



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월20일

(11) 등록번호 10-1341855

(24) 등록일자 2013년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09B 17/02 (2006.01) C09B 19/00 (2006.01)

C09B 49/06 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7009058

(22) 출원일자(국제) 2006년09월27일

심사청구일자 2011년09월08일

(85) 번역문제출일자 2008년04월16일

(65) 공개번호 10-2008-0045291

(43) 공개일자 2008년05월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/066784

(87) 국제공개번호 WO 2007/039529

국제공개일자 2007년04월12일

(30) 우선권주장

05109272.4 2005년10월06일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Electroanalytical Chemistry 2002,

536, pp. 93-96

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

시바 홀딩 인코포레이티드

스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자

크레머, 크리스천

독일 79540 뢰라흐 임 산드 29

발퀴스트 올로프

스위스 체하-4103 보트밍겐 로젠베크 6

(74) 대리인

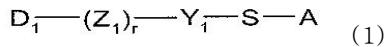
백덕열

심사관 : 강형석

(54) 발명의 명칭 옥사진 디설파이드 염료

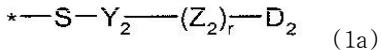
(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식(1)의 옥사진 디설파이드 염료에 관한 것이다:



상기 식에서,

A는 수소, 하기 화학식(1a)의 라디칼이고;



Y₁ 및 Y₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 측쇄, 사슬 중간에 원소를 갖거나 갖지 않는 C₁-C₁₀알킬렌; C₅-C₁₀시클로알킬렌; C₅-C₁₀아릴렌; 또는 -C₅-C₁₀아릴렌-(C₁-C₁₀알킬렌)이고;

Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로 *-(CH₂)_p-C(O)-**; *-(CH₂CH₂-O)_s-**; *-(CH₂)_p-C(O)O-**; *-(CH₂)_p-OCO-**; *-(CH₂)_p-

상기 식에서,

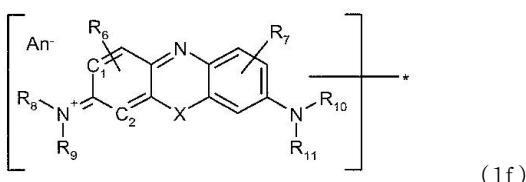
아스테리스크(*)는 D₁ 및/또는 D₂와의 연결을 의미하며;

아스테리스크(**)는 Y₁ 및/또는 Y₂ 와의 연결을 의미하며;

W₁은 N 또는 라디칼 CR₅이고;

R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₄알킬; C₂-C₁₄알케닐; C₅-C₁₀아릴; C₅-C₁₀아릴-(C₁-C₁₀알킬); 또는 -C₁-C₁₀알킬(C₅-C₁₀아릴)이고;

D₁ 및 D₂는 서로 독립적으로 하기 화학식(1f)의 라디칼로부터 선택된 유기 염료의 잔기이고:



R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₂₀알킬; C₁-C₂₀알콕시; C₃-C₆시클로알킬; C₅-C₁₀아릴; 어넬레이티드 방향족기; 카르복실레이트; 또는 솔포네이트기이고;

R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 측쇄, 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 사슬 중간에 원소를 갖거나 갖지 않는 C₁-C₁₄알킬, C₂-C₁₄알케닐, C₆-C₁₀아릴, C₆-C₁₀아릴-C₁-C₁₀알킬 또는 C₅-C₁₀알킬(C₅-C₁₀아릴)이거나; 또는

R₈ 및 R₉ 또는 R₁₀ 및 R₁₁는 연결 질소원자와 함께 1 이상의 해태로 원자를 가질 수 있는 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고; 또는

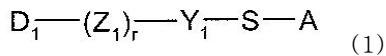
R₈은 N⁺과 함께 C₁에 연결되어 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고; 또는

R₉은 N⁺과 함께 C₂에 연결되어 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고;

특허청구의 범위

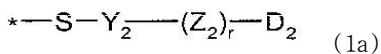
청구항 1

하기 화학식(1)의 화합물:



상기 식에서,

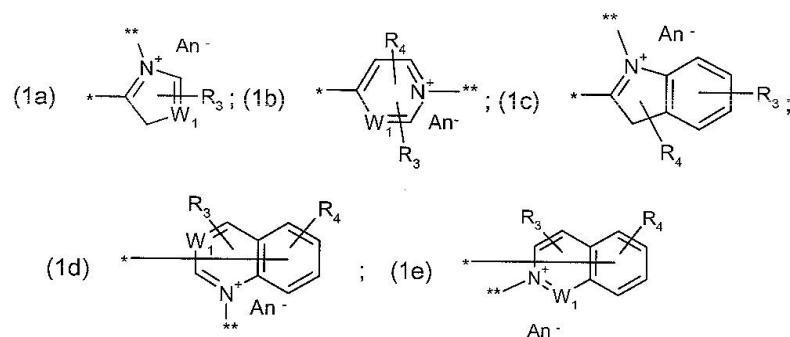
A는 수소 또는 하기 화학식(1a)의 라디칼이고;



Y₁ 및 Y₂는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬렌; C₅-C₁₀시클로알킬렌; C₅-C₁₀아릴렌; 또는 -C₅-C₁₀아릴렌-(C₁-C₁₀알킬렌)o]고;

Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로 *-(CH₂)_p-C(O)-**; *-(CH₂CH₂-O)_s-**; *-(CH₂)_p-C(O)O-**; *-(CH₂)_p-OCO-**; *-(CH₂)_p-N(R₁)-**; *-(CH₂)_p-CON(R₁)-**; *-(CH₂)_p-(R₁)NC(O)-**; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)₂-; 또

는 하기 화학식(1a), (1b), (1c), (1d) 또는 (1e)의 방향족 또는 혼테로방향족 화합물의 양이온 이라디칼이고:



상기 식에서,

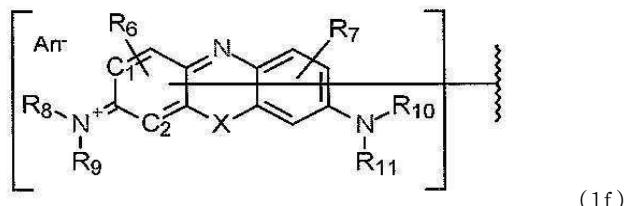
아스테리스크(*)는 D₁ 및/또는 D₂와의 연결을 의미하며;

아스테리스크(**)는 Y₁ 및/또는 Y₂ 와의 연결을 의미하며;

W₁은 N 또는 라디칼 CR₅o이고;

R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₄알킬; C₂-C₁₄알케닐; C₅-C₁₀아릴; C₅-C₁₀아릴-(C₁-C₁₀알킬); 또는 -C₁-C₁₀알킬(C₅-C₁₀아릴)이고;

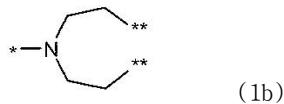
D₁ 및 D₂는 서로 독립적으로 하기 화학식(1f)의 라디칼로부터 선택된 유기 염료의 잔기이고:



R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소; C_1-C_{20} 알킬; C_1-C_{20} 알콕시; C_3-C_6 시클로알킬; C_5-C_{10} 아릴;

어넬레이티드(anellated) 방향족 기; 카르복실레이트; 또는 솔포네이트기이고;

R_8 및 R_9 또는 R_{10} 및 R_{11} 은 연결 질소원자와 함께 하기 화학식(1b)의 피페리딘 고리를 형성하고:



X 는 $-O-$; 또는 $-N(R_9)-$; 또는 $-S-\circ$ 이고;

p 는 0~5의 수이고;

r 은 0 또는 1이고;

s 는 1~5의 수이고;

$An-$ 은 음이온이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, Y_1 및 Y_2 가 C_5-C_{10} 시클로알킬렌 또는 C_1-C_{10} 알킬렌인 화합물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, Y_1 및 Y_2 가 C_1-C_5 알킬렌인 화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서, Z_1 및 Z_2 가 서로 독립적으로 $-CO-$; $*-CH_2-CO-NH-**$; $*-(CH_2)_3-N^+(CH_3)(CH_3)-**$; 또는 $**-(CO)-O-*$ 인 화합물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서, 하기와 같이 정의되는 화합물:

D_1 은 D_2 와 동일하고;

Y_1 은 Y_2 와 동일하고;

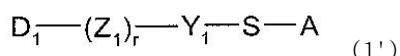
Z_1 은 Z_2 와 동일하고;

p 는 0 또는 1이고; 그리고

r 은 1이다.

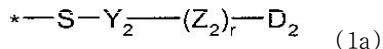
청구항 8

섬유를 화학식(1')의 화합물 1 이상으로 처리하는 것을 포함하는, 케라틴-섬유의 염색 방법.



상기 식에서,

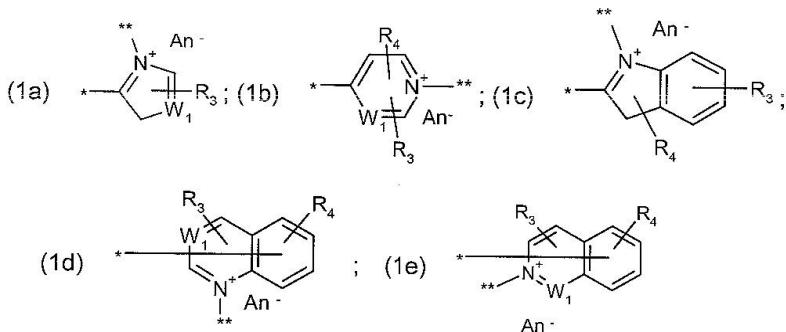
A는 수소 또는 하기 화학식(1a)의 라디칼이고;



Y₁ 및 Y₂는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬렌; C₅-C₁₀시클로알킬렌; C₅-C₁₀아릴렌; 또는 -C₅-C₁₀아릴렌-(C₁-C₁₀알킬렌)o이고;

Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로 *-(CH₂)_p-C(O)-**; *-(CH₂CH₂-O)_s-**; *-(CH₂)_p-C(O)O-**; *-(CH₂)_p-OCO-**; *-

(CH₂)_p-N(R₁)-**; *-(CH₂)_p-CON(R₁)-**; *-(CH₂)_p-(R₁)NC(O)-**; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)₂-; 또는 하기 화학식(1a), (1b), (1c), (1d) 또는 (1e)의 방향족 또는 혼테로방향족 화합물의 양이온이라디칼이고:



상기 식에서,

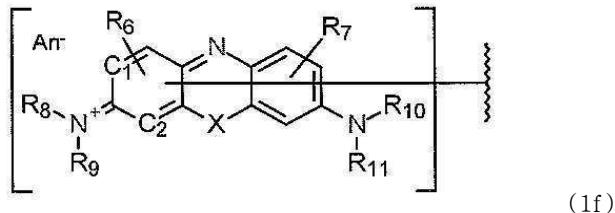
아스테리스크(*)는 D₁ 및/또는 D₂와의 연결을 의미하며;

아스테리스크(**)는 Y₁ 및/또는 Y₂ 와의 연결을 의미하며;

W₁은 N 또는 라디칼 CR₅이고;

R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₄알킬; C₂-C₁₄알케닐; C₅-C₁₀아릴; C₅-C₁₀아릴-(C₁-C₁₀알킬); 또는 -C₁-C₁₀알킬(C₅-C₁₀아릴)이고;

D₁ 및 D₂는 서로 독립적으로 하기 화학식(1f)의 라디칼로부터 선택된 유기 염료의 잔기이고:



R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₂₀알킬; C₁-C₂₀알콕시; C₃-C₆시클로알킬; C₅-C₁₀아릴;

어넬레이티드(anellated) 방향족 기; 카르복실레이트; 또는 술포네이트기이고;

R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소; 모노시클릭 또는 폴리시클릭, C₁-C₁₄알킬, C₂-C₁₄알케닐, C₆-C₁₀아릴, C₆-C₁₀아릴-C₁-C₁₀알킬 또는 C₅-C₁₀알킬(C₅-C₁₀아릴)이거나; 또는

R₈ 및 R₉ 또는 R₁₀ 및 R₁₁는 연결 질소원자와 함께 1 이상의 혼테로 원자를 가질 수 있는 5-내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고; 또는

R_8 은 N^+ 과 함께 C_1 에 연결되어 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고; 또는

R_9 은 N^+ 과 함께 C_2 에 연결되어 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고;

X 는 $-O-$; 또는 $-N(R_9)-$; 또는 $-S-$ 이고;

p 는 0~5의 수이고;

r 은 0 또는 1이고;

s 는 1~5의 수이고,

$An-$ 은 음이온이다.

청구항 9

제 8항에 있어서, 염색이 환원제의 존재 하에 실시되는 방법.

청구항 10

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 환원제가 티오글리콜산 또는 그의 염, 글리세린 모노티오글리콜레이트, 시스테인, 2-머캅토프로피온산, 2-머캅토에틸아민, 티오락트산, 티오글리세린, 나트륨 설파이트, 디티오나이트, 암모늄 설파이트, 나트륨 비설파이트, 나트륨 메타비설파이트 및 하이드로퀴논으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 케라틴-함유 섬유를

- a) 경우에 따라 환원제,
- b) 제 8항에서 정의한 바와 같은 화학식(1')의 단일 염료 1 이상, 또
- c) 경우에 따라 산화제로 처리하는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 8항에 정의된 바와 같은 화학식(1')의 화합물 1 이상을 샴푸, 콘디셔너, 젤 또는 에멀젼 형태로 포함하는 조성물.

