



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월12일  
(11) 등록번호 10-1047949  
(24) 등록일자 2011년07월04일

(51) Int. Cl.

C09B 69/06 (2006.01) A61K 8/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7015686

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년02월16일

심사청구일자 2009년02월02일

(85) 번역문제출일자 2005년08월24일

(65) 공개번호 10-2005-0116800

(43) 공개일자 2005년12월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/050132

(87) 국제공개번호 WO 2004/076564

국제공개일자 2004년09월10일

(30) 우선권주장

03100445.0 2003년02월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

03102284.1 2003년07월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

WO1995001772 A1

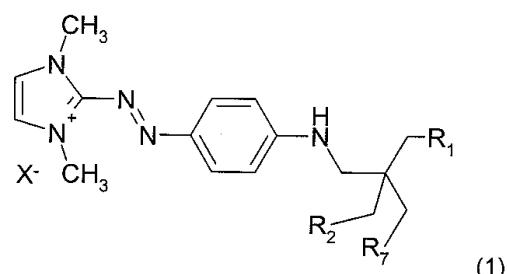
전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 조호정

(54) 양이온성 염료, 그의 제조 방법 및 용도

**(57) 요 약**

본 발명은 신규한 하기 일반식(1)의 양이온성 염료에 관한 것이다:

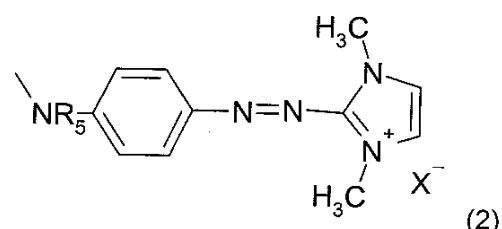


상기 식에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 수소, 히드록실; 비치환 또는 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 아릴 라디칼 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알콕시; 또는 -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>이고,

R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬이며,

R<sub>2</sub>는 수소, 히드록실, 비치환 또는 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, 아릴 라디칼 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알콕시, -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, 또는 하기 일반식(2)의 유기 라디칼이고:



$R_5$ 는 수소, 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼 또는  $C_1-C_6$  알킬이고, 그리고

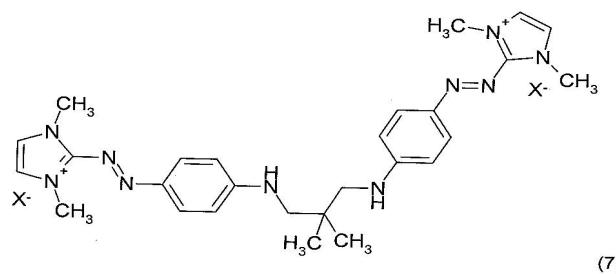
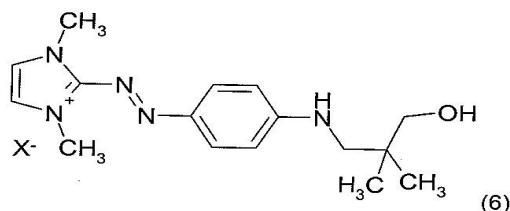
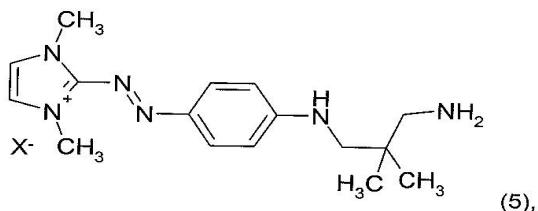
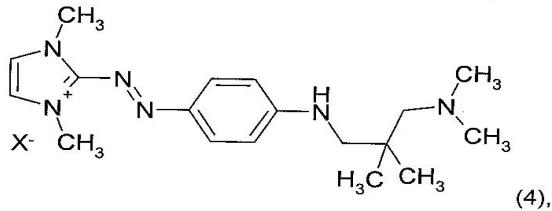
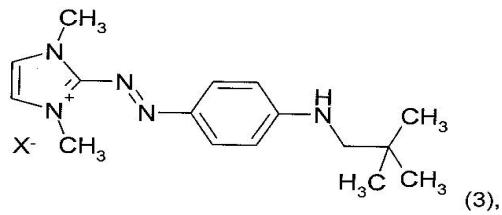
$X^-$ 는 음이온이다.

본 발명은 또한 기타 염료를 포함하는 조성물, 그의 제조방법, 및 캐라틴, 모, 피혁, 실크, 셀룰로오스 또는 폴리아미드와 같은 유기 물질, 바람직하기로는 인간 모발을 염색하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

## 청구항 1

하기 일반식(3), (4), (5), (6) 및 (7)의 화합물로부터 선택된 양이온성 염료:



상기 식에서,

$X^-$ 는 음이온이다.

## 청구항 2

삭제

## 청구항 3

삭제

## 청구항 4

삭제

## 청구항 5

삭제

## 청구항 6

제 1항에서 정의한 일반식(3), (4), (5), (6) 또는 (7)의 단일 양이온성 염료 1 이상을 포함하는 조성물.

## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

제 6항에 있어서, 단일 산화성 염료 1 이상; 또는 단일 산화성 염료 및 산화제 1 이상을 더 포함하는 조성물.

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

제 1항에서 정의한 일반식(3), (4), (5), (6) 또는 (7)의 단일 양이온성 염료 1 이상, 또는 제 6항 또는 제 8항에 따른 조성물을 유기 물질과 접촉시키는 것을 포함하는 유기 물질을 염색하는 방법.

## 청구항 11

삭제

## 청구항 12

삭제

## 청구항 13

삭제

## 명세서

## 기술분야

[0001]

본 발명은 신규 양이온성 염료, 그의 조성물, 그의 제조 방법 및 케라틴 섬유, 모, 가죽, 실크, 셀룰로오스 또는 폴리아미드와 같은 유기 물질, 특히 케라틴-함유 섬유, 면 또는 나일론, 바람직하게는 모발, 보다 바람직하게는 인간의 모발을 염색하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002]

예컨대 WO 95/01772호, WO 95/15144호, EP 714 954호 및 EP 318 294호로 부터 양이온성 염료는 예컨대 케라틴, 견, 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체와 같은 유기 물질 및 예컨대 폴리아미드와 같은 합성 섬유를 염색시키기 위해 사용될 수 있음이 공지되어 있다. 양이온성 염료는 아주 우수한 색조를 나타낸다. 단점은 가수분해 및 광에 불충분한 견뢰도, 환원 또는 산화 조건하에서 이들의 부적합한 안정성 및 이들의 불충분한 저장 안정성이다(참조: John F. Corbett: "The Chemistry of Hair-Care Products", JSCD August 1976, 290쪽).

## 발명의 상세한 설명

[0003]

본 발명의 실제 기술적 문제는 세척, 광, 샴푸 및 문지르기에 대하여 우수한 견뢰도 특성을 갖는 깊은 염색을 특징으로 하고 또 환원 또는 산화 염색 조건하에서 유기 물질을 염색하는데 있어 충분한 안정성을 나타내는 우수한 염료를 제공하는 것이다.



수 있거나, 또는  $C_5$  알킬 이상, 모노시클릭 또는 폴리시클릭일 수 있고, O, S, N, NH와 같은 혼례로 원자를 사용 중간에 갖거나(예를 들면  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ , 또는  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ , 또는  $-CH_2CH_2-O-CH_3$ , 또는  $-CH_2-O-CH_3$ ) 갖지 않을 수 있다.

[0021]  $C_1-C_8$ 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸 또는 2-에틸헥실이다.

[0022]  $C_1-C_6$ 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, n-헥실이다.

[0023]  $C_1-C_4$ 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸 또는 t-부틸이다.

[0024]  $C_1-C_6$ 알콕시는  $O-C_1-C_6$ 알킬, 바람직하게는  $O-C_1-C_4$ 알킬이다.

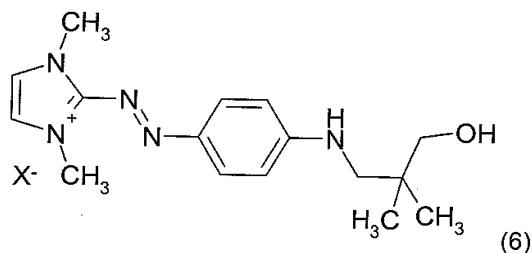
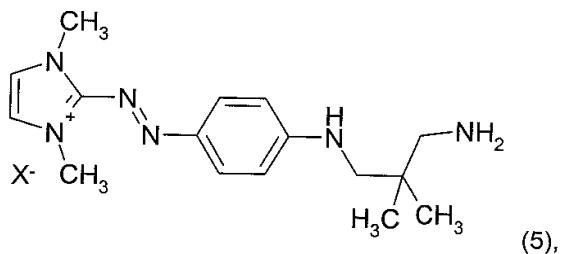
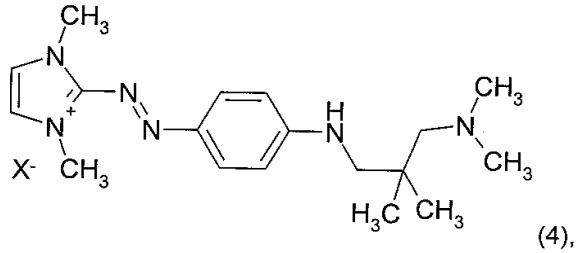
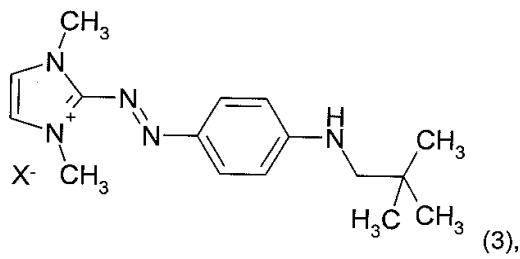
[0025] 아릴 라디칼은 예컨대 비치환 또는 치환된 페닐-, 벤질- 또는 톨릴이다.

