



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130477
(43) 공개일자 2017년11월28일

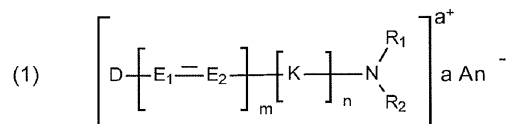
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 44/16 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)
C09B 23/10 (2006.01) C09B 44/12 (2006.01)
C09B 44/20 (2006.01) C09B 55/00 (2006.01)
C09B 56/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09B 44/16 (2013.01)
A61K 8/4926 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7029743
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월18일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년10월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/055958
- (87) 국제공개번호 WO 2016/146813
국제공개일자 2016년09월22일
- (30) 우선권주장
15159861.2 2015년03월19일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루트빅샤펜 암 라인 칼-보쉬-스트라쎄 38
- (72) 발명자
바흐만 프랑크
독일 79104 프라이부르크 포흐가쎄 25
크레머 크리스티안
독일 79540 뢰라흐 임 잔트 29
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 양이온성 직접 염료

(57) 요약

본 발명은 화학식 (1) 의 양이온성 직접 염료에 관한 것이다:



(식 중,

m 및 n 은 서로 독립적으로 0 또는 1 이고,

D 는 방향족 또는 양이온성 헤테로방향족 기이고, 추가로 특정되고,

K 는 방향족 또는 헤테로방향족 기이고,

E₁ 및 E₂ 는 서로 독립적으로 =CH- 또는 =N- 이고,

An 은 음이온이고,

a 는 1 내지 6 의 수이고,

R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적이고, 추가로 특정된다).

상기 화합물은 모발 염색에서 세탁 견뢰도를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

A61K 8/4946 (2013.01)

A61Q 5/065 (2013.01)

A61Q 5/10 (2013.01)

C09B 23/105 (2013.01)

C09B 44/126 (2013.01)

C09B 44/20 (2013.01)

C09B 55/003 (2013.01)

C09B 56/12 (2013.01)

A61K 2800/4322 (2013.01)

(72) 발명자

프뤼링 베아테

독일 67434 노이슈타트 바인슈트라쎄 1

머피 브라이언 패트릭

미국 45202 오하이오주 신시내티 프록터 앤드 갬블
플라자 1

장 귀루

미국 45202 오하이오주 신시내티 프록터 앤드 갬블
플라자 1

토거슨 피터 마트

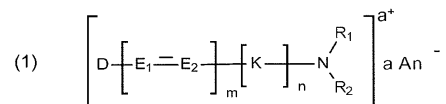
미국 43160 오하이오주 워싱턴 코트하우스 노스웨
스트 4127 유스 루트 35

명세서

청구범위

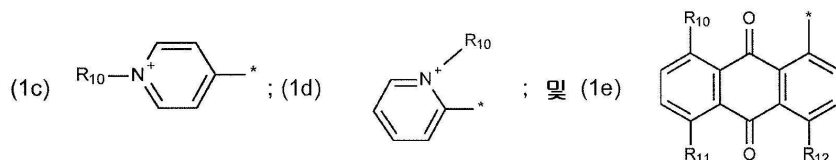
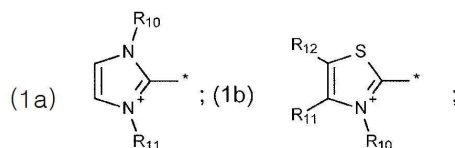
청구항 1

화학식 (1) 의 화합물:



(식 중,

D 는 화학식



의 라디칼에서 선택되는 방향족 또는 양이온성 헤테로방향족 기이고;

K 는 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₂ 알킬; 히드록시로 치환된 C₁-C₁₂ 알킬; N⁺(R₃R₄R₅)-C₁-C₁₂ 알킬; 아미노-C₆-C₁₀ 아릴; N(R₆R₇)-C₁-C₈ 알킬; 히드록시로 치환된 또는 -NR₉- 가 삽입된 N(R₆R₇)-C₁-C₁₂ 알킬; C₆-C₁₀ 아릴이고;

또는 R₁ 및 R₂ 는 연결 질소 원자와 함께, 2 개 이상의 질소 원자를 포함하는 5- 내지 7-원 헤테로시클릭 고리를 형성 하고;

R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₉ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅ 알킬; 아미노-C₁-C₅ 알킬; C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬; 또는 디-C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬이고;

R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₂ 알킬; N(R₁₃R₁₄)-C₁-C₁₂ 알킬; 페닐렌이 삽입된 N(R₁₃R₁₄)-C₁-C₁₂ 알킬; 페닐렌이 삽입된 N⁺(R₁₃R₁₄R₁₅)-C₁-C₁₂ 알킬이고;

R₁₃, R₁₄, R₁₅ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅ 알킬; 아미노-C₁-C₅ 알킬; C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬; 또는 디-C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬이고;

E₁ 및 E₂ 는 서로 독립적으로 =CH-; 또는 =N- 이고;

An 은 음이온이고;

a 는 1 내지 6 의 수이고;

m 및 n 은 서로 독립적으로 0; 또는 1 이고;

D 가 화학식 (1a), (1b) 또는 (1e) 의 라디칼인 경우, 라디칼 R₁, R₂, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂ 중 하나 이상은 하나 이상

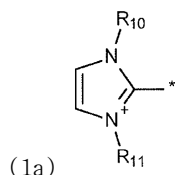
의 아미노기를 포함하는 라디칼로 치환되고;

D 가 화학식 (1c) 또는 (1d) 의 라디칼인 경우, 라디칼 R_1 및 R_2 중 하나 이상은 하나 이상의 아미노-치환 라디칼로 치환되고;

상기 화학식 (1) 의 화합물은 1 내지 4 개의 초기 양이온을 포함하고, 상기 초기 양이온은 코어 구조에 펜던트이고, 상기 초기 양이온은 중성이고, 임의로 하나 이상의 C_5-C_9 소수성 부분을 포함한다).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 (1) 에서의 D 가 하기 화학식 (1a) 의 라디칼에서 선택되는 화합물:

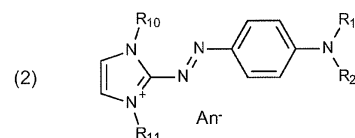


(식 중,

R_{10} 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬; 아미노- C_1-C_{12} 알킬; 디- C_1-C_5 알킬아미노- C_1-C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬이다).

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 화학식 (2) 에 해당하는 화합물:



(식 중,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_{12} 알킬; 히드록시로 치환된 C_1-C_{12} 알킬; $N^+(R_6R_7R_8)-C_1-C_8$ 알킬; 아미노- C_6-C_{10} 아릴; $N(R_6R_7)-C_1-C_8$ 알킬; $-NR_9-$ 가 삽입된 $N(R_6R_7)-C_1-C_8$ 알킬이고;

R_{10} 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬; 히드록시로 치환된 또는 페닐렌이 삽입된 C_1-C_{12} 알킬; 아미노- C_1-C_{12} 알킬; 디- C_1-C_5 알킬아미노- C_1-C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬이고;

An 은 음이온이고;

$R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 및 R_9 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_5 알킬; 아미노- C_1-C_5 알킬; C_1-C_5 알킬아미노- C_1-C_5 알킬; 또는 디- C_1-C_5 알킬아미노- C_1-C_5 알킬이다).

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (2) 에서,

R_1 및 R_2 가 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_6R_7R_8)-C_1-C_{12}$ 알킬이고;

R_6, R_7, R_8 이 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_6 알킬이고;

R_{10} 및 R_{11} 이 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬이고;

R_3, R_4 및 R_5 가 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬인

화합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (2) 에서,

R_1 및 R_2 가 수소; 또는 $N^+(R_6R_7R_8)$ 로 임의로 치환되는 C_1-C_5 알킬이고;

R_6 , R_7 , R_8 이 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬이고;

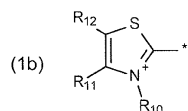
R_{10} 및 R_{11} 이 C_1-C_5 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_5$ 알킬; 또는 $N(R_3R_4)-C_1-C_5$ 알킬이고;

R_3 및 R_4 가 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬인

화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, D 가 하기 화학식 (1b) 에 해당하는 화합물:

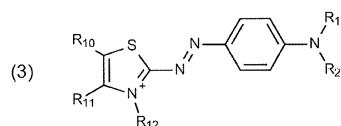


(식 중,

R_{10} , R_{11} , R_{12} 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_5 알킬; 또는 아미노- C_1-C_5 알킬이다).

청구항 7

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 하기 화학식 (3) 에 해당하는 화합물:



(식 중,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬; $N^+(R_6R_7R_8)-C_1-C_8$ 알킬; 아미노- C_6-C_{10} 아릴; 또는 $N(R_6R_7)-C_1-C_8$ 알킬이고;

R_6 , R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬이고;

R_{10} , R_{11} , R_{12} 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_5 알킬; 또는 아미노- C_1-C_5 알킬이다).

청구항 8

제 1 항, 제 6 항 또는 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (3) 에서,

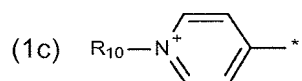
R_1 및 R_2 가 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬이고;

R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 가 서로 독립적으로 C_1-C_5 알킬; 또는 아미노- C_1-C_5 알킬인

화합물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, D 가 하기 화학식 (1c) 에 해당하는 화합물:



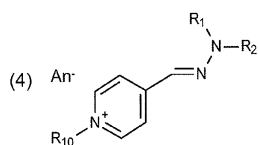
(식 중,

R_{10} 은 수소; C_1 - C_{12} 알킬; 또는 아미노- C_1 - C_5 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)$ - C_1 - C_{12} 알킬이고;

R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬이다).

청구항 10

제 1 항 또는 제 9 항에 있어서, 하기 화학식 (4) 에 해당하는 화합물:



(식 중,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_{12} 알킬; $N(R_6R_7)$ - C_1 - C_{12} 알킬; 페닐; 또는 아미노페닐이고;

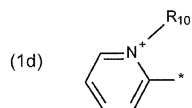
R_{10} 은 C_1 - C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)$ - C_1 - C_{12} 알킬이고;

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬이고;

An 은 음이온이다).

청구항 11

제 1 항에 있어서, D 가 하기 화학식 (1d) 에 해당하는 화합물:



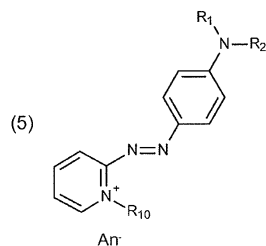
(식 중,

R_{10} 은 C_1 - C_5 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)$ - C_1 - C_8 알킬이고;

R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬이다).

청구항 12

제 1 항 또는 제 11 항에 있어서, 하기 화학식 (5) 에 해당하는 화합물:



(식 중,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 또는 아미노페닐이고;

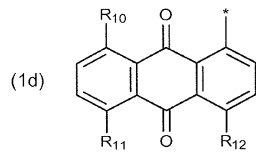
R_{10} 은 C_1-C_5 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_8$ 알킬이고;

R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬이고;

An 은 음이온이다).

청구항 13

제 1 항에 있어서, D 가 하기 화학식 (1d) 에 해당하는 화합물:



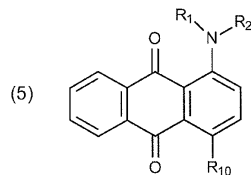
(식 중,

R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 수소; 할로젠; C_1-C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬; C_1-C_{12} 알킬아미노; $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬아미노이고;

R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_{12} 알킬; 또는 아미노- C_1-C_5 알킬이다).

청구항 14

제 1 항 또는 제 13 항에 있어서, 하기 화학식 (5) 에 해당하는 화합물:



(식 중,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_5 알킬; $N(R_3R_4)-C_1-C_{12}$ 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬이고;

R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_5 알킬; 또는 아미노- C_1-C_5 알킬이고;

R_{10} 은 할로젠; C_1-C_{12} 알킬; 또는 아미노- C_1-C_{12} 알킬이다).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 세탁 건뢰성 및 산 발한 내성 직접 염료 화합물에 관한 것이다. 이 직접 염료 화합물은 각각 1 또는 2 개의 영구 양이온, 1 또는 4 개의 초기 양이온, 및 임의로 하나 이상의 C5-C9 소수성 부분을 가진다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 직접 염료 제품은 6-10 개의 샴푸만 지속되며, 따라서 반영구적인 것으로 알려져 있다. 그러나, 많은 소비자들은 보다 영구적인 결과를 원하며, 따라서 과산화수소 또는 다른 산화제를 함유하는 산화성 염료 제품은 초기 상태이다. 직접 염료 화합물 및 본원에 기재한 방법은 직접 염료 또는 산화 염료 제품에 사용될 수 있다.

[0003] 모발 염료의 적용에 의한 케라틴성 섬유, 특히 인간 모발의 색상의 영구적 변화는 충분히 알려져 있다. 음영, 수명 및 원하는 색상의 강도를 소비자에게 제공하기 위해서, 복잡한 화학 반응을 수반하는 산화성 착색 공정이 이용된다. 영구적 모발 염색 제제는 전형적으로 1차 중간체 (산화성 모발 염료 전구체 또는 현색제로도 알려짐) 및 커플링제 (색상 조절제 또는 2차 중간체로도 알려짐) 를 포함한다. 이들 염료 전구체는 충분히 작고, 극성이며, 모간으로 확산하도록 가용성이고, 염기성 조건하에서 과산화수소와 같은 산화제에 의해 활성화되는 경우, 1차 중간체는 다른 염료 전구체, 예를 들어 커플링제와 반응하여, 모간에서 보다 큰 착색 발색단을 형성한다. 모간에 형성된 발색단은, 이들이 확산되는 염료 전구체에 비해서, 더 크고, 덜 극성 및 가용성이기 때문에, 물 및/또는 세제에 의한 후속 세척 동안에 모발에서 쉽게 확산되지 않는다.

[0004] 모발 착색 제품은 전형적으로 염료 성분 (예를 들어, 염료 용액) 및 산화 성분 (예를 들어, 과산화수소 용액) 을 함유하는 키트의 형태로 판매된다. 사용시, 염료 성분은 산화 성분과 혼합되고, 생성된 혼합물이 모발에 적용된다. 2 개의 성분이 혼합되는 경우, 산화 성분에 존재하는 산화제는 염료 성분에 존재하는 1차 중간체를 산화시키기 시작하고, 산화된 1차 중간체는 발색단을 형성하기 위해서 커플링제와 반응하기 시작한다. 모발의 착색은 미용 과정의 하나이기 때문에, 표백을 제외한 염색 과정은 오히려 물리적 과정인 것이 매우 바람직하며, 이것은 입술 색상 및 얼굴 터치업의 적용과 같은 많은 다른 미용 과정과 조화를 이룰 수 있다. 문제는, 모발 색상의 다른 모든 요건 (예를 들어, 세탁 견뢰도, 젖었을 때 모발로부터 색 번짐이 거의 없거나 전혀 없음, 피부 얼룩이 없음, 균일성, 및 산 발한에 대한 내성) 을 여전히 충족시키는 것이다.

[0005] 모발 색상 산업은 모발 내의 발색단과 단백질 사이에 공유 결합을 형성시키거나, 또는 발색단 상의 결합 부위, 전형적으로 양이온성 중심의 수를 증가시킴으로써, 직접 염료의 세탁 견뢰도를 향상시키기 위한 많은 시도가 있어 왔다. 그러나, 각각의 시도는 단점을 가진다. 공유 결합을 통한 접근은 모발 내의 단백질을 피부와 구별하지 못한다. 염료 상의 다중 결합 부위를 통한 접근 (즉, 여러 개의 모노양이온성 염료를 함께 결합시키거나, 또는 단일 발색단 상에 다수의 양이온성 중심을 설치함으로써, 모발 상의 음극 부위와 상호 작용하기 위한 다수의 양전하) 은, 상기 염료가 전형적으로 통상적인 산화성 염료 전구체보다 2 배 이상 크기 때문에, 모발 섬유의 길이에 따른 불균일한 손상 (음전하) 및 모발 섬유에의 감소된 염료 침투로 인해, 불균일한 색상의 장애로 이어진다. 결합 부위의 수의 증가는 보다 강한 모발-발색단 상호 작용을 제공함으로써, 행궁으로 인한 번짐 및 색상 손실을 최소화시킨다. 그러나, 각피에 대한 강한 결합력은 또한, 다수의 양전하를 갖는 염료가 음전하를 띤 케라틴 단백질 네트워크를 통해 확산되기 어렵기 때문에, 발색단이 모발의 피질에 깊숙히 침투하는 것을 방지한다. 또한, 폴리양이온성 염료가 섬유에 침투하기 보다는, 모발 표면에 결합된 채로 남아 있기 때문에, 모발의 표면 상의 제한된 결합 부위로 인해, 어두운 색조를 생성하기가 어렵다.

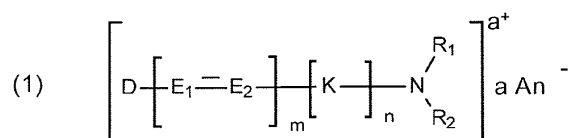
발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 종래의 양이온성 직접 염료는, 인간의 땀 내의 양이온 (주로 양성자 및 나트륨 이온) 이 모발에 침착되는 양이온성 염료를 대체하는 자연적인 이온 교환 과정을 거치기 때문에, 산 발한에 대한 내성이 크지 않다. 다수의 양이온성 앵커링 기를 갖는 세탁 견뢰성 양이온성 염료 조차도, 낮은 pH 염수 용액에 대한 내성이 거의 없다.

과제의 해결 수단

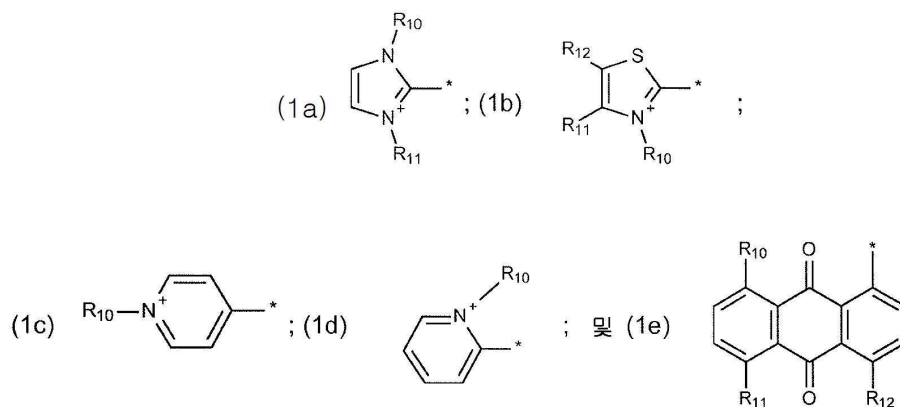
[0007] 본 발명은 화학식 (1) 의 모발 염료 화합물에 관한 것이다:



[0008]

[0009] (식 중,

[0010] D 는 화학식



의 라디칼에서 선택되는 방향

족 또는 양이온성 헤테로방향족 기이고;

K 는 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₂ 알킬; 히드록시로 치환된 C₁-C₁₂ 알킬; N⁺(R₃R₄R₅)-C₁-C₁₂ 알킬; 아미노-C₆-C₁₀ 아릴; N(R₆R₇)-C₁-C₈ 알킬; 히드록시로 치환된 또는 -NR₉- 가 삽입된 N(R₆R₇)-C₁-C₁₂ 알킬; C₆-C₁₀ 아릴이고; 또는

R₁ 및 R₂ 는 연결 질소 원자와 함께, 2 개 이상의 질소 원자를 포함하는 5- 내지 7-원 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₉ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅ 알킬; 아미노-C₁-C₅ 알킬; C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬; 또는 디-C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬이고;

R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₂ 알킬; N(R₁₃R₁₄)-C₁-C₁₂ 알킬; 페닐렌이 삽입된 N(R₁₃R₁₄)-C₁-C₁₂ 알킬; 페닐렌이 삽입된 N⁺(R₁₃R₁₄R₁₅)-C₁-C₁₂ 알킬이고;

R₁₃, R₁₄, R₁₅ 는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅ 알킬; 아미노-C₁-C₅ 알킬; C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬; 또는 디-C₁-C₅ 알킬아미노-C₁-C₅ 알킬이고;

E₁ 및 E₂ 는 서로 독립적으로 =CH-; 또는 =N- 이고;

An 은 음이온이고;

a 는 1 내지 6 의 수이고;

m 및 n 은 서로 독립적으로 0; 또는 1 이고;

D 가 화학식 (1a), (1b) 또는 (1e) 의 라디칼인 경우, 라디칼 R₁, R₂, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂ 중 하나 이상은 하나 이상의 아미노기를 포함하는 라디칼로 치환되고;

D 가 화학식 (1c) 또는 (1d) 의 라디칼인 경우, 라디칼 R₁ 및 R₂ 중 하나 이상은 하나 이상의 아미노-치환 라디칼로 치환되고;

상기 화학식 (1) 의 화합물은 1 내지 4 개의 초기 양이온을 포함하고, 상기 초기 양이온은 코어 구조에 펜던트 이고, 상기 초기 양이온은 중성이고, 임의로 하나 이상의 C₅-C₉ 소수성 부분을 포함한다).

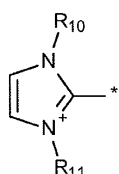
C₁-C₁₄ 알킬은 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 아밀, 이소아밀 또는 tert-아밀, 헥실, 2-에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실 또는 테트라데실이다.

C₆-C₁₀ 아릴은 예를 들어, 하나 이상의 히드록시, 아미노, 할로젠 또는 C₁-C₅ 알킬로 임의로 치환되는 나프틸 또는 페닐이다.

[0027] 방향족 기는 비편재화된 공액 π 계의 형태, 가장 통상적으로 단일 및 이중 결합의 교대 배열로 다수의 이중 결합을 함유하는 동일 평면상 구조의 원자의 고리이다. 가장 바람직한 대표적인 것은 벤젠 및 이의 유도체, 벤조퀴논, 나프탈린 및 안트라센이다.

[0028] 헤테로시클릭 방향족 기 (헤테로방향족) 에 있어서, 방향족 고리 내의 하나 이상의 탄소 원자는 피리딘, 피라진, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 티오펜, 및 벤즈이미다졸과 같은 이들의 벤젠 고리화 (benzannulated) 유사체와 같이, 헤테로원자인 산소, 질소 또는 황으로 치환된다. 가장 바람직한 헤테로시클릭 기는 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2 개의 동일 또는 상이한 헤테로원자를 포함한다. 헤테로시클릭 기는 모노- 또는 폴리시클릭, 예를 들어 모노-, 비- 또는 트리시클릭일 수 있다. 바람직하게는, 이들은 모노- 또는 비시클릭, 가장 바람직하게는 모노시클릭이다. 고리는 바람직하게는 5, 6 또는 7 개의 고리원을 포함한다. 모노시클릭 및 비시클릭 헤테로시클릭 계에 대한 예는, 예를 들어 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피란, 티오피란, 1,4-디옥산, 1,2-옥사진, 1,3-옥사진, 1,4-옥사진, 인돌, 벤조티오펜, 벤조푸란, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린 및 티오모르폴린이다.

[0029] 바람직한 본 발명의 화합물은, 화학식 (1) 에서의 D 가 화학식 (1a) 의 라디칼에서 선택되는 것이 대표적이다:



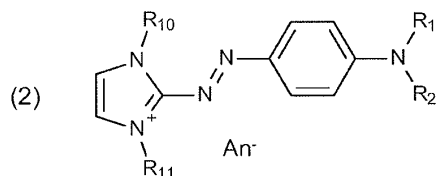
[0030]

[0031] (식 중,

[0032] R_{10} 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬; 아미노- C_1 - C_{12} 알킬; 디- C_1 - C_5 알킬아미노- C_1 - C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)$ - C_1 - C_{12} 알킬이고;

[0033] R_3 , R_4 및 R_5 는 화학식 (1) 에서 정의한 바와 같다).

[0034] 보다 바람직한 본 발명에 따른 화합물은 화학식 (2) 에 해당한다:



[0035]

[0036] (식 중,

[0037] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_{12} 알킬; 히드록시로 치환된 C_1 - C_{12} 알킬; $N^+(R_6R_7R_8)$ - C_1 - C_8 알킬; 아미노- C_6 - C_{10} 아릴; $N(R_6R_7)$ - C_1 - C_8 알킬; $-NR_9-$ 가 삽입된 $N(R_6R_7)$ - C_1 - C_8 알킬이고;

[0038] R_{10} 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬; 히드록시로 치환된 또는 페닐렌이 삽입된 C_1 - C_{12} 알킬; 아미노- C_1 - C_{12} 알킬; 디- C_1 - C_5 알킬아미노- C_1 - C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)$ - C_1 - C_{12} 알킬이고;

[0039] An 은 음이온이고;

[0040] R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; 아미노- C_1 - C_5 알킬; C_1 - C_5 알킬아미노- C_1 - C_5 알킬; 또는 디- C_1 - C_5 알킬아미노- C_1 - C_5 알킬이다).

[0041] 가장 바람직한 것은,

[0042] R_1 및 R_2 가 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_6R_7R_8)$ - C_1 - C_{12} 알킬이고;

[0043] R_6 , R_7 , R_8 이 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_6 알킬이고;

[0044] R_{10} 및 R_{11} 이 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)$ - C_1 - C_{12} 알킬이고;

[0045] R_3 , R_4 및 R_5 가 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬인

[0046] 화학식 (2) 의 화합물이다.

[0047] 더욱 바람직한 것은,

[0048] R_1 및 R_2 가 수소; 또는 $N^+(R_6R_7R_8)$ 로 임의로 치환되는 C_1 - C_5 알킬이고;

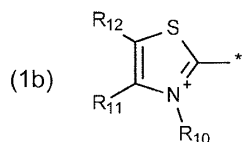
[0049] R_6 , R_7 , R_8 이 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬이고;

[0050] R_{10} 및 R_{11} 이 C_1 - C_5 알킬; $N^+(R_3R_4R_5)$ - C_1 - C_5 알킬; 또는 $N(R_3R_4)$ - C_1 - C_5 알킬이고;

[0051] R_3 , R_4 및 R_5 가 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬인

[0052] 화학식 (2) 의 화합물이다.

[0053] 더욱 바람직한 본 발명의 화합물은, 화학식 (1) 에서의 D 가 화학식 (1b) 에 해당하는 것이 대표적이다:

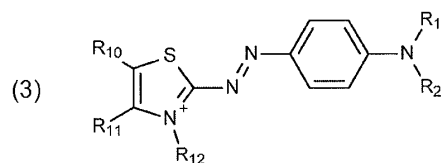


[0054]

[0055] (식 중,

[0056] R_{10} , R_{11} , R_{12} 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; 또는 아미노- C_1 - C_5 알킬이다).

[0057] 보다 바람직한 본 발명의 대표적인 화합물은 화학식 (3) 에 관한 것이다:



[0058]

[0059] (식 중,

[0060] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬; $N^+(R_6R_7R_8)$ - C_1 - C_8 알킬; 아미노- C_6 - C_{10} 아틸; 또는 $N(R_6R_7)$ - C_1 - C_8 알킬이고;

[0061] R_6 , R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1 - C_5 알킬이고;

[0062] R_{10} , R_{11} , R_{12} 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; 또는 아미노- C_1 - C_5 알킬이다).

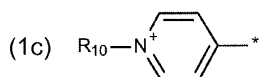
[0063] 더욱 바람직한 것은,

[0064] R_1 및 R_2 가 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬이고;

[0065] R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 가 서로 독립적으로 C_1 - C_5 알킬; 또는 아미노- C_1 - C_5 알킬인

[0066] 화학식 (3) 의 화합물이다.

[0067] 더욱 바람직한 본 발명의 화합물은, 화학식 (1) 에서의 D 가 화학식 (1c) 에 해당하는 것이 대표적이다:



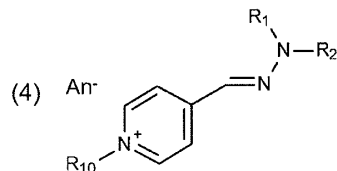
[0068]

[0069] (식 중,

[0070] R_{10} 은 수소; C_1-C_{12} 알킬; 또는 아미노- C_1-C_5 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬이고;

[0071] R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬이다).

[0072] 보다 바람직한 본 발명의 대표적인 것은 화학식 (4) 에 해당한다:



[0073]

[0074] (식 중,

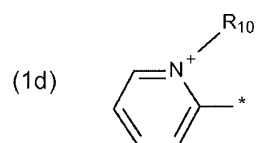
[0075] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_{12} 알킬; $N(R_6R_7)-C_1-C_{12}$ 알킬; 페닐; 또는 아미노페닐이고;

[0076] R_{10} 은 C_1-C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬이고;

[0077] R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬이고;

[0078] An 은 음이온이다).

[0079] 더욱 바람직한 본 발명의 화합물은, 화학식 (1) 에서의 D 가 화학식 (1d) 에 해당하는 것이 대표적이다:



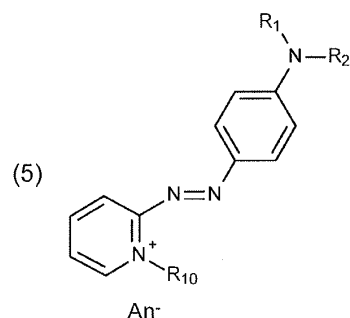
[0080]

[0081] (식 중,

[0082] R_{10} 은 C_1-C_5 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_8$ 알킬이고;

[0083] R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬이다).

[0084] 보다 바람직한 본 발명의 대표적인 것은 화학식 (5) 에 해당한다:



[0085]

[0086] (식 중,

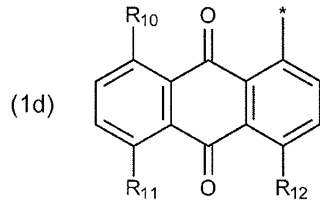
[0087] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; 또는 아미노페닐이고;

[0088] R_{10} 은 C_1-C_5 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_8$ 알킬이고;

[0089] R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; 또는 C_1-C_5 알킬이고;

[0090] An 은 음이온이다).

[0091] 더욱 바람직한 본 발명의 화합물은, 화학식 (1) 에서의 D 가 화학식 (1d) 에 해당하는 것이 대표적이다:



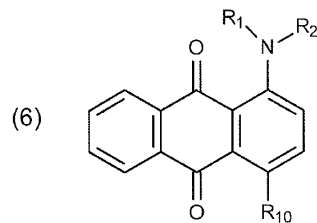
[0092]

[0093] (식 중,

[0094] R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 수소; 할로젠; C_1 - C_{12} 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬; C_1-C_{12} 알킬아미노;
 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬아미노이고;

[0095] R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_{12} 알킬; 또는 아미노- C_1 - C_5 알킬이다).

[0096] 보다 바람직한 본 발명의 대표적인 것은 화학식 (6) 에 해당한다:



[0097]

[0098] (식 중,

[0099] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; $N(R_3R_4)-C_1-C_{12}$ 알킬; 또는 $N^+(R_3R_4R_5)-C_1-C_{12}$ 알킬이고;

[0100] R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_5 알킬; 또는 아미노- C_1 - C_5 알킬이고;

[0101] R_{10} 은 할로젠; C_1 - C_{12} 알킬; 또는 아미노- C_1 - C_{12} 알킬이다).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0102] 본 명세서는 본 발명을 특별히 지적하고 명백하게 청구하는 특허청구범위로 결론을 맺지만, 본 발명은 하기의 설명으로부터 보다 잘 이해될 것으로 생각된다.

[0103] 모든 %, 부 및 비율은 달리 명시하지 않는 한, 본 발명의 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 목록에 있는 성분과 관련된 모든 이러한 중량은 활성 수준을 기준으로 하며, 따라서 달리 명시하지 않는 한, 상업적으로 입수 가능한 물질에 포함될 수 있는 용매 또는 부생성물은 포함하지 않는다. 전형적인 산화성 염료 제품의 성분을 혼합할 때와 같이, 처리 동안에 2 가지 이상의 조성물을 사용하는 경우, 고려해야 할 총 중량은 달리 명시하지 않는 한, 모발에 동시에 적용되는 모든 조성물의 총 중량 (즉, "머리 상" 에서 발견되는 중량) 이다. 용어 "중량%" 는 본원에서 "wt.%" 로서 표시될 수 있다.

[0104] 본원에서 사용되는 바와 같은, 처리되는 "모발" 이라는 용어는 "살아있는", 즉, 생체상의 것일 수 있거나, 또는 "살아있지 않은", 즉, 살아있지 않은 케라틴성 섬유의 가발, 부분 가발 또는 다른 응집체일 수 있다. 포유 동물, 특히 인간의 모발이 바람직하다. 그러나, 양모, 모피, 및 다른 케라틴 함유 섬유는 본 발명에 따른 조성물에 적합한 기질이다.

[0105] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "펜던트 기" 는 코어 구조 또는 발색단에 부착된 원자의 기를 의미한다. 본원에서 사용되는 바와 같은, 펜던트 기 자체는 발색단의 색상에 영향을 줄 수 있지만, 착색되지는 않는다. 펜던트 기는 앵커링 기 또는 소수성 기로서 추가로 분류될 수 있다. 소수성 기 (소수성 물질) 는 전형적으로 탄소 사슬이다. 앵커링 기는 영구 양이온 또는 초기 양이온에 부착된 기이며, 때로는 영구 양이온 및 하나 이상의 초기 양이온 모두에 부착된다.

