료, 바람직하게는 유기 분말 부형제 및/또는 무기 분말 부형제에 임의로 분산되어 있는 양이온성 염료를 분말 형태로 함유하는 조성물(B) 및 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 즉석 혼합물과, 바람직하게는 제5문단 제30행 내지 제7문단 제14행에 기재되어 있는 직접 염료와의 배합물을 포함하는 케라틴 섬유를 염색하기 위한 즉시 사용가능한 염색 조성물 및 다

분획 장치,

- <536> - 미국 특허 제6,228,129호, 특히 제2문단 제16행 내지 제25문단 제55행에 기재되어 있는 바와 같은 하나 이상의 산화 염기, 하나 이상의 양이온 직접 염료 및 당해 효소에 대한 하나 이상의 공여체 존재하의 하나 이상의 2-전자 산화환원 효소 유형의 효소를 포함하는 즉시 사용가능한 조성물, 및 제26문단 제13행 내지 제24행, 특히 제26문단 제26행 내지 제27문단 제9행에 기재되어 있는 다분획 염색기,
- <537> - 국제 공개특허공보 제W0 99/20235호, 특히 제1면 제25행 내지 제8면 제5행 및 제30면 제17행 내지 제34면 제25행에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 양이온성 염료 및 하나 이상의 질소화 벤젠 염료와 제8면 제12행 내지 제25면 제6행에 기재되어 있는 양이온 직접 염료와의 조성물을 포함하는 즉시 사용가능한 조성물 및 제 35면 제21행 내지 제27행, 특히 제36면 제1행 내지 제37면에 기재되어 있는 다분획 염색기,
- <538> - 국제 공개특허공보 제W0 99/20234호, 특히 제26면 제5행 내지 제32면 제18행에 기재되어 있는 바와 같은 즉시 사용가능한 조성물 또는 하나 이상의 직접 양이온성 염료 및 하나 이상의 자가산화성 산화 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체로 이루어진 조성물을 포함하는 다분획 염색기,
- <539> - 유럽 공개특허공보 제850 636호 제18면 제1행 내지 제22면 제11행에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 염료, 하나 이상의 m-아미노페놀 유도체, 하나 이상의 현상액 화합물 및 산화제를 포함하는 산화 염색 조성물,
- <540> - 유럽 공개특허공보 제850 637호, 특히 제19면 제24행 내지 제22면 제57행에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 염료, p-페닐렌디아민 유도체와 비스-페닐알킬렌 디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 현상액 화합물, 및 m-디페놀과 산화제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 커플링 화합물로 이루어진 산화 염색 조성물,
- <541> - 유럽 공개특허공보 제998 908호, 특히 제47면 제25행 내지 제50면 제29행에 기재되어 있는 양이온성 염료 및, 예를 들면, 피라졸로-(1,5-a)-피리미딘 유도체 또는
- <542> - 독일 특허원 제197 172 24호, 특히 제3면 제36행 내지 제9면 제64행에 기재되어 있는 산화 염료 전구체(불포화 알데하이드 및 커플링 화합물).
- <543> 양이온성 염료는 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물에 0.001 내지 5%(총 염색 조성물 기준), 특히 0.01 내지 1%의 양으로 존재할 수 있다.
- <544> 즉시 사용가능한 염색 제제의 pH 값은 일반적으로 2 내지 11, 바람직하게는 5 내지 10이다.
- <545> 수성 캐리어의 성분은 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물에 이러한 목적을 위해 통상의 양으로 사용되는데, 예를 들면, 유화제는 0.05 내지 30중량%(총 염색 조성물 기준)의 농도로 사용되며, 증점제 농도는 0.1 내지 25중량%(총 염색 조성물 기준)의 농도로 사용된다.
- <546> 직접 염료가 산화 염료와 함께 사용되는 경우, 이들은 개별적으로 또는 함께 저장할 수 있다.
- <547> 개별적으로 환원시키는데 안정하지 않은 산화 염료 및 직접 염료가 저장하기에 바람직하다.
- <548> 이들은 액체 내지 페이스트형 제제(수성 또는 비수성) 또는 무수 분말 형태로 저장할 수 있다.
- <549> 염료 및 보조제를 액상 제제로 함께 저장하는 경우, 제제는 화합물의 환원 반응을 감소시키기 위해 실질적으로 무수물이어야 한다.
- <550> 이들을 개별적으로 저장하는 경우, 반응성 성분을 사용 직전에 또다른 하나와 즉시 혼합한다. 무수 저장의 경우, 사용 전에 제한된 양의 온수(50 내지 80℃)를 일반적으로 첨가하여 균질한 혼합물을 제조한다.
- <551> 모발에 직접 염료 함유 제형을 적용시키는 하나의 바람직한 방법은, 예를 들면, 국제 공개특허공보 제W0 97/20545호 제4면 제19행 내지 제27행에 기재되어 있는 바와 같은 다분획 염색기, 키트 또는 임의의 기타 다분획 패키징 시스템을 사용하는 것이다.
- <552> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물은 미국 특허 제6,190,421호 제1문단 제65행 내지 제3문단 제65행, 특히 제10문단 제62행 내지 제12문단 제65행에 기재되어 있는 바와 같이, 산화제, 하나 이상의 직접 염료 및 하나 이상의 산화 염료 전구체를 포함하는, 케라틴 섬유, 특히 사람 케라틴의 산화성 염색용에 적합한 즉시 사용가능한 조성물과 배합될 수 있다.
- <553> 바람직하게는, 이러한 즉시 사용가능한 조성물은, 염색시키기에 적합한 매질에서, 특히 p-페닐렌디아민과 비스

(페닐)알킬렌디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 현상액 화합물 및 이의 산 부가염, 및 특히 m-페닐렌디아민으로부터 선택된 하나 이상의 커플러 및 이의 산 부가염을 포함하는 조성물(A) 및 염색시킴기에 적합한 매질에서 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(B)를 개별적으로 저장한 다음, 이러한 혼합물을 케라틴 섬유에 적용하기 전에 이들을 함께 혼합하는 준비 단계를 포함하는 방법에 의한 첫번째 바람직한 양태에 따라 제조된다.