청구항 14

제 13항에 있어서, 제 8항에서 정의한 바와 같은 화학식(1')의 단일 화합물 1 이상, 및 직접 염료 및/또는 반응성 염료를 포함하는 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규 옥사진 디설파이드 염료, 그의 조성물, 및 케라틴 섬유, 모, 가죽, 실크(silk), 셀룰로오스 또는 폴리아미드와 같은 유기 물질, 특히 케라틴-함유 섬유, 목면 또는 나일론, 및 바람직하게는 모발, 더욱 바람직하게는 인간의 모발을 염색하기 위한 이들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

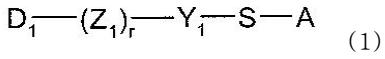
[0002] 예컨대 WO 95/01772호에는 유기 물질, 예컨대 케라틴, 실크, 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체 및 또한 폴리아미드와 같은 합성 섬유를 염색하기 위하여 양이온 염료가 사용될 수 있다고 알려져 있다. 양이온 염료는 아주 밝은 색조(shade)를 나타낸다. 결점은 세척에 대한 견뢰도(fastness)가 불충분한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0003] 본 발명의 기술적 과제는 세척, 광, 삼푸 및 문지르기 등에 대한 견뢰도 특성이 양호한, 깊은 염색(deep dyeing)을 특징으로 하는 염료를 제공하는 것이다.

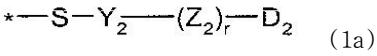
[0004] 따라서, 본 발명은 하기 화학식(1)의 화합물에 관한 것이다:

화학식 1



[0006] 상기 식에서,

[0007] A는 수소, 하기 화학식(1a)의 라디칼이고;



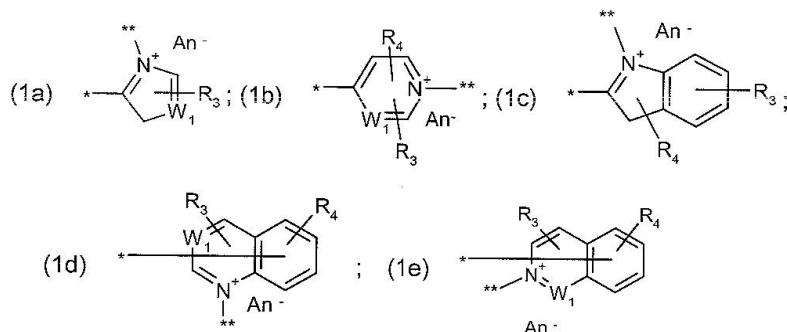
[0009] Y₁ 및 Y₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 측쇄, 사슬 중간에 원소를 갖거나 갖지 않는 C₁-C₁₀알킬렌; C₅-C₁₀시클로알킬렌; C₅-C₁₀아릴렌; 또는 -C₅-C₁₀아릴렌-(C₁-C₁₀알킬렌)이고;

[0010] Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로 *-(CH₂)_p-C(O)-**; *-(CH₂CH₂-O)_s-**; *-(CH₂)_p-C(O)O-**; *-(CH₂)_p-OCO-**; *-

$$*-(CH_2)_p-N^+(R_1)-**$$

$$*-(CH_2)_p-CON(R_1)-**; *-(CH_2)_p-(R_1)NC(O)-**; -O-; -S-; -S(O)-; -S(O)_2-$$

 또는 하기 화학식(1a), (1b), (1c), (1d) 또는 (1e)의 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 화합물의 양이온 이라디칼이고:



[0011]

[0012] 상기 식에서,

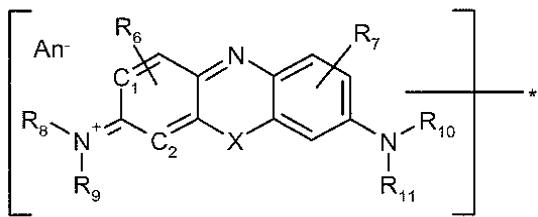
[0013] 아스테리스크(*)는 D₁ 및/또는 D₂와의 연결을 의미하며;

[0014] 아스테리스크(**)는 Y₁ 및/또는 Y₂ 와의 연결을 의미하며;

[0015] W₁은 N 또는 라디칼 CR₅이고;

[0016] R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₁₄알킬; C₂-C₁₄알케닐; C₅-C₁₀아릴; C₅-C₁₀아릴-(C₁-C₁₀알킬); 또는 -C₁-C₁₀알킬(C₅-C₁₀아릴)이고;

[0017] D₁ 및 D₂는 서로 독립적으로 하기 화학식(1f)의 라디칼로부터 선택된 유기 염료의 잔기이고:



[0018] (1f)

[0019] R₆ 및 R₇ 은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₂₀알킬; C₁-C₂₀알콕시; C₃-C₆시클로알킬; C₅-C₁₀아릴;

어넬레이티드(anellated) 방향족 기; 카르복실레이트; 또는 술포네이트기이고;

[0020] R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂ 는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 측쇄, 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 사슬 중간에 원소를 갖거나 갖지않는 C₁-C₁₄알킬, C₂-C₁₄알케닐, C₆-C₁₀아릴, C₆-C₁₀아릴-C₁-C₁₀알킬 또는 C₅-C₁₀알킬(C₅-C₁₀아릴)이거나; 또는

[0021] R₈ 및 R₉ 또는 R₁₀ 및 R₁₁ 는 연결 질소원자와 함께 1 이상의 헤테로 원자를 가질 수 있는 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고; 또는

[0022] R₈은 N⁺ 과 함께 C₁에 연결되어 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고; 또는

[0023] R₉은 N⁺ 과 함께 C₂에 연결되어 5- 내지 7-원 카르보시클릭 고리를 형성하고;

[0024] X 는 -O-; 또는 -N(R₉)-; 또는 -S-이고;

[0025] p는 0~5의 수이고;

[0026] r은 0 또는 1이고; 그리고

[0027] s는 1~5의 수이다.

[0028] C₁-C₁₂알킬의 예는, 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-에틸헥실, 노닐, 테실이다.

[0029] C₁-C₁₂알킬렌의 예는, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, n-펜틸렌, 2-펜틸렌, 3-펜틸렌 또는 2,2'-디메틸프로필렌, n-헥실렌, n-옥틸렌, 1,1',3,3'-테트라메틸부틸렌, 2-에틸헥실렌, 노닐렌, 테실렌, 운데실렌 또는 도데실렌이다.

[0030] 알킬렌은 직쇄, 분지쇄, 또는 C₅ 알킬로부터 단환식 또는 다환식일 수 있고, O, S, -CO-, N, NH, NR₅₄, -OCO-, -CO(OR₄)-, -CONR₄-, -(R₅)NC(O)-와 같은 헤테로 원자를 사슬 중간에 가질 수 있으며; 예컨대 C₁-C₁₀알킬렌은 다음과 같이 수 있다: -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- , -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- , -CH₂CH₂-O-CH₂- , -CH₂-O-CH₂- , -CH₂CH₂-CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂- , -CH₂CH₂-CH(N(CH₃)₂)-CH₂-CH₂- , CH₂-NH₂-CH₂-CH₂- , -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂- , -CH₂CH₂-NCH₃-CH₂CH₂- , -CO-CH₂- , -CH₂CO- , -CH₂CH₂-NHCO-CH₂CH₂- , -CH₂CH₂-CONH-CH₃-CH₂CH₂- , -CH₂CH₂-NCH₃CO-CH₂CH₂- , -CH₂CH₂-CONCH₃-CH₃-CH₂CH₂- , -CH₂-NHCO-CH₂CH₂- , 또는 -CH₂CH₂-NHCO-CH₂- , -CH₂CH₂-CONH-CH₂- 또는 -CH₂-CONH-CH₂CH₂- .

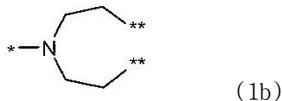
[0031] C₅-C₁₀시클로알킬렌의 예는 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로헵틸렌, 시클로옥틸렌, 시클로노닐렌 또는 시클로데실렌이다.

[0032] C₅-C₁₀아릴렌의 예는 페닐렌 또는 나프틸렌이다.

[0033] 아릴-알킬렌의 예는 C₅-C₁₀아릴-C₁-C₁₀알킬렌이다.

[0034] 알킬-아릴렌의 예는 C₁-C₁₀알킬-C₅-C₁₀아릴렌이다.

- [0035] 바람직한 것은 하기와 같이 정의되는 화학식(1)의 화합물이다:
- [0036] Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 C_5-C_{10} 시클로알킬렌; 또는 C_1-C_{10} 알킬렌이고; 더욱 바람직하기로는 C_1-C_5 알킬렌이다.
- [0037] 또한 하기와 같이 정의되는 화학식(1)의 화합물이 바람직하다:
- [0038] Z_1 및 Z_2 는 서로 독립적으로 $-CO-$; $*-CH_2-CO-NH-**$; $*-(CH_2)_3-N^+(CH_3)(CH_3)-**$; 또는 $**-(CO)-O-**$ 다.
- [0039] 바람직한 것은, 하기와 같이 정의되는 화학식(1f)의 화합물이다:
- [0040] R_7 및 R_8 또는 R_9 및 R_{10} 은 연결 질소원자와 함께 하기 화학식(1b)의 피페리딘 고리를 형성하고:



- [0041]
- [0042] 상기 식에서,
- [0043] 아스테리스크(*)는 각각 Z_1 또는 Z_2 에 관한 것이고; 그리고
- [0044] 아스테리스크(**)는 각각 R_1/R_2 또는 R_3/R_4 의 연결 질소원자에 관한 것이다.
- [0045] 가장 바람직한 것은 $n=1$ 인 화학식(1)의 화합물이고, 더욱 바람직한 것은 하기와 같이 정의되는 화학식(1)의 화합물이다:
- [0046] D_1 은 D_2 와 동일하고;
- [0047] Y_1 은 Y_2 와 동일하고;
- [0048] Z_1 은 Z_2 와 동일하고;
- [0049] $p=0$ 또는 1 이고; 그리고
- [0050] q 및 r 은 각각 1 이다.
- [0051] 본 발명에 따른 화합물의 예는 다음 표1에 나타낸다:

[0052]

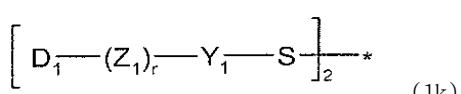
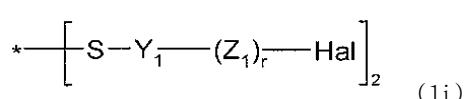
표 1

(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

[0053]

본 발명의 또 다른 요지는 화학식(1)을 갖는 염료의 제조 방법에 관한 것이다.

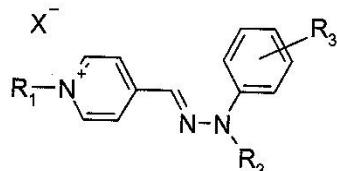
일반적으로, 본 발명의 방법은, 하기 화학식(1h)의 화합물 2몰을 하기 화학식(1i)의 화합물과 반응하여 하기 화학식(1k)의 화합물을 얻는 것을 포함한다:



[0057]

