(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07C 211/51

(11) 공개번호 10-2005-0069909
(43) 공개일자 2005년07월05일

(21) 출원번호 10-2004-0115000
(22) 출원일자 2004년12월29일

(30) 우선권주장 0351219 2003년12월29일 프랑스(FR)

(71) 출원인 로레알
프랑스공화국, 파리 F-75008, 뤼 르와이얄 14

(72) 발명자 라디송자비에
프랑스 75014 파리 아브뉘 쟝 울랭 1
사맹앙리
프랑스 91570 비에브르 뤼 뒤 꼬또 14
므떼에릭
프랑스 95320 생 뤼 라 포레 뤼 뒤 뤼 44
사벨르스테판
프랑스 75005 파리 뤼 드 라 아르쁘 5

(74) 대리인 특허법인코리아나

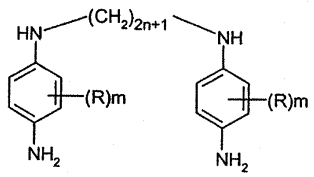
심사청구 : 있음

(54) 특별한 이중 이차 파라-페닐렌디아민, 이를 함유하는 염색조성물 및 상기 조성물을 사용하는 염색 방법

요약

본 발명은 하기 화학식 1 의 화합물 및 그의 부가염에 관한 것이다:

[화학식 1]



[식 중:

- R 은 C_1-C_2 알킬 라디칼; C_1-C_2 알콕시 라디칼; 할로겐 원자를 나타내며;
- m 은, 상동이거나 또는 상이할 수 있으며, 0 내지 4 의 정수를 나타내며;
- n 은 1 내지 3 의 정수를 나타내며;
- 단, n 이 1 인 경우, m 은 0 이외의 정수이다].

본 발명은 또한 화학식 1 과 유사한 화학식 1a 의 화합물 [여기서, R 은 C_1-C_2 알킬 또는 알콕시 라디칼; 할로겐 원자를 나타내며; m 은, 상동이거나 또는 상이할 수 있고, 0 내지 4 의 정수를 나타내며; n 이 1 내지 3 의 정수를 나타낸다]에 관한 것이다.

최종적으로, 본 발명은 상기 조성물을 이용하는 케라틴 섬유, 특히 인간 케라틴 섬유의 염색 방법, 및 구획들을 포함하는 적합한 기구에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 특별한 이중 이차 파라페닐렌디아민을 함유하는 염색 조성물, 및 상기 조성물을 이용하여 케라틴 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 유사하게는 상기 특별한 이중 이차 파라-페닐렌디아민 자체에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

케라틴 섬유, 특히 인간 모발을, 일반적으로 산화 베이스로 공지되어 있는 산화 염료 전구체를 함유하는 염색 조성물을 사용하여 염색하는 것은 공지된 기술이다. 상기 산화 베이스들은 무색이거나 또는 약하게 발색되는 화합물이며, 산화 생성물과 조합되는 경우 산화 축합 과정에 의해 발색 화합물을 제공할 수 있다. 또한, 상기 산화 베이스를 사용해 수득되는 색조는 이들을 커플러 또는 착색 개질제와 조합함으로써 다양하게 될 수 있다는 것이 공지되어 있다.

산화 베이스 및 커플러로서 사용될 수 있는 각종 분자들이 사용될 수 있으며, 광범위한 색상이 수득될 수 있도록 한다.

상기 산화 염색 공정은, 케라틴 섬유에 하나 이상의 베이스 또는 베이스(들) 및 커플러(들) 과 산화제로서의 과산화수소 수용액의 혼합물을 적용시키고, 상기 혼합물이 작용하도록 정치시킨 후, 섬유를 헹구어내는 것으로 이루어진다. 상기 공정은, 일반적으로 염기성 pH 에서 수행되며, 원래 색상보다 더 밝은 최종 색상을 수득하는 가능성으로 인해 실제 반영되는 섬유의 염색과 동시에 명도 상승을 수득하는 것을 가능하게 한다.

상기 유형의 착색은 추가로 특정 요구조건을 만족시켜야만 한다. 이에 따라, 독성학적인 부작용이 없어야 하며, 원하는 강도의 색조를 제공해야 하며, 빛, 열악한 기후, 세탁, 퍼머넌트 웨이브, 발한 및 문지름과 같은 외부 제제에 대해 우수한 내성을 나타내야만 한다.

상기 염료는 또한 백발을 감출 수 있어야 하며, 최종적으로 이들은 가능한 한 비차별적이어야 하는데, 즉 이들은 동일한 케라틴 섬유를 따라 색상 면에서 가능한 한 최소의 차이 (그의 말단과 그의 뿌리 부분 사이에 상이하게 느껴질 수 있는 것 (예를 들어, 손상))를 제공해야 한다. 이들은 또한 제형물 내에서 우수한 화학 안정성을 나타내야 하며, 우수한 독성학적 프로파일을 가져야 한다.

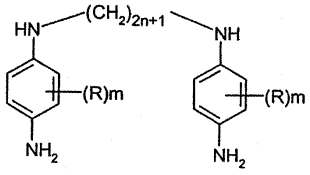
모발 염색의 분야에서, 파라-페닐렌디아민 및 파라-톨릴렌디아민은 광범위하게 사용되는 산화 베이스이다. 이들은 산화 커플러와 함께 다양한 색조를 수득하는 것을 가능하게 한다.

그러나, 파라-페닐렌디아민 및 파라-톨릴렌디아민보다 더 좋은 독성학적 프로파일을 가지면서도, 동시에 색상 강도, 색조의 다양성, 색상 균일성 및 외부 제제에 대한 내성의 면에서 모발에 탁월한 특성을 부여하는 신규한 산화 베이스를 발견해야 할 필요성이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적은, 본 발명으로 달성되는데, 그의 제 1 대상은 하기 화학식 1 의 화합물 및 그의 부가염이다:

화학식 1



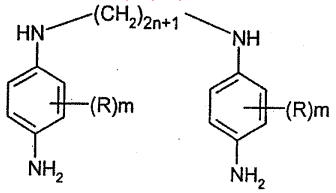
[식 중:

- R 은 C_1-C_2 알킬 라디칼; C_1-C_2 알콕시 라디칼; 할로겐 원자, 특히 염소 원자를 나타내며;
- m 은, 상동이거나 또는 상이할 수 있으며, 0 내지 4 의 정수를 나타내며;

- n 은 1 내지 3 의 정수를 나타내며;
- 단, n 이 1 인 경우, m 은 0 이외의 정수이다].

본 발명의 한 대상은, 케라틴 섬유, 특히 인간 케라틴 섬유의 염색에 적합한 매질 내에, 하나 이상의 화학식 1a 의 화합물 및 그의 부가염을 함유하는 유사한 염색 조성물이다:

화학식 1a



[식 중:

- R 은 C_1-C_2 알킬 라디칼; C_1-C_2 알콕시 라디칼; 할로겐 원자를 나타내며;
- m 은, 상동이거나 또는 상이할 수 있고, 0 내지 4 의 정수를 나타내며;
- n 은 1 내지 3 의 정수를 나타낸다].

본 발명의 또다른 대상은, 상기 조성물을 사용하여 케라틴 섬유, 특히 인간 케라틴 섬유의 염색 방법으로 이루어진다.

본 발명은 또한 상기 방법을 수행하기 위한 다중구획 기구에 관한 것이다.

본 발명에 따른 염색 조성물은 외부 제제에 비해 빠른, 진하며, 비차별적인 색상을 수득하는 것을 가능하게 한다.

본 발명의 다른 특징 및 장점은 하기의 명세서 및 실시예를 독해함으로써 더욱 명확하게 다가올 것이다.

화학식 1 의 화합물을 가장 먼저 기술한다.

더욱 특별하게는, 화학식 1 의 화합물은, 상기 화학식에서 m 이 0 인 화합물이다.