- [0106] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "발색단" 은, 이의 색상의 원인이 되는 직접 염료 화합물의 부분을 의미한다.
- [0107] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "직접 염료 화합물" 은, 염료 분자가 분자 수준의 물리적 힘에 의해 모발과 같은 직물 또는 기질에 끌어 당겨지는 공정에서 사용되는 염료를 의미한다. 산화성 염료와는 달리, 발색단을 형성하기 위해서 화학 반응이 요구되지 않는다. 또한, 반응성 염료와는 달리, 직접 염료와 기질 사이에 공유 결합 형성이 없다. 직접 염료 화합물은 염색 공정 전과 후에 화학적 변형을 겪지 않는다.
- [0108] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "산 발한 내성" 은, pH 가 산성인 인간의 땀에 대한 내성을 의미한다.
- [0109] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "코어 구조" 는, 발색단 또는 발색단의 일부에 펜던트인 1 또는 2 개의 영구 양이온을 포함하는 발색단을 의미한다. 하나의 구현예에 있어서, 발색단은 하전된다. 하나의 구현예에 있어서, 영구 양이온이 발색단에 펜던트이기 때문에, 발색단은 하전되지 않는다.
- [0110] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "펜던트" 는, 관능기가 공유 결합을 통해 코어 구조에 연결된 경우를 의미한다.
- [0111] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "초기 양이온" 은, pH 의 변화 동안에 양성자화로 인해, 중성에서 양전하로 이동하는 관능기를 의미한다.
- [0112] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "비-음이온성 발포제" 는 발포의 형성을 용이하게 하는 물질이다. 상기 용어는 전형적으로 소량으로 존재할 때, 액체의 표면 장력을 감소시키거나, 또는 거품의 유착을 억제함으로써 이의 콜로이드 안정성을 증가시키는 계면활성제를 나타낸다.
- [0113] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "소수성 부분" 은 소수성 분자 또는 소수성 관능기를 의미한다.
- [0114] 모발 착색 조성물은 또한 하나 이상의 세탁 견뢰성 직접 염료, 임의로 산화성 염료를 포함한다.
- [0115] 본 발명에 따른 화학식 (1) 의 화합물은 케라틴 함유 섬유, 양모, 가죽, 실크, 셀룰로오스 또는 폴리아미드, 면 또는 나일론, 및 바람직하게는 인간의 모발과 같은 유기 물질을 염색하는데 적합하다. 모발을 염색하는 방법은 하기의 단계를 포함한다: (a) 하나 이상의 화학식 (1) 의 직접 염료 화합물을 포함하는 모발 착색 조성물을 모발에 적용하는 단계; 모발 착색 조성물을 모발에 적용한 후에 하나 이상의 직접 염료 화합물이 모간 사이에 들어가고; 모발 착색 조성물은 약 7 내지 약 11 의 pH 를 가진다; (b) 모발을 물로 행구는 단계; 행굼 후의 모발의 pH 는 약 3.5 내지 약 6 이고; 모발의 행굼은 1 또는 4 개의 초기 양이온 중 하나 이상이 모간 내에서 중성으로부터 양전하로 변화되도록 한다.
- [0116] 양이온성 직접 염료를 보다 세탁 견뢰성있게 하기 위한 이전의 시도에서 겪었던 문제를 극복하기 위해, 기존의 영구 양이온(들) 이외에, 1 또는 4 개의 초기 양이온, 전형적으로 아미노기(들)가 발색단에 부착된다. 발색단은 일반적으로 전형적인 모발 착색 용도를 위해, 염기성 조건하에서, 4차 암모늄염, 피리디늄, 이미다졸륨, 티아졸륨, 옥사졸륨, 트리아졸륨, 피리미디늄, 트리아지늄, 테트라졸륨, 페녹사지늄, 페나지늄 또는 유사 양이온과 같은, 단지 1 또는 2 개의 영구 양전하를 가질 것이다. 아미노기(들)는, 지방족 아민의 전형적인 pKa 가 9~10.5 사이에 있기 때문에, 염색 조건 (pH 10~11) 하에서 대부분 중성을 유지할 것이다. 염료는 염색 조건하에서 단지 1 또는 2 개의 양이온성 전하를 가질 것이며, 이는 폴리양이온성 염료에 비해 상대적으로 낮은 전하 밀도로 인해, 침투를 방지하지 않으면서, 최적화된 흡수를 위해 필요한 친화도 (쿨롱 인력) 을 제공한다. 그러나, 착색 적용을 완료하고, 모발을 행구면, 모발 내부의 pH 는 산성인, 이의 자연적인 pH 로 되돌아가고, 발색단에 부착된 아미노기(들)는 양성자화되어 암모늄 양이온이 될 것이며, 이는 발색단에 하나 이상의 결합 부위를 부가한다. pH 변화는 발색단을 보다 세탁 견뢰성있게 하도록 추가의 결합기(들)를 켜기 위한 편리한 스위치로서 기능한다. 1차 아민은 2차 및 3차 아민과 비교할 때, 하기의 2 가지 이유로 인해, 최상으로 작용한다: 1. 1차 아민은 과산화수소에 의한 산화에 내성을 갖지만, 2차 및 3차 아민은 표백제와 함께 사용할 때 산화될 수 있으며, 이들의 앵커링 능력을 상실할 수 있다; 2. 양성자화된 1차 암모늄 양이온은 크기가 가장 작으며, 이는 보다 많은 입체 장애를 갖는 2차 및 3차 아민에 비해, 모발 상의 음이온과 보다 강한 상호 작용을 허용한다.
- [0117] pH 변화는 발색단을 보다 세탁 견뢰성있게 하도록 추가의 결합기(들)를 켜기 위한 편리한 스위치로서 기능한다. 전반적으로, 1차 아민은 하기의 2 가지 이유로 인해, 2차 및 3차 아민보다 바람직하다: (1) 양성자화된 1차 암모늄 양이온은 크기가 가장 작으며, 이는 보다 많은 입체 장애를 갖는 2차 및 3차 아민에 비해, 모발 상의 음이온과 보다 강한 상호 작용을 허용한다; 및 (2) 모발의 멜라민의 표백이 또한 동시에 요구될 때 사용되는 과산

화수소와 같은 산화제의 존재하에서, 1차 아민은 과산화수소에 의한 산화에 내성을 갖지만, 2차 및 3차 아민은 산화될 수 있으며, 이들의 앵커링 능력을 상실할 수 있다.

[0118] 놀랍게도, 소수성 부분을 갖는 염료는, 소수성 부분을 갖지 않는 염료보다 산 발한에 내성을 가진다.

[0119] 선형 알킬기, 및 하나 이상의 소수성 부분은 또한 염료의 전체 소수성에 대한 조절제로서 기능할 수 있다. 음영을 위해 독점적으로 양이온성 직접 염료를 사용하는 공통적인 단점 중 하나는, 상이한 염료가 상이한 속도로 모발에서 씻겨 내려져, 시간이 경과함에 따라 바람직하지 않은 점진적인 색상 이동을 유발하기 때문에, 색조가 희미해지는 것이다. 본 출원인의 기술적 접근은, 유사한 전체 소수성을 갖는 동일한 전하 패턴을 갖는 상이한 색상의 염료를 설계함으로써 색조가 희미해지는 것을 최소화하며, 한편, 이들 본 발명의 염료가 전형적인 양이온성 염료보다 훨씬 더 세탁 견뢰성이라는 사실은 또한 색상 상실 및 색조 변색을 최소화하는데 기여한다.

[0120] 개시된 화합물에 대한 합성 절차는 다음과 같다: 제 1 단계에서, 적합한 발색단을 제조한다.

[0121] 본 발명에 대한 적합한 발색단은 하전된 이미다졸 아조아릴 또는 티아졸 아조아릴 잔기, 1-알킬피리디늄 아조아릴 염료, 1-알킬피리디늄-4-아조아릴 화합물 또는 4-메틸(페닐)히드라조노)메틸 피리디늄 화합물 또는 하전된 아미노알킬화 안트라퀴논 염료이다. 하나 이상의 영구 양이온의 존재는 모든 화합물에 대해 필수적이다.

[0122] 이들 발색단은 공지된 절차, 바람직하게는 디아조화 및 커플링 절차에 따라서 제조할 수 있다. 예를 들어, 이미다졸의 디아조화는 p-아니시딘 또는 p-플루오로아닐린으로 수행된다; 티아졸 잔기는 전형적으로 티아졸-2-아민의 디아조화 및 상응하는 방향족 화합물에 대한 커플링에 의해 제조된다. 1-알킬피리디늄 아조 발색단은 나트륨의 존재하에서 피리딘-2-아민과 4-니트로아니올의 환원 커플링 절차에 의해 접근 가능하다. 최종 청색 발색단은 p-페닐렌 디아민과의 반응에 의해 수득된다. 1-피리디늄-4-아조아릴 발색단은 4-아미노피리딘의 디아조화 및 적합한 디알킬 아닐린 유도체와의 후속 커플링에 의해 용이하게 형성된다. 4-메틸(페닐)히드라조노)메틸 피리디늄 발색단은 페닐히드라진 유도체와 4-피리딘카르복스알데히드의 축합에 의해 제조된다.

[0123] 발색단 구조의 모든 언급된 합성은 종래 기술에 이미 기재되어 있으며, 당업자에게 공지되어 있다. 적합한 색조의 경우, 발색단은 전자-공여 기, 예를 들어 디알킬아미노- 또는 알킬- 또는 아미노기를 포함해야 한다. 이들 기는, 예를 들어 클로라이드, 브로마이드, 플루오라이드 또는 메톡시로 p-치환된 상응하는 이미다졸-아조아릴 유도체로부터 출발하는 친핵성 치환 반응에 의해 도입될 수 있다. 초기 양이온은 또한 적합한 비스-알킬-트리아민, 즉, 디프로필렌트리아민을 사용함으로써, 이 단계에서 도입될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 트리아민의 1차 기는 보호기에 의해 차단된다. 아미노 관능기에 대한 적합한 보호기는, 예를 들어 tert-부틸옥시카르보닐 (BOC) 기, 프탈이미드기, 아세틸 또는 트리플루오로아세틸기 및 상이한 슈프 (Schiff) 염기이다.

[0124] 발색단의 영구 양이온성 전하는 이미다졸, 티아졸, 피리딘 또는 히드라진 발색단의 알킬화 단계에 의해 도입된다. 알킬화를 위해서는, 적합한 알킬 할로게나이드 (알킬클로라이드, -브로마이드, -요오다이드) 또는 알킬 메실레이트, 알킬트리플레이트 또는 알킬술페이트가 사용된다. 알킬화제로서는, 예를 들어 브로모프로필아민 하이드로브로마이드가, 말단 1차 아미노를 갖는 알킬기를 추가로 도입하기 위해 사용된다. 하나 이상의 이러한 초기 양이온의 존재는 본 발명에 따른 모든 화합물에 필수적이다.

[0125] 소수성 알킬 할로게나이드는 소수성 지방족 사슬을 도입하기 위해서 사용된다. 보호된 브로모프로필아미노 유도체는, 예를 들어 초기 양이온을 도입하는데 적합하다. 보호기로서는, 상기 언급한 아미노기에 대한 동일한 보호기가 사용된다.

[0126] 임의로, 발색단에 추가의 소수성 기의 도입은, 적합한 알킬화 공정, 즉, 펜틸브로마이드에 의한 이미다졸 아조아릴 유도체의 알킬화에 의해, 또는 소수성 알킬 유도체, 즉, 비스펜틸아민에 의한 이미다졸 아조아릴플루오라이드의 치환 반응에 의해 수행된다.

[0127] 보호된 아미노 화합물이 사용될 때, 양이온성 염료는 최종 단계에서 탈보호되어야 한다. Boc 뿐만 아니라, 아세틸 및 트리플루오로아세틸기는 산, 즉, 염산에 의해 용이하게 탈보호된다.

[0128] 본 발명에 따른 화합물의 합성은 실험 부분에 상세히 개시되어 있다.

[0129] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 농축 액체, 크림, 젤, 유화액, 발포체, 에어로졸 무스로서, 또는 물을 첨가하여 산화제를 생성하고 모발 착색에 적합한 농축된 전색제를 형성하는 고체 형태로서 형성될 수 있다. 이

들은 상기 나타난 성분 이외에, 조성물의 특성을 더욱 향상시키기 위해서, 비제한적으로, 용매; 산화성 염료, 직접 염료; 산화제; 라디칼 스캐빈저; 증점제 및/또는 레올로지 조절제; 킬레이트제; pH 조절제 및 완충제; 카보네이트 이온 공급원; 퍼옥시모노카보네이트 이온 공급원; 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 켄비터이온성 계면활성제, 또는 이의 혼합물; 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 켄비터이온성 중합체, 또는 이의 혼합물; 방향제; 효소; 분산제; 퍼옥사이드 안정화제; 항산화제; 천연 성분, 예를 들어 단백질 및 단백질 화합물, 및 식물 추출물; 실리콘 및 양이온성 중합체를 포함하는 컨디셔닝제, 세라미드, 보존제; 및 불투명제 및 필화제 (예컨대, 이산화 티탄 및 운모) 를 포함하는 추가의 성분을 포함할 수 있다. 상기에서 언급한, 그러나 하기에서 구체적으로 기재되지 않는, 적합한 일부 보조제는 International Cosmetics Ingredient Dictionary and Handbook, (8th ed.; The Cosmetics, Toiletry, and Fragrance Association) 에 나열되어 있다. 특히, vol. 2, sections 3 (Chemical Classes) and 4 (Functions) 는 특정한 목적 또는 다목적 달성을 위한 특정한 보조제를 식별하는데 유용하다. 이들 성분 중 몇가지는 하기에서 논의되며, 이의 개시는 물론 비제한적이다.

[0130] 임의 성분

[0131] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 상기 나타난 성분 이외에, 조성물의 특성을 더욱 향상시키기 위해서, 임의 성분을 포함할 수 있다.

[0132] 적합한 임의 성분은, 비제한적으로, 용매; 산화제; 알칼리화제; 산화성 염료 전구체, 직접 염료; 킬레이트제; 라디칼 스캐빈저; pH 조절제 및 완충제; 증점제 및/또는 레올로지 조절제; 카보네이트 이온 공급원; 퍼옥시모노카보네이트 이온 공급원; 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 켄비터이온성 계면활성제, 및 이의 혼합물; 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 또는 켄비터이온성 중합체, 및 이의 혼합물; 방향제; 효소; 분산제; 퍼옥사이드 안정화제; 항산화제; 천연 성분 (예컨대, 단백질, 단백질 화합물, 및 식물 추출물); 컨디셔닝제 (예컨대, 실리콘 및 양이온성 중합체); 세라미드; 보존제; 불투명제 및 필화제 (예컨대, 이산화 티탄 및 운모); 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0133] 상기에서 언급한, 그러나 하기에서 구체적으로 기재되지 않는, 적합한 또다른 성분은 International Cosmetics Ingredient Dictionary and Handbook, (8th ed.; The Cosmetics, Toiletry, and Fragrance Association) 에 나열되어 있다. 특히, vol. 2, sections 3 (Chemical Classes) and 4 (Functions) 는 특정한 목적 또는 다 목적을 달성하기 위한 특정한 보조제를 식별하는데 유용하다. 이들 성분 중 몇가지는 하기에서 논의되며, 이의 개시는 물론 비제한적이다.

[0134] 용매

[0135] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 용매는 전형적으로 물에 충분히 가용성이지 않은 화합물을 용해시키기 위해서, 물 또는 물과 하나 이상의 유기 용매의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0136] 적합한 유기 용매는, 비제한적으로, C1 내지 C4 저급 알칸올 (예컨대, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올); 방향족 알코올 (예컨대, 벤질 알코올 및 페녹시에탄올); 폴리에올 및 폴리에올 에테르 (예컨대, 카르비톨, 2-부톡시에탄올, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 모노메틸 에테르, 헥실렌 글리콜, 글리세롤, 에톡시 글리콜, 부톡시디글리콜, 에톡시디글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 폴리글리세롤); 프로필렌 카보네이트; 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0137] 하나의 구현예에 있어서, 용매는 물, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 글리세롤, 1,2-프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 에톡시 디글리콜, 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0138] 조성물은 주 성분으로서 물을, 특히 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 50 % 이상, 대안적으로 약 60 % 이상, 대안적으로 약 70 % 이상의 범위의 총량으로 포함할 수 있다. 하나의 구현예에 있어서, 조성물은 유기 용매를, 전체 모발 착색 조성물의 중량에 대해서, 약 1 % 내지 약 30 % 범위의 총량으로 포함할 수 있다.

[0139] 산화제

[0140] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 하나 이상의 산화제 공급원을 포함할 수 있다. 본원에서 사용하기에 바람직한 산화제는 수용성 과산화 산화제이다. 수용성 과산화 산화제는 당업계에서 충분히 공지되어 있으며, 비제한적으로, 과산화수소, 무기 알칼리 금속 퍼옥사이드, 예컨대 나트륨 퍼옥사이드 및 나트륨 퍼옥사이드 및 유기 퍼옥사이드, 예컨대 우레아 퍼옥사이드, 멜라민 퍼옥사이드, 및 무기 과산화물 염 표백 화합물, 예컨대 퍼보레이트, 퍼카보네이트, 퍼포스페이트, 퍼실리케이트, 퍼술페이트 등의 알칼리 금속염을 포함한다. 이들

무기 과산화물 염은 1수화물, 4수화물 등으로서 혼입될 수 있다. 또한, 알킬 및 아릴 퍼옥사이드, 및/또는 퍼옥시다아제, 옥시다아제, 및 우리카아제 및 이들의 기질이 사용될 수 있다. 또한, 필요에 따라, 2 이상의 이러한 산화제의 혼합물이 사용될 수 있다. 산화제는 수용액으로, 또는 사용전에 용해되는 분말로서 제공될 수 있다. 하나의 구현예에 있어서, 산화제는 과산화수소, 퍼카보네이트, 퍼슬페이트 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0141] 하나의 구현예에 있어서, 모발 착색 조성물은 0.1 중량% 내지 20 중량%, 또는 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 2 중량% 내지 10 중량%의 산화제를 포함할 수 있다.

[0142] 본원에서 사용하기 위한 잠재적인 산화제는 과산화수소의 공급원 및 탄산수소 이온 공급원으로부터 동일계에서 형성되는 퍼옥시모노카보네이트 이온의 공급원이다. 더욱이, 이 계는 또한 암모니아 또는 암모늄 이온의 공급원과 함께 특히 효과적이다. 따라서, 이들 퍼옥시모노카보네이트 이온의 임의의 공급원이 사용될 수 있다. 본원에서 사용하기 위한 적합한 공급원은 카보네이트, 카르바메이트 및 하이드로카보네이트 이온의 나트륨, 칼륨, 구아니딘, 아르기닌, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 바륨, 암모늄염 및 이의 혼합물, 예컨대 탄산 나트륨, 탄산수소 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산수소 칼륨, 탄산 구아니딘, 탄산수소 구아니딘, 탄산 리튬, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 탄산 바륨, 탄산 암모늄, 탄산수소 암모늄 및 이의 혼합물을 포함한다. 퍼카보네이트 염은 산화제로서 및 카보네이트 이온의 공급원으로서 모두 사용될 수 있다. 카보네이트 이온, 카르바메이트 이온 및 하이드로카보네이트 이온의 바람직한 공급원은 탄산수소 나트륨, 탄산수소 칼륨, 탄산 암모늄, 및 이의 혼합물이다.

[0143] 산화제는 0.1 중량% 내지 15 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 8 중량%의 탄산수소 이온; 및 0.1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 7 중량%, 또는 2 중량% 내지 5 중량%의 과산화수소의 공급원의 산화제를 포함할 수 있다.

[0144] 알칼리화제

[0145] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 당업계에 공지된 바와 같은 알칼리화제를 추가로 포함할 수 있다. 당업계에 공지된 임의의 알칼리화제, 예컨대 암모니아, 알칸올아민, 예를 들어 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 디프로판올아민, 트리프로판올아민, 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 및 2-아미노-2-히드록시메틸-1,3-프로판디올, 구아니딘염, 알칼리 금속 및 암모늄 수산화물, 예컨대 수산화 나트륨, 알칼리 금속 및 암모늄 탄산염, 및 이의 혼합물이 사용될 수 있다. 하나의 구현예에 있어서, 알칼리화제는 암모니아 및/또는 모노에탄올아민일 수 있다.

[0146] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 조성물의 총 중량에 대해서, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 6 중량%, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 4 중량%의 알칼리화제를 포함할 수 있다.

[0147] 상기 기재한 모발 착색 조성물은 7 내지 12, 대안적으로 8 내지 11의 pH를 가질 수 있다. 퍼옥시모노카보네이트 이온을 포함하는 구현예의 경우, pH는 pH 9.5 이하, 대안적으로 7.5 내지 9.5, 대안적으로 8.4 내지 9.5, 대안적으로 8.5 내지 9.4, 대안적으로 9.0, 및 대안적으로 9.3일 수 있다.

[0148] 색조 조성물 또는 산화 조성물과 같은 모발 착색 조성물의 하위 성분은 모발 착색 조성물과 상이한 pH를 가질 수 있다. 예를 들어, 색조 조성물이 알칼리화제를 포함하는 경우, 색조 조성물은 7 초과와 같은 알칼리성 pH를 가질 것이다. 산화 조성물은 7 미만의 산성 pH를 포함할 수 있다.

[0149] 본원에 기재한 모발 착색 조성물이 사용전에 현색제와 색조 조성물을 혼합하여 수득되는 경우, 알칼리화제는 일반적으로 색조 조성물에 존재한다.

[0150] 산화성 염료 전구체

[0151] 본원에 기재한 직접 염료 화합물 이외에, 모발 착색 조성물은 통상적으로 1차 중간체 (현색제라고도 알려짐) 또는 커플링제 (2차 중간체라고도 알려짐)로서 분류되는 하나 이상의 산화성 염료 전구체를 추가로 포함할 수 있다. 상이한 음영을 수득하기 위해서, 다양한 커플링제가 1차 중간체와 함께 사용될 수 있다. 산화성 염료 전구체는 유리 염기 또는 이의 화장적으로 허용 가능한 염일 수 있다.

[0152] 하나의 구현예에 있어서, 모발 착색 조성물은 산화성 염료 전구체를 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 12% 이하, 대안적으로 약 0.1% 내지 약 10%, 대안적으로 약 0.3% 내지 약 8%, 대안적으로 약 0.5% 내지 약 6%

범위의 총량으로 포함할 수 있다.

[0153] 적합한 1차 중간체는, 비제한적으로, 톨루엔-2,5-디아민, p-페닐렌디아민, N-페닐-p-페닐렌디아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2-히드록시에틸-p-페닐렌디아민, 히드록시프로필-비스-(N-히드록시에틸-p-페닐렌디아민), 2-메톡시메틸-p-페닐렌디아민, 2-(1,2-디히드록시에틸)-p-페닐렌디아민, 2,2'-(2-(4-아미노페닐아미노)에틸아잔디일)디에탄올, 2-(2,5-디아미노-4-메톡시페닐)프로판-1,3-디올, 2-(7-아미노-2H-벤조[b][1,4]옥사진-4(3H)-일)에탄올, 2-클로로-p-페닐렌디아민, p-아미노페놀, p-(메틸아미노)페놀, 4-아미노-m-크레졸, 6-아미노-m-크레졸, 5-에틸-o-아미노페놀, 2-메톡시-p-페닐렌디아민, 2,2'-메틸렌비스-4-아미노페놀, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 2,5,6-트리아미노-4-피리미디놀, 1-히드록시에틸-4,5-디아미노피라졸 술페이트, 4,5-디아미노-1-메틸피라졸, 4,5-디아미노-1-에틸피라졸, 4,5-디아미노-1-이소프로필피라졸, 4,5-디아미노-1-부틸피라졸, 4,5-디아미노-1-펜틸피라졸, 4,5-디아미노-1-헥실피라졸, (2,3-디아미노-6,7-디히드로-1H,5H-피라졸로[1,2-a]피라졸-1-온 디메탄술포네이트), 4,5-디아미노-1-헥실피라졸, 4,5-디아미노-1-헵틸피라졸, 1-메톡시메틸-1,4-디아미노벤젠, N,N-비스(2-히드록시에틸)-N-(4-아미노페닐)-1,2-디아미노에탄, 2-[(3-아미노피라졸로[1,5-a]피리딘-2-일)옥시]에탄올 하이드로클로라이드, 이의 염 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0154] 적합한 커플링제는, 비제한적으로, 레소르시놀, 4-클로로레소르시놀, 2-클로로레소르시놀, 2-메틸레소르시놀, 4,6-디클로로벤젠-1,3-디올, 2,4-디메틸벤젠-1,3-디올, m-아미노페놀, 4-아미노-2-히드록시톨루엔, 2-메틸-5-히드록시에틸아미노페놀, 3-아미노-2,6-디메틸페놀, 3-아미노-2,4-디클로로페놀, 5-아미노-6-클로로-o-크레졸, 5-아미노-4-클로로-o-크레졸, 6-히드록시벤조모르폴린, 2-아미노-5-에틸페놀, 2-아미노-5-페닐페놀, 2-아미노-5-메틸페놀, 2-아미노-6-메틸페놀, 2-아미노-5-에톡시페놀, 5-메틸-2-(메틸아미노)페놀, 2,4-디아미노페녹시에탄올, 2-아미노-4-히드록시에틸아미노아니졸, 1,3-비스-(2,4-디아미노페녹시)-프로판, 2,2'-(2-메틸-1,3-페닐렌)비스(아잔디일)디에탄올, 벤젠-1,3-디아민, 2,2'-(4,6-디아미노-1,3-페닐렌)비스(옥시)디에탄올, 3-(피롤리딘-1-일)아닐린, 1-(3-(디메틸아미노)페닐)우레아, 1-(3-아미노페닐)우레아, 1-나프톨, 2-메틸-1-나프톨, 1,5-나프탈렌디올, 2,7-나프탈렌디올 또는 1-아세톡시-2-메틸나프탈렌, 4-클로로-2-메틸나프탈렌-1-올, 4-메톡시-2-메틸나프탈렌-1-올, 2,6-디히드록시-3,4-디메틸피리딘, 2,6-디메톡시-3,5-피리딘디아민, 3-아미노-2-메틸아미노-6-메톡시피리딘, 2-아미노-3-히드록시피리딘, 2,6-디아미노피리딘, 피리딘-2,6-디올, 5,6-디히드록시인돌, 6-히드록시인돌, 5,6-디히드록시인돌린, 3-메틸-1-페닐-1H-피라졸-5(4H)-온, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 2-(벤조[d][1,3]디옥솔-5-일아미노)에탄올 (히드록시에틸-3,4-메틸렌디옥시아닐린이라고도 알려짐), 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0155] 본원에 기재한 모발 착색 조성물이 색조 조성물과 현색제 조성물을 혼합하여 수득되는 경우, 1차 중간체 및 커플링제가 색조 조성물에 혼입될 수 있다.

[0156] 추가의 직접 염료

[0157] 모발 착색 조성물은 특히 강도와 관련하여, 추가의 착색을 제공하기에 충분한 양으로 부가적인 상용성 직접 염료를 추가로 포함할 수 있다. 하나의 구현예에 있어서, 조성물은 직접 염료를 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.05 % 내지 약 4 % 범위의 총량으로 포함할 수 있다.

[0158] 적합한 직접 염료는, 비제한적으로, 산성 염료, 예컨대 애시드 옐로우 1, 애시드 오렌지 3, 애시드 블랙 1, 애시드 블랙 52, 애시드 오렌지 7, 애시드 레드 33, 애시드 옐로우 23, 애시드 블루 9, 애시드 바이올렛 43, HC 블루 16, 애시드 블루 62, 애시드 블루 25, 애시드 레드 4; 염기성 염료, 예컨대 베이직 브라운 17, 베이직 레드 118, 베이직 오렌지 69, 베이직 레드 76, 베이직 브라운 16, 베이직 옐로우 57, 베이직 바이올렛 14, 베이직 블루 7, 베이직 블루 26, 베이직 레드 2, 베이직 블루 99, 베이직 옐로우 29, 베이직 레드 51, 베이직 오렌지 31, 베이직 옐로우 87, 베이직 블루 124, 4-(3-(4-아미노-9,10-디옥소-9,10-디히드로안트라센-1-일아미노)프로필)-4-메틸모르폴린-4-옴-메틸 술페이트, (E)-1-(2-(4-(4,5-디메틸티아졸-2-일)디아제닐)페닐)(에틸)아미노)에틸)-3-메틸-1H-이미다졸-3-옴 클로라이드, (E)-4-(2-(4-(디메틸아미노)페닐)디아제닐)-1-메틸-1H-이미다졸-3-옴-3-일)부탄-1-술포네이트, (E)-4-(4-(2-메틸-2-페닐히드라조노)메틸)피리디늄-1-일)부탄-1-술포네이트, N,N-디메틸-3-(4-(메틸아미노)-9,10-디옥소-4a,9,9a,10-테트라히드로안트라센-1-일아미노)-N-프로필프로판-1-아미늄 브로마이드; 디스퍼스 염료, 예컨대 디스퍼스 레드 17, 디스퍼스 바이올렛 1, 디스퍼스 레드 15, 디스퍼스 블랙 9, 디스퍼스 블루 3, 디스퍼스 블루 23, 디스퍼스 블루 377; 니트로 염료, 예컨대 1-(2-(4-니트로페닐아미노)에틸)우레아, 2-(4-메틸-2-니트로페닐아미노)에탄올, 4-니트로벤젠-1,2-디아민, 2-니트로벤젠-1,4-디아민, 피크람산, HC 레드 No. 13, 2,2'-(2-니트로-1,4-페닐렌)비스(아잔디일)디에탄올, HC 옐로우 No. 5, HC 레드 No. 7, HC 블루 No.2, HC 옐로우 No. 4, HC 옐로우 No. 2, HC 오렌지 No. 1, HC 레드 No. 1, 2-(4-아미노-2-클로로-5-

니트로페닐아미노)에탄올, HC 레드 No. 3, 4-아미노-3-니트로페놀, 4-(2-히드록시에틸아미노)-3-니트로페놀, 2-아미노-3-니트로페놀, 2-(3-(메틸아미노)-4-니트로페녹시)에탄올, 3-(3-아미노-4-니트로페닐)프로판-1,2-디올, HC 옐로우 No. 11, HC 바이올렛 No. 1, HC 오렌지 No. 2, HC 오렌지 No. 3, HC 옐로우 No. 9, HC 레드 No. 10, HC 레드 No. 11, 2-(2-히드록시에틸아미노)-4,6-디니트로페놀, HC 블루 No. 12, HC 옐로우 No. 6, HC 옐로우 No. 12, HC 블루 No. 10, HC 옐로우 No. 7, HC 옐로우 No. 10, HC 블루 No. 9, 2-클로로-6-(에틸아미노)-4-니트로페놀, 6-니트로피리딘-2,5-디아민, HC 바이올렛 No. 2, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀, 4-(3-히드록시프로필아미노)-3-니트로페놀, HC 옐로우 No. 13, 6-니트로-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀살린, HC 레드 No. 14, HC 옐로우 No. 15, HC 옐로우 No. 14, N2-메틸-6-니트로피리딘-2,5-디아민, N1-알릴-2-니트로벤젠-1,4-디아민, HC 레드 No. 8, HC 그린 No.1, HC 블루 No. 14; 천연 염료, 예컨대 안나토, 안토시아닌, 비트루트, 카로틴, 캡산틴, 리코펜, 클로로필, 헨나, 인디고, 코키닐; 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0159] 모발 착색 조성물이 색조 조성물과 현색제 조성물을 혼합하여 수득되는 경우, 추가의 직접 염료가 색조 조성물에 혼입될 수 있다.

[0160] 킬레이트제

[0161] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 제제 성분, 특히 산화제, 보다 특히 퍼옥사이드와 상호 작용할 수 있는 금속의 양을 감소시키는데 충분한 양으로 킬레이트제 ("킬레이트제", "격리 시약" 또는 "격리제" 라고도 알려짐)를 추가로 포함할 수 있다. 킬레이트제는 당업계에 충분히 공지되어 있고, 이의 비제한적인 목록은 AE Martell & RM Smith, Critical Stability Constants, Vol. 1, Plenum Press, New York & London (1974) 및 AE Martell & RD Hancock, Metal Complexes in Aqueous Solution, Plenum Press, New York & London (1996) 에서 확인할 수 있으며, 이들은 모두 본원에 참고로 포함된다.

[0162] 하나의 구현예에 있어서, 모발 착색 조성물은 킬레이트제를 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.01 % 이상, 대안적으로 약 0.01 % 내지 약 5 %, 대안적으로 약 0.25 % 내지 약 3 %, 대안적으로 약 0.5 % 내지 약 1 % 범위의 총량으로 포함할 수 있다.

[0163] 적합한 킬레이트제는, 비제한적으로, 카르복실산 (예컨대, 아미노카르복실산), 포스폰산 (예컨대, 아미노포스폰산), 폴리인산 (예컨대, 선형 폴리인산), 이의 염, 및 이의 혼합물을 포함한다. "이의 염" 이란, - 킬레이트제와 관련하여 - 이들이 지칭하는 킬레이트제와 동일한 기능적 구조를 포함하며, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 암모늄염, 치환 암모늄염, 및 이의 혼합물; 대안적으로 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염, 및 이의 혼합물; 대안적으로 모노에탄올암모늄염, 디에탄올암모늄염, 트리에탄올암모늄염, 및 이의 혼합물을 포함하는 모든 염을 의미한다.

[0164] 적합한 아미노카르복실산 킬레이트제는 하나 이상의 카르복실산 부분 (-COOH) 및 하나 이상의 질소 원자를 포함한다. 적합한 아미노카르복실산 킬레이트제는, 비제한적으로, 디에틸렌트리아민 펜타아세트산 (DTPA), 에틸렌디아민 디숙신산 (EDDS), 에틸렌디아민 디글루타르산 (EDGA), 2-히드록시프로필렌디아민 디숙신산 (HPDS), 글리신아미드-N,N'-디숙신산 (GADS), 에틸렌디아민-N,N'-디글루타르산 (EDDG), 2-히드록시프로필렌디아민-N,N'-디숙신산 (HPDDS), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 에틸렌디시스테인산 (EDC), 에틸렌디아민-N,N'-비스(오르토-히드록시페닐아세트산) (EDDHA), 디아미노알킬디(술포숙신산) (DDS), N,N'-비스(2-히드록시벤질)에틸렌디아민-N,N'-디아세트산 (HBED), 이의 염, 및 이의 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 아미노카르복실 유형 킬레이트제는, 비제한적으로, 이미노디아세트산 유도체, 예컨대 N-2-히드록시에틸 N,N'-디아세트산 또는 글리세릴 이미노디아세트산, 이미노디아세트산-N-2-히드록시프로필 술포산 및 아스파르트산 N-카르복시메틸 N-2-히드록시프로필-3-술포산, β -알라닌-N,N'-디아세트산, 아스파르트산-N,N'-디아세트산, 아스파르트산-N-모노아세트산 및 이미노디숙신산 킬레이트제, 에탄올디글리신산, 이의 염, 이의 유도체, 및 이의 혼합물을 포함한다. 또다른 적합한 아미노카르복실 유형 킬레이트제는, 비제한적으로, 디피콜린산, 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복실산, 이의 염, 이의 유도체, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0165] 적합한 아미노포스폰산 킬레이트제는 아미노포스폰산 부분 (-P(O)(H)2) 또는 이의 유도체 -P(O)(R)2 (식 중, R2 는 C1 내지 C6 알킬 또는 아릴 라디칼이다) 및 이의 염을 포함한다. 적합한 아미노포스폰산 킬레이트제는, 비제한적으로, 아미노트리-(1-에틸포스폰산), 에틸렌-디아민-테트라-(1-에틸포스폰산), 아미노트리-(1-프로필포스폰산), 아미노트리-(이소프로필포스폰산), 이의 염, 및 이의 혼합물; 대안적으로 아미노트리-(메틸렌포스폰산), 에틸렌-디아민-테트라-(메틸렌포스폰산) (EDTMP) 및 디에틸렌-트리아민-펜타-(메틸렌포스폰산) (DTPMP), 이의 염, 이의 유도체, 및 이의 혼합물을 포함한다.

- [0166] 적합한 대안적인 킬레이트제는, 비제한적으로, 폴리에틸렌아민, 폴리인산 킬레이트제, 에티드론산, 메틸글리신 디아세트산, N-(2-히드록시에틸)이미노디아세트산, 모노디숙신산, N,N-디카르복시메틸-L-글루탐산, N-라우로일-N,N',N"-에틸렌디아민 디아세트산, 이의 염, 이의 유도체, 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0167] 특정한 구현예에 있어서, 조성물은 디에틸렌트리아민-N,N',N"-폴리산, 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌 포스폰산) (DTPMP), 디아민-N,N'-디폴리산, 모노아민 모노아미드-N,N'-디폴리산, 에틸렌디아민디숙신산 (EDDS), 이의 염, 이의 유도체, 및 이의 혼합물; 대안적으로 에틸렌디아민디숙신산 (EDDS) 으로 이루어진 군에서 선택되는 킬레이트제를 포함한다.
- [0168] 모발 착색 조성물이 색조 조성물과 현색제 조성물을 혼합하여 획득되는 경우, 킬레이트제가 색조 조성물 및/또는 현색제 조성물에 혼입될 수 있다. 킬레이트제는 안정성을 위해 현색제 조성물에 존재할 수 있다.
- [0169] 라디칼 스캐빈저
- [0170] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 라디칼 스캐빈저를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "라디칼 스캐빈저" 는 라디칼과 반응하여, 라디칼 종을 일련의 빠른 반응에 의해 비반응성 또는 낮은 반응성 종으로 전환시킬 수 있는 종을 나타낸다. 라디칼 스캐빈저는 또한 바람직하게는 알칼리화제와 동일 종이 아니며, 착색/표백 공정 동안에 모발에 대한 손상을 감소시키는데 충분한 양으로 존재하도록 선택된다. 본 발명의 조성물은 조성물의 총 중량에 대해서, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 의 라디칼 스캐빈저, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 7 중량% 의 라디칼 스캐빈저를 포함한다.
- [0171] 본원에서 사용하기 위한 적합한 라디칼 스캐빈저는 아미노산의 알칸올아민, 아미노당, 아미노산, 에스테르 및 이의 혼합물의 부류에서 선택될 수 있다. 적합한 화합물은 3-치환-피라졸-5-온, 3-카르복시-1H-피라졸-5-온, 3-메틸-1-페닐-피라졸-5-온, 3-메틸-1-p-톨릴-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(4-술포페닐)-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(4-술포아미도페닐)-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(3-술포페닐)-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(3-술포아미도페닐)-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(2-클로로-5-술포페닐)-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(2,5-디클로로-4-술포페닐)-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(4-클로로페닐)-피라졸-5-온, 3-메틸-1-(4-카르복시페닐)-피라졸-5-온, 3-카르복시-1-페닐-피라졸-5-온, 3-카르복시-1-(4-술포페닐)-피라졸-5-온, 1,3-디페닐-피라졸-5-온, 메틸 피라졸-5-온-3-카르복실레이트, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 5-아미노-1-펜탄올, 1-아미노-2-프로판올, 1-아미노-2-부탄올, 1-아미노-2-펜탄올, 1-아미노-3-펜탄올, 1-아미노-4-펜탄올, 3-아미노-2-메틸프로판-1-올, 1-아미노-2-메틸프로판-2-올, 3-아미노프로판-1,2-디올, 글루코사민, N-아세틸글루코사민, 글리신, 아르기닌, 리신, 프롤린, 글루타민, 히스티딘, 사르코신, 세린, 글루탐산, 트립토판, 또는 이의 혼합물, 또는 이의 염, 예컨대 이의 칼륨, 나트륨 또는 암모늄염, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 조성물은 글리신, 사르코신, 리신, 세린, 2-메톡시에틸아민, 글루코사민, 글루탐산, 모르폴린, 피페리딘, 에틸아민, 3-아미노-1-프로판올, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0172] pH 조절제 및 완충제
- [0173] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은, 상기 논의한 알칼리화제 이외에, 조성물의 pH 를 약 3 내지 약 13, 대안적으로 약 8 내지 약 12, 대안적으로 약 9 내지 약 11 의 범위내로 조절하는데 충분히 효과적인 양으로 pH 조절제 및/또는 완충제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0174] 적합한 pH 조절제 및/또는 완충제는, 비제한적으로, 암모니아; 알칸올아미드 (예컨대, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 디프로판올아민, 트리프로판올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 2-아미노-2-히드록시메틸-1,3-프로판디올); 구아니듐염; 알칼리 금속 및 암모늄 수산화물 및 탄산염; 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0175] 또다른 pH 조절제 및/또는 완충제는, 비제한적으로, 수산화 나트륨; 탄산 암모늄; 산미료 (예를 들어, 인산, 아세트산, 아스코르브산, 시트르산 또는 타르타르산, 염산을 포함하는 무기 및 무기 산); 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0176] 증점제 및/또는 레올로지 조절제
- [0177] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 모발을 과도하게 떨어뜨리지 않고, 혼란을 야기하지 않으면서, 모발에 용이하게 적용될 수 있도록, 점도를 조성물에 부여하기에 충분한 양으로 증점제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0178] 하나의 구현예에 있어서, 모발 착색 조성물은 증점제를 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.1 % 이상, 대안적으로

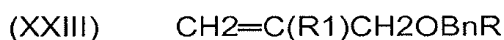
로 약 1 % 이상, 대안적으로 약 10 % 이상, 대안적으로 약 20 % 이상의 범위의 총량으로 포함할 수 있다.

