

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 7월 23일 (23.07.2020) WIPO | PCT

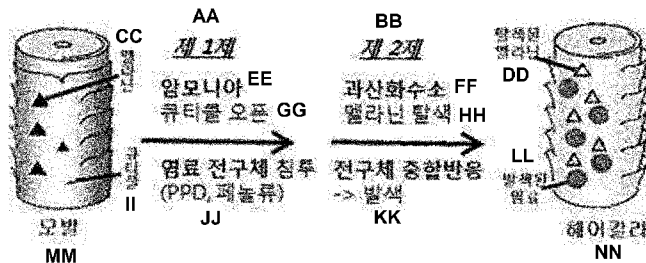


(10) 국제공개번호
WO 2020/149603 A1

- (51) 국제특허분류:
A61K 8/49 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/000651
- (22) 국제출원일: 2020년 1월 14일 (14.01.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0004471 2019년 1월 14일 (14.01.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지생활건강 (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.) [KR/KR]; 03184 서울시 종로구 새문안로 58, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 홍승희 (HONG, Seung Hee); 07795 서울시 강서구 마곡중앙10로 70 (마곡동), Seoul (KR). 최정진
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: OXIDATION DYE PRECURSOR AND HAIR DYE COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 산화 염료 전구체 및 이를 포함하는 염모제 조성물



AA ... First agent
BB ... Second agent
CC ... Melanin
DD ... Bleached melanin
EE ... Ammonia
FF ... Hydrogen peroxide
GG ... Opens cuticle
HH ... Bleaches melanin
II ... Cuticle
JJ ... Dye precursor penetration (PPD, phenols)
KK ... Precursor polymerization reaction -> color development
LL ... Color-developed dye
MM ... Hair
NN ... Colored hair

(57) Abstract: The present invention relates to an oxidation dye precursor and a dyeing composition comprising same. The present invention enables excellent color expression in black shades and shows notably low incidence of skin irritation and allergic reactions, and thus can effectively replace an existing oxidation dye precursors which give rise to many side effects.

(57) 요약서: 본 발명은 산화 염료 전구체 및 이를 포함하는 염색용 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 검은 색 계열의 색상 발현이 우수하면서도, 피부에 대한 자극 및 알러지 반응을 유발 가능성이 현저히 낮아, 많은 부작용을 유발한 종래의 산화 염료 전구체를 효과적으로 대체할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2020/149603 A1

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 산화 염료 전구체 및 이를 포함하는 염모제 조성물 기술분야

- [1] 본 발명은 피부 자극 및 알러지를 유발하는 반응이 개선된 산화 염료전구체 및 이를 포함하는 염색용 화장료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 염모제는 모발에 색을 착색시키는 제품을 의미하는 것으로, 염모제는 염색된 색상이 얼마나 오래 지속되는가에 따라 영구염모제, 반영구염모제, 일시염모제, 기타 염모제로 구분할 수 있고, 영구염모제는 비산화형 염모제와 산화형 염모제가 있다.
- [3] 산화형 염모제는 산화형 염료를 사용하여 염료의 산화반응에 의해 색을 나타내는 원리로, 1제형으로 이루어진 것도 있으나, 일반적으로 제1제인 염모제와 제2제인 산화제로 구성되는 2제형으로 이루어져있다. 산화형 염모제는 제1제와 제2제로 구성되는데, 제1제에는 염료 전구체인 디아민계 화합물, 커플러와 알칼리제가 함께 들어 있고, 제2제는 산화제로 구성된다. 이때, 제1제의 염료 전구체는 산화제와 혼합되면 커플러와 반응하여 염료 올리고머로 바뀌면서 색을 나타낸다. 염료전구체와 커플러의 비율을 달리하여 혼합하면 그에 따라 다른 색상을 만들 수 있다. 또한, 제1제의 알칼리제는 모발을 팽윤, 연화시켜서 모발 내부로 염료가 침투하도록 도와주고, 산화제의 작용을 촉진시키는 기능을 수행한다
- [4] 산화 염료 전구체는 통상적으로 벤젠의 1,2 번 혹은 1,4 번 위치에 OH 나 NH₂ 그룹이 치환된 구조를 갖는데, 이러한 염모제용 염료 전구체로는 p-페닐렌디아민, p-톨루엔디아민, 모노니트로-p-페닐렌디아민, p-아미노페놀, o-아미노페놀 등이 산화베이스(oxidation base)로 알려져 있다. 기존의 산화형 염모제는 피부 트러블을 유발하는 파라페닐린 디아민(p-phenylenediamine, PPD)과 암모니아 등 자극 성분을 함유하고 있어 일부 사람들에게 피부자극 및 알러지 반응을 일으키는 안전성의 문제가 있다.
- [5] 특히, 주요 염료 전구체인 파라페닐린디아민(PPD)은 접촉성 알러지 반응을 비롯해 피부발진, 가려움, 부종, 안구통증, 시력손상, 탈모 등을 일으키는 것으로 알려져 있고, 장기간 피부 접촉 시에는 천식, 호흡장애를 일으킬 수 있으며, 눈에 장기간 접촉 시 시각장애로 인한 실명까지 이를 수 있어 각별한 주의가 요구되고 있다.
- [6] 하지만, 이러한 파라페닐린디아민(PPD)의 문제점에도 불구하고, 파라페닐린디아민을 대체할 수 있는 산화 염료 전구체는 현재까지도 개발이 미미한 상황이다. 이러한 이유로 부작용에도 불구하고, 파라페닐린디아민이 개발된 이후 100년이 넘는 기간 동안, 시판되는 산화형 염모제의 90% 이상의