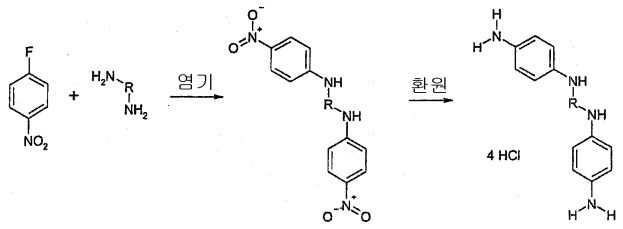
더욱이, 본 발명의 한 특별한 구현예에 따르면, 화학식 1 의 지수 n 은 2 이다.

일반적으로, 화학식 1 의 화합물의 부가염은 특별하게는 히드로클로라이드, 히드로브로마이드, 설페이트, 시트레이트, 숙시네이트, 타르트레이트, 락테이트, 토실레이트, 벤젠술포네이트, 포스페이트 및 아세테이트와 같은 산과의 부가염으로부터 선택된다.

화학식 1 의 화합물은 또한 용매화제의 형태, 예를 들여 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 선형 또는 분지형 C_1-C_4 알콜의 수화물 또는 용매화물의 형태일 수 있다.

화학식 1 의 화합물은 통상적으로 합성될 수 잇다. 예를들어, 특허 출원 DE 101 44 226 A 를 참조할 수 있다.

상세한 설명으로서, 상기 화합물은 하기의 반응식에 따라 합성될 수 있다:



상기에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 또다른 대상은, 케라틴 섬유, 특히 인간 케라틴 섬유를 염색하기에 적합한 매질 내에, 하나 이상의 화학식 1a 의 화합물을 함유하는 염색 조성물로 이루어진다.

본 발명의 한 특별한 변형예에 따르면, 화학식 1a 에서 n 이 1 인 경우, m 은 0 이외의 정수이다.

더욱 특별하게는, 상기 화합물은 산화 베이스로서 존재한다.

본 발명의 한 가지 유리한 구현예에 따르면, 화학식 1 의 화합물의 함량은 염색 조성물의 중량에 대해 0.001 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 염색 조성물의 중량에 대하여 0.005 중량% 내지 6 중량% 이다.

본 발명에 따른 염색 조성물은 또한 화학식 1a 의 화합물 이외의 하나 이상의 추가적인 산화 베이스를 함유할 수 있으며, 이때 케라틴 섬유 염색에 통상적으로 사용되는 것들로부터 선택되는 하나 이상의 커플러와 함께 조합될 수 있다.

예시로서, 상기 부가적인 산화 베이스는, 파라-페닐렌디아민, 화학식 1 의 화합물 이외의 비스(페닐)알킬렌디아민, 파라-아미노페놀, 비스-파라아미노페놀, 오르토-아미노페놀 및 복소환 염기, 및 이들의 부가염에서 선택된다.

언급된 상기 파라-페닐렌디아민 중에서 특히, 예를 들어 파라-페닐렌디아민, 파라-톨릴렌디아민, 2-클로로-파라-페닐렌디아민, 2,3-디메틸-파라-페닐렌디아민, 2,6-디메틸-파라페닐렌디아민, 2,6-디에틸-파라-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-파라-페닐렌디아민, N,N-디메틸-파라페닐렌디아민, N,N-디에틸-파라-페닐렌디아민, N,N-디프로필-파라-페닐렌디아민, 4-아미노-N,N디에틸-3-메틸아닐린, N,N-비스(β-히드록시에틸)-파라페닐렌디아민, 4-N,N-비스(β-히드록시에틸)아미노-2-메틸아닐린, 4-N,N-비스(β-히드록시에틸)아미노-2-클로로아닐린, 2-β-히드록시에틸-파라페닐렌디아민, 2-플루오로-파라-페닐렌디아민, 2-이소프로필-파라-페닐렌디아민, N-(β-히드록시프로필)-파라-페닐렌디아민, 2-히드록시메틸-파라-페닐렌디아민, N,N-디메틸-3-메틸-파라-페닐렌디아민, N-에틸-N-(β-히드록시에틸)-파라-페닐렌디아민, N-(β,γ-디히드록시프로필)-파라-페닐렌디아민, N-(4'-아미노페닐)-파라-페닐렌디아민, N-페닐-파라페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸옥시-파라-페닐렌디아민, 2-β-아세틸아미노에틸옥시-파라-페닐렌디아민, N-(β-메톡시에틸)-파라-페닐렌디아민, 4-아미노페닐피롤리딘, 2-티에닐-파라-페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸아미노-5-아미노톨루엔 및 3-히드록시-1-(4'-아미노페닐)피롤리딘, 및 그의 산과의 부가염을 언급할 수 있다.

상기 언급된 파라-페닐렌디아민에서 특히, 파라-페닐렌디아민, 파라-톨릴렌디아민, 2-이소프로필-파라-페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸-파라-페닐렌디아민, 2-β-히드록시에틸옥시-파라페닐렌디아민, 2,6-디메틸-파라-페닐렌디아민, 2,6-디에틸-파라-페닐렌디아민, 2,3-디메틸-파라페닐렌디아민, N,N-비스(β-히드록시에틸)-파라페닐렌디아민, 2-클로로-파라-페닐렌디아민 및 2-β-아세틸아미노에틸옥시-파라-페닐렌디아민, 및 그의 산과의 부가염이 특히 바람직하다.

언급될 수 있는 비스(페닐)알킬렌디아민 중에서, 특히 예를 들어 N,N'-비스(β-히드록시에틸)-N,N'-비스(4'-아미노페닐)-1,3-디아미노프로판올, N,N'-비스(β-히드록시에틸)-N,N'-비스(4'- 아미노페닐)에틸렌디아민, N,N'-비스(4-아미노페닐)-테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(β-히드록시에틸)-N,N'-비스(4-아미노페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(4-메틸아미노페닐)테트라메틸렌디아민, N,N'-비스(에틸)-N,N'-비스(4'-아미노-3'-메틸페닐)에틸렌디아민 및 1,8-비스(2,5-디아미노페녹시)-3,6-디옥사옥탄, 및 그의 산과의 부가염을 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 파라-아미노페놀 중에서, 특히 예를 들어 파라-아미노페놀, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-아미노-3-플루오로페놀, 4-아미노-3-히드록시메틸페놀, 4-아미노-2-메틸페놀, 4-아미노-2-히드록시메틸페놀, 4-아미노-2-메톡시메틸페놀, 4-아미노-2-아미노메틸페놀, 4-아미노-2-(β-히드록시에틸아미노메틸)페놀 및 4-아미노-2-플루오로페놀, 및 그의 산과의 부가염을 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 오르토-아미노페놀 중에서, 특히 예를 들어 2-아미노페놀, 2-아미노-5-메틸페놀, 2-아미노-6-메틸페놀 및 5-아세트아미도-2-아미노페놀, 및 그의 산과의 부가염을 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 복소환 염기들 중에서 특히, 예를 들어 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체 및 피라졸 유도체를 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 피리딘 유도체 중에서 특히, 예를 들어, 특허 GB 1 026 978 및 GB 1 153 196 에 기재된 화합물, 예컨대 2,5-디아미노피리딘, 2-(4-메톡시페닐)아미노-3-아미노피리딘, 2,3-디아미노-6-메톡시피리딘, 2-(β-메톡시에틸)아미노-3-아미노-6-메톡시피리딘 및 3,4-디아미노피리딘, 및 그의 산과의 부가염을 언급할 수 있다.