[0179] 적합한 증점제는, 비제한적으로, 회합성 중합체, 다당, 비-회합성 폴리카르복실 중합체, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0180] 본원에서 사용되는 바와 같은, 표현 "회합성 중합체" 는 친수성 단위 및 소수성 단위, 예를 들어 하나 이상의 C8 내지 C30 지방 사슬 및 하나 이상의 친수성 단위를 모두 포함하는 양친매성 중합체를 의미한다. 회합성 중합체는 서로 또는 다른 분자와 가역적으로 결합할 수 있다. 적합한 회합성 증점제는, 비제한적으로, 하나 이상의 친수성 단위 및 하나 이상의 지방 사슬 단위를 포함하는 비이온성 양친매성 중합체; 하나 이상의 친수성 단위 및 하나 이상의 지방 사슬 단위를 포함하는 음이온성 양친매성 중합체; 하나 이상의 친수성 단위 및 하나 이상의 지방 사슬 단위를 포함하는 양이온성 양친매성 중합체; 및 하나 이상의 친수성 단위 및 하나 이상의 지방 사슬 단위를 포함하는 양쪽성 양친매성 중합체, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0181] 하나 이상의 지방 사슬 및 하나 이상의 친수성 단위를 포함하는 적합한 비이온성 양친매성 중합체는, 비제한적으로, 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 기로 변성된 셀룰로오스 (예컨대, 알킬, 알케닐 및 알킬아릴기에서 선택되는 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 기로 변성된 히드록시에틸셀룰로오스); 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 기로 변성된 히드록시프로필 구아르; 하나 이상의 지방 사슬 (예컨대, C8-C30 알킬 또는 알케닐기) 을 포함하는 폴리에테르 우레탄; 비닐피롤리돈과 지방 사슬 소수성 단량체의 공중합체; C1-C6 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 양친매성 단량체의 공중합체; 친수성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 소수성 단량체의 공중합체, 및 이의 혼합물을 포함한다. 상업적으로 입수 가능한 음이온성 물질은 Seppic 의 Sepigel 305 로서 판매되는 것을 포함한다.

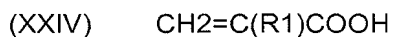
[0182] 하나 이상의 친수성 단위 및 하나 이상의 지방 사슬 단위를 포함하는 적합한 비이온성 양친매성 중합체는, 비제한적으로, 하나 이상의 지방 사슬 알릴 에테르 단위, 및 에틸렌성 불포화 음이온성 단량체성 단위 (예컨대, 비닐카르복실산 단위, 특히 아크릴산, 메타크릴산, 및 이의 혼합물에서 유도되는 단위에서 선택되는 단위) 를 포함하는 하나 이상의 친수성 단위를 포함하는 중합체를 포함하며, 상기 지방 사슬 알릴 에테르 단위는 하기 화학식 (XXIII):



[0183]

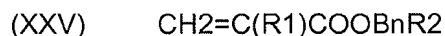
[0184] (식 중, R1 은 H 및 CH3 에서 선택되고, B 는 에틸렌옥시 라디칼이고, n 은 0 및 1 내지 100 범위의 정수에서 선택되고, R 은 8 내지 30 개의 탄소 원자 및 더욱, 예를 들어 10 내지 24 개의 탄소 원자 및 더욱더, 예를 들어 12 내지 18 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬, 알케닐, 아릴알킬, 아릴, 알킬아릴 및 시클로알킬 라디칼에서 선택되는 탄화수소계 라디칼에서 선택된다) 의 단량체에 해당한다.

[0185] 적합한 음이온성 양친매성 중합체는, 비제한적으로, 불포화 올레핀성 카르복실산 유형의 하나 이상의 친수성 단위, 및 불포화 카르복실산의 (C8-C30) 알킬 에스테르 또는 (C8-C30) 옥시에틸렌화 알킬 에스테르와 같은 유형의 하나 이상의 소수성 단위를 포함하는 중합체를 포함하며, 상기 불포화 올레핀성 카르복실산 유형의 친수성 단위는, 예를 들어 하기 화학식 (XXIV):



[0186]

[0187] (식 중, R1 은 H, CH3, C2H5 및 CH2COOH 에서 선택된다 (즉, 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산 및 이타콘산 단위)) 의 단량체에 해당하고; 상기 불포화 카르복실산의 (C8-C30) 알킬 에스테르 또는 (C8-C30) 옥시에틸렌화 알킬 에스테르와 같은 유형의 소수성 단위는, 예를 들어 하기 화학식 (XXV):



[0188]

[0189] (식 중, R1 은 H, CH3, C2H5 및 CH2COOH 에서 선택되고 (즉, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에타크릴레이트 및 이타코네이트 단위), B 는 에틸렌옥시 라디칼이고, n 은 0 및 1 내지 100 범위의 정수에서 선택되고, R2 는 C8-C30 알킬 라디칼, 예를 들어 C12-C22 알킬 라디칼에서 선택된다) 의 단량체에 해당한다. 음이온성 양친매성 중합체는 추가로 가교될 수 있다. 가교제는, 불포화 결합이 서로 공액되지 않는 하나 이상의 다른 중합 가능한 기를 갖는 하기 기 (XXVI) 를 포함하는 단량체일 수 있다.



[0190]

- [0191] 예를 들어, 폴리알릴 수크로오스 및 폴리알릴 펜타에리트리톨과 같은 폴리알릴 에테르를 언급할 수 있다.
- [0192] 적합한 양이온성 양친매성 중합체는, 비제한적으로, 아미노 측기를 함유하는 4차 셀룰로오스 유도체 및 폴리아크릴레이트를 포함한다. 4차 셀룰로오스 유도체는, 예를 들어 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 기, 예컨대 8 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 아릴알킬 및 알킬아릴기, 및 이의 혼합물로 변성된 4차 셀룰로오스, 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 기, 예컨대 8 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알킬, 아릴알킬 및 알킬아릴기, 및 이의 혼합물로 변성된 4차 히드록시에틸셀룰로오스에서 선택된다. 상기 4차 셀룰로오스 및 히드록시에틸셀룰로오스가 가지는 알킬 라디칼은, 예를 들어 8 내지 30 개의 탄소 원자를 함유한다. 아릴 라디칼은, 예를 들어 페닐, 벤질, 나프틸 및 안트릴기에서 선택된다.
- [0193] 하나 이상의 친수성 단위 및 하나 이상의 지방 사슬 단위를 포함하는 적합한 양쪽성 양친매성 중합체는, 예를 들어 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드/아크릴산/C8-C30 알킬 메타크릴레이트 공중합체 (알킬 라디칼은, 예를 들어 스테아릴 라디칼이다) 로 이루어질 수 있다.
- [0194] 하나의 구현예에 있어서, 회합성 중합체는 불포화 카르복실산 또는 이의 유도체인 하나 이상의 친수성 단위, 및 불포화 카르복실산의 C8 내지 C30 알킬 에스테르 또는 옥시에틸렌화 C8-C30 알킬 에스테르인 하나 이상의 소수성 단위를 포함할 수 있다. 불포화 카르복실산은 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산 또는 이타콘산이다. 상업적으로 입수 가능한 물질은 Rohm & Haas 의 Aculyn-22; Noveon 의 Permulen TR1, Carbopol 20, Carbopol Ultrez-21/-30; National Starch 의 Structure 2001/3001 로서 판매되는 것을 포함한다. 다른 바람직한 회합성 중합체는 Rohm and Haas 의 Aculyn-44/-46 으로서 상업적으로 입수 가능한 폴리에테르 폴리우레탄을 포함한다. 더욱 바람직한 회합성 중합체는 Aqualon 의 상품명 Natrosol Plus Grade 330 CS 로서 상업적으로 입수 가능한, 하나 이상의 C8-C30 지방 사슬을 포함하는 기로 변성된 셀룰로오스를 포함한다.
- [0195] 적합한 비-회합성 가교 폴리카르복실 중합체는, 비제한적으로, 가교 아크릴산 단일중합체, 아크릴산 또는 (메트)아크릴산과 C1-C6 알킬 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트의 공중합체, 및 이의 혼합물을 포함한다. 상업적으로 입수 가능한 물질은 Noveon 의 Carbopol 980/981/954/1382/2984/5984; 3V 의 Synthalen M/Synthalen L/Synthalen K/Synthalen CR; Rohm and Haas 의 Aculyn-33 으로서 판매되는 것을 포함한다.
- [0196] 적합한 다당은, 비제한적으로, 글루칸, 변성 및 비변성 전분 (예를 들어, 밀, 옥수수 또는 쌀과 같은 곡물; 노란 완두콩과 같은 채소; 및 감자 또는 카사야와 같은 괴경에서 유래하는 것), 아밀로오스, 아밀로펙틴, 글리코젠, 텍스트란, 셀룰로오스 및 이의 유도체 (메틸셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스, 에틸 히드록시에틸셀룰로오스, 및 카르복시메틸셀룰로오스), 만난, 크실란, 리그닌, 아라반, 갈락탄, 갈락투로난, 키틴, 키토산, 글루쿠로노크실란, 아라비노크실란, 크실로글루칸, 글루코만난, 펙트산 및 펙틴, 알긴산 및 알기네이트, 아라비노갈락탄, 카라기난, 한천, 글리코사미노글루칸, 아라비아 검, 트라가칸트 검, 가티 검, 카라야 검, 카로브 검, 갈락토만난, 예컨대 구아르 검, 및 이의 비이온성 유도체 (히드록시프로필 구아르) 및 생체-다당, 예컨대 크산탄 검, 겔란 검, 웰란 검, 스크레로글루칸, 숙시노글리칸, 및 이의 혼합물을 포함한다. 적합한 다당은 "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, Third Edition, 1982, volume 3, pp. 896-900, and volume 15, pp. 439-458 에, "Polymers in Nature" by E. A. MacGregor and C. T. Greenwood, published by John Wiley & Sons, Chapter 6, pp. 240-328, 1980 에, 및 "Industrial Gums-Polysaccharides and their Derivatives", edited by Roy L. Whistler, Second Edition, published by Academic Press Inc. 에 기재되어 있으며, 이들 모두는 본원에 참고로 포함된다. 바람직한 다당은 생체-다당, 특히 Kelco 의 Keltrol® T 및 Rhodia Chimie 의 Rheozan® 로서 상업적으로 입수 가능한, 크산탄 검, 겔란 검, 웰란 검, 스크레로글루칸 또는 숙시노글리칸에서 선택되는 생체-다당이다. 또다른 바람직한 다당은 히드록시프로필 전분 유도체, 특히 National Starch 의 Structure XL® 로서 상업적으로 입수 가능한 히드록시프로필 전분 포스페이트, AkzoNobel 의 Structure® Cel 500 HM 으로서 상업적으로 입수 가능한 소수성 변성 셀룰로오스 유도체이다.
- [0197] 상업적으로 입수 가능한 염-내성 증점제는, 비제한적으로, 크산탄, 구아르, 히드록시프로필 구아르, 스크레로글루칸, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스 (Aquacote 로서 상업적으로 입수 가능함), 히드록시에틸 셀룰로오스 (Natrosol), 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필메틸 셀룰로오스, 미세겔정질 셀룰로오스, 히드록시부틸메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스 (Klucel), 히드록시에틸 에틸 셀룰로오스, 세틸 히드록시에틸 셀룰로오스 (Natrosol Plus 330), 폴리비닐피롤리돈 (포비돈, FlexiThix™), 아크릴레이트/세테스-20 이타코네이트 공중합체 (Structure 3001), 히드록시프로필 전분 포스페이트 (Structure ZEA), 폴리에톡시화 우레탄 또는 폴리카르바밀 폴리글리콜 에스테르, 예컨대 PEG-150/데실/SMDI 공중합체 (Aculyn 44), PEG-150/스테아릴/SMDI

공중합체 (Aculyn 46), 트리히드록시스테아린 (Thixcin), 아크릴레이트 공중합체 (Aculyn 33) 또는 소수성 변성 아크릴레이트 공중합체 (예컨대, Aculyn 22 로서의 아크릴레이트/스테아레스-20 메타크릴레이트 공중합체), 아크릴레이트/스테아레스-20 메타크릴레이트 가교중합체 (Aculyn 88), 아크릴레이트/비닐 네오데카노에이트 가교중합체 (Aculyn 38), 아크릴레이트/베헤네스-25 메타크릴레이트 공중합체 (Aculyn 28), 아크릴레이트/C10-30 알킬 아크릴레이트 가교중합체 (Carbopol ETD 2020), 하나 이상의 지방 사슬을 포함하는 폴리테르 우레탄, 세테스-10 포스페이트, 디세틸 포스페이트 및 세테아릴 알코올 (Crodafos CES 로서 입수 가능함) 의 배합물, 및 이의 혼합물에서 선택되는, 하나 이상의 지방 사슬 및 하나 이상의 친수성 단위를 포함하는 비이온성 양친매성 중합체를 포함한다.

[0198] 연

[0199] 하나의 구현예에 있어서, 적절한 반대 이온을 갖는 암모늄, 나트륨 또는 칼륨염과 같은 화장적으로 허용 가능한 염은, 고르지 못한 착색 결과를 최소화하기 위해서 레벨링제로서 작용하도록, 본원에 기재한 모발 착색 조성물에 첨가될 수 있다.

[0200] 카보네이트 이온 공급원

[0201] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 착색 공정 동안에 모발에 대한 손상을 감소시키는데 충분한 양으로 카보네이트 이온, 카르바메이트 이온, 탄산수소 이온, 및 이의 혼합물의 공급원을 추가로 포함할 수 있다.

[0202] 하나의 구현예에 있어서, 모발 착색 조성물은 카보네이트 이온 공급원을 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.1 % 내지 약 15 %, 대안적으로 약 0.1 % 내지 약 10 %, 대안적으로 약 1 % 내지 약 7 % 범위의 총량으로 포함할 수 있다.

[0203] 적합한 카보네이트 이온 공급원은, 비제한적으로, 탄산 나트륨, 탄산수소 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산수소 칼륨, 탄산 구아니딘, 탄산수소 구아니딘, 탄산 리튬, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 탄산 바륨, 탄산 암모늄, 탄산수소 암모늄 및 이의 혼합물; 대안적으로 탄산수소 나트륨, 탄산수소 칼륨, 및 이의 혼합물; 대안적으로 탄산 암모늄, 탄산수소 암모늄, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0204] 컨디셔닝제

[0205] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 컨디셔닝제를 추가로 포함할 수 있으며, 및/또는 컨디셔닝제를 포함하는 조성물과 조합하여 사용될 수 있다.

[0206] 하나의 구현예에 있어서, 모발 착색 조성물은 컨디셔닝제를 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.05 % 내지 약 20 %, 대안적으로 약 0.1 % 내지 약 15 %, 대안적으로 약 0.2 % 내지 약 10 %, 대안적으로 약 0.2 % 내지 약 2 %, 대안적으로 약 0.5 % 내지 2 % 범위의 총량으로 포함할 수 있다. 컨디셔닝제는 별도의 전- 및/또는 후-처리 조성물에 포함될 수 있다.

[0207] 적합한 컨디셔닝제는, 비제한적으로, 실리콘, 아미노실리콘, 지방 알코올, 중합체성 수지, 폴리에스테르, 양이온성 중합체, 양이온성 계면활성제, 불용성 오일 및 오일 유도 물질 및 이의 혼합물을 포함한다. 추가의 컨디셔닝제는 광물 오일 및 기타 오일, 예컨대 글리세린 및 소르비톨을 포함한다.

[0208] 특히 유용한 컨디셔닝 물질은 양이온성 중합체일 수 있다. 양이온성 중합체 유형의 컨디셔너는, 중합체 주쇄의 일부를 형성할 수 있거나, 또는 후술하는 바와 같은, 중합체 주쇄에 직접 부착된 측 치환기가 가질 수 있는 1차, 2차, 3차 및 4차 아민기에서 선택되는 하나 이상의 아민기의 단위를 포함하는 것으로부터 선택될 수 있다.

[0209] 적합한 실리콘은, 비제한적으로, 폴리알킬실록산 오일, 트리메틸실릴 또는 히드록시디메틸실록산 말단 기를 함유하는 선형 폴리디메틸실록산 오일, 폴리메틸페닐실록산, 폴리디메틸페닐실록산 또는 폴리디메틸디페닐실록산 오일, 실리콘 수지, 실록산 사슬에 직접 부착된 동일 또는 상이한 하나 또는 다수의 유기 관능기(들)를 이들의 일반 구조 내에 갖는 유기 관능성 실록산, 및 이의 혼합물을 포함한다. 상기 유기 관능기(들)는 폴리에틸렌 옥시 및/또는 폴리프로필렌옥시 기, (과)불소화 기, 티올 기, 치환 또는 비치환 아미노 기, 카르복실레이트 기, 히드록시화 기, 알콕시화 기, 퀴터늄 암모늄 기, 양쪽성 및 베타인 기에서 선택될 수 있다. 실리콘은 순수한 유체로서, 또는 예비 형성된 유화액의 형태로 사용될 수 있다. 적합한 실리콘은 또한 양이온성 기로 이온화될 수 있는 기를 함유하는 실리콘, 예를 들어 말단, 그래프트, 또는 말단 및 그래프트 아미노 관능기의 혼합물과 함께, 10 개 이상의 반복 실록산 (Si(CH₃)₂-O) 단위를 중합체 사슬 내에 함유하는 아미노실리콘을 포함한다. 관능기의 예는, 비제한적으로, 아미노에틸아미노프로필, 아미노에틸아미노이소부틸, 아미노프로필이

다. 그래프트 중합체의 경우에 있어서, 말단 실록산 단위는 $(CH_3)_3Si-O$, $R_{12}(CH_3)_2Si-O$ (식 중, R_{12} 는 OH 또는 OR_{13} 일 수 있으며, R_{13} 은 C1-C8 알킬기이다), 또는 이들 말단 기의 혼합물일 수 있다. 이들 실리콘은 또한 예비 형성된 유화액으로서 입수 가능하다. 상업적으로 입수 가능한 아미노실리콘은 Dow Corning 의 DC-2-8566, DC 7224, DC-2-8220; GE Silicones 의 SF1708, SM2125; Wacker Silicones 의 Wacker Belsil ADM 653/ADM 1100/ADM 1600/ADM 652/ADM 6057E/ADM 8020; Dow Corning 의 DC929, DC939, DC949; GE Silicones 의 SM2059 로서 판매되는 것을 포함한다. 적합한 아미노실리콘은 또한 추가의 관능기, 특히 폴리옥시알킬렌, 아민과 카르비놀의 반응 생성물, 및 알킬 사슬을 포함하는 추가의 관능기를 함유할 수 있다. 상업적으로 입수 가능한 물질은 메톡시 PEG/PPG-7/3 아미노프로필 디메티콘 (예를 들어, Degussa 의 Abil Soft AF100) 으로서, 또는 비스(C13-15 알콕시)PG 아모디메티콘 (예를 들어, Dow Corning 의 DC 8500) 으로서 알려져 있다.

[0210] 적합한 양이온성 중합체는, 비제한적으로, 중합체 주쇄의 일부를 형성할 수 있거나, 또는 중합체 주쇄에 직접 부착된 측 치환기가 가질 수 있는 1차, 2차, 3차 및 4차 아민기에서 선택되는 하나 이상의 아민기의 단위를 포함하는 중합체를 포함한다. 이러한 양이온성 중합체는 일반적으로 약 500 내지 약 5×10^6 , 대안적으로 약 1,000 내지 약 3×10^6 범위의 수 평균 분자 질량을 가진다. 바람직하게는, 양이온성 중합체는 폴리아민, 폴리아미노 아미드 및 폴리4차 암모늄 유형의 중합체에서 선택된다.

[0211] 적합한 폴리아민, 폴리아미노 아미드 및 폴리4차 암모늄 유형의 중합체는, 비제한적으로, 하기의 것을 포함한다:

[0212] 1) 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 또는 아미드로부터 유도된 단일중합체 및 공중합체. 이들 중합체의 공중합체는 또한 저급 (C1-C4) 알킬, 아크릴산 및 메타크릴산 및 이의 에스테르, 비닐피롤리돈 및 비닐카프로락탐과 같은 비닐락탐, 및 비닐 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 기로 질소 상에서 치환된 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 디아세톤 아실아미드, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드의 군에서 선택될 수 있는 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 단위를 포함할 수 있다. 적합한 예는 폴리쿼터늄-5 (예를 들어, Hercules 의 상품명 Reten 210/220/230/240/1104/1105/1006; Nalco 의 Merquat 5/5 SF 로서 상업적으로 입수 가능함) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 아크릴아미드 및 메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 메토술페이트의 공중합체; 폴리쿼터늄-28 (예를 들어, ISP 의 Gafquat HS-100) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 비닐피롤리돈 및 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드의 공중합체; 폴리쿼터늄-11 (ISP 의 Gafquat 440/734/755/755N; BASF 의 Luviquat PQ11 PM; Sino Lion 의 Polyquat-11 SL 참조) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 비닐 피롤리돈 및 디알킬아미노알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체; 폴리쿼터늄-55 (예를 들어, ISP 의 Styleze W-20) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 비닐피롤리돈, 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 및 메타크릴로일아미노프로필 라우릴디모늄 클로라이드의 공중합체; 폴리쿼터늄-53 (예를 들어, Nalco 의 Merquat 2003) 으로서 알려진 중합체를 포함하는, 아크릴산, 아크릴아미드 및 메타크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드의 공중합체; 폴리쿼터늄-31 (예를 들어, Lipo 의 Hypan QT100) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 디메틸아미노프로필아크릴레이트 (DMAPA), 아크릴산 및 아크릴로일질소 및 디에틸 술페이트의 공중합체; 폴리쿼터늄-43 (예를 들어, Clairant 의 Bozequat 4000) 으로서 알려진 중합체를 포함하는, 아크릴아미드, 아크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드, 2-아미도프로필아크릴아미드 술포네이트 및 디메틸아미노프로필아크릴레이트 (DMAPA) 의 공중합체; 폴리쿼터늄-47 (예를 들어, Nalco 의 Merquat 2001/2001N) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 아크릴산, 메틸아크릴레이트 및 메타크릴아미도프로필트리모늄 클로라이드의 공중합체; 폴리쿼터늄-48 (예를 들어, Goo Chemical 의 Plascize L-450) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 메타크릴로일 에틸 베타인, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 메타크릴로일 에틸 트리메틸 암모늄 클로라이드의 공중합체; 폴리쿼터늄-39 (예를 들어, Nalco 의 Merquat 3330/3331) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 아크릴산 디알릴 디메틸 암모늄 클로라이드 및 아크릴아미드의 공중합체를 포함한다. 또다른 적합한 예는, 폴리쿼터늄-8, 폴리쿼터늄-9, 폴리쿼터늄-12, 폴리쿼터늄-13, 폴리쿼터늄-14, 폴리쿼터늄-10 (예를 들어, Rohm 의 Rohagit KF 720 F), 폴리쿼터늄-30 (예를 들어, Chimex 의 Mexomere PX), 폴리쿼터늄-33, 폴리쿼터늄-35, 폴리쿼터늄-36 (예를 들어, Rohn 의 Plex 3074L), 폴리쿼터늄-45 (예를 들어, Rohn 의 Plex 3073L), 폴리쿼터늄-49 (예를 들어, Goo Chemicals 의 Plascize L-440), 폴리쿼터늄-50 (예를 들어, Goo Chemicals 의 Plascize L-441), 폴리쿼터늄-52 로서 알려진 중합체를 포함하는, 다른 단량체와 단일 또는 공중합된, 메타크릴아미드 메타크릴아미도-프로필트리모늄 및 메타크릴로일에틸트리메틸 암모늄 클로라이드 및 이들의 유도체의 공중합체를 포함한다.

[0213] 2) 양이온성 셀룰로오스 및 양이온성 갈락토만난 겜과 같은 양이온성 다당. 언급될 수 있는 양이온성 다당 중에서, 예를 들어 수용성 4차 암모늄 단량체 및 양이온성 갈락토만난 겜이 그래프트된 4차 암모늄기 및 양이온

성 셀룰로오스 공중합체 또는 셀룰로오스 유도체를 포함하는 셀룰로오스 에테르 유도체이다. 적합한 예는 폴리쿼터늄-4 (예를 들어, National Starch 의 Celquat L 200 및 Celquat H 100) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 히드록시에틸셀룰로오스 및 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드의 공중합체; 폴리쿼터늄-10 (예를 들어, A&E Connock 의 AEC 폴리쿼터늄-10; Toho 의 Catinal C-100/HC-35/HC-100/HC-200/LC-100/LC-200; National Starch 의 Celquat SC-240C/SC-230M; Dekker 의 Dekquat 400/3000; Akzo Nobel 의 Leogard GP; RITA 의 RITA Polyquat 400/3000; Amerchol 의 UCARE Polymer JR-25 125/JR-400/JR-30M/LK/LR 400/LR 30M) 으로서 알려진 중합체를 포함하는, 히드록시에틸셀룰로오스 및 트리메틸 암모늄 치환 에폭시드의 공중합체; 폴리쿼터늄-24 (예를 들어, Amerchol 의 Quatrisoft polymer LM-200) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 히드록시에틸셀룰로오스 및 라우릴 디메틸 암모늄 치환 에폭시드의 공중합체; 구아르 히드록시프로필트리모늄 클로라이드 (예를 들어, Toho 의 Catinal CG-100, Catinal CG-200; Cognis 의 Cosmedia Guar C-261N, Cosmedia Guar C-261N, Cosmedia Guar C-261N; Freedom Chemical Diamalt 의 DiaGum P 5070; Hercules/Aqualon 의 N-Hance Cationic Guar; Rhodia 의 Hi-Care 1000, Jaguar C-17, Jaguar C-2000, Jaguar C-13S, Jaguar C-14S, Jaguar Excel; Nippon Starch 의 Kipro gum CW, Kipro gum NGK) 로서의 중합체를 포함하는, 히드록시프로필 구아르의 유도체; 히드록시프로필 구아르 히드록시프로필트리모늄 클로라이드 (예를 들어, Rhodia 의 Jaguar C-162) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 구아르 히드록시프로필트리모늄 클로라이드의 히드록시프로필 유도체를 포함한다.

[0214] 3) 폴리알킬렌 폴리아민과 폴리카복실산의 축합, 이어서 이관능화제에 의한 알킬화로부터 수득된 폴리아미노아미드 유도체. 상기 유도체 중에서, 예를 들어 아디프산/디메틸아미노히드록시프로필/디에틸렌트리아민이 언급될 수 있다.

[0215] 4) 2 개의 1차 아민기 및 하나 이상의 2차 아민기를 포함하는 폴리알킬렌 폴리아민과, 디글리콜산 및 3 내지 8 개의 탄소 원자를 포함하는 포화 지방족 디카복실산에서 선택되는 데카복실산의 반응에 의해 수득된 중합체. 적합한 예는 중합체 아디프산/에폭시프로필/디에틸렌트리아민을 포함한다.

[0216] 5) 하기의 것을 포함하는 디알킬디알릴아민 또는 디알킬디알릴암모늄의 시클로중합체: 폴리쿼터늄-6 (예를 들어, Nalco 의 Merquat 100; Rhodia 의 Mirapol 100; Cosmetic Rheologies 의 Rheocare CC6; A&E Connock 의 AEC 폴리쿼터늄-6; CPS 의 Agequat 400; 3V Inc. 의 Conditioner P6; SNF 의 Flocare C106; Clariant 의 Genamin PDAC; McIntyre 의 Mackernium 006) 으로서 알려진 중합체를 포함하는, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 중합체; 폴리쿼터늄-7 (예를 들어, A&E Connock 의 AEC 폴리쿼터늄-7; CPS 의 Agequat-5008/C-505; 3V Inc. 의 Conditioner P7; SNF 의 Flocare C 107; McIntyre 의 Mackernium 007/007S; Toho 의 ME Polymer 09W; Nalco 의 Merquat 550/2200/S; Rhodia 의 Mirapol 550; Cosmetic Rheologies 의 Rheocare CC7/CCP7; Ciba 의 Salcare HSP-7/SC10/Super 7) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 아크릴아미드 및 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 단량체의 공중합체; 폴리쿼터늄-22 (예를 들어, Nalco 의 Merquat 280/Merquat 295) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 디메틸디알릴암모늄클로라이드 및 아크릴산의 공중합체.

[0217] 6) $[-N+(R_1)(R_2)-A_1-N+(R_3)(R_4)-B_1-]$ $[2X-]$ 에 상응하는 반복 단위를 포함하는 4차 디암모늄 중합체. 동일 또는 상이할 수 있는, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 지방족, 지환족 및 아릴지방족 라디칼 및 저급 히드록시알킬지방족 라디칼에서 선택되거나, 또는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 함께 또는 개별적으로, 이들이 부착되는 질소 원자와 함께, 질소 이외의 제 2 의 헤테로원자를 임의로 포함하는 헤테로사이클을 구성하거나, 또는 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 니트릴, 에스테르, 아실 및 아미드기 및 $-CO-O-R_5-D$ 및 $-CO-NH-R_5-D$ (식 중, R_5 는 알킬렌기에서 선택되고, D 는 4차 암모늄기에서 선택된다) 의 기에서 선택되는 하나 이상의 기로 치환된 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 라디칼에서 선택된다. 동일 또는 상이할 수 있는, A_1 및 B_1 은 2 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 선형 및 분지형, 포화 또는 불포화 폴리메틸렌기에서 선택된다. 상기 폴리메틸렌기는 방향족 고리, 산소 및 황 원자 및 술폰, 디술폰, 아미노, 알킬아미노, 히드록실, 4차 암모늄, 우레이도, 아미드 및 에스테르기에서 선택되는 하나 이상의 관능성 단위를 포함할 수 있거나, 또는 이들에 연결될 수 있거나, 또는 주 고리내에 삽입될 수 있으며, $X-$ 는 무기 및 유기 산에서 선택되는 음이온이다.

D 는 글리콜 잔류물, 비스-2차 디아민 잔류물, 비스-1차 디아민 잔류물 또는 우레일렌기에서 선택된다. 적합한 예는 헥사디메틸렌 클로라이드 (식 중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 메틸 라디칼이고, A_1 은 $(CH_2)_3$ 이고, B_1 은 $(CH_2)_6$ 이고, $X = Cl$ 이다); 폴리쿼터늄-34 (식 중, R_1 및 R_2 는 에틸 라디칼이고, R_3 및 R_4 는 메틸 라디칼이고, A_1 은 $(CH_2)_3$ 이고, B_1 은 $(CH_2)_3$ 이고, $X = Br$ 이다) (예를 들어, Chimax 의 Mexomere PAX) 로서 알려진 중합체를 포함한다.

[0218] 7) 화학식 $[-N+(R_6)(R_7)-(CH_2)_r-NH-CO-(CH_2)_q-(CO)_t-NH-(CH_2)_s-N+(R_8)(R_9)-A-]$ $[2X-]$ 의 반복 단위를 포함하는 폴리4차 암모늄 중합체. 동일 또는 상이할 수 있는, R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 는 수소 원자 및 메틸, 에틸,

프로필, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 및 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 라디칼 (식 중, p 는 0 또는 1 내지 6 범위의 정수이다) 에서 선택되고, R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 는 모두가 동시에 수소 원자를 나타내지 않는다. 동일 또는 상이할 수 있는, R 및 s 는 각각 1 내지 6 범위의 정수이고, q 는 0 또는 1 내지 34 범위의 정수이고, X^- 는 할라이드와 같은 음이온이다. T 는 0 또는 1 이도록 선택되는 정수이다. A 는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 와 같은 2가 라디칼에서 선택된다. 적합한 예는 폴리쿼터늄-2 (식 중, $r=s=3$, $q=0$, $t=0$ 이고, R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 는 메틸기이고, A 는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이다) (예를 들어, Ethox 의 Ethpol PQ-2; Rhodia 의 Mirapol A-15) 로서 알려진 중합체; 폴리쿼터늄-17 (식 중, $r=s=3$, $q=4$, $t=1$ 이고, R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 는 메틸기이고, A 는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이다) 로서 알려진 중합체; 폴리쿼터늄 18 (식 중, $r=s=3$, $q=7$, $t=1$ 이고, R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 는 메틸기이고, A 는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이다) 로서 알려진 중합체; 폴리쿼터늄-2 와 폴리쿼터늄-17 의 반응에 의해 형성된 폴리쿼터늄 27 (예를 들어, Rhodia 의 Mirapol 175) 로서 알려진 블록 공중합체로서 알려진 중합체를 포함한다.

[0219] 8) 메틸비닐이미다졸륨 클로라이드 및 비닐피롤리돈으로부터 형성된 폴리쿼터늄-16 (예를 들어, BASF 의 Luviquat FC370/FC550/FC905/HM-552) 으로서 알려진 중합체를 포함하는, 비닐피롤리돈 및 비닐이미다졸 및 임의로 비닐카프로락탐의 공중합체; 폴리쿼터늄-46 (예를 들어, BASF 의 Luviquat Hold) 으로서 알려진 중합체를 포함하는, 비닐카프로락탐 및 비닐피롤리돈과 메틸비닐이미다졸륨 메토술페이트의 공중합체; 폴리쿼터늄-44 (예를 들어, BASF 의 Luviquat Care) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 비닐피롤리돈 및 4차 이미다졸린의 공중합체.

[0220] 9) 참조명 폴리에틸렌 글리콜 (15) 우지 폴리아민으로 Cognis 에서 판매되는 Polyquart H 와 같은 폴리아민.

[0221] 10) 폴리쿼터늄-37 (예를 들어, 3V sigma 에서 판매되는 Synthalen CN/CR/CU; 또는 Ciba 의 Salcare SC95/SC96 과 같은 또다른 매질 중의 분산액으로서; Cosmetic Rheologies 의 Rheocare CTH(E)) 로서 알려진 중합체 및 폴리쿼터늄-32 (예를 들어, Ciba 의 Salcare SC92 와 같은 광물 오일 중의 분산액으로서 판매됨) 로서 알려진 중합체를 포함하는, 메틸 클로라이드에 의해 4차화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 단일중합에 의해, 또는 아크릴아미드와 메틸 클로라이드에 의해 4차화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합에 의해 수득된 중합체와 같은 가교 메타크릴로일옥시(C1-C4)알킬트리(C1-C4)알킬암모늄염 중합체. 상기 단일 또는 공중합 이후에, 메틸렌비스아크릴아미드와 같은 올레핀성 불포화물을 포함하는 화합물에 의한 가교가 수행된다.