[0026] 할라이드는 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드, 특히 클로라이드 및 플루오라이드이다.

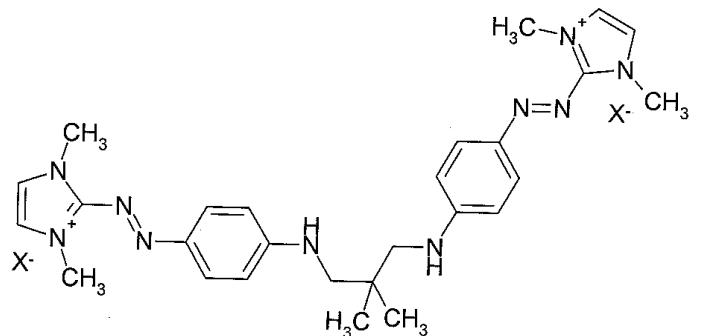
[0027] "음이온"은 예컨대 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 요오다이드 및 플루오라이드, 술페이트, 수소 술페이트, 포스페이트, 봉소 테트라플루오라이드, 카보네이트, 비카보네이트, 옥살레이트 또는  $C_1-C_8$ 알킬 술페이트, 특히 메틸 술페이트 또는 에틸 술페이트와 같은 유기 또는 무기 음이온을 의미하고; 음이온은 또한 락테이트, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트 또는 예컨대 염화아연 이중 염과 같은 복합 음이온을 의미한다.

[0028] 음이온은 특히 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 또는 플루오라이드, 술페이트, 수소 술페이트, 메틸 술페이트, 포스페이트, 포르메이트, 아세테이트 또는 락테이트이다. 음이온은 보다 특히 클로라이드, 요오다이드, 메틸 술페이트, 포르메이트 또는 아세테이트이다.

[0029] 특히 하기 일반식(3), (4), (5), (6) 또는 (7)의 양이온성 염료가 가장 바람직하다:



[0030]



[0031]

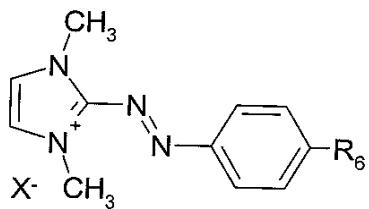
상기 식에서,

[0032]

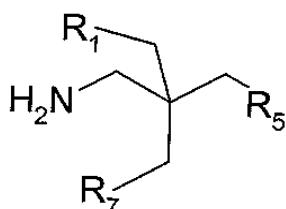
X<sup>-</sup>는 음이온이다.

[0033]

본 발명은 또한 T. Deligeorgiev 일행이 지은 "Dyes and Pigments", Vol. 31(3), 219~224면, 1996"에 기재된 바와 같은 공지 방법으로 얻어질 수 있는 일반식(8)의 화합물을 하기 일반식(9)의 아민과 반응시키는 것을 포함하는 일반식(1)의 염료, 바람직하게는 일반식(3), (4), (5), (6) 또는 (7)의 염료의 제조 방법에 관한 것이다:



(8)



(9)

[0035]

상기 식에서,

R6는 C1-C6알콕시 또는 할라이드, 바람직한 할라이드는 염화물 또는 불화물이고,

X<sup>-</sup>는 음이온이고,R1, R5는 R7은 서로 독립적으로 수소, 히드록실, 비치환 또는 치환된 C1-C6알킬, 아릴 라디칼 또는 C1-C6 알콕시; 또는 -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>O]고,R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼, 바람직하게는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬이고, 바람직하게는 R<sub>1</sub>이 수소이다.

상기 반응은 일반적으로 일반식(8)의 화합물과 일반식(9)의 아민을 접촉시킴으로써, 이를테면 출발 화합물을 함께 혼합하거나 출발 화합물을 다른 화합물에 적가함으로써 개시된다.

통상, 온도는 출발 화합물을 혼합하는 동안 290~300° K 범위 내이다.

일반식(8)의 화합물 대 일반식(9)의 아민의 몰비는 일반적으로 5:1 내지 1:5, 바람직하게는 3:1 내지 1:3, 보다 바람직하게는 2:1 내지 1:1 범위에서 선택한다.

반응 시간은 일반적으로 출발 화합물의 반응성, 선택된 반응 온도 및 소망의 전환율에 따라 달라진다. 선택된 반응 시간은 통상 1시간 내지 3일의 범위에 있다.

일반식(8)의 화합물과 일반식(9)의 아민의 반응 온도는 293~363° K, 특히 323~355° K, 보다 특히 333~355° K에서 선택하는 것이 바람직하다.

선택된 반응 압력은 일반적으로 70 kPa~10 MPa, 특히 90 kPa~5 MPa, 보다 바람직하게는 대기압이다.

일반식(8)의 화합물과 일반식(9)의 아민의 반응은 촉매 존재 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

일반식(8)의 화합물 대 촉매의 몰비는 일반적으로 10:1 내지 1:5, 특히 10:1 내지 1:1의 범위에서 선택한다.

적당한 촉매의 예로는 알칼리 금속 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알콕시드, 이를테면 나트륨, 칼륨 또는 리튬 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알콕시드, 바람직하게는 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드 또는 리튬 메톡시드, 또는 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 리튬 에톡시드; 또는 3급 아민, 예를 들면 피리딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 치누글리딘, N-메틸피페리딘; 또는 알칼리 금속 아세테이트, 예를 들면 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 또는 리튬 아세테이트가 있다. 바람직한 것은 칼륨 아세테이트, 나트륨 메톡시드, 피리딘 및 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄이다.

얻어진 반응 혼합물은 293~363° K, 특히 323~355° K, 보다 특히 333~355° K의 선택된 범위 내에서 후속적으로 교반되는 것이 권장되고 있다. 후속적인 교반을 위해 선택된 시간은 일반적으로 1~24 시간이다.

또한, 상기 반응은 용매를 사용하거나 용매없이 실시할 수 있지만, 바람직하게는 용매 내에서 실시한다. 유기

용매 또는 용매 혼합물이 더욱 바람직하다.

[0053] 본 발명의 범위 내에서, 용매는 유기 용매 및 물, 또는 유기 용매의 혼합물 또는 유기 용매와 물의 혼합물이다.

[0054] 유기 용매는 예컨대 알코올, 이를테면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올 또는 글리콜, 특히 이소프로판올과 같은 양자성 또는 비양자성 극성 유기 용매, 또는 아세토니트릴 또는 프로피오니트릴과 같은 니트릴, 또는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 또는 N-메틸피리딘과 같은 아미드, 또는 디메틸술록시드와 같은 술폴시드, 또는 이들의 혼합물이다.

[0055] 용매에 대한 일반식(8) 화합물의 중량비는 일반적으로 20~90 중량%, 특히 30~60 중량%이다.

[0056] 제조된 생성물은 유리하게 실시되고 분리될 수 있으며, 필요한 경우 정제될 수 있다.

[0057] 통상, 작업은 280° ~ 300° K, 특히 290° ~ 300° K에서 반응 혼합물의 온도를 감소시킴으로써 시작한다.

[0058] 온도는 수 시간에 걸쳐 서서히 감소시키는 것이 유리할 수 있다.

[0059] 일반적으로, 반응 생성물을 여과한 다음 물 또는 염 용액으로 세척한 다음 건조시킨다.

[0060] 여과는 표준 여과 장치, 예컨대 바람직하게는 진공하의 뷔크너 깔때기, 필터 프레스, 가압 흡입 필터로 실시한다.

[0061] 상기 건조 온도는 가해진 압력에 따라 달라진다. 건조는 통상 진공중, 50~200 밀리바에서 실시된다.

[0062] 건조는 313~363° K(40~90°C), 특히 323~353° K, 보다 특히 328~348° K의 온도에서 실시된다.

[0063] 생성물은 분리된 다음 재결정에 의해 정제되는 것이 유리한 것으로 판명되었다.

[0064] 유기 용매 및 용매 혼합물이 재결정화에 적합하다. 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 또는 부탄올, 특히 2-프로판올이 바람직하다.

[0065] 본 발명에 따른 일반식(1)의 염료는 케라틴, 모, 가죽, 견, 셀룰로오스 또는 폴리아미드와 같은 유기 물질, 특히 케라틴-함유 섬유, 면 또는 나일론, 바람직하게는 인간의 모발을 염색하기에 적합하다.

[0066] 모발을 착색하기 위한 착색 조성물에 특히 바람직하다. 이러한 조성물에 적합한 다른 첨가제는 모발 착색에 통상적인 첨가제, 예컨대 추가의 염료, 계면활성제, 용매, 향료, 중합성 보조제, 중점제 및 광 안정화제를 포함한다.

[0067] 본 발명에 따라 사용된 염료 혼합물의 색조 및 색 견뢰도의 다양성은 모발 착색 조성물 분야에서 사용되는 다른 염료와의 조합에 의해 증가될 수 있다. 이들은 산화 염료 및 직접 염료와 쉽게 조합될 수 있으며, 직접 염료는 음이온성 또는 양이온성이거나 또는 하전되지 않을 수 있다.