- [0059] 본 발명에 따른 염료는 케라틴-합유 섬유, 모, 가죽, 실크, 셀룰로오스 또는 폴리아미드, 목면 또는 나일론과 같은 유기 물질, 바람직하게는 인간 모발을 염색하기에 적합하다. 얻어진 염색은 색조의 깊이 및 세척에 대한 양호한 견뢰도 특성, 예컨대 광, 삼푸 및 문지르기에 대한 견뢰도를 특징으로 한다. 본 발명에 따른 염료 및 염료 배합물의 안정성, 특히 저장 안정성은 탁월하다.
- [0060] 일반적으로, 합성 염기를 기본으로 하는 모발 염색제는 다음 3개 그룹으로 분류될 수 있다:
- [0061] - 일시적 염색제
- [0062] - 반영구적 염색제, 및
- [0063] - 영구적 염색제.
- [0064] 염료의 다양한 색조는 다른 염료와의 조합에 의해 증가될 수 있다.
- [0065] 따라서 본 발명의 화학식(1)의 염료는 동일 또는 다른 종류의 염료, 특히 직접 염료, 산화 염료; 커플러 화합물 뿐만 아니라 디아조화 화합물 또는 캡핑된(capped) 디아조화 화합물의 염료 전구체 조합물; 및/또는 양이온 반응성 염료와 조합된다.
- [0066] 직접 염료는 천연물이거나 합성 제조될 수 있다. 이들은 산 염료(acid dyes)와 같이 하전되지 않은 양이온성 또는 음이온성이다.
- [0067] 화학식(1)의 염료는 화학식(1)의 염료와 상이한 1 이상의 단일 직접 염료와 조합되어 사용될 수 있다.
- [0068] 직접 염료는 이들의 염색 효과를 내기 위해 산화제의 어떤 부가도 필요로 하지 않는다. 따라서 염색 결과는 영구적 염색 조성물에 의해 얻어진 것에 비하여 영구성이 떨하다. 따라서 직접 염료는 반영구적 모발 염색을 위해 바람직하게 사용된다.
- [0069] 직접 염료의 예는 "Dermatology", Ch. Culnan, H. Maibach 편찬, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250 및 The European Commission에 의해 발표되고 the Bundesverband der deutschen Industrie und Handelsunternehmen fuer Arzneimittel, Reformwaren und Koerperpflegemittel e.V., Mannheim으로부터 디스켓 형태로 입수할 수 있는 "Europaeisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996에 기재되어 있다.
- [0070] 특히 반영구적 염색을 위한 화학식(1)의 1 이상의 단일 염료와의 조합에 유용한 보다 바람직한 직접 염료는 다음과 같다: 2-아미노-3-니트로페놀, 2-아미노-4-히드록시에틸아미노-아니솔 셀페이트, 2-아미노-6-클로로-4-니트로페놀, 2-클로로-5-니트로-N-히드록시에틸렌-p-페닐렌디아민, 2-히드록시에틸-피크람산, 2,6-디아미노-3-((페리딘-3-일)-아조)페리딘, 2-니트로-5-글리세릴-메틸아닐린, 3-메틸-아미노-4-니트로-페녹시에탄올, 4-아미노-2-니트로디페닐렌아민-2'-카르복시산, 6-니트로-1,2,3,4,-테트라하이드로퀸옥살린, 4-N-에틸-1,4-비스(2'-히드록시에틸아미노-2-니트로벤젠 하이드로클로라이드, 1-메틸-3-니트로-4-(2'-히드록시에틸)-아미노벤젠, 3-니트로-p-히드록시에틸-아미노페놀, 4-아미노-3-니트로페놀, 4-히드록시프로필아민-3-니트로페놀, 히드록시안트릴아미노프로필메틸 모르폴리노 메토설페이트, 4-니트로페닐-아미노에틸우레아, 6-니트로-p-톨루이딘, 에시드 블루 62, 에시드 블루 9, 에시드 레드 35, 에시드 레드 87 (Eosin), 에시드 바이올렛 43, 에시드 엘로우 1, 베이식 블루 3, 베이식 블루 6, 베이식 블루 7, 베이식 블루 9, 베이식 블루 12, 베이식 블루 26, 베이식 블루 99, 베이식 브라운 16, 베이식 브라운 17, 베이식 레드 2, 베이식 레드 22, 베이식 레드 76, 베이식 바이올렛 14, 베이식 엘로우 57, 베이식 엘로우 9, 디스퍼스 블루 3, 디스퍼스 오렌지 3, 디스퍼스 레드 17, 디스퍼스 바이올렛 1, 디스퍼스 바이올렛 4, 디스퍼스 블랙 9, 패스트 그린 FCF, HC 블루 2, HC 블루 7, HC 블루 8, HC 블루 12, HC 오렌지 1, HC 오렌지 2, HC 레드 1, HC 레드 10-11, HC 레드 13, HC 레드 16, HC 레드 3, HC 레드 BN, HC 레드 7, HC 바이올렛 1, HC 바이올렛 2, HC 엘로우 2, HC 엘로우 5, HC 엘로우 5, HC 엘로우 6, HC 엘로우 7, HC 엘로우 9, HC 엘로우 12, HC 레드 8, 히드록시에틸-2-니트로-p-톨루이딘, N,N-비스-(2-히드록시에틸)-2-니트로-p-페닐렌디아민, HC 바이올렛 BS, 피크람산, 솔벤트 그린 7.
- [0071] 또한, 화학식(1)의 염료는 적어도 하나의 양이온 아조 염료, 이를테면 GB-A-2 319 776호에 기재된 화합물뿐만 아니라 DE-A-299 12 327호에 기재된 옥사진 염료 및 이들과 본 명세서에서 언급한 기타 직접 염료와의 혼합물과 조합될 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 베이식 엘로우 87, 베이식 오렌지 31 또는 베이식 레드 51과 같은 양이온 염료와 함께, 또는 WO 01/66646호, 특히 실시예 4에 기재된 양이온 염료와 조합되거나, 또는 WO 02/31056호, 특히 실시예 6 (화학식 106의 화합물)에 기재된 양이온 염료와 조합되거나; 또는 EP-A-714,954호에 기재된 화학

식(3)의 양이온 염료와 조합되거나, 또는 하기 화학식(DD1)의 황색 양이온 염료와 조합될 수 있다:



[0072] (DD1)

[0073] 상기 식에서,

[0074] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁-C₈알킬; 또는 비치환 또는 치환된 벤질이고;

[0075] R₃은 수소; C₁-C₈알킬; C₁-C₈알콕시; 시아니드; 또는 할라이드; 바람직하게는 수소이며; 또

[0076] X⁻은 음이온이고; 또 바람직하게는 화학식(DD1)의 화합물이며, 이때

[0077] R₁은 메틸이고; R₂는 벤질이며; R₃은 수소이고; 또 X⁻는 음이온이거나; 또는

[0078] R₁은 벤질이고; R₂는 벤질이며; R₃은 수소이고; 또 X⁻는 음이온이거나; 또는

[0079] R₁은 벤질이고; R₂는 메틸이며; R₃은 수소이고; 또 X⁻는 음이온임.

[0080] 또한, 양이온 니트로아닐린 및 안트라퀴논 염료는 화학식(1)의 염료와 조합되기에 유용하며, 예컨대 상기 염료는 다음 특허문헌에 기재되어 있다: US-5 298 029호, 특히 칼럼 2, 33행 내지 칼럼 5, 38행; US-5 360 930호, 특히 칼럼 2, 38행 내지 칼럼 5, 49행; US-5 169 403호, 특히 칼럼 2, 30행 내지 칼럼 5, 38행; US-5 256 823호, 특히 칼럼 4, 23행 내지 칼럼 5, 15행; US-5 135 543, 특히 칼럼 4, 24행 내지 칼럼 5, 16행; EP-A-818 193호, 특히 p. 2, 40행 내지 p.3, 26행; US-5 486 629호, 특히 칼럼 2, 34행 내지 칼럼 5, 29행; 및 EP-A-758 547호, 특히 p. 7, 48행 내지 p.8, 19행.

[0081] 화학식(1)의 염료는 또한 산 염료, 이를테면 국제 명칭(Color index) 또는 상품명으로 알려진 염료와 조합될 수 있다.

[0082] 화학식(1)의 염료와 조합하기에 유용한 바람직한 산 염료는 미국특허 6,248,314호에 기재되어 있다. 이들은 레드 칼러 번호 120, 엘로우 칼러 번호 4, 엘로우 칼러 번호 5, 레드 칼러 번호 201, 레드 칼러 번호 227, 오렌지 칼러 번호 205, 브라운 칼러 번호 201, 레드 칼러 번호 502, 레드 칼러 번호 503, 레드 칼러 번호 504, 레드 칼러 번호 506, 오렌지 칼러 번호 402, 엘로우 칼러 번호 402, 엘로우 칼러 번호 406, 엘로우 칼러 번호 407, 레드 칼러 번호 213, 레드 칼러 번호 214, 레드 칼러 번호 3, 레드 칼러 번호 104, 레드 칼러 번호 105(1), 레드 칼러 번호 106, 그린 칼러 번호 2, 그린 칼러 번호 3, 오렌지 칼러 번호 207, 엘로우 칼러 번호 202(1), 엘로우 칼러 번호 202(2), 블루 칼러 번호 202, 블루 칼러 번호 203, 블루 칼러 번호 205, 블루 칼러 번호 2, 엘로우 칼러 번호 203, 블루 칼러 번호 201, 그린 칼러 번호 201, 블루 칼러 번호 1, 레드 칼러 번호 230(1), 레드 칼러 번호 231, 레드 칼러 번호 232, 그린 칼러 번호 204, 그린 칼러 번호 205, 레드 칼러 번호 401, 엘로우 칼러 번호 403(1), 그린 칼러 번호 401, 그린 칼러 번호 402, 블랙 칼러 번호 401 및 퍼플 칼러 번호 401, 특히 블랙 칼러 번호 401, 퍼플 Color 401, 오렌지 칼러 번호 205를 포함한다.

[0083] 이를 산 염료는 단독 성분으로 또는 조합되어 사용될 수 있다.

[0084] 산 염료를 포함하는 모발 염료 조성물은 공지되어 있다. 이들은 예컨대, Ch. Culnan, H. Maibach에 의해 편찬된 "Dermatology", Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol.7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, 248-250페이지, 특히 253 및 254페이지에 기재되어 있다.

[0085] 산 염료를 포함하는 모발 염료 조성물의 pH는 2~6, 바람직하게는 2~5, 더욱 바람직하게는 2.5~4.0이다.

[0086] 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료는 예컨대 이하와 같은 산 염료 및/또는 보조제와 함께 조합되어 용이하게 사용될 수 있다:

- 미국특허 6,248,314호, 특히 실시예 1 및 2에 기재된 바와 같은 산 염료 및 알킬렌 카보네이트; 또는

- [0088] - 일본 특허공개 210023/1986호 및 101841/1995호에 기재된 바와 같이 침투성 용매가 모발에 대한 양호한 침투성을 갖고 있기 때문에, 벤질 알코올로 표시되는 다양한 종류의 유기 용매를 포함하는 산 모발 염료 조성물;
- [0089] - 일본 특허출원 공개 87450/1998호, 255540/1997호 및 245348/1996호에 기재된 바와 같이 모발 염료 조성물의 약화(drooping)을 예방하기 위하여 수용성 중합체 등을 갖는 산 모발 염료 조성물; 또는
- [0090] - 일본 특허출원 공개 53970/1998호 및 일본 특허공고 23911/1973호에 기재된 바와 같이 방향족 알코올, 저급 알킬렌 카보네이트의 수용성 중합체를 갖는 산 모발 염료 조성물.
- [0091] 화학식(1)의 염료는 또한 이를테면 니트로아닐린, 니트로페닐렌디아민, 니트로아미노페놀, 안트라퀴논, 인도페놀, 폐나진, 폐노티아진, 비스페라졸론, 비스페라졸 아자 유도체 및 메틴으로 이루어진 군으로부터 선택된 비하전 염료와 조합될 수 있다.
- [0092] 또한, 화학식(1)의 염료는 산화 염료 시스템과 조합되어 사용될 수 있다.
- [0093] 초기 상태에서는 염료가 아니라 염료 전구체인 산화 염료는 그의 화학적 특성에 따라서 디벨로퍼(developer) 및 커플러(coupler) 화합물로 분류된다.
- [0094] 적당한 산화 염료는 다음 문헌에 기재되어 있다:
- [0095] - DE 19 959 479, 특히 컬럼 2, 6행~컬럼 3, 11행;
- [0096] - Ch. Culnan, H. Maibach에 의해 편찬된 "Dermatology", Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol.7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 8, p 264-267(산화 염료).
- [0097] 바람직한 디벨로퍼 화합물은 예컨대 파라- 또는 오르토-위치에서 치환되거나 비치환된 히드록시- 또는 아미노 잔기에 의해 치환된 일급 방향족 아민, 또는 디아미노페리미딘 유도체, 헤테로시클릭 히드라존, 4-아미노페라졸 유도체, 2,4,5,6-테트라아미노페리미딘 유도체, 또는 DE 19 717 224호 특히 2 페이지, 50-66행 및 3 페이지 8~12행에 기재된 바와 같은 불포화 알데히드, 또는 WO 00/43367호 특히 2 페이지 27행~8페이지 24행, 특히 9 페이지, 22행~11페이지 6행에 기재된 양이온 디벨로퍼 화합물이다.
- [0098] 또한, 하이드로클로라이드 또는 살레이트와 같은 생리학적으로 이용 가능한 산 부가염 형태인 디벨로퍼 화합물이 사용될 수 있다. 방향족 OH 라디칼을 갖는 디벨로퍼 화합물은 염기와 함께, 알칼리 금속 폐놀레이트와 같은, 염 형태로 적합하다.
- [0099] 바람직한 디벨로퍼 화합물은 DE 19959479, p.2, 8-29행에 기재되어 있다.
- [0100] 더욱 바람직한 디벨로퍼 화합물은 p-페닐렌디아민, p-톨루일렌디아민, p-, m-, o-아미노페놀, N,N-비스-(2-히드록시에틸)-p-페닐렌디아민 살레이트, 2-아미노-4-히드록시에틸아미노아니솔 살레이트, 히드록시에틸-3,4-메틸렌 디옥시아닐린, 1-(2'-히드록시에틸)-2,5-디아미노벤젠, 2,6-디메톡시-3,5-디아미노-페리미딘, 히드록시프로필-비스-(N-히드록시에틸-p-페닐렌디아민)하이드로클로라이드, 히드록시에틸-p-페닐렌디아민 살레이트, 4-아미노-3-메틸페놀, 4-메틸아미노페놀 살레이트, 2-아미노메틸-4-아미노페놀, 4,5-디아미노-1-(2-히드록시에틸)-1H-페라졸, 4-아미노-m-크레솔, 6-아미노-m-크레솔, 5-아미노-6-클로로-크레솔, 2,4,5,6-테트라아미노페리미딘, 2-히드록시-4,5,6-트리아미노페리미딘 또는 4-히드록시-2,5,6-트리아미노페리미딘 살레이트이다.
- [0101] 바람직한 커플러 화합물은 m-페닐렌디아민 유도체, 나프톨, 레조르신 및 레조르신 유도체, 피라졸론 및 m-아미노페놀 유도체 및 가장 바람직하게는 DE 19959479, p.1, 33행 내지 p.3, 11행에 기재된 커플러 화합물이다.
- [0102] 화학식(1)의 염료는 직접 염료로서 사용될 수 있는 DE 19 717 224호 (p.2, 50-66행 및 p.3, 8-12행)에 기재된 바와 같은 불포화 알데히드와 함께, 또는 다르게는 산화 염료 전구체와 함께 사용될 수 있다.
- [0103] 화학식(1)의 염료와 조합하기에 더욱 바람직한 것은 하기 산화 염료 전구체이다:
- [0104] - 적색 색조를 내기 위한 2,4,5,6-테트라아미노페리미딘 및 2-메틸레조르신의 디벨로퍼/-커플러 조합물;
- [0105] - 청색-자색 색조를 내기 위한 p-톨루엔다이민 및 4-아미노-2-히드록시톨루엔;
- [0106] - 청색 색조를 내기 위한 p-톨루엔디아민 및 2-아미노-4-히드록시에틸아미노아니솔;
- [0107] - 청색 색조를 내기 위한 p-톨루엔디아민 및 2,4-디아미노-페녹시에티놀;
- [0108] - 오렌지 색조를 내기 위한 메틸-4-아미노페놀 및 4-아미노-2-히드록시톨루엔;