제품군에 파라페닐린디아민(PPD)이 포함되는 것이 현재의 현실이다.

- [7] 이러한 문제를 해결하기 위해, 치환기가 도입되거나 구조가 변경된 파라페닐린디아민 유도체를 이용해서 피부 자극이나 알러지 반응을 감소시키기 위한 노력이 있었다.
- [8] 파라페닐린디아민(PPD)의 대체 염료 전구체의 개발 예로서, US2013-926530, US2013-926705 또는 US2013-926871에 개시된 2-메톡시메틸-파라페닐렌디아민(2-methoxymethyl-P-phenylenediamine; 이하, Me-ppd)가 있는데, 이 물질은 유럽 안전성 기준 LLNA 실험에서 중간 정도의 안전성분(Moderate skin sensitizer)으로 평가되었으나(PPD는 Extreme sensitizer), 여전히 알러지 유발의 가능성이 존재한다는 점에서, 한계가 있다.
- [9] 또한, 파라페닐린디아민 유도체를 이용한 새로운 염료 전구체는 어두운 색으로 발색이 어려워, 검은색, 갈색 등 어두운 색상의 염색에 사용할 수 없다는 문제가 있다.
- [10] 따라서, 상기한 한계점을 극복할 수 있는 피부 자극 등에 대하여 높은 안정성을 가지면서 원하는 발색이 가능한 파라페닐린디아민(PPD)를 대체할 수 있는 산화 염료 전구체에 대한 개발은 여전히 해결해야 할 과제로 남아있다.

발명의 상세한 설명

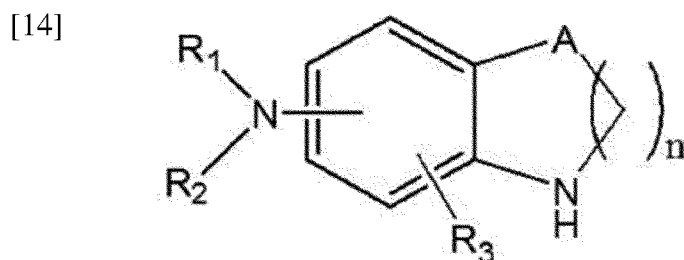
기술적 과제

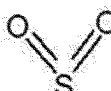
- [11] 본 발명은 상기 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 종래의 산화 염료 전구체와 비교해서 안전성이 개선된 산화 염료 전구체 및 이를 포함하는 염색용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 발명자는 본 발명의 구조식 1의 화합물을 산화 염료 전구체로 이용하는 경우 피부 감작능을 나타내지 않으면서, 검은색 계열의 어두운 색상의 발색이 우수함을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 구조식 1로 표시되는 산화 염료 전구체 화합물을 제공한다.