[0222] 11) 양이온성 중합체의 또다른 예는 폴리쿼터늄-51 (예를 들어, NOF 의 Lipidure-PMB), 폴리쿼터늄-54 (예를 들어, Mitsui 의 Quality-Hy), 폴리쿼터늄-56 (예를 들어, Sanyo chemicals 의 Hairrol UC-4), 폴리쿼터늄-87 (예를 들어, BASF 의 Luviquat sensation) 로서 알려진 중합체를 포함한다.

[0223] 12) 양이온성 기 및/또는 양이온성 기로 이온화될 수 있는 기를 포함하는 실리콘 중합체. 적합한 예는 쿼터늄 80 (예를 들어, Goldschmidt 에서 판매되는 Abil Quat 3272/3474) 으로서 알려진 중합체를 포함하는, 화학식 $(R_{10}-15 \text{ N}^+(\text{CH}_3)_2)-R_{11}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_x-R_{11}-(\text{N}^+(\text{CH}_3)_2)-R_{10}$ (식 중, R_{10} 은 코코넛 오일에서 유래된 알킬이고, R_{11} 은 $(\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ 이고, x 는 20 내지 2000 의 수이다) 의 양이온성 실리콘; 양이온성 기로 이온화될 수 있는 기를 함유하는 실리콘, 예를 들어 말단, 그래프트, 또는 말단 및 그래프트 아미노 관능기의 혼합물을 갖는, 10 개 이상의 반복 실록산 $-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})$ 단위를 중합체 사슬 내에 함유하는 아미노실리콘을 포함한다. 관능기의 예는 아미노에틸아미노프로필, 아미노에틸아미노이소부틸, 아미노프로필로 한정되지 않는다. 그래프트 중합체의 경우에 있어서, 말단 실록산 단위는 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}$ 또는 $\text{R}_{12}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}$ (식 중, R_{12} 는 OH 또는 OR13 일 수 있고, R_{13} 은 C1-C8 알킬기이다), 또는 이들 관능성 말단 기의 혼합물일 수 있다. 이들 실리콘은 또한 예비 형성된 유화액으로서 입수 가능하다. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}$ 의 말단 실록산 단위를 갖는 중합체의 예는 트리메틸실릴아모디메티콘 (예를 들어, Dow Corning 의 DC-2-8566, DC 7224, DC-2-8220; SF1708, SM 2125 GE Silicones; Wacker Silicones 의 Wacker Belsil ADM 653) 으로서 알려진 중합체를 포함한다. 또다른 예는 아모디메티콘 (예를 들어, Wacker Silicones 의 Wacker Belsil ADM 1100/ADM 1600/ADM 652/ADM 6057E/ADM 8020; Dow Corning 의 DC929, DC939, DC949; GE Silicones 의 SM2059) 으로서 알려진, $(R_{120})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}$ (식 중, R_{12} 는 OH 또는 OR13 일 수 있고, R_{13} 은 C1-C8 알킬기이다) 의 말단 실록산 단위, 또는 이들 관능성 말단 기의 혼합물을 갖는 중합체를 포함한다. 양이온성 기로 이온화될 수 있는 기를 함유하는 실리콘 - 예를 들어 추가의 관능기와 함께, 말단, 그래프트, 또는 말단 및 그래프트 아미노 관능기의 혼합물을 갖는, 10 개 이상의 반복 실록산 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})$ 단위를 중합체 사슬 내에 함유하는 실리콘. 추가의 관능기는 폴리옥시알킬렌, 아민과 카르비놀의 반응 생성물, 알킬 사슬을 포함할 수 있다. 예를 들어, 메톡시 PEG/PPG-7/3 아미노프로필 디메티콘 (예를 들어, Degussa 의 Abil Soft AF100) 으로서 알려진 제품. 예를 들어 비스 (C13-15 알록

시) PG 아모디메티콘 (예를 들어, Dow Corning 의 DC 8500) 으로서 알려진 제품.

[0224] 하나의 구현예에 있어서, 양이온성 중합체는 폴리쿼터늄 37, 폴리쿼터늄 7, 폴리쿼터늄 22, 폴리쿼터늄 87, 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서; 대안적으로, 폴리쿼터늄 37, 폴리쿼터늄 22, 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0225] 계면활성제

[0226] 본원에 기재한 모발 착색 조성물은 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 계면활성제는 일반적으로 약 8 내지 약 30 개의 탄소 원자의 친유성 사슬 길이를 가지며, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 및 이의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0227] 하나의 구현예에 있어서, 모발 착색 조성물은 계면활성제를 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.01 % 내지 약 60 %, 대안적으로 약 0.05 % 내지 약 30 %, 대안적으로 약 0.1 % 내지 약 25 %, 대안적으로 약 0.1 % 내지 약 20 % 범위의 총량으로 포함할 수 있다.

[0228] 상기 조성물은 음이온성 계면활성제, 및 양쪽성 계면활성제와 하나 이상의 비이온성 계면활성제의 혼합물을 포함할 수 있다. 이 조성물은 음이온성 계면활성제를 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.01 % 내지 약 20 %, 대안적으로 약 0.05 % 내지 약 15 %, 대안적으로 약 0.1 % 내지 약 15 % 범위의 총량으로 포함할 수 있으며; 양쪽성 및/또는 비이온성 성분의 총량은 서로 독립적으로 전체 조성물의 중량에 대해서, 약 0.01 % 내지 약 15 %, 대안적으로 약 0.05 % 내지 약 10 %, 대안적으로 약 0.1 % 내지 약 8 % 의 범위일 수 있다.

[0229] 적합한 음이온성 계면활성제는, 비제한적으로, 하기 화합물의 염 (예컨대, 알칼리 염, 예를 들어 나트륨염, 암모늄염, 아민염, 아미노 알코올염 및 마그네슘염) 을 포함한다: 알킬 술페이트, 알킬 에테르 술페이트, 알킬아미도 에테르 술페이트, 알킬아릴폴리에테르 술페이트, 모노글리세리드 술페이트; 알킬 술포네이트, 알킬 포스페이트, 알킬아미드 술포네이트, 알킬아릴 술포네이트, α -올레핀 술포네이트, 파라핀 술포네이트; 알킬 술포숙시네이트, 알킬 에테르 술포숙시네이트, 알킬아미드 술포숙시네이트; 알킬 술포숙시나메이트; 알킬 술포아세테이트; 알킬 에테르 포스페이트; 아실 사르코시네이트; 아실 이세티오네이트; N-아실타우레이트; 및 이의 혼합물. 모든 이들 다양한 화합물의 알킬 또는 아실 라디칼은, 예를 들어 8 내지 24 개의 탄소 원자를 포함하며, 아릴 라디칼은, 예를 들어 페닐 및 벤질기에서 선택된다. 또한, 사용될 수 있는 음이온성 계면활성제 중에서, 올레산, 리시놀레산, 팔미트산 및 스테아르산, 코코넛 오일 산 또는 수소화 코코넛 오일 산의 염과 같은 지방산 염; 아실 라디칼이 8 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 아실 락티레이트가 또한 언급될 수 있다. 약 음이온성 계면활성제, 예컨대 알킬-D-갈락토시드론산 및 이들의 염, 뿐만 아니라 폴리옥시알킬렌화 (C6-C24) 알킬 에테르 카르복실산, 폴리옥시알킬렌화 (C6-C24) 알킬아릴 에테르 카르복실산, 폴리옥시알킬렌화 (C6-C24) 알킬아미도 에테르 카르복실산 및 이들의 염, 예를 들어 2 내지 50 개의 에틸렌 옥사이드 기를 포함하는 것, 및 이의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 다당의 음이온성 유도체, 예를 들어 알킬 폴리글루코시드의 카르복시알킬 에테르가 또한 사용될 수 있다.

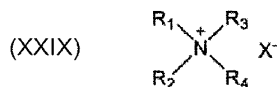
[0230] 비이온성 계면활성제는 충분히 공지된 화합물이다 (예를 들어, 이 점에서는, "Handbook of Srfactants" by M. R. Porter, published by Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp. 116-178 을 참조한다). 적합한 비이온성 계면활성제는, 비제한적으로, 예를 들어 8 내지 18 개의 탄소 원자를 함유하는 지방 사슬을 포함하는, 폴리에톡시화, 폴리프로폭시화 및 폴리글리세롤화 지방산, 알킬 페놀, α -디올 및 알코올을 포함하며, 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 기의 수는, 예를 들어 2 내지 200 의 범위, 및 글리세롤기의 수는, 예를 들어 2 내지 30 의 범위인 것이 가능하다. 또한, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 공중합체, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드와 지방 알코올의 축합물; 바람직하게는 2 내지 30 mol 의 에틸렌 옥사이드 및 이들의 모노에탄올아민 및 디에탄올아민 유도체를 갖는 폴리에톡시화 지방 아미드, 예를 들어 평균 1 내지 5, 및 예컨대 1.5 내지 4 개의 글리세롤기를 포함하는 폴리글리세롤화 지방 아미드; 2 내지 30 mol 의 에틸렌 옥사이드를 함유하는 것과 같은 폴리에톡시화 지방 아민; 2 내지 30 mol 의 에틸렌 옥사이드를 갖는 소르비탄의 옥시 에틸렌화 지방산 에스테르; 수크로오스의 지방산 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜의 지방산 에스테르, 알킬폴리글리코시드, N-알킬글루카민 유도체, 아민 옥사이드, 예컨대 (C10-C14)알킬아민 옥사이드 또는 N-아실아미노프로필모르폴린 옥사이드가 언급될 수 있다.

[0231] 적합한 양쪽성 계면활성제는, 비제한적으로, 지방족 라디칼이 8 내지 22 개의 탄소 원자를 함유하고, 하나 이상의 수용성 음이온성 기 (예를 들어, 카르복실레이트, 술포네이트, 술페이트, 포스페이트 또는 포스포네이트) 를 포함하는 선형 및 분지형 사슬에서 선택되는, 지방족 2차 및 3차 아민 유도체를 포함하며; 또한, (C8-C20)알킬

베타인, 술포베타인, (C8-C20)알킬아미도(C1-C6)알킬베타인 또는 (C8-C20)알킬아미도(C1-C6)알킬술포베타인이 언급될 수 있다. 아민 유도체 중에서, 예를 들어 미국 특허 제 2,528,378 호에 기재되어 있으며, R2-CONHCH2CH2-N+(R3)(R4)(CH2COO-) (XXVII) (식 중, R2 는 가수분해된 코코넛 오일에 존재하는 산 R2-COOH 에서 유도되는 알킬 라디칼, 및 헵틸, 노닐 및 운데실 라디칼에서 선택되고, R3 은 β-히드록시에틸기이고, R4 는 카르복시메틸기이다) 의 구조; 및 R5-CONHCH2CH2-N(B)(C) (XXVIII) (식 중, B 는 -CH2CH2OX' 를 나타내고, C 는 -(CH2)z-Y' 를 나타내고, z=1 또는 2 이고, X' 는 -CH2CH2-5COOH 기 및 수소 원자에서 선택되고, Y' 는 -COOH 및 -CH2-CHOH-SO3H 라디칼에서 선택되고, R5 는 코코넛 오일 또는 가수분해된 아민유에 존재하는 산 R5-COOH 의 알킬 라디칼, C7, C9, C11 및 C13 알킬 라디칼과 같은 알킬 라디칼, C17 알킬 라디칼 및 이의 이소 형태, 및 불포화 C17 라디칼에서 선택된다) 의 구조를 갖는, Miranol 로서 판매되는 제품이 언급될 수 있다. 이들 화합물은 CTF dictionary, 5th edition, 1993 에서, 디나트륨 코코암포디아세테이트, 디나트륨 라우로암포디아세테이트, 디나트륨 카프릴암포디아세테이트, 디나트륨 카프릴로암포디아세테이트, 디나트륨 코코암포디프로피오네이트, 디나트륨 라우로암포디프로피오네이트, 디나트륨 카프릴암포디프로피오네이트, 디나트륨 카프릴로암포디프로피오네이트, 라우로암포디프로피온산, 및 코코암포디프로피온산의 명칭으로 분류된다. 또한, 디에틸 아미노프로필 코코아스파르트아미드의 염이 사용될 수 있다.

[0232] 적합한 양이온성 계면활성제는, 비제한적으로, 하기에서 정의하는 바와 같은 4차 암모늄염 A) 내지 D) 를 포함한다:

[0233] A) 하기 화학식 (XXIX) 의 4차 암모늄염:



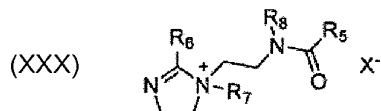
[0234]

[0235] (식 중, X- 는 할라이드 (클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드), (C2-C6)알킬 술포이트, 예컨대 메틸 술포이트, 포스페이트, 알킬 및 알킬아릴 술포네이트, 및 아세테이트 및 락테이트와 같은 유기 산으로부터 유도되는 음이온에서 선택되고, R1 내지 R4 는 하기 i) 또는 ii) 에서와 같다.

[0236] i) 동일 또는 상이할 수 있는, 라디칼 R1 내지 R3 은 1 내지 4 개의 탄소 원자를 포함하는 선형 및 분지형 지방족 라디칼, 및 아릴 및 알킬아릴과 같은 방향족 라디칼에서 선택된다. 지방족 라디칼은 산소, 질소, 황 및 할로젠과 같은 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 지방족 라디칼은 알킬, 알콕시 및 알킬아미드 라디칼에서 선택될 수 있다. R4 는 16 내지 30 개의 탄소 원자를 포함하는 선형 및 분지형 알킬 라디칼에서 선택된다. 적합한 양이온성 계면활성제는, 예를 들어 베헤닐트리메틸암모늄염 (예를 들어, 클로라이드) 이다.

[0237] ii) 동일 또는 상이할 수 있는, 라디칼 R1 및 R2 는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 포함하는 선형 및 분지형 지방족 라디칼, 및 아릴 및 알킬아릴과 같은 방향족 라디칼에서 선택된다. 지방족 라디칼은 산소, 질소, 황 및 할로젠과 같은 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 지방족 라디칼은 1 내지 4 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬, 알콕시, 알킬아미드 및 히드록시알킬 라디칼에서 선택될 수 있다. 동일 또는 상이할 수 있는, 라디칼 R3 및 R4 는 12 내지 30 개의 탄소 원자를 포함하는 선형 및 분지형 알킬 라디칼에서 선택되고, 상기 알킬 라디칼은 에스테르 및 아미드 관능기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 포함한다. R3 및 R4 는 (C12-C22)알킬아미도(C2-C6)알킬 및 (C12-C22)알킬아세테이트 라디칼에서 선택될 수 있다. 적합한 양이온성 계면활성제는, 예를 들어 디세틸디메틸 암모늄염 (예를 들어, 클로라이드) 이다;

[0238] B) 하기 화학식의 이미다졸리늄의 4차 암모늄염:



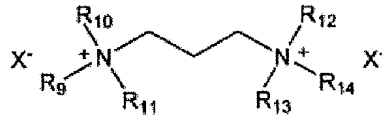
[0239]

[0240] (식 중, R5 는 8 내지 30 개의 탄소 원자를 포함하는 알케닐 및 알킬 라디칼, 예를 들어 우지의 지방산 유도체에서 선택되고, R6 은 수소 원자, C1-C4 알킬 라디칼, 및 8 내지 30 개의 탄소 원자를 포함하는 알케닐 및 알킬 라디칼에서 선택되고, R7 은 C1-C4 알킬 라디칼에서 선택되고, R8 은 수소 원자 및 C1-C4 알킬 라디칼에서 선택되고, X- 는 할라이드, 포스페이트, 아세테이트, 락테이트, 알킬 술포이트, 알킬 술포네이트 및 알킬아릴 술포네이트에서 선택되는 음이온이다). 하나의 구현예에 있어서, R5 및 R6 은, 예를 들어 우지의 지방산 유도체와 같은, 12 내지 21 개의 탄소 원자를 포함하는 알케닐 및 알킬 라디칼에서 선택되는 라디칼의 혼합물이고, R7

은 메틸이고, R8 은 수소이다. 이러한 생성물은, 예를 들어 Witco 의 "Rewoquat[®]" W75/W90/W75PG/W75HPG
 로서 상업적으로 입수 가능한 퀴터늄-27 (CTFA 1997) 또는 퀴터늄-83 (CTFA 1997) 이다.

C) 화학식 (XXXI) 의 디4차 암모늄염:

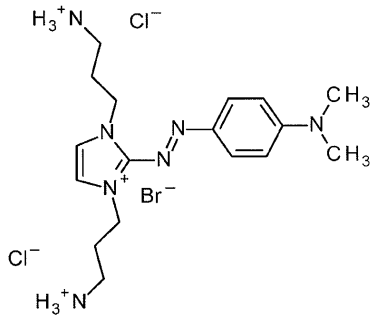
(XXXI)



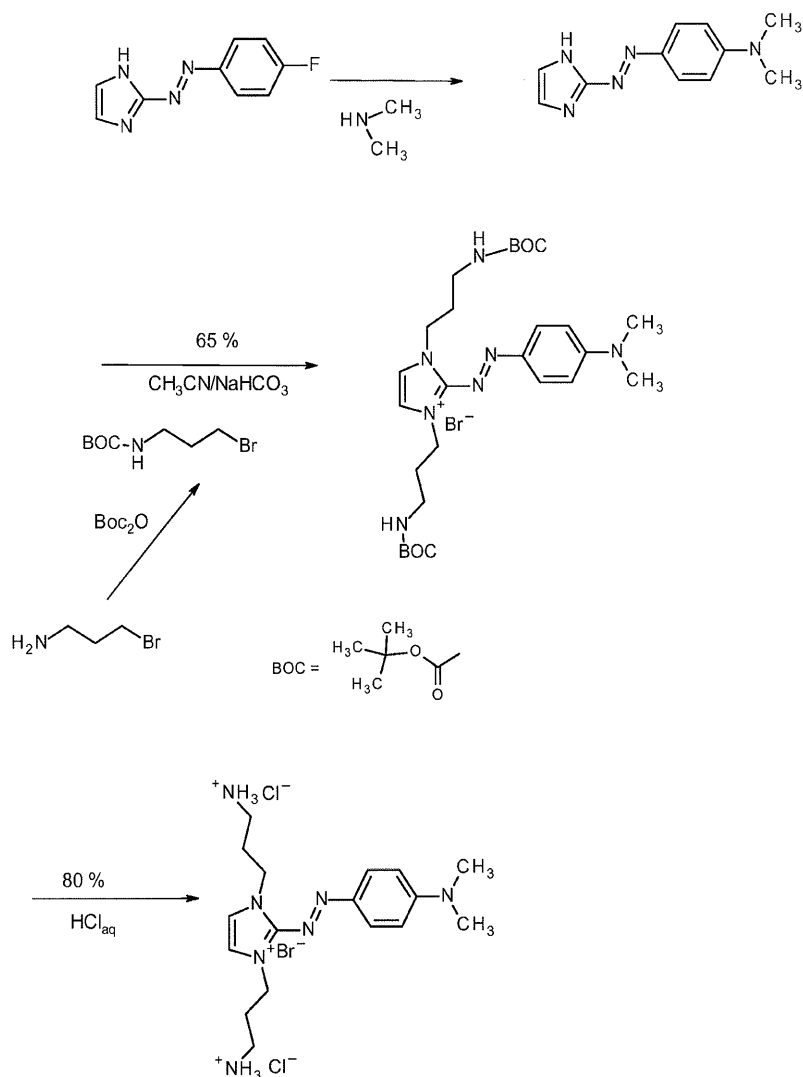
실시예

실시예 1: (E)-1,3-비스(3-아미노프로필)-2-((4-디메틸아미노)페닐)디아제닐)-1H-이미다졸-3-움 브로마이드 디
 히드로클로라이드

(101)

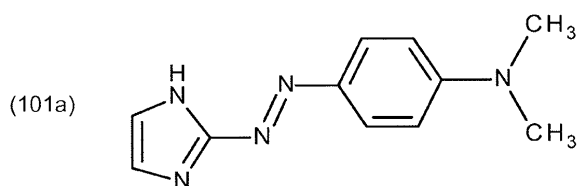


[0246] 실시예 1:



[0247]

[0248] a) 단계 1: 4-[(E)-1H-이미다졸-2-일아조]-N,N-디메틸-아닐린



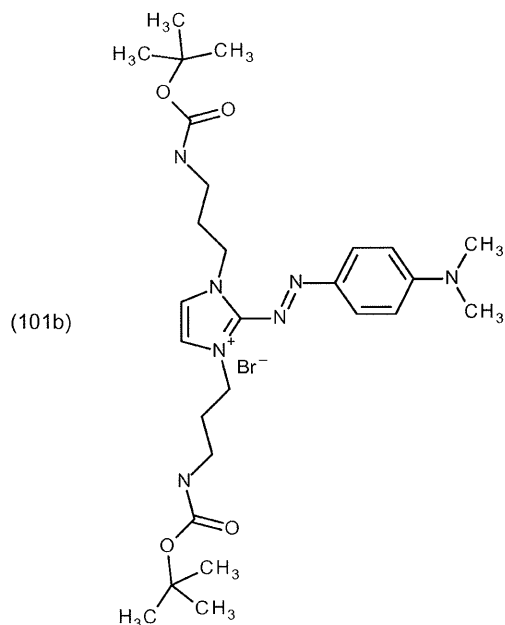
[0249]

[0250] 문헌 (V. Eliu et al, WO 2007025889) 에 따라서 제조한 20 g (0.105 mol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1H-이미다졸을 60 ml 디메틸설폭시드에 현탁시켰다. 이 현탁액에, 60 ml (0.532 mol) 의 디메틸아민 수용액 (40 %) 을 10 분 이내에 첨가하였다. 생성물 혼합물을 80 °C 로 가열하고, 이 온도에서 6 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 20 °C 까지 서서히 냉각시켰다. 갈색 현탁액이 형성되었다. 침전물을 여과하고, 증류수로 세정하고, 고진공하에 40 °C 에서 건조시켰다.

[0251] 수율: 14 g, 황색 고체.

[0252] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 3.20 (s, 6H, 2 \times CH_3); 6.80, 7.20 및 7.78 (각각 m, 2H, 아릴-H); 12.5 (s, br, NH) ppm.

[0253] b) 단계 2: 2-((E)-4-(디메틸아미노)페닐)디아제닐)-1,3-비스(3-(((1,1-디메틸에틸)옥시)카르보닐)아미노)프로필)-1H-이미다졸-3-염 브로마이드



[0254]

[0255]

단계 1a) 에서 제조한 13.2 g (0.061 mol) 4-[(E)-1H-이미다졸-2-일아조]-N,N-디메틸-아닐린을 240 ml 디옥산에 현탁시키고, 25 °C 에서 교반하였다. 이 현탁액에, 10.2 g (0.121 mol) 중탄산 나트륨 및 43.8 g (0.184 mol) tert-부틸 N-(3-브로모프로필)카르바메이트를 첨가하였다. 반응 혼합물을 100 °C 로 가열하였다. 4 시간 후, 추가로 25.6 g 탄산수소 나트륨을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100 °C 에서 추가로 10 시간 동안 유지시킨 후, 20 °C 로 냉각시켰다.

[0256]

생성물 혼합물에 700 ml 에틸 아세테이트를 부었다. 형성된 침전물을 여과하였다. 잔류물을 100 ml 메탄올에 현탁시키고, 20 °C 에서 1 시간 동안 교반하였다. 고체 잔류물을 여과에 의해 다시 수집하고, 100 ml 에탄올로 세정하고, 고진공하에 40 °C 에서 건조시켰다.

[0257]

수율: 37 g (74 %), 적색 고체.

[0258]

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 1.31 (s, 18H, CH₃); 1.93 (m, 4H, CH₂); 3.0 (m, 4H, CH₂); 3.24 및 3.35 (s, NCH₃); 4.37 (m, 4H, CH₂); 6.98 (m, 3H, 신호 중첩, 아릴-H 및 NH); 7.84 (s, 2H, 이미다졸-H); 7.92 (m, 2H, 아릴-H) ppm.

[0259]

c) 최종 단계:

[0260]

1b) 에서 제조한 27 g (0.044 mol) 중간체를 30 ml 물에 현탁시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 200 ml 4 N 염산을 5 분 이내에 서서히 첨가하였다. 생성물 혼합물을 20 °C 에서 4 시간 동안 교반하였다. 수득된 암적색 용액을 250 ml 1-부탄올로 세정하였다. 수성 상을 진공하에서 신중하게 증발시켜, 짙은 보라색의 미정제 생성물을 수득하였다. 이것을 200 ml 에틸 아세테이트에 현탁시키고, 20 °C 에서 2 시간 동안 교반하였다. 고체를 여과에 의해 수집하고, 에틸 아세테이트로 세정하고, 고진공하에 40 °C 에서 건조시켰다.

[0261]

수율: 18 g (99 %), 적색 고체.

[0262]

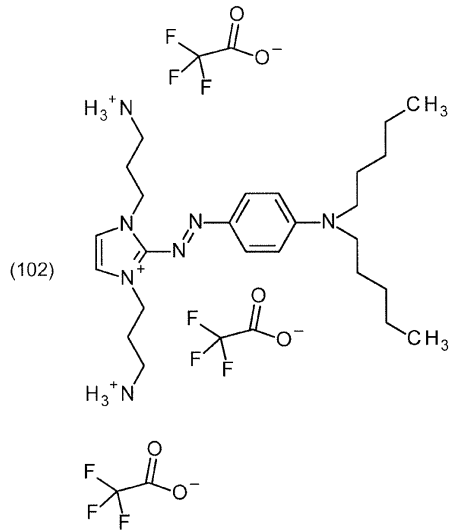
UV λ_{max} = 540 nm.

[0263]

¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 2.16 (m, 4H, CH₂); 2.87 (m, 4H, CH₂); 3.25 (s, 6H, NCH₃); 4.53 (br t, 4H, CH₂); 6.98 (d, 2H, 아릴-H); 7.96 (s, 2H, 이미다졸-H); 8.02 (d, 2H, 아릴-H); 8.26 (br, 6H, NH₃) ppm.

[0264]

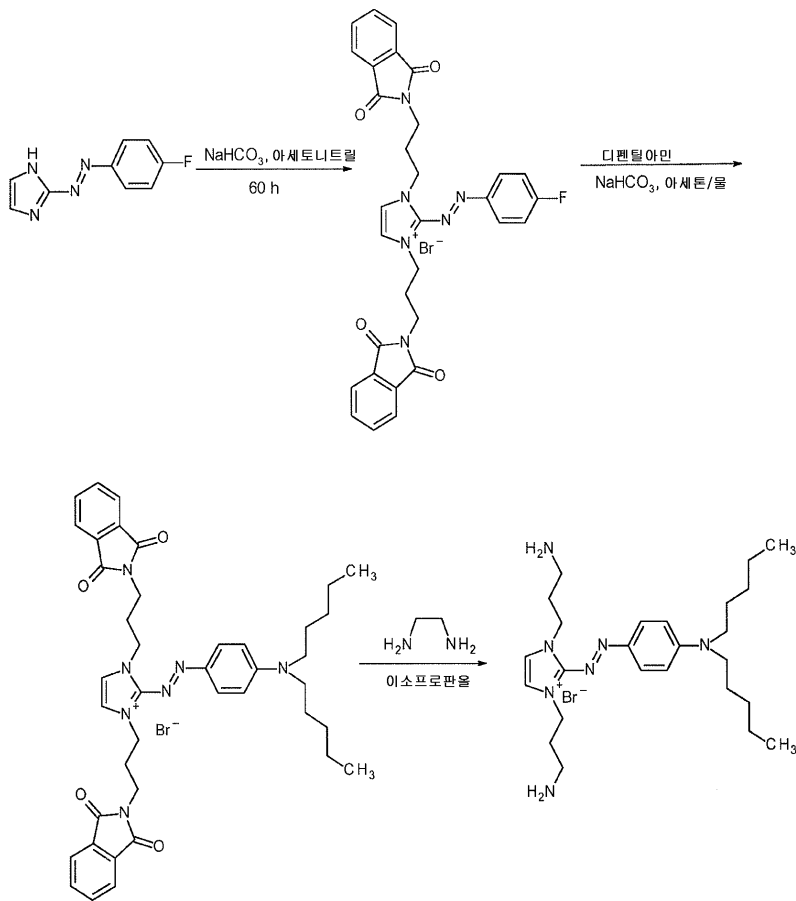
실시예 2: (E)-1,3-비스-(3-암모니오프로필)-2-((4-(디펜틸아미노)페닐)디아제닐)-1H-이미다졸-3-움 트리플루오로아세테이트



[0265]

[0266]

실시예 2 의 합성 반응식

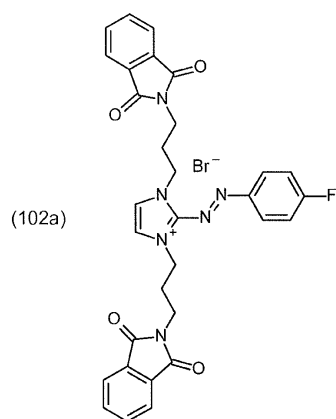


[0267]

[0268]

a) 단계 1:

1,3-비스(3-(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)프로필)-2-((E)-(4-플루오로페닐)디아제닐)-1H-이미다졸-3-일 브로마이드



[0269]

[0270]

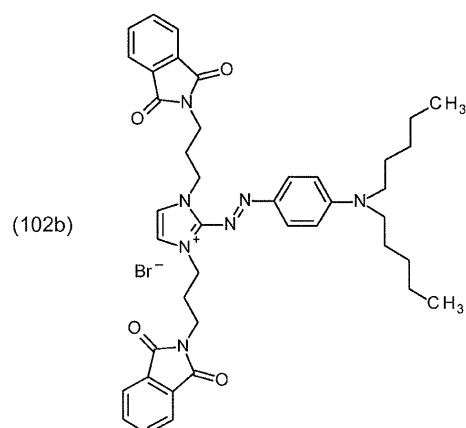
80 ml 아세토니트릴 중의 3.8 g (20 mmol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1H-이미다졸 및 3.4 g (40 mmol) 중탄산 나트륨의 혼합물에 16.1 g (60 mmol) N-(3-브로모프로필)프탈이미드를 첨가하였다. 혼합물을 60 시간 동안 환류시켰다. 형성된 침전물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압하에서 농축시켰다. 생성된 잔류물을 플래시 크로마토그래피에 적용하여, 중간체를 갈색 고체로서 수득하였다.

[0271]

수율: 4.2 g (33 %).

[0272]

b) 단계 2: 1,3-비스(3-(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2H-이소인돌-2-일)프로필)-2-((E)-(4-디펜틸아미노페닐)디아제닐)-1H-이미다졸-3-염 브로마이드



[0273]

[0274]

2.5 ml 아세톤 및 10 ml 물 중의 실시예 2a)로부터의 1.94 g (3 mmol) 미정제 중간체 및 4.5 g (1.5 mmol) 중탄산 나트륨의 혼합물에 0.566 g (3.6 mmol) 디펜틸아민을 첨가하였다. 혼합물을 20 °C 에서 3 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 물로 희석시키고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 미정제 생성물을 플래시 크로마토그래피로 정제하였다.

[0275]

c) 최종 단계:

[0276]

2.3 g (2.94 mmol) 을 이소프로판올에 용해시키고, 1.8 g (29.4 mmol) 에틸렌디아민을 첨가하였다. 혼합물을 5 시간 동안 환류시켰다. 미정제 생성물을, 액체 상에 0.1 % 트리플루오로아세트산을 첨가한 분취 HPLC 로 정제하여, 표적 화합물 (220 mg) 을 어두운 분말로서 수득하였다.

[0277]

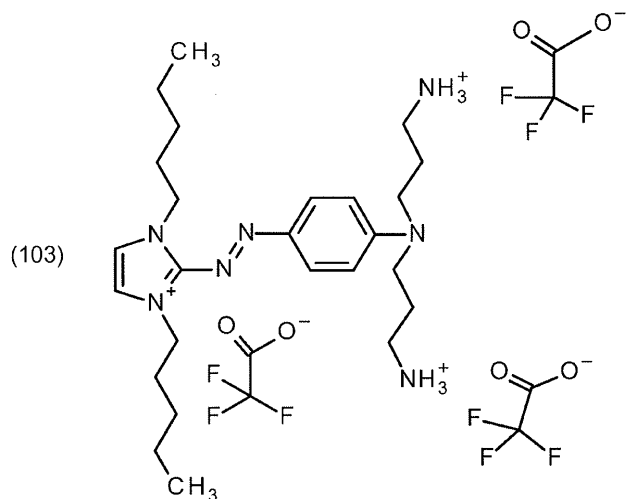
UV λ_{\max} = 538 nm.

[0278]

^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 0.89 (t, 6H, CH_3); 1.30-1.37 (m, 8H, CH_2); 1.61 (m, 4H, CH_2); 2.17 (m, 4H, CH_2); 2.87 (m, 4H, CH_2); 3.52 (t, 4H, CH_2); 4.51 (t, 4H, CH_2); 6.95 (d, 2H, 아릴-H); 7.99 (s, 2H, 이미다졸-H); 7.99 (d, 2H, 아릴-H); 8.35 (br, 6H, NH_3) ppm.

[0279]

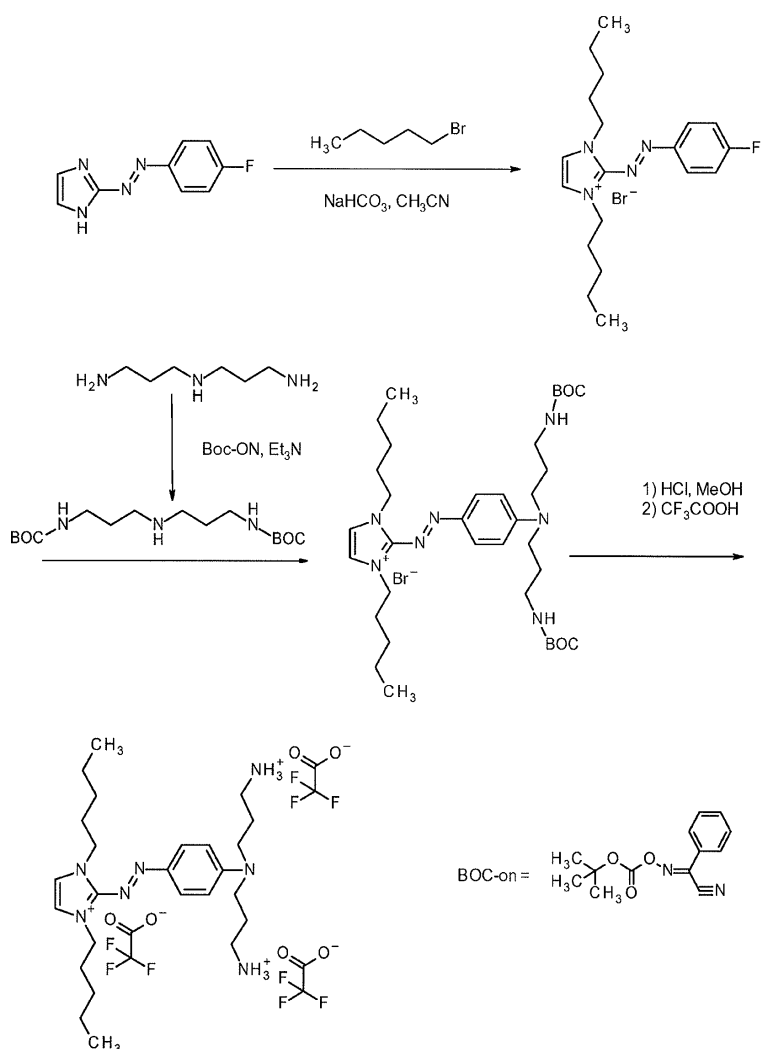
실시예 3: (E)-2-((4-(비스(3-아미노프로필)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디-펜틸-1H-이미다졸-3-염 브로마이드 디히드로 2,2,2-트리플루오로아세테이트



[0280]

[0281]

실시예 3 의 합성 반응식



[0282]

[0283]

[0284]

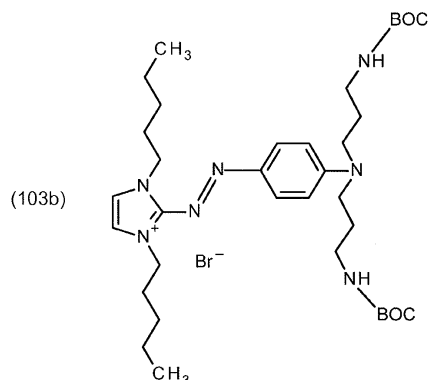
a) 단계 1: (E)-2-((4-(플루오로페닐)디아제닐)-1,3-디-펜틸-1H-이미다졸-3-움 브로마이드 (103a)

2.85 g (15 mmol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1H-이미다졸의 60 ml 아세토니트릴 용액에, 20 °C 에서 3.78 g (45 mmol) 중탄산 나트륨 및 6.8 g (45 mmol) 1-브로모펜탄을 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 60 시간 동안 가열 환류시켰다. 혼합물을 여과하여 고체를 제거하고, 여과액을 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 플래시 크로마토그래피로 정제하였다.