[0068] 모든 착색 조성물에서, 사용될 상이한 복수의 착색제는 예컨대 독일 특히 출원 197 17 224.5에 기재된 바와 같이 1급 또는 2급 아미노기를 갖는 방향족 화합물, 질소-함유 헤테로사이클, 방향족 히드록시 화합물 또는 아미노 산과 함께 사용될 현상제 및 커플러 화합물군으로부터 선택되는 상이한 복수의 산화 염료 전구체일 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 염료 혼합물은 황색 내지 청색 범위의 칼라 색조를 생성하며 그 견뢰도 특성이 우수하다. 광 견뢰도 및 세척에 대한 견뢰도 특성 및 이미 짙은 칼라로 착색된 모발이 색조에서 분명하게 변경되는 특성이 바람직하다.

[0070] 또 다른 구체예로서, 칼라 색조의 변경을 위하여, 본 발명에 따른 착색 조성물은 본 발명에 따른 염료 조성물 이외에, 예컨대 니트로아닐린, 니트로페닐렌디아민, 니트로아미노페놀, 안트라퀴논, 인도페놀, 페나진, 페노티아진 및 메틴으로 구성된 군으로부터 선택되는 통상적인 직접 염료를 포함한다.

[0071] 본 발명에 따른 염료 혼합물과 조합하기에 적합한 것은 US-5 298 029호, US-5 360 930호, US-5 169 403호, US-5 256 823호, US-5 135 543호, EP-A-818 193호, US-5 486 629호 및 EP-A-758 547호에 기재된 것과 같은 양이온화된 니트로아닐린 및 안트라퀴논 염료이다.

[0072] 양이온성 직접 염료, 예컨대 GB-A-2 319 776호에 기재된 양이온성 아조 염료뿐만 아니라 DE-A-299 12 327호에 기재된 옥사진 염료 및 이들과 기타 직접 염료의 혼합물이 조합에 적합하다.

[0073] 예컨대 WO 95/01772호, WO 95/15144호, EP 714 954호 및 EP 318 294호에 따른 양이온성 직접 염료가 조합에 또

한 적합하다.

[0074] 또한, 본 발명에 따른 착색 조성물은 천연 산출 염료, 예컨대 헤나 레드, 헤나 중성, 헤나 블랙, 카모마일 꽃, 백단, 흥차, 갈매나무 껍질, 샐비어, 캄페체, 서양꼭두서니 뿌리, 카테큐, 세드레 및 알카네트 뿌리를 포함할 수 있다. 이러한 착색 방법은 예컨대 EP-A-404 868호에 기재되어 있다.

[0075] 다른 통상적인 염료 성분에 관하여, "Dermatology", Ch. Culnan, H. Maibach 편찬, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250 (직접 염료) 및 chapter 8, pages 264-267 (산화 염료) 및 "Europaeisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, The European Commission 편찬, (Bundesverband der deutschen Inudstrie- und Handelsunternehmen fur Arzneimittel, Reformwaren und Koerperpflegemittel e.V., Mannheim으로 부터 디스켓 형태로 입수가능)을 참조할 수 있다.

[0076] 산화 염료 전구체(존재할 경우) 또는 염료 각각은 단일 화합물일 필요는 없지만, 본 발명에 따른 착색 조성물은 개별 염료에 대한 제조 과정에 따라서 다소량의 추가의 성분을 더 포함할 수 있으며, 이러한 성분은 착색 결과에 대하여 나쁜 영향을 주지 않거나 또는 다른 이유, 예컨대 독성학적 이유로 배제될 필요가 없는 것이어야 한다.

[0077] 본 발명에 따른 염료 혼합물은 이하에 나타낸 모발의 염색에 사용되는 다른 염료 및/또는 보조제와 조합되어 사용될 수 있다:

● EP-A-810 851호에 기재된 바와 같은 옅은 착색을 달성하기 위한 산화제,

● DE-A-197 13 698호 또는 WO 99/40895호에 기재된 바와 같은 영구-웨이브 고정액 형태의 산화제,

● EP-A-850 636호, EP-A-850 637호, EP-A-850 638호 및 EP-A-852 135호에 기재된 바와 같은 산화 염색 조성물,

● WO 99/17730호 및 WO 99/36034호에 기재된 바와 같은 옥시도리덕타아제 효소 존재하의 산화 염료,

● WO 99/20234호에 기재된 바와 같은 자동산화성 산화염료, 또는

● WO 99/20235호에 기재된 바와 같은 니트로벤젠 유도체.

[0084] 본 발명에 따른 착색 조성물은 45°C 미만의 생리적으로 허용가능한 온도에서 진한 착색을 낸다. 이들은 인간의 모발을 착색하는데 특히 적합하다. 인간 모발에 사용하기 위하여, 상기 착색 조성물은 화장품용 수성 담체에 혼입될 수 있다. 적합한 화장품용 수성 담체는 예컨대 크림, 에멀젼, 젤 및 계면활성제-함유 발포 용액, 예컨대 샴푸 또는 케라틴-함유 섬유에 사용하기에 적합한 다른 제제를 포함한다. 이러한 사용 형태는 Research Disclosure 42448 (1999년 8월)에 자세하게 기재되어 있다. 필요한 경우, 착색 조성물을 예컨대 US-3 369 970 호에 기재된 바와 같은 무수 담체에 혼입시킬 수 있다. 본 발명에 따른 착색 조성물은 착색 빛이나 착색 브러시를 사용하여 DE-A-3 829 870호에 기재된 바와 같은 착색 방법에 특히 적합하다.

[0085] 본 발명에 따른 착색 조성물은 이러한 제제에 공지된 다른 활성 성분, 첨가제 또는 보조제를 더 포함할 수 있다. 많은 경우에서 착색 조성물은 1 이상의 계면활성제를 포함하며, 원칙적으로 음이온성, 쯔비티이온성 (witterionic), 양쪽성 및 비이온성 계면활성제가 적합하다. 그러나 많은 경우, 음이온 및 비이온성 계면활성제를 선택하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0086] 본 발명에 따른 제제에 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성제는 인체에 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성 물질을 포함한다. 이러한 물질은 예컨대 카르복실레이트, 슬레이트, 슬포네이트 또는 포스페이트 기와 같은 수용성을 부여하는 음이온성 기 및 10~22개 탄소원자를 갖는 친유성 알킬 기를 특징으로 한다. 또한 글리콜 또는 폴리글리콜 에테르 기, 에스테르, 에테르 및 아미드 기 및 또한 히드록시 기가 분자에 존재할 수 있다. 나트륨, 칼륨 또는 암모늄염 또는 알칸올 기에 2 또는 3개 탄소원자를 갖는 모노-, 디- 또는 트리-알칸올암모늄 염 형태의 적합한 음이온성 계면활성제의 예는 다음과 같다:

- 10~22개 탄소원자를 갖는 선상 지방산(비누),

- 화학식  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$  (식중, R은 10~22개 탄소원자를 갖는 선형 알킬 기이고 또 x는 0 또는 1~16임)의 에테르 카르복시산,

- 아실 기에 10~18개 탄소원자를 갖는 아실 사르코사이드,

[0090] - 아실 기에 10~18개 탄소원자를 갖는 아실 타우라이드,

[0091] - 아실 기에 10~18개 탄소원자를 갖는 아실 이소티오네이트,

[0092] - 알킬기에 8~18개 탄소원자를 갖는 술포숙신산 모노- 및 디-알킬 에스테르 및 알킬기 내에 8~18개 탄소원자와 1~6개 옥시에틸 기를 갖는 술포숙신산 모노알킬폴리옥시에틸 에스테르,

[0093] - 12~18개 탄소원자를 갖는 선상 알칸술포네이트,

[0094] - 12~18개 탄소원자를 갖는 선상  $\alpha$ -올레핀 술포네이트,

[0095] - 12~18개 탄소원자를 갖는 지방산의  $\alpha$ -술포 지방산 메틸 에스테르,

[0096] - 화학식  $R'-O-(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$  (식중,  $R'$ 은 10~18개 탄소원자를 갖는 바람직하게는 선상 알킬 기이고 또  $x'$ 는 0 또는 1~12임)의 알킬 술페이트 및 알킬 폴리글리콜 에테르 술페이트,

[0097] - DE-A-3 725 030호에 따른 표면 활성 히드록시술포네이트의 혼합물,

[0098] - DE-A-3 723 354호에 따른 술페이트화된 히드록시알킬폴리에틸렌 및/또는 히드록시알킬렌프로필렌 글리콜 에테르,

[0099] - DE-A-3 926 344호에 따른 12~24개 탄소원자와 1~6개 이중결합을 갖는 불포화 지방산의 술포네이트,

[0100] - 2~15 분자의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 8~22개 탄소원자를 갖는 지방 알코올과의 부가 생성물인, 타르타르산 및 시트르산과 알코올의 에스테르.

[0101] 바람직한 음이온성 계면활성제는 알킬기에 10~18개 탄소원자를 갖고 또 분자내에 12개 이하의 글리콜 에테르 기를 갖는 알킬 술페이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 술페이트 및 에테르 카르복시산, 특히 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산 및 팔미트산과 같은 포화 및 특히 불포화  $C_8-C_{22}$ 카르복시산의 염이다.

[0102] 용어 "쓰비터이온성 계면활성제"는 분자 내에 1 이상의 4급 암모늄 기 및 1 이상의  $-COO^{(-)}$  또는  $-SO_3^{(-)}$  기를 갖는 계면활성 화합물을 의미한다.