- [13] [구조식 1]



- [15] 상기 구조식 1에서, A는 S 또는 이며, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로

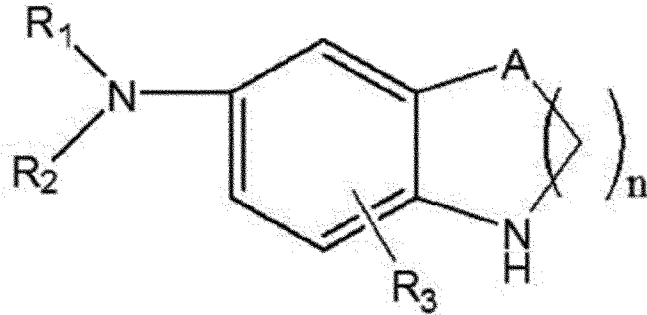
수소; 또는 C₁₋₆ 알킬이고, R₃은 수소; C₁₋₆ 알킬; C₁₋₆ 알콕시 또는 시아노이며, n은 2 또는 3의 정수이다.

[16] 또한, 본 발명은 상기 산화 염료 전구체 및 커플러를 포함하는 염모제 조성물을 제공한다.

[17] 상기 산화 염료 전구체는 하기 구조식 2으로 표시되는 것일 수 있다.

[18] [구조식 2]

[19]



[20] 상기 구조식 2에서,

[21] A는 S 또는 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 이며,



[22] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 또는 C₁₋₆ 알킬이고,

[23] R₃은 수소; C₁₋₆ 알킬; C₁₋₆ 알콕시 또는 시아노이며,

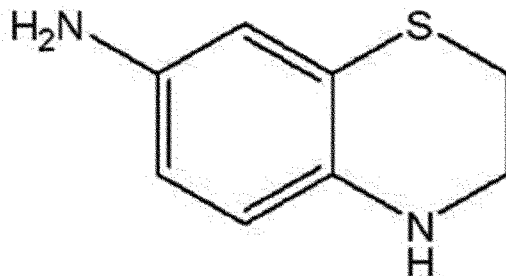
[24] n은 2 또는 3의 정수이다.

[25] 상기 산화 염료 전구체는 하기 구조식 1에서 R₁, R₂ 및 R₃ 중에서 하나 이상이 수소인 것일 수 있다.

[26] 상기 산화 염료 전구체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

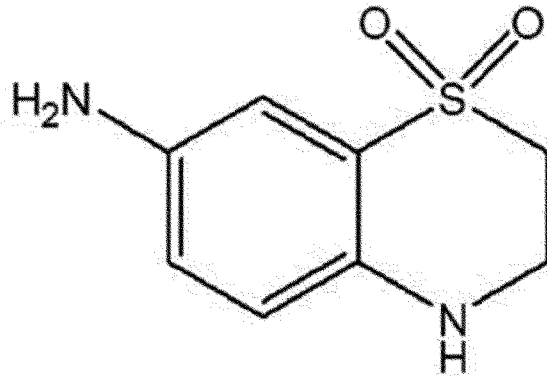
[27] [화학식 1]

[28]



[29] [화학식 2]

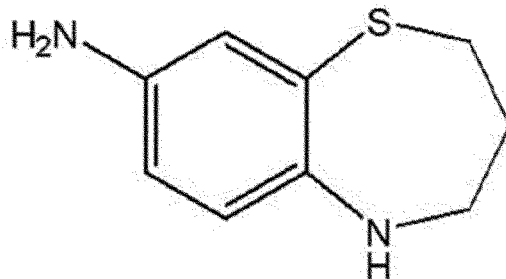
[30]



[31]

[화학식 3]

[32]



[33] 또한, 본 발명은 상기 구조식 1의 화합물의 산화염료전구체; 및 커플러를 포함하는 염모제 조성물을 제공한다.

[34] 상기 산화 염료 전구체는 상기한 구조식 2의 화합물일 수 있다.

[35] 상기 산화 염료 전구체는 화학식 1 내지 화학식 3의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[36] 상기 염모제 조성물은 염모제 조성물 전체에 대하여 상기 산화 염료 전구체를 0.01 내지 6 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[37] 상기 염모제 조성물은 상기 구조식 1의 산화 염료 전구체와 커플러를 0.1 내지 10:1 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[38] 상기 염모제 조성물은 알칼리제를 더 포함하고, 산화 염료 전구체와 알칼리제는 1:5 내지 100 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[39] 또한, 본 발명은 상기 구조식 1의 화합물의 산화 염료 전구체 및 커플러를 포함하는 염모제 조성물을 염색 대상체에 도포하는 것을 포함하는 염색방법을 제공한다.

[40] 상기 방법은 염모제 조성물을 염색 대상체에 도포하기 전에 구조식 1의 화합물의 산화 염료 전구체와 커플러를 혼합하는 것을 더 포함 할 수 있다.