- [0109] - 갈색-녹색 색조를 내기 위한 p-톨루엔디아민 및 레조르신;
- [0110] - 청색-자색 색조를 내기 위한 p-톨루엔디아민 및 1-나프톨; 또는
- [0111] - 갈색-금색 색조를 내기 위한 p-톨루엔디아민 및 2-메틸레조르신.
- [0112] 또한 자동산화성 화합물이 화학식(1)의 염료와 함께 조합되어 사용될 수 있다.
- [0113] 자동산화성 화합물은 방향족 고리에서 2 이상의 치환기를 갖는 방향족 화합물로서, 아주 낮은 산화환원(redox) 전위를 가지므로 공기에 노출될 때 산화될 것이다. 이들 화합물에 의하여 얻은 염색은 아주 안정하고 샴푸에 내성이다.
- [0114] 자동산화성 화합물의 예는 WO 99/20234호, 특히 p. 26, 10행~p.28, 15행, 또는 WO 00/28957호, p.2, 제3 문단에 기재된 벤젠, 인돌, 특히 5,6-디히드록시인돌 또는 5,6-디히드록시인돌린 유도체이다.
- [0115] 바람직한 자동산화성 벤젠 유도체는 1,2,4-트리히드록시벤젠, 1-메틸-2,4,5-트리히드록시벤젠, 2,4-디아미노-6-메틸페놀, 2-아미노-4-메틸아미노페놀, 2,5-디아미노-4-메틸-페놀, 2,6-디아미노-4-디에틸아미노페놀, 2,6-디아미노-1,4-디히드록시벤젠, 및 산에 의해 얻을 수 있는 이들 화합물의 염이다.
- [0116] 바람직한 자동산화성 인돌 유도체는 5,6-디히드록시인돌, 2-메틸-5,6-디히드록시인돌, 3-메틸-5,6-디히드록시인돌, 1-메틸-5,6-디히드록시인돌, 2,3-디메틸-5,6-디히드록시인돌, 5-메톡시-6-디히드록시인돌, 5-아세톡시-6-히드록시인돌, 5,6-디아세톡시인돌, 5,6-디히드록시인돌-2-탄산의 산, 및 산에 의해 얻을 수 있는 이들 화합물의 염이다.
- [0117] 화학식(1)의 염료는 헨나 적색, 헨나 중성, 헨나 흑색, 카모밀 꽃, 백단향, 홍차, 람누스 프란굴라(*Rhamnus frangula*) 나무껍질, 셀비어(sage), 캄페체 나무, 서양꼭두서니(madder) 뿌리, 카테츄(catechu), 세드레(sedre) 및 알카넷 뿌리와 같은 천연 염료와 함께 사용될 수 있다. 이러한 염색 방법은 예전대 EP-A-404 868호, 특히 3페이지, 55행~4페이지 9행에 기재되어 있다.
- [0118] 또한, 화학식(1)의 염료는 캡핑된 디아조화 화합물과 조합되어 사용될 수 있다.
- [0119] 적합한 디아조화 화합물은 이를테면 WO 2004/019897호(페이지 1과 2의 연결부분)에 기재된 화학식(1)-(4)의 화합물과 동 문헌에 기재된 대응하는 수용성 커플링 성분(I)-(IV)이 있다.
- [0120] 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료와 조합되어 사용될 수 있는 또 다른 바람직한 염료나 염료 조합물은 하기에 기재되어 있다:
- [0121] (DC-01): WO 95/01772호, 2 이상의 양이온 염료 혼합물이 기재됨, p.2 7행~p.4 1행, 바람직하게는 p.4, 35행~p.8, 21행; 제제 p.11, 마지막 § ~ p.28, 19행;
- [0122] (DC-02): US 6,843,256호, 양이온 염료, 특히 화학식(1), (2), (3) 및 (4)의 화합물이 컬럼 1, 27행~컬럼 3, 20행에 기재된 것, 바람직하게는 실시예 1~4에서 제조된 화합물(컬럼 10, 42행~컬럼 13, 37행); 제제 컬럼 13, 38행~컬럼 15, 8행;
- [0123] (DC-03): EP 970 685호, 직접 염료가 기재됨, 특히 p2, 44행~p9, 56행 및 바람직하게는 p9, 58행~p48, 12행; 케라틴-함유 섬유의 염색 방법, 특히 p50, 15~43행; 제제 p50, 46행~p51, 40행;
- [0124] (DC-04): DE-A-19 713 698호, 직접 염료가 기재됨, 특히 p2, 61행~p3, 43행; 제제 p5, 26~60행;
- [0125] (DC-05): US 6,368,360호, 직접 염료(컬럼4, 1행~컬럼6, 31행) 및 산화제(컬럼6, 37행~39행)가 기재됨; 제제 컬럼 7, 47행~컬럼 9, 4행;
- [0126] (DC-06): EP 1 166 752호, 양이온 염료(p3, 22행~p4, 15행) 및 음이온성 UV 흡수제(p4, 27~30행)가 기재됨; 제제 p7, 50행~p9, 56행;
- [0127] (DC-07): EP 998,908호, 양이온성 직접 염료 및 피라졸로-[1,5-a]-피리미딘을 포함하는 산화 염색제가 기재됨(p2, 48행~p4, 1행); 염색 제제 p47, 25행~p50, 29행;
- [0128] (DC-08): FR-2 788 432호, 특히 p53, 1행~p63, 23행, 더욱 특히 p51~52에 기재된 양이온 염료와 Arianors와의 조합물, 가장 특히 베이식 브라운 17, 베이식 브라운 16, 베이식 레드 76 및 베이식 레드 118, 및/또는 적어도 하나의 베이식 엘로우 57, 및/또는 적어도 하나의 베이식 블루 99; 또는 아리아노렌 및/또는 산화성 염료의

조합물, 특히 p2, 16행~p3, 16행; 염색 제제, p53, 1행~p63, 23행;

[0129] (DC-09): DE-A-19 713 698호, 산화제, 산화 염료 및 직접 염료를 포함하는 퍼머-웨이브 고정액과 직접염료의 조합물이 기재됨; 특히 p4 65행~p5, 59행;

[0130] (DC-10): EP 850 638호, p2, 27행~p7, 46행 및 바람직하게는 p7, 20행~p.9, 26행에 기재된 디벨로퍼 화합물 및 산화제; 염색 제제 p2, 3~12행 및 30행~p14, 및 p28, 35행~p30, 20행; 바람직하게는 p30, 25행~p32, 30행;

[0131] (DC-11): US 6,190,421호, 1 이상의 산화 염료 전구체 및 경우에 따라 1 이상의 커플러를 함유하는 조성물(A), 1 이상의 직접 염료(컬럼5, 40행~컬럼7, 14행), 경우에 따라 유기 분말상 부형제 및/또는 무기 분말 부형제에 분산된 분말 형태의 조성물(B) 및 1 이상의 산화제를 함유하는 조성물(C)의 일시적 혼합물이 기재됨; 제제 컬럼 8, 60행~컬럼9, 56행;

[0132] (DC-12): US 6,228,129호, 1 이상의 공여체 존재하에서 1 이상의 산화 염기, 1 이상의 양이온성 직접 염료 및 1 이상의 2-전자 산화환원효소 유형의 효소를 포함하는 즉시 사용가능한 조성물이 기재됨, 특히 컬럼8, 17행~컬럼13, 65행; 컬럼2, 16행~컬럼25, 55행의 염색 제제, 다중 구획 염색 장치가 컬럼26, 13~24행에 기재됨;

[0133] (DC-13): WO 99/20235호, 1 이상의 양이온 염료 및 1 이상의 질산화된 벤젠 염료와 양이온성 직접 염료 및 니트로 벤젠 직접 염료와의 조성물이 다음에 기재되어 있음: p2, 1행~p7, 9행 및 p39, 1행~p40 11행, 바람직하게는 p8, 12행~p25, 6행, p26, 7행~p30, 15행; p1, 25행~p8, 5행, p30, 17행~p34, 25행, p8, 12행~p25, 6행, p35, 21~27행, 특히 p36, 1행~p37;

[0134] (DC-14): WO 99/20234호, 1 이상의 양이온성 직접 염료 및 1 이상의 자가 산화성 염료, 특히 벤젠, 인돌 및 인돌린 유도체를 포함하는 조성물, 바람직하게는 직접 염료가 p2, 19행~p26, 4행에 기재되어 있고, 자가 산화성 염료는 p26, 10행~p28, 15행에 기재되고; 염색 제제는 특히 p34, 5행~p35, 18행에 기재됨;

[0135] (DC-15): EP 850 636호, 1 이상의 직접 염료 및 커플러 성분으로서 1 이상의 메타-아미노페놀 유도체 및 1 이상의 디벨로퍼 화합물 및 산화제를 포함하는 산화 염료 조성물은 특히 p5, 41행~p7, 52행에 기재되어 있고, 염색 제제는 p19, 50행~p22, 12행에 기재됨;

[0136] (DC-16): EP-A-850 637호, 파라-페닐렌디아민 및 비스(페닐)알킬렌디아민으로부터 선택된 1 이상의 산화 염기 및 그의 산부가염, 메타-디페놀 및 그의 산부가염으로부터 선택된 1 이상의 커플러, 1 이상의 양이온성 직접 염료, 및 1 이상의 산화제를 포함하는 산화 염료 조성물은 특히 p6, 50행~p8, 44행에 기재되고; 염색 제제는 p21, 30행~p22, 57행에 기재됨

[0137] (DC-17): WO 99/48856호, 양이온성 커플러를 포함하는 산화 염료 조성물이 특히 p9, 16행~p13, 8행, 및 p11, 20행~p12, 13행에 기재되고, 염색 제제는 p36, 7행~p39, 24행에 기재됨;

[0138] (DC-18): DE 197 172 24호, 불포화 알데히드 및 커플러 화합물 및 일급 및 이급 아미노기 화합물, 질소-함유 헤테로사이클 화합물, 아미노산, 올리고펩티드, 방향족 히드록시 화합물, 및/또는 1 이상의 CH-활성 화합물을 포함하는 염색제가 p3, 42행~p5 25행에 기재되고, 염색 제제는 p8, 25행~p9, 61행에 기재됨.

[0139] 상기 문헌(DC-01~DC-18)에 기재된 염료 조합에서, 본 발명에 따른 화학식(1)의 염료는 염료 조합물 또는 염기 제제에 첨가될 수 있거나 또는 화학식(1)의 염료 1 이상으로 대체될 수 있다.

[0140] 본 발명은 화학식(1)의 화합물 1 이상을 포함하는, 유기 물질, 바람직하게는 케라틴-함유 섬유, 가장 바람직하게는 인간의 모발을 염색하기 위해 사용되는 제제에 관한 것이다.

[0141] 바람직하게는, 화학식(1)의 염료는 유기 물질 처리용, 바람직하게는 염색용 조성물에 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.001~5 중량%, 특히 0.005~4 중량%, 보다 특히 0.2~3 중량%의 양으로 혼입된다.

[0142] 상기 제제는 상이한 기술 형태로 케라틴-함유 섬유, 바람직하게는 인간 모발 상에 도포될 수 있다.

[0143] 제제의 기술 형태는 예컨대 용액, 특히 진한 수성 또는 수성 알코올 용액, 크림, 포움, 샴푸, 분말, 겔 또는 에멀젼이다.

[0144] 통상적으로 염색 조성물은 50~100g의 양으로 케라틴-함유 섬유에 도포된다.

[0145] 제제의 바람직한 형태는 즉시 사용가능한 조성물 또는 미국특허 6,190,421호, 컬럼 2, 16~31행에 기재된 바와

같은 다구획 염색 장치 또는 "키트" 또는 다른 다구획 포장 시스템이다.

[0146] 즉시 사용가능한 염색 조성물의 pH 값은 보통 2~11, 바람직하게는 5~10이다.

[0147] 바람직하게는 환원에 안정하지 않은 염색 조성물은 염색 과정 바로 직전에 산화제를 갖지 않는 조성물과 함께 제조된다.

[0148] 본 발명의 다른 바람직한 구체예는 화학식(1)의 염료가 분말 형태인 염료의 제제에 관한 것이다.

[0149] 분말 제제는 이를테면 DE 197 13 698, p2, 26~54행 및 p3, 51행~p4, 25 행 및 p4, 41행~p5, 59행에 기재된 바와 같이 안정성 및/또는 용해성 문제가 있는 경우 바람직하게 사용된다.