본 발명에 유용한 기타 피리딘 산화 베이스에는, 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘 산화 베이스 또는 상기 기재된 그의 부가염, 예를 들어 특허 출원 FR 2 801 308 에 기재된 것이 포함된다. 예시로서, 피라졸로[1,5-a]피리드-3-일아민; 2-아세틸아미노피라졸로[1,5-a]피리드-3-일아민; 2-모르폴린-4-일피라졸로[1,5-a]피리드-3-일아민; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-2-카르복실산; 2-메톡시피라졸로[1,5-a]피리드-3-일아민; (3-아미노피라졸로[1,5-a]피리드-7-일)메탄올; 2-(3-아미노피라졸로-[1,5-a]피리드-5-일)에탄올; 2-(3-아미노피라졸로[1,5-a]-피리드-7-일)에탄올; (3-아미노피라졸로[1,5-a]피리드-2-일)-메탄올; 3,6-디아미노피라졸로[1,5-a]피리딘; 3,4-디아미노피라졸로[1,5-a]피리딘; 피라졸로[1,5-a]-피리딘-3,7-디아민; 7-모르폴린-4-일피라졸로[1,5-a]피리드-3-일아민; 피라졸로[1,5-a]피리딘-3,5-디아민; 5-모르폴린-4-일피라졸로[1,5-a]피리드-3-일아민; 2-[(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리드-5-일)(2-히드록시에틸)-아미노]에탄올; 2-[(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리드-7-일)-(2-히드록시에틸)아미노]에탄올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]-피리드-5-올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리드-4-올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리드-6-올; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리드-7-올; 및 산 또는 염기와 이들의 부가염을 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 피리미딘 유도체 중에서 특히, 예를 들어 특허 DE 2 359 399; JP 88-169 571; JP 05-63124; EP 0 770 375 또는 특허 출원 WO 96/15765 에 기재된 화합물, 예컨대 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 4-히드록시-2,5,6-트리아미노피리미딘, 2-히드록시-4,5,6-트리아미노피리미딘, 2,4-디히드록시-5,6-디아미노피리미딘 및 2,5,6-트리아미노피리미딘, 및 특허 출원 FR-A-2 750 048 에 기재된 것과 같은 피라졸로피리미딘 유도체를 언급할 수 있으며, 언급될 수 있는 것들 중 특히 피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민; 2,5-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민; 피라졸로

[1,5-a]피리미딘-3,5-디아민; 2,7-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,5-디아민; 3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-올; 3-아미노피라졸로-[1,5-a]피리미딘-5-올; 2-(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일아미노)에탄올, 2-(7-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-3-일아미노)에탄올, 2-[(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-7-일)(2-히드록시에틸)아미노]에탄올, 2-[(7-아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘-3-일)(2-히드록시에틸)아미노]에탄올, 5,6-디메틸피라졸로[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민, 2,6-디메틸피라졸로[1,5-a]-피리미딘-3,7-디아민, 2,5,N7,N7-테트라메틸피라졸로-[1,5-a]피리미딘-3,7-디아민 및 3-아미노-5-메틸-7-이미다졸릴프로필아미노피라졸로[1,5-a]피리미딘, 및 그의 산과의 부가염 및 호변체 평형이 존재하는 경우에는 이들의 호변체를 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 피라졸 유도체 중 특히, 특허 DE 3 843 892 및 DE 4 133 957 및 특허 출원 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 및 DE 195 43 988 에 기재된 화합물, 예컨대 4,5-디아미노-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-(β-히드록시에틸)피라졸, 3,4-디아미노피라졸, 4,5-디아미노-1-(4'-클로로벤질)피라졸, 4,5-디아미노-1,3-디메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-메틸-1-페닐피라졸, 4,5-디아미노-1-메틸-3-페닐피라졸, 4-아미노-1,3-디메틸-5-히드라지노피라졸, 1-벤질-4,5-디아미노-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-tert-부틸-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-tert-부틸-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-(β-히드록시에틸)-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-(4'-메톡시페닐)피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸-3-히드록시메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-히드록시메틸-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-3-히드록시메틸-1-이소프로필피라졸, 4,5-디아미노-3-메틸-1-이소프로필피라졸, 4-아미노-5-(2'-아미노에틸)아미노-1,3-디메틸피라졸, 3,4,5-트리아미노피라졸, 1-메틸-3,4,5-트리아미노피라졸, 3,5-디아미노-1-메틸-4-메틸아미노피라졸 및 3,5-디아미노-4-(β-히드록시에틸)아미노-1-메틸피라졸, 및 이들의 산과의 부가염을 언급할 수 있다.

본 발명의 조성물에 존재하는 경우, 부가적인 산화 베이스(들)은, 각각 일반적으로 염색 조성물의 중량에 대해 약 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 양, 바람직하게는 염색 조성물의 중량에 대해 약 0.005 중량% 내지 6 중량% 의 양으로 존재한다.

상기에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 염색 조성물은 하나 이상의 커플러를 함유한다.

상기 커플러들 중 특히, 메타-페닐렌디아민, 메타아미노페놀, 메타-디페놀, 나프탈렌계 커플러, 복소환 커플러, 예를 들어 인돌 유도체, 인돌린 유도체, 세사몰 및 그의 유도체, 피리딘 유도체, 피라졸로트리아졸 유도체 및 피라졸론, 이들의 부가염을 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 예에는, 2-메틸-5-아미노페놀, 5-N-(β-히드록시에틸)아미노-2-메틸페놀, 6-클로로-2-메틸-5-아미노페놀, 3-아미노페놀, 1,3-디히드록시벤젠, 1,3-디히드록시-2-메틸벤젠, 4-클로로-1,3-디히드록시벤젠, 2,4-디아미노-1-(β-히드록시에틸옥시)벤젠, 2-아미노-4-(β-히드록시에틸아미노)-1-메톡시벤젠, 1,3-디아미노벤젠, 1,3-비스(2,4-디아미노페녹시)프로판, 3-우레이도아닐린, 3-우레이도-1-디메틸아미노벤젠, 세사몰, 1-β-히드록시에틸아미노-3,4-메틸렌디옥시벤젠, α-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 6-히드록시인돌, 4-히드록시인돌, 4-히드록시-N-메틸인돌, 2-아미노-3-히드록시피리딘, 6-히드록시벤조모르폴린, 3,5-디아미노-2,6-디메톡시피리딘, 1-N-(β-히드록시에틸)-아미노-3,4-메틸렌디옥시벤젠 및 2,6-비스(β-히드록시에틸아미노)톨루엔 및 그의 산과의 부가염이 포함된다.

본 발명의 조성물 중에는, 커플러(들)이 각각 일반적으로 염색 조성물의 중량에 대해 약 0.001 중량% 내지 10 중량% 의 양, 바람직하게는 염색 조성물의 중량에 대해 약 0.005 중량% 내지 6 중량% 의 양으로 존재한다.

상기에서와 같이, 커플러의 부가적인 산화 베이스의 부가염은 특히 산과의 부가염, 예컨대 히드로클로라이드, 히드로브로마이드, 설페이트, 시트레이트, 숙시네이트, 타르트레이트, 락테이트, 토실레이트, 벤젠 술포네이트, 포스포네이트 및 아세테이트로부터 선택된다.

본 발명에 따른 조성물은 경우에 따라서는, 유리하게는 음이온성, 양이온성 및 비이온성 종으로부터 선택되는 하나 이상의 직접 염료를 유사하게 함유한다.