<554> 즉시 사용가능한 염료 조성물을 제조하기 위해 두번째 바람직한 양태에 따르면, 당해 방법은, 염색시킴기에 적합한 매질에서, 특히 p-페닐렌디아민과 비스(페닐)알킬렌디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 현상액 화합물 및 이의 산 부가염, 및 특히 m-페닐렌디아민으로부터 선택된 하나 이상의 커플러 및 이의 산 부가염을 포함하는 조성물(A), 염색시킴기에 적합한 매질에서 하나 이상의 양이온성 직접 염료를 포함하는 조성물(A'), 염색시킴기에 적합한 매질에서 상기한 바와 같은 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(B)를 개별적으로 저장한 다음, 이러한 혼합물을 케라틴 섬유에 적용하기 전에 이들을 함께 혼합하는 준비 단계를 포함한다.

<555> 본 발명에 따르는 방법 중의 이러한 두번째 변형에 따라 사용된 조성물(A')은 당해 조성물(A') 모두를 구성하는 이(이들)의 본 발명에 따르는 분말 형태의 양이온성 직접 염료(들) 일 수 있으며, 유기 및/또는 무기 분쇄성 부형제로 임의로 분포되어 있을 수 있다.

<556> 조성물(A')에 존재하는 경우, 유기 부형제는 합성 또는 식물 기원일 수 있으며, 특히 가교결합 및 비가교결합 합성 중합체, 폴리스카라이드, 예를 들면, 셀룰로스 및 개질되거나 비개질된 전분 뿐만 아니라, 이를 함유하는 천연 제품, 예를 들면, 톱밥 및 식물성 고무(구아 고무, 카르보 고무, 크산탄 검 등)로부터 선택된다.

<557> 조성물(A')에 존재하는 경우, 무기 부형제는 금속 산화물, 예를 들면, 산화티탄, 산화알루미늄, 카올린, 활석, 규산염, 운모 및 실리카를 포함할 수 있다.

<558> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물에 매우 적합한 부형제는 톱밥이다.

<559> 또한, 분말 조성물(A')은 결합제 또는 피복 생성물을 당해 조성물(A')의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 3중량%를 초과하지 않는 양으로 함유할 수 있다.

<560> 이러한 결합제는 바람직하게는 무기, 합성, 동물성 또는 식물성 기원의 오일 또는 액체 지방 물질로부터 선택된다.

<561> 또한, 조성물(A')은 분말 형태의 기타 보조제, 특히 임의의 종류의 계면활성제, 헤어 컨디셔너, 예를 들면, 양이온성 중합체 등을 임의로 함유할 수 있다.

<562> 본 발명의 또다른 목적은, 예를 들면, 예를 들면, 미국 특허 제6, 228, 129호, 특히 제26문단 제13행 내지 제24행, 특히 제26문단 제26행 내지 제27문단 제9행에 기재되어 있는 다구획 염색기, "키트" 또는 기타 다구획 패킹 시스템이다. 제1 구획은 상기한 바와 같 조성물(A)을 함유하고, 임의의 제2 구획은 상기한 바와 같은 조성물(A')을 함유하며, 존재하는 경우, 제3 분획은 상기한 바와 같은 산화 조성물(B)을 함유한다. 이러한 장치는 전문이 본원에 참조로 특별히 인용된 프랑스 공개특허공보 제2,586,913호에 기재되어 있는 바와 같은 목적하는 혼합물을 도발에 적용하는 장치를 갖출 수 있다.

<563> 조성물을 포함하는 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물에 첨가될 수 있는 산화제는 산화제 및 염기를 포함한다.

<564> 또한, 이러한 조성물을 통상의 보조제 성분 및 첨가제를 함유하는 이러한 산화제를 포함한다.

<565> 제형은, 예를 들면, 용액, 특히 농후화된 수성 또는 수성 알콜계 용액, 크림, 발포제, 겔, 분말 또는 에멀전이다.

<566> 일반적으로, 크림 제형, 겔 제형 또는 발포제 제형이 바람직하며, 발포제 제형이 특히 바람직하다.

<567> 그러나, 안정성 또는 용해도 문제가 발생하는 경우, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제197 13 698호 제2면 제26행 내지 제54행 및 제3면 제51행 내지 제4면 제25행 및 제4면 제41행 내지 제5면 제59행에 기재되어 있는 분말 제형을 사용하는 것이 유리할 수 있다.

<568> 산화제(과산화수소로서 계산함)는 산화제 함유 조성물의 총량을 기준으로 하여, 0.5 내지 12중량%, 특히 1 내지 6중량%로 존재한다.

<569> 산화제 함유 조성물의 pH 값은 일반적으로 2 내지 7이며, 특히 약 3 내지 6이다.

