



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월25일
(11) 등록번호 10-1087158
(24) 등록일자 2011년11월21일

(51) Int. Cl.

C09B 44/00 (2006.01) C09B 44/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7000502

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년07월14일

심사청구일자 2009년06월19일

(85) 번역문제출일자 2006년01월09일

(65) 공개번호 10-2006-0037331

(43) 공개일자 2006년05월03일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/051481

(87) 국제공개번호 WO 2005/012437

국제공개일자 2005년02월10일

(30) 우선권주장

03102286.6 2003년07월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

GB0885046 B*

EP1219683 A

EP1166752 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

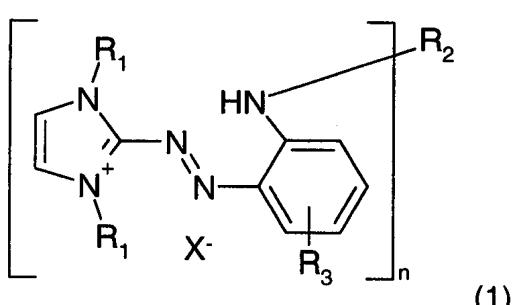
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 조호정

(54) 양이온성 칙접 염료

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식(1)의 양이온성 염료에 관한 것이다:



상기 식에서,

R₁은 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬 또는 아릴 라디칼이고,

X⁻는 음이온이고,

R₃은 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬, 아릴 라디칼, C₁-C₆알콕시, 시아니드, 니트로 또는 할라이드이며,

n은 1 또는 2이며,

n이 1인 경우, R₂는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬이거나, 또는

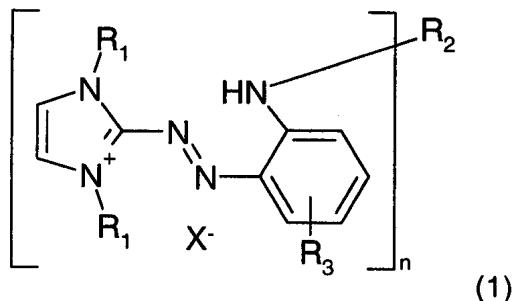
n이 2인 경우, R₂는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬렌이다.

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

특허청구의 범위

청구항 1

인간 모발을 하기 화학식(1)의 양이온성 단일 염료 적어도 1개와 접촉시키는 것을 포함하는, 인간 모발의 염색 방법:



상기 식에서,

R_1 은 C_1-C_{14} 알킬 또는 아릴 라디칼이고,

X^- 는 음이온이고,

R_3 은 수소; C_1-C_{14} 알킬, 아릴 라디칼, C_1-C_6 알콕시, 시아니드, 니트로 또는 할라이드이며,

n 은 1 또는 2이며,

n 이 1인 경우, R_2 는 수소, 비치환 C_1-C_{14} 알킬이거나 또는 히드록시, C_1-C_6 알콕시 또는 $-NR_5R_6$ 에 의해 치환된 C_1-C_{14} 알킬이고,

이때 R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 알킬이거나; 또는

n 이 2인 경우, R_2 는 C_1-C_{14} 알킬렌이거나 또는 C_1-C_8 알킬에 의해 치환된 C_1-C_{14} 알킬렌임.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

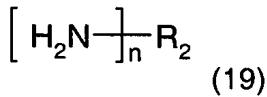
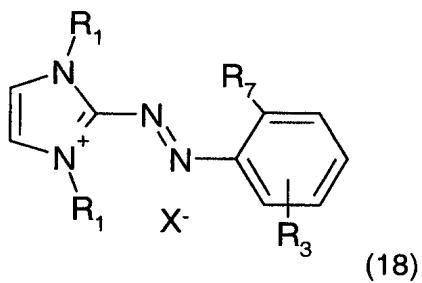
삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

하기 화학식(18)의 화합물을 하기 화학식(19)의 아민과 접촉시키는 공정을 포함하는, 제 1항에서 정의된 화학식(1)을 갖는 양이온성 염료의 제조방법:



상기 식에서,

R_7 은 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알콕시 또는 할라이드이고,

R_1 은 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{14}$ 알킬 또는 아릴 라디칼이고,

X^- 는 음이온이고,

R_3 은 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{14}$ 알킬, 아릴 라디칼, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알콕시, 시아니드, 니트로 또는 할라이드이며,

n 은 1 또는 2이고,

$n=1$ 인 경우, R_2 는 수소, 비치환 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{14}$ 알킬이거나 또는 히드록시, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알콕시 또는 $-\text{NR}_5\text{R}_6$ 에 의해 치환된 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{14}$ 알킬이고,

이때 R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬이거나; 또는

$n=2$ 인 경우, R_2 는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{14}$ 알킬렌이거나 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬에 의해 치환된 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{14}$ 알킬렌임.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에서 정의된 화학식(1)의 단일 염료를 적어도 하나 포함하는 모발 염색용 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

기술분야

[0001]

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

배경기술

[0002]

양이온성 염료가 예컨대 캐라틴, 실크, 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체와 같은 유기 물질 및 폴리아미드와 같은 합성 섬유를 염색시키기 위해 사용될 수 있음은 예컨대 WO 95/01772호로 부터 공지되어 있다. 양이온성 염료는 아주 우수한 색조를 나타낸다. 단점은 가수분해 및 광에 대한 불충분한 견뢰도, 환원 또는 산화 조건하에서 이들의 부적합한 안정성 및 이들의 불충분한 저장 안정성이다(참조: John F. Corbett: "The Chemistry of Hair-Care Products", JSCD August 1976, 290 페이지).

발명의 상세한 설명

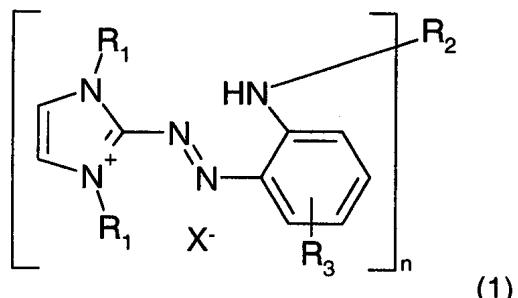
[0003]

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

[0004]

따라서, 하기 화학식(1)의 양이온성 염료가 밝혀졌다:

화학식 1



[0005]

상기 식에서,

[0006]

R₁은 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬 또는 아릴 라디칼이고,

[0007]

X⁻는 음이온이고,

[0008]

R₃은 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬, 아릴 라디칼, C₁-C₆알콕시, 시아니드, 니트로 또는 할라이드이며,

- [0010] n은 1 또는 2이며,
- [0011] n이 1인 경우, R₂는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬이거나, 또는
- [0012] n이 2인 경우, R₂는 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬렌이다.
- [0013] 바람직한 것은 R₁이 메틸인 화학식(1)의 양이온성 염료이다.
- [0014] 또한, 더욱 바람직한 화학식(1)의 양이온성 염료는 다음과 같이 정의되는 것이다:
- [0015] R₁이 메틸이고,
- [0016] n이 1이며,
- [0017] R₂가 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₂알킬이다.
- [0018] 또한, 더욱 바람직한 화학식(1)의 양이온성 염료는 다음과 같이 정의되는 것이다:
- [0019] R₁이 메틸이고,
- [0020] n이 2이며,
- [0021] R₂가 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₂알킬렌, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 C₁-C₈알킬렌, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆알킬렌이다.
- [0022] 또한, 더욱 바람직한 화학식(1)의 양이온성 염료는 다음과 같이 정의되는 것이다:
- [0023] R₃이 수소이고,
- [0024] R₁이 메틸이고,
- [0025] n이 1이며,
- [0026] R₂가 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₂알킬이다.
- [0027] 또한, 더욱 바람직한 화학식(1)의 양이온성 염료는 다음과 같이 정의되는 것이다:
- [0028] R₃이 수소이고,
- [0029] R₁이 메틸이고,
- [0030] n이 2이며,
- [0031] R₂가 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₄알킬렌, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 C₁-C₈알킬렌, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆알킬렌이다.
- [0032] 본 발명에서, C₁-C₁₄알킬 또는 C₁-C₁₄알킬렌, C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알킬렌, C₁-C₈알킬 및 C₁-C₈알킬렌, 및 바람직하게는 C₁-C₆알킬 및 C₁-C₆알킬렌의 치환기는 예컨대 히드록실, C₁-C₈알킬, 바람직하게는 메틸; C₁-C₈알콕시 및 C₁-C₆알콕시; 시아나이드 및/또는 할라이드이거나; 또는 NR₅R₆이고, 여기서 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼 또는 C₁-C₆알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 또는 삼차 부틸이다.
- [0033] C₁-C₁₄알킬 및 C₁-C₁₄알킬렌, C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알킬렌, C₁-C₈알킬 및 C₁-C₈알킬렌, 및 바람직하게는 C₁-C₆알킬렌의 치환기는 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며, 바람직한 측쇄 알킬 또는 알킬렌은 삼차 부틸, 이소프로필, 도데실, 2,2-디메틸프로필, 또는 2,2-디메틸프로필렌이고, 바람직한 직쇄 알킬 또는 알킬렌은 에틸, 도데실, 헥실, 에틸렌, 도데실렌, 헥실렌, 옥틸, 옥틸렌; 또는 C₅알킬 또는 C₅알킬렌으로부터 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 바람직하게는 시클로헥실 또는 시클로헥실렌이고; 사슬 중간에 O, S, N, NH와 같은 해테로 원자를 하나 이상 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며; 예컨대 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃ 또는 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃ 또는