언급될 수 있는 예로서는, 단독물 또는 혼합물로서의 니트로벤젠 염료, 아조 염료, 아조메틴 염료, 아진 염료, 메틴 염료, 테트라아자펜타메틴 염료, 퀴논 염료, 안트라퀴논 염료, 나프토퀴논 염료, 벤조퀴논 염료, 페노티아진 염료, 인디고이드 염료, 인도아민 염료, 잔텐 염료, 페난트리딘 염료, 프탈로시아닌 염료, 트리아릴메탄계 염료 및 천연 염료가 포함된다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 니트로 발색단 중에서 특히, 비제한적인 예로서의 하기 화합물로부터 유도되는 라디칼을 언급할 수 있다:

-1,4-디아미노-2-니트로벤젠

-1-아미노-2-니트로-4-β-히드록시에틸아미노벤젠

-1-아미노-2-니트로-4-비스(β-히드록시에틸)아미노벤젠

-1,4-비스(β-히드록시에틸아미노)-2-니트로벤젠

-1-β-히드록시에틸아미노-2-니트로-4-비스(β-히드록시에틸아미노)벤젠

-1-β-히드록시에틸아미노-2-니트로-4-아미노벤젠

-1-β-히드록시에틸아미노-2-니트로-4-(에틸)(β-히드록시에틸)아미노벤젠

-1-아미노-3-메틸-4-β-히드록시에틸아미노-6-니트로벤젠

-1-아미노-2-니트로-4-β-히드록시에틸아미노-5-클로로벤젠

-1,2-디아미노-4-니트로벤젠

-1-아미노-2-β-히드록시에틸아미노-5-니트로벤젠

-1,2-비스(β-히드록시에틸아미노)-4-니트로벤젠

-1-아미노-2-[트리스(히드록시메틸)메틸아미노]-5-니트로벤젠

-1-히드록시-2-아미노-5-니트로벤젠

-1-히드록시-2-아미노-4-니트로벤젠

-1-히드록시-3-니트로-4-아미노벤젠

-1-히드록시-2-아미노-4,6-디니트로벤젠

-1-β-히드록시에틸옥시-2-β-히드록시에틸아미노-5-니트로벤젠

-1-메톡시-2-β-히드록시에틸아미노-5-니트로벤젠

-1-β-히드록시에틸옥시-3-메틸아미노-4-니트로벤젠

-1-β,γ-디히드록시프로필옥시-3-메틸아미노-4-니트로벤젠

-1-β-히드록시에틸아미노-4-β,γ-디히드록시프로필옥시-2-니트로벤젠

-1-β,γ-디히드록시프로필아미노-4-트리플루오로메틸-2-니트로벤젠

-1-β-히드록시에틸아미노-4-트리플루오로메틸-2-니트로벤젠

-1-β-히드록시에틸아미노-3-메틸-2-니트로벤젠

-1-β-아미노에틸아미노-5-메톡시-2-니트로벤젠

-1-히드록시-2-클로로-6-에틸아미노-4-니트로벤젠

-1-히드록시-2-클로로-6-아미노-4-니트로벤젠

-1-히드록시-6-[비스(β-히드록시에틸)아미노]-3-니트로벤젠

-1-β-히드록시에틸아미노-2-니트로벤젠

-1-히드록시-4-β-히드록시에틸아미노-3-니트로벤젠.

아조 직접 염료 중에서, 특히 특허 출원 WO 95/15144, WO 95/01772 및 EP 714 954 에 기재된 것을 언급할 수 있다. 언급될 수 있는 아조 염료 중에서, 특히 [Colour Index International 제 3 판] 에 기재된 염료: Disperse Red 17, Acid Yellow 9, Acid Black 1, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Basic Brown 16, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 35, Basic Brown 17, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse Black 9] 을 언급할 수 있다. 또한, 1-(4'-아미노디페닐아조)-2-메틸-4-[비스(β-히드록시에틸)아미노]벤젠 및 4-히드록시-3-(2-메톡시페닐아조)-1-나프탈렌술폰산을 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 퀴논 염료 중에서, 특히 하기의 염료에서 유도된 라디칼을 언급할 수 있다:

Disperse Red 15, Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Blue 1, Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, 및 하기 화합물: 1-N-메틸모르폴리늄프로필아미노-4-히드록시안트라퀴논, 1-아미노프로필아미노-4-메틸아미노안트라퀴논, 1-아미노프로필아미노안트라퀴논, 5-β-히드록시에틸-1,4-디아미노안트라퀴논, 2-아미노에틸아미노안트라퀴논, 1,4-비스(β,γ-디히드록시프로필아미노)안트라퀴논.

언급될 수 있는 아진 직접 염료 중에서, 특히 하기 화합물을 언급할 수 있다: Basic Blue 17, Basic Red 2.

언급될 수 있는 인돌아민 직접 염료 중에서, 특히 하기 화합물을 언급할 수 있다: 2-β-히드록시에틸아미노-5-[비스(β-4'-히드록시에틸)아미노]-아닐리노-1,4-벤조퀴논; 2-β-히드록시에틸아미노-5-(2'-메톡시-4'-아미노)아닐리노-1,4-벤조퀴논; 3-N-(2'-클로로-4'-히드록시)페닐아세틸아미노-6-메톡시-1,4-벤조퀴논이민; 3-N-(3'-클로로-4'-메틸아미노)페닐우레이도-6-메틸-1,4-벤조퀴논이민; 3-[4'-N-(에틸카르바밀메틸)-아미노]페닐우레이도-6-메틸-1,4-벤조퀴논이민.

문헌 US 5 888 252, EP 1 133 975, WO 03/029359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144 및 EP 714 954 에 기재된 염료를 언급할 수 있다. 문헌 ["The chemistry of synthetic dye" by K. Venkataraman, 1952, Academic Press, vol. 1 to 7], 문헌 ["Kirk-Othmer" "Chemical Technology", in the chapter "dyes and dye Intermediate", 1993, Wiley & Sons], 및 문헌 ["Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry", 7th edition, Wiley & Sons] 의 여러 장에서 언급된 것이 언급될 수 있다.

존재하는 경우, 조성물 중 직접 염료(들)의 함량은 일반적으로 염색 조성물의 중량에 대해 0.001 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 염색 조성물의 중량에 대해 0.01 중량% 내지 10 중량% 이다.

염료 지지체로도 공지되어 있는 염색에 적합한 매질은, 물 또는 물과 물에 충분히 용해되지 않는 화합물들을 용해시키기 위한 하나 이상의 유기 용매의 혼합물로 이루어진 화장용 매질이다. 유기 용매로서, 예를 들어 C_1-C_4 알카놀, 예컨대 에탄올 및 이소프로판올; 폴리올 및 폴리올 에테르, 예컨대 2-부톡시에탄올, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 모노메틸 에테르, 및 방향족 알콜, 예컨대 벤질 알콜 또는 페녹시에탄올, 및 이들의 혼합물을 언급할 수 있다.

용매는 바람직하게는 용매 조성물의 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 40 중량% 의 비율로, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 내지 30 중량% 의 비율로 존재한다.

본 발명의 조성물은 또한 하나 이상의 산화제를 함유할 수 있다.

케라틴 섬유의 산화 염색에 통상적으로 사용되는 산화제는, 예를 들어 과산화수소, 과산화우레아, 알칼리 금속 브롬화물, 과염, 예컨대 과붕산염 및 과황산염, 과산 및 옥시다아제 효소이며, 언급될 수 있는 것들 중 특히 퍼옥시다아제, 2-전자 옥시도리덕타아제, 예컨대 유리케이즈, 및 4-전자 옥시게나아제, 예를 들어 락케이즈를 언급할 수 있다. 과산화수소가 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 염색 조성물은 또한 모발의 염색에 통상적으로 사용되는 각종 보조제, 예컨대 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽이온성 또는 쯔비터성 계면활성제 또는 이들의 혼합물, 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽이온성 또는 쯔비터성 중합체 또는 이들의 혼합물, 무기 또는 유기 증점제 및 특히 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽이온성 회합성 중합 증점제, 산화방지제, 침투제, 격리제, 향료, 완충제, 분산제, 예를 들어 실리콘과 같은, 휘발성이거나 또는 개질된 것이거나 또는 그렇지 않은 팩키징제 (packaging agent), 필름 형성제, 세라마이드, 보존제 및 유탁제를 포함할 수 있다.

상기 보조제는 일반적으로 조성물의 중량에 대하여 이들 각각에 있어서 0.01 중량% 내지 20 중량% 의 양으로 존재한다.