- <570> 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물에 첨가될 수 있는 산화제 비함유 조성물은, 현상액 화합물, 커플링 화합물 및 환원제; 현탁액 화합물 및/또는 임의로 환원제 또는 커플링 화합물 및 환원제를 포함한다.
- <571> 또한, 산화제 비함유 조성물은, 예를 들면, 독일 특허원 제199 59 479호 제3문단 제12행 내지 제16행에 기재되어 있는 직접 염료를 임의로 포함할 수 있다.
- <572> 또한, 산화제 비함유 조성물은 일반적으로 통상의 보조제 및 첨가제를 포함한다. 상기 독일 특허원 제3문단 제17행 내지 제41행에 기재되어 있는 것이 바람직하다.
- <573> 산화제 비함유 조성물의 pH 값은 일반적으로 약 3 내지 11, 특히 약 5 내지 10, 가장 특히 약 9 내지 10이다.
- <574> pH 값을 조절하기 위해, 독일 특허원 제199 59 479호 제3문단 제46행 내지 제53행에 기재되어 있는 유기 또는 무기 산이 적합하다.
- <575> 또한, 본 발명에 따르는 방법을 수행하기 위한 착색 조성물은 산 염료를 포함하는 모발 염료 조성물과 배합될 수 있다. 산 염료를 포함하는 모발 염료 조성물은 공지되어 있다. 예를 들면, 문헌[참조: "Dermatology", edited by Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250, especially on page 253 and 254]에 기재되어 있다.
- <576> 산 염료를 포함하는 모발 염료 조성물은 pH가 2 내지 6, 바람직하게는 2 내지 5, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4.0이다. pH가 너무 낮은 경우, 생성된 조성물은 몇몇 경우 산 성분으로 인해 모발, 머리 껍질 및 손 피부가 거칠어질 수 있다. pH가 너무 높은 경우, 산 염료의 침투 촉진 효과가 더 낮다.
- <577> 또한, 본 발명에 따르는 착색 방법은 모발 착색시 사용한 기타 염료 및/또는 보조제, 예를 들면,
- <578> - 미국 특허 제6,248,314호, 특히 실시예 1 및 2에 기재되어 있는 산 염료 및 알킬렌 탄산염,
- <579> - 산 모발 염료 조성물은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제210023/1986호 및 제101841/1995호에 기재되어 있는 바와 같은 모발로의 침투성이 우수한 투과액 용매로서 벤질 알콜로 나타낸 다양한 종류의 유기 용매를 포함한다.
- <580> - 예를 들면, 일본 공개특허공보 제87450/1998호, 제255540/1997호 및 제245348/1996호에 기재되어 있는 바와 같은 모발 염료 조성물의 적하를 방지하기 위한 수용성 중합체 등을 갖는 산 모발 염료 조성물 또는
- <581> - 예를 들면, 일본 공개특허공보 제53970/1998호 및 일본 특허원 제23911/1973호에 기재되어 있는 바와 같은 방향족 알콜의 수용성 중합체, 저급 알킬렌 탄산염을 갖는 산 모발 염료 조성물과 배합되어 용이하게 사용될 수 있다:
- <582> 바람직한 케라틴 섬유는 사람 모발이다.
- <583> 염료 또는 염료 전구체는 모발을, 즉 모발을 처음으로 염색시키는 경우, 전범위로 염색시킨다음, 재염색에 적합하거나, 모발의 타래 또는 이의 일부를 염색시키는데 적합하다.
- <584> 염료 또는 염료 전구체는, 예를 들면, 손, 빗, 브러쉬 또는 병 또는 빗 또는 노즐과 결합되어 있는 병을 사용함으로써 모발에 적용한다.
- <585> 일반적으로, 염료 또는 염료 전구체는 보조제 또는 부가의 염료 또는 염료 전구체와 같은 추가의 성분과의 제형으로 모발에 적용한다.
- <586> 염색 조성물을 적용시킨 후에, 염색된 모발을 통상적으로 세정한다.
- <587> 통상, 세정은 물을 사용하여 수행된다.
- <588> 사람 모발 염색을 위한 본 발명의 방법의 적합한 양태에 있어서, 염색 조성물은 세정 제거되지 않으나, 시판중인 헤어 샴푸를 사용하여 세척 제거한다.
- <589> 일반적으로, 염색된 모발은 세정 및/또는 세척 후에 건조시킨다.
- <590> 통상, 건조는 의복으로의 색상 이동 등이 거의 유발되지 않기 때문에 건조기 등을 사용하여 열풍으로 수행한다.
- <591> 본 발명의 명세서에서, "추가의 염료"라는 용어는 바람직하게는 산화 염료, 디아조화 화합물, 말단 디아조화 화합물 및/또는 커플링 화합물, 또는 특히 양이온성, 음이온성 또는 하전을 띠지 않는 직접 염료로부터 선택된

산 염료를 나타낸다.

- <592> 케라틴 섬유를 염색시키기 위해 매우 적합한 방법은 케라틴 섬유를 알칼리성 조건하에 하나 이상의 말단 디아조 화 화합물 및 커플링 화합물과 접촉시키는 방법을 포함하는데, 단 pH는 마지막 공정 단계에서 2 내지 6의 범위로 조정한다.
- <593> pH 조정은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제962218호, 특히 제3면 제12행 내지 제16행에 기재되어 있는 같이 산을 첨가함으로써 통상의 방식으로 성취한다.
- <594> 산에는, 예를 들면, 타르타르산, 시트르산, 시트르산 겔 또는 임의의 산 염료를 포함하는 적합한 완충액이 있다.
- <595> 산의 바람직한 기술적 형태는 용액, 겔, 크림, 발포체, 컨디셔너, 에멀전 또는 샴푸이고, 샴푸 또는 컨디셔너보다 바람직하다.
- <596> 본 발명의 명세서에서, "알칼리성 조건"이라는 용어는 산 조건이 명백하게 기재되어 있는 것을 제외한 모든 방법 단계를 나타낸다.
- <597> 일반적으로, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 염색시키기 위한 모든 방법은 케라틴 섬유를 염료와 접촉시킨 후에, 섬유를 방치시키는 단계(a) 및
- <598> 섬유를 세정하는 단계(b)를 포함한다.
- <599> 직접 염료를 사용하여 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 염색시키기 위한 모든 방법은 케라틴 섬유를 직접 염료와 접촉시키는 단계(a)를 포함한다.
- <600> 염색 방법은, 예를 들면, 국제 공개특허공보 제W0 01/66646호 제15면 제32면 내지 제16면 제2행에 기재되어 있다.
- <601> 일반적으로, 염색 조성물은 일반적으로 50 내지 100g의 양으로 모발에 적용한다.
- <602> 이러한 조성물은 섬유상에서 15 내지 45℃에서 5 내지 30분 동안, 특히 20 내지 30℃에서 10 내지 20분 동안 방치시킨다.
- <603> 하나 이상의 직접 염료와 배합하여 본 발명에 따르는 착색 방법은 케라틴 섬유를 하나 이상의 직접 염료, 염기 및 산화제와 접촉시키는 단계(a)를 포함하여 케라틴 섬유를 염색시키는 방법에 추가로 연관될 있다.
- <604> 하나 이상의 직접 염료 및 산화제를 포함하는 조성물은, 예를 들면, 국제 공개특허공보 제W0 97/20545호 제3면 제24행 내지 제11면 제4행, 특히 제4면 제9행 내지 제17행에 기재되어 있다.
- <605> 하나 이상의 직접 염료, 염기 및 산화제를 포함하는 조성물은 하나 이상의 직접 염료 및 염기를 혼합한 직후, 모발을 건조시킨 다음, 산화제를 첨가함으로써 제조된다.
- <606> 또는, 산화제는 하나 이상의 염료 및 염기를 포함하는 조성물을 사용하여 동시에 적용할 수 있다.
- <607> 바람직하게는, 케라틴 섬유를 하나 이상의 직접 염료로 염색시키는 방법은, 예를 들면, 국제 공개특허공보 제W0 97/20545호, 특히 제4면 제19행 내지 제27행에 기재되어 있는 바와 같은 다구획 염색기 또는 '키트'의 사용을 포함한다.
- <608> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합될 수 있는 적합한 탈색 염색 방법은 국제 공개특허공보 제W0 97/20545호 제11면 내지 제13면에 기재되어 있다.
- <609> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합될 수 있는 양이온성 염료를 사용하여 염색시키는 적합한 방법은 하기 특허 문헌에 기재되어 있다:
- <610> - 국제 공개특허공보 제W0 95/01772호, 특히 제10면 제24행 내지 제11면 제16행, 특히 제11면 제29행 내지 제28면,
- <611> - 국제 공개특허공보 제W0 01/66646, 특히 제1면 제18행 내지 제3면 제16행, 바람직하게는 제16면 제20행 내지 제22면,
- <612> - 유럽 공개특허공보 제970 685호, 특히 제50면 제15행 내지 제43행, 바람직하게는 제50면 제46행 내지 제51면 제40행,