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 바람직하게는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 이다.

[0034] C_1-C_{14} 알킬 및 C_1-C_{14} 알킬렌은 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알킬렌, C_1-C_8 알킬 및 C_1-C_8 알킬렌, 및 바람직하게는 C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알킬렌이고, 바람직한 C_1-C_{14} 알킬은 C_1-C_{12} 알킬이고, 바람직한 C_1-C_{14} 알킬렌은 C_1-C_6 알킬렌이다.

[0035] C_1-C_{14} 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 운데실, 또는 도데실이다.

[0036] C_1-C_{12} 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 운데실 또는 도데실이다.

[0037] C_1-C_8 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸 또는 2-에틸헥실이다.

[0038] C_1-C_6 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2'-디메틸프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 n-헥실이다.

[0039] C_1-C_4 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸이다.

[0040] 바람직한 것은 메틸, 2,2'-디메틸프로필 및 n-헥실렌이다.

[0041] C_1-C_{14} 알킬렌은 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, n-펜틸렌, 2-펜틸렌, 3-펜틸렌, 2,2'-디메틸프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, n-헥실렌, n-옥틸렌, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸렌, 2-에틸헥실렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌 또는 도데실렌이다.

[0042] C_1-C_{12} 알킬렌은 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, n-펜틸렌, 2-펜틸렌, 3-펜틸렌, 2,2'-디메틸프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, n-헥실렌, n-옥틸렌, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸렌, 2-에틸헥실렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌 또는 도데실렌이다.

[0043] C_1-C_8 알킬렌은 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, n-펜틸렌, 2-펜틸렌, 3-펜틸렌, 2,2'-디메틸프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, n-헥실렌, n-옥틸렌, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸렌 또는 2-에틸헥실렌이다.

[0044] C_1-C_6 알킬렌은 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, n-펜틸렌, 2-펜틸렌, 3-펜틸렌, 2,2'-디메틸프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌 또는 n-헥실렌이다.

[0045] C_1-C_4 알킬렌은 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, sec-부틸렌 또는 tert-부틸렌이다.

[0046] C_1-C_6 알콕시는 $0-\text{C}_1-\text{C}_6$ 알킬, 바람직하게는 $0-\text{C}_1-\text{C}_4$ 알킬이다.

[0047] 아릴 라디칼은 예컨대 비치환 또는 치환된 페닐, 벤질- 또는 톨릴이다.

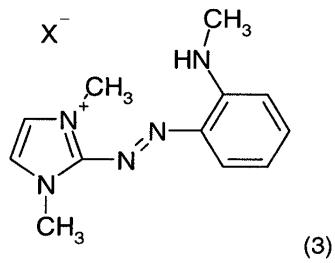
[0048] 할라이드는 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드, 특히 클로라이드 및 플루오라이드이다.

[0049] "음이온"은 예컨대 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 및 플루오라이드, 술페이트, 황산수소, 포스페이트, 사불화붕소, 탄산염, 중탄산염, 옥살레이트 또는 C_1-C_8 알킬 술페이트, 특히 메틸 술페이트 또는 에틸 술페이트와 같은 유기 또는 무기 음이온을 의미하고; 음이온은 또한 락테이트, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트 또는 예컨대 염화아연 이중 염과 같은 복합 음이온을 의미한다.

[0050] 음이온은 특히 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 또는 플루오라이드, 술페이트, 황산수소, 메틸 술페이트, 포스페이트, 포르메이트, 아세테이트 또는 락테이트이다. 음이온은 보다 특히 클로라이드, 메틸 술페이트, 포르메이트 또는 아세테이트이다.

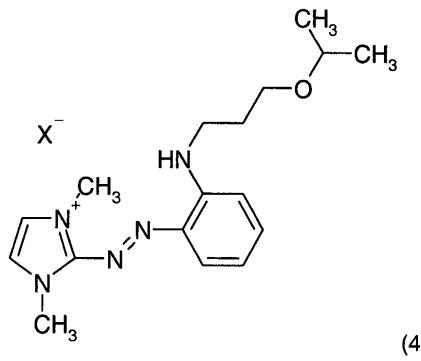
[0051] 보다 바람직한 것은 하기 화학식(3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) 또는 (17)의 양이온성 염료이다:

화학식 3



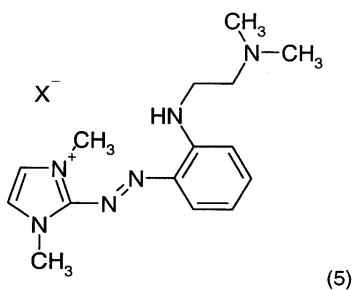
[0052]

화학식 4



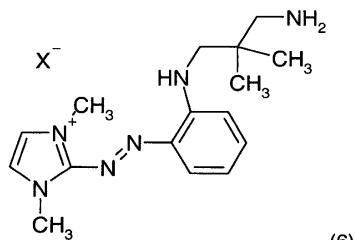
[0053]

화학식 5



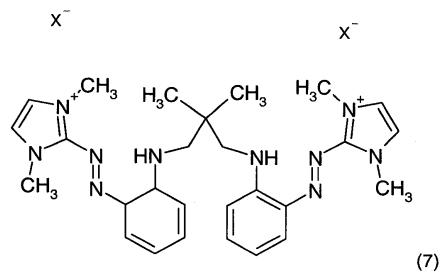
[0054]

화학식 6



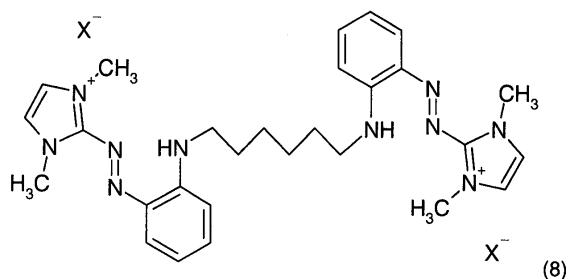
[0055]

화학식 7



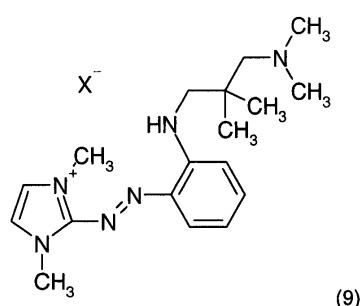
[0056]

화학식 8



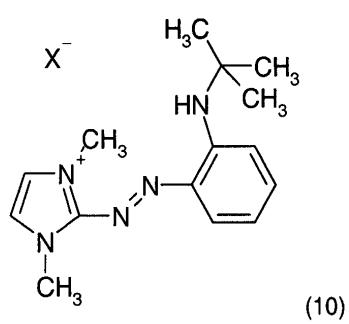
[0057]