[41] 또한, 본 발명은 상기 구조식 1의 화합물의 산화 염료 전구체 또는 산화 염료로서의 용도를 제공한다.

[42] 또한, 본 발명은 상기 구조식 1의 화합물의 염료 조성물 또는 염모제 제조를 위한 용도를 제공한다.

발명의 효과

- [43] 본 발명의 신규 산화 염료 전구체는 검은색 계열의 색상 발현이 우수하면서도, 피부에 대한 자극 및 알러지 반응을 유발 가능성이 현저히 낮아, 많은 부작용을 유발한 종래의 산화 염료 전구체를 효과적으로 대체할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [44] 도 1은 산화 염모제의 케라틴 섬유 염색 메커니즘을 설명하는 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [45] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 이하에서 기술하는 특정 실시예 및 설명은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 의도가 아니다. 따라서, 본 발명의 범위는 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [46] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[47]

- [48] 본 발명은 구조식 1의 화합물 또는 이의 염에 관한 것이다.

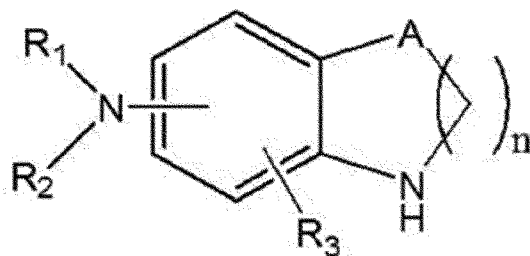
- [49] 또한, 본 발명은 구조식 1의 화합물이 산화 염료 전구체로서, 커플러와 만나 염료로서 작용하는 경우, 피부에 대한 자극 및 알러지 유도능이 현저히 낮은 효과를 가짐을 새롭게 밝혔는바, 이러한 측면에서, 본 발명은 산화 염료 전구체로서 구조식 1의 화합물; 및 커플러를 포함하는 염모제 조성물에 관한 것이다.

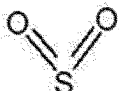
- [50] 본 발명에서 용어 "염료 전구체 또는 산화 염료 전구체"는 그 자체로 색을 띄지 않지만, 커플러와 만나 고분자화 반응을 통해서 색을 띄는 염료가 될 수 있는 물질을 의미한다. 특히, 산화 고분자화 반응에 의하여 색을 띄는 올리고머형의 염료가 되는 물질을 "산화 염료 전구체"라고 지칭할 수 있다.

- [51] 본 발명에서는 산화 염료 전구체로서 구조식 1의 화합물을 포함한다.

- [52] [구조식 1]

[53]



- [54] 상기 구조식 1에서, A는 S 또는 이며, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로

수소; 또는 C₁₋₆ 알킬이고, R₃은 수소; C₁₋₆ 알킬; C₁₋₆ 알콕시 또는 시아노이며, n은 2 또는 3의 정수이다.

- [55] 본 발명에서 용어 '알킬'은 지방족 탄화수소기를 의미하는 것으로, 알킬은 알케닐이나 알키닐 부위를 포함하지 않는 '포화 알킬(saturated alkyl)'이거나

적어도 하나의 알케닐 또는 알키닐 부위를 포함하는 '불포화 알킬(unsaturated alkyl)'일 수 있다. 또한, 본 발명의 알킬은 치환되거나 비치환된 것 일 수 있다.

[56] 본 발명에서 용어 '알케닐(alkenyl)'은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 그룹을 의미하며, 용어 '알키닐(alkynyl)'은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 포함하는 그룹을 의미한다. 알킬은 단독으로 또는 알콕시와 같이 조합하여 사용되는 경우에 각각 분지형 또는 직쇄형일 수 있다. 전형적인 알킬 그룹에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에틸, 프로페닐, 부틸 등이 포함되지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 4의 알킬은 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가지며, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 그룹에서 선택된다.

[57] 본 발명에서 용어 '알콕시'는 알킬기와 산소가 결합된 1가의 원자단으로, 본 발명에서 달리 정의하지 않는 한, 탄소수 1 내지 6개의 알콕시기 일 수 있다.