- <613> - 독일 공개특허공보 제19 713 698, 특히 제5면 제26행 내지 제60행 또는
- <614> - 직접 염료 및 산화제를 사용하여 염색시키는 방법은 국제 공개특허공보 제W0 97/20545호, 특히 제10면 제10행 내지 제11면 제55행, 바람직하게는 제11면 제6행 내지 제13면 제19행에 기재되어 있다.
- <615> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합될 수 있는 양이온성 염료 및 기타 염료의 배합물을 사용하여 염색시키는 적합한 방법은 다음과 같다:
- <616> - 국제 공개특허공보 제W0 95/01772호, 특히 제11면 제1행 내지 제15행에 기재되어 있는 두개 이상의 양이온성 염료의 혼합물,
- <617> - 유럽 공개특허공보 제998,908호, 특히 제50면 제15행 내지 제28행에 기재되어 있는 바와 같이 하나 이상의 양이온성 염료를 갖는 피라졸-[1,5-a]-피리미딘의 배합물,
- <618> - 프랑스 공개특허공보 제2788432호, 특히 제49면, 제28행 내지 제52면, 바람직하게는 제50면 제16행 내지 제28행에 기재되어 있는 양이온성 염료의 배합물,
- <619> - 독일 공개특허공보 제19 713 698호, 특히 제2면 제12행 내지 23행, 특히 제4면 제65행 내지 제5면 제59행에 기재되어 있는 바와 같은 퍼머넌트-웨이브 고정액 형태의 직접 염료 및/또는 산화 염료 및 산화제, 특히 직접 염료와의 배합물,
- <620> - 유럽 공개특허공보 제850 638호, 특히 제29면, 제42행 내지 제30면 제20행, 바람직하게는 제30면 제25행 내지 제32면 제30행에 기재되어 있는 바와 같은 양이온성 염료, 현상액 화합물 유형의 산화 염료 및 산화제와의 배합물,
- <621> - 미국 특허 제6,190,421호, 특히 제8문단 제43행 내지 제52행, 바람직하게는 제8문단 제55행 내지 제9문단 제55행에 기재되어 있는 바와 같은 하나 이상의 산화 염료 전구체 및 임의로 하나 이상의 커플러를 함유하는 조성물(A), 하나 이상의 직접 염료, 바람직하게는 유기 분말 부형제 및/또는 무기 분말 부형제에 임의로 분산되어 있는 양이온성 염료를 분말 형태로 함유하는 조성물(B) 및 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 즉석 혼합물의 배합물,
- <622> - 미국 특허 제6,228,129호, 특히 제25문단 제56행 내지 제27문단 제9행에 기재되어 있는 하나 이상의 산화 염기, 하나 이상의 양이온 직접 염료 및 당해 효소에 대한 하나 이상의 공여체 존재하의 하나 이상의 2-전자 산화 환원 효소 유형의 효소를 포함하는 즉시 사용가능한 조성물,
- <623> - 국제 공개특허공보 제W0 99/20235호 제34면 제27행 내지 제37면에 기재되어 있는 하나 이상의 양이온성 직접 염료 및 하나 이상의 질소화 벤젠 염료를 포함하는 즉시 사용가능한 조성물 또는 다구획 염색기,
- <624> - 국제 공개특허공보 제W0 99/20234호, 특히 제32면 제20행 내지 제35면에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 양이온성 염료 및 하나 이상의 자가산화성 산화 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체로 이루어진 조성물과, 유럽 공개특허공보 제850 636호, 특히 제18면 제1행 내지 제22면 제11행에 기재되어 있는 하나 이상의 직접 염료, 하나 이상의 m-아미노페놀 유도체, 하나 이상의 현상액 화합물 및 산화제로 이루어진 산화 염료 조성물을 포함하는 즉시 사용가능한 조성물 또는 다구획 염색기 장치,
- <625> - 유럽 공개특허공보 제850 637호, 특히 제19면 제24행 내지 제22면 제57행에 기재되어 있는 바와 같은, 하나 이상의 직접 염료, p-페닐렌디아민 유도체 및 비스-페닐알킬렌 디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 현상액 화합물, 및 m-디페놀 및 산화제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 커플링 화합물로 이루어진 산화 염색 조성물,
- <626> - 유럽 공개특허공보 제998 908호, 특히 제47면 제25행 내지 제50면 제29행에 기재되어 있는 양이온성 염료 및, 예를 들면, 피라졸로-(1,5-a)-피리미딘 유도체,
- <627> - 프랑스 공개특허공보 제2 788 432호, 특히 제2면 제16행 내지 제3면 제16행, 및 제5면 제19행 내지 제14면 제8행에 기재되어 있는 아리아노르 및/또는 산화 염료, 및 제14면 제23행에 기재되어 있는 양이온성 염료와의 배합물 또는
- <628> - 독일 특허원 제197 172 24호, 특히 제3면 제36행 내지 제9면 제64행에 기재되어 있는 산화 염료 전구체(불포화 알데하이드 및 커플링 화합물).
- <629> 본 발명에 따르면, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발의 착색 방법은 직접 염료 및 산화 염료와 결합시킬 수 있다.