[0285] 수율: 1.6 g (25 %), 갈색 고체.

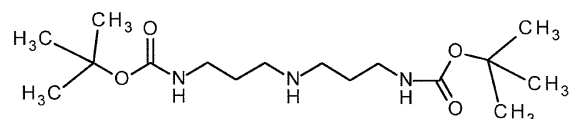
[0286] ^1H NMR (MeOD): δ = 0.93 (t, 6H, CH_3); 1.43 (m, 8H, CH_2); 1.97 (m, 4H, CH_2); 4.61 (m, 4H, CH_2); 7.48 (m, 2H, 아릴-H); 8.00 (s, 2H, 이미다졸-H); 8.22 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

[0287] b) 단계 2: (E)-2-((4-(비스(3(((1,1-디메틸에틸)옥시)카르보닐)아미노)프로필)페닐)디아제닐)-1,3-디-펜틸-1H-이미다졸-3-옴 브로마이드



[0288]

[0289] I) 디-tert-부틸.(아잔디일비스(프로판-3.1-디일))디카르바메이트 (1.9-비스 boc 1,5,9-트리아자노난) 의 합성



[0290]

[0291] 6.56 g (50 mmol) 디프로필렌트리아민, 7.08 g (70 mmol) 트리에틸아민 및 80 ml 테트라히드로푸란의 혼합물에, 0 °C 에서 24.6 g (100 mmol) (2-tert-부톡시카르보닐옥스-이미노)-2-페닐아세트니트릴의 20 ml 테트라히드로푸란 용액을 적하하였다. 적하 후, 반응 혼합물을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 12 시간 동안 교반하였다.

반응 혼합물을 농축시켜 테트라히드로푸란을 제거하고, 잔류물을 200 ml 디클로로메탄으로 희석시켰다. 혼합물을 40 ml 수산화 나트륨 용액 (10 %), 40 ml 물 및 40 ml 포화 염화 나트륨 용액으로 세정하였다. 세정 후, 유기 상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 이어서 농축시켜 미정제 생성물 (12.4 g, 백색 고체) 을 수득하였다. 이 미정제 생성물을 추가의 정제없이 다음 단계에서 직접 사용하였다.

[0292] II) 8 ml 아세톤 및 2.5 ml 물 중의 1.59 g (3.87 mmol) (E)-2-((4-(플루오로페닐)디아제닐)-1,3-디-펜틸-1H-이미다졸-3-옴 브로마이드 및 0.49 g (5.81 mmol) 중탄산 나트륨의 혼합물에, 2 ml 아세톤 중의 1.41 g (4.26 mmol) 디-tert-부틸.(아잔디일비스(프로판-3.1-디일))을 첨가하였다. 혼합물을 20 °C 에서 12 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 10 ml 물로 희석시키고, 50 ml 디클로로메탄으로 3 회 추출하였다. 유기 층을 물 및 염수로 세정하고, 건조시키고, 진공하에서 농축시켰다. 잔류물 (2.75 g) 을 추가의 정제없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0293] c) 최종 단계:

[0294] 단계 2 에서 제조한 2.74 g (3.80 mmol) 중간체의 7 ml 메탄올 용액에 7 ml 6 M 염산을 서서히 첨가하였다.

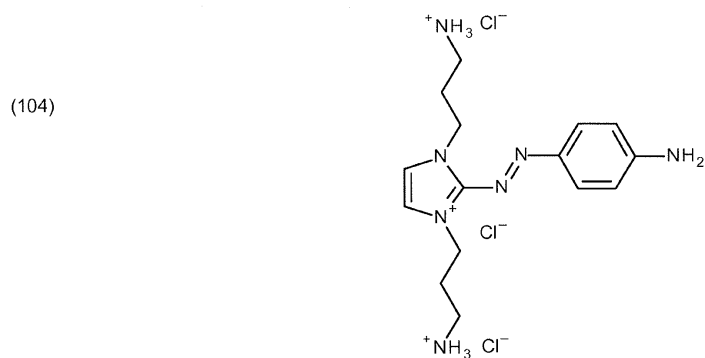
생성된 혼합물을 20 °C 에서 2 시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 60 °C 로 추가로 2 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을, 이동 상에 0.1 % 트리플루오로아세트산을 첨가한 정제용 분취 HPLC 에 주입하였다. 순수한 화합물을 함유하는 액체 상을 수집하고, 증발시켰다. 트리플루오로아세트레이트 음이온에 의해 표적 분자를 단리하였다.

[0295] 수율: 1.3 g (2 단계 동안 43 % 수율).

[0296] ^1H NMR (MeOD): δ = 0.93 (m, 6H, CH_3); 1.3-1.5 (m, 8H, CH_2); 1.89 (m, 4H, CH_2); 2.12 (m, 4H, CH_2); 3.12 (m, 4H, CH_2); 3.77 (m, 4H, CH_2); 4.49 (t, 4H, CH_2); 7.11 (d, 2H, 아릴-H); 7.69 (s, 2H, 이미다졸-H); 7.99 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

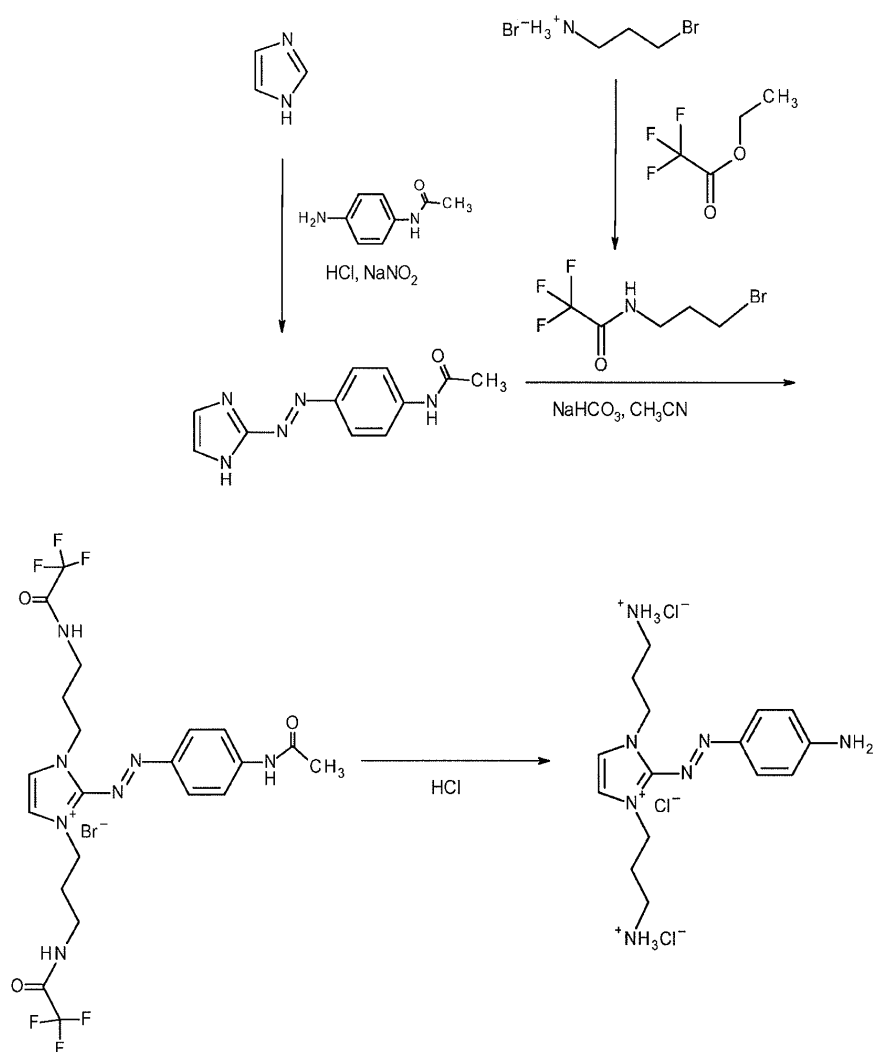
[0297] UV λ_{\max} = 540 nm.

[0298] 실시예 4: (E)-2-((4-아미노페닐)디아제닐)-1,3-비스(3-아미노프로필)-1H-이미다졸-3-염 트리클로라이드



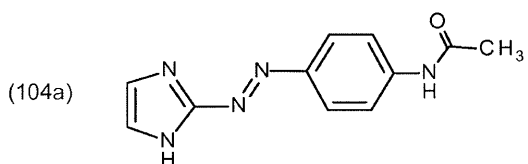
[0299]

[0300] 실시예 4 의 합성 반응식



[0301]

[0302] a) 단계 1: N-[4-[(E)-1H-이미다졸-2-일아조]페닐]아세트아미드



[0303]

[0304] I) 디아조 화합물의 제조: 30.45 g (0.2 mol) p-아미노아세트아닐리드를 400 ml 물에 현탁시켰다. 49.2 g 짙은 염산 (37 %) 을 첨가하고, 0~5 °C 로 냉각시켰다. 30 분 이내에, 49.9 ml 아질산 나트륨 수용액 (4 M) 을 첨가하였다. 현탁액을 0 °C 에서 1 시간 동안 교반하였다. 아미도술포산을 첨가하여 과량의 아질 산염을 분해시켰다.

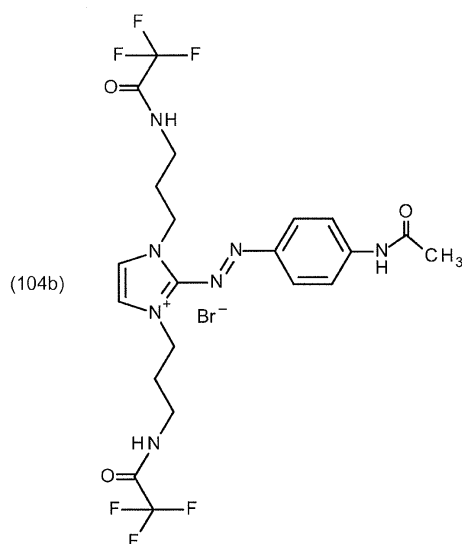
[0305] II) 커플링 성분: 13.66 g (0.2 mol) 이미다졸을 400 ml 물에 용해시키고, 0~5 °C 로 냉각시켰다. 30 % 수산화 나트륨 용액을 첨가하여, 용액을 pH 10 으로 조절하였다.

[0306] III) 커플링: I) 에서 제조한 냉각된 디아조 용액을 45 분 이내에 이미다졸 용액에 부분적으로 첨가하였다. 반응 용액의 온도를 0~5 °C 에서 유지시키고, 수산화 나트륨을 첨가하여 pH 10 으로 조절하였다. 황색 반응 현탁액을 0~5 °C 에서 1 시간 동안 교반한 후, 20 °C 까지 승온시키고, 추가로 10 시간 동안 교반하였다. pH 9.5 로 조절하였다 (수산화 나트륨). 형성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 600 ml 따뜻한 (50 °C) 증류수로 세정하고, 20 °C 에서 진공하에 건조시켰다.

[0307] 수율: 163 g, 황색 고체.

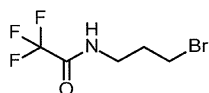
[0308] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 2.10 (s, 3H, CH₃); 7.30-7.8 (m, 6H, 아릴-H); 10.3 및 12.8 (s, br, 각각 1H, NH) ppm.

[0309] b) 단계 2: 2-((E)-(4-(아세틸아미노)페닐)디아제닐)-1,3-비스(3-(((1,1-디메틸에틸)옥시)카르보닐)아미노)프로필)-1H-이미다졸-3-옴 브로마이드



[0310]

[0311] I) N-(3-브로모프로필)-2,2,2-트리플루오로아세트아미드의 합성



[0312]

[0313] 840 ml 메탄올 중의 64.4 g (0.297 mol) 3-브로모프로필아민 하이드로브로마이드의 냉각된 교반 용액에, 0 °C 에서 44 ml (32.1 g, 0.317 mol) 트리에틸아민을 첨가하였다. 30 분 이내에, 상기 반응 혼합물에 45.5 g (0.32 mol) 에틸 트리플루오로아세트이트를 적하하였다. 혼합물을 0 °C 에서 3 시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에서 증발시켰다. 잔류물을 1400 ml 디클로로메탄에 용해시키고, 물 (360 ml), 중탄산 나트륨 용액 (150 ml, 2 회) 및 염수 (400 ml) 로 세정하였다. 유기 용액을 증발시켜 건조시켰다.

[0314] 수율: 64 g (92 %), 무색 고체. 이것을 추가의 정제없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0315] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.20, 3.47 및 3.63 (m, 각각 2H, CH₂); 6.65 (s, br, NH) ppm.

[0316] II) 4a) 에서 제조한 5 g (0.022 mol) 중간체를 200 ml 아세토니트릴에 현탁시켰다. 이 현탁액에, 상기 제조한 15.3 g (0.065 mol) N-(3-브로모프로필)-2,2,2-트리플루오로아세트아미드를 첨가하였다. 생성물 혼합

물을 가열 환류시켰다 (60 °C). 이어서, 3.66 g (0.043 mol) 중탄산 나트륨을 첨가하였다. 생성물 혼합물을 환류하에서 70 시간 동안 유지시켰다. 따뜻한 현탁액을 여과하였다. 모액을 진공하에서 증발시키고, 수득된 고체를 200 ml 디클로로메탄으로 처리하였다. 10 ml 메탄올 및 15 ml 에틸 아세테이트를 첨가하였다. 침전물을 여과에 의해 수집하고, 10 ml 디클로로메탄으로 세정하였다. 미정제 생성물을 250 ml 물에 현탁시키고, 여과하고, 동결 건조에 의해 증발시켰다.

[0317] 수율: 1.4 g (12 %), 짙은 오렌지색 고체.

[0318] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.0-2.2 (m, 신호 중첩, 7H, CH_3 및 CH_2); 3.33 (m, 4H, CH_2); 4.50 (m, 4H, CH_2); 6.95 (d, 2H, 아릴-H); 8.0-8.2 (m, 신호 중첩, 4H, 아릴-H); 7.99 (d, 2H, 아릴-H, 이미다졸-H); 9.59 (m, 2H, NHCF_3); 10.71 (s, 1H, NHCO) ppm.

[0319] c) 단계 3 (최종 단계):

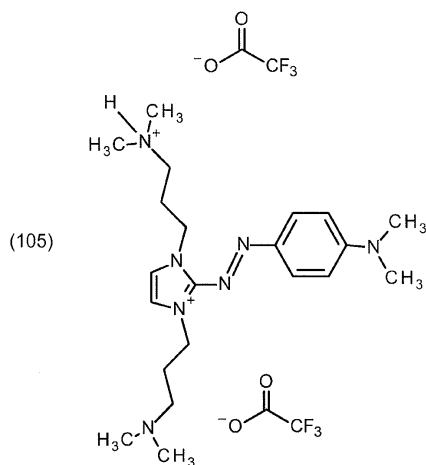
[0320] 4b, II)로부터의 1.3 g (2 mmol) 중간체를 26 ml 염산 (3 M)에 현탁시키고, 90 °C에서 3 시간 동안 교반하였다. 수득된 생성물 용액을 진공하에서 증발시켰다. 다시, 26 ml 염산을 첨가하고, 수득된 용액을 90 °C로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 용액을 건조될 때까지 증발시켰다. 미정제 생성물을 소량의 디클로로메탄으로 처리하고, 여과하고, 고진공하에 20 °C에서 건조시켰다.

[0321] 수율: 350 mg (80 %), 적색 고체.

[0322] UV λ_{max} = 498 nm.

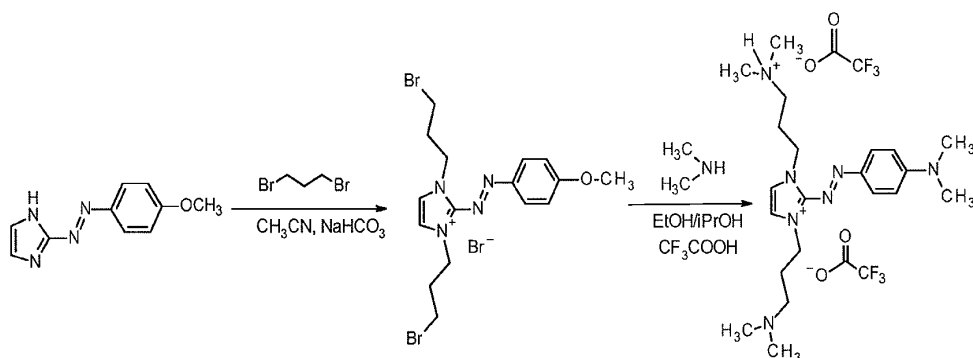
[0323] ^1H NMR (D_2O): δ = 2.23, 3.04 및 4.48 (m, 12H, CH_2); 6.95 (m, 2H, 아릴-H); 7.11 (d, 2H, 아릴-H); 7.56 (s, 2H, 이미다졸-H); 7.88 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

[0324] 실시예 5: (E)-1,3-비스(3-N,N-디메틸아미노프로필)-2-((4-(디메틸아미노)페닐)디아제닐)-1H-이미다졸-3-움 비스-트리플루오로아세테이트



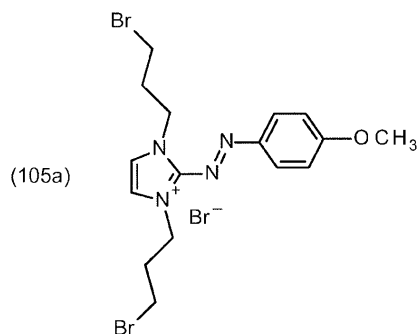
[0325]

[0326] 실시예 5의 합성 반응식



[0327]

[0328] a) 단계 1: (E)-[1,3-비스(3-브로모프로필)이미다졸-1-움-2-일]-(4-메톡시페닐)디아젠;브로마이드



[0329]

[0330] 59.3 g (296.9 mmol) 디브로모프로판 및 12.47 g (148.45 mmol) 중탄산 나트륨을 100 ml 아세토니트릴에 현탁시키고, 70 °C 로 가열하였다. 30 g (149 mmol) (E)-1H-이미다졸-2-일-(4-메톡시페닐)디아젠 [L. Skulski, D. Maciejewska, Polish J. Chem., 59 (1), 37 (1985) 에 따라서 제조함] 을 100 ml 아세토니트릴에 현탁시키고, 고온 반응 혼합물에 부분적으로 첨가하였다. 이어서, 온도를 90 °C 로 상승시키고, 21 시간 동안 계속해서 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 25 °C 로 냉각시키고, 여과하였다. 여과액을 증발시켜, 45 g의 검정색 오일을 수득하였다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 순수한 디클로로메탄 중 2 % 메탄올을 사용, 및 생성물이 6 % 메탄올/디클로로메탄으로 용리될 때까지 2 l 마다 2 % 메탄올을 증가시킴) 로 정제하였다. 생성물 분획을 합하여, 0.90 g (8 % 수율) 의 생성물을 수득하였다.

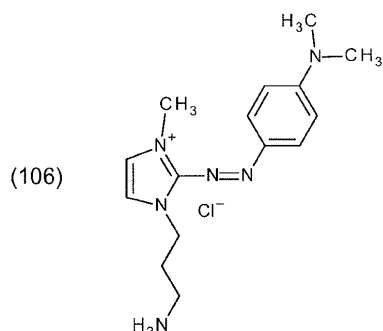
[0331] b) 단계 2 (최종 단계):

[0332] 단계 1로부터의 870 mg 중간체 (1.508 mmol) 를 이소프로판올 (1 ml) 및 40 % 에탄올성 디메틸 아민 용액 (1.5 ml, 13.38 mmol) 과 반응시켰다. 혼합물을 1 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 반응물을 냉각시키고, 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을 6 ml 물에 용해시켰다. 이 용액의 0.5 ml 내지 2.0 ml 범위의 소량을 분취 HPLC (컬럼: Waters Xbridge Prep C₁₈, 5 μm, OBD 30 X 250 mm) 로 정제하였다. 각 실시로부터의 순수한 분획을 합하여, 540 mg (58 % 수율) 의 표적 화합물을 수득하였다.

[0333] ¹H NMR (CD₃OD): δ = 2.60 (dt, 4H, CH₂); 2.92 (s, 12H, CH₃); 3.32 (m, 10H, CH₃, CH₂); 4.55 (t, 4H, CH₂); 7.00 (d, 2H, CH); 7.65 (s, 2H, HC=CH); 8.03 (d, 2H, CH) ppm.

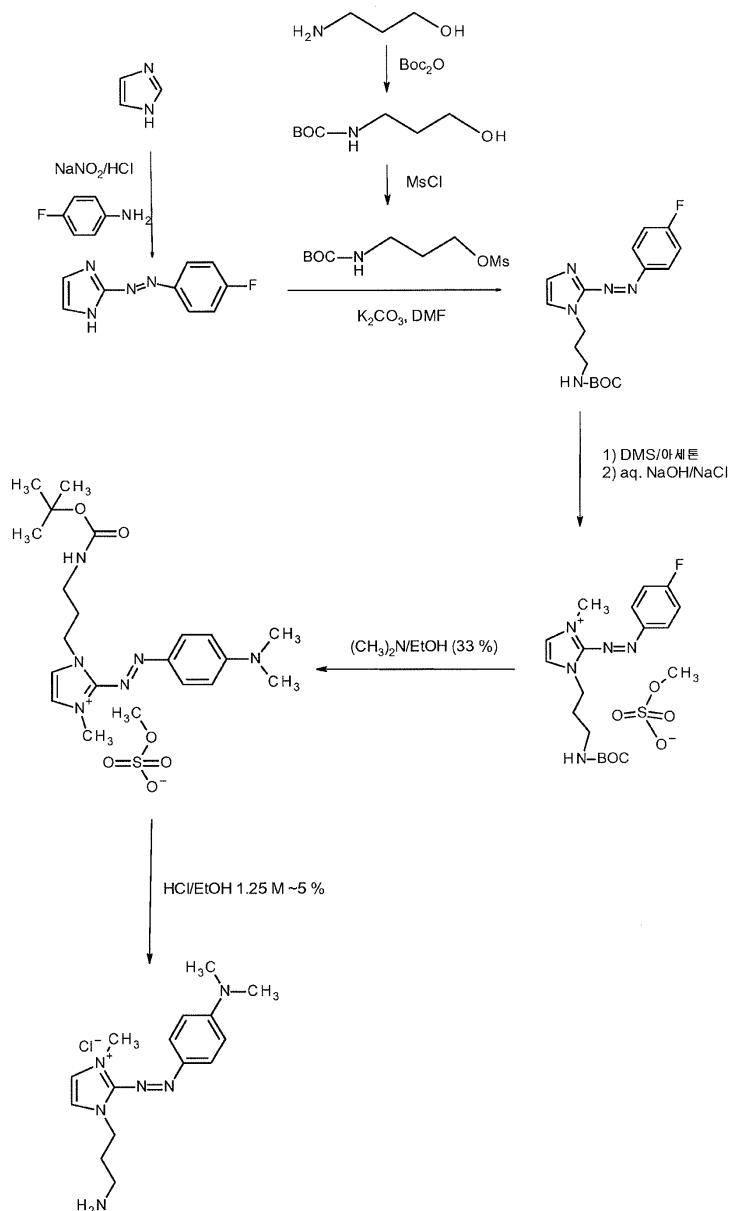
[0334] ESI-MS m/z 386.35 [M⁺].

[0335] 실시예 6: 4-[(E)-[3-(3-아미노프로필)-1-메틸-이미다졸-2-일]아조]-N,N-디메틸-아닐린 클로라이드



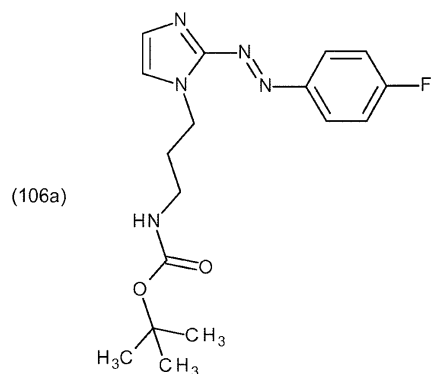
[0336]

[0337] 실시예 6 의 합성 반응식



[0338]

[0339] a) tert-부틸 N-[3-[2-[(E)-(4-플루오로페닐)아조]이미다졸-1-일]프로필]카르바메이트



[0340]

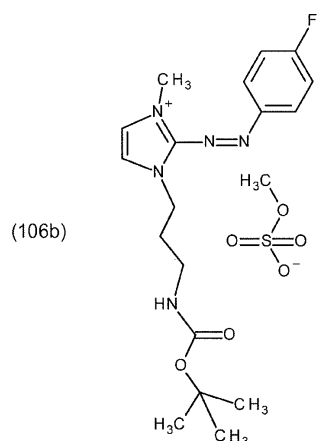
[0341] 11.5 g (0.06 mol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1H-이미다졸 및 16.9 g (0.122 mol) 탄산 칼륨을 300 ml N,N-디메틸포름아미드에 현탁시켰다. 이 현탁액에, 18.7 g (0.074 mol) 3-(tert-부톡시카르보닐아미노)프로필 메탄술포네이트 [문헌: Ganguli et al., Bioorg. Med. Chem. Lett. 24 (2014) 4198 에 따라서 제조함] 의 100 ml N,N-디메틸포름아미드 용액을 10 분 이내에 첨가하였다. 반응 혼합물을 110 °C 로 3 시간 동안 가열

하였다. 그 후, 반응 혼합물을 500 g 얼음에 부었다. 반응물을 오렌지색 현탁액이 되도록, 20 °C 에서 10 시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 여과 (흡입 여과기) 에 의해 수집하고, 500 ml 물로 세정하고, 고진공하에 30 °C 에서 건조시켰다.

[0342] 수율: 17.2 g, 황색 고체 (82 %).

[0343] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 1.32 (t, 9H, CH_3); 1.95 (m, 2H, CH_2); 4.41 (m, 2H, CH_2); 6.90 (m, 1H, NH); 7.25 (m, 1H, 아릴-H); 7.40 (m, 2H, 아릴-H); 7.65 (s, 2H, 이미다졸-H); 8.0 (m, 2H, 아릴-H) ppm.

[0344] b) 단계 2: tert-부틸 N-[3-[2-[(E)-(4-플루오로페닐)아조]-3-메틸-이미다졸-1-일]프로필]카르바메이트 메틸 술페이트



[0345]

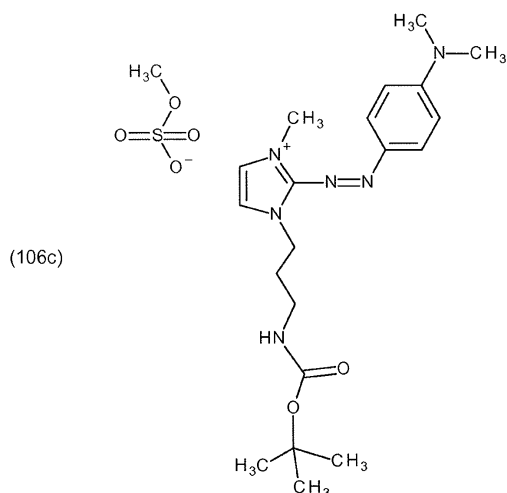
[0346] 실시예 6a) 에서 제조한 12.4 g 중간체를 150 ml 아세톤에 현탁시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 4.95 g (0.039 mol) 디메틸 술페이트를 20 분 이내에 적하하였다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 진공하에서 증발시키고, 250 ml 증류수로 처리하였다. 1 M 수산화 나트륨 용액을 첨가하여, pH 를 9 로 조절하였다. 250 ml 염수를 첨가하여, 생성물을 침전시켰다. 형성된 침전물을 여과하고, 염수로 세정하였다. 미정제 생성물을 에탄올에 현탁시킨 후, 여과에 의해 수집하고, 고진공하에 30 °C 에서 건조시켰다.

[0347] 수율: 13.2 g (78 %), 오렌지색 고체.

[0348] UV λ_{max} = 535 nm.

[0349] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 1.32 (t, 9H, CH_3); 1.95 (m, 2H, CH_2); 3.03 (m, 2H, CH_2); 4.13 (s, 3H, CH_3); 4.52 (m, 2H, CH_2); 7.05 (m, 1H, NH); 7.56, 8.15 및 8.25 (m, 각각 2H, 아릴-H) ppm.

[0350] c) 단계 3: tert-부틸 N-[3-[2-[(E)-[4-(디메틸아미노)페닐]아조]-3-메틸-이미다졸-1-일]프로필]카르바메이트; 메틸 술페이트



[0351]

[0352] 교반하에서, 6b) 에서 제조한 13.1 g (0.028 mol) 중간체를 250 ml 아세토니트릴에 용해시켰다. 용액을 여과하고, 5.58 g (0.055 mol) 트리에틸아민을 첨가하였다. 이어서, 5.28 g (0.039 mol) 에탄올성 디메틸아민 (33 %) 의 용액을 5 분 이내에 적하하였다. 생성물 혼합물을 20 °C 에서 12 시간 동안 교반하였다. 그 후, 용매를 진공하에서 증발시켜, 9.8 g (71 %) 의 보라색 고체를 수득하였으며, 이것을 최종 단계에서 직접 사용하였다.

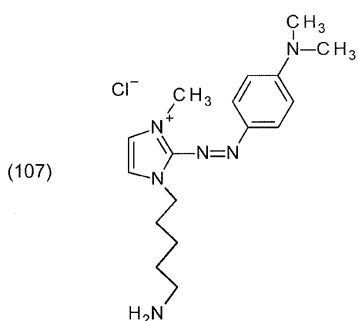
[0353] ¹H NMR (D₂O): δ = 1.32 (t, 9H, CH₃); 1.85 (m, 2H, CH₂); 3.00 (m, 2H, CH₂); 3.05 (s, 6H, CH₃); 3.76 (s, 3H, CH₃); 4.13 (m, 2H, CH₂); 6.61 (d, 2H, 아릴-H); 7.25 및 7.31 (m, 각각 1H, 이미다졸-H); 7.59 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

[0354] d) 최종 단계:

[0355] 100 ml 에탄올 중의, 6c) 에서 제조한 9.7 g (0.019 mmol) 중간체의 교반 용액에, 256 g 의 에탄올성 HCl-용액 (2.5 M) 을 25 분 이내에 적하하였다. 반응 용액을 20 °C 에서 72 시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 진공하에서 증발시키고, 100 ml 증류수로 처리하고, 수산화 나트륨 용액 (1 M) 을 첨가하여 pH 8 로 조절하였다. 수용액을 동결 건조시켜, 염화 나트륨을 함유하는 9.8 g 의 짙은 적색 고체를 수득하였다.

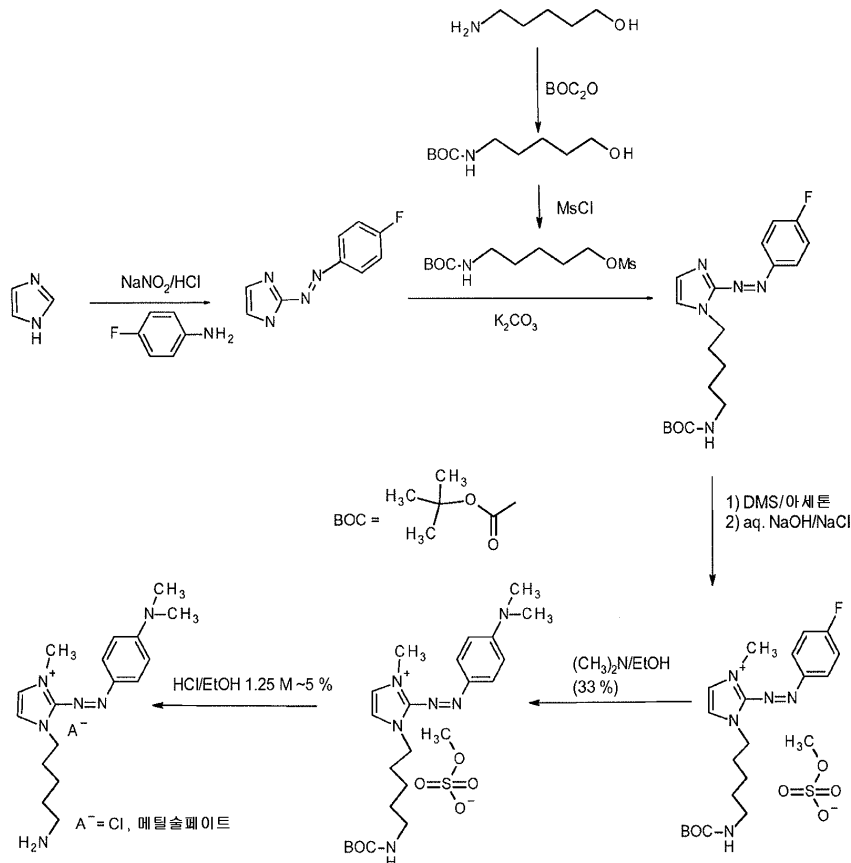
[0356] ¹H NMR (D₂O): δ = 2.15 (m, 2H, CH₂); 3.00 (m, 2H, CH₂); 3.15 (s, 3H, CH₃); 3.85 (s, 3H, CH₃); 4.35 (m, 2H, CH₂); 6.75 (d, 2H, 아릴-H); 7.31 및 7.38 (m, 1H, 이미다졸-H); 7.76 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

[0357] 실시예 7: 4-[(E)-[3-(5-아미노펜틸)-1-메틸-이미다졸-2-일]아조]-N,N-디메틸아닐린 클로라이드



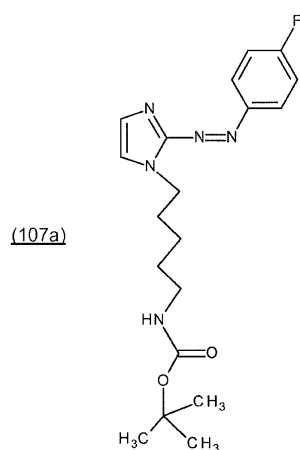
[0358]

[0359] 실시예 7 의 합성 반응식



[0360]

[0361] a) 단계 1: tert-부틸 N-[5-[2-[(E)-(4-플루오로페닐)아조]이미다졸-1-일]펜틸]카르바메이트



[0362]

[0363] 교반하에서, 13.6 g (0.072 mol) (E)-(4-플루오로페닐)-(1H-이미다졸-2-일)디아젠 및 18.2 g (0.0132 mol) 탄산 칼륨을 20 °C 에서 300 ml N,N-디메틸포름아미드에 현탁시켰다. 이 용액에, 22.19 g (0.079 mmol) 3-(tert-부톡시카르보닐아미노)펜틸 메탄술포네이트 (1-아미노펜탄올로부터 실시예 6 에서 인용된 문헌에 따라서 2 단계로 제조함) 의 200 ml N,N-디메틸포름아미드 용액을 10 분 이내에 적하하였다. 생성물 혼합물을 110 °C 로 가열하고, 이 온도에서 4 시간 동안 유지시켰다. 반응 혼합물을 600 g 얼음에 붓고, 30 분간 교반하였다. 형성된 침전물을 여과에 의해 제거하였다. 모액을 20 °C 에서 12 시간 동안 교반하였다. 형성된 오렌지색 침전물을 여과에 의해 수집하고, 고진공하에서 건조시켰다.

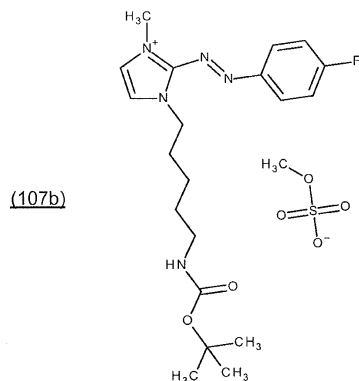
[0364] 수율: 20.2 g (75 %), 갈색 고체.