[0103] 특히 적합한 쓰비터이온성 계면활성제는 N-알킬-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트와 같은 소위 베타민, 예컨대 코코알킬디메틸암모늄 글리시네이트, N-아실아미노프로필-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트, 예컨대 코코아실아미노프로필디메틸암모늄 글리시네이트, 및 알킬 또는 아실 기내에 8~18개 탄소원자를 갖는 2-알킬-3-카르복시메틸-3-히드록시에틸이미다졸린 및 또한 코코아실아미노에틸히드록시에틸카르복시메틸 글리시네이트이다. 바람직한 쓰비터이온성 계면활성제는 CTFA 명칭 코카미도프로필 베타인으로 공지된 지방산 아미드 유도체이다.

[0104] 양쪽성 계면활성제는  $C_8-C_{18}$ -알킬 또는 -아실기 이외에, 분자내에 1 이상의 자유 아미노 기 및 1 이상의  $-COOH$  또는  $-SO_3H$  기를 함유하며 내부염을 형성할 수 있는 계면-활성 화합물을 의미한다. 적합한 양쪽성 계면활성제의 예는 N-알킬글리신, N-알킬프로피온산, N-알킬아미노부티르산, N-알킬이미노디프로피온산, N-히드록시에틸-N-알킬아미도-프로필글리신, N-알킬타우린, N-알킬사르코신, 2-알킬아미노프로피온산 및 알킬아미노아세트산을 포함하며, 이들 각각은 알킬기내에 약 8~18개 탄소원자를 갖는다. 특히 바람직한 양쪽성 계면활성제는 N-코코알킬 아미노프로피오네이트, 코카아실아미노에틸아미노프로피오네이트 및  $C_{12}-C_{18}$ 아실사르코신이다.

[0105] 비이온성 계면활성제는 친수성 기로서 예컨대 폴리올 기, 폴리알킬렌 글리콜 에테르 기 또는 폴리올 및 폴리글리콜 에테르 기의 조합을 함유한다.

[0106] 이러한 화합물은 예컨대 다음과 같다:

[0107] - 2~30몰의 에틸렌 옥사이드 및/또는 0~5몰의 프로필렌 옥사이드와 8~22개 탄소원자를 갖는 선상 지방 알코올의 부가 생성물, 이때 지방산은 12~22개 탄소원자를 갖고 또 알킬페놀은 알킬기내에 8~15개 탄소원자를 갖는다;

[0108] - 1~30몰의 에틸렌 옥사이드와 글리세롤의 부가생성물의  $C_{12}-C_{22}$ 지방산 모노- 및 디-에스테르,

[0109] -  $C_8-C_{22}$ 알킬-모노- 및 -올리고-글리소시드 및 에톡시화된 그의 유사체,

[0110] - 5~60몰의 에틸렌 옥사이드와 피마자 오일 및 수소화된 피마자 오일의 부가 생성물,

[0111] - 에틸렌 옥사이드와 소르비탄 지방산 에스테르의 부가 생성물,

[0112] - 에틸렌 옥사이드와 지방산 알칸올아미드의 부가 생성물.

[0113] 계면활성제로 사용된 알킬기 함유 화합물은 단일 물질일 수 있지만, 이러한 물질의 제조에서 식물 또는 동물 기원의 천연 원료를 출발물질로서 사용하는 것이 일반적으로 바람직하며, 그 결과 수득한 물질 혼합물을 사용된 특정 출발 물질에 따라 상이한 알킬 사슬 길이를 갖는다.

[0114] 에틸렌 및/또는 프로필렌 옥사이드와 지방 알코올의 부가 생성물 또는 이러한 부가 생성물의 유도체인 계면활성제는 "정상" 상동체 분포를 갖는 생성물이거나 또는 제한된 상동체 분포를 갖는 생성물일 수 있다. "정상" 상동체 분포는 알칼리 금속, 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 알코올레이트를 촉매로 사용한 지방 알코올과 알킬렌 옥사이드의 반응에서 얻어진 상동체의 혼합물을 의미한다. 반면에, 제한된 상동체 분포는 예컨대 히드로탈사이트, 에테르 카르복시산의 알칼리 금속 염, 알칼리 금속 산화물, 수산화물 또는 알코올레이트를 촉매로 사용할 때 얻어진다. 제한된 상동체 분포를 갖는 생성물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0115] 이러한 활성 성분, 보조제 및 첨가제의 예는 다음과 같다:

[0116] - 비이온성 중합체, 예컨대 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체 및 폴리실옥산,

[0117] - 쯔비티이온성 및 양쪽성 중합체, 예컨대 아크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드/아크릴레이트 공중합체 및 옥틸아크릴아미드/메틸 메타크릴레이트/t-부틸아미노에틸메타크릴레이트/2-히드록시프로필 메타크릴레이트 공중합체,

[0118] - 음이온성 중합체, 예컨대 폴리아크릴산, 가교된 폴리아크릴산, 비닐 아세테이트/크로톤산 공중합체, 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 비닐 아세테이트/부틸 말레이이트/이소보르닐 아크릴레이트 공중합체, 메틸 비닐 에테르/말레산 무수불 공중합체 및 아크릴산/에틸 아크릴레이트/N-t-부틸 아크릴아미드 삼중합체,

[0119] - 중점제, 예컨대 한천, 구아 검, 알기네이트, 크산탄 검, 아라비아 검, 카라야 검, 구주콩나무 분말, 아마인 검, 텍스트란, 셀룰로오스 유도체, 예컨대 메틸 셀룰로오스, 히드록시알킬 셀룰로오스 및 카르복시메틸 셀룰로오스, 녹말 분획 및 유도체, 예컨대 아밀로오스, 아밀로펙틴 및 텍스트린, 점토, 예컨대 벤토나이트 또는 충분히 합성인 히드로콜라이드, 예컨대 폴리비닐 알코올,

[0120] - 구조화제, 예컨대 글루코오스 및 말레산,

[0121] - 헤어 콘디ショ닝 화합물, 예컨대 콩 레시틴, 계란 레시틴 및 세팔린과 같은 인지질, 실리콘 오일 및 예컨대 DE-A-197 29 080호, EP-A-834 303호 또는 EP-A-312 343호에 기재된 바와 같은 기타 콘디ショ닝 화합물,

[0122] - 단백질 가수분해물, 특히 엘라스틴, 콜라겐, 케라틴, 우유 단백질, 콩 단백질 및 밀 단백질 가수분해물, 이들과 지방산의 축합 생성물 및 또한 4급화된 단백질 가수분해물,

[0123] - 향료 오일, 디메틸 이소소르비톨 및 시클로텍스트린,

[0124] - 용해화제, 예컨대 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 디에틸렌 글리콜,

[0125] - 비듬방지 활성성분, 예컨대 피로크톤, 올라민 및 아연 오마딘,

[0126] - pH를 조정하기 위한 추가의 물질,

[0127] - 판테놀, 판토테닌산, 알란토인, 피롤리돈카르복시산 및 그의 염, 식물 추출물 및 비타민과 같은 활성성분,

[0128] - 콜레스테롤,

[0129] - 예컨대 EP-A-819 422호에 기재된 바와 같은 광안정화제 및 UV 흡수제,

[0130] - 당 에스테르, 폴리올 에스테르 또는 폴리올 알킬 에테르와 같은 컨시스턴시 조절제,

[0131] - 스페마세티, 밀납, 몬탄 왁스, 파라핀, 지방 알코올 및 지방산 에스테르와 같은 지방 및 왁스,

[0132] - 지방산 알칸올아미드,

[0133] - 예컨대 EP-A-801 942호에 기재된 바와 같은 150~50 000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌

글리콜,

[0134] - EDTA, NTA 및 인산과 같은 착화제,

[0135] - 예컨대 EP-A-962 219호에 광범위하게 기재된 바와 같은 폴리올 및 폴리올 에테르와 같은 팽윤제 및 침투물질, 예컨대 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 부틸 글리콜, 벤질 알코올, 카보네이트, 수소 카보네이트, 구아니딘, 우레아 및 1급, 2급 및 3급 포스페이트, 이미다졸, 탄닌, 피롤,

[0136] - 라텍스와 같은 투명화제,

[0137] - 에틸렌 글리콜 모노- 및 디-스테아레이트와 같은 진주광택제,

[0138] - 프로판-부탄 혼합물,  $N_2O$ , 디메틸 에테르,  $CO_2$  및 공기와 같은 추진제, 및

[0139] - 산화방지제, 예컨대 이소아스코르브산, 아스코르브산, 아황산나트륨, 티오글리콜산 및 티오락틴산.

[0140] 수성 담체의 성분은 본 발명에 따른 착색 조성물의 제조시에 목적에 따라 통상적인 양으로 사용된다; 예컨대 전체 착색 조성물의 중량을 기준하여, 유화제는 0.5~30 중량%의 농도로 사용되며 또 중점제는 0.1~25 중량%의 농도로 사용된다.

[0141] 케라틴-함유 섬유를 착색시키기 위해, 특히 인간의 모발을 착색시키기 위하여, 착색 조성물은 화장품용 수성 담체 형태로 50~100 g의 양으로 모발에 도포되어 모발에서 약 30분 동안 방치된 다음 헹구어내거나 시판되는 헤어 샴푸를 이용하여 세척한다.

[0142] 본 발명에 따라 사용된 착색 조성물 및 경우에 따라 사용되는 산화 염료 전구체는 케라틴-함유 섬유에 동시에 또는 순차적으로 도포될 수 있으며, 그 순서는 중요하지 않다.