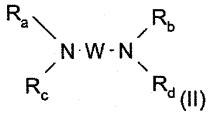
언급할 필요도 없이, 당업자는, 본 발명의 산화 염색 조성물과 내재적으로 관련된 유리한 특성들이 상기 개입되는 첨가물에 의해 영향받지 않거나 또는 실질적으로 불리하게 영향받지 않도록 상기 선택적 화합물들을 취급할 것이다.

본 발명에 따른 염색 조성물의 pH 는 일반적으로 약 3 내지 12, 바람직하게는 약 5 내지 11 이다. 이는, 케라틴 섬유의 염색에 일반적으로 사용되는 산성화 또는 염기성화제, 또는 대안적으로는 표준 완충계를 이용하여 원하는 값으로 조정될 수 있다.

언급될 수 있는 산성화제 중에서, 특히 예를 들어 염산, 오르토인산, 황산, 카르복실산, 예컨대 아세트산, 타르타르산, 시트르산 및 락트산 및 술폰산과 같은 무기 또는 유기산을 언급할 수 있다.

언급될 수 있는 염기성화제 중에서, 특히 암모니아수, 알칼리성 카르보네이트, 알카놀아민, 예컨대 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 및 그의 유도체, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 하기 화학식 2 의 화합물을 언급할 수 있다:

[화학식 2]



[식 중,

W 는 비치환이거나 또는 히드록실기 또는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 치환된 프로필렌 잔기이며; R_a, R_b, R_c 및 R_d 는, 상동이거나 또는 상이할 수 있고, 수소 원자, C_1-C_4 알킬 라디칼 또는 C_1-C_4 히드록시알킬 라디칼을 나타낸다].

본 발명에 따른 염색 조성물은 액체, 크림 또는 겔의 형태와 같은 각종 형태, 또는 케라틴 섬유, 특히 인간 모발의 염색에 적합한 임의의 다른 형태일 수 있다.

본 발명의 방법은 상기에 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물을 젖거나 또는 마른 케라틴 섬유에 적용하는 방법이다.

산화제는 염색 조성물에 사용시 첨가할 수 있거나, 또는 이를 함유하는 산화 조성물을 이용하여 제공될 수 있거나, 본 발명의 염색 조성물에 동시에 또는 순차적으로 적용될 수 있다는 것을 주지해야 한다. 후자의 경우, 산화제는 본 발명에 따른 상기 염색 조성물 이외의 조성물에 함유될 수 있다.

한 특별한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은, 바람직하게는 사용시에, 염색에 적합한 매질 중에 하나 이상의 산화제를 함유하는 조성물과 혼합되며, 상기 산화제는 원하는 색상을 수득하기에 충분한 양으로 존재한다.

이어서 수득한 혼합물은 케라틴 섬유에 적용한다. 약 3 내지 50 분, 바람직하게는 약 5 내지 30 분의 작용 후, 케라틴 섬유를, 유리하게는 샴푸로 헹구어낸 후 재차 헹구어내고 건조시키거나 또는 건조되도록 한다.

산화 조성물은 또한 모발 염색용의 상기 정의된 조성물에 통상적으로 사용되는 각종 보조제를 함유할 수 있다.

산화제를 함유하는 산화 조성물의 pH 는, 염색 조성물과 혼합한 후, 케라틴 섬유에 적용될 수득된 조성물의 pH 가 바람직하게는 약 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 5 내지 11 의 범위가 되도록 한다.

이는 케라틴 섬유의 염색에 통상적으로 사용되며 상기 정의된 바와 같은 산성화제 또는 염기성화제를 수단으로 하여 원하는 값으로 조정될 수 있다.

케라틴 섬유에 최종적으로 적용되며, 산화제를 함유하는 조성물과 혼합되는 염색 조성물에 상응하는 즉시 사용가능한 조성물은, 액체, 크림 또는 겔 또는 케라틴 섬유, 특히 인간 모발을 염색하기에 적합한 기타 형태와 같은 각종 형태일 수 있다.

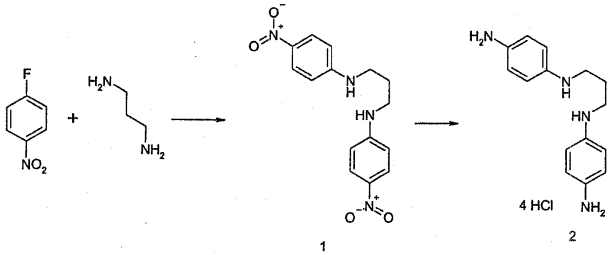
본 발명의 또다른 대상체는, 제 1 구획에는 상기 정의된 바와 같은 혼합 양이온성 염료를 함유하는 명도 상승(lightening) 염색 조성물을 포함하며, 제 2 구획에는 산화제를 포함하는, 다중구획 염색 기구 또는 "키트" 이다.

상기 기구에는 특허 FR-2 586 913 에 기재된 기구와 같은, 모발에 원하는 혼합물을 적용하기 위한 수단이 장착될 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지는 않고 설명한다.

실시예

실시예 1: 1,3-비스(4-아미노페닐아미노)-프로판 테트라히드로클로라이드 (2) 의 합성



단계 1: N,N'-비스(4-니트로페닐)-1,3-프로판디아민 (1) 의 합성

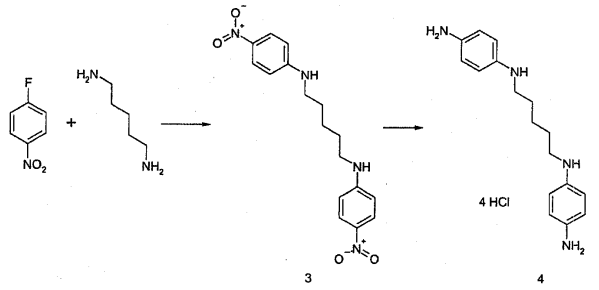
5 g 의 4-플루오로니트로벤젠 (35 mmol) 을 5 ml 의 DMSO 에 용해시킨다. 1 당량의 1,3-디아미노프로판 및 2.2 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가한다. 반응 매질은 60℃ 에서 20 시간 동안 유지한다. 이어서, 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시킨다. 상기 침전을 여과해, 물로 세척하고 건조시킨다.

단계 2: 1,3-비스(4-아미노페닐아미노)프로판 테트라히드로클로라이드 (2) 의 합성

1 리터의 수소발생기에, 니트로 화합물 1 을 500 ml 의 에탄올에 용해시킨다. 챠콜 상의 10% 팔라듐 (50% 물) 을 첨가하고, 수소발생기를 수소로 충전시킨다. 1 시간 30 분 동안의 반응 후에, 팔라듐을 여과하고, 20 ml 의 3M 히드로클로라이드 에탄올을, 이어서 300 ml 의 이소프로필 에테르를 여과물에 첨가한다. 수득한 침전을 여과하고, 히드로클로라이드 에탄올로부터 재결정화했다.

양성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

실시예 2: 1,3-비스(4-아미노페닐아미노)-펜탄 테트라히드로클로라이드 (4) 의 합성



단계 1: N,N'-비스(4-니트로페닐)-1,3-펜탄디아민 (3) 의 합성

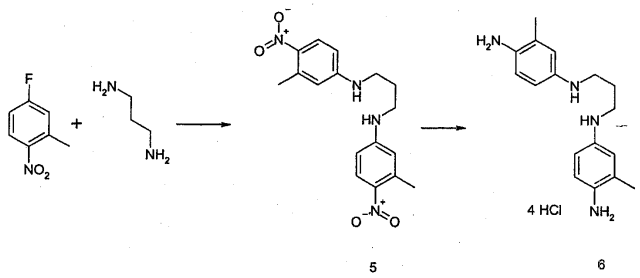
1.15 g 의 4-플루오로니트로벤젠 (8.15 mmol) 을 5 ml 의 DMSO 에 용해시켰다. 1 당량의 1,5-디아미노펜탄 및 4 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가했다. 반응 매질은 60℃ 에서 20 시간 동안 유지했다. 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시켰다. 상기 침전을 여과하고, 물로 헹군 후 건조시켰다.