화학식 9



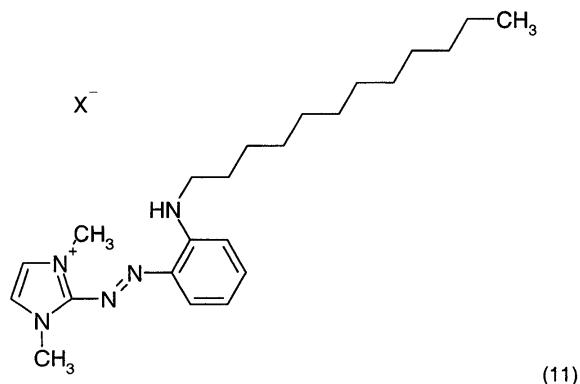
[0058]

화학식 10

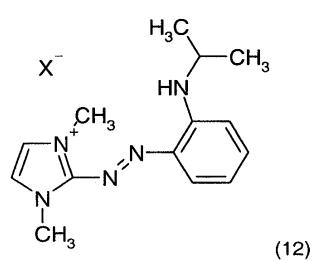


[0059]

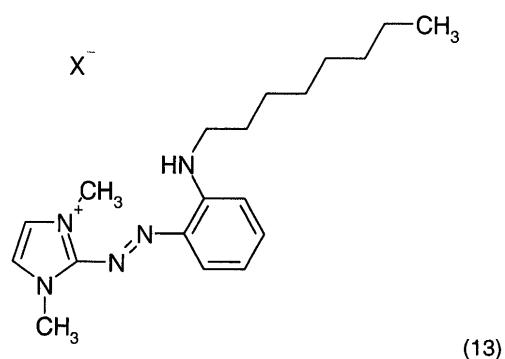
화학식 11



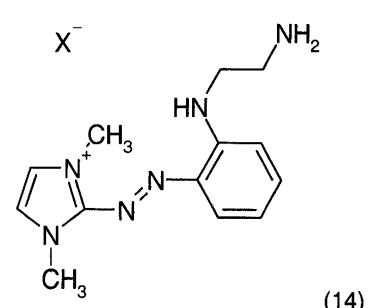
화학식 12



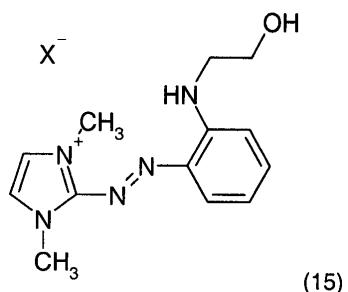
화학식 13



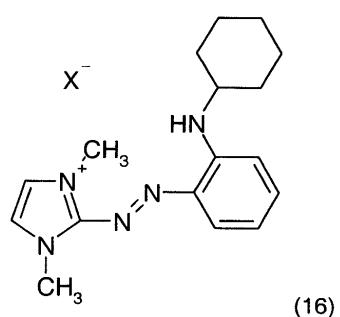
화학식 14



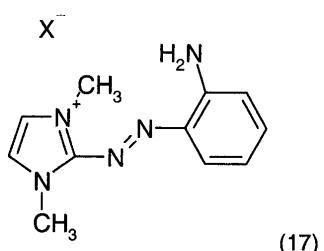
화학식 15



화학식 16

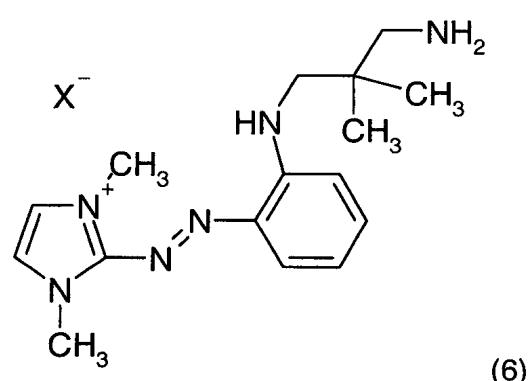


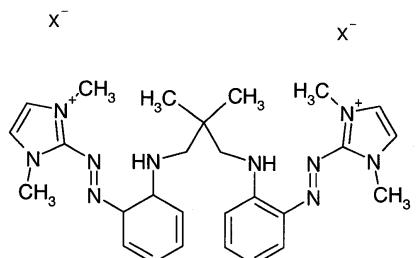
화학식 17



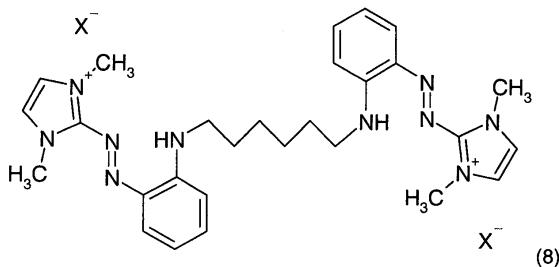
[0067] 상기 식에서, X^- 는 음이온이다.

[0068] 가장 바람직한 것은 하기 화학식(6), (7) 또는 (8)의 양이온성 염료이다:





[0070]

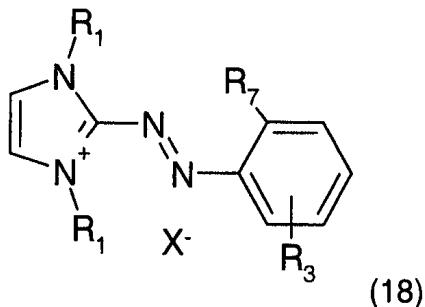


[0071]

상기 식에서, \bar{X} 는 음이온이다.

[0073] 본 발명은 또한 하기 화학식(18)의 양이온성 염료에 관한 것이다:

화학식 18



[0074]

상기 식에서,

[0076]

R_7 은 C_1-C_6 알콕시 또는 할라이드, 바람직한 할라이드는 클로라이드 또는 플루오라이드, 바람직하게는 플루오라이드이고,

[0077]

R_1 , R_3 및 X 는 화학식(1)에서와 동일한 정의를 갖고, 바람직한 경우도 마찬가지이다.

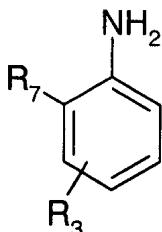
[0078] 바람직한 화학식(18)의 화합물은 R_7 이 플루오라이드인 것이며;

[0079] 더욱 바람직한 화학식(18)의 화합물을 R_7 이 플루오라이드이며, R_1 이 메틸인 것이며:

[0080] 가장 바람직한 화학식(18)의 화합물은 R_7 이 끌루오라이드이며, R_1 이 메틸이며, R_3 이 수소인 것이다.

[0081] 본 발명은 또한 하기 단계 a), b) 및 c)를 포함하는, 상기 화학식(18)의 양이온성 염료의 제조방법에 관한 것이다:

[0082] a) 하기 화학식의 화합물을 디아조화시키는 단계:



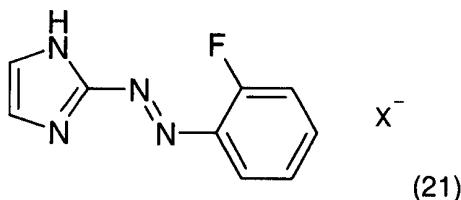
[0083]

[0084] 상기 식에서, R₃ 및 R₇은 상기에서 정의한 바와 같고, 바람직한 경우도 마찬가지이고,

[0085] b) 디아조화된 화합물을 이미다졸과 커플링시키는 단계, 및

[0086] c) 알킬화 또는 아릴화 단계, 바람직하기로는 메틸화하는 단계.