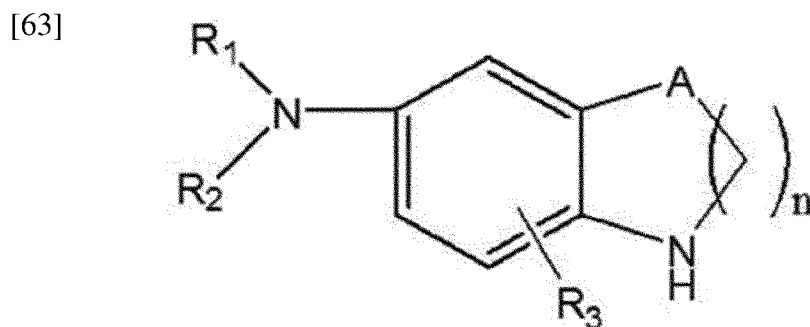
[58] 본 발명에서 용어 '시아노기'는 -CN으로 나타낼 수 있고, 탄소와 질소가 1원자씩 결합한 원자단으로 삼중결합을 가지며, 다른 원자나 작용기가 탄소 원자에 결합하여 사이안화수소, 금속 사이안화물 또는 나이트릴일을 형성하는 것일 수 있다.

[59] 본 발명에서 "염"은 화학적으로 수용 가능한 염을 의미하는 것으로, 화장품, 의약품 또는 의약외품에서 허용 가능한 염일 수 있다. 일 예로, 상기 염은 염산, 브롬화수소산, 요오드화수소산, 황산, 질산, 인산, 메탄설폰산, 벤젠 설폰산, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 푸마르산, 말레산, 젖산, 말산, 타르타르산, 시트르산, 에탄설폰산, 아스파르트산 및 글루탐산으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

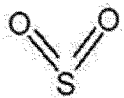
[60] 본 발명의 산화 염료 전구체는 상기 구조식 1의 구조적 특징에 의하여 피부에 자극이 없고, 알러지를 유발하지 않아 안전성이 매우 높은 산화 염료 전구체라는 점에 기술적 특징이 있다. 이와 관련해서 본 발명의 일 실험예에서, 본 발명의 산화 염료 전구체가 피부 감각 반응을 유발하지 않음을 실험적으로 확인하였다.

[61] 상기 구조식 1의 화합물은 바람직하게는 구조식 2로 표시되는 것 일 수 있다.

[62] [구조식 2]

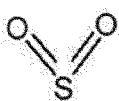


[64] 상기 구조식 2에서,

- [65] A는 S 또는 이며, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 또는 C₁₋₆

알킬이고, R₃은 수소; C₁₋₆ 알킬; C₁₋₆ 알콕시 또는 시아노이며, n은 2 또는 3의 정수이다.

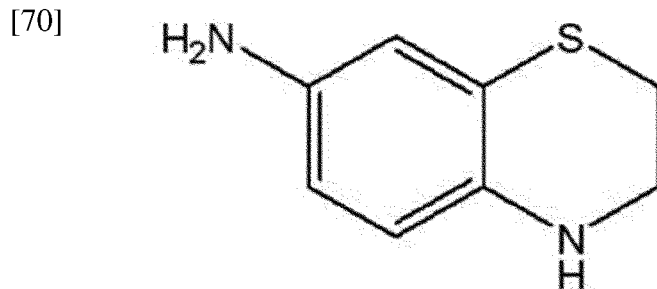
- [66] 바람직하게, 본 발명의 산화 염료 전구체는 상기 구조식 1 또는 2에서 R₁, R₂ 및 R₃ 중 하나 이상이 수소일 수 있다.

- [67] 더욱 바람직한 예로, 본 발명의 산화 염료 전구체는 상기 구조식 1 또는 2에서 A는 S이고, R₁, R₂ 및 R₃이 각각 수소이며, n은 2인 화합물 일 수 있다. 또는, 상기 구조식 1 또는 구조식 2에서 A가 이고, R₁, R₂ 및 R₃이 각각 수소이며,