단계 2: 1,3-비스(4-아미노페닐아미노)펜탄 테트라히드로클로라이드 (4) 의 합성

1 리터의 수소발생기에, 니트로 화합물 3 을 500 ml 의 에탄올에 용해시켰다. 챠콜 상의 10% 팔라듐 (50% 물) 을 첨가하고, 수소발생기를 수소로 충전시킨다. 1 시간 30 분 동안의 반응 후, 팔라듐을 여과하고, 20 ml 의 3M 히드로클로라이드 에탄올 및 이어서 300 ml 의 이소프로필 에테르를 여과물에 첨가했다. 수득된 침전을 여과하고 히드로클로라이드 에탄올로부터 재결정화했다.

앙성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

실시예 3: N4-{3-[(4-아미노-3-메틸페닐)아미노]프로필}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (6) 의 합성



단계 1: N,N'-비스(3-메틸-4-니트로페닐)-1,3-프로판디아민 (5) 의 합성

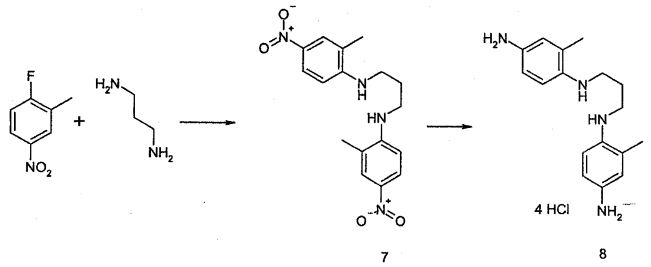
1.5 g 의 5-플루오로-2-니트로톨루엔 (9.67 mmol) 을 10 ml 의 DMSO 에 용해시켰다. 1.2 당량의 1,3-디아미노프로판 및 1.2 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가했다. 반응 매질을 80℃ 에서 24 시간 동안 유지했다. 이어서, 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시켰다. 상기 침전을 여과하고, 물로 헹구어 건조시켰다.

단계 2: N4-{3-[(4-아미노-3-메틸페닐)-아미노]프로필}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (6) 의 합성

전 단계 동안 수득된 생성물을 비등 아연/암모늄 클로라이드/물/에탄올 혼합물을 사용해 환원시켰다. 상응하는 아민을 테트라히드로클로라이드 형태로 단리시켰다.

앙성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

실시예 4: N1-{3-[(4-아미노-2-메틸-페닐)아미노]프로필}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (8) 의 합성



단계 1: N,N'-비스(2-메틸-4-니트로페닐)-1,3-프로판디아민 (7) 의 합성

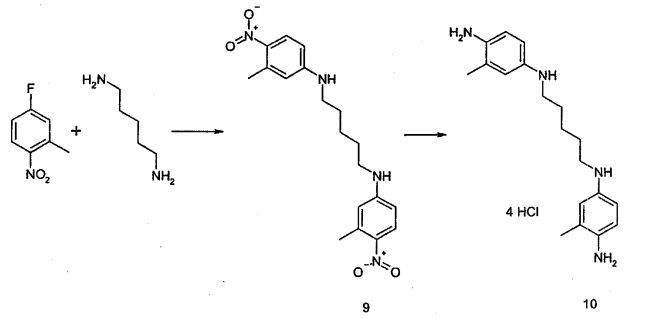
1.5 g 의 2-플루오로-5-니트로톨루엔 (9.67 mmol) 을 10 ml 의 DMSO 에 용해시켰다. 1 당량의 1,3-디아미노프로판 및 1.2 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가했다. 반응 매질을 80℃ 에서 24 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시켰다. 상기 침전을 여과하고, 물로 세척하고 건조시켰다.

단계 2: N1-{3-[(4-아미노-2-메틸페닐)-아미노]프로필}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (8) 의 합성

침전 단계 동안 수득한 생성물을 비등 아연/암모늄 클로라이드/물/에탄올 혼합물을 사용해 환원시켰다. 상응하는 아민을 테트라히드로클로라이드 형태로 단리하였다.

양성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

실시예 5: N4-{5-[(4-아미노-3-메틸페닐)아미노]펜틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (10) 의 합성



단계 1: N,N'-비스(3-메틸-4-니트로페닐)-1,5-펜탄디아민 (9) 의 합성

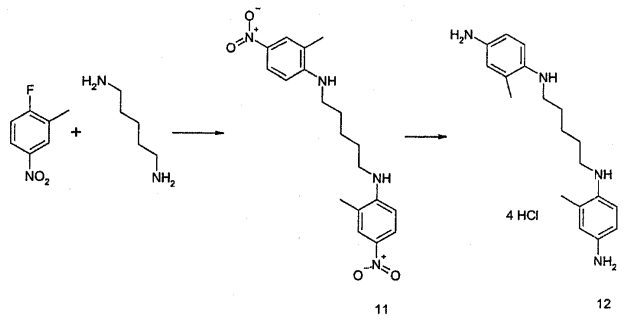
1.5 g 의 5-플루오로-2-니트로톨루엔 (9.67 mmol) 을 10 ml 의 DMSO 에 용해시켰다. 1.2 당량의 1,5-디아미노펜탄 및 1.2 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가했다. 반응 매질을 80℃ 에서 24 시간 동안 유지했다. 이어서, 상기 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시켰다. 상기 침전을 여과하고, 물로 헹구어 건조시켰다.

단계 2: N4-{5-[(4-아미노-3-메틸페닐)-아미노]펜틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (10) 의 합성

침전 단계 동안 수득한 생성물을 비등 아연/암모늄 클로라이드/물/에탄올 혼합물을 사용하여 환원시켰다. 상응하는 아민을 테트라히드로클로라이드 형태로 단리하였다.

양성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

실시예 6: N1-{5-[(4-아미노-2-메틸페닐)아미노]펜틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (12) 의 합성



11 12

단계 1: N,N'-비스(2-메틸-4-니트로페닐)-1,5-펜탄디아민 (11) 의 합성

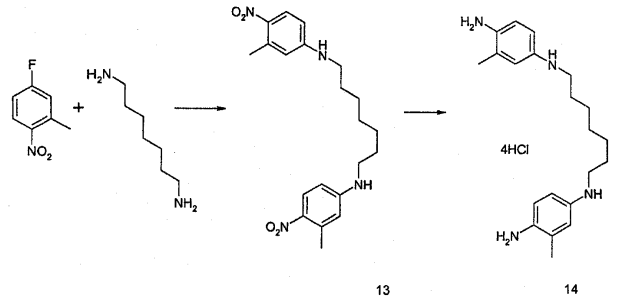
1.5 g 의 2-플루오로-5-니트로톨루엔 (9.67 mmol) 을 10 ml 의 DMSO 에 용해시켰다. 1.2 당량의 1,5-디아미노펜탄 및 1.2 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가했다. 반응 매질을 80℃ 에서 24 시간 동안 유지했다. 이어서, 상기 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시켰다. 상기 침전을 여과하고, 물로 세척한 후 건조시켰다.

단계 2: N1-{5-[(4-아미노-2-메틸페닐)-아미노]펜틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (12) 의 합성

전 단계 동안 수득된 생성물을 비등 아연/암모늄 클로라이드/물/에탄올 혼합물을 사용하여 환원시켰다. 상응하는 아민을 테트라히드로클로라이드 형태로 단리시킨다.