- <630> 케라틴 섬유를 직접 염료 및 산화 염료로, 특히 사람 모발을 염색시키는 방법은 하기 단계를 포함한다:
- <631> (a) 케라틴 섬유를, 임의로, 하나 이상의 직접 염료를 함유하는 산화제와 접촉시키는 단계 및
- <632> (b) 케라틴 섬유를, 임의로, 하나 이상의 직접 염료를 함유하는 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계, 또는
- <633> (a) 케라틴 섬유를, 임의로 하나 이상의 직접 염료를 함유하는 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계 및
- <634> (b) 케라틴 섬유를, 임의로, 하나 이상의 직접 염료를 함유하는 산화제와 접촉시키는 단계.
- <635> 본 발명에 따르는 착색 방법은,
- <636> (a) 케라틴 섬유를 하나 이상의 직접 염료와 접촉시키는 단계 및
- <637> (b) 케라틴 섬유를 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계
- 를 포함하여, 케라틴 섬유를 직접 염료로 염색시키는 방법과 결합시킬 수 있다.
- <638> 상기 방법은, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제199 41 450호, 특히 제5면 제50행 내지 제58행 및 제8면 제31행 내지 제46행에 기재되어 있다.
- <639> 산화제는 일반적으로 산화제 함유 조성물 형태로 적용된다.
- <640> 산화제 비함유 조성물은 하나 이상의 커플링 화합물, 하나 이상의 현상액 화합물, 염기 및 환원제를 함유한다.
- <641> 통상, 산화제 함유 조성물은 모발의 양과 연관된 충분한 양, 일반적으로 30 내지 200g으로 균등하게 적용된다.
- <642> 일반적으로, 산화제 함유 조성물은 15 내지 45℃에서 0 내지 15분 동안, 특히 0 내지 5분 동안 섬유상에 방치시킨다.
- <643> 이 후, 산화제 비함유 조성물을 모발에 적용시킨다.
- <644> 일반적으로, 직접 염료 및 산화제 비함유 조성물은 15 내지 50℃에서 5 내지 45분 동안, 특히 10 내지 25분 동안 섬유상에 방치시킨다.
- <645> 산화제 비함유 조성물로 이루어진 커플러 및 현상액 화합물은 동시에 또는 연속적으로 적용시킬 수 있다. 동시에 적용하는 것이 바람직하다.
- <646> 당해 방법 중의 하나의 바람직한 양태는 샴푸 또는 약산(예: 시트르산 또는 타르트레이트산)을 사용하여 모발을 세척하는 것이다.
- <647> 환원시에 안정한 직접 염료는 산화제 비함유 조성물과 함께 저장할 수 있으며 조성물로서 적용할 수 있다.
- <648> 환원시에 안정하지 않은 직접 염료 조성물은 염색 방법 직전에 산화제 비함유 조성물을 사용하여 제조하는 것이 유리하다.
- <649> 또한, 직접 염료 및 산화제 비함유 조성물은 동시에 또는 연속적으로 적용시킬 수 있다.
- <650> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합되어 사용될 수 있는, 케라틴 섬유를 직접 염료 및 산화 염료로 착색시키는 적합한 방법은,
- <651> (a) 하나 이상의 직접 염료, 임의의, 하나 이상의 커플러 성분, 하나 이상의 현상액 화합물 및 하나 이상의 직접 염료를 임의로 함유하는 산화제를 혼합하는 단계 및
- <652> (b) 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- <653> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합되어 사용될 수 있는, 케라틴 섬유를 직접 염료 및 산화 염료로 착색시키는 추가의 적합한 방법은,
- <654> (a) 하나 이상의 자가산화성 화합물, 하나 이상의 현상액 화합물 및 하나 이상의 직접 염료를 혼합하는 단계 및
- <655> (b) 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- <656> 직접 염료는 일반적으로 추가의 보조제, 특히 수성 조성물을 포함하는 조성물 형태로 적용된다.
- <657> 일반적으로, 혼합은 케라틴 섬유를 접촉시키기 전에 수행한다.

- <658> 일반적으로, 단계(a)의 방법에서 제조된 혼합물은 모발의 양과 연관된 충분한 양, 일반적으로 30 내지 200g으로 균등하게 적용된다.
- <659> 일반적으로, 혼합물은 15 내지 45℃에서 0 내지 50분 동안, 특히 30 내지 45분 동안 섬유상에 방치시킨다.
- <660> 당해 방법 중의 하나의 바람직한 양태는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제962218호, 특히 제3면 제9행 내지 제18행에 기재되어 있는 바와 같은 샴푸 또는 약산(예: 시트르산 또는 타르트레이트산)을 사용하여 모발을 세척하는 것이다.
- <661> 본 발명의 하나의 적합한 양태는 본 발명에 따르는 방법 이외에, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제19 713 698, 특히 제4면 제65행 내지 제35면 제59행에 기재되어 있는 바와 같은 직접 염료 및 산화 염료의 개별적인 적용에 관한 것으로서, 여기서, 케라틴 섬유는 제1 단계에서, 특히 연한 색조의 분말 형태로 직접 염료 및 산화제와 접촉시킨 다음, 제2 단계에서, 특히 분말 형태의 산화제 비함유 조성물과 접촉시킨다.
- <662> 또한, 미국 특허 제6,190, 421호 제1문단 제65행 내지 제3문단 제65행, 특히 제10문단 제62행 내지 제12문단 제65행에 기재되어 있는 바와 같은, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 산화 염색시키기 위해 즉시 사용가능한 조성물을 적용할 수 있다.
- <663> 이러한 방법에 따르면, 상기한 즉시 사용가능한 조성물을 섬유에 적용시키고, 이들을 노출 시간, 바람직하게는 약 3 내지 약 40분, 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 30분 동안 방치시킨 후에, 섬유를 세정, 임의로 샴푸로 세척하고, 다시 세정한 다음, 건조시킨다.
- <664> 불포화 알데하이드가 산화 전구체로서 사용되는 경우, 독일 특허원 제19 717 224.5호에 기재되어 있는 바와 같이 산화제 비함유 커플링 화합물과 함께 건조시킬 필요가 있다. 그럼에도 불구하고, 케라틴 섬유를 탈색시키거나 균일하게 착색시키는 경우, 산화제의 존재하에 착색시키는 것이 바람직할 수 있다.
- <665> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합되어 사용될 수 있는 케라틴 섬유를 산화 염료 전구체로 염색시키는 방법은, (a) 케라틴 섬유를 불포화 알데하이드, 커플링 화합물 및 직접 염료와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- <666> 상기한 모든 염색 방법에 있어서, 커플링 화합물 및/또는 현상액 화합물 및/또는 상이한 직접 염료의 혼합물을 적용할 수 있다.
- <667> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합되어 사용될 수 있는, 케라틴 섬유를 산화 염색시키는 또다른 바람직한 양태는, 케라틴 섬유에 적용시킨 후에, 산화제 비함유 조성물 함유 커플링 화합물, 현상액 화합물 및, 임의로, 직접 염료, 및 추가의 산화제 비함유 조성물 함유 커플링 화합물, 현상액 화합물 및, 임의로, 산화제 함유 조성물 및, 임의로, pH 범위 5 내지 7, 바람직하게는 6.5 내지 7로 조절하여 직접 염료와 접촉시킴을 포함한다. 일반적으로, 케라틴 섬유는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제962217호, 특히 제3면 제9행 내지 제17행에 기재되어 있는 바와 같이, 이후에 세척 또는 세정하지 않는다.
- <668> 상기한 모든 염색 방법에 있어서, 커플링 화합물 및/또는 현상액 화합물의 혼합물을 적용할 수 있다.
- <669> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합되어 사용될 수 있는, 케라틴 섬유를 산화 염료로 착색시키는 보다 적합한 방법은,
- <670> (a) 케라틴 섬유를 산화제 함유 조성물과 접촉시키는 단계 및
- <671> (b) 케라틴 섬유를 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- <672> 상기 방법은, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제19 959 479호, 특히 제3문단 제54행 내지 제4문단 제8행에 기재되어 있다.
- <673> 일반적으로, 산화제 함유 조성물은 모발의 양과 연관된 충분한 양, 일반적으로 30 내지 200g으로 균등하게 적용된다.
- <674> 일반적으로, 산화제 함유 조성물은 15 내지 50℃에서 0 내지 15분 동안, 특히 0 내지 30분 동안 섬유상에 방치시킨다.
- <675> 이 후, 산화제 비함유 조성물을 적용시킨다.
- <676> 산화제 함유 조성물은 15 내지 50℃에서 5 내지 45분 동안, 특히 10 내지 25분 동안 섬유상에 방치시킨다.
- <677> 산화제 비함유 조성물로 이루어진 커플러 및 현상액 화합물을 혼합물로서 개별적으로 동시에 또는 연속적으로