[0150] 적합한 화장품 헤어 케어 제제는 헤어 트리트먼트 제제, 예컨대 샴푸 및 헤어컨디셔너 형태의 모발 세척 제제, 헤어 케어 제제, 예컨대 스프레이, 크림, 젤, 로션, 무스 및 오일과 같은 예비처리 제제 또는 리브-온(leave-on) 제품, 헤어 토닉, 스타일링 크림, 스타일링 젤, 포마드, 헤어 린스, 트리트먼트 팩, 인텐시브 헤어 트리트먼트, 헤어-구조화 제제, 예컨대 퍼머 웨이브(핫 웨이브, 마일드 웨이브, 콜드 웨이브)용 헤어 웨이브 제제, 헤어 스트레이트 제제, 액체 헤어 세팅 제제, 헤어 품, 헤어스프레이, 탈색 제제, 예컨대 과산화수소 용액, 라이트닝 샴푸, 탈색 크림, 탈색 분말, 탈색 페이스트 또는 오일, 일시적, 반영구적 또는 영구적 헤어 착색제, 자가 산화 염료를 함유하는 제제, 또는 헨나 또는 카모마일과 같은 천연 헤어 착색제이다.

[0151] 인간의 모발에 사용하는 경우, 본 발명의 염색 조성물은 통상 수성 화장품 담체에 혼입될 수 있다. 적합한 수성 화장품 담체는 예컨대 케라틴-함유 섬유에 사용하기에 적합한 W/O, O/W, O/W/O, W/O/W 또는 PIT 에멀젼 및 모든 종류의 마이크로에멀젼, 크림, 스프레이, 에멀젼, 젤, 분말 및 계면활성제-함유 발포 용액, 예컨대 샴푸 또는 기타 제제를 포함한다. 이러한 사용 형태는 예컨대 Research Disclosure 42448(1999년 8월)에 자세하게 기재되어 있다. 필요한 경우, 미국특허 3 369 970호, 칼럼 1, 70행 내지 칼럼 3, 55행에 기재된 바와 같이 염색 조성물을 무수 담체에 혼입시킬 수 있다. 본 발명에 따른 염색 조성물은 염색 빗 또는 염색 브러쉬를 사용하는 DE-A-3 829 870호에 기재된 염색 방법에 매우 적합하다.

[0152] 수성 담체의 성분은 본 발명의 염색 조성물에 통상의 양으로 존재하며, 예컨대 유화제는 염색 조성물에 전체 염색 조성물의 0.5~30 중량% 농도로 존재할 수 있고, 또 증점제(thickener)는 전체 염색 조성물의 0.1~25 중량% 농도로 존재한다.

[0153] 염색 조성물에 대한 다른 담체는 예컨대 "Dermatology", Ch. Culnan, H. Maibach 편찬, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basle, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, chapter 7, pages 248-250, 특히 p.243, 1행~p.244, 12행에 기재되어 있다.

[0154] 예컨대, 샴푸는 다음 조성을 갖는다:

[0155] 화학식(1)의 염료 0.01~5 중량%;

[0156] 이나트륨 PEG-5 라우릴시트레이트 설포숙시네이트, 나트륨 라우레트 설페이트 8 중량%;

[0157] 나트륨 코코암포아세테이트 20 중량%;

[0158] 메톡시 PEG/PPG-7/3 아미노프로필 디메티콘 0.5 중량%;

[0159] 헤드록시프로필 구아 헤드록시프로필트리모늄 클로라이드 0.3 중량%;

[0160] PEG-200 수소화된 글리세릴 팔메이트; PEG-7 글리세릴 코코에이트 2.5 중량%;

[0161] PEG-150 디스테아레이트 0.5 중량%;

[0162] 시트르산 2.2 중량%;

[0163] 향료, 보존제; 및

[0164] 물 100% 이루도록 부가.

[0165] 화학식(1)의 염료는 액체 내지 페이스트상 제제(수성 또는 비수성) 또는 무수 분말 형태로 저장될 수 있다.

[0166] 염료 및 보조제를 액체 제제로 저장할 때, 이 제제는 화합물의 반응을 줄이기 위하여 실질적으로 무수이어야 한다.

[0167] 본 발명에 따른 염색 조성물은 활성 성분, 이러한 제제용으로 공지된 첨가제 또는 보조제, 예컨대 계면활성제,

용매, 염기, 산, 향료, 중합성 보조제, 중점제 및 광안정화제를 포함할 수 있다.

[0168] 이하의 보조제가 본 발명의 모발 염색 조성물에 바람직하게 사용된다:

- 비이온성 중합체, 예컨대 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체 및 폴리실옥산;

- 양이온성 중합체, 예컨대 4급화된 셀룰로오스 에테르, 4급 기를 갖는 폴리실옥산, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드중합체, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드 및 아크릴산의 공중합체 (Merquat[®] 280 상품명으로 구입가능) 및 모발 염색에서 그의 용도는 예컨대 DE-A-4 421 031호 p.2, 20~49행 또는 EP-A-953 334호에 기재됨;

- 아크릴아미드/디메틸디알릴암모늄 클로라이드 공중합체, 디에틸-설페이트-4급화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트/비닐피롤리돈 공중합체, 비닐피롤리돈/이미다졸리늄 메토클로라이드 공중합체;

- 4급화된 폴리비닐 알코올;

- 쯔비터이온성 및 양쪽성 중합체, 예컨대 아크릴아미도프로필-트리메틸암모늄 클로라이드/아크릴레이트 공중합체 및 옥틸아크릴아미드/메틸 메타크릴레이트/t-부틸아미노에틸메타크릴레이트/2-히드록시프로필 메타크릴레이트 공중합체;

- 음이온성 중합체, 예컨대 폴리아크릴산, 가교된 폴리아크릴산, 비닐 아세테이트/크로톤산 공중합체, 비닐피롤리돈/비닐 아크릴레이트 공중합체, 비닐 아세테이트/부틸 말레이트/이소보르닐 아크릴레이트 공중합체, 메틸 비닐 에테르/말레산 무수물 공중합체 및 아크릴산/에틸 아크릴레이트/N-t-부틸 아크릴아미드 삼중합체;

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

- 구조화제, 예컨대 글루코오스 및 말레산;

- 헤어 컨디셔닝 화합물, 예컨대 콩 레시틴, 계란 레시틴, 세팔린과 같은 인지질, 실리콘 오일 및 예컨대 DE-A-197 29 080호, 특히 p.2, 20행 ~49행, EP-A-834 303호, 특히 p.2, 18행~p.3, 2행, 또는 EP-A-312 343호, 특히 p.2, 59행~p3, 11행에 기재된 바와 같은 컨디셔닝 화합물;

- 단백질 가수분해물, 특히 엘라스틴, 콜라겐, 케라틴, 유 단백질, 콩 단백질 및 밀 단백질 가수분해물, 이들과 지방산의 축합 생성물 및 또한 4급화된 단백질 가수분해물;

- 향료 오일, 디메틸 이소소르비톨 및 시클로텍스트린;

- 용해화제, 예컨대 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 디에틸렌 글리콜;

- 비듬방지 활성성분, 예컨대 피로크톤, 올라민 및 아연 오마딘;

- pH를 조정하기 위한 물질;

- 판테놀, 판토테닌산, 알란토인, 피롤리돈카르복시산 및 그의 염, 식물 추출물 및 비타민과 같은 활성성분;

- 콜레스테롤;

- 다음 표에 수록된 것과 같은 광 안정화제 및 UV 흡수제:

표 1: 본 발명의 염료 조성물에 사용될 수 있는 UV 흡수제

번호	화학명칭	CAS No.
1	(+/-)-1,7,7-트리메틸-3-[(4-메틸페닐)메틸렌]비시클로[2.2.1]헵탄-2-온	36861-47-9
2	1,7,7-트리메틸-3-(페닐메틸렌)비시클로[2.2.1]헵탄-2-온	15087-24-8
3	(2-히드록시-4-메톡시페닐)(4-메틸페닐)메타논	1641-17-4
4	2,4-디히드록시벤조페논	131-56-6
5	2,2',4,4'-데트라히드록시벤조페논	131-55-5
6	2-히드록시-4-메톡시벤조페논;	131-57-7
7	2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논	131-54-4
8	2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논	131-53-3
9	1-[4-(1,1-디메틸에틸)페닐]-3-(4-메톡시페닐)프로판-1,3-디온	70356-09-1
10	3,3,5-트리메틸 시클로헥실-2-히드록시 벤조에이트	118-56-9
11	이소펜틸 p-메톡시신나메이트	71617-10-2
12	멘틸- <i>o</i> -아미노벤조에이트	134-09-8
13	멘틸 살리실레이트	89-46-3
14	2-에틸헥실 2-시아노,3,3-디페닐아크릴레이트	6197-30-4
15	2-에틸헥실 4-(디메틸아미노)벤조에이트	21245-02-3
16	2-에틸헥실 4-메톡시신나메이트	5466-77-3
17	2-에틸헥실 살리실레이트	118-60-5
18	벤조산, 4, 4', 4''-(1, 3, 5-트리아진-2, 4,6-트리일트리아미노)트리스-, 트리스(2-에틸헥실)에스테르; 2,4,6-트리아닐리노-(<i>p</i> -카르보-2'-에틸헥실-1'-옥시)-1,3,5-트리아진	88122-99-0
19	벤조산, 4-아미노-, 에틸 에스테르, 옥시란을 갖는 종합체	113010-52-9
20	2-프로펜아미드, N-[[4-[(4,7,7-트리메틸-3-옥소비시클로[2.2.1]헵트-2-일리덴)메틸]페닐]메틸]-, 동종증합체	147897-12-9
21	트리에탄올아민 살리실레이트	2174-16-5
22	2,2'-메틸렌-비스-[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-데트라메틸-부틸)-페놀]	103597-45-1
23	2,4-비스{[4-(2-에틸헥실옥시)-2-히드록시]-페닐}-6-(4-메톡시페닐)-(1,3,5)-트리아진 (Tinosorb S)	187393-00-6

표 1: 본 발명의 염료 조성물에 사용될 수 있는 UV 흡수제

번호	화학명칭	CAS No.
24	벤조산, 4,4'-[[6-[[4-[(1,1-디메틸에틸)아미노]카르보닐]페닐]아미노]1,3,5-트리아진-2,4-디일]디이미노비스-, 비스(2-에틸헥실)-에스테르	154702-15-5
25	페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-[2-메틸-3-[1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸실릴)옥시]디실옥사닐]프로필]-	155633-54-8
26	디메티코디에틸벤잘밀로네이트	207574-74-1
27	벤조산, 2-[4-(디에틸아미노)-2-히드록시벤조일]-, 헥실 에스테르	302776-68-7
28	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(4-메톡시)페닐]-	7753-12-0
29	1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[4-[(2-에틸헥실)옥시]페닐]-	208114-14-1
30	2-프로펜산, 3-(1H-이미다졸-4-일)-	104-98-3
31	벤조산, 2-히드록시-, [4-(1-메틸에틸)페닐]메틸 에스테르	94134-93-7
32	1,2,3-프로판트리올, 1-(4-아미노벤조에이트)	136-44-7
33	벤젠아세트산, 3,4-디메톡시-a-옥소-	4732-70-1
34	2-프로펜산, 2-시아노-3,3-디페닐-, 에틸 에스테르	5232-99-5
35	안트랄닌산, p-멘트-3-일 에스테르	134-09-8
36	1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민, N,N'-비스[4-[5-(1,1-디메틸프로필)-2-벤조옥사졸릴]페닐]-N''-(2-에틸헥실)- 또는 Uvasorb K2A	288254-16-0
37	2-히드록시-4-메톡시 벤조페논-5-설폰산	4065-45-6
38	알파-(2-옥소보른-3-일리렌)톨루엔-4-설폰산 및 그의 염	56039-58-8
39	메틸 N,N,N-트리메틸-4-[(4,7,7-트리메틸-3-옥소비시클로[2,2,1]헵트-2-일리렌)메틸]아닐리늄 설페이트;	52793-97-2
40	4-아미노벤조산	150-13-0
41	2-페닐-1H-벤조이미다졸-5-설폰산	27503-81-7
42	3,3'-(1,4-페닐렌디메틸렌)비스[7,7-디메틸-2-옥소-비시클로[2.2.1]헵탄-1-메탄설폰산]	90457-82-2
43	1H-벤즈이미다졸-4,6-디설폰산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-, 이나트륨 염	180898-37-7
44	벤젠설폰산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-(1-메틸프로필)-, 일나트륨 염	92484-48-5
45	1-도데칸아미늄, N-[3-[(4-(디메틸아미노)벤조일]아미노]프로필]-N,N-디메틸-, 4-메틸벤젠설폰산과의 염 (1:1)	156679-41-3
46	1-프로판아미늄, N,N,N-트리메틸-3-[(1-옥소-3-페닐-2-프로펜일)아미노]-, 클로라이드	177190-98-6
47	1H-벤즈이미다졸-4,6-디설폰산, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스-	170864-82-1

[0187]

표 1: 본 발명의 염료 조성물에 사용될 수 있는 UV 흡수제

번호	화학명칭	CAS No.
48	1-프로판아미늄, 3-[[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]-1-옥소프로필]아미노]-N,N-디에틸-N-메틸-, 메틸 설페이트 (염)	340964-15-0
49	2,2'-비스(1,4-페닐렌)-1H-벤즈이미다졸-4,6-디설폰산 일나트륨 염 또는 이나트륨페닐 디벤즈이미다졸 태트라설포네이트 또는 Neoheliolan AP	349580-12-7,

[0188]

UV 흡수제의 사용은 천연 및 염색 모발을 햇빛에 의한 손상으로부터 효과적으로 보호할 수 있고 염색된 모발의 세척 견뢰도를 증가시킬 수 있다.