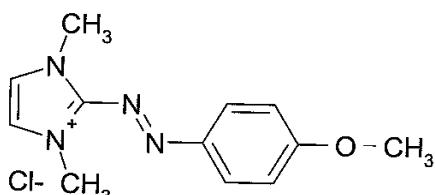
[0143] 본 발명에 따라 사용되는 착색 조성물 및 경우에 따라 사용되는 산화 염료 전구체는 개별적으로 저장되거나 또는 액체~페이스트 유사 제제(수성 또는 비수성) 또는 건조 분말 형태로 함께 저장될 수 있다. 상기 성분들을 액체 제제로 함께 저장하면, 상기 제제는 성분의 반응을 감소시키기 위하여 실질적으로 무수이어야한다. 이들을 별도로 저장하면, 상기 반응 성분들은 사용하기 전에 서로 긴밀하게 혼합한다. 건조 저장의 경우, 사용하기 전에 소정 양의 열수(50~80°C)를 부가하여 균일 혼합물을 제조한다.

### 실시예

[0144] 이하 실시예에서 본 발명을 상세하게 설명한다. 특별히 언급하지 않는 한, 부 및 %는 중량 기준이다. 특정 염료의 양은 착색될 물질에 대한 양이다.

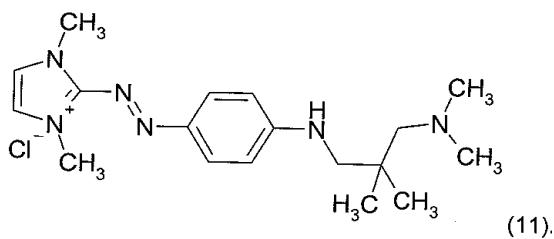
[0145] 실시예 1:

[0146] 하기 일반식(10)의 86 중량% 화합물 26g을 N,N-2,2-테트라메틸-1,3-프로판디아민과 디메틸포름아미드 45g으로 이루어진 용액에 293° K에서 질소 하에 교반과 동시에 첨가하여 점성질 혼합물을 얻는다:



(10)

[0147] 그 다음, 온도를 355° K까지 상승시킨 후, 이 온도에서 3 시간 교반하였다. 그 다음, 일반식(10)의 화합물 25g을 반응 혼합물에 첨가하고, 그 반응 혼합물을 상기 온도에서 질소 분위기 하에 25시간 동안 교반하였다. 그 후, 온도를 333° K까지 조정하면서 디메틸포름아미드 170g을 1.5시간 동안 일정 속도로 첨가하였다. 4시간 동안 더 교반하는 동안, 온도를 295° K까지 감소시켰다. 그 다음, 반응 물질을 여과하였다. 여과 잔류물을 디메틸포름아미드 45 ml로 세척한 다음, 물 300ml와 혼합하였다. 혼합물을 343° K에서 3시간 동안 교반하였다, 그 후, 온도를 295° K까지 감소시킨 다음, 혼합물을 여과하였다. 그 다음, 여과 잔류물을 3% 나트륨염 용액 100ml로 세척한 후, 여과하고 진공 건조하여 하기 일반식(11)의 생성물 68g을 얻었다:



[0149]

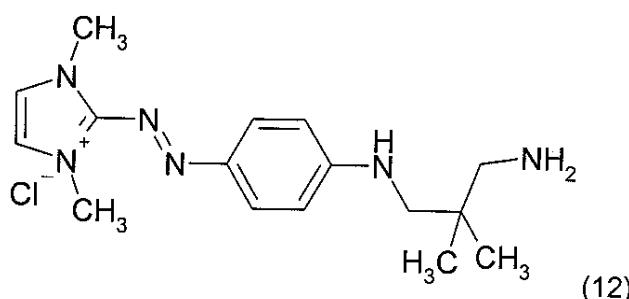
(11).

[0150]

실시예 2:

[0151]

2,2-디메틸-1,3-프로판디아민 24g을 질소 분위기 하에 교반과 동시에 293° K에서 이소프로판을 100g과 85중량%의 상기 일반식(10) 화합물 62g에 첨가하였다. 그 다음, 온도를 333° K까지 상승시키고, 반응 혼합물의 점도를 감소시켰다. 이 온도에서 반응 혼합물을 28 시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하고, 온도를 295° K까지 감소시켰다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 이소프로판을 45ml로 세척한 다음 여과하였다. 그 다음, 물 300ml를 축축한 여과 잔류물에 가한 다음, 그 혼합물을 353° K에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 온도를 295° K까지 감소시키고 혼합물을 여과하였다, 그 다음, 여과 잔류물을 물 100ml로 세척한 후, 여과하고 진공 건조하여 하기 일반식(12)의 생성물 57.6g을 얻었다:



[0152]

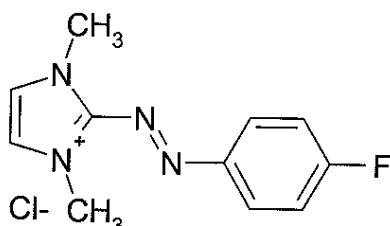
(12)

[0153]

실시예 3:

[0154]

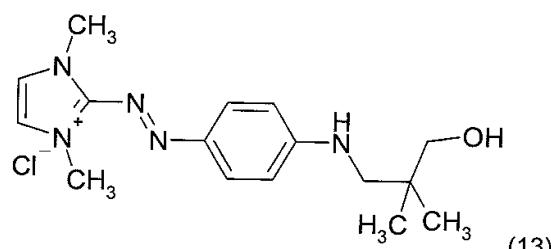
2,2-디메틸-1,3-프로판올아민 21.4g을 이소프로판을 100g, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 4g과 85 중량%의 하기 일반식(18)의 화합물 52g으로 이루어진 용액에 293° K에서 질소 하에 교반과 동시에 첨가하였다:



(18)

[0155]

그 다음, 온도를 333° K까지 상승시키고, 반응 혼합물의 점도를 감소시켰다. 이 온도에서 반응 혼합물을 5 시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하고, 온도를 295° K까지 감소시켰다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 이소프로판을 45ml로 세척한 다음 다시 여과하였다. 그 다음, 물 300ml를 축축한 여과 잔류물에 가한 다음, 그 혼합물을 353° K에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 온도를 295° K까지 감소시키고 혼합물을 여과하였다, 그 다음, 여과 잔류물을 물 100ml로 세척한 후, 여과하고 진공 건조하여 하기 일반식(13)의 생성물 46g을 얻었다:



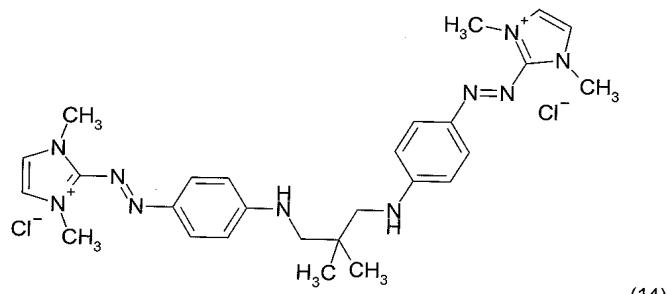
[0157]

[0158]

실시예 4:

[0159]

나트륨 메톡시드 1g을 질소 분위기 하에 293° K에서 2,2-디메틸-1,3-프로판디아민 10.2g, 이소프로판올 100g과 85중량%의 상기 일반식(10) 화합물 62g으로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가하였다. 그 다음, 온도를 333° K까지 상승시켰다. 이 온도에서 반응 혼합물을 질소 분위기 하에 28 시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하고, 온도를 295° K까지 감소시켰다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 이소프로판올 45ml로 세척한 다음 여과하였다. 그 다음, 물 300ml를 축축한 여과 잔류물에 가한 다음, 그 혼합물을 353° K에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 온도를 295° K까지 감소시키고 혼합물을 여과하였다. 그 다음, 여과 잔류물을 물 100ml로 세척한 후, 여과하고 진공 건조하여 하기 일반식(14)의 생성물 37.6g을 얻었다:



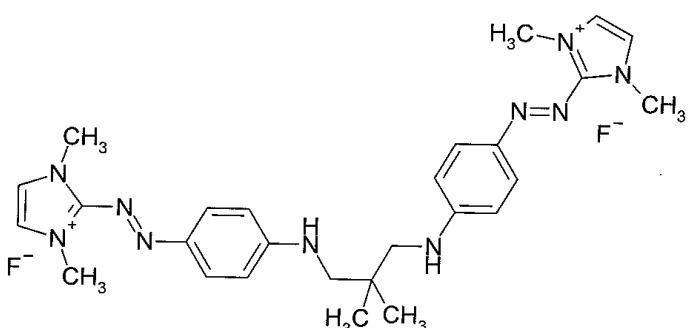
(14)

[0160]

실시예 5:

[0162]

트리에틸아민 16g을 질소 분위기 하에 293° K에서 교반과 동시에 2,2-디메틸-1,3-프로판디아민 10.2g, 메탄올 100g과 상기 일반식(13) 화합물 55g으로 이루어진 혼합물에 첨가하여 점성질 혼합물을 얻었다. 그 다음, 온도를 335° K까지 상승시키고, 반응 혼합물의 점도를 감소시켰다. 이 온도에서 반응 혼합물을 질소 분위기 하에 10 시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하고, 온도를 295° K까지 감소시켰다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 메탄올 45ml로 세척한 다음 다시 여과하였다. 그 다음, 물 300ml를 축축한 여과 잔류물에 가한 다음, 그 혼합물을 353° K에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 온도를 295° K까지 감소시키고 혼합물을 여과하였다. 그 다음, 여과 잔류물을 물 100ml로 세척한 후, 여과하고 진공 건조하여 하기 일반식(15)의 생성물 47.6g을 얻었다:



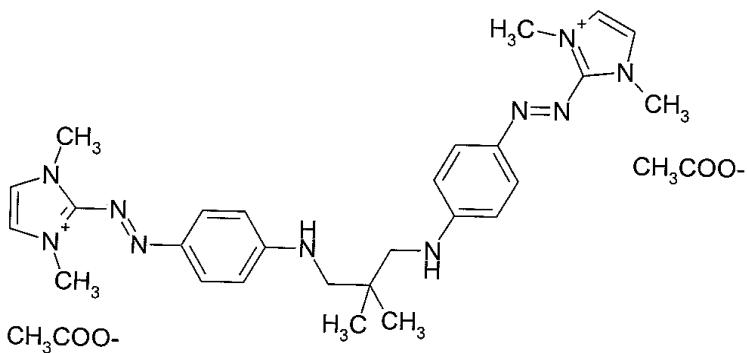
(15)

[0163]

실시예 7:

[0165]

실시예4의 일반식(14)의 화합물 37.6g을 질소 분위기 하에 293° K에서 칼륨 아세테이트(물 불포함) 및 이소프로판올 400g의 교반된 혼합물에 첨가하였다. 그 다음, 온도를 333° K까지 상승시키고, 반응 혼합물의 점도를 감소시켰다. 이 온도에서 반응 혼합물을 질소 분위기 하에 2 시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하고, 온도를 293° K까지 감소시켰다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 이소프로판올로 세척한 후, 다시 여과하였다. 그 다음, 여과 잔류물을 이소프로판올 10ml로 세척한 다음, 여과하고 진공 건조하여 하기 일반식(16)의 생성물 30g을 얻었다:

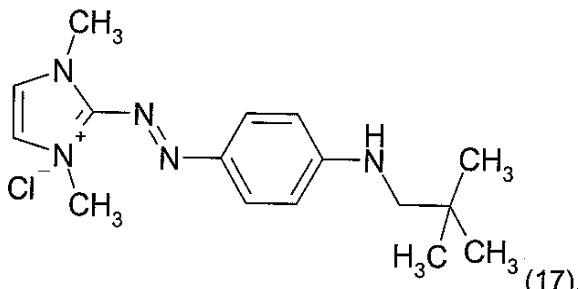


(16).

[0166]

[0167] 실시예 8:

1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 16g을 질소 분위기 하에 293° K에서 이소프로판을 150g, 1-아미노-2,2-디메틸-프로판 23g과 실시예3의 일반식(13)의 화합물 55g으로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가하였다. 그 다음, 온도를 335° K까지 상승시키고, 반응 혼합물의 점도를 감소시켰다. 이 온도에서 반응 혼합물을 질소 분위기 하에 3 시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하고, 온도를 295° K까지 감소시켰다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 이소프로판을 45ml로 세척한 다음, 다시 여과하였다. 그 다음, 물 300ml를 축축한 여과 잔류물에 가한 다음, 그 혼합물을 353° K에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 온도를 295° K까지 감소시키고 혼합물을 여과하였다, 그 다음, 여과 잔류물을 물 100ml로 세척한 후, 여과하고 진공 건조하여 하기 일반식(17)의 생성물 57g을 얻었다:

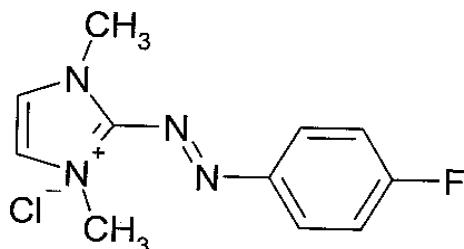


(17).

[0169]

[0170] 실시예 9:

4-플루오로아닐린 12.4g을 295° K에서 물 25ml와 32% 염산 25ml의 교반된 용액에 첨가하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 273° K까지 냉각시킨 후, 혼합물의 온도가 273° K~276° K로 유지되는 속도로 36% 아질산 나트륨 용액 19 ml를 적가하였다. 아질산 나트륨 용액을 첨가한 후, 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 1 시간 동안 과량의 아질산염이 측정되지 않는다면(요오드화 칼륨 종이를 사용하여 측정), 아질산 나트륨 용액을 더 첨가하였다. 이후 1 시간 있으면 남아있는 아질산염의 과량이 술팜산으로 파괴되었다. 그 다음, 얻어진 디아조 용액을 물 30 ml와 이미다졸 7.4g으로 이루어지고 273° K로 냉각된 용액에 적가하였다. 36% 수산화 나트륨 용액을 첨가함으로써 pH 10~11의 범위로 용액의 pH를 유지하였다. 디아조 화합물의 첨가를 종료한 후, 얻어진 혼탁액을 295° K까지 승온시키고, 36% 수산화 나트륨 용액에 의해 pH를 10.5로 조절하였다. 상기 pH와 온도에서 1 시간 교반한 후, 혼탁액을 여과한 다음, 물 50 ml로 2번 세척하여 축축한 생성물 55g을 얻었다. 반응 용기에 물 500 ml를 넣고, 상기 단계로부터 얻어진 여과 케이크를 첨가하고 교반 혼탁시켰다. 디메틸설페이트와 수산화나트륨을 함께 첨가하고, pH를 10~10.3 그리고 온도를 25~30°C로 유지하였다. 디메틸설페이트 0.3몰을 약 5 시간 동안 첨가하였다. 과량의 디메틸설페이트의 가수분해를 종결시킨 후, DMS의 소멸을 조절하기 위해서 1 시간 동안 유지하였다. 그 다음 염화 나트륨 100g과 염화칼륨 50g을 첨가한 후 0°C까지 냉각시켰다. 16 시간 후에, 생성물을 여과 분리하고, 염화 나트륨/칼륨의 냉각된 용액으로 세척하였다. 하기 일반식(18)을 갖는 케이크로서 0.07 몰의 생성물 20g이 얻어졌다:



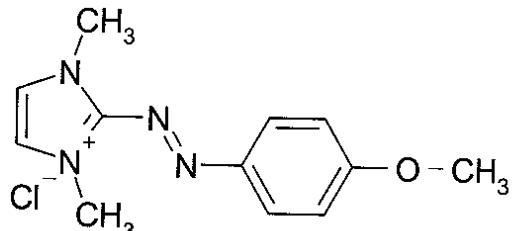
18

[0172]

실시예 10:

[0174]

4-메톡시아닐린 12.4g을 295° K에서 물 25m1와 32% 염산 25m1의 교반된 용액에 첨가하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 273° K까지 냉각시킨 후, 혼합물의 온도가 273~276° K의 범위로 유지되는 속도로 36% 아질산 나트륨 용액 19 m1를 적가하였다. 아질산 나트륨 용액을 첨가한 후, 그 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 1 시간 동안 과량의 아질산염이 측정되지 않는다면(요오드화 나카륨 종이를 사용하여 측정), 요오드화 나카륨 용액을 더 첨가하였다. 이후 1 시간 있으면 남아있는 아질산염의 과량이 술팜산으로 파괴되었다. 그 다음, 얻어진 디아조 용액을 물 30 m1와 이마디졸 7.4g으로 이루어지고 273° K로 냉각된 용액에 적가하였다. 36% 수산화 나트륨 용액을 첨가함으로써 pH 10~11의 범위로 용액의 pH를 유지하였다. 디아조 화합물의 첨가를 종료한 후, 얻어진 혼탁액을 295° K까지 승온시키고, 36% 수산화 나트륨 용액에 의해 pH를 10.5로 조절하였다. 상기 pH와 온도에서 1 시간 교반한 후, 혼탁액을 여과한 다음, 물 50 m1로 2번 세척하여 축축한 생성물 55g을 얻었다. 이 축축한 생성물을 물 500 m1에 첨가하고 교반하여 혼탁시켰다. 그 다음, pH가 10~10.3 그리고 온도가 298~303° K의 범위로 유지되는 속도로 0.3몰의 디메틸су페이트와 수산화 나트륨을 첨가하였다. 첨가 후, 혼합물을 1시간 더 교반하여 과량의 디메틸су페이트의 가수분해를 종료하였다. 그 다음, 염화 나트륨 100g과 염화칼륨 50g을 273° K로 될 때까지 첨가하였다. 16 시간 후에, 생성물을 여과분리하고, 염화 나트륨/칼륨의 냉각된 용액으로 세척하였다. 하기 일반식(19)의 화합물로서 0.07 몰의 생성물 20g이 얻어졌다:



19.

[0175]

실시예 11:

[0177]

손상되지 않는 블론드의 인간 모발을 하기 표에 따른 조성물 5g을 사용하여 착색시켰다.

[0178]

베헨트리모늄 클로라이드	3.8 g
세틸알코올	4 g
페녹시에탄올 및 이소부틸파라벤	0.5 g
향료	0.1 g
일반식(6)의 직접 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 클로라이드임)	0.5 g
모노에탄올아민	합쳐서 pH 6.5
물	합쳐서 100

[0179]

착색 혼합물을 약 22°C에서 모발상에 30분간 방치시켰다. 접촉후, 모발을 헹군 다음 건조시켰다.

[0180]

세척에 대한 양호한 견뢰도 및 문지럼에 대한 견뢰도 특성을 갖는 강하고 진하며 뚜렷한 착색을 얻었다.

[0181]

실시예 12:

[0182]

하기 표 1에 따른 조성물 A 2g과 하기 표 2에 따른 조성물 B 3.6 g을 혼합하여 균일 혼합물을 얻었다.