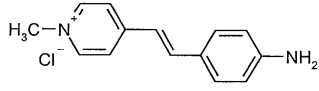
적용시킬 수 있다. 혼합물의 적용이 바람직하다.

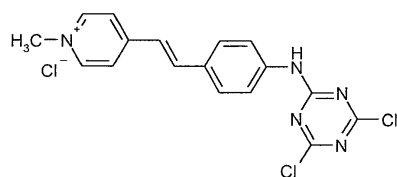
- <678> 당해 방법 중의 하나의 적합한 양태는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제962218호, 특히 제3면 제9행 내지 제18행에 기재되어 있는 바와 같은 샴푸 또는 약산(예: 시트르산 또는 타르트레이트산)을 사용하여 모발을 세척하는 것이다.
- <679> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합되어 사용될 수 있는, 케라틴 섬유를 산화 염료로 착색시키는 추가의 적합한 방법은,
- <680> (a) 하나 이상의 커플링 화합물, 현상액 화합물 및 산화제를 혼합하는 단계 및
- <681> (b) 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- <682> 본 발명에 따르는 착색 방법과 함께 사용될 수 있는, 케라틴 섬유를 산화 염료로 착색시키는 추가의 적합한 방법은,
- <683> (a) 자가산화 화합물을 현상액 화합물과 혼합하는 단계 및
- <684> (b) 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- <685> (a) 케라틴 섬유를 알칼리성 조건하에, 임의로, 추가의 염료의 존재하에 하나 이상의 말단 디아조화 화합물 및 커플링 화합물 및, 임의로, 산화제와 접촉시키는 단계 및
- <686> (b) 임의로, 추가의 염료의 존재하에 산으로 처리함으로써 pH를 6 내지 2의 범위로 조절하는 단계를 포함하여, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 말단 디아조화 화합물로 염색시키는 방법이 특히 바람직하다.
- <687> 말단 디아조화 화합물 및 커플링 화합물 및, 임의로, 산화제를 임의의 바람직한 순서로 연속적으로 또는 동시에 적용될 수 있다.
- <688> 그러나, 바람직하게는, 말단 디아조화 화합물 및 커플링 화합물은 단일 조성으로 동시에 적용한다.
- <689> 통상, 염색 조성물은 50 내지 100g의 양으로 모발에 적용한다.
- <690> 본 발명의 명세서에서, "알칼리성 조건"이라는 용어는 8 내지 10, 바람직하게는 9 내지 10, 특히 9.5 내지 10 범위의 pH를 나타낸다.
- <691> 염기, 예를 들면, 탄산나트륨, 수산화암모늄 또는 수산화나트륨을 모발 또는 염료 전구체, 말단 디아조화 화합물 및/또는 수용성 커플링 성분, 또는 염료 전구체를 포함하는 착색 조성물에 첨가하여, 알칼리성 조건이 통상적으로 성취된다.
- <692> 제2 단계에서, 디아조화 화합물 및 커플링 화합물은, 바람직하게는 6 내지 2, 특히 3 내지 4의 값으로 pH를 저하시킴으로써 반응시킨다.
- <693> 케라틴 섬유를 염색시키기 위한 본 발명의 모든 공정 중의 바람직한 양태는 케라틴 섬유를 알칼리성 조건하에 하나 이상의 말단 디아조 화합물 및 커플링 화합물과 접촉시킴을 포함하고, 단, pH는 마지막 공정 단계에서 2 내지 6의 범위로 조정한다.
- <694> pH 조정은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제962218호, 특히 제3면 제12행 내지 제16행에 기재되어 있는 같이 산을 첨가함으로써 통상의 방식으로 성취한다.
- <695> 산에는, 예를 들면, 타르타르산, 시트르산, 시트르산 겔 또는 임의의 산 염료를 포함하는 적합한 완충액이 있다.
- <696> 산의 바람직한 기술적 형태는 용액, 겔, 크림, 발포체, 컨디셔너, 에멀전 또는 샴푸이고, 샴푸 또는 컨디셔너가 보다 바람직하다.
- <697> 제1 단계에서 적용된 알칼리 착색 성분의 양 대 제2 단계에서 적용된 산착색 조성물의 양의 비는 바람직하게는 약 1:3 내지 3:1, 특히 약 1:1이다.
- <698> 먼저 알칼리성 조성물에 이어, 산 염색 조성물 각각을 15 내지 45℃에서 5 내지 60분 동안, 특히 20 내지 30℃에서 5 내지 45분 동안 섬유상에 방치시킨다.
- <699> 본 발명에 따르는 방법에 있어서, 착색이 추가의 염기의 존재하에 수행될지 어떤지는 수득될 색조에 좌우될 것

이다.