- [0190] 또한, 이하의 UV 흡수제 또는 조합물이 본 발명에 다른 염색 조성물에 사용될 수 있다:
- [0191] - 예컨대 WO 01/36396호, 특히 1페이지, 20행 내지 2페이지 24행, 바람직하게는 3-5페이지 및 26-37페이지에 기재된 바와 같은 양이온성 벤조트리아졸 UV 흡수제;
- [0192] - WO 01/36396호, 특히 11페이지, 14행 내지 18페이지에 기재된 바와 같은 산화방지제와 조합된 양이온성 벤조트리아졸 UV;
- [0193] - 미국 특허 5 922 310호, 특히 칼럼 2, 1-3행에 기재된 바와 같은, 산화방지제와 조합된 UV 흡수제;
- [0194] - 미국특허 4 786 493호, 특히 칼럼 1, 42 내지 칼럼 2, 7행, 및 바람직하게는 칼럼 3, 43행 내지 칼럼 5, 20 행에 기재된 바와 같은, 산화방지제와 조합된 UV 흡수제;
- [0195] - 미국특허 5 830 441호, 특히 칼럼 4, 53-56행에 기재된 바와 같은, UV 흡수제의 조합물;
- [0196] - WO 01/36396호, 특히 11페이지, 9-13행에 기재된 바와 같은 UV 흡수제의 조합물;
- [0197] - WO 98/22447호, 특히 1페이지, 23행 내지 2페이지, 4행 및 바람직하게는 2페이지, 11행 내지 3페이지, 15행 및 가장 바람직하게는 6-7페이지 및 12-16페이지에 기재된 바와 같은 트리아진 유도체.
- [0198] 적합한 화장품 제제는 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.05~40 중량%, 바람직하게는 0.1~20 중량%의 UV 흡수제 1 이상을 함유할 수 있다:
- [0199] - 당 에스테르, 폴리올 에스테르 또는 폴리올 알킬 에테르와 같은 컨시스턴시 조절제;
- [0200] - 스퍼마세티, 밀납, 몬탄 왁스, 파라핀, 지방 알코올 및 지방산 에스테르와 같은 지방 및 왁스;
- [0201] - 지방산 알칸올아미드;
- [0202] - 예컨대 EP-A-801 942호, 3 페이지 44-55행에 기재된 바와 같은 150~50,000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜;
- [0203] - EDTA, NTA 및 포스폰산과 같은 착화제;
- [0204] - 예컨대 EP-A-962 219호, 특히 27 페이지 18-38행에 광범위하게 기재된 바와 같은 폴리올 및 폴리올 에테르와 같은 팽윤제 및 침투 물질, 예컨대 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 부틸 글리콜, 벤질 알코올, 카보네이트, 수소 카보네이트, 구아니딘, 우레아 및 제1급, 제2급 및 제3급 포스페이트, 이미다졸, 탄닌, 피롤;
- [0205] - 라텍스와 같은 불투명화제;
- [0206] - 에틸렌 글리콜 모노- 및 디-스테아레이트와 같은 진주광택제;
- [0207] - 프로판-부탄 혼합물, N₂O, 디메틸 에테르, CO₂ 및 공기와 같은 추진제, 및
- [0208] - 산화방지제; 바람직하게는 ip.com (IPCOM #000033153D)에 기재된 바와 같은 폐놀성 산화방지제 및 입체장애 니트록실 화합물;
- [0209] - EP-A-970 687호에 기재된 바와 같은 당-함유 중합체;
- [0210] - WO 00/10517호에 기재된 바와 같은 4급화 암모늄 염;
- [0211] - 2,4,4'-트리클로로-2'-하드록시디페닐 에테르, 클로르헥시딘 (1,6-디(4-클로로페닐-비구아니도)헥산) 또는 TCC (3,4,4'-트리클로로카르바닐리드)와 같은 그램 양성 세균에 대한 특수한 작용을 갖는 보존제와 같은 세균 억제제. 다수의 방향족 물질 및 에테르성 오일이 향미생물 특성을 갖는다. 전형적인 예는 클로브 오일, 민트 오일 및 타임 오일 중의 활성성분 오이게놀, 멘톨 및 티몰이다. 관심을 두고 있는 천연 털취제는 라임 꽃 오일에 조제하는 테르펜 알코올 파르네솔 (3,7,11-트리메틸-2,6,10-도데카트리엔-1-올)이다. 글리세롤 모노라우레이트는 정균제인 것으로 밝혀졌다. 존재하는 부가적인 세균 억제제의 양은 통상 제제의 고체 함량을 기준으로 하여 0.1~2 중량%이다.
- [0212] 본 발명에 따른 염색 조성물은 1 이상의 계면활성제를 일반적으로 포함한다.
- [0213] 적합한 계면활성제는 쯔비터이온 또는 양쪽성 이온, 보다 바람직하게는 음이온성, 비이온성 및/또는 양이온성

계면활성제이다.

[0214] 본 발명에 따른 제제에 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성제는 인체에 사용하기에 적합한 음이온성 계면활성 물질을 포함한다. 이러한 물질은 예컨대 카르복실레이트, 설페이트, 설포네이트 또는 포스페이트 기와 같은 수 용성을 부여하는 음이온성 기 및 10 내지 22개 탄소원자를 갖는 친유성 알킬 기를 특징으로 한다. 또한 글리콜 또는 폴리글리콜 에테르 기, 에스테르, 에테르 및 아미드 기 및 또한 히드록시 기가 분자에 존재할 수 있다. 나트륨, 칼륨 또는 암모늄염 또는 알칸올 기에 2 또는 3개 탄소원자를 갖는 모노-, 디- 또는 트리-알칸올암모늄염 형태의 적합한 음이온성 계면활성제의 예는 다음과 같다:

[0215] - 10 내지 22개 탄소원자를 갖는 선상 지방산(비누),

[0216] - 화학식 $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ (식중, R은 10 내지 22개 탄소원자를 갖는 선상 알킬 기이고 또 x는 0 또는 1~16임)의 에테르 카르복시산,

[0217] - 아실 기에 10 내지 18개 탄소원자를 갖는 아실 사르코사이드,

[0218] - 아실 기에 10 내지 18개 탄소원자를 갖는 아실 타우라이드,

[0219] - 아실 기에 10 내지 18개 탄소원자를 갖는 아실 이소티오네이트,

[0220] - 알킬기에 8 내지 18개 탄소원자를 갖는 설포숙신산 모노- 및 디-알킬 에스테르 및 알킬기 내에 8 내지 18개 탄소원자와 1 내지 6개 옥시에틸 기를 갖는 설포숙신산 모노알킬폴리옥시에틸 에스테르,

[0221] - 12 내지 18개 탄소원자를 갖는 선상 알칸설포네이트,

[0222] - 12 내지 18개 탄소원자를 갖는 선상 α -올레핀 설포네이트,

[0223] - 12 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방산의 α -설포 지방산 메틸 에스테르,

[0224] - 화학식 $R'-O-(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ (식중, R'은 10 내지 22개 탄소원자를 갖는 바람직하게는 선상 알킬 기이고 또 x'는 0 또는 1~12임)의 알킬 설페이트 및 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트,

[0225] - DE-A-3 725 030호에 따른 표면 활성 히드록시설포네이트의 혼합물;

[0226] - DE-A-3 723 354호, 특히 p.4, 42행~62행에 따른 설페이트화된 히드록시알킬폴리에틸렌 및/또는 히드록시알킬렌프로필렌 글리콜 에테르,

[0227] - DE-A-3 926 344호, 특히 p.2, 36행~54행에 따른 12 내지 24개 탄소원자와 1 내지 6개 이중결합을 갖는 불포화 지방산의 설포네이트,

[0228] - 2 내지 15 분자의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드와 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 지방 알코올과의 부가 생성물인, 타르타르산 및 시트르산과 알코올의 에스테르, 또는

[0229] - WO 00/10518호, 특히 p.45, 11행 내지 p.48, 3행에 기재된 바와 같은 음이온성 계면활성제.

[0230] 바람직한 음이온성 계면활성제는 알킬기에 10 내지 18개 탄소원자를 갖고 또 분자 내에 12개 이하의 글리콜 에테르 기를 갖는 알킬 설페이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트 및 에테르 카르복시산, 특히 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산 및 팔미트산과 같은 포화 및 특히 불포화 C_8-C_{22} 카르복시산의 염이다.

[0231] 분자 내에 1 이상의 4급 암모늄 기 및 1 이상의 $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$ 기를 갖는 계면활성 화합물을 "쓰비터이온성 계면활성제"라 칭한다. N-알킬-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트와 같은 소위 베타인, 예컨대 코코알킬디메틸암모늄 글리시네이트, N-아실아미노프로필-N,N-디메틸암모늄 글리시네이트, 예컨대 코코아실아미노프로필디메틸암모늄 글리시네이트, 및 알킬 또는 아실 기 내에 8 내지 18개 탄소원자를 갖는 2-알킬-3-카르복시메틸-3-히드록시에틸이미다졸린 및 또한 코코아실아미노에틸히드록시에틸카르복시메틸 글리시네이트가 바람직하다. 바람직한 쓰비터이온성 계면활성제는 CTFA 명칭 코카미도프로필 베타인으로 공지된 지방산 아미드 유도체이다.

[0232] 양쪽성 계면활성제는 C_8-C_{18} -알킬 또는 -아실 기 이외에, 분자 내에 1 이상의 자유 아미노 기 및 1 이상의 $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기를 함유하며 내부염을 형성할 수 있는 계면-활성 화합물로서 이해된다. 적합한 양쪽성 계면활성제의 예는 N-알킬글리신, N-알킬프로피온산, N-알킬아미노부티르산, N-알킬이미노디프로피온산, N-히드록시에틸-N-알킬아미도-프로필글리신, N-알킬타우린, N-알킬사르코신, 2-알킬아미노프로피온산 및 알킬아미노아세트산을

포함하며, 이들 각각은 알킬기 내에 약 8 내지 18개 탄소원자를 갖는다. 특히 바람직한 양쪽성 계면활성제는 N-코코알킬아미노프로피오네이트, 코코아실아미노에틸아미노프로피오네이트 및 C₁₂–C₁₈아실사르코신이다.

[0233] 비이온성 계면활성제는 WO 00/10519호 특히 p.45, 11행 내지 p.50, 12행에 기재되어 있다. 비이온성 계면활성제는 친수성 기로서 예컨대 폴리올 기, 폴리알킬렌 글리콜 에테르 기 또는 폴리올 및 폴리글리콜 에테르 기의 조합을 함유한다. 이러한 화합물은 예컨대 다음과 같다:

[0234] - 2~30몰의 에틸렌 옥사이드 및/또는 0~5몰의 프로필렌 옥사이드와 8 내지 22개 탄소원자를 갖는 선상 지방 알코올의 부가 생성물, 이때 지방산은 12 내지 22개 탄소원자를 갖고 또 알킬페놀은 알킬기 내에 8 내지 15개 탄소원자를 갖는다;

[0235] - 1~30몰의 에틸렌 옥사이드와 글리세롤의 부가 생성물의 C₁₂–C₂₂지방산 모노- 및 디-에스테르,

[0236] - C₈–C₂₂알킬-모노- 및 -올리고-글리코시드 및 에톡시화된 그의 유사체,

[0237] - 5~60몰의 에틸렌 옥사이드와 피마자 오일 및 수소화된 피마자 오일의 부가 생성물,

[0238] - 에틸렌 옥사이드와 소르비탄 지방산 에스테르의 부가 생성물,

[0239] - 에틸렌 옥사이드와 지방산 알칸올아미드의 부가 생성물.

[0240] 에틸렌 및/또는 프로필렌 옥사이드와 지방 알코올의 부가 생성물 또는 이러한 부가 생성물의 유도체인 계면활성제는 "정상" 상동체 분포를 갖는 생성물이거나 또는 제한된 상동체 분포를 갖는 생성물일 수 있다. "정상" 상동체 분포는 알칼리 금속, 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 알코올레이트를 촉매로 사용한 지방 알코올과 알킬렌 옥사이드의 반응에서 얻어진 상동체의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 반면에, 제한된 상동체 분포는 예컨대 하이드로탈사이트, 에테르 카르복시산의 알칼리 금속 염, 알칼리 금속 산화물, 수산화물 또는 알코올레이트를 촉매로 사용할 때 얻어진다.

[0241] 제한된 동족 분포를 갖는 생성물의 사용이 바람직하다.

[0242] 본 발명에 따른 염색 조성물에 사용될 수 있는 양이온성 계면활성제의 예는 특히 4급화된 암모늄 화합물이다. 알킬트리메틸암모늄 클로라이드, 디알킬디메틸암모늄 클로라이드 및 트리알킬메틸암모늄 클로라이드와 같은 암모늄 할라이드, 예컨대 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄 클로라이드, 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸암모늄 클로라이드, 라우릴디메틸벤질암모늄 클로라이드 및 트리세틸메틸암모늄 클로라이드이다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 양이온성 계면활성제는 4급화된 단백질 가수분해물이다.