[0087] 본 발명은 또한 하기 화학식(21)의 염료에 관한 것이다:



[0088]

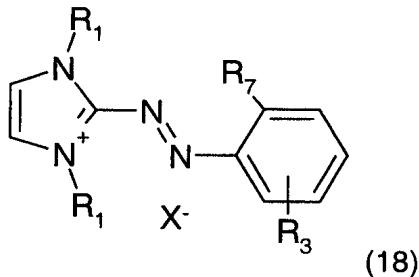
[0089] 본 발명은 또한 하기 단계 a) 및 b)를 포함하는, 상기 화학식(21)의 양이온성 염료의 제조방법에 관한 것이다:

[0090] a) 2-플루오로아닐린을 디아조화시키는 단계 및

[0091] b) 이미다졸과 커플링시키는 단계.

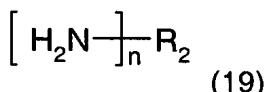
[0092] 상기에서 언급한 디아조화, 커플링, 알킬화 및 아릴화는 공지된 방법으로서, 이를테면, "Jerry March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanismus 및 Structure"에 기재되어 있다.

[0093] 본 발명은 또한 a)하기 화학식(18)의 화합물을 하기 화학식(19)의 아민과 접촉시키는 공정을 포함하는, 화학식(1)의 염료, 바람직하게는 화학식(3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) 또는 (17)의 염료의 제조방법에 관한 것이다:



[0094]

화학식 19



[0095]

[0096] 상기 식에서,

[0097] R₇은 C₁-C₆ 알콕시 또는 할라이드, 바람직한 할라이드는 클로라이드 또는 플루오라이드, 바람직하게는 플루오라이드이고,

[0098] R₁, R₃ 및 X⁻는 화학식(1)에서와 동일한 정의를 갖고, 바람직한 경우도 마찬가지이고;

- [0099] n은 1 또는 2이고,
- [0100] n이 1인 경우, R₂는 수소, 비치환 또는 치환된 C₁–C₁₄ 알킬이거나; 또는
- [0101] n이 2인 경우, R₂는 비치환 또는 치환된 C₁–C₁₄ 알킬렌이다.
- [0102] 상기 반응은 일반적으로 화학식(18)의 화합물을 화학식(19)의 화합물과 접촉시키고, 예컨대 상기 출발 화합물을 함께 혼합하거나 또는 1개 출발 화합물을 다른 출발 화합물에 적가함으로써 개시된다.
- [0103] 통상적으로, 온도는 출발 화합물을 혼합하는 동안 290~300° K 범위이다.
- [0104] 화학식(18)의 화합물 대 화학식(19)의 화합물의 몰비는 예컨대 5:1 내지 1:5 범위, 특히 3:1 내지 1:3 범위에서 선택된다.
- [0105] 반응 시간은 일반적으로 출발 화합물의 반응성, 선택한 반응 온도 및 소망하는 전환율에 따라 달라진다. 선택한 반응 시간은 보통 1시간 내지 3일 범위이다.
- [0106] 화학식(18)의 화합물과 화학식(19)의 화합물의 반응 온도는 293~363° K 범위, 특히 323~355° K 범위, 보다 특히 325~355° K 범위의 온도에서 선택하는 것이 바람직하다.
- [0107] 선택한 반응 압력은 일반적으로 70 kPa~10 MPa 범위, 특히 90 kPa~5 MPa 범위, 보다 특히 대기압이다.
- [0108] 화학식(18)의 화합물과 화학식(19)의 아민의 반응은 염기 존재 하에서 실시하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0109] 화학식(18)의 화합물 대 염기의 몰비는 일반적으로 10:1 내지 1:5, 특히 1:1 내지 1:3의 범위로 선택된다.
- [0110] 적당한 염기의 예로는 알칼리 금속 수산화물, 이를테면 나트륨, 칼륨 또는 리튬 수산화물; 알칼리 금속 탄산염, 이를테면 나트륨, 칼륨 또는 리튬 탄산염; 알칼리 금속 탄화수소염, 이를테면 나트륨, 칼륨 또는 리튬 탄화수소염; 알칼리 금속 C₁–C₆ 알킬옥시드, 이를테면 나트륨, 칼륨 또는 리튬 C₁–C₆ 알킬옥시드, 바람직하게는 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드 또는 리튬 메톡시드, 이를테면 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 리튬 에톡시드; 또는 3급 아민, 이를테면 피리딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 치누클리딘, N-메틸피레리딘; 또는 알칼리 금속 아세테이트, 이를테면 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 또는 리튬 아세테이트가 있다.
- [0111] 바람직한 것은 수산화나트륨, 탄산나트륨, 3급 아민, 이를테면 피리딘 및 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄이다.
- [0112] 화학식(18)의 화합물과 화학식(19)의 아민의 반응은 촉매 존재 하에서 실시하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0113] 화학식(18)의 화합물 대 촉매의 몰비는 일반적으로 100:0.01 내지 100:10, 특히 100:1 내지 100:10, 가장 바람직하게는 100:4 내지 100:6의 범위로 선택된다.
- [0114] 적당한 촉매의 예로는 알칼리 금속 C₁–C₆ 알킬옥시드, 이를테면 나트륨, 칼륨 또는 리튬 C₁–C₆ 알킬옥시드, 바람직하게는 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드 또는 리튬 메톡시드, 또는 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 또는 리튬 에톡시드; 또는 3급 아민, 이를테면 피리딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 치누클리딘, N-메틸피레리딘; 또는 알칼리 금속 아세테이트, 이를테면 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 또는 리튬 아세테이트가 있다.
- [0115] 바람직한 것은 칼륨 아세테이트, 나트륨 메톡시드, 피리딘 및 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄이다.
- [0116] 얻어진 반응 혼합물을 후속적으로 293~363° K 범위, 특히 323~355° K 범위, 보다 특히 333~355° K 범위의 온도에서 교반하는 것이 바람직하다. 이 교반 시간은 일반적으로 1~24 시간이다.
- [0117] 상기 반응은 용매를 사용하거나 용매 없이 실시될 수 있지만, 바람직하게는 용매 중에서 실시된다. 유기 용매 또는 용매 혼합물이 바람직하다.
- [0118] 본 발명의 범위 내에서, 용매는 유기 용매 및 물, 또는 유기 용매의 혼합물 또는 유기 용매와 물의 혼합물이다.
- [0119] 유기 용매는 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 부탄올 또는 글리콜, 특히 이소프로판올과 같은 알코올; 또는 아세토니트릴 또는 프로피오니트릴과 같은 니트릴; 또는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 또는 N-메틸피리딘과 같은 아미드; 또는 디메틸су폴사이드와 같은 술폴사이드; 또는 그의 혼합물과 같은 극성 또는 비극성 유기 용매이다.