[0365] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 1.24 (m, 2H, CH_2); 1.39 (t, 9H, CH_3); 1.42 (m, 2H, CH_2); 1.81 (m, 2H, CH_2); 2.87

(m, 2H, CH₂); 4.39 (m, 2H, CH₂); 6.74 (m, 1H, NH); 7.26 (s, 1H, 이미다졸-H); 7.44 (m, 2H, 아릴-H); 7.61 (s, 1H, 이미다졸-H); 7.96 (m, 2H, 아릴-H) ppm.

[0366] UV λ_{\max} = 535 nm.

[0367] b) 단계 2: tert-부틸 N-[5-[2-[(E)-(4-플루오로페닐)아조]-3-메틸-이미다졸-1-일]펜틸]카르바메이트 메틸 술페이트



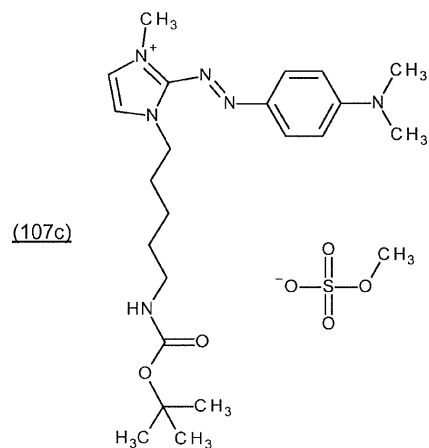
[0368]

[0369] 교반하에서, 7a)로부터의 9.4 g (0.024 mol) 중간체를 150 ml 아세톤에 용해시켰다. 용액을 3.5 g (0.028 mol) 디메틸 술페이트로 처리하였다. 실시예 6b)에 기재한 절차에 따라서, 반응 및 워크-업을 수행하였다.

[0370] 수율: 13.7 g 미정제 생성물, 다음 단계에서 직접 사용함.

[0371] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 1.3-1.4 (m, 신호 중첩, 13H, CH₂ 및 CH₃); 1.82 (m, 2H, CH₂); 2.88 (m, 2H, CH₂); 4.09 (s, CH₃); 4.50 (m, 2H, CH₂); 6.77 (m, 1H, NH); 7.58 (m, 2H, 아릴-H); 8.05 및 8.10 (s, 각각 1H, 이미다졸-H); 8.21 (m, 2H, 아릴-H) ppm.

[0372] c) tert-부틸 N-[5-[2-[(E)-[4-(디메틸아미노)페닐]아조]-3-메틸-이미다졸-1-일]펜틸]카르바메이트 메틸 술페이트



[0373]

[0374] 7b)로부터의 13.7 g (0.027 mol) 미정제 중간체의 200 ml 아세토니트릴 용액을 5.55 g (0.055 mol) N,N-트리에틸아민 및 5.24 g (0.038 mmol) 에탄올성 디메틸아민 용액 (33 %)으로 처리하였다. 실시예 6c)에 기재한 바와 같이, 반응 및 워크-업을 수행하였다.

[0375] 수율: 18.5 g, 미정제 물질.

[0376] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 1.25-1.45 (m, 신호 중첩, 13H, CH₂ 및 CH₃); 1.75 (m, 2H, CH₂); 2.89 (m, 2H, CH₂); 3.23 (s, 6H, CH₃); 3.96 (s, CH₃); 4.39 (m, 2H, CH₂); 6.76 (m, 1H, NH); 6.96 (m, 2H, 아릴-H); 7.75 및 7.80 (s, 각각 1H, 이미다졸-H); 7.88 (m, 2H, 아릴-H) ppm.

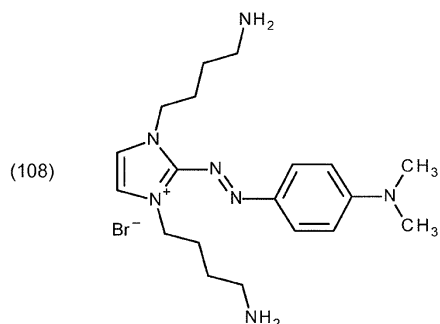
[0377] d) 단계 4 (최종 단계):

[0378] 250 ml 에탄올 중의 7c) 로부터의 24.2 g (0.046 mol) 미정제 중간체를 465 g 에탄올성 염산 (2.5 M) 으로 처리하였다. 실시예 6d) 에 제시한 절차에 따라서, 반응 및 워크-업을 수행하였다.

[0379] 수율: 17.9 g, NaCl 을 함유함.

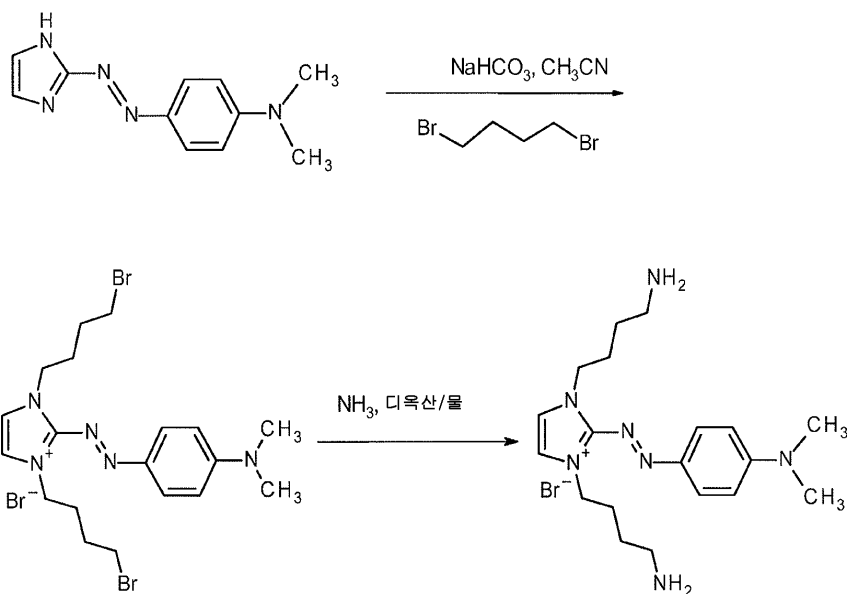
[0380] ^1H NMR (D_2O): δ = 1.35, 1.58 및 1.77 (m, 각각 2H, 3x CH_2); 2.92 (m, 2H, CH_2); 3.12 (s, 6H, CH_3); 3.82 (s, 3H, CH_3); 4.19 (m, 2H, CH_2); 6.69 (d, 2H, 아릴-H); 7.20 및 7.25 (m, 각각 1H, 이미다졸-H); 7.68 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

[0381] 실시예 8: 4-[(E)-[1,3-비스(4-아미노부틸)이미다졸-1-움-2-일]아조]-N,N-디메틸-아닐린 브로마이드



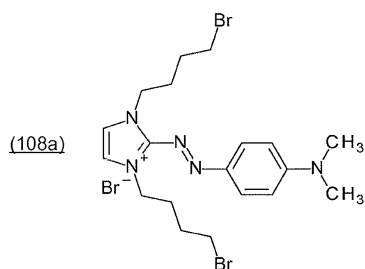
[0382]

[0383] 실시예 8 의 합성 반응식



[0384]

[0385] a) 단계 1: 4-[(E)-[1,3-비스(4-브로모부틸)이미다졸-1-움-2-일]아조]-N,N-디메틸-아닐린 브로마이드



[0386]

[0387] 20 ml 아세토니트릴 중의 6.5 g (0.030 mol) 1,4-디브로모부탄과 1.3 g (0.015 mol) 중탄산 나트륨의 혼합물을 65 °C 로 가열하였다. 2 시간 이내에, 실시예 1a) 에서 제조한 1.0 g (0.005 mol) 4-[(E)-1H-이미다졸-

2-일아조]-N,N-디메틸아닐린의 30 ml 아세토니트릴 현탁액을 첨가하였다. 생성물 혼합물을 85 °C 로 가열하고, 이 온도에서 12 시간 동안 유지시켰다. 생성 혼합물을 여과하였다. 잔류물을 아세토니트릴에 30 분간 현탁시키고, 다시 여과하였다. 모액을 합하고, 진공하에서 증발시켜 짙은 적색 액체를 수득하였다. 미정제 생성물을 아세토니트릴/에틸 아세테이트의 혼합물로 결정화시켰다.

[0388] 수율: 1.24 g (47 %), 점착성 적색 고체.

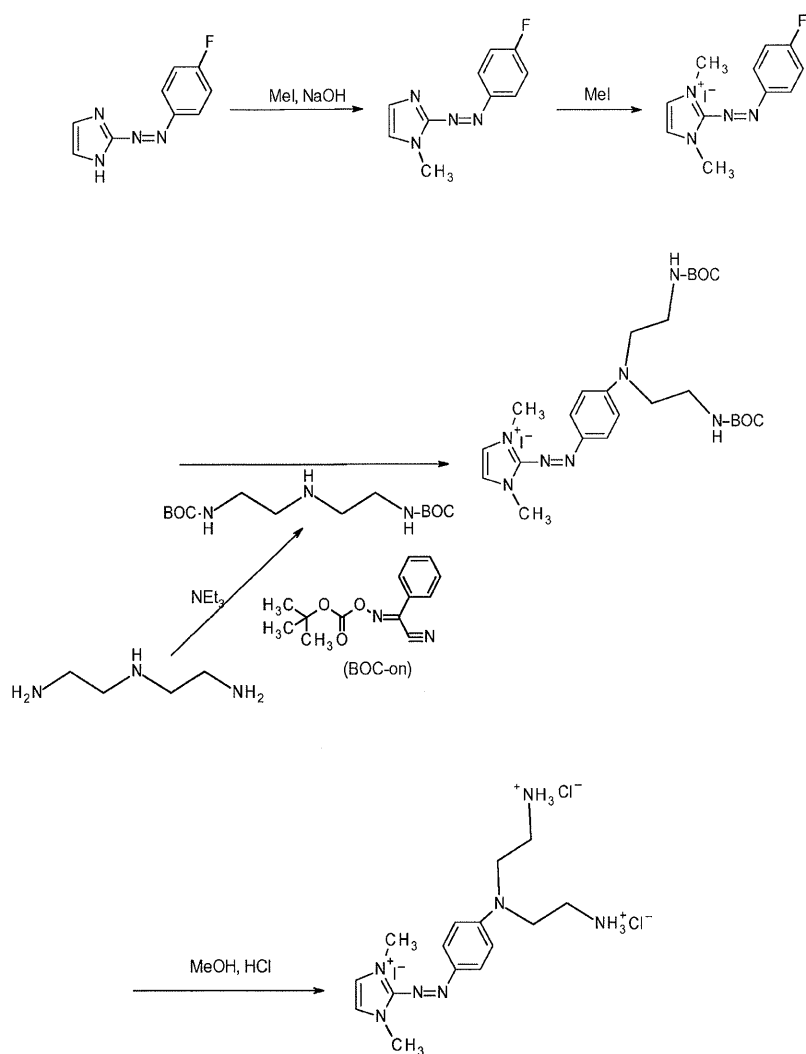
[0389] b) 단계 2: 최종 화합물

[0390] 1.24 g (0.002 mol) 중간체 8a) 를 20 ml 물에 현탁시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 디옥산 (30 %) 중의 약 20 ml 의 암모니아 용액을 첨가하였다. 생성물 혼합물을 75 °C 로 4 시간 동안 가열하였다. 이어서, 적색 현탁액을 20 °C 로 냉각시키고, 증발시켜 건조시켰다.

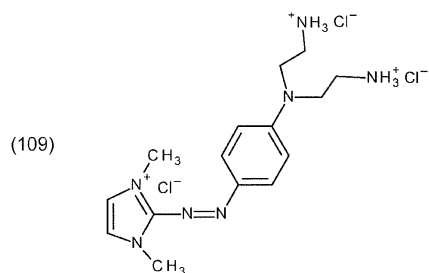
[0391] 수율: 1.23 g, 점착성 적색 고체, 브롬화 나트륨을 함유함.

[0392] 실시예 9: 2-((4-(비스(2-암모니오에틸)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 디클로라이드 요오다이드

[0393] 실시예 9 의 합성 반응식



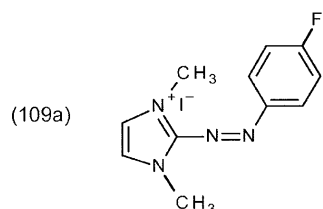
[0394]



[0395]

[0396]

a) 단계 1: 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 요오다이드



[0397]

[0398]

I) 모노메틸화: THF/물 (600 ml/60 ml) 의 660 ml 혼합물 중의 300 g (1.58 mol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1H-이미다졸과 63 g (1.58 mol) 수산화 나트륨 펠렛의 혼합물을 교반하에서 제조하였다. 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각시켰다. 이어서, 내부 온도를 0 °C 미만에서 유지시키면서, 혼합물에 244 g (1.58 mol) 메틸 요오다이드를 적하하였다. 반응 혼합물을 20 °C 로 가온시키고, 메틸 요오다이드를 완전히 첨가한 후에, 추가로 2 시간 동안 계속해서 교반하였다. 반응 혼합물을 감압하에서 농축시켜 테트라히드로푸란을 제거하였다. 이어서, 잔류물을 2 l 얼음물에 부었다. 이 현탁액을 추가로 30 분간 교반하였다. 이어서, 고체를 여과하였다. 잔류물을 물 (500 ml, 2 회) 로 세정하고, 습윤 미정제 생성물을 진공하에 40 °C 에서 12 시간 동안 건조시켰다. 생성물을 갈색 고체 (196 g, 60 %) 로서 수득하였으며, 이것을 추가의 정제없이 다음 단계에서 직접 사용하였다.

[0399]

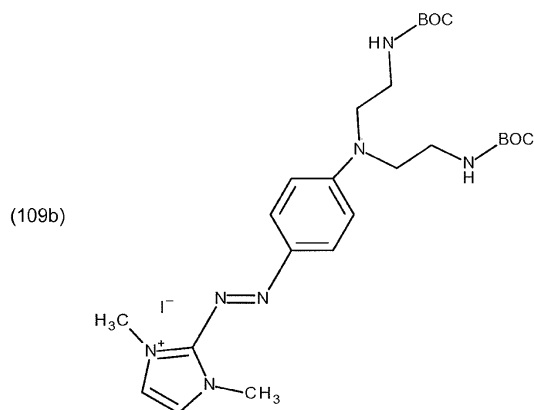
II) 비스메틸화: I) 로부터의 195 g (0.96 mol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1-메틸-1H-이미다졸을 기계적 교반기 및 온도계가 장착된 1000 ml 3-목 병 내에서, 500 ml 아세트니트릴과 100 ml 메탄올의 혼합물에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 교반한 후, 혼합물에 272 g (1.92 mol) 메틸요오다이드를 1 시간 이내에 적하하였다. 메틸 요오다이드를 완전히 첨가한 후, 반응 혼합물을 20 °C 에서 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 반응 혼합물을 1 l 에틸 아세테이트에 부었다. 이 현탁액을 추가로 20 분간 교반하였다. 이어서, 고체를 여과하고, 여과 잔류물을 에틸 아세테이트 (250 ml, 2 회) 로 세정하고, 미정제 생성물을 진공하에 40 °C 에서 건조시켰다. 생성물을 갈색 고체 (290 g, 76 %) 로서 수득하였으며, 이것을 추가의 정제없이 다음 단계에서 직접 사용하였다.

[0400]

^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 4.10 (s, 6H, CH_3); 7.55-7.61 (m, 2H, 아릴-H); 8.05 (s, 2H, 아릴-H); 8.21-8.24 (m, 2H, 아릴-H) ppm.

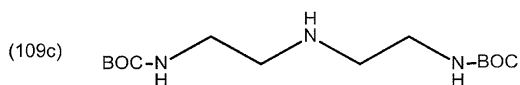
[0401]

b) 단계 2: 2-((4-(비스(2-(tert-부톡시카르보닐아미노)에틸)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 디클로라이드 요오다이드



[0402]

[0403] I) tert-부틸 N-[2-[2-(tert-부톡시카르보닐아미노)에틸아미노]에틸]카르바메이트



[0404]

[0405] 25 g (0.243 mol) N1-(2-아미노에틸)에탄 1,2-디아민 및 34.4 g (0.343 mol) 트리에틸아민을 300 ml THF 에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 아르곤 분위기하에 0 °C 에서 교반한 후, 118.4 g (0.485 mol) (2-tert-부톡시카르보닐옥스-이미노)-2-페닐아세토니트릴의 100 ml THF 용액을 2 시간 이내에 적하하였다. 적하 후, 반응 혼합물을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 12 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 농축시켜 THF 를 제거하고, 잔류물을 500 ml 디클로로메탄으로 희석시켰다. 혼합물을 10 % 수산화 나트륨 수용액 (100 ml, 3 회), 100 ml 물 및 100 ml 염수로 세정하였다. 세정 후, 유기 상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 마지막으로, 유기 상을 증발시켜 건조시킴으로써, 60 g (82 %) 미정제 생성물을 무색 오일로서 수득하였다. 이 미정제 생성물을 정제없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0406] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 1.44 (s, 18H, CH₃); 2.72 (m, 4H, CH₂); 3.20-3.22 (m, 4H, CH₂); 5.04 (br, NH) ppm.

[0407] II) 72 g (0.208 mol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-일 요오다이드 및 26.6 g (0.317 mol) 중탄산 나트륨을, 20 °C 에서 425 ml 아세톤과 125 ml 물의 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각시키고, 질소 분위기하에서 30 분간 교반하였다. 혼합물에 상기 제조한 32 g (0.0213 mol) tert-부틸 2,2'-아잔디일비스(에탄-2,1-디일)디카르바메이트의 100 ml 아세톤 용액을 서서히 첨가하였다. 용액을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 300 ml 디클로로메탄으로 희석시키고, 분리 깔대기에 붓고, 물 (100 ml, 5 회) 로 세정하였다. 유기 상을 건조시키고, 농축시켜 미정제 적색 고체를 수득하였다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 (40:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0408] 수율: 42 g (63 %), 적색 고체.

[0409] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 1.36 (s, 18H, CH₃); 3.17 (m, 4H, CH₂); 3.5-3.6 (m, 4H, CH₂); 3.97(s, CH₃); 7.04-7.09 (m, 4 H, 아릴-H); 7.73 (s, 2H, 이미다졸-H) ppm.

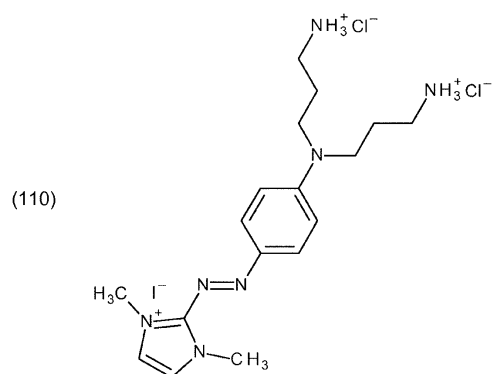
[0410] c) 단계 3 (최종 단계):

[0411] 42 g (0.0668 mol) tert-부틸 N-[2-[2-(tert-부톡시카르보닐아미노)에틸아미노]에틸]카르바메이트를 150 ml 메탄올에 용해시켰다. HCl 기체를 반응계에 버블링시키면서, 반응 혼합물을 20 °C 에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 추가로 3 시간 동안 교반한 후, 농축시켜 적색 고체를 수득하였다. 미정 제 색성물을, 물/에탄올 구배 (100~10/1) 로 용리시키는 역상 크로마토그래프 (C₁₈ 컬럼) 로 정제하였다.

[0412] 수율: 16 g (59 %), 적색 고체.

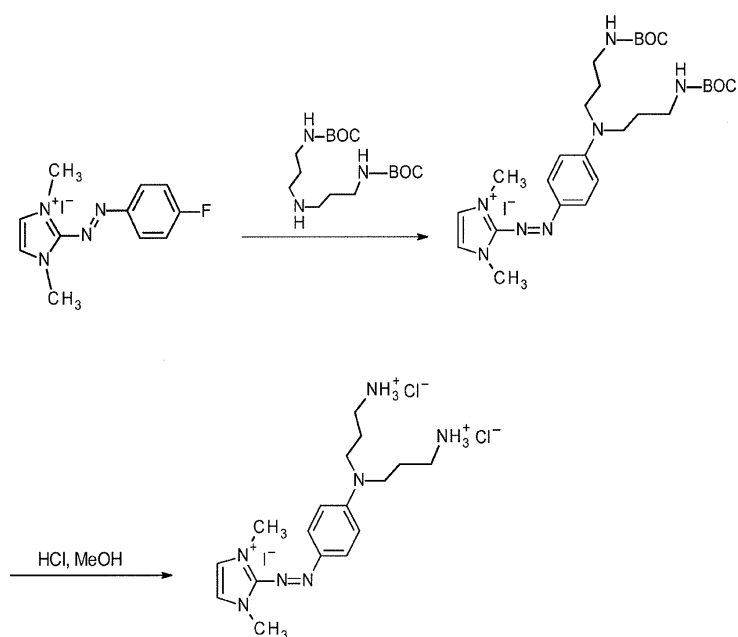
[0413] ^1H NMR (D_2O): δ = 3.2-3.3 (m, 4H, CH_2); 3.8 (s, 6H, CH_3); 3.8-3.9 (m, 4H, CH_2); 6.8 (m, 2H, 아릴-H); 7.3 (s, 2H, 이미다졸-H); 7.64 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

[0414] 실시예 10: 2-((4-(비스(3-암모니오프로필)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-륨 디클로라이드 요오다이드



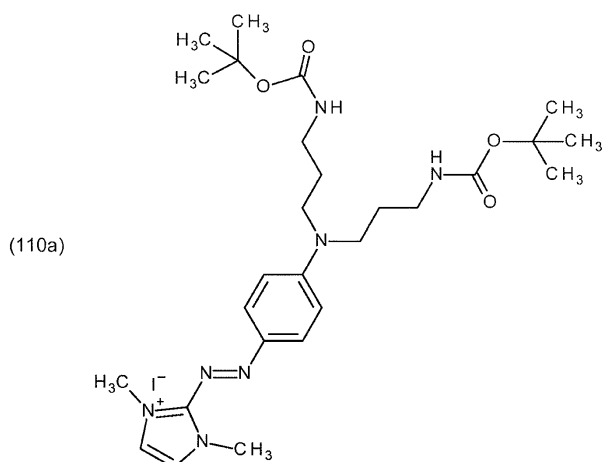
[0415]

[0416] 실시예 10 의 합성 반응식



[0417]

[0418] a) 단계 1: 2-((4-(비스(2-(tert-부톡시카르보닐아미노)프로필)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-륨 디클로라이드 요오다이드



[0419]

[0420] 실시예 9, 단계 2 에서 제조한 72 g (0.208 mol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-륨 요오다이드 및 26.6 g (0.317 mol) 중탄산 나트륨을 아세톤/물 (4:1) 혼합물 중에서 교반하였다. 반응 혼합

물을 0 °C 로 냉각시키고, 이 온도에서 30 분간 질소 분위기하에서 교반하였다. 혼합물에, 72.4 g (0.2184 mol) tert-부틸 3,3'-아잔디일비스(프로판-3,1-디일)디카르바메이트 (제조 s. 실시예 3) 의 200 ml 아세톤 용액을 서서히 첨가하였다. 용액을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 디클로로메탄 (300 ml) 으로 희석시킨 후, 반응 혼합물을 분리 깔대기에 붓고, 물 (100 ml × 5) 로 세정하였다. 유기 상을 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 유기 층을 증발시켜 미정제 적색 고체를 수득하였다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 (40:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0421] 수율: 79.3 g (58 %), 적색 고체.

[0422] MS: 550 (ESI⁺, MW-I).

[0423] b) 최종 단계:

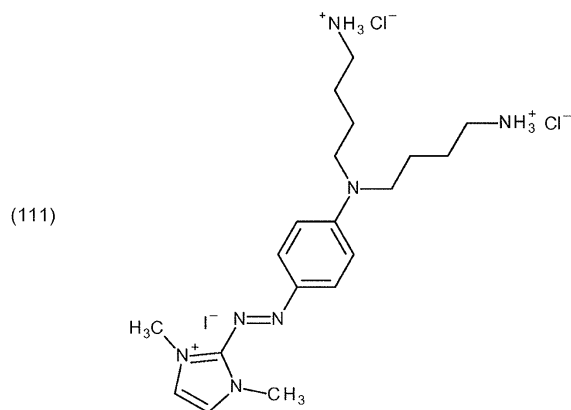
[0424] 실시예 10, 단계 1 로부터의 42 g (120 mmol) 중간체를 250 ml 메탄올에 용해시켰다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 교반하고, HCl 기체를 반응계에 버블링시켰다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 추가로 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을, 물/에탄올 (100~10/1) 구배로 용리시키는 역상 (C₁₈ 컬럼) 크로마토그래피로 정제하였다.

[0425] 수율: 32 g (51 %), 적색 고체.

[0426] ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.95-2.00 (m, 4H, CH₂); 2.97-3.02 (m, 4H, CH₂); 3.54-3.59 (m, 4H, CH₂); 3.87 (s, 6H, CH₃); 6.84-6.87 (m, 2H, 아릴-H); 7.27 (s, 2H, 이미다졸-H); 7.87-7.90 (m, 2H, 아릴-H) ppm.

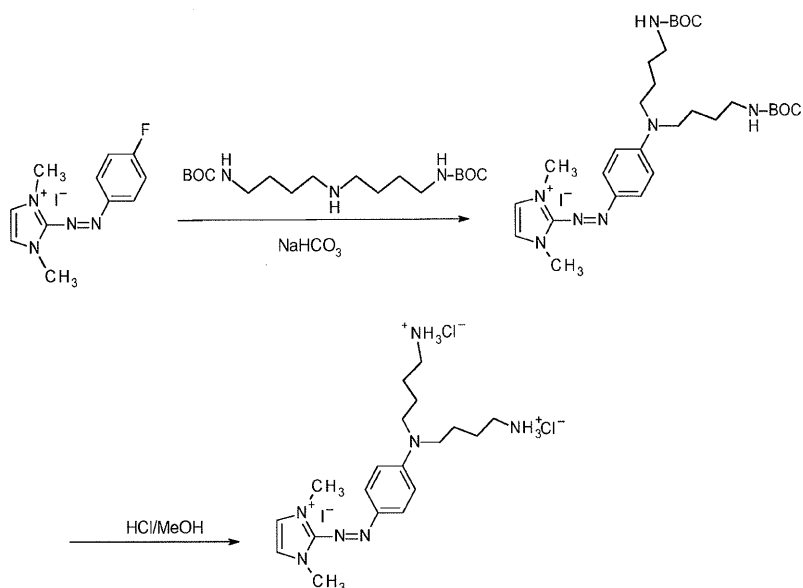
[0427] MS: 330 (ESI⁺).

[0428] 실시예 11: 2-((4-(비스(4-암모니오부틸)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 디클로라이드 요오다이드



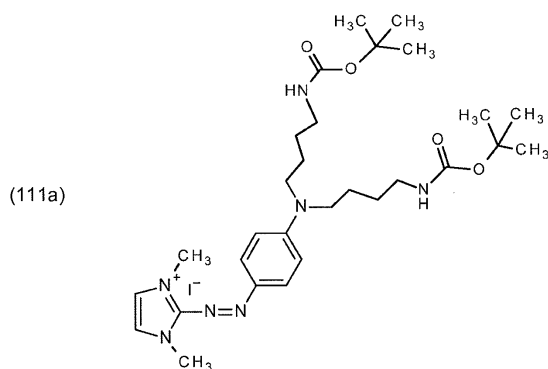
[0429]

[0430] 실시예 11 의 합성 반응식



[0431]

[0432] a) 단계 1: 2-((4-(비스(2-(tert-부톡시카르보닐아미노부틸)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-옴 디클로라이드 요오다이드



[0433]

[0434] 84.8 g (245.12 mmol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-옴 요오다이드 및 31 g (367.68 mmol) 중탄산 나트륨을 500 ml 아세톤에 현탁시키고, 125 ml 물을 첨가하였다. 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각시키고, 이 온도에서 30 분간 교반하였다. 44 g (122.56 mmol) tert-부틸 N-[4-[4-(tert-부톡시카르보닐아미노)부틸아미노]부틸]카르바메이트 [제조: M. Bradley et al., Tetrahedron, 53 (51) 17317 (1997); R. Bergeron, Synthesis 9 (1981) 732; R. Bergeron, Synthesis 8 (1982) 689] 의 100 ml 아세톤 용액을 적하하였다. 반응 용액을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 48 시간 동안 계속해서 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 300 ml 디클로로메탄으로 희석시키고, 분리 깔대기에 붓고, 물로 세정하였다. 유기 상을 황산 마그네슘으로 건조시키고, 진공하에서 증발시켜 미정제 물질을 수득하였다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 (50:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0435] 수율: 42 g (51 %), 적색 고체.

[0436] b) 단계 2 (최종 단계):

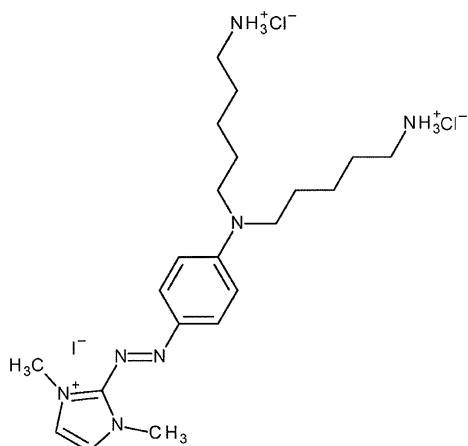
[0437] 단계 1로부터의 42 g (61.31 mmol) 중간체를 150 ml 메탄올에 용해시키고, 20 °C 에서 교반하였다. HCl 기체를 반응계에 버블링시켰다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 추가로 3 시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 증발시키고, 미정제 생성물을, 물/메탄올 구배 (100~10/1) 로 용리시키는 역상 크로마토그래피 (C_{18} 컬럼) 로 정제하였다.

[0438] 수율: 24.3 g (86 %), 적색 고체.

[0439] ^1H NMR (D_2O): δ = 1.74, 3.03 및 3.60 (각각 s, br, 10H, CH_2); 3.94 (s, 6H, CH_3); 6.94, 7.33 및 7.94 (각각 m, 6 H, 아릴-H) ppm.

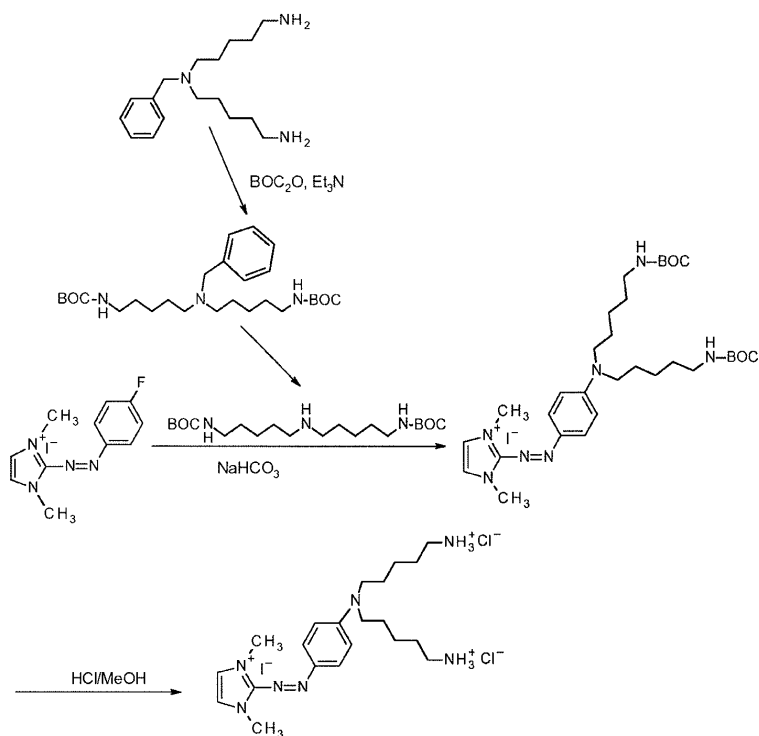
[0440] 실시예 12: 2-((4-(비스(5-아미노헨틸)아미노)페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 디클로라이드 요오다이드

(112)



[0441]

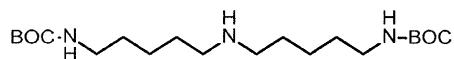
[0442] 실시예 12의 합성 반응식



[0443]

[0444] a) 단계 1: tert-부틸 N-[4-[4-(tert-부톡시카르보닐아미노)부틸아미노]부틸]카르바메이트

(112a)



[0445]

[0446] 문헌 [R. Poulin et al, Bioorg. Med. Chem. Lett. 13 (2003), 3267] 에 따라서 제조한 40 g (144.4 mmol) N1-(5-아미노헨틸)-N1-벤질펜탄-1,5-디아민 및 43.7 g (432.7.4 mmol) N,N-트리에틸아민을 400 ml THF 에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각시켰다. 혼합물에, 64 g (293.6 mmol) 디-tert-부틸 디카보네이트의 100 ml THF 용액을 적하하였다. 20 °C 에서 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 그 후, 생성물 혼합물을 1 l 물에 부었다. 혼합물을 에틸 아세테이트 (250 ml, 3 회) 로 추출하였다. 유기 층을 합하고, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 건조된 유기 상을 진공하에서 증발시켰다. 미정제 생성물

을, 디클로로메탄/메탄올 (200:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0447] 수율: 55 g (79 %), 무색 고체.

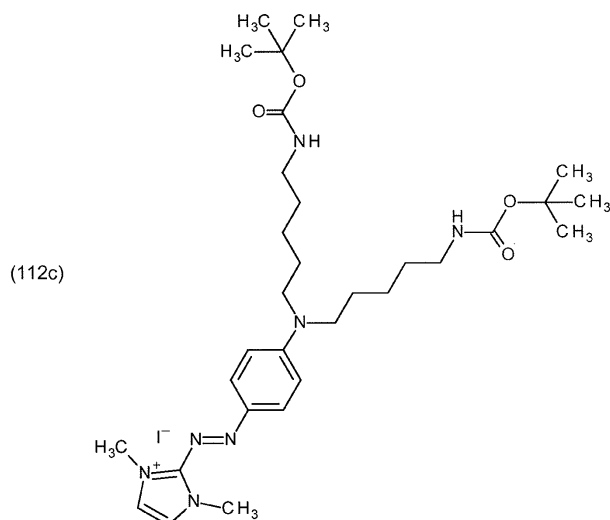
[0448] 55 g (115.3 mmol) tert-부틸 5,5'-(벤질아잔다일)비스(펜탄-5,1-디일)디카르바메이트의 300 ml 메탄올 현탁액에 6 g 팔라듐/차콜을 첨가하였다. 현탁액을 진공하에서 탈기시키고, 수소로 여러번 퍼지하였다. 생성물 혼합물을 H₂ 분위기하에 20 °C 에서 12 시간 동안 교반하였다. 수득된 생성물 현탁액을 여과하였다. 여과액을 증발시켜, 39 g 미정제 생성물을 무색 오일로서 수득하였다. 이것을 300 ml 석유 에테르로 처리하였다. 교반하에서, 미정제 생성물이 완전히 용해될 때까지, 반응 혼합물을 50 °C 로 2 시간 동안 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 0 °C 로 2 시간 동안 냉각시켰다. 백색 침전물을 분쇄시켰다. 침전물을 여과에 의해 수집하고, 100 ml 석유 에테르로 세정하고, 고진공하에 30 °C 에서 12 시간 동안 교반하였다.

[0449] 수율: 35 g (78 %), 백색 고체.

[0450] ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35-1.37 (m, 4H); 1.44 (s, 18H); 1.52-1.57 (m, 4H); 2.48-2.49 (m, 4H); 2.63-2.68 (m, 4H); 4.62-4.63 (m, 2H) ppm.

[0451] MS m/z: 387 (ESI⁺).