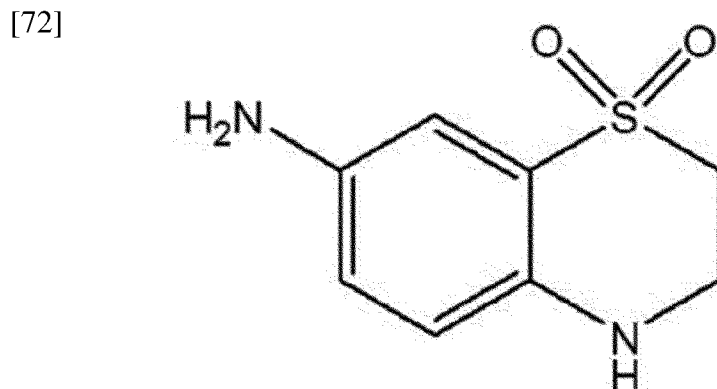
n이 2인 화합물 일 수 있다. 또는, 상기 구조식 1 또는 구조식 2에서 A는 S이고, R₁, R₂ 및 R₃은 각각 수소이며, n이 3인 화합물 일 수 있다. 본 발명의 산화염료 전구체는 분자의 전자밀도가 낮아 종래의 염료 전구체보다 반응성 낮거나, 산화 염료 전구체 화합물 링의 크기가 커지면서 입체 장애가 발생하여, 피부에 대한 자극 및 알러지 반응성이 낮아지는 효과를 갖는다.

- [68] 보다 바람직한 산화 염료 전구체의 예로, 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물 일 수 있다.

- [69] [화학식 1]

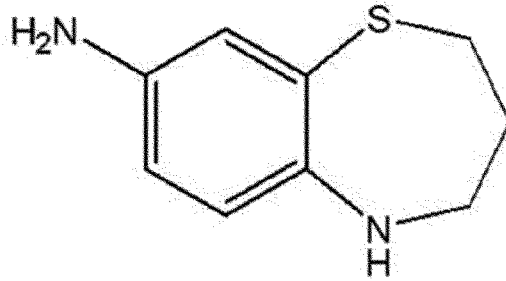


- [71] [화학식 2]



- [73] [화학식 3]

[74]



[75]

[76] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1의 화합물이 피부에 대한 감각 반응을 나타내지 않아, 매우 안전성이 높은 산화 염료 전구체임을 실험적으로 확인하였다.

[77]

[78] 본 발명의 다른 일 양태로, 염모제 조성물은 산화 염료 전구체를 포함한다는 측면에서 산화형 염모제 조성물일 수 있다. 일반적으로 산화형 염모제 조성물은 제1제 염료 전구체를 포함하는 제1제와 산화제를 포함하는 제2제로 구성되며, 이러한 측면에서, 본 발명은 제1제의 염모제 조성물 및 제2제의 염모제 조성물을 포함하는 염모제 키트도 제공할 수 있다.

[79]

본 발명의 염모제 조성물은 케라틴 섬유, 예를 들어 헤어, 눈썹, 또는 털 등을 염색하기 위한 염색용 조성물을 의미하는 것으로, 염색제제, 염색용 화장품 등에 포함되어 사용될 수 있다. 상기 염색용 화장품과 같은 영구 염모제, 반영구 염모제, 일시 염모제, 눈썹 및 입술화장에 사용되는 문신용 화장품을 포함한다.

[80]

본 발명의 염모제 조성물은 커플러 및 알칼리제로 이루어진 군에서 선택된 것을 더 포함할 수 있다. 상기 물질은 염모제 키트에서 제1제 염모제 조성물에 포함될 수 있다.

[81]

상기 커플러는 염료 전구체가 산화제와 만났을 때, 산화 반응에 의하여 올리고머를 형성하도록 해주는 것으로, 상기 커플러는 주로 벤젠의 1,3 번 위치에 OH 나 NH₂ 그룹이 치환된 것이 통상적이다. 상기 커플러는 염모제용 커플러로 알려진 레조시놀, m-아미노페놀, 5-아미노-o-크레솔, 2-메틸-5-히드록시에칠아미노페놀 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 구조식 1을 만족하는 산화 염료 전구체와 반응할 수 있는 것이라면 그 종류에 한정되지 않고 사용할 수 있다. 상기 커플러는 0.01 내지 3 중량%로 포함될 수 있으나, 본 발명의 염모제 조성물에서 목적하는 색상에 따라, 산화 염료 전구체의 함량에 맞추어 상이하게 포함될 수 있다.

[82]

상기 알칼리제는 염모제 조성물에서 염색의 대상이 되는 케라틴 섬유 등에 작용하여 그 내부로 염료가 침투할 수 있도록 하는 것으로, 상기 알칼리제를 사용하여 염모제 조성물의 pH값을 조절할 수 있다. 상기 알칼리제는 염모제에 사용되는 것으로 알려진 물질을 모두 포함하여 사용할 수 있고, 이에 대한 구체적인 예로 암모니아, 알칸올 아민 예를 들어 모노에탄올 아민 및

이소프로판올 아민 또는 이들의 염, 구아니디늄염 예를 들어 탄산 구아니딘, 수산화물 예를 들어 수산화나트륨 등 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명 염모제 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 하고 알칼리제를 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%로 포함할 수 있다.