- [0120] 용매에 대한 화학식(18)의 화합물의 중량비는 일반적으로 20~90 중량%, 특히 30~60 중량% 범위이다.
- [0121] 제조된 생성물은 유리하게 처리하여 분리하고 필요에 따라 정제할 수 있다.
- [0122] 통상적으로, 상기 처리는 반응 혼합물의 온도를 280~300° K 범위, 특히 290~300° K 범위로 낮춤으로써 개시된다.
- [0123] 온도를 몇 시간에 걸쳐 서서히 낮추는 것이 유리할 수 있다.
- [0124] 일반적으로, 반응 생성물은 통상 여과된 다음, 물 또는 용매로 세척한 후 건조된다.
- [0125] 여과는 표준 여과 장치, 예컨대 뷔크너 깔때기, 필터 프레스, 압축 흡입 필터를 이용하여 바람직하게는 진공에서 통상 실시된다.
- [0126] 건조 온도는 가해진 압력에 따라 달라진다. 건조는 통상 50~200 mbar의 진공에서 실시한다.
- [0127] 건조는 313~363° K 범위, 특히 323~353° K 범위, 특히 328~348° K 범위의 온도에서 실시한다.
- [0128] 생성물은 분리된 후 재결정화에 의해 정제하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0129] 유기 용매 및 용매 혼합물이 재결정화에 적합하다. 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 또는 부탄올, 특히 2-프로판올이 적당하다.
- [0130] 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료는 케라틴, 모, 가죽, 실크, 종이, 셀룰로오스 또는 폴리아미드와 같은 유기 물질, 특히 케라틴-함유 섬유, 목면, 또는 나일론 및 바람직하게는 인간의 모발을 염색하는데 적합하다.
- [0131] 본 발명에 따른 방법에 의해 생긴 염료의 다수의 색조는 다른 염료와의 조합에 의해 증가될 수 있다.
- [0132] 본 발명은 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료 및 1 이상의 단일 염료에 의해 모발을 착색시키는 것에 관한 것이다.
- [0133] 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료는 동일하거나 상이한 종류의 염료, 특히 직접 염료, 산화 염료; 커플러 화합물과 디아조화 화합물 또는 캡핑된 디아조화 화합물의 염료 전구체 조합물; 및/또는 양이온 반응성 염료와 조합될 수 있다.
- [0134] 직접 염료는 천연 또는 합성 염료이며; 이들은 비하전, 양이온성 또는 음이온성이며, 산성 염료일 수 있다.
- [0135] 산화 염료는 발색제 및 커플러 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 산화 염료 전구체를 의미한다. 커플러 화합물은 그의 산부가염을 의미한다.
- [0136] 본 발명에서, 단일 종류의 염료는 "Color Index of the Society of Textile Chemist and Colorist"에 정의된 염료를 포함한다.
- [0137] 또한 본 발명에서, 화학식(1)의 화합물을 포함하는 조합물은 조성물, 배합물, 방법을 포함한다.
- [0138] 본 발명은 또한 조성물, 배합물, 화학식(1)의 화합물로 이루어진 방법 또는 조합물을 더 포함한다.
- [0139] 화학식(1)을 갖는 양이온성 염료와의 조합물의 보다 바람직한 예는 양이온성 염료, 예컨대 Basic Yellow 87, Basic Orange 31 또는 Basic Red 51, WO 01/66646호에 기재된 양이온성 염료, 특히 실시예 4의 양이온성 염료, 또는 WO 02/31056호에 기재된 양이온성 염료, 특히 실시예 6의 양이온성 염료, EP-A-714,954호에 기재된 화학식(106) 화합물, 화학식(3)의 염료가 있다.
- [0140] 본 발명에서 바람직한 조성물은 화학식(1)의 화합물 및 추가적으로 적어도 하나의 단일 직접 염료 및/또는 산화제를 포함한다.
- [0141] 또한, 본 발명에서 바람직한 조성물은 화학식(1)의 화합물 및 추가적으로 적어도 하나의 단일 산화 염료 및/또는 적어도 하나의 단일 산화 염료와 산화제를 포함한다.
- [0142] 또한, 본 발명에서 바람직한 조성물은 샴푸, 컨디셔너, 젤 또는 에멀젼 형태로 화학식(1)의 화합물을 포함한다.
- [0143] 또한, 본 발명에서 바람직한 것은 유기 물질과 화학식(1)을 갖는 적어도 하나의 단일 양이온성 염료를 접촉시키는 것을 포함하는, 유기 물질, 특히 인간 모발을 염색시키는 방법이다.
- [0144] 본 발명에서 더욱 바람직한 것은 인간 모발을 염색 또는 색조를 띠게 하는 방법이다.

[0145] 본 발명의 보다 바람직한 구체 예는 화학식(1)의 단일 양이온성 염료 1 이상 및 산화제 및 임의로는 추가 직접 염료를 모발과 접촉시키는 것을 포함하는, 인간 모발 또는 스트랜드를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0146] 또한, 본 발명은 모발을 화학식(1)의 단일 양이온성 염료 1 이상 및 단일성 산화 염료 1 이상과 접촉시키거나, 또는 모발을 화학식(1)의 양이온성 염료 및 단일 산화성 염료 1 이상 및 산화제와 접촉시키는 것을 포함하는, 제14항 내지 제16항 중 어느 하나에 따른 인간 모발을 염색하는 방법에 관한 것이다.

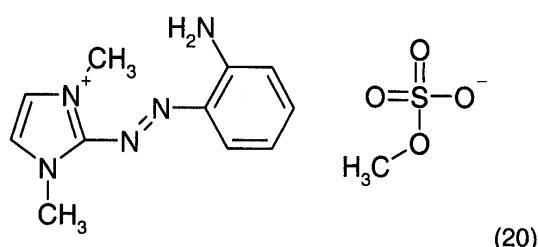
[0147] 본 발명에 따른 염료는 분명한 색조를 갖는 것을 특징으로 한다. 이들은 케라틴, 모, 가죽, 실크, 종이, 셀룰로오스 또는 폴리아미드와 같은 유기 물질, 특히 케라틴-함유 섬유, 목면 또는 나일론, 바람직하게는 인간의 모발을 염색하기에 적합하다. 얻어진 염색은 색조의 깊이 및 세척에 대한 양호한 견뢰도, 예컨대 광, 샴푸 및 문지름에 대한 견뢰도가 우수한 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 염료의 안정성 및 저장 안정성은 아주 우수하다. 이들은 산화 및 환원 조건 하에서 염색하는데 특히 적합하다. 본 발명에 따른 신규 염료, 특히 화학식(4), (5) 또는 (6)의 장점은 아황산나트륨 및 아스코르브산과 같은 환원제에 대한 이들의 안정성이다. 따라서, 이들은 에멀젼에서 산화 염료와 조합될 수 있다.

[0148] 하기 실시예는 본 발명의 착색 방법을 설명하기 위한 것이고, 이를 방법에 한정되는 것은 아니다. 특별히 언급하지 않는 한, 부 및 %는 중량 기준이다. 나타낸 염료의 양은 착색될 물질에 대한 양이다.

실시예

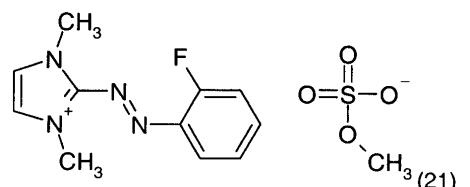
[0149] 실시예 A/제조방법

[0150] 실시예 A1:



[0151]

[0152] 12.4g의 2-플루오로아닐린을 295 ° K에서 25 ml의 물과 25 ml의 32% 염산으로 이루어진 교반 용액에 첨가한다. 그 다음, 반응 혼합물을 273 ° K로 냉각하고, 혼합물의 온도가 273~276 ° K의 범위로 유지되는 속도로 19 ml의 36% 아질산나트륨 용액을 적가한다. 아질산나트륨 용액을 첨가한 후, 혼합물을 1 시간 동안 교반한다. 1 시간 동안 과량의 아질산염이 검출되지 않는 경우(칼륨 요오드화물/전분지를 이용하는 검출), 추가량의 아질산나트륨 용액을 첨가한다. 1 시간 후에, 나머지 과량의 아질산염을 술팜산으로 파괴시킨다. 그 다음, 얻어진 디아조 용액을 7.4g의 이미다졸과 30ml의 물로 이루어진 273 ° K의 차거운 용액에 적가하고, 36%의 수산화나트륨 용액을 첨가함으로써 용액의 pH를 10~11의 범위로 유지한다. 디아조 첨가를 종료한 후, 얻어진 혼탁액을 295 ° K까지 가온한 다음, 36% 수산화나트륨 용액으로 pH 10.5로 조절한다. 1 시간 후에, 이 pH 및 온도에서 교반하고, 혼탁액을 여과한다. 그 다음, 얻어진 여과 케이크를 50 ml의 물로 2회 세척하여 습윤 생성물 55g을 얻는다. 그 다음, 습윤 생성물을 500 ml의 물에 혼탁시키고, 0.3 몰의 디메틸설페이트와 수산화나트륨을 동시에 첨가하여 pH 10~10.3 및 온도 25~30 ° C를 유지한다. 혼합물을 1 시간 동안 유지하여 과잉의 디메틸설페이트의 가수분해를 종료시킨다. 물을 증발시켜 약 40g의 습윤 고체를 얻고, 이를 건조하여 하기 화학식(21)의 건조된 생성물 27g(0.07몰)을 얻는다:



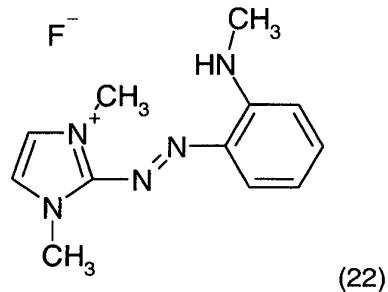
[0153]

[0154] 1g의 나트륨 메톡시드를 293 ° K의 질소 분위기 하에서 10.0 ml의 25% 암모니아 용액, 100g의 이소프로판올 및 화학식(21)의 화합물로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 온도를 333 ° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 고압 솔 압력하에 상기 온도에서 28 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서,

온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 이소프로판을 45 ml로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(20)의 화합물을 17.6g을 얻는다.