[0452] b) 단계 2: tert-부틸 N-[5-[N-[5-(tert-부톡시카르보닐아미노)펜틸]-4-[(E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-움-2-일)아조]아닐리노]펜틸]카르바메이트 요오다이드



[0453]

[0454] 60 g (174.0 mmol) 2-((4-플루오로페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 요오다이드 및 22 g (264.5 mmol) 중탄산 나트륨을, 400 ml 아세톤과 100 ml 물의 혼합물에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 0 °C 에서 30 min 간 N₂ 분위기하에 교반하였다. 혼합물에, 단계 1로부터의 35 g (88.2 mmol) tert-부틸 N-[4-[4-(tert-부톡시카르보닐아미노)부틸아미노]부틸]카르바메이트의 100 ml 아세톤 용액을 서서히 첨가하였다. 용액을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 48 시간 동안 계속해서 교반하였다. 반응 혼합물을 300 ml 디클로로메탄으로 희석시키고, 분리 깔대기에 부었다. 유기 층을 물로 완전히 세정하였다. 유기 상을 건조시키고, 진공하에서 증발시켜 미정제 적색 고체를 수득하였다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 (50:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0455] 수율: 39 g (60 %), 적색 고체.

[0456] ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.45 (s, 18H, CH₃); 1.51-1.59 (m, 5H, CH₂); 1.73 (s, 7H, CH₂); 3.12-3.16 (m, 4H, CH₂); 3.46-3.50 (m, 4H, CH₂); 4.13 (s, 6H, CH₃); 4.65-4.67 (m, 2H) ppm.

[0457] MS: 586 (ESI⁺).

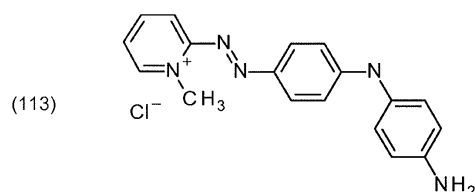
[0458] c) 단계 3: 최종 단계

[0459] 단계 2로부터의 50 g (70.1 mmol) tert-부틸 N-[5-[N-[5-(tert-부톡시카르보닐아미노)펜틸]-4-[(E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-움-2-일)아조]아닐리노]펜틸]카르바메이트 요오다이드를 250 ml 메탄올에 용해시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 이어서, HCl 기체를 반응계에 버블링시켰다. 반응 혼합물을 추가로 3 시간 동안 교반하였다. 수득된 용액을 진공하에서 증발시켰다. 미정제 생성물을, 물/에탄올 구배 (100~10/1) 로 용리시키는 역상 크로마토그래피 (C₁₈ 컬럼) 로 정제하였다.

[0460] 수율: 21g (51 %), 적색 고체.

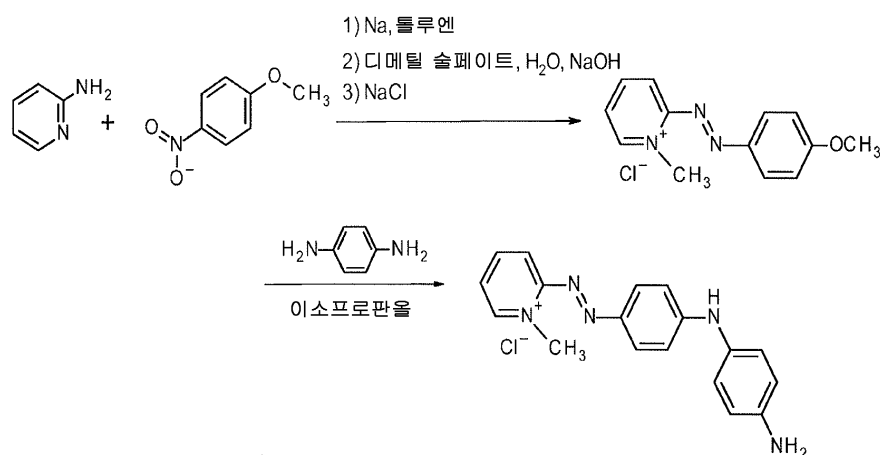
[0461] ¹H NMR (D₂O): δ = 1.43 (m, br, 4H, CH₂); 1.68 (m, br, 8H, CH₂); 3.00 (m, br, 4H, CH₂); 3.42 (m, br, 4H, CH₂); 3.78 (s, 6H, CH₃); 6.70, 7.19 및 7.62 (각각 m, 6H, 아릴-H) ppm.

[0462] 실시예 13: N1-[4-[(E)-(1-메틸피리딘-1-움-2-일)아조]페닐]벤젠-1,4-디아민 클로라이드



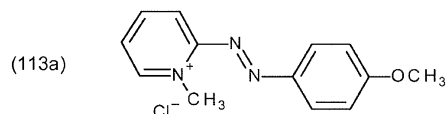
[0463]

[0464] 실시예 13 의 합성 반응식



[0465]

[0466] a) 단계 1: (E)-(4-메톡시페닐)-(1-메틸피리딘-1-움-2-일)디아젠 클로라이드



[0467]

[0468] 문헌 [E. Taylor, C. P. Tseng, J. B. Rampal, J. Org. Chem. 47 (1982) 552; K. Ruck-Braun, S. Dietrich, S. Kempa, B. Priewisch, Science of Synthesis, 31b (2007)1425] 에 따라서, 500 ml 톨루엔 중의 23.5 g (0.25 mol) 2-아미노피리딘과 42.1 g (0.275 mol) 4-니트로아니올의 혼합물을 12.7 g 나트륨과 반응시켰다. 수율: 21 g (39 %).

[0469] 20 g (약 0.093 mol) 미정제 (E)-(4-메톡시페닐)-(2-피리딜)디아젠을 160 ml 물에 용해시켰다. 61.2 g (46 ml, 0.485 mol) 디메틸 술페이트를 1 시간 이내에 적하하였다. 동시에, 수산화 나트륨 (10 %) 수용액을 첨가하여 pH 9 로 조절하였다. 첨가 동안에, 반응 혼합물의 온도는 30 °C 미만에서 유지시켜야 한다. 생성물 혼합물을 20 °C 에서 12 시간 동안 교반하고, 다시 수산화 나트륨 용액으로 pH 9 로 조절하였다.

[0470] 이 생성 현탁액에, 50 g 고체 염화 나트륨 및 30 g 염화 칼륨을 첨가하였다. 그 후, 온도를 60 °C 미만에서 유지시키면서, 반응 혼합물을 진공하에서 신중하게 증발시켰다. 잔류물을 400 ml 에탄올로 처리하고, 1 시간 동안 교반하였다. 용액을 여과하고, 에탄올성 용액을 1/10 부피까지 증발시켰다. 생성물을 100 ml 디에틸 에테르로 침전시켰다. 침전물을 여과하고, 진공하에 40 °C 에서 건조시켰다.

[0471] 수율: 9.6 g (39 %), 갈색 고체.

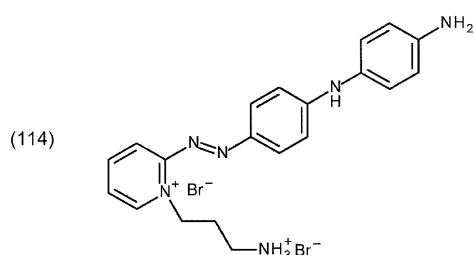
[0472] b) 단계 2 (최종 단계):

[0473] 1.25 g (5 mmol) (E)-(4-메톡시페닐)-(1-메틸피리딘-1-움-2-일)디아젠의 용액을 25 ml 2-프로판올에 현탁시켰다. 0.75 g (7 mmol) p-페닐렌디아민을 10 분 이내에 적하하였다. 수득된 질은 현탁액을 8 ml 메탄올로 희석시키고, 20 °C 에서 12 시간 동안 교반하였다. 이어서, 생성물 현탁액을 40 °C 로 가열하고, 추가로 3 시간 동안 교반하였다. 질은 청색 현탁액을 10 °C 로 냉각시켰다. 형성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 200 ml 2-프로판올로 세정하고, 30 °C 에서 12 시간 동안 건조시켰다.

[0474] 수율: 1.44 g (86 %), 청색 고체.

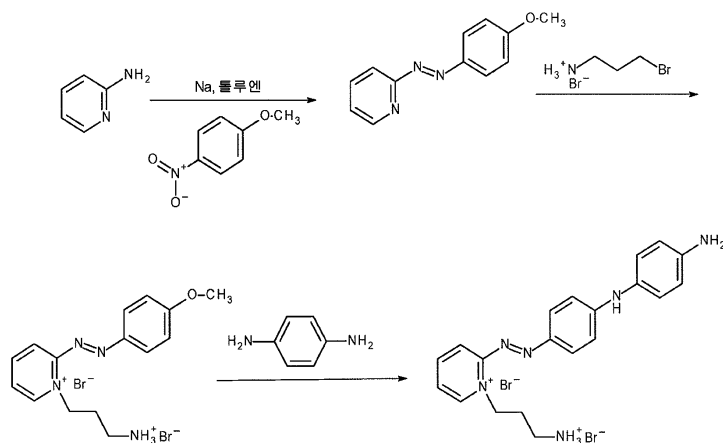
[0475] ^1H NMR (D_2O): δ = 4.20 (s, 6H, CH_3); 6.6-7.0 (m, 6H, 아릴-H); 7.51 (m, 1H, 아릴-H); 7.71 (m, 2H, 아릴-H); 7.80, 8.18 및 8.37 (m, 각각 1H, 아릴-H) ppm.

[0476] 실시예 14: 3-[2-[(E)-[4-(4-아미노아닐리노)페닐]아조]피리딘-1-움-1-일]프로필암모늄 디브로마이드



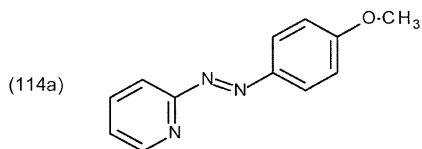
[0477]

[0478] 실시예 14 의 합성 반응식



[0479]

[0480] a) 단계 1: 2-[p-메톡시페닐]아조]피리딘

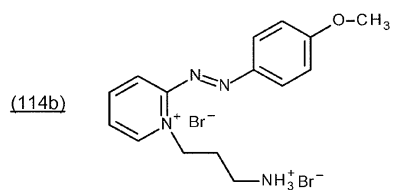


[0481]

[0482] 문헌 [E. Taylor, C.P. Tseng, J.B. Rampal, J. Org. Chem. 47 (1982) 552; K. Ruck-Braun, S. Dietrich, S. Kempa, B. Priewisch, Science of Synthesis, 31b (2007)1425] 에 따라서, 나트륨을 사용하여 5.5 g (0.059 mol) 피리딘-2-아민과 9.94 g (0.065 mol) 4-니트로아니올을 축합시킴으로써 2-[p-메톡시페닐]아조]피리딘을 제조하였다.

[0483] 수율: 5.2 g (41 %), 질은 오일.

[0484] b) 단계 2: 3-[2-[(E)-[4-(4-아미노아닐리노)페닐]아조]피리딘-1-옴-1-일]프로필암모늄 디브로마이드



[0485]

[0486] 반응을 질소하에서 수행하였다. 1.2 g (0.006 mol) 2-[p-메톡시페닐]아조피리딘을 60 ml 아세토니트릴에 용해시켰다. 질은 오렌지색 용액에, 2.99 g (0.014 mol) 3-브로모프로필아민 하이드로브로마이드를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80 °C 로 가열하고, 이 온도에서 48 시간 동안 유지시켰다. 가열 기간 동안에, 갈색의 점착성 침전물이 형성되었다. 반응 혼합물을 20 °C 로 냉각시키고, 상청액을 기울여 따랐다. 고체 잔류물을 메탄올에 용해시키고, 유기 용액을 증발시켰다.

[0487] 수율: 2.0 g (81 %), 적색 고체.

[0488] ^1H NMR (CD_3OD): δ = 2.49, 3.20 및 5.25 (m, 각각 2H, CH_2); 4.04 (s, 3H, OCH_3); 7.27 (m, 2H, 아릴-H); 8.16 (m, 1H, 아릴-H); 8.29 (m, 2H, 아릴-H); 8.37, 8.72 및 9.21 (m, 각각 1H, 아릴-H) ppm.

[0489] c) 단계 3: 최종 단계

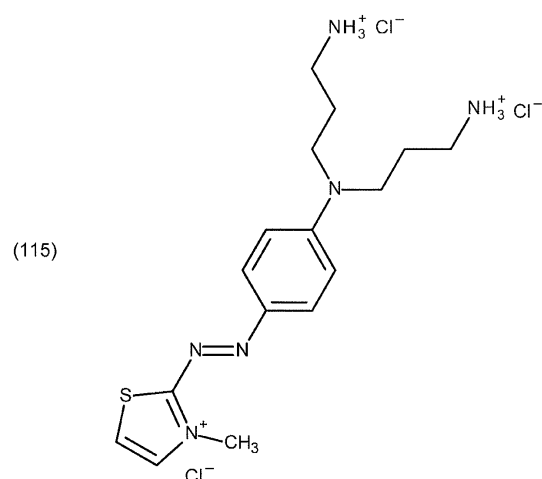
[0490] 반응을 질소하에서 수행하였다. 2.5 g (0.006 mol) 3-[2-[(E)-(4-메톡시페닐)아조]피리딘-1-옴-1-일]프로필암모늄 디브로마이드를 50 ml 메탄올에 용해시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 이어서, 0.8 g (0.007 mol) p-페닐렌디아민을 첨가하였다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 300 ml 이소프로판올과 600 ml 에틸 아세테이트의 혼합물을 반응 혼합물에 부었다. 30 분 이내에, 생성물이 침전되었다. 잔류물을 여과하고, 메탄올에 용해시키고, 증발시켜 건조시켰다.

[0491] 수율: 0.4 g (13 %), 질은 보라색 고체.

[0492] ^1H NMR (CD_3OD): δ = 2.42, 3.18 및 5.03 (m, 각각 2H, CH_2); 6.81, 6.92, 7.12, 7.72, 8.05, 8.23, 8.38, 8.81 (m, 전체 12H, 아릴-H) ppm.

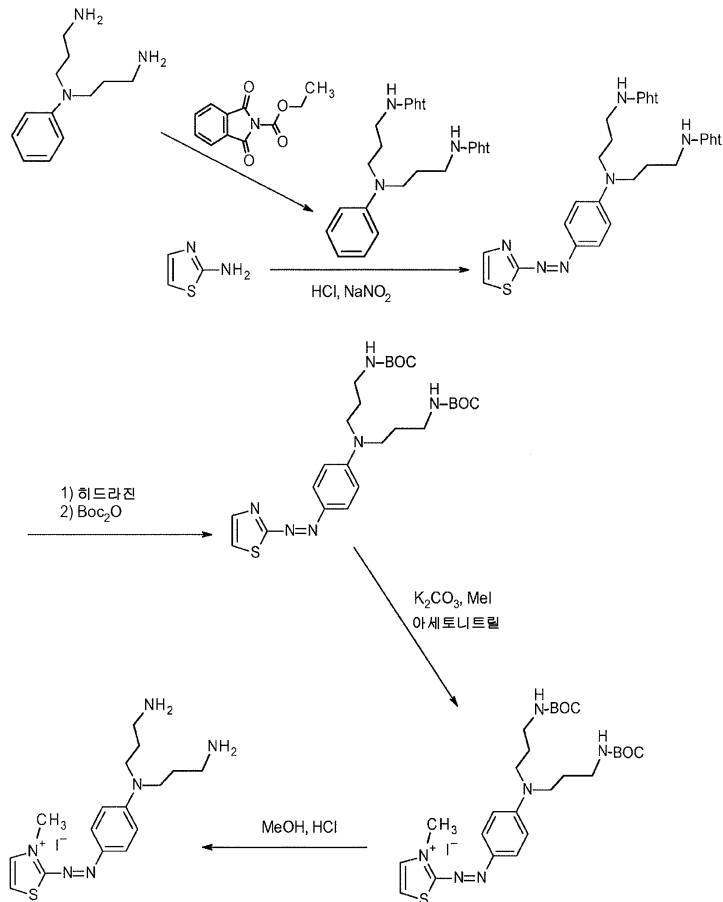
[0493] UV: λ_{max} = 569 nm.

[0494] 실시예 15: 2-((4-(비스(3-암모니오프로필)아미노)페닐)디아제닐)-3-메틸 1,3-티아졸-3-옴 트리클로라이드



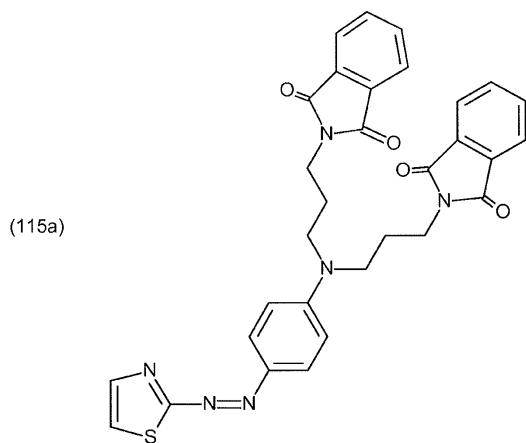
[0495]

[0496] 실시예 15 의 합성 반응식



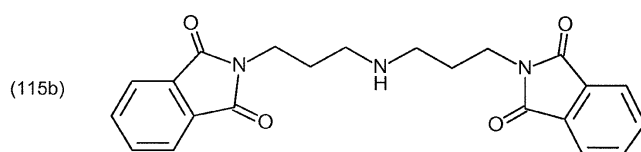
[0497]

[0498] a) 단계 1: 2,2'-(((4-(1,3-티아졸-2-일디아제닐)페닐)이미노)디-3,1-프로판디일-비스(1H-이소인돌-1,3(2H)-디온



[0499]

[0500] 1) 2,2'-((이미노디-3,1-프로판디일)비스(1H-이소인돌-1,3(2H)-디온



[0501]

[0502] 문헌 [Arbusov et al. Doklady Ademii Nauk SSR, 91 (1953) 269] 에 따라서 제조한 5 g (0.024 mol) N,N-비스

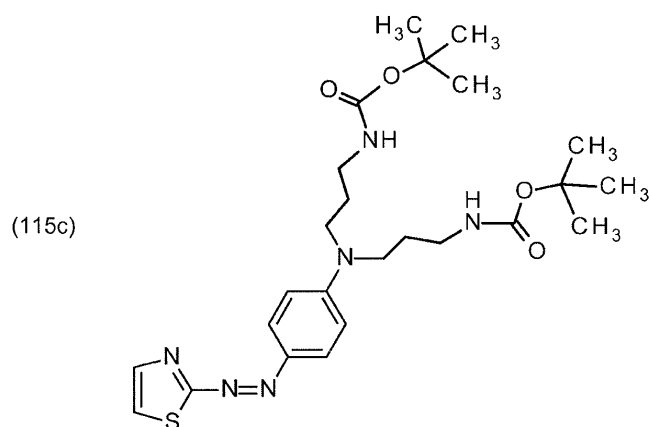
(3-아미노프로필)아닐린 및 16 g (0.073 mol) 에틸 1,3-디옥소이소인돌린-2-카르복실레이트를 100 ml 클로로포름에 현탁시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 70 °C 로 가열하고, 이 온도에서 12 시간 동안 유지시켰다. 용액을 농축시켜 건조시킴으로써, 미정제 생성물을 갈색 오일로서 수득하였으며, 이것을 메탄올을 사용하는 재결정화에 의해 정제하였다.

[0503] 수율: 10.6 g (89 %), 백색 고체.

[0504] II) 디아조화/커플링: 12.5 g (0.125 mol) 티아졸-2-아민, 20 ml 아세트산, 40 ml 짙은 염산 및 40 ml 물의 혼합물을 20 °C 에서 교반하였다. 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각시키고, 이 온도에서 30 min 간 질소 분위기하에서 교반하였다. 내부 온도를 5 °C 미만에서 유지시키면서, 혼합물에 40 ml 물 중의 9.3 g (0.134 mol) 아질산 나트륨 용액을 서서히 첨가하였다. 용액을 -5~0 °C 에서 추가로 30 분간 계속해서 교반하였다. 이어서, 내부 온도를 0 내지 5 °C 에서 유지시키면서, I)로부터의 45 g (0.096 mol) 2-포르밀-N-[3-[3-[(2-포르밀벤조일)아미노]프로필아미노]프로필]벤즈아미드의 100 ml THF 용액을 서서히 첨가하였다. 용액을 0 °C 에서 추가로 30 분간 교반하였다. 반응 혼합물을 20 °C 로 가온시키고, 물 (1000 ml) 로 희석시키고, 2 M 수산화 나트륨 용액으로 중성화시켰다. 반응 혼합물을 분리 깔대기에 붓고, 500 ml 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 상을 합하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/에틸 아세테이트 (20:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0505] 수율: 36 g (65 %), 적색 고체.

[0506] b) 단계 2: tert-부틸 N-[3-[N-[3-(tert-부톡시카르보닐아미노)프로필]-4-[(E)-티아졸-2-일아조]아닐리노]프로필]카르바메이트

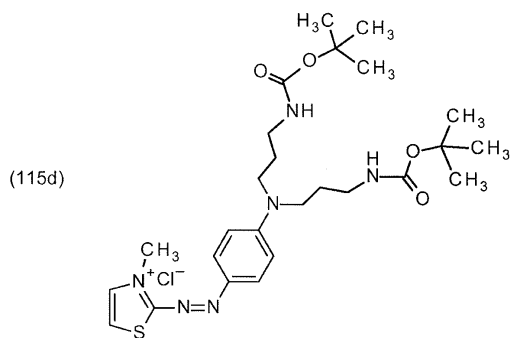


[0507]

[0508] 30 g (0.052 mol) 중간체 15a) 의 혼합물을 600 ml 디클로로메탄/메탄올 (1:1) 의 혼합물 중에서 교반하였다. 이어서, 30.5 g (0.52 mol) 히드라진 수화물을 아르곤 하에서 적하하였다. 적하 후, 반응 혼합물을 20 °C 에서 추가로 12 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 여과액을 농축시켜 미정제 생성물을 수득하였다. 이 미정제 생성물을 300 ml 디클로로메탄/메탄올 (1:1) 의 혼합물에 용해시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 283.4 g (1.3 mol) 디-tert-부틸 디카보네이트의 300 ml 디클로로메탄 용액을 아르곤 하에서 적하하였다. 적하 후, 반응 혼합물을 20 °C 에서 추가로 12 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 (40:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0509] 수율: 11.6 g (42 %), 적색 고체.

[0510] c) 단계 3: tert-부틸 N-[3-[N-[3-(tert-부톡시카르보닐아미노)프로필]-4-[(E)-(3-메틸티아졸-3-일-2-일)아조]아닐리노]프로필]카르바메이트 클로라이드



[0511]

[0512] 180 ml 아세트니트릴 중의, 단계 2 로부터의 18 g (34.75 mmol) 중간체와 18 g (130 mmol) 탄산 칼륨의 반응 혼합물을 20 °C 에서 교반하였다. 49.3 g (347 mmol) 메틸요오다이드를 적하하였다. 반응 혼합물을 50 °C 로 가열하고, 이 온도에서 12 시간 동안 질소 분위기하에서 유지시켰다. 반응 혼합물을 여과하고, 여과액을 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 (50:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0513] 수율: 13.8 g (75 %), 청색 고체.

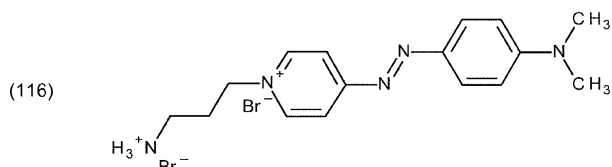
[0514] d) 단계 4 (최종 단계):

[0515] 단계 3 으로부터의 19 g (35.6 mmol) 중간체를 100 ml 메탄올에 용해시키고, 20 °C 에서 건조시켰다. 이어서, HCl 기체를 반응계에 버블링시켰다. 반응 혼합물을 20 °C 에서 추가로 3 시간 동안 교반하였다. 용액을 진공하에서 증발시켜 건조시켰다. 수득된 미정제 생성물을, 물/에탄올 구배 (100~10/1) 로 용리시키는 역상 크로마토그래피 (C₁₈ 컬럼) 로 정제하였다.

[0516] 수율: 11.7 g (81 %), 청색 고체.

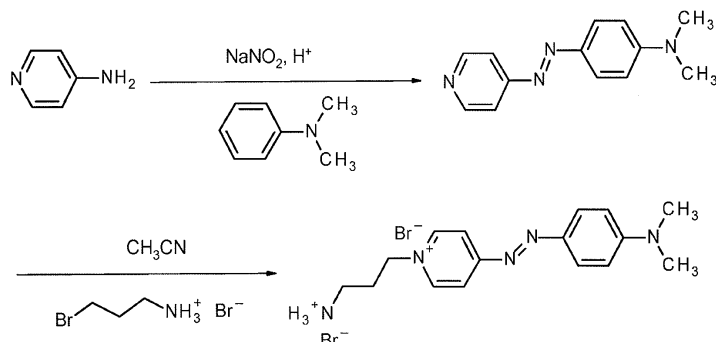
[0517] ¹H NMR (D₂O): δ = 2.09 (s, br, 4H, CH₂); 3.15 (s, br, 4 H, CH₂); 3.68 (m, 4H, CH₂); 3.88 (s, 3H, CH₃); 6.83 (s, br, 아릴-H); 7.42 (d, 2H, 아릴-H); 7.65 (s, br, 2H, 아릴-H) ppm.

[0518] 실시예 16: 1-(3-아미노프로필)-4-((E)-(4-(디메틸아미노)페닐)디아제닐)피리디늄 브로마이드



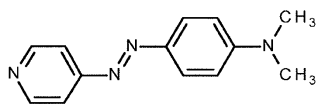
[0519]

[0520] 실시예 16 의 합성 반응식



[0521]

[0522] a) 단계 1: N,N-디메틸-4-[(E)-피리딘-1-옴-4-일아조]아닐린 브로마이드



(116a)

[0523]

[0524] 이 화합물은 약간 변형된 문헌 절차 [S. Yitzchaik et al., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130 (12) 4158] 에 따라서 제조하였다.

[0525] a) 디아조화: 20 ml 인산 (65 %) 과 10 ml 질산의 교반 혼합물에, 20 °C 에서 4.0 g (0.043 mol) 4-아미노-피리딘을 첨가하였다. 형성된 무색 용액을 0~5 °C 범위의 온도로 냉각시켰다. 30 분 이내에, 3.0 g (0.043 mol) 고체 아질산 나트륨을 부분적으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 0~5 °C 에서 20 분간 교반한 후, 용액에 50 g 얼음을 넣었다.

[0526] b) 커플링: 3.2 g (0.026 mol) N,N-디메틸아닐린을 40 ml 인산 (65 %) 에 용해시켰다. 형성된 황색 용액을 0~5 °C 범위의 온도로 냉각시켰다. 이 용액에, a) 에서 제조한 새로운 디아조 용액을 5 분 이내에 적하하였다. 형성된 오렌지색 반응 혼합물을 0~5 °C 에서 4 시간 동안 교반하였다. 그 후, 디아조는 검출할 수 없었다 (H-산에 의한 시험). 반응 혼합물을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 12 시간 동안 교반하였다.

[0527] 워크-업: 오렌지색 현탁액을 91.7 ml 30 % 수산화 나트륨 용액에 의해 pH 8.2 로 조절하였다. 침전물을 여과하고, 1000 ml 물로 세정하였다. 이것을 1000 ml 물에 현탁시키고, 30 분간 교반하고, 다시 여과하였다. 축적한 잔류물을 200 ml 메탄올에 용해시키고, 60 °C 로 가열하고, 재결정화가 시작될 때까지 증발시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각시키고, 이 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 여과하고, 고진공하에 40 °C 에서 건조시켰다.

[0528] 수율: 1.63 g (27 %), 오렌지색 분말.

[0529] $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$.

[0530] b) 최종 단계:

[0531] 실시예 11a) 에서 제조한 0.5 g (0.0022 mol) N,N-디메틸-4-[(E)-피리딘-1-옴-4-일아조]아닐린 브로마이드를 20 ml 아세트니트릴에 용해시켰다. 이 적색 오렌지색 용액에, 0.6 g (0.0026 mol) 3-브로모프로필아민 하이드로브로마이드를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80 °C 로 가열하고, 이 온도에서 12 시간 동안 유지시켰다. 또다른 0.6 g (0.0026 mol) 브로모프로필아민 하이드로브로마이드를 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가로 12 시간 동안 교반하였다. 형성된 적색-보라색 침전물을 여과하고, 약간 차가운 아세트니트릴 및 100 ml 에틸 아세테이트로 세정하고, 고진공하에 30 °C 에서 건조시켰다.

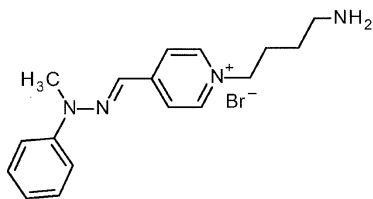
[0532] 수율: 910 mg, 짙은 녹색 분말, 미반응 3-브로모프로필아민 하이드로브로마이드를 함유함.

[0533] $^1\text{H NMR (D}_2\text{O): } \delta = 2.3 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{)}; 3.12 \text{ (m, 4 H, CH}_2\text{)}; 3.24 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)}; 4.53 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{)}; 6.96 \text{ (m, 2H, 아릴-H)}; 7.9\text{--}8.0 \text{ (m, 4H, 아릴-H)}; 8.59 \text{ (m, 2H, 아릴-H) ppm.}$

[0534] UV $\lambda_{\max} = 572 \text{ nm}$.

[0535] MS (ESI): $m/z = 284 \text{ (C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{Br})^+$.

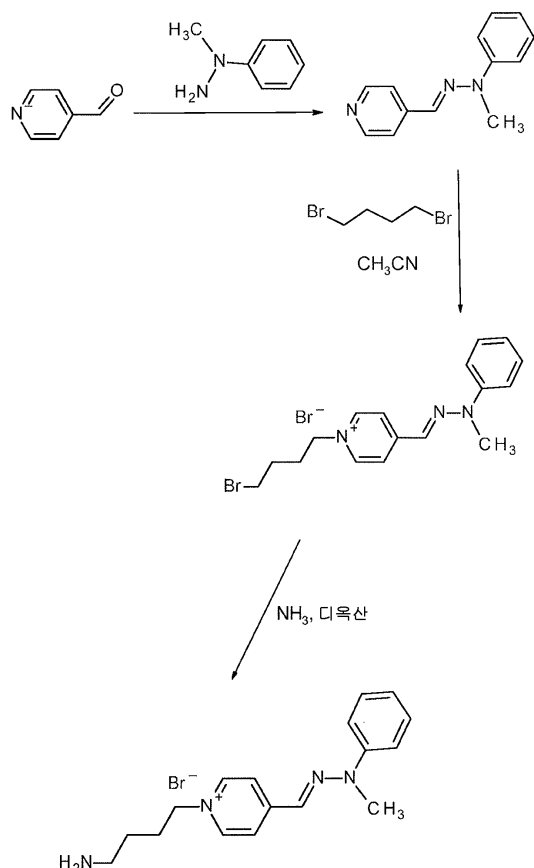
[0536] 실시예 17: 1-(4-아미노부틸)-4-((E)-(메틸(페닐)히드라조노)메틸)피리디늄 브로마이드



(117)

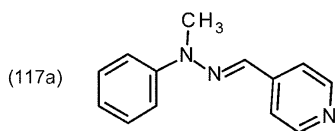
[0537]

[0538] 실시예 17 의 합성 반응식



[0539]

[0540] a) 단계 1: N-메틸-N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐린

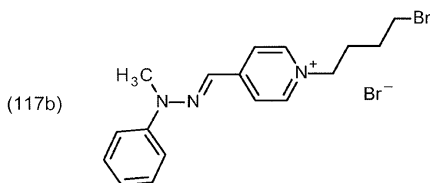


[0541]

[0542] 25.5 g (238 mmol) N-메틸-페닐히드라진과 24.8 g (202 mmol) 4-피리딘-알데히드를, WO 2007025889 에 제시된 절차에 따라서 반응시켰다.

[0543] 수율: 36.4 g (85 %).

[0544] b) 단계 2: 1-(4-브로모부틸)-4-((E)-(메틸(페닐)히드라조노)메틸)피리디늄 브로마이드



[0545]

[0546] 단계 1 에서 제조한 2.11 g (0.010 mol) N-메틸-N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐린 및 10.8 g (0.05 mol) 1,4-디브로모부탄을 50 ml 아세토니트릴에 현탁시키고, 20 °C 에서 15 분간 교반하였다. 반응 혼합물을 85 °C 로 가열하고, 이 온도에서 12 시간 동안 유지시켰다. 그 후, 반응 혼합물을 진공하에서 증발시켜 건조시켰다. 점착성 오렌지색 잔류물을 100 ml 아세톤에 현탁시키고, 50 °C 로 몇분간 가열하고, 20 °C 로 냉각시켰다. 용액을 초기 부피의 1/4 까지 증발시킨 후, 50 ml 2-프로판올을 첨가하였다. 침전물이 형성되었으며, 이것을 여과하고, 고진공하에 40 °C 에서 건조시켰다.

[0547] 수율: 2.4 g (56 %), 점착성 오렌지색 고체.

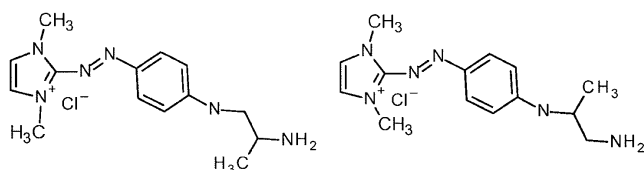
[0548] c) 최종 단계:

[0549] 2.1 g (0.010 mol) 1-(4-브로모부틸)-4-((E)(메틸(페닐)히드라조노)메틸)피리디늄 브로마이드를 60 ml 물/디옥산 (1:1) 의 혼합물에 현탁시키고, 20 °C 에서 15 분간 교반하였다. 이 황색 용액에, 10 ml 30 % 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 75 °C 까지 가열하고, 이 온도에서 3 시간 동안 유지시켰다. 그 후, 황색 용액을 초기 부피의 1/4 까지 진공하에서 증발시키고, 동시에 생성물을 분쇄시켰다.

[0550] 수율: 2.2 g (62 %), 짙은 오렌지색 고체.

[0551] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 1.58, 1.98, 2.87, 4.52 (m, 각각 2H, CH_2); 3.61 (s, 6H, CH_3); 7.12, 7.43, 7.60, 7.85 8.21, 8.90 (각각 m, 10H, 아릴-H 및 $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

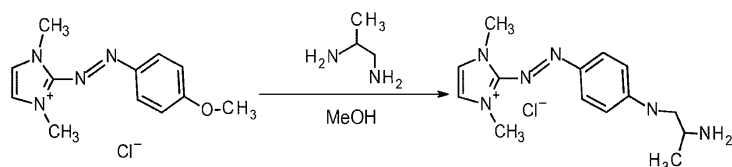
[0552] 실시예 18: N1-[4-((E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-일)-2-일)아조]페닐]프로판-1,2-디아민 클로라이드



(118) 이성질체 혼합물

[0553]

[0554] 실시예 18 의 합성 반응식

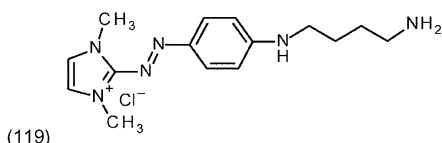


[0555]

[0556] 6.7 g (7.8 ml, 90 mmol) 1,2-다이미노프로판올 30 ml 메탄올에 현탁시켰다. 교반 용액을 60~65 °C 로 가열하였다. 이 온도에서, 문헌 [WO 2012150549, WO 200909121] 에 따라서 제조한 8.0 g (30 mmol) (E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-일)-(4-메톡시페닐)디아젠 클로라이드의 30 ml 메탄올 용액을 4 시간 이내에 적하였다. 생성물 현탁액을 60~65 °C 에서 12 시간 동안 유지시킨 후, 20 °C 로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 진공하에서 증발시켰다. 잔류물을 100 ml 증류수에 용해시키고, 10 ml 염화 칼륨 용액 (3 M) 을 첨가하였다. 용액을 여과하고, 진공하에서 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을 100 ml 메탄올로 처리하고, 용액을 0 °C 에서 12 시간 동안 저장하였다. 이어서, 형성된 침전물을 여과에 의해 수집하였다.

[0557] 수율: 2.2 g (24 %), 적색 고체. 생성물을 이성질체 혼합물로서 수득하였다.