- <700> 본 발명의 명세서에 있어서, "추가적 염료"라는 용어는 바람직하게는 참조문헌으로 제공된 국제 공개특허공보 제WO 95/01772호, 특히 제2면 제7행 내지 제4면 제1행, 바람직하게는 제4면 제35행 내지 제8면 제21행, 및 국제 공개특허공보 제WO 01/66646호, 특히 제1면 제18행 내지 제3면 제16행에 기재되어 있는 바와 같은 산화 염료, 디아조화 화합물, 말단 디아조화 화합물 및/또는 커플링 화합물, 또는 특히 양이온성, 음이온성 또는 하전을 띠지 않는 염료로부터 선택된 산 염료, 특히 양이온성 염료 그룹으로부터 선택된 양이온성 염료 또는 국제 공개특허공보 제WO 95/01772호, 특히 제8면 제34행 내지 제10면 제22행에 기재되어 있는 2개 이상의 양이온성 염료의 혼합물을 나타낸다.
- <701> 케라틴 섬유를 말단 디아조화 화합물 및 커플링 화합물로 염색시키는 방법의 바람직한 양태는, 케라틴 섬유를 하나 이상의 말단 디아조화 화합물 및/또는 하나 이상의 커플링 화합물과 접촉시킴을 포함한다.
- <702> (a) 알칼리성 조건하에 하나 이상의 말단 디아조화 화합물, 하나 이상의 커플링 화합물 및 하나 이상의 직접 염료 및, 임의로, 하나 이상의 현상액 화합물; 및 하나 이상의 직접 염료를 임의로 함유하는 산화제를 혼합하는 단계,
- <703> (b) 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계 및
- <704> (c) 임의로, 추가적 염료의 존재하에 산으로 처리함으로써 pH를 6 내지 2의 범위로 조정하는 단계를 포함하여, 케라틴 섬유를 말단 디아조화 화합물로 착색시키는 본 발명의 방법이 바람직하다.
- <705> (a) 알칼리성 조건하에 하나 이상의 말단 디아조화 화합물, 하나 이상의 직접 염료, 염기 및 산화제를 혼합하는 단계,
- <706> (b) 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계 및
- <707> (c) 임의로, 추가적 염료의 존재하에 산으로 처리함으로써 pH를 6 내지 2의 범위로 조정하는 단계를 포함하여, 케라틴 섬유를 하나 이상의 말단 디아조화 화합물로 염색시키는 방법이 바람직하다.
- <708> 또한, (a) 알칼리성 조건하에 하나 이상의 말단 디아조화 화합물, 하나 이상의 커플링 화합물 및, 임의로, 하나 이상의 직접 염료 및, 임의로, 하나 이상의 현상액 화합물 및, 임의로, 하나 이상의 자가산화 화합물을 혼합하는 단계,
- <709> (b) 케라틴 섬유를 단계(a)에서 제조한 혼합물과 접촉시키는 단계 및
- <710> (c) 임의로, 추가적 염료의 존재하에 산으로 처리함으로써 pH를 6 내지 2의 범위로 조정하는 단계를 포함하여, 케라틴 섬유를 말단 디아조화 화합물로 착색시키는 방법이 바람직하다.
- <711> 본 발명에 따르는 착색 방법과 결합되어 사용될 수 있는, 케라틴 섬유를 2단계 직접 염색시키는 추가적 적합한 방법은,
- <712> (a) 케라틴 섬유를 산화제 또는 산화제 함유 조성물과 접촉시키는 단계,
- <713> (b) 케라틴 섬유를 하나 이상의 말단 디아조화 화합물 및 하나 이상의 커플링 화합물 및, 임의로, 직접 염료 및/또는, 임의로, 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계 및
- <714> (c) 임의로, 추가적 염료의 존재하에 산으로 처리함으로써 pH를 6 내지 2의 범위로 조절하는 단계, 또는
- <715> (a) 케라틴 섬유를 하나 이상의 말단 디아조화 화합물, 커플링 화합물 및, 임의로, 직접 염료 및/또는, 임의로, 산화제 비함유 조성물과 접촉시키는 단계,
- <716> (b) 케라틴 섬유를 산화제 또는 산화제 함유 조성물과 접촉시키는 단계 및
- <717> (c) 임의로, 추가적 염료의 존재하에 산으로 처리함으로써 pH를 5 내지 2의 범위로 조정하는 단계를 특징으로 한다.
- <718> 또한, 본 발명은, 본 발명에 따라 착색시키는 방법과 배합되어 사용될 수 있는, 케라틴 섬유, 특히 사람 모발을 산 염료로 착색시키는 방법에 관한 것이다.
- <719> 상기 방법은 (a) 케라틴 섬유를 산 염료와 접촉시키는 단계를 추가로 포함한다.
- <720> 통상, 산 염료를 포함하는 염색 조성물을 50 내지 100g의 양으로 모발에 적용한다.

- <721> 조성물 중의 염색 조성물은 15 내지 45℃에서 1 내지 30분 동안, 특히 20 내지 30℃에서 0 내지 15분 동안 섬유상에 방치시킨다.
- <722> 바람직하게는, 모발을 세정한 다음, 샴푸로 세척하고, 보다 바람직하게는, 세정하지 않고 샴푸로 세척하는 것이다.
- <723> 본 발명에 사용한 샴푸는 통상의 음이온성 계면활성제(예: 알킬설페이트 또는 폴리옥시에틸렌 알킬설페이트) 5 내지 20%를 포함하는 샴푸이다.
- <724> 바람직하게는, 본 발명은 섬유를 상기 정의한 양이온성 반응성 염료 또는 본 발명에 따르는 조성물로 처리함을 포함하여, 케라틴 함유 섬유를 양이온성 반응성 염료로 염색시키는 방법에 관한 것이다.
- <725> 케라틴 함유 섬유를 염색시키는 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태는, 섬유를, 착색 유효량의 화학식 1의 양이온성 반응성 염료를 포함하는 본 발명의 방법에 따라 제조된 염색액으로 처리함을 포함한다.
- <726> 상기 정의한 양이온성 반응성 염료는 본 발명에 따르는 염료 조성물에 0.001 내지 5%(총 염료 기준), 특히 0.1 내지 1%의 착색 유효량으로 존재한다.
- <727> 케라틴 함유 섬유는 일반적으로 염색액으로 20 내지 25℃에서 약 30분 동안 처리한다.
- <728> 본 발명의 추가의 바람직한 양태는, 모발을 (a) 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액에 이어, (b) 조성물, 바람직하게는 본 발명의 방법에 따라 제조된 화학식 1의 양이온성 반응성 염료를 포함하는 염색액으로 처리함을 포함하는, 모발을 염색시키는 방법에 관한 것이다.
- <729> 일반적으로, 케라틴 함유 섬유는 퍼머넌트-웨이브 용액으로 20 내지 25℃에서 약 3 내지 10분, 바람직하게는 4 내지 6분 동안 처리한다.
- <730> 본 발명의 바람직한 양태는, 모발을 (a) 티올 유도체를 포함하는 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액과 (b) 조성물, 바람직하게는 양이온성 디클로로트리아진 반응성 염료 또는 양이온성 모노플루오로모노클로로피리미딘 반응성 염료를 포함하는 염색액 포함하는 염색액과의 혼합물로 처리함을 포함하는, 모발을 염색시키는 방법에 관한 것이다.
- <731> 일반적으로, 염색액 및/또는 퍼머넌트-웨이브 용액으로 처리한 후에 모발을 세정하는 것이 바람직하다.
- <732> 또한, 본 발명은 상기 정의한 양이온성 반응성 염료의 용도, 또는 케라틴, 양모, 피혁, 실크, 셀룰로스 또는 폴리아미드를 염색시키기 위한, 특히 모발 염색을 위한 본 발명에 따르는 염료 조성물의 용도에 관한 것이다.
- <733> 본 발명에 따르는 양이온성 반응성 염료를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 염색된 모발의 세탁 견뢰도 특성이 통상의 퍼머넌트 산화 염료의 세탁 견뢰도보다 우수하다.
- <734> 다음 실시예는 본 발명을 입증한다.
- <735> 실시예 1