[0155]

실시예 A2:



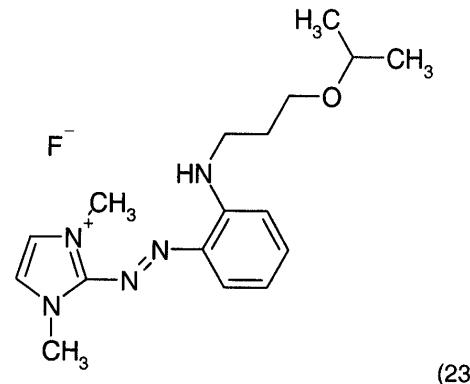
[0156]

[0157]

293° K의 질소 분위기 하에서, 10.0 ml의 40% 메틸아민 용액과 100g의 이소프로판올로 이루어진 교반된 혼합물에 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 고압솥 압력하에 상기 온도에서 8 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 이소프로판을 45 ml로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(22)의 화합물을 18.6g을 얻는다.

[0158]

실시예 A3:



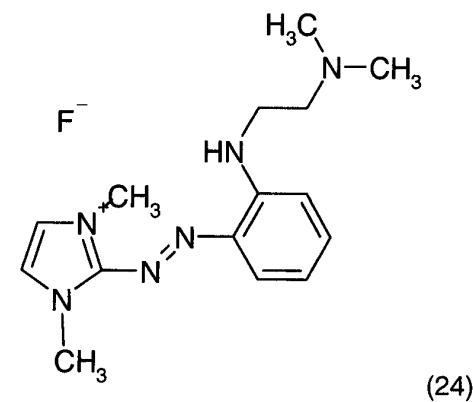
[0159]

[0160]

293° K의 질소 분위기 하에서, 10g의 트리에틸아민을 8g의 3-이소프로포시-1-프로필아민, 100g의 물 및 27g의 화학식(21)의 화합물로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상합 및 상기 온도에서 3 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 아세토니트릴 45 ml로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(23)의 생성물을 30.5g을 얻는다.

[0161]

실시예 A4:



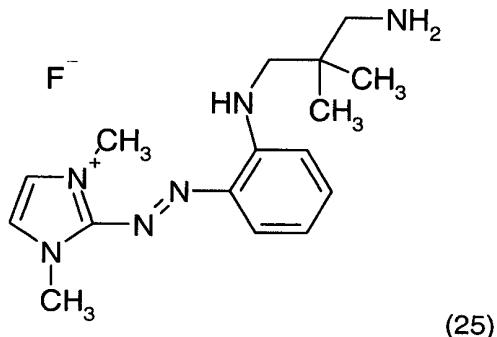
[0162]

[0163]

293° K의 질소 분위기 하에서, 1.8g의 N,N-디메틸아미노-에틸아민과 40g의 아세토니트릴로 이루어진 교반된 혼합물에 6.6g의 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상기 온

도 및 상압에서 3 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 아세토니트릴 15 ml로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(24)의 생성물 9.0g을 얻는다.

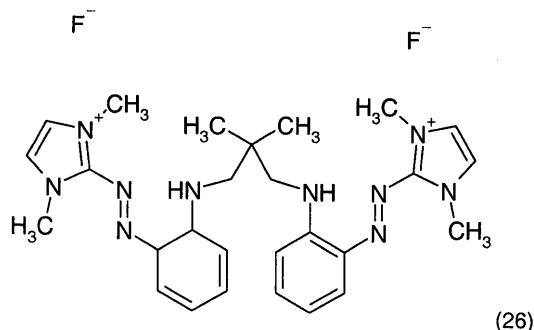
[0164] 실시예 A5:



[0165]

293° K의 질소 분위기 하에서, 3.06g의 2,2-디메틸-1,3-디아미노-프로판과 40g의 물로 이루어진 교반된 혼합물에 11.3g의 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상압 및 질소 하에 상기 온도에서 6 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 물/나트륨 클로라이드 용액 30 ml로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(25)의 생성물 12g을 얻는다.

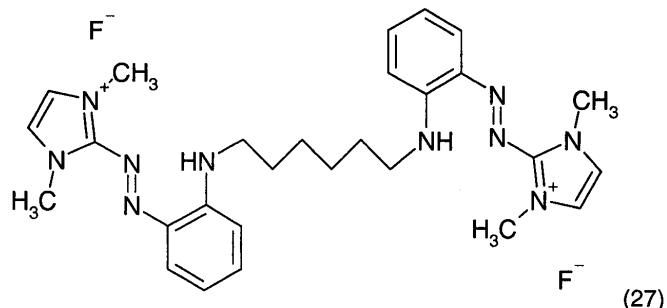
[0167] 실시예 A6:



[0168]

293° K의 질소 분위기 하에서, 4g의 트리에틸아민을 2.04g의 2,2-디메틸-1,3-디아미노-프로판, 100g의 이소프로판올 및 14.3g의 화학식(21)의 화합물로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상압 및 질소 하에 상기 온도에서 6 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 30 ml의 이소프로판올로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(26)의 생성물 12g을 얻는다.

[0170] 실시예 A7:

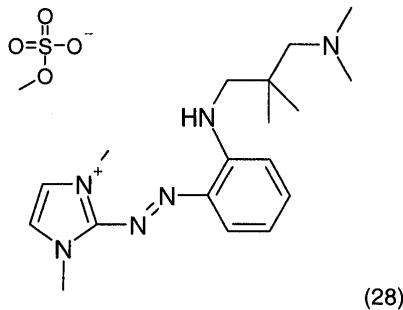


[0171]

293° K의 질소 분위기 하에서, 4g의 트리에틸아민을 2.3g의 1,6-디아미노-헥산, 100g의 이소프로판올 및 14.3g의 화학식(21)의 화합물로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 온도를 343° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상압 및 질소 하에 상기 온도에서 16 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면

서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 30 ml의 이소프로판올로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(27)의 생성물 10.6g을 얻는다.

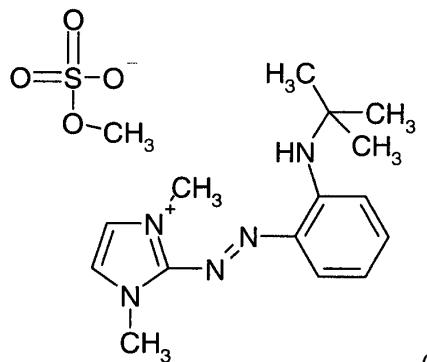
[0173] 실시예 A8:



[0174]

293° K의 질소 분위기 하에서, 5.2g의 2,2-N,N-테트라메틸-1,3-디아미노-프로판 및 100g의 아세토니트릴로 이루어진 교반된 혼합물에 14.3g의 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상압 및 질소 하에 상기 온도에서 3 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 30 ml의 아세토니트릴로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(28)의 생성물 10.6g을 얻는다.

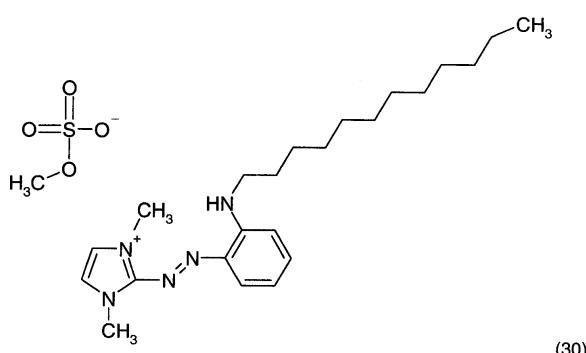
[0176] 실시예 A9:



[0177]

293° K의 질소 분위기 하에서, 4g의 트리에틸아민을 2.3g의 3차 부틸아민, 40g의 아세토니트릴 및 14.3g의 화학식(21)을 갖는 화합물의 유리체(educt)로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상압 및 질소 하에 상기 온도에서 16 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 15 ml의 아세토니트릴로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(29)의 생성물 10.6g을 얻는다.