앙성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

실시예 7: N4-{7-[(4-아미노-3-메틸페닐)아미노]헵틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (14) 의 합성



13 14

단계 1: N,N'-비스(3-메틸-4-니트로페닐)-1,7-헵탄디아민 (13) 의 합성

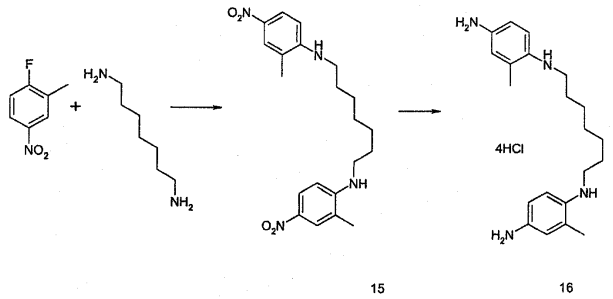
1.5 g 의 5-플루오로-2-니트로톨루엔 (9.67 mmol) 을 10 ml 의 DMSO 에 용해시킨다. 1.2 당량의 1,7-디아미노헵탄 및 1.2 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가한다. 반응 매질을 80℃ 에서 24 시간 동안 유지한다. 상기 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시킨다. 상기 침전을 여과하고, 물로 헹구고 건조시킨다.

단계 2: N4-{7-[(4-아미노-3-메틸페닐)-아미노]헵틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (14) 의 합성

전 단계 동안 수득된 생성물을 비등 아연/암모늄 클로라이드/물/에탄올 혼합물을 사용해 환원시킨다. 상응하는 아민을 테트라히드로클로라이드 형태로 단리한다.

앙성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

실시예 8: N1-{7-[(4-아미노-2-메틸페닐)아미노]헵틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (16) 의 합성



15 16

단계 1: N,N'-비스(2-메틸-4-니트로페닐)-1,7-헵탄디아민 (15) 의 합성

1.5 g 의 2-플루오로-5-니트로톨루엔 (9.67 mmol) 을 10 ml 의 DMSO 에 용해시켰다. 1.2 당량의 1,7-디아미노헵탄 및 1.2 당량의 트리에틸아민을 상기 용액에 첨가했다. 반응 매질을 80℃ 에서 24 시간 동안 유지한다. 이어서, 상기 혼합물을 잘게 부순 얼음 상에 붓고, 침전을 형성시킨다. 상기 침전을 여과하고, 물로 헹구고 건조시킨다.

단계 2: N1-{7-[(4-아미노-2-메틸페닐)-아미노]헵틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드 (16) 의 합성

전 단계에서 수득한 침전을 비등 아연/암모늄 클로라이드/물/에탄올 혼합물을 사용하여 환원시킨다. 상응하는 아민을 테트라히드로클로라이드 형태로 단리시킨다.

양성자 NMR 및 질량 스펙트럼은 생성물의 예상 구조와 일치했다.

염색의 실시예

하기 조성물을 제조한다:

성분	함량
이중 파라-페닐렌디아민 (*)	3 $\times 10^{-3}$ 몰%
2,4-디아미노페녹시에탄올 디히드로클로라이드 (커플러 (6 $\times 10^{-3}$ 몰))	1.45 g%
2 mol 의 글리세롤로 폴리글리세롤화된 올레일 알콜	4 g%
4 mol 의 글리세롤로 폴리글리세롤화된 올레일 알콜	5.69 g% AM
올레산	3 g%
2 mol 의 에틸렌 옥시드를 함유하며, Akzo 에 의해 상표명 Ethomeen 012 로 시판되는 올레일아민	7 g%
디에틸아미노프로필 라우릴아미노숙시네메이트, 나트륨염, 55% AM 함유	3.0 g% AM
올레일 알콜	5 g%
올레산 디에탄올아미드	12 g%
에틸 알콜	7 g%
프로필렌 글리콜	3.5 g%
디프로필렌 글리콜	0.5 g%
프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	9 g%
산화방지제/봉쇄제	qs
암모늄 아세테이트	0.8 g%
35% 수용액으로서의 나트륨 메타비스설파이트	0.45 g%
20% 암모니아수	10 g%
탈이온수 qs	100 g%

(*) 제 1 계열의 시험:

하기를 비교한다:

- 실시예 1 에서 수득한 화합물, 즉 1,3-비스(4-아미노페닐아미노)프로판 테트라히드로클로라이드 2 **(본 발명의 화합물 C3)** 과

- 우선, **비교예 화합물 C2** , 즉, 1,2-비스(4-아미노페닐아미노)에탄 테트라히드로클로라이드, 및

- 두번째로, **비교예 화합물 C4** , 즉, 1,4-비스(4-아미노페닐아미노)부탄 테트라히드로클로라이드.

(*) 제 2 계열의 시험:

하기를 비교한다:

- 실시예 2 에서 수득한 화합물, 즉 1,5-비스(4-아미노페닐아미노)펜탄 테트라히드로클로라이드 **(본 발명의 화합물 C5)** 과

- 우선, 상기 언급된 **비교예 화합물 C4** , 및

- 두번째로, **비교예 화합물 C6** , 즉, 1,6-비스(4-아미노페닐아미노)헥산 테트라히드로클로라이드.

비교예 화합물은 실시예 1 및 2 에 상술된 것과 유사한 방법으로 수득된다.

이어서, 각각의 조성물은 20-부피의 수성 과산화수소 크림 (등중량) 에 적용한 후, 90% 회색 모발이 포함된 내추럴 (NG) 및 퍼머넌트-웨이브 (PWG) 모발에 적용한다.

정치 시간은 30 분이며, "제형물/타래" 조 비율은 10 이다.

모발의 타래는 후속적으로 샴푸로 세정한 후 건조시킨다.

수득한 결과:

건조 후, 발색의 증가는 시각적으로 평가된다.

이에 따라, 청색 색상은 각각의 조성물에 대해 수득된다.

이는 L*a*b* (CM 2002 비색계, 광원 D65-10°CSI) 를 측정하여 유사하게 평가된다.

L* 의 값은, 0 (암) 내지 100 (명) 의 범위에서 측정된다. 모발이 더 발색될수록, L* 값은 더 작아진다.

차별 정도는 하기 수학식에 따라 계산된다:

$$\text{차별 정도} = \sqrt{(L_{NG}^* - L_{PWG}^*)^2 + (a_{NG}^* - a_{PWG}^*)^2 + (b_{NG}^* - b_{PWG}^*)^2}$$

[식 중, L^*_{NG}, a^*_{NG} 및 b^*_{NG} 는 90% 의 회색 모발을 포함하는 천연 모발 상에서의 비색값을 나타내며, L^*_{PWG}, a^*_{PWG} 및 b^*_{PWG} 는 90% 의 회색 모발을 포함하는 퍼머넌트 웨이브 모발 상에서의 비색값을 나타낸다].

하기 표는 수득한 결과를 요약한다:

제 1 계열의 시험

	L*	a*	b*	차별 정도
비염색 모발	55.34	0.62	11.60	
C3 본 발명	26.17	-0.13	-10.59	6.70
C2 비교예	40.34	-0.47	-3.23	9.27
C4 비교예	29.05	-0.29	-13.50	9.92

제 2 계열의 시험

	L*	a*	b*	차별 정도
비염색 모발	55.34	0.62	11.60	
C5 본 발명	21.57	2.37	-9.97	6.05
C4 비교예	29.05	-0.29	-13.50	9.92
C6 비교예	36.99	-2.79	-4.56	8.81

상기 결과들은 본 발명의 조성물이 더 작은 값의 L* 로 인해, 본 발명에 따른 조성물이 염료 중에 더 나은 흡수를 유도한다는 것을 보여준다.

더욱이, 이들은 차별 정도가 비교예 화합물을 함유하는 조성물로 수득되는 것보다 더 낮아 더 나은 색상의 균일성을 유도한다.