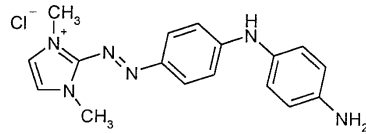
- <736> 물 100g 및 화학식 의 양이온성 발색단 6.5g을 함유하는 용액을 0℃로 냉각시키고, 염산을 첨가하여 pH를 4.0으로 조정한다. 이어서, 트리클로로트리아진 3.7g을 10%(중량%) 탄산나트륨 용액을 동시에 적가함으로써 pH를 4에서 유지하면서 0℃에서 첨가한다. 첨가가 완결되면, 생성된 반응액의 pH를 10% 탄산나트륨 용액을 추가로 첨가함으로써 pH를 6으로 조정한다. 화학식



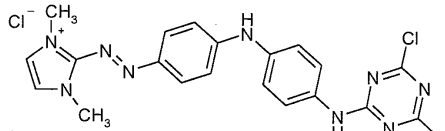
의 염료를 포함하는 현탁액을 수득한다.

- <737> 생성된 염색액은 직접, 또는 희석 또는 농축 후에, 또는 분리 후에, 임의로, 추가의 첨가제를 사용하여 모발을 염색시키는데 사용할 수 있다. 염색액을 사용하여 염색된 모발은 담황색이며, 세탁 견뢰도가 우수하다.

<738> 실시예 2



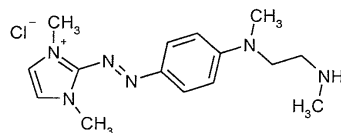
<739> 양이온성 발색단을 화학식 2의 화합물로 대체시키는 것을 제외하고는, 실시예 2는 실시예 1에 상응한다.



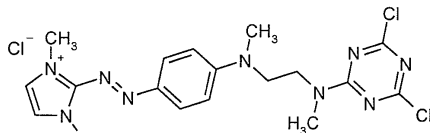
<740> 화학식 2의 양이온성 반응성 염료를 포함하는 상응하는 염색액을 수득한다.

<741> 생성된 염색액은 직접, 또는 희석 또는 농축 후에, 또는 분리 후에, 임의로, 추가의 첨가제를 사용하여 모발을 염색시키는데 사용할 수 있다. 염색액을 사용하여 염색된 모발은 담황색이며, 세탁 견뢰도가 우수하다.

<742> 실시예 3:



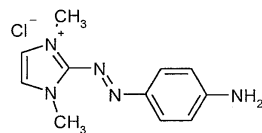
<743> 양이온성 발색단을 화학식 3의 화합물로 대체시키는 것을 제외하고는, 실시예 3은 실시예 1에 상응한다.



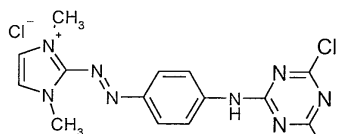
<744> 화학식 3의 양이온성 반응성 염료를 포함하는 상응하는 염색액을 수득한다.

<745> 생성된 염색액은 직접, 또는 희석 또는 농축 후에, 또는 분리 후에, 임의로, 추가의 첨가제를 사용하여 모발을 염색시키는데 사용할 수 있다. 염색액을 사용하여 염색된 모발은 담황색이며, 세탁 견뢰도가 우수하다.

<746> 실시예 4:



<747> 물 100g 중의 화학식 4의 양이온성 발색단 용액 1.5g을 pH 4.0 및 0 내지 5℃의 온도 범위에서 30분에 걸쳐 물 600g 중의 트리클로로트리아진 현탁액 11.6g에 적가한다. 적가 후에, 교반은 0 내지 5℃ 및 pH 4.0에서 16시간 동안 수행한다. 이 후, 생성된 반응 현탁액의 pH를 1M 탄산나트륨 용액을 추가로 첨가함으로써 pH 7로 조정한다.



<748> 화학식 4의 염료를 포함하는 오렌지색을 띤 황색 현탁액을 수득하는데, 이는 용액

염색에 사용된다.

- <749> 생성된 염색액은 직접 또는 분리 후에 모발을 염색시키는데 사용할 수 있다. 염색액을 사용하여 염색된 모발은 오렌지색을 띤 황색이며, 세탁 견뢰도가 우수하다.
- <750> 실시예 1, 2, 3 및 4에서 수득한 염색액의 적용실시예
- <751> 실시예 5:
- <752> (a) 실시예 1, 2, 3 및 4에서 수득한 염색액은 모발에 적용하고, 실온에서 30분 동안 작용하도록 방치시킨 다음, 모발을 철저히 세정한다.
- <753> (b) 모발을 실온에서 5분 동안 통상의 산성 또는 알칼리성 퍼머넌트-웨이브 용액으로 전처리한다. 이 후, 전처리한 모발을 실시예 1, 2, 3 및 4에 따라 제조된 염료액을 사용하여 실시예 5(a)하에 염색시킨다.
- <754> (c) 실시예 1, 2, 3 및 4 중의 하나에 따라 제조된 염료액을 통상의 퍼머넌트-웨이브 용액과 함께 혼합한다. 상기 혼합물을 모발에 적용한 다음, 실온에서 30분 동안 작용하도록 방치시킨다. 작업 기간 이후에, 모발을 세정한다.