[0179] 실시예 A10:



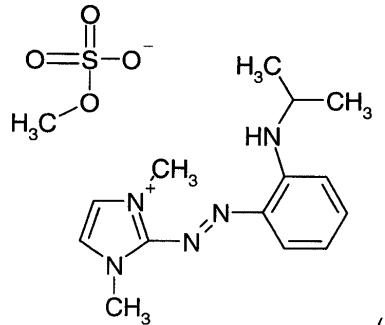
[0180]

293° K의 질소 분위기 하에서, 1g의 나트륨 메톡시드를 7.3g의 도데실아민, 100g의 아세토니트릴 및 14.3g의 화학식(21)을 갖는 화합물로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상기 온도 및 상압에서 8 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를

295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 45 ml의 아세토니트릴로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(30)의 생성물 15.6g을 얻는다.

[0182]

실시예 A11:

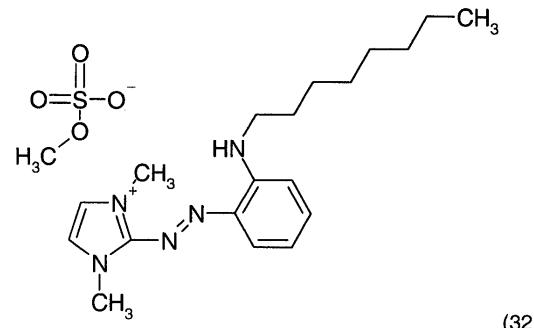


[0183]

293° K의 질소 분위기 하에서, 4.3g의 이소프로필아민 및 40g의 물로 이루어진 교반된 혼합물에 14.3g의 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 반응 혼합물을 상기 온도 및 상압에서 8 시간 동안 교반한다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 45 ml의 아세토니트릴로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(31)의 생성물 10.6g을 얻는다.

[0184]

실시예 A12:

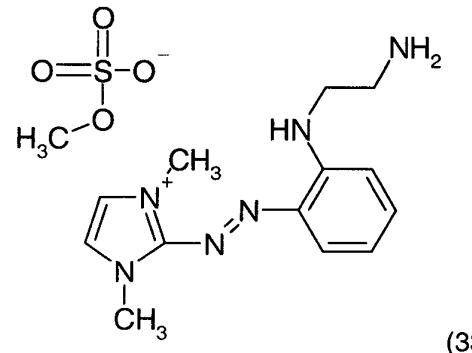


[0185]

293° K의 질소 분위기 하에서, 1g의 나트륨 메톡시드를 6g의 1-옥틸아민, 100g의 이소프로판올 및 14g의 화학식(21)의 화합물로 이루어진 교반된 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상기 온도 및 상압에서 8 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 45 ml의 이소프로판올로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(32)의 생성물 14.8g을 얻는다.

[0186]

실시예 A13:



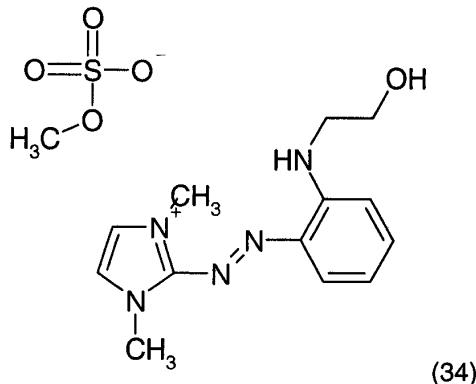
[0187]

293° K의 질소 분위기 하에서, 3.8g의 에틸렌디아민 및 40g의 아세토니트릴로 이루어진 교반된 혼합물에 14g의 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상기 온도 및 상압에서 3 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 15 ml의 아세토니트릴로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(33)의 생성물 9.0g을 얻는다.

얻는다.

[0191]

실시예 A14:



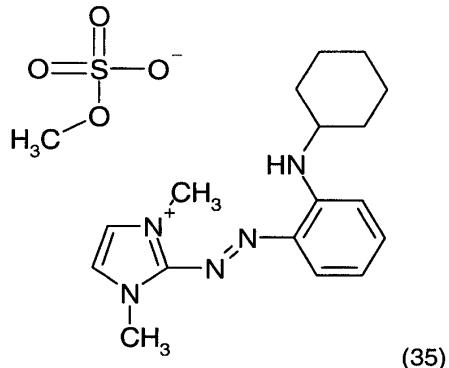
[0192]

[0193]

293° K의 질소 분위기 하에서, 4g의 트리에틸아민, 2.0g의 에탄올아민 및 40g의 아세토니트릴로 이루어진 교반된 혼합물에 14g의 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상기 온도 및 상압에서 5 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 15 mL의 아세토니트릴로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(34)의 생성물 9.0g을 얻는다.

[0194]

실시예 A15:



[0195]

[0196]

293° K의 질소 분위기 하에서, 4g의 트리에틸아민, 3.8g의 시클로헥실아민 및 40g의 아세토니트릴로 이루어진 교반된 혼합물에 14g의 화학식(21)의 화합물을 첨가한다. 그 다음, 온도를 333° K로 상승시킨다. 반응 혼합물을 상기 온도 및 상압에서 8 시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 4 시간 동안 교반하면서, 온도를 295° K로 낮춘다. 반응 물질을 여과하고, 여과 잔류물을 15 mL의 아세토니트릴로 세척한 후, 진공에서 건조하여 화학식(35)의 생성물 9.0g을 얻는다.

[0197]

실시예 B/적용:

[0198]

실시예 B1

[0199]

비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 강알카리성 10% 용액을 구연산으로 pH 9.5로 조정한다. 상기 실시예 A8에서 얻어진 화학식(28)의 염료 0.1%를 용해시키고, 탈색된 백색 인간 모발 스트랜드를 실온에서 염료 용액으로 처리한다. 단기간 후, 모발은 적-청색 색조로 염색되었고, 이 색조는 10회 샴푸를 하여도 매우 견고하다. 염료는 또한 손상되지 않은 모발에 대해 강한 친화력을 갖는다. 이 경우에도 역시 세척 견뢰도가 매우 양호하다. 손상 및 비손상 모발에 대한 광 련뢰도가 우수하다. 퍼머 견뢰도는 손상 및 비손상 모발에 대해 마찬가지로 매우 양호하다.

[0200]

실시예 B2

[0201]

비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 10% 용액을 구연산으로 pH 5.5로 조정한다. 상기 실시예 A10에서 얻어진 화학식(30)의 염료 0.1%를 용해시키고, 손상되지 않은 중간정도의 블론드인 인간 모발의 스트랜드를 실온에서 상기 염료 용액으로 처리한다. 단기간 후, 모발은 적색 색조로 염색되었고, 양호한 세척, 퍼머

및 광 견뢰도를 갖는다.

[0202] 실시예 B3

하기 성분을 함유하는 염료 에멀젼을 탈색된 인간 모발에 실온에서 30분간 도포하고 헹군다. 결과는 양호한 견뢰도를 가지며 아주 매력적인 선명한 적색 염색을 나타낸다.

[0204] 본 발명의 실시예A6에 따른 화학식(26)의 염료 0.1%,

[0205] 세테아릴 알코올 3.5%,

[0206] 세테아레이트 80, 1.0%,

[0207] 글리세릴 모노-디-스테아레이트 0.5%,

[0208] 스테아르아미드 DEA 3.0%,

[0209] 스테아르암포프로필 술포네이트 1.0%,

[0210] 폴리쿼터늄-6, 0.5% 및

[0211] 100%가 되도록 보충되는 물.