[0183]

표 1

[0184]

조성물 A	
스테아르산 나트륨	11.0 g
이스테아르산 알루미늄	2.7 g
나트륨 라우릴솔레이트(Duponol C)	1.0 g
분산 규산(Aerosil 200)	9.1 g
히드록시프로필셀룰로오스	2.7 g
암모늄페슬레이트	19.0 g
나트륨 메타실리케이트	12.0 g
에틸렌테트라아민아세트산의 이나트륨염	1.0 g
과황산 칼륨	31.5 g

[0185]

표 2

[0186]

조성물 B	
물	188 g
파산화수소	12 g

[0187]

이 균일 혼합물을 약 22°C에서 블론드의 손상되지 않은 인간 모발에 30분 동안 도포하였다. 접촉 후 모발을 행구고 샴푸하였다. 이어 모발을 하기 표에 따른 조성물 5 g을 사용하여 착색시켰다.

[0188]

베헨트리모늄 클로라이드	3.8 g
세틸알코올	4 g
페녹시에탄올 및 이소부틸파라벤	0.5 g
향료	0.1 g
일반식(5)의 양이온성 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 클로라이드임)	0.5 g
모노에탄올아민	합쳐서 pH 6.5
물	합쳐서 100

[0189]

착색 혼합물은 약 22°C에서 모발상에 30분간 방치시켰다. 접촉 후, 모발을 행군 다음 건조시켰다.

[0190]

세척에 대한 양호한 견뢰도 및 문지럼에 대한 견뢰도 특성을 갖는 강하고, 진하며 뚜렷한 착색을 얻었다.

[0191]

실시예 13:

[0192]

하기 표 3에 따른 조성물 A 2g과 하기 표 4에 따른 조성물 B 4g을 혼합하여 균일 혼합물을 얻었다.

[0193]

표 3

[0194]

조성물 A	
스테아르산 나트륨	11.0 g
이스테아르산 알루미늄	2.7 g
나트륨 라우릴솔레이트(Duponol C)	1.0 g
분산 규산(Aerosil 200)	9.1 g
히드록시프로필셀룰로오스	2.7 g
암모늄페슬레이트	19.0 g
나트륨 메타실리케이트	12.0 g
에틸렌테트라아민아세트산의 이나트륨염	1.0 g
과황산 칼륨	31.5 g
일반식(3)의 직접 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 클로라이드임)	10 g

[0195] 표 4

[0196]

조성물 B	
물	188 g
과산화수소	12 g

[0197]

이 균일 혼합물을 약 22°C에서 30분 동안 블론드의 손상되지 않은 인간 모발에 도포하였다. 접촉 후 모발을 행구하고 샴푸하고 건조시켰다.

[0198] 실시예 14:

[0199]

하기 표 5에 따른 조성물 A 2 g과 하기 표 6에 따른 조성물 B 4 g을 혼합하여 균일 혼합물을 얻었다.

[0200] 표 5

[0201]

조성물 A	
스테아르산 나트륨	11.0 g
이스테아르산 알루미늄	2.7 g
나트륨 라우릴솔레이트(Duponol C)	1.0 g
분산 규산(Aerosil 200)	9.1 g
히드록시프로필셀룰로오스	2.7 g
암모늄페슬레이트	19.0 g
나트륨 메타실리케이트	12.0 g
에틸렌테트라아민아세트산의 이나트륨염	1.0 g
과황산 칼륨	31.5 g
염료, ** D1-D5	10 g
(식중, X는 클로라이드임)	

[0202]

\*\*D1-D5는 다음 의미를 갖는 단일 직접 염료를 나타낸다:

[0203]

D1은 Basic Yellow 87이고;

[0204]

D2는 Basic Orange 31이고;

[0205]

D3은 Basic Red 51이고;

[0206]

D4는 WO 01/66646에 기재된 실시예4의 양이온성 염료이고;

[0207]

D5는 WO 01/11708, WO 02/31056에 기재된 실시예6의 양이온성 염료이다.

[0208] 표 6

[0209]

조성물 B	
물	188 g
과산화수소	12 g

[0210]

이 균일 혼합물을 약 22°C에서 30분 동안 블론드의 손상되지 않은 인간 모발에 도포하였다. 접촉 후 모발을 행구하고 샴푸하였다. 이어 상기 모발을 하기 표에 따른 조성물 5 g을 사용하여 착색시켰다.

[0211]

베헨트리모늄 클로라이드	3.8 g
세틸알코올	4 g
페녹시에탄올 및 이소부틸파라벤	0.5 g

향료	0.1 g
일반식(4)의 직접 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 클로라이드임)	0.5 g
모노에탄올아민	합쳐서 pH 6.5
물	합쳐서 100

[0212] 착색 혼합물은 약 22°C에서 모발상에 30분간 방치시켰다. 접촉 후, 모발을 헹군 다음 건조시켰다.

[0213] 세척에 대한 양호한 견뢰도 및 문지럼에 대한 견뢰도 특성을 갖는 강하고, 진하며 뚜렷한 착색을 얻었다.

[0214] 실시예 15:

[0215] 하기 표 7에 따른 조성물 A 2 g을 조성물 C 및 하기 표 8에 따른 조성물 B 4 g과 혼합하여 균일 혼합물을 얻었다.

[0216] 표 7

조성물 A	
스테아르산 나트륨	11.0 g
이스테아르산 알루미늄	2.7 g
나트륨 라우릴슬레이트(Duponol C)	1.0 g
분산 규산(Aerosil 200)	9.1 g
히드록시프로필셀룰로오스	2.7 g
암모늄페슬레이트	19.0 g
나트륨 메타실리케이트	12.0 g
에틸렌테트라아민아세트산의 이나트륨염	1.0 g
과황산 칼륨	31.5 g

[0218] 표 8

조성물 B	
물	188 g
과산화수소	12 g

[0220] 이 균일 혼합물을 약 22°C에서 30분 동안 블론드의 손상되지 않은 인간 모발에 도포하였다. 접촉 후 모발을 헹구고 샴푸하였다. 이어 상기 모발을 하기 표에 따른 조성물 5 g을 사용하여 착색시켰다.

베헨트리모늄 클로라이드	3.8 g
세틸알코올	4 g
페녹시에탄올 및 이소부틸파라벤	0.5 g
향료	0.1 g
일반식(4)의 직접 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 요오다이드임)	0.5 g
모노에탄올아민	합쳐서 pH 6.5
물	합쳐서 100

[0222] 착색 혼합물은 약 22°C에서 모발상에 30분간 방치시켰다. 접촉 후, 모발을 헹군 다음 건조시켰다.

[0223] 세척에 대한 양호한 견뢰도 및 문지럼에 대한 견뢰도 특성을 갖는 강하고, 진하며 뚜렷한 착색을 얻었다.

[0224] 실시예 16:

## [0225] 조성물 (A')

2몰의 글리세롤을 갖는 폴리글리세롤 알코올	4.0 g
78%의 4몰의 글리세롤을 갖는 폴리글리세롤 알코올(M.A.)	5.69 g
오일산	3.0 g
AKZO로부터 ETHOMEEN 012로 구입할 수 있는, 2몰의 에틸렌옥사이드를 갖는 오일 아민	7.0 g
디에틸아미노프로필렌의 라우릴아민 숙신아메이트, 55%의 나트륨염	3.0 g
오일 알코올	5.0 g
오일산의 디에티놀아미드	12.0 g
프로필렌글리콜	3.5 g
에틸렌알코올	7.0 g
디에틸렌글리콜의 모노부틸에테르	0.5 g
프로필렌글리콜의 모노메틸에테르	0.5 g
35% 용액으로서 나트륨 메타비스ulf파이트	0.455 g
아세트산 암모늄	0.8 g
파라페닐렌디아민	0.35 g
1,3-디히드록시벤젠	0.4 g
3-아미노 폐놀	0.03 g
2,4-디아미노-1-( $\beta$ -히드록시에틸옥시)벤젠, 2HCl	0.012 g
1,3-비스-[(4-아미노페닐)2-히드록시에틸]-아미노]-2-프로판올, 4HCl	0.037 g
1,3-디히드록시-2-메틸-벤젠	0.2 g
산화방지제	qs
향료	qs
NH <sub>3</sub> 의 암모니아 20%	10.0 g
물	100 g

## [0227] 조성물(B')

분말 형태의 일반식(3)의 직접 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 클로라이드임)	20 g
파라핀의 오일	3 g
양이온성 중합성 분말 (Merquat 280 Dry de Calgon)	10 g
톱밥	100 g

## [0229] 조성물(C'):

## [0230]

과산화수소 20용적%	
-------------	--

[0231] 인간의 모발을 착색하기 바로 전에 1 당량의 조성물(A'), 0.1 당량의 조성물(B') 및 1 당량의 조성물(C')를 혼합하였다. 이 혼합물의 pH는 9.8로 조정하였다.

[0232] 착색 혼합물을 인간의 백발에 도포하였다. 이 혼합물을 블론드의 손상되지 않은 인간 모발에 30분간 방치시켰다. 접촉 후 모발을 헹구고 샴푸한 다음 견조시켰다.

## [0233] 실시예 17:

[0234] 조성물 (B')

분말 형태의 일반식(4)의 직접 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 클로라이드임)	20 g
파라핀의 오일	3 g
양이온성 중합성 분말 (Merquat 280 Dry de Calgon)	10 g
톱밥	100 g

[0236] 조성물(C'):

과산화수소 20용적%	100g
-------------	------

[0238] 인간의 모발을 착색하기 바로 전에 1 당량의 조성물(B') 및 1 당량의 조성물(C')을 혼합하였다. 이 혼합물의 pH는 9.8로 조정하였다.