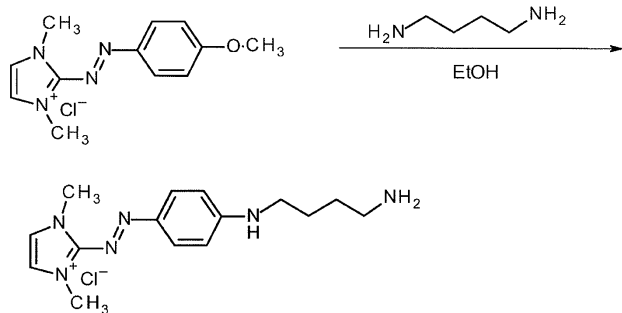
[0558] 실시예 19: N'-[4-((E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-일)-2-일)아조]페닐]부탄-1,4-디아민 클로라이드



(119)

[0559]

[0560] 실시예 19 의 합성 반응식

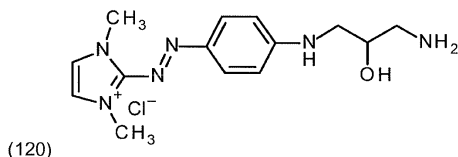


[0561]

[0562] 40.0 g (0.15 mol) 2((4-메톡시페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 클로라이드 [제조 s. WO 2009090125] 를 50 ml 에탄올에 용해시켰다. 20 °C 에서의 교반하에서, 75 g (0.85 mol) 1,4-디아미노부탄을 첨가하였다. 반응 용액을 45 °C 로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지시켰다. 생성물 혼합물을 50 ml 에탄올로 희석시키고, 여과하였다. 모액을 초기 부피의 1/2 까지 증발시켰다. 이 용액에, 500 ml 메틸 tert-부틸에테르를 첨가하였다. 침전물을 여과에 의해 수집하고, 고진공하에 60 °C 에서 건조시켰다.

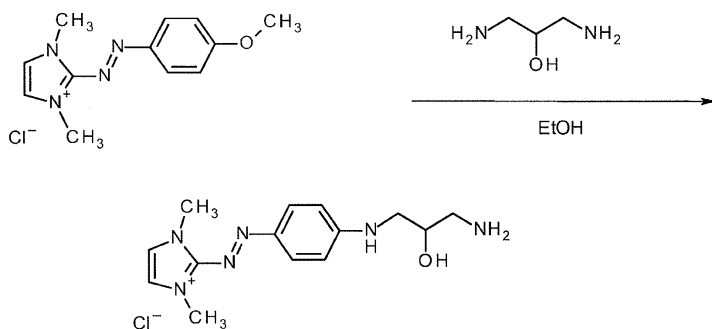
[0563] 수율: 38.7 g (80 %), 적색 고체.

[0564] 실시예 20: 1-아미노-3-[4-[(E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-움-2-일)아조]아닐리노]프로판-2-올 클로라이드



[0565]

[0566] 실시예 20 의 합성 반응식

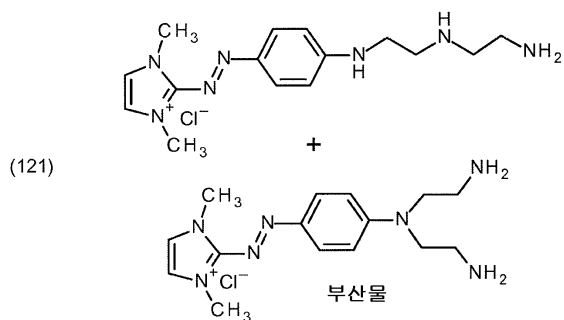


[0567]

[0568] 교반하에서, 34.6 g (0.1298 mol) 2((4-메톡시페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 클로라이드를 80 g 에탄올에 현탁시켰다. 혼합물을 가열 환류시키고, 고온 여과하였다. 모액을 20 °C 로 냉각시켰다. 교반하에서, 28.41 g (0.2995 mol) 1,3-디아미노-2-프로판올을 첨가하였다. 혼합물을 55 °C 로 10 시간 동안 가열하였다. 형성된 침전물을 여과에 의해 제거하였다. 모액을 건조될 때까지 진공하에서 증발시켰다. 미정제 생성물을 150 ml 메탄올로 처리하고, 가열 환류시켰다. 이 고온 혼합물에, 300 g 이소프로판올을 첨가하였다. 형성된 침전물을 여과에 의해 수집하였다.

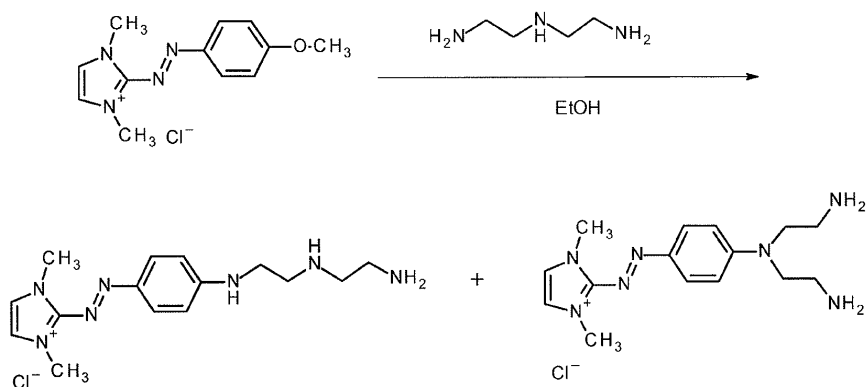
[0569] 수율: 15.1 g (38 %), 적색 고체.

[0570] 실시예 21: N'-[2-[4-[(E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-일)아조]아닐리노]에틸]에탄-1,2-디아민 클로라이드



[0571]

[0572] 실시예 21 의 합성 반응식

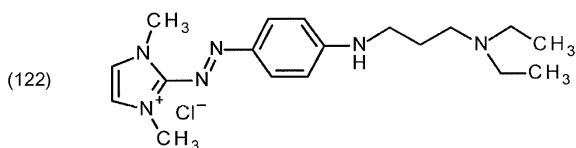


[0573]

[0574] 66.5 g (0.25 mol) 2((4-메톡시페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-일 클로라이드를 300 ml 에탄올에 현탁시켰다. 혼합물을 가열 환류시키고, 고온 여과하였다. 모액을 55 ℃ 에서 교반하였다. 이 온도에서, 26.03 g (0.25 mol) 디에틸렌트리아민을 1 시간 이내에 부분적으로 첨가하였다. 생성물 혼합물을 55 ℃ 에서 10 시간 동안 유지시켰다. 형성된 침전물을 여과에 의해 제거하였다. 모액을 진공하에서 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을 400 ml 이소프로판올 중에서 재결정화시켰다.

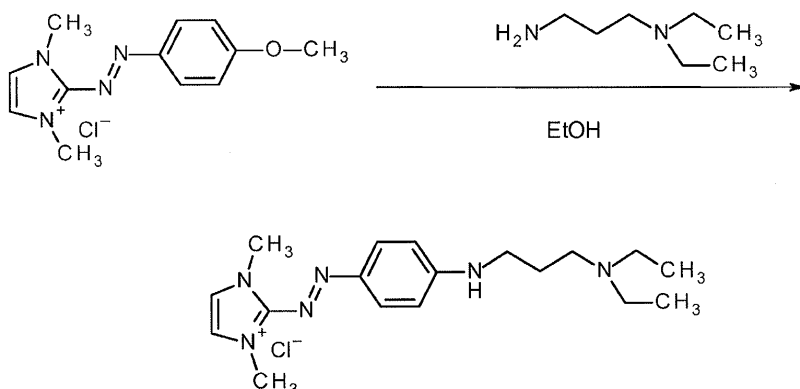
[0575] 수율: 9 g (11 %), 적색 고체. 생성물은 2 개의 이성질체의 혼합물이다.

[0576] 실시예 22: N-[4-[(E)-(1,3-디메틸이미다졸-1-일)아조]페닐]-N',N'-디에틸-프로판-1,3-디아민 클로라이드



[0577]

[0578] 실시예 22 의 합성 반응식

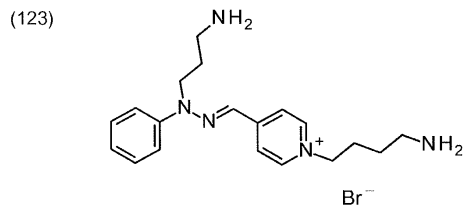


[0579]

[0580] 250 ml 에탄올 중의 50 g (0.187 mol) 2((4-메톡시페닐)디아제닐)-1,3-디메틸-1H-이미다졸-3-움 클로라이드와 31.5 ml (26 g, 0.2 mol) N,N'-디에틸-1,3-디아미노프로판의 혼합물을 실시예 21 에 기재한 바와 같이 처리하고, 반응시키고, 워크-업시켰다.

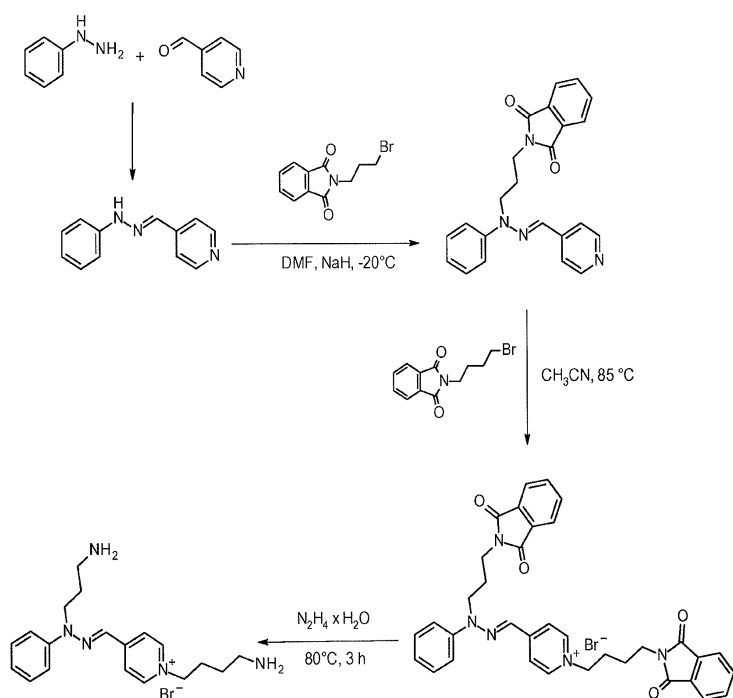
[0581] 수율: 35 g (57 %), 적색 고체.

[0582] 실시예 23: (E)-1-(4-아미노부틸)-4-((2-(3-아미노프로필)-2-페닐히드라조노) 메틸) 피리디늄 브로마이드



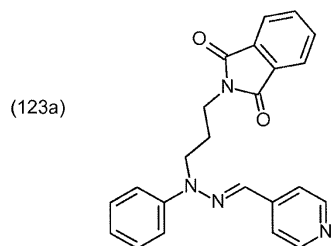
[0583]

[0584] 실시예 23 의 합성 반응식



[0585]

[0586] a) 단계 1: 2-[3-(N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온



(123a)

[0587]

[0588] WO 202013046041 에 따라서 제조한 75 g (0.38 mmol) N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐린을 450 ml N,N-디메틸포름아미드에 현탁시키고, 아르곤 분위기하에 20 ℃ 에서 교반하였다. 반응 혼합물을 -30 ℃ 로 냉각시켰다. 반응 온도를 -25 ℃ 미만에서 유지시키면서, 27.5 g (1.13 mol) 수산화 나트륨을 서서히 첨가하였다.

혼합물에, 152 g (0.565 mol) N-(3-브로모프로필)프탈이미드의 500 ml DMF 용액을 1 시간 이내에 적하하였다. 그 후, 용액을 20 ℃ 로 가온시키고, 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 반응 혼합물을 100 ml 물을 첨가하여 급냉시키고, 1500 ml 물에 부었다. 1 시간 동안 계속해서 교반하였다. 수

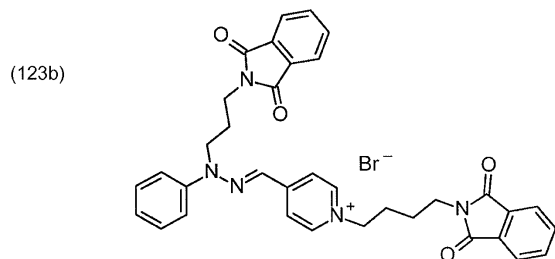
득된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 100 ml 물로 2 회 세정하고, 건조시켜 황색 고체를 수득하였으며, 이것을 추가의 정제없이 다음 단계에서 직접 사용하였다.

[0589] 수율: 74 g (63 %).

[0590] ^1H NMR (CDCl_3): δ = 2.11, 3.84 및 4.01 (m, 각각 2H, CH_2); 6.98, 7.32, 7.46, 7.73, 7.85, 8.00 및 8.52 (m, 전체 14 H, 아릴-H 및 $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

[0591] ESI-MS m/z 385.2 [M^+].

[0592] b) 단계 2: 2-[4-[4-(E)-[3-(1,3-디옥소이소인돌린-2-일)프로필-페닐-히드라조노]메틸]피리딘-1-움-1-일]부틸]이소인돌린-1,3-디온 브로마이드



[0593]

[0594] 단계 a)로부터의 74 g (0.193 mol) 중간체를 750 ml 아세트니트릴에 현탁시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 혼합물에 114 g (0.405 mol) N-(4-브로모부틸)프탈이미드를 첨가하였다. 생성물 혼합물을 추가로 24 시간 동안 가열 환류시켰다 (85 °C). 그 후, 반응 혼합물을 진공하에서 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 구배 (80:1~50:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0595] 수율: 74 g (69 %), 황색 고체.

[0596] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ = 2.04, 3.77, 4.25 및 4.91 (m, CH_2); 7.10, 7.40, 7.57, 7.85, 8.19, 8.91 (m, 아릴-H 및 $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

[0597] c) 최종 단계:

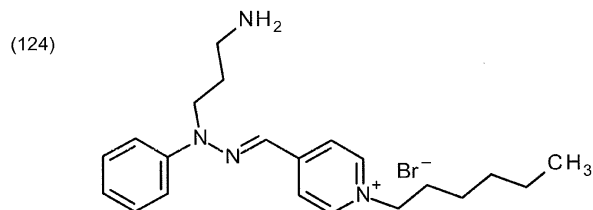
[0598] 단계 b)로부터의 74 g (0.125 mol) 중간체를 1200 ml 에탄올에 용해시키고, 아르곤 분위기하에 20 °C 에서 교반하였다. 20 분 이내에, 혼합물에 51 g (0.920 mol) 히드라진 수화물을 적하하였다. 이어서, 반응 혼합물을 80 °C 로 3 시간 동안 가열한 후, 농축시켜 용매를 제거하였다. 용매의 1/3 이 제거되었을 때, 많은 백색 고체가 침전되었다. 이 침전물을 여과하고, 50 ml 에탄올로 2 회 세정하였다. 유기 상을 합하고, 농축시켜 미정제 오일을 수득하였다. 미정제 오일을 250 ml 디클로로메탄과 함께 30 분가 교반하였다. 형성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 50 ml 디클로로메탄으로 2 회 세정하고, 30 °C 에서 건조시켰다.

[0599] 수율: 27 g (60 %).

[0600] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ = 1.44 (m, 2H, CH_2); 1.85 -1.97 (m, 4H, CH_2); 2.77 (m, 4H, CH_2); 4.23 (m, 2H, CH_2); 4.53 (m, 2H, CH_2); 7.13 (m, 1H, 아릴-H); 7.43 (d, 2H, 아릴-H); 7.62 (d, 2H, 아릴-H); 8.02 (m, 1H, $\text{CH}=\text{N}$); 8.22 (d, 2H, 아릴-H); 8.87 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

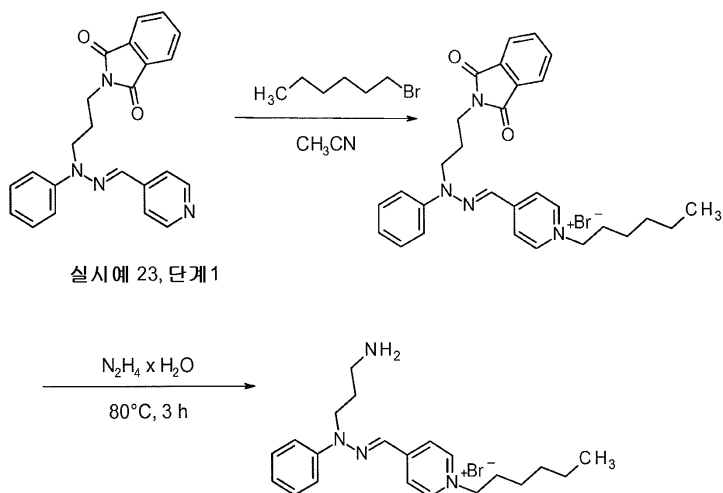
[0601] ESI-MS m/z 326.2 [M^+].

[0602] 실시예 24: N'-[(E)-(1-헥실피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]-N'-페닐-프로판-1,3-디아민 브로마이드



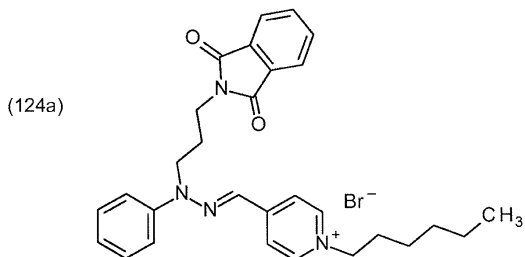
[0603]

[0604] 실시예 24 의 합성 반응식



[0605]

[0606] a) 단계 1: 2-[3-(N'-[(E)-(1-헥실피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온 브로마이드



[0607]

[0608] 실시예 23, 단계 1 에 따라서 제조한 120 g (0.313 mol) 2-[3-(N'-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온의 현탁액을 1000 ml 아세토니트릴 중에서 20 °C 에서 교반하였다. 혼합물에 129 g (0.781 mol) 1-브로모헥산을 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 농축시켜 미정제 생성물을 수득하였으며, 이것을, 디클로로메탄/메탄올 혼합물 (50:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0609] 수율: 134 g (78 %), 황색 고체.

[0610] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 0.84 (m, 알킬-H); 1.2-1.4 (m (br), CH_2); 1.9-2.2 (m (br), CH_2); 3.85, 4.13 및 4.76 (m, CH_2); 7.1 (m, 아릴-H); 7.3-7.5 (m (br), 아릴-H); 7.7-7.9 (m (br), 아릴-H); 8.07 및 9.00 (아릴-H 및 $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

[0611] ESI-MS m/z 469.3 [M^+].

[0612] b) 최종 단계:

[0613] 1000 ml 에탄올 중의 100 g (0.181 mol) 2-[3-(N'-[(E)-(1-헥실피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온 브로마이드의 혼합

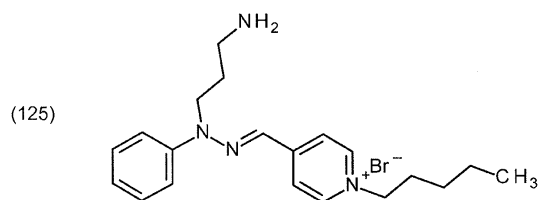
물을 48 g (0.914 mol) 히드라진 수화물로 처리하였다. 실시예 23, 최종 단계에 기재한 절차에 따라서 반응을 수행하였다. 톨루엔/테트라히드로푸란 (5:1) 혼합물을 사용하여 침전에 의한 최종 정제를 수행하였다.

[0614] 수율: 29 g (38 %), 황색 고체.

[0615] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 0.88 (m, 3H, CH_3); 1.29 (m, 6H, CH_2); 1.73-1.88 (m, 6H, CH_2); 2.69 (m, 2H, CH_2); 4.20 (m, 2H, CH_2); 4.46 (m, 2H, CH_2); 7.12 (m, 1H, 아릴-H); 7.41 (m, 2H, 아릴-H); 7.61 (m (br), 2H, 아릴-H); 7.93 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$); 8.16 (d, 2H, 아릴-H); 8.82 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

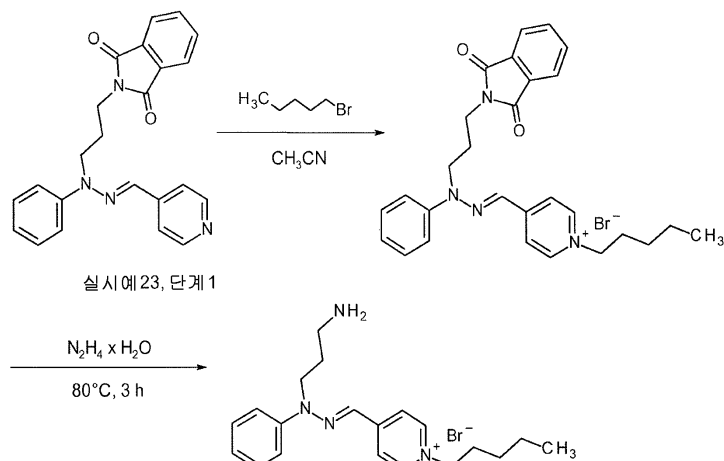
[0616] ESI-MS m/z 339.3 [M^+].

[0617] 실시예 25: N'-[(E)-(1-펜틸피리딘-1-움-4-일)메틸렌아미노]-N'-페닐-프로판-1,3-디아민 브로마이드



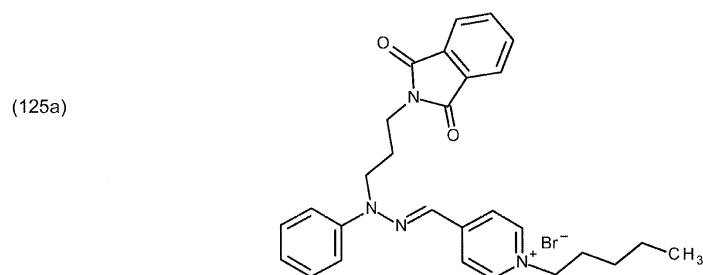
[0618]

[0619] 실시예 25의 합성 반응식



[0620]

[0621] a) 2-[3-(N'-[(E)-(1-펜틸피리딘-1-움-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온 브로마이드



[0622]

[0623] 1000 ml 아세트니트릴 중의 120 g (0.313 mol) 2-[3-(N'-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온과 118 g (0.781 mol) 1-브로모펜탄의 혼합물을 실시예 24, 단계 1에 제시한 절차에 따라서 처리하고, 반응시키고, 워크-업시켰다.

[0624] 수율: 138 g (80 %), 황색 고체.

[0625] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 0.87 (m, 알킬-H); 1.2-1.4 (m (br), CH_2); 1.9-2.2 (m (br), CH_2); 3.85, 4.13 및 4.79 (m, CH_2); 7.1 (m, 아릴-H); 7.3-7.5 (m (br), 아릴-H); 7.7-7.9 (m (br), 아릴-H); 8.1 및 9.05 (아릴-H 및 $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

[0626] ESI-MS m/z 455.2 [M^+].

[0627] b) 최종 단계:

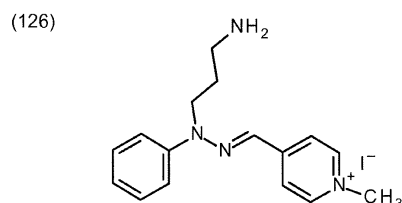
[0628] 100 g (0.181 mol) 2-[3-(N-[(E)-(1-펜틸피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온 브로마이드와 48 g (0.914 mol) 히드라진 수화물의 혼합물을 실시예 23, 최종 단계에 기재한 절차에 따라서 처리하고, 반응시키고, 워크-업시켰다. 톨루엔/테트라히드로푸란 (5:1) 혼합물을 사용하여 침전에 의한 정제를 수행하였다.

[0629] 수율: 26 g (35 %), 황색 고체.

[0630] 1H NMR (DMSO- d_6): δ = 0.88 (m, 3H, CH_3); 1.33 (m, 4H, CH_2); 1.74 (m, 2H, CH_2); 1.90 (m, 2H, CH_2); 2.70 (m, 2H, CH_2); 4.19 (m, 2H, CH_2); 4.47 (m, 2H, CH_2); 7.12 (m, 1H, 아릴-H); 7.42 (m, 2H, 아릴-H); 7.62 (m (br), 2H, 아릴-H); 7.94 (s, 1H, $CH=N$); 8.17 (d, 2H, 아릴-H); 8.83 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

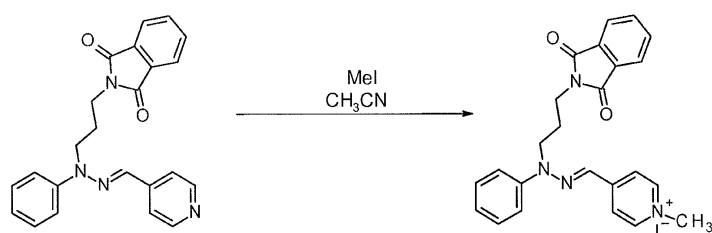
[0631] ESI-MS m/z 325.2 [M^+].

[0632] 실시예 26: N'-[(E)-(1-메틸피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]-N'-페닐-프로판-1,3-디아민 요오다이드

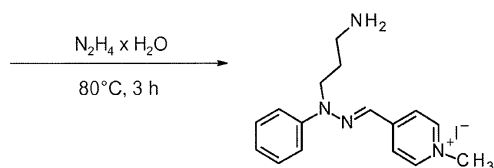


[0633]

[0634] 실시예 26 의 합성 반응식

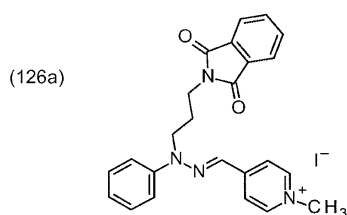


실시예 23, 단계 1



[0635]

[0636] a) 단계 1: 2-[3-(N-[(E)-(1-메틸피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온 요오다이드



[0637]

[0638] 1000 mL 아세트니트릴 중의 120 g (0.313 mol) 2-[3-(N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온과 111 g (0.781 mol) 메틸 요오다이드의 혼합물을 실시예 24, 단계 1 에 제시한 절차에 따라서 처리하고, 반응시키고, 워크-업시켰다. 디클로로메탄/메탄올 혼합물 (50:1) 을 사용하여 컬럼 크로마토그래피를

수행하였다.

[0639] 수율: 124 g (75 %), 황색 고체.

[0640] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.1 (m (br), CH_2); 3.87 및 4.14 (m, CH_2); 4.51 (s, CH_3); 7.1 (m, 아릴-H); 7.2-7.4 (m (br), 아릴-H); 7.8-8.0 (m (br), 아릴-H); 8.06 및 8.90 (아릴-H 및 $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

[0641] ESI-MS m/z 399.2 [M^+].

[0642] b) 최종 단계:

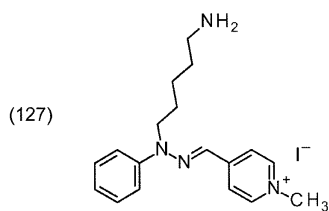
[0643] 86 g (0.183 mol) 2-[3-(N-[(E)-(1-메틸피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)프로필]이소인돌린-1,3-디온 요오다이드와 48 g (0.914 mol) 히드라진 수화물의 반응 혼합물을 실시예 23, 최종 단계에 기재한 절차에 따라서 처리하고, 반응시키고, 워크-업시켰다. 톨루엔/테트라히드로푸란 (5:1) 혼합물을 사용하여 침전에 의한 정제를 수행하였다.

[0644] 수율: 22 g (30 %), 황색 고체.

[0645] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 1.83 (m, 2H, CH_2); 2.85 (m, 2H, CH_2); 4.24 (m, 5H, CH_3 + CH_2); 5.34 (d (br), 2H, CH_2); 7.12 (m, 1H, 아릴-H); 7.44 (m, 2H, 아릴-H); 7.62 (m, 2H, 아릴-H); 7.95 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$); 8.16 (d, 2H, 아릴-H); 8.74 (d, 2H, 아릴-H) ppm.

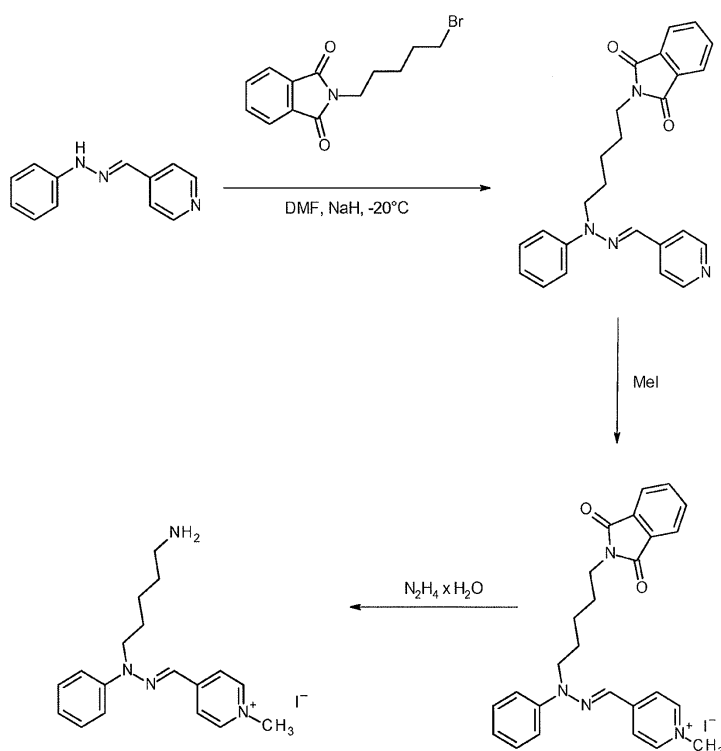
[0646] ESI-MS m/z 269.2 [M^+].

[0647] 실시예 27: N'-[(E)-(1-메틸피리딘-1-옴-4-일)메틸렌아미노]-N'-페닐-펜탄-1,5-디아민 요오다이드



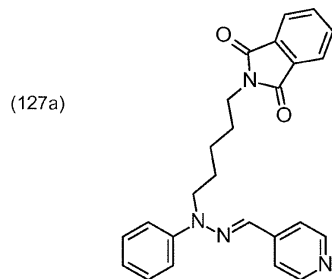
[0648]

[0649] 실시예 27의 합성 반응식



[0650]

[0651] a) 단계 1: 2-[5-(N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐리노)펜틸]이소인돌린-1,3-디온



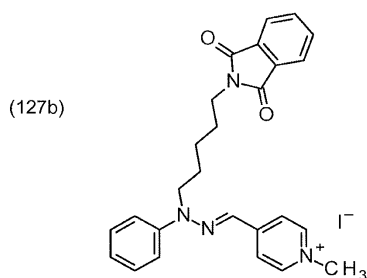
[0652]

[0653] 350 ml N,N-디메틸포름아미드 중의 60 g (0.302 mol) N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐린을 아르곤 분위기하에 20 °C 에서 교반하였다. 반응 혼합물을 -30 °C 로 냉각시켰다. 반응 온도를 -25 °C 에서 유지시키면서, 22 g (0.903 mol) 수산화 나트륨을 서서히 첨가하였다. 그 후, 혼합물에 121 g (0.452 mol) N-(5-브로모펜틸)프탈이미드의 500 ml N,N-디메틸포름아미드 용액을 1 시간 이내에 적하하였다. 적하 후, 생성물 혼합물을 20 °C 로 가온시키고, 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 이어서, 20 ml 물을 첨가하여 반응물을 급냉시켰다. 반응 혼합물에 추가로 600 ml 물을 부었다. 형성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, 증류수로 세정하였다. 수득된 미정제 생성물을 추가의 정제없이 다음 단계에서 직접 사용하였다.

[0654] 수율: 88 g (75 %), 황색 고체.

[0655] ESI-MS m/z 412.2 [M⁺].

[0656] b) 2-[5-(N-[(E)-(1-메틸피리딘-1-움-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)펜틸]이소인돌린-1,3-디온 요오다이드



[0657]

[0658] 71 g (0.183 mol) 미정제 2-[5-(N-[(E)-4-피리딜메틸렌아미노]아닐리노)펜틸]이소인돌린-1,3-디온을 500 ml 디클로로메탄에 현탁시키고, 20 °C 에서 교반하였다. 혼합물에 54.5 g (0.384 mol) 메틸 요오다이드를 서서히 첨가하였다. 용액을 20 °C 에서 추가로 12 시간 동안 계속해서 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 진공하에서 증발시켜 건조시켰다. 미정제 생성물을, 디클로로메탄/메탄올 구배 (50:1~20:1) 로 용리시키는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다.

[0659] 수율: 74 g (69 %), 황색 고체.

[0660] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ = 1.50, 1.67, 1.87 (m, CH₂); 3.28 및 4.13 (m, CH₂); 4.23 (s, CH₃); 7.12 (m, 아릴-H); 7.42 (m, 아릴-H); 7.56 (m, 아릴-H); 7.88 (m, 아릴-H); 8.17 (m, 아릴-H); 8.4-8.6 (m (br), 아릴-H 및 CH=N); 8.75 (m, 아릴-H) ppm.

[0661] c) 최종 단계:

[0662] 70 g (0.165 mol) 2-[5-(N-[(E)-(1-메틸피리딘-1-움-4-일)메틸렌아미노]아닐리노)펜틸]이소인돌린-1,3-디온 요오다이드를 1000 ml 에탄올에 용해시키고, 아르곤 분위기하에 20 °C 에서 교반하였다. 혼합물에, 47 g (0.827 mol) 히드라진 수화물을 20 분 이내에 적하하였다. 반응 혼합물을 80 °C 로 가열하고, 이 온도에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 20 °C 로 냉각시켰다. 형성된 침전물을 수집하고, 에탄올로 세정하였다. 합쳐진 유기 상을 진공하에서 증발시켜 유성 미정제 생성물을 수득하였다. 이 미정제 오일을 1000 ml 톨루엔/테트라히드로푸란 혼합물 (5:1) 에 용해시켰다. 다시, 형성된 침전물을 여과하고, 사용된 톨루엔/테트라히드로푸란 혼합물로 세정하였다. 이 결정화를 2 회 반복하였다.

[0663] 수율: 21 g (55 %), 황색 고체.

[0664] ^1H NMR (D_2O): δ = 1.45 (m, 4H, CH_2); 1.68 (m, 2H, CH_2); 2.95 (t, 2H, CH_2); 3.71 (m, 2H, CH_2); 3.96 (s, 3H, CH_3); 6.81 (m, 1H, 아릴-H); 6.82 (m, 3H, 아릴-H + $\text{CH}=\text{N}$); 7.25 (m, 2H, 아릴-H); 7.59 (m, 2H, 아릴-H); 8.10 (s, 2H, 아릴-H) ppm.

[0665] ESI-MS m/z 297.2 [M^+].

[0666] B. 적용예

[0667] 암모니아에 의해 pH 10 으로 조절한 염료의 0.5 % 용액을 동일한 중량의 6 % 과산화수소 용액과 혼합한다.

[0668] 이 혼합물을 2 개의 머리카락 가닥 (international Hair Importers 로부터의 Piedmont white hair) 에 브러시로 적용한다. 실온에서 30 분 후, 모발을 행구고, 샴푸하고, 행구고, 건조시킨다.

[0669] 세탁 견뢰도를 측정하기 위해서, 하나의 염색한 모발을 수돗물 (물 온도: $37\text{ }^\circ\text{C}$ +/- $1\text{ }^\circ\text{C}$; 유속 5~6 ℓ/min) 하에서 상업용 샴푸로, 각 모발에 대해 약 0.5 g 샴푸를 사용하여 세정한다. 마지막으로, 모발을 수돗물로 행구고, 종이 수건으로 압착하고, 빗질하고, 헤어 드라이어로 또는 실온에서 건조시킨다. 이 절차를 24 회 반복한다.

[0670] 결과를 하기 표에 요약한다:

| 색상 | dE 세탁 견뢰도 샴푸로 24x 세정 | 실시예 |
|-----|----------------------------|-----|
| 적색 | 4.5 | 1 |
| 적색 | 9.3 | 2 |
| 적색 | 6.2 | 3 |
| 적색 | 2.7 | 4 |
| 적색 | 4.6 | 6 |
| 적색 | 3.6 | 7 |
| 적색 | 3.8 | 8 |
| 청색 | 5.2 | 13 |
| 보라색 | 2.0 | 16 |
| 황색 | 2.8 | 17 |

[0671]