염색예 1.1 내지 1.9									
실시예	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9
N4-{3-[(4-아미노-3-메틸페닐)아미노]-프로필}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드6	10^{-3} mol	10^{-3} mol							
N4-{5-[(4-아미노-3-메틸페닐)아미노]-펜틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드10			10^{-3} mol	10^{-3} mol					
N1-{5-[(4-아미노-2-메틸페닐)아미노]-펜틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드12					10^{-3} mol				
N4-{7-[(4-아미노-3-메틸페닐)아미노]-헵틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드14						10^{-3} mol	10^{-3} mol		
N1-{7-[(4-아미노-2-메틸페닐)아미노]-헵틸}-2-메틸벤젠-1,4-디아민 테트라히드로클로라이드16								10^{-3} mol	10^{-3} mol
2-(2,4-디아미노페녹시)에탄올 디히드로클로라이드	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol	10^{-3} mol
염색 지지체	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(1)	(2)	(1)	(2)
탈이온수 qs	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
수득한 색조	진한 청-녹 회색	청-녹색	진한 청-회색	진한 청색	회색	진한 청-녹 회색	진한 청색	회색	청-녹 회색

(*): 염료 지지체 (1) pH 7	
96° 에틸 알콜	20.8 g
35% 수용액으로서의 나트륨 메타비스설파이트	0.23 g AM
40% 수용액으로서의 디에틸렌트리아민펜타아세트산의 펜타나트륨염	0.48 g AM
60% 수용액으로서의 C_8-C_{10}알킬 폴리글루코시드	3.6 g AM
벤질 알콜	2.0 g
8 개의 에틸렌 옥시드 단위를 포함하는 폴리에틸렌 글리콜	3.0 g
Na_2HPO_4	0.28 g
KH_2PO_4	0.46 g

(*): 염료 지지체 (2) pH 9.5	
96° 에틸 알콜	20.8 g
35% 수용액으로서의 나트륨 메타비스설파이트	0.23 g AM
40% 수용액으로서의 디에틸렌트리아민펜타아세트산의 펜타나트륨염	0.48 g AM
60% 수용액으로서의 C_8-C_{10} 알킬 폴리글루코시드	3.6 g AM
벤질 알콜	2.0 g
8 개의 에틸렌 옥시드 단위를 포함하는 폴리에틸렌 글리콜	3.0 g
NH_4Cl	4.32 g
20% NH_3 를 함유하는 암모니아수	2.94 g

사용시, 각각의 조성물은 20-부피 과산화수소 수용액 (6중량%) 에 해당하는 중량으로 혼합한다. 최종 pH 인 9.5 를 수득했다.

수득한 각각의 혼합물을 회색 모발 90% 를 포함하는 회색 모발의 타래에 적용했다. 30 분의 정치 시간 후, 타래들을 헹구었고, 표준 샴푸를 사용해 세정하고, 재차 헹군 후 건조시켰다.

수득한 색조는 상기 표에 기재되어 있다.

발명의 효과

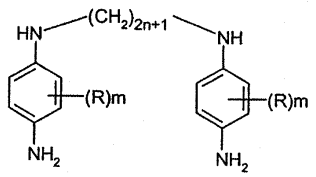
본 발명에 따른 염색 조성물은 외부 제제에 비해 빠른 진하며, 비차별적인 색상을 수득하는 것을 가능하게 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1 의 화합물 및 그의 부가염:

[화학식 1]



[식 중:

- R 은 C_1-C_2 알킬 라디칼; C_1-C_2 알콕시 라디칼을 나타내며;
- m 은, 상동이거나 또는 상이할 수 있으며, 0 내지 4 의 정수를 나타내며;
- n 은 1 내지 3 의 정수를 나타내며;
- 단, n 이 1 인 경우, m 은 0 이외의 정수이다].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 화학식 1 에서 m 이 0 인 것을 특징으로 하는 화합물.

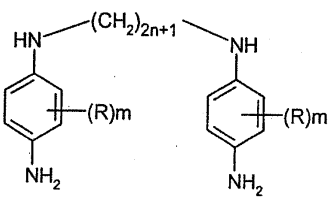
청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 1 에서 n 이 2 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4.

인간 케라틴 섬유를 포함하는 케라틴 섬유를 염색하기에 적합한 매질 내에 하나 이상의 하기 화학식 1a 의 화합물 및 그의 부가염을 함유하는 것을 특징으로 하는 염색 조성물:

[화학식 1a]



[식 중:

- R 은 C_1-C_2 알킬 라디칼; C_1-C_2 알콕시 라디칼을 나타내며;

- m 은, 상동이거나 또는 상이할 수 있고, 0 내지 4 의 정수를 나타내며;
- n 은 1 내지 3 의 정수를 나타낸다].

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 화학식 1a 에서 n 이 1 인 경우, m 이 0 이외의 정수인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 화학식 1a 에서, m 은 0 또는 1 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7.

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 화학식 1a 에서 n 이 2 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 화학식 1a 의 화합물의 함량이 염색 조성물의 중량에 대해서 0.001 중량% 내지 10 중량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9.

제 4 항에 있어서, 화학식 1a 의 화합물 이외에 하나 이상의 추가적인 산화 베이스를, 임의로는 하나 이상의 커플러와 함께 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 부가적인 산화 베이스가 파라-페닐렌디아민, 화학식 1a 의 화합물 이외의 비스(페닐)알킬렌디아민, 파라-아미노페놀, 오르토-아미노페놀 및 복소환 베이스, 및 이들의 부가염으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제 9 항에 있어서, 부가적인 산화 베이스의 함량이 염색 조성물의 중량에 대해 0.001 중량% 내지 10 중량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제 9 항에 있어서, 커플러가 메타-페닐렌디아민, 메타-아미노페놀, 메타-디페놀, 나프탈렌계 커플러 및 복소환 커플러, 및 이들의 부가염으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 커플러 함량이 염색 조성물의 중량에 대해 0.001 중량% 내지 10 중량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제 4 항에 있어서, 하나 이상의 중성, 음이온성 또는 양이온성 직접 염료를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 직접 염료가 단독 또는 혼합물로서의 니트로벤젠 염료, 아조 염료, 아조메틴 염료, 아진 염료, 메틴 염료, 테트라아자펜타메틴 염료, 퀴논 염료, 안트라퀴논 염료, 나프토퀴논 염료, 벤조퀴논 염료, 페노티아진 염료, 인디고이드 염료, 인도아민 염료, 잔텐 염료, 페난트리딘 염료, 프탈로시아닌 염료, 트리아릴메탄계 염료 및 중성 염료 유형의 염료로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16.

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서, 직접 염료의 함량이 염색 조성물의 0.001 중량% 내지 20 중량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제 4 항에 있어서, 하나 이상의 산화제를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 산화제가 과산화수소, 과산화우레아, 알칼리 금속 브로메이트, 과붕산염 및 과황산염과 같은 과염, 및 퍼옥시다아제 및 2- 또는 4-전자 옥시도리덕타아제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19.

인간 케라틴 섬유를 포함하는 케라틴 섬유의 산화 염색 방법으로서, 제 4 항, 제 5 항, 제 9 항 내지 제 15 항, 제 17 항 및 제 18 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 염색 조성물을 젖거나 또는 마른 섬유에 원하는 색상을 수득하기에 충분한 시간 동안 적용시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 산화제가 제 4 항, 제 5 항, 제 9 항 내지 제 15 항 및 제 17 항 중 어느 한 항의 조성물 이외의 조성물에 함유되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 1 구획에는 제 4 항, 제 5 항, 제 9 항 내지 제 15 항 및 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 염색 조성물을 포함하며, 제 2 구획에는 산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 다중구획 기구.

청구항 22.

제 6 항에 있어서, 화학식 1a 에서, m 이 0 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 23.

제 8 항에 있어서, 화학식 1a 의 화합물의 함량이 염색 조성물의 중량에 대해서 0.005 중량% 내지 6 중량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 24.

제 16 항에 있어서, 직접 염료의 함량이 염색 조성물의 0.01 중량% 내지 10 중량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 25.

제 18 항에 있어서, 산화제가 과산화수소인 것을 특징으로 하는 조성물.