[0239] 착색 혼합물을 인간의 백발에 도포하였다. 이 혼합물을 블론드의 손상되지 않은 인간 모발에 30분간 방치시켰다. 접촉 후 모발을 헹구고 샴푸한 다음 건조시켰다.

[0240] 실시예 18:[0241] 조성물(B')

분말 형태의 일반식(5)의 직접 염료 (식중, X <sup>-</sup> 는 클로라이드임)	20 g
파라핀의 오일	3 g
양이온성 중합성 분말 (Merquat 280 Dry de Calgon)	10 g
톱밥	100 g

[0243] 조성물(C'):

과산화수소 20용적%	100 g
-------------	-------

[0245] 인간의 모발을 착색하기 바로 전에 1 당량의 조성물(B') 및 1 당량의 조성물(C')을 혼합하였다. 암모니아 20용적%를 사용하여 이 혼합물의 pH를 9.8로 조정하였다.

[0246] 착색 혼합물을 인간의 백발에 도포하였다. 이 혼합물을 블론드의 손상되지 않은 인간 모발에 30분간 방치시켰다. 접촉 후 모발을 헹구고 샴푸한 다음 건조시켰다.

[0247] 실시예 19:

[0248] 비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 강 알칼리성 10% 용액을 시트르산 사용에 의해 pH 9.5로 조정하였다. 여기에 실시예1의 일반식(11)의 염료 0.1%를 용해시키고, 표백된 백색 인간 모발의 스트랜드를 293° K에서 염료 용액으로 처리하였다. 단 시간에, 스트랜드가 오렌지 색으로 염색되었고, 이는 10회 샴푸한 후에도 매우 강했다. 염료는 또한 손상되지 않은 모발에 강한 친화력을 가졌다. 이 경우에, 역시 세척 견뢰도가 매우 양호하였다. 손상 및 손상되지 않은 모발의 광 견뢰도가 우수하였다. 손상 및 비손상 모발에 대한 퍼머 견뢰도가 마찬가지로 매우 양호하였다.

[0249] 실시예 20:

[0250] 비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 알칼리성 10% 용액을 시트르산 사용에 의해 pH 5.5로 조정하였다. 여기에 실시예 2의 일반식(12)의 염료 0.1%를 용해시키고, 중간 정도의 블론드 비손상 인간 모발의 스트랜드를 실온에서 염료 용액으로 처리하였다. 단시간 만에 스트랜드는 붉은 색으로 염색되었으며, 양호한 세척, 퍼머 및 광 견뢰도를 나타내었다.

[0251] 실시예 21:

[0252] 실시예 4에 따른 일반식(14)의 염료 0.1%, 세테아릴 알코올 3.5%, 세테아레이트 80 1.0%, 글리세릴 모노-디-스테아레이트 0.5%, 스테아르아미드 DEA 3.0%, 스테아르암포프로필 술포네이트 1.0%, 폴리쿼터늄-6 0.5% 및 물(100% 보충)을 함유하는 염료 에멀젼을 실온에서 30분간 표백된 인간 모발에 도포한 후 헹구었다. 그 결과, 매우 매력적이고 붉은 적색으로 염색이 이루어지고 견뢰도도 양호하였다.

[0253] 실시예 22:

[0254] 하기 표의 성분을 함유하는 염료 에멀젼(pH 9.8)을 동일 중량의 6% 과산화수소와 혼합하고 그 혼합물을 갈색 모발 다발에 즉시 도포하였다. 30분 후 모발을 헹구고, 샴푸한 후, 다시 헹군 다음 건조시켰다.

[0255] 착색 결과는 아주 선명한 황색 색조이었다.

실시예 1에 따른 일반식(11)의 염료	1.0
세틸스테아릴알코올	11.0
올레쓰-5	5.0
올레산	2.5
스테아르산 모노에탄올아미드	2.5
코코지방산 모노에탄올아미드	2.5
나트륨 라우릴슬레이트	1.7
1,2-프로판디올	1.0
암모늄클로라이드	0.5
EDTA, 테트라나트륨염	0.2
향료	0.4
옥수수 단백질 가수분해물	0.2
실리카	0.1

[0257] 실시예 23:

[0258] 하기 표의 성분을 함유하는 염료 에퀼젼(pH 9.8)을 동일 중량의 6% 과산화수소와 혼합하고 그 혼합물을 갈색 모발 다발에 즉시 도포하였다. 30분 후 모발을 헹구고, 샴푸하며 헹구고 건조시켰다. 착색 결과는 아주 선명한 루비색을 띠는 색조이었다.

실시예 1에 따른 일반식(11)의 염료	0.5
세틸스테아릴알코올	11.0
올레쓰-5	5.0
올레산	2.5
스테아르산 모노에탄올아미드	2.5
코코지방산 모노에탄올아미드	2.5
나트륨 라우릴슬레이트	1.7
아황산나트륨	1.0
아스코르브산	0.5
1,2-프로판디올	1.0
염화암모늄	
EDTA, 테트라나트륨염	0.2
향료	0.4
옥수수단백질가수분해물	0.2
실리카	0.1
톨루엔-2,5-디아민 술페이트	0.07
레조르시놀	0.02
2-아미노-6-클로로-4-나트로페놀	0.01

4-아미노-m-크레솔	0.03
2-아미노-3-히드록시페리딘	0.001

[0260]

실시예 24:

[0261]

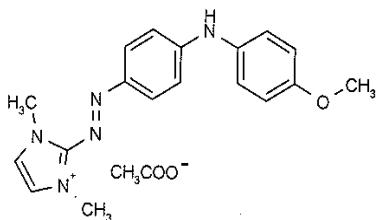
비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 강알칼리성 10% 용액을 시트르산 사용에 의해 pH 9.5로 조정하였다. 여기에 실시예 1에 따른 일반식(11)의 염료 0.2%와 실시예 8에 따른 일반식(17)의 염료 0.1%를 용해시키고, 상기 염료 용액을 사용하여 중간정도 블론드의 손상되지 않는 인간의 모발을 실온에서 처리하였다. 10분 후만에, 상기 모발은 진한 오렌지 색조로 염색되며, 양호한 세척, 퍼머 및 광 견뢰도를 나타내었다.

[0262]

실시예 25:

[0263]

비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 강 알칼리성 10% 용액을 시트르산 사용에 의해 pH 9.5로 조정하였다. 여기에 실시예 1에 따른 일반식(11)의 염료 0.2% 및 하기 일반식의 염료 0.1%를 용해시키고, 상기 염료 용액을 사용하여 짙은 블론드의 손상되지 않는 인간의 모발을 실온에서 처리하였다. 20분 후에, 상기 모발은 진한 적색-구리 색조로 염색하였으며, 양호한 세척, 퍼머 및 광 견뢰도를 나타내었다.



[0264]

실시예 26:

[0265]

6% 과산화수소 용액 5 g 및 하기 표에 나타낸 조성물 A 5 g을 포함하는 pH 9.8의 염료 조성물 10 g을 사용하여, 탈색된 인간 모발을 처리하였다:

[0266]

조성물 A

[0267]

올레산	10.0
톨루엔-2,5-디아민 술페이트	0.07
레조르시놀	0.02
2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀	0.01
4-아미노-m-크레솔	0.03
2-아미노-3-히드록시페리딘	0.001
아황산나트륨	1.0
아스코르브산	0.5
물	합쳐서 100

[0268]

15분 후, 실시예 1에 따른 일반식(11)의 염료를 포함하는 12.5% 시트르산 젤 10g을 상기 모발에 도포하고 빗질하여 모발의 pH가 7이 되게 하였다. 15분 후 모발을 물로 세척하고 행군다음 견조시켰다. 염색된 모발은 강한 적색 색조를 가지며, 우수한 세척 및 광 견뢰도를 나타내었다.

[0269]

실시예 27:

[0270]

6% 과산화수소 용액 5 g 및 상기 실시예 26에 나타낸 조성물 A 5 g을 혼합하여 얻은 pH 9.8의 조성물 10 g을 사용하여, 중간정도 블론드의 인간 모발을 염색하였다. 15분 후, 모발의 pH는 시트르산 부가에 의해 pH 5로 조정하였다. 이어, 실시예 3에 따른 일반식(13)의 염료를 포함하는 12.5% 시트르산 젤 5 g을 상기 모발에 도포하고 빗질하여 모발의 pH가 7이 되게 하였다. 15분 후 모발을 물로 세척하고 행군다음 견조시켰다. 염색된 모발은 강한 적색 색조를 가지며, 우수한 세척 및 광 견뢰도를 나타내었다.

[0271]

실시예 28:

[0273] 6% 과산화수소 용액 5 g 및 실시예 26에 나타낸 조성물 A 5 g을 혼합하여 얻은 pH 9.8의 조성물 10 g을 사용하여, 탈색된 인간 모발을 염색하였다.

[0274] 15분 후, 모발의 pH는 시트르산 부가에 의해 pH 5로 조정하였다. 이어, 실시예 1에서의 일반식(11)의 염료를 포함하는 12.5% 시트르산 겔 5 g을 상기 모발에 도포하고 빗질하여 모발의 pH가 7이 되게 하였다. 15분 후 모발을 물로 세척하고 헹군다음 건조시켰다. 염색된 모발은 강한 적색 색조를 가지며, 우수한 세척 및 광 견뢰도를 나타내었다.