[0243] 본 발명에서 또한 적합한 것은 양이온성 실리콘 오일, 예컨대 시판되는 제품 Q2-7224 (제조사: 다우 코닝: 안정화된 트리메틸실릴아모디메티콘), 다우 코팅 929 에멀젼 (히드록시아미노-변성된 실리콘 함유, 이후 아모디메티콘으로 칭함), SM-2059 (제조사: 제네랄 일렉트릭), SLM-55067 (제조사: Wacker) 및 Abil^R-Quat 3270 및 3272 (제조사: Th. Goldschmidt; 디4급화된 폴리디메틸실록산, 쿼터늄-80) 또는 WO 00/12057, 특히 45페이지, 9행 내지 55페이지 2행에 기재된 바와 같은 실리콘이다.

[0244] 알킬아미도아민, 특히 상표명 Tego Amid[®] 18로 입수할 수 있는 스테아릴아미도프로필디메틸아민과 같은 지방산 아미도아민은, 본 발명의 염색 조성물에 계면활성제로서 바람직하다. 이들은 양호한 컨디셔닝 작용 뿐만 아니라 양호한 생분해성을 특징으로 한다.

[0245] 4급화 에스테르 화합물, 소위 "에스테르퀴츠", 예컨대 상표명 Stepantex[®]으로 입수할 수 있는 메틸 히드록시알킬디알코일옥시알킬암모늄 메토설페이트는 아주 용이하게 생분해될 수 있다.

[0246] 양이온성 계면활성제로 사용될 수 있는 4급화 당 유도체의 예는 CTFA 명명법에 따라서 "라우릴 메틸 글루세트-10 히드록시프로필 디모늄 클로라이드"로 불리는 상표명 Gluquat[®] 100이다.

[0247] 계면활성제로 사용되는 알킬기-함유 화합물은 단일 물질일 수 있지만, 식물 또는 동물 기원의 천연 원료의 사용이 이러한 물질의 제조면에서 일반적으로 바람직하며, 그 결과 수득한 이러한 물질의 혼합물은 사용된 특정 출발 물질에 따라 상이한 알킬 사슬 길이를 갖는다.

[0248] 화학식(1)의 염료는 유기 염료, 바람직하게는 케라틴-함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

- [0249] 본 발명의 더 바람직한 구체예는 화학식(1)의 염료를 사용하여 케라틴-함유 섬유를 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0250] 상기 방법은,
- [0251] (a) 케라틴 섬유를 화학식(1)의 1 이상의 화합물과 접촉시키고,
- [0252] (b) 섬유를 방치시킨 다음, 또
- [0253] (c) 섬유를 헹구는 것을 포함한다.
- [0254] 염색 방법은 WO 01/66646호, 15페이지, 32행 내지 16 페이지, 2행에 기재되어 있다.
- [0255] 다른 바람직한 방법은 환원제 존재하에서 모발을 처리하는 것을 포함한다.
- [0256] 바람직한 환원제는 예컨대 티오글리콜산 또는 그의 염, 글리세린 모노티오글리콜레이트, 시스테인, 2-머캅토프로피온산, 2-머캅토에틸아민, 티오락트산, 티오글리세린, 나트륨 설파이트, 디티오나이트, 암모늄 설파이트, 나트륨 비설파이트, 나트륨 메타비설파이트, 하이드로퀴논, 포스핀, 보로하이드라이드, 시아노보로하이드라이드, 트리아세톡시 보로하이드라이드, 트리메톡시 보로하이드라이드 염(나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘 4급염)이다.
- [0257] 또한 본 발명은, 모발을
- [0258] a) 경우에 따라 환원제,
- [0259] b) 상기 정의한 바와 같은 화학식(1)의 단일 티올 염료 1 이상, 또
- [0260] c) 산화제로 처리하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0261] 상기 환원제로 처리하는 단계(a)는 0.1 초~30 분, 예를 들면 0.1 초~10 분 정도로 짧은 기간 동안 실시될 수 있다.
- [0262] 모발에 염료 혼합물을 적용하는 것은 15~100°C의 온도 범위에서 실시될 수 있다. 일반적으로 실온에서 실시될 수 있다.
- [0263] 반응 단계의 순서는 일반적으로 그리 중요하지 않으며, 환원제는 처음에 또는 마지막 단계에 도포될 수 있다.
- [0264] 통상, 산화제는 산 또는 염기와 함께 적용한다.
- [0265] 산은 예컨대 시트르산, 인산 또는 타르트레이트산이다.
- [0266] 염기는 예컨대 수산화나트륨, 암모니아 또는 모노에탄올아민이다.
- [0267] 화학식(1)의 염료는 전체 모발 착색에 적합하며, 즉 첫번째로 모발을 염색하고, 이후에 채염색하거나, 머리 다발 또는 모발의 일부의 염색에 적합하다.
- [0268] 화학식(1)의 염료는 손, 빗, 브러시, 또는 병, 또는 빗이나 노즐과 함께 들어있는 병으로 마사지하는 것에 의해 모발에 적용된다.
- [0269] 케라틴-함유 섬유를 화학식(1)의 1 이상의 염료, 염기 및 산화제로 처리하는 것을 포함하는 케라틴-함유 섬유를 염색하는 방법이 바람직하다.
- [0270] 산화 염색 방법은 통상 라이트닝(lightening)을 포함하며, 즉 염기성 pH에서 케라틴-함유 섬유에 염기 및 과산화수소 수용액의 혼합물을 도포하고, 도포된 혼합물을 모발 상에서 방치한 다음 모발을 헹구어 내는 것을 포함한다. 모발 염색의 경우에서 멜라닌이 라이트닝되고 모발은 염색된다.
- [0271] 멜라닌의 라이트닝은 백발(grey hair)의 경우에 균일한 염색을 가능하게 하고 또 천연 착색된 모발의 경우에서 색의 발현, 즉 보다 더 보기 좋게 하는 효과를 갖는다.
- [0272] 일반적으로, 산화제 함유 조성물은 15~45°C에서 섬유 상에 0.1초~15분, 특히 0.1초~5분 동안 보통 30~200 g의 양으로 방치된다.
- [0273] 산화제는 예컨대 퍼설페이트 또는 희석 과산화수소 용액, 과산화수소 에멀젼 또는 과산화수소 겔, 알칼리 토금 속 과산화물, 유기 퍼옥사이드, 예컨대 우레아 퍼옥사이드, 멜라민 퍼옥사이드이며, 또는 반영구적, 직접 모발 염색을 기본으로 하는 색조 분말이 사용되는 경우 알칼리 금속 브로메이트 고정액 또는 효소가 사용될 수 있다.

[0274] 더욱 바람직한 산화제는 다음과 같다:

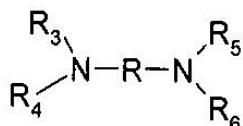
- 예컨대 WO 97/20545호, 특히 9페이지, 5-9행에 기재된 바와 같은 밝은 색상을 얻기 위한 산화제,

- DE-A-19 713 698호, 특히 4페이지, 52-55행 및 60-61행 또는 EP-A-1 062 940호, 특히 6페이지, 41-47행 (및 상응하는 WO 99/40895호)에 기재된 바와 같은 퍼머-웨이브 고정액 형태의 산화제.

[0277] 보다 바람직한 산화제는 과산화수소로서, 상응하는 조성물의 약 2~30 중량%, 보다 바람직하게는 약 3~20 중량%, 가장 바람직하게는 6~12 중량% 농도로 사용된다.

[0278] 산화제는 본 발명에 따른 염색 조성물에 전체 염색 조성물을 기준으로 0.01%~6%, 특히 0.01%~1%의 양으로 존재할 수 있다.

[0279] 일반적으로, 산화제를 사용한 염색은 염기 존재하에서 실시되며, 염기는 예컨대 암모니아, 알칼리 금속 카보네이트, 토금속(칼륨 또는 리튬) 카보네이트, 알칸올 아민, 예컨대 모노-, 디- 또는 트리에탄올아민, 알칼리 금속(나트륨) 수산화물, 토금속 수산화물, 또는 하기 화학식의 화합물이다:



[0280] 상기 식에서,

[0281] R은 OH 또는 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 프로필렌 잔기이고,

[0283] R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄알킬 또는 히드록시-(C₁-C₄알킬)이다.

[0284] 산화제 함유 조성물의 pH 값은 통상 약 2~7, 특히 약 2~5이다.

[0285] 화학식(1)의 염료를 포함하는 제제를 케라틴-함유 섬유, 바람직하게는 모발에 도포하는 바람직한 방법은 WO 97/20545호 p. 4, 19~27행에 기재된 바와 같은 다구획 염색 장치 또는 키트 또는 다른 다구획 팩키지 시스템을 이용하는 것이다.

[0286] 제 1 구획은 예컨대 화학식(1)의 1 이상의 염료 및 경우에 따라 직접 염료 및 염기성제를 포함하고, 또 제2 구획에는 산화제를 포함하거나; 제1 구획에는 화학식(1)의 1 이상의 염료 및 경우에 따라 직접 염료를 포함하고 제2 구획에는 염기성제를 포함하며 또 제3 구획에는 산화제를 포함한다.

[0287] 본 발명의 더욱 바람직한 구체예는

[0288] (a) 화학식(1)의 1 이상의 염료 및 경우에 따라 1 이상의 커플러 화합물 및 1 이상의 디벨로퍼 화합물, 및 경우에 따라 1 이상의 다른 염료를 함유하는 산화제를 혼합하고, 또

[0289] (b) 케라틴-함유 섬유를 단계 (a)에서 제조한 혼합물과 접촉하는 것을 포함하는, 모발을 산화성 염료로 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0290] 무 산화제 조성물의 pH 값은 통상 3~11이고, 특히 5~10, 가장 특히 약 9~10이다.

[0291] 바람직하게는, 사전 단계로서, 한편으로는 염색에 적합한 매질에 특히 파라-페닐렌디아민 및 비스(페닐)알킬렌디아민, 및 그의 산 부가염으로부터 선택되는 1 이상의 디벨로퍼 화합물, 특히 메타-페닐렌디아민 및 그의 산 부가염으로부터 선택되는 1 이상의 커플러, 및 화학식(1)의 1 이상의 염료를 포함하는 조성물(A); 다른 한편으로는 염색에 적합한 매질에 1 이상의 산화제를 포함하는 조성물(B)을 별도로 저장하고, 케라틴-함유 섬유에 도포하기 직전에 상기 조성물(A) 및 (B)를 혼합하는 것을 포함하는 방법에 의해, 제1 바람직한 구체예에 따라 즉시 사용가능한 조성물을 제조한다.

[0292] 즉시 사용 가능한 염료 조성물을 제조하기 위한 제2 바람직한 구체예에 따르면, 이 방법은 사전 단계로서, 한편으로는 염색에 적합한 매질에 특히 파라-페닐렌디아민 및 비스(페닐)알킬렌디아민, 및 그의 산 부가염으로부터 선택되는 1 이상의 디벨로퍼 화합물, 특히 메타-페닐렌디아민 및 그의 산 부가염으로부터 선택되는 1 이상의 커플러, 및 화학식(1)의 1 이상의 염료를 포함하는 조성물(A); 다른 한편으로는 염색에 적합한 매질에 상술한 바와 같은 1 이상의 산화제를 함유하는 조성물(A') 및 마지막으로 염색에 적합한 매질에 상술한 바와 같은 1 이상의 산화제를 함유하는 조성물(B)을 각각 저장하고, 또 케라틴-함유 섬유에 도포하기 직전에 이들을 혼합하는 것을 포함한

다.

[0293] 제2 구체예에 따라 사용되는 조성물(A')는 경우에 따라 분말 형태일 수 있고, 화학식(1)의 염료(자체)는 상기 경우에서 조성물(A')의 전체를 구성하거나 또는 경우에 따라 유기 및/또는 무기 분말 부형제에 분산될 수 있다.

[0294] 조성물(A')에 존재하는 경우, 유기 부형제는 합성되거나 또는 천연물일 수 있고 또 가교된 및 비가교된 합성 중합체, 셀룰로오스 및 변형된 또는 비변형된 녹말과 같은 다당류 뿐만 아니라 톱밥과 같은 천연 생성물 및 식물검(구아 검, 카로브 검, 크산탄 검 등)으로부터 선택된다.

[0295] 조성물(A')에 존재하는 경우, 무기 부형제는 산화티탄, 산화알루미늄, 카울린, 활석, 실리케이트, 운모 및 실리카와 같은 금속 산화물을 함유할 수 있다.

[0296] 본 발명에 따른 염색 조성물에서 아주 적합한 부형제는 톱밥이다.

[0297] 분말형 조성물(A')는 결합제 또는 코팅 생성물을 조성물(A')의 전체 중량을 기준으로 약 3중량%를 초과하지 않는 양으로 함유할 수 있다. 이들 결합제는 바람직하게는 무기, 합성, 동물 또는 식물 기원의 오일 및 액체 지방물질로부터 선택된다.