[0212] 실시예 B4

본 발명의 실시예 A1에서 얻어진 화학식(20)의 염료	1.0
세틸스테아릴 알코올	11.0
올레쓰-5	5.0
올레산	2.5
스테아르산 모노에탄올아미드	2.5
코코 지방산 모노에탄올아미드	2.5
나트륨 라우릴솔레이트	1.7
1,2-프로판디올	1.0
염화 암모늄	0.5
EDTA, 테트라나트륨 염	0.2
향료	0.4
옥수수 단백질 가수분해물	0.2
실리카	0.1

[0214] 상기 표에 나타낸 성분을 함유하는 pH 9.8의 염료 에멀젼을 동일한 중량의 6% 과산화수소 용액과 혼합하고, 그 혼합물을 갈색 모발 스트랜드에 즉시 도포한다. 30분 후에 스트랜드를 헹구고, 샴푸한 후, 다시 헹군다음 건조 한다. 결과는 매우 선명한 적색 염색을 나타낸다.

[0215] 실시예 B5

본 발명에 따른 실시예 A1의 화학식(20)의 염료	0.5
세틸스테아릴 알코올	11.0
올레쓰-5	5.0
올레산	2.5
스테아르산 모노에탄올아미드	2.5
코코 지방산 모노에탄올아미드	2.5
나트륨 라우릴솔레이트	1.7
나트륨 솔파이트	1.0
아스코르브산	0.5
1,2-프로판디올	1.0
염화 암모늄	0.5
EDTA, 테트라나트륨 염	0.2
향료	0.4
옥수수 단백질 가수분해물	0.2
실리카	0.1

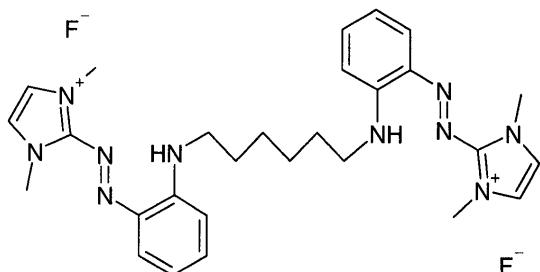
톨루엔-2,5-디아민 술페이트	0.07
레조르시놀	0.02
2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀	0.01
4-아미노-m-크레솔	0.03
2-아미노-3-히드록시피리딘	0.001

[0217] 상기 표에 나타낸 성분을 함유하는 pH 9.8의 염료 에멀젼을 동일 중량의 6% 과산화수소 용액과 혼합하고, 그 혼합물을 갈색 모발 스트랜드에 즉시 도포한다. 30분 후에 스트랜드를 행구고, 샴푸한 후, 다시 행군다음 건조한다. 결과는 매우 선명한 적색 염색을 나타낸다.

[0218] 실시예 A1, A2 및 A3의 염료에 대한 장점은 환원제, 예를 들면 아황산 나트륨 및 아스코르브산에 대해 안정성이 좋다는 것이다. 그러므로, 이들을 한 에멀젼에 산화 염료와 혼합할 수 있다.

[0219] 실시예 B6

[0220] 비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 강알카리성 10% 용액을 구연산으로 pH 9.5로 조정한다. 실시예 A1에서 얻어진 화학식(20)의 염료 0.1%와 하기 화학식의 염료 0.1%를 용해시키고, 손상되지 않은 중간정도의 블론드인 인간 모발의 스트랜드를 실온에서 상기 염료 용액으로 처리한다.



[0221]

[0222] 단지 10분 후에, 모발은 짙은 자주색 색조로 염색되었고, 양호한 세척, 퍼머 및 광 견뢰도를 갖는다.

[0223] 실시예 B7

[0224] 비이온성 계면활성제(Plantaren 2000, Henkel 제조)의 강알카리성 10% 용액을 구연산으로 pH 9.5로 조정한다. 실시예 A1의 염료 0.1% 및 실시예 A5에서 얻어진 화학식(25)의 염료 0.1%를 용해시키고, 손상되지 않은 짙은 블론드색의 인간 모발 스트랜드를 실온에서 염료 용액으로 처리한다. 20분 후, 모발은 짙은 암자색 색조로 염색되었고, 이 색조는 양호한 세척, 퍼머 및 광 견뢰도를 갖는다.

[0225] 실시예 B8

[0226] 제 1단계:

[0227] 탈색된 모발의 스트랜드를 6 중량% 과산화수소 용액 5g 및 하기 나타내고 산화 염기를 포함하는 pH 9.8의 염료 조성물 5g을 포함하는 조성물로 처리한다:

[0228] 산화 염기를 포함하는 pH 9.8의 조성물

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

[0230] 실시예 B8a/ 제2단계:

15분 후, 구연산을 첨가하여 모발의 pH를 pH 5로 조정한다. 그 다음, 본 발명에 따른 실시예 A1의 화학식(20)의 염료 0.1 중량%를 포함하는 12.5% 구연산 젤 5g을 모발에 도포하고 빗질하여 모발이 pH 7이 되게 한다. 15분 후, 모발을 물로 세척하고, 헹군 다음 건조한다. 이 모발은 진한 색상으로 염색되었고 양호한 세척 및 광 견뢰도를 나타낸다.

[0232] 실시예 B8a/ 제2단계:

15분 후, 헹구지 않고 블론드 모발을, 6 중량% 과산화수소 용액 5g 및 하기에 나타내고 산화 염기를 포함하는 pH 5의 조성물 5g을 포함하는 조성물로 처리한다:

산화 염기를 포함하는 pH 5(구연산으로 조절)의 조성물

올레산	10.0 중량%
톨루엔-2,5-디아민 숤페이트	0.07
레조르시놀	0.02
2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀	0.01
4-아미노-m-크레솔	0.03
2-아미노-3-히드록시피리딘	0.001
아황산나트륨	1.0
아스코르빈산	0.5
물	합쳐서 100

본 발명에 따른 실시예 A3의 화학식(23)의 염료 0.1 중량%를 포함하는 12.5% 구연산 젤 5g을 모발에 도포하고 빗질하여 모발이 pH 7이 되게 한다. 15분 후, 모발을 물로 세척하고, 헹군 다음 건조한다. 이 모발은 진한 색상으로 염색되었고 양호한 세척 및 광 견뢰도를 나타낸다.

[0237] 실시예 B8c/ 제2단계:

15분 후, 모발을, 하기에 나타내고 산화 염기를 포함하는 pH 9.8의 조성물 5g으로 처리한다:

산화 염기를 포함하는 pH 9.8의 조성물

올레산	10.0 중량%
톨루엔-2,5-디아민 숤페이트	0.07
레조르시놀	0.02
2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀	0.01
4-아미노-m-크레솔	0.03
2-아미노-3-히드록시피리딘	0.001
아황산나트륨	1.0
아스코르빈산	0.5
물	합쳐서 100

[0241] 실시예 B8a/ 제2단계:

15분 후, 구연산을 첨가하여 모발의 pH를 pH 5로 조정한다. 그 다음, 본 발명에 따른 실시예 A1의 화학식(20)의 염료 0.1 중량%를 포함하는 12.5% 구연산 젤 5g을 모발에 도포하고 빗질하여 모발이 pH 7이 되게 한다. 15분 후, 모발을 물로 세척하고, 헹군 다음 건조한다. 이 모발은 진한 색상으로 염색되었고 양호한 세척 및 광 견뢰도를 나타낸다.

[0243] 실시예 B8a/ 제2단계:

[0244] 15분 후, 행구지 않고 블론드 모발을, 6 중량% 과산화수소 용액 5g 및 하기에 나타내고 산화 염기를 포함하는 pH 9.8의 조성물 5g을 포함하는 조성물로 처리한다:

[0245] 산화 염기를 포함하는 pH 9.8의 조성물

[0246]

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

[0247] 본 발명에 따른 실시예 A3의 화학식(23)의 염료 1 중량%를 포함하고 pH 9.8d의 용액. 15분 후, 모발을 물로 세척하고, 행군 다음 건조한다. 이 모발은 진한 색상으로 염색되었고 양호한 세척 및 광 견뢰도를 나타낸다.