[0298] 또한 본 발명은 화학식(1)의 염료, 자동산화성 화합물 및 경우에 따라 다른 염료를 사용하여 캐라틴-함유 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0299] 또한 본 발명은,

[0300] (a) 알칼리성 조건하에서 캐라틴-함유 섬유를 1 이상의 캡핑된 디아조화 화합물 및 커플러 화합물, 및 경우에 따라 디벨로퍼 화합물 및 경우에 따라 산화제, 및 경우에 따라, 다른 염료 존재하, 및 경우에 따라 화학식(1)의 1 이상의 염료와 처리하고; 또

[0301] (b) pH를, 경우에 따라 다른 염료 및 경우에 따라 화학식(1)의 염료의 존재하에, 산과 처리함으로써 6~2로 조정하는 것을 포함하며, 단 단계 (a) 또는 (b)의 적어도 하나에는 화학식(1)의 1 이상의 염료가 존재하는, 캐라틴-함유 섬유를 화학식(1)의 염료 및 캡핑된 디아조화된 화합물로 염색하는 방법에 관한 것이다.

[0302] 캡핑되고 디아조화된 화합물 및 커플러 화합물 및 경우에 따라 산화제 및 디벨로퍼 화합물을 임의 순서로 연속적으로 또는 동시에 도포될 수 있다.

[0303] 바람직하게는 캡핑되고 디아조화된 화합물 및 커플러 화합물을 동시에 단일 조성물로 하여 도포한다.

[0304] "알칼리성 조건"은 pH가 8~10, 바람직하게는 9~10, 특히 9.5~10인 것을 의미하며, 염기, 예컨대 탄산나트륨, 암모니아 또는 수산화나트륨을 부가하는 것에 의해 달성한다.

[0305] 염기는 모발, 염기 전구체, 캡핑되고 디아조화된 화합물 및/또는 수용성 커플링 성분에 부가하거나 또는 염료 전구체를 포함하는 염료 조성물에 부가한다.

[0306] 산은 예컨대 타르타르산 또는 시트르산, 시트르산 겔, 경우에 따라 산 염료와의 완충용액이다.

[0307] 제1 단계에서 도포된 알칼리성 염료 조성물의 양 대 제2 단계에서 도포된 산 염료 조성물의 양의 비율은 바람직하게는 약 1:3 내지 3:1, 특히 약 1:1이다.

[0308] 또한 본 발명은 화학식(1)의 염료 및 1 이상의 산 염료를 사용하여 캐라틴-함유 섬유를 염색하는 방법에도 관한 것이다.

[0309] 이하의 실시예는 염색 방법을 예시하며, 이들에 한정되지 않는다. 특별히 다르게 언급하지 않는 한, 부 및 %는 중량 기준이다. 제시된 염료의 양은 착색될 재료에 대한 것이다.

[0310] t는 트리플렛, s는 싱글렛, d는 듀플렛, q는 쿼테트 및 J는 커플링 상수인 t, s, d, q 및 J는 NMR 스펙트럼 값을 규정한다.

실시예

[0311] A. 제조 실시예

[0312] 실시예 1 (공정 (a)):

[0313] 단계 1: 6.34g의 1-(3-메톡시페닐)-피페라진 디하이드로클로라이드를 4 ml에 혼탁시킨 후, 0~5°C까지

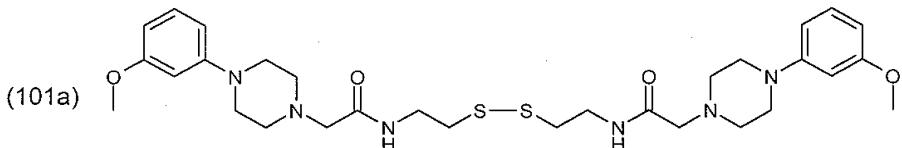
냉각한다.

[0314] 메탄을 중 8.58g의 나트륨 메틸레이트 용액(179.6 g 용액 중 1 몰의 메틸레이트)을 상기 혼탁액에 적가하고, 0 ~5°C에서 온도를 유지한다.

[0315] 첨가 종료 후, 그 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한다. 마지막으로, 용매를 증발 제거하고, 나머지 갈색 오일을 40ml의 디메틸 포름아미드에 용해한다.

[0316] 6.58g의 비스 (2-(2-브로모아세트아미드) 에틸 디설파이드 (RN 697755-79-6)와 4.66 g의 탄산칼륨을 상기 용액에 첨가한 후, 반응 혼합물을 40°C에서 5일 동안 교반한다. 그 다음, 반응 물질을 50 ml의 디에틸 에테르에 뜯는다.

[0317] 오일 형태로 침전된 생성물을 100ml의 디클로로메탄에 용해한 후, NaHCO_3 용액으로 세척한다. 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조한 후, 여과한다. 그 다음, 용매를 증박하고, 나머지 오일을 컬럼 크로마토그라피(아세톤, 실리카)에 의해 정제하여 하기 화학식(101a)의 화합물을 0.64g을 얻는다:



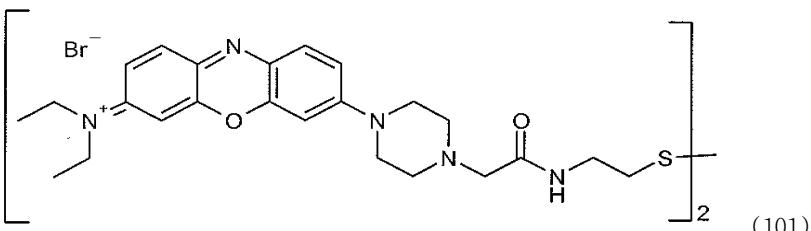
[0318]

[0319] MS (ES+): m/z 617 ($M+1$).

[0320] 단계 2: 0.88g의 HBr (33%)을 화학식(101a)의 화합물 0.5g, 디메틸 포름아미드 2 g 및 물 2.5 g으로 이루어진 혼탁액에 0 ~5°C에서 적가한다.

[0321] 첨가 종료 후, 황색 용액을 실온까지 가온한 후, 아질산나트륨 수용액 0.32g (46 중량%)을 서서히 가한다. 아질산염의 시험이 네가티브(요오드화칼륨/전분 종이)로 될 때까지 반응 혼합물을 실온에서 교반한다. 어두운 색의 반응 혼합물을 반응 단계 3에 사용한다.

[0322] 단계 3: 0.27g의 3-디에틸아미노페놀을 3g의 디메틸 포름아미드에 용해한 후, 수 방울의 HBr (33%)을 첨가한 다음, 그 용액을 70°C까지 가열한다. 이 온도에서, 니트로화 단계에서 얻어진 어둔 색의 반응 혼합물을 1 시간에 걸쳐 적하 깔대기를 통해 첨가한다. 그 결과 얻어진 청색 용액을 1 시간 동안 더 교반한 다음, 실온까지 냉각한 후, 200 ml의 아세톤에 뜯는다. 침전물을 여과 수집한 후, 진공 건조하여 암청색 분말로서 하기 화학식(101)의 화합물을 0.43g을 얻으며, 이는 모발을 염색하는 데 사용될 수 있다:



[0323]

[0324] MS (ES+): m/z 453 (M^{2+}); UV/VIS(물): λ_{max1} 642nm, λ_{max2} 588nm.

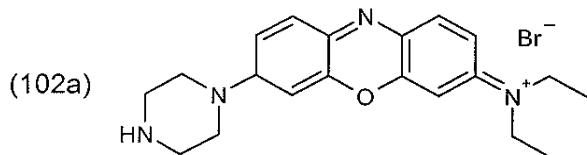
[0325] 실시예 2 (공정 (b)):

[0326] 단계 1: 7.58g의 3-디에틸아미노-아니솔, 37g의 디메틸 포름아미드 및 45g의 물로 이루어진 용액을 0°C까지 냉각한다. 그 다음, 19.5g의 HBr (33%)을 1 시간에 걸쳐 적하 깔대기를 통해 첨가하고, 이 첨가하는 동안 온도를 15°C까지 상승시킨다. 그 다음, 7.04g의 아질산나트륨 수용액(46 중량%)을 30분 동안 적가한다. 아질산염의 시험이 네가티브(요오드화칼륨/전분 종이)로 될 때까지 반응 혼합물을 실온에서 교반한다. 그 결과 얻어진 어두운 색의 용액을 단계 2에 사용한다.

[0327] 단계 2: 6.68g의 1-(3-히드록시페닐) 피페라진, 9g의 HBr (33%) 및 10g의 디메틸 포름아미드로 이루어진 용액을 70°C까지 가열한다.

[0328] 상기 온도에서, 단계 1에서 얻어진 어두운 색의 용액을 2.5 시간에 걸쳐 적하 깔대기를 통해 첨가한다. 그 결과

얻어진 청색 용액을 1 시간 동안 더 교반한 다음, 실온까지 냉각한 후, 300 ml의 아세톤에 뜯는다. 여과 및 진공 건조하기 전에, 침전물을 여과 수집한 후, 100ml의 환류 아세톤 중에서 2회 교반하여 암청색 분말로서 하기 화학식(102a)의 화합물을 6.97g을 얻으며, 이는 단계 3에서 사용된다:



[0329]

[0330] MS (ES+): m/z 337 ($M^+ - 1$); UV/VIS (물): λ_{max1} 634nm, λ_{max2} 590nm.

[0331] 단계 3: 화학식(102a)의 화합물 0.5g, 비스(2-(2-브로모-아세트아미드)에틸)-디설파이드 (RN 697755-79-6) 0.24g 및 탄산칼륨 0.08g 및 메탄올 50ml로 이루어진 용액을 40°C에서 12 시간 동안 교반한다. 그 이후 용매를 증발 제거한 다음, 나머지 고체를 5 ml의 디메틸 포름아미드에 용해한 후, 그 용액을 20ml의 아세톤에 적가한다. 그 결과 얻어진 침전물을 여과 수집한 후 건조하여 암청색 분말로서 화학식(101)의 화합물을 0.23g을 얻으며, 이는 모발을 염색하는 데 사용될 수 있다.

[0332] MS (ES+): m/z 453 (M^{2+}); UV/VIS (물): λ_{max1} 642nm, λ_{max2} 588nm.

[0333] B. 적용 실시예:

[0334] 염색된 모발의 세척 견료도는 Herbst & Hunger, 2nd ed. engl. S. 61) Nr 10: DIN 54 001-8-1982, "Herstellung und Bewertung der Aenderung der Farbe", ISO 105-A02-1993에 의한 공업용 유기 안료에 따른 그레이 스케일(Gray scale)에 의해 분석된다.

[0335] 다음 적용 실시예에서는, 하기 정의된 조성물이 사용된다:

[0336] 용액 1 (퍼머 로숀, pH 8.2):

[0337] 아쿠아, 암모늄 티오글리콜레이트, 중탄산암모늄, 에톡시디글리콜, 헥실렌 글리콜, 티오글리콜산; 티오락트산, PEG-60 수소화 피마자유, 글리신, 에티드론산, 이소세테트-20, 폴리실리콘-9, 스티렌/PVP 공중합체, 트리데세트-12, 아모디메티콘, 세트리모늄 클로라이드, 수산화암모늄, 폴리쿼터늄-6, 이소프로필 알코올, 알코올 denat., 시메티콘, 향료.

[0338] 용액 2 (퍼머 고정액, pH 3.9):

[0339] 기본 재료:

[0340] 아쿠아, 과산화수소, 프로필렌 글리콜, 라우릴디모늄 헤드록시프로필 가수분해된 밀 단백질, PEG-5 코카미드, 나트륨 코코암포아세테이트, 폴리쿼터늄-35, 코코-베타인, 아세트아미노펜, 인산, 염화나트륨, 향료

[0341] 용액 3 (염색 용액):

[0342] 시트르산 또는 모노에탄올아민을 사용하여 pH 9.5로 조절된 비이온성 계면활성제 (Plantacare 200UP, Henkel)의 10% 용액에 0.1 %의 염료를 용해한다.

[0343] 적용 실시예 B1:

[0344] 화학식(2)의 화합물과 물로 이루어진 착색 물질 용액(pH 9.5) 0.1 중량%를 건조 모발 (2개의 블론드, 2개의 중간 블론드, 2개의 갈색 및 2개의 손상된 모발 스트랜드)에 도포한 후, 실온에서 20분 동안 방치한다. 그 다음, 스트랜드를 수도물로 린스한 후, 12 시간 동안 건조한다.

[0345] 세척 견뢰도: 샴푸로 10회 세척.

결과:		
<u>스트랜드</u>	<u>착색 결과</u>	<u>세척 견뢰도</u>
블론드	청색/양호	4-5
중간 블론드	녹색/양호	4
손상된 것	청색/양호	4

[0346]

[0347] 적용 실시예 B2:

[0348] 용액 1 (퍼머 로숀)을 샴푸한 모발 (2개의 블론드, 2개의 중간 블론드, 2개의 갈색 및 2개의 손상된 모발 스트랜드)에 도포한 후, 10분 동안 방치한다. 그 다음, 스트랜드를 수도물로 린스한 후, 타올로 건조한 스트랜드를 실시예 B1의 착색물질 용액 0.1 중량%로 처리한 후 20분 동안 방치한 후, 린스한다. 그 다음, 타올 건조 스트랜드를 용액 2 (퍼머 고정)로 처리한 후, 10 분동안 방치한다. 그 다음 스트랜드를 수도물로 린스한 후, 실온에서 12 시간 동안 건조한다.

[0349]

세척 견뢰도: 샴푸로 10회 세척.

결과:		
<u>스트랜드</u>	<u>색상</u>	<u>세척 견뢰도</u>
블론드	청색/양호	5
중간 블론드	녹색/양호	5
손상된 것	청색/양호	5

[0350]