- [83] 본 발명의 염모제 조성물은 중성에서 알칼리의 pH 범위인 6 내지 12에서 사용할 수 있으며, 특히 pH 8 내지 11의 알칼리성의 조건에서 사용하는 것이 바람직하다. 이는 상기 pH 범위가 6 미만인 경우 제 2제에 포함되는 산화제의 분해가 용이하지 않고 모발의 큐티클을 넓히고 모발 내부에 처리제가 효율적으로 침투하는 작용이 용이하지 않으며, 상기 pH 범위가 12를 초과하는 경우 모발의 단백질의 손상이나 피부 자극이 발생할 수 있다.
- [84] 본 발명의 염모제 조성물은 상기 구조식 1의 산화 염료 전구체와 커플러를 0.1 내지 10:1 중량비로 포함할 수 있다. 그러나, 산화 염료 전구체화 커플러의 함유 비율을 목적하는 색상 등에 따라서, 상이해질 수 있으므로, 상기 중량비에 제한되는 것은 아니다.
- [85] 본 발명의 염모제 조성물은 산화제를 더 포함할 수 있다. 상기 산화제는 염모제 키트에서 제2제 염모제 조성물에 포함될 수 있다.
- [86] 상기 산화제는 모발의 천연색소인 멜라닌을 탈색시키고, 상기한 염료 전구체 또는 중간체에 작용하여 염료가 되도록 하는 기능을 수행한다. 상기 산화제는 일 예로, 과산화수소, 과황산염 예를 들어 과황산암모늄, 과황산칼륨 및 과황산나트륨, 과붕산염 예를 들어 과붕산나트륨, 과탄산염 예를 들어 과탄산나트륨 및 브롬산염 예를 들어 브롬산나트륨 및 브롬산 칼륨 등을 포함할 수 있다. 모발의 표백성, 안정성 및 본 발명의 구조식 1의 염료의 유효성 관점에서 과산화수소가 바람직하며, 과산화수소를 다른 산화제와 조합하여 사용할 수 있다. 산화제는 염모제 조성물을 기준으로, 전체조성물에 대하여 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2중량%로 포함될 수 있다.
- [87] 본 발명의 염모제 조성물은 상기한 산화 염료 전구체 외에 공지의 염료 전구체 또는 염료를 더 포함할 수 있다.
- [88] 상기 염료 전구체의 일 예로, 종래 사용된 산화 염료 전구체로 사용되는 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine) 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [89] 상기 염료는 염모제 등의 화장료 또는 의약품 조성물에 사용할 수 있는 것이라면, 다양한 발색을 달성하기 위한 목적으로 제한 없이 본 발명의 염모제 조성물에 포함될 수 있다. 일 예로, 직접염료(direct dyes)를 더 포함할 수 있고, 이와 같은 직접염료로는 아리아놀(Arianol) 염료, p-니트로-o-페닐렌디아민, 니트로-p-페닐렌디아민, 2-아미노-4-니트로페놀, 2-아미노-5-니트로페놀, 염산니트로-p-페닐렌디아민, 피크라민산 기타 식물성 염료인 헤나(Henna) 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [90] 본 발명의 염모제 조성물 또는 염모제 키트는 상기한 성분 외에 염모제

조성물의 성질을 손상시키지 않는 범위 내에서, 화장료 또는 의약품 조성물에 사용될 수 있는 성분을 더 포함할 수 있다. 일 예로, 탄화수소, 동물성 및 식물성 유지, 고급 지방산, 유기 용매, 침투 촉진제, 계면활성제, 천연 또는 합성 폴리머, 고급 알코올, 에테르, 양성 계면활성제, 단백질 유도체, 아미노산, 방부제, 킬레이트화제, 안정제, 항산화제, 식물 추출물, 생약 추출물, 비타민, 착색제, 산화방지제, 금속 봉쇄제, 용제, 컨디셔닝제, 점증제, 향료 및 자외선 흡수제로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[91] 상기 산화방지제로는 부틸히드록시아니솔, 디부틸히드록시톨루엔, 터셔리부틸히드로퀴논, 토코페롤류 등을 들 수 있고, 금속 봉쇄제로서 이디티에이(EDTA), 디소듐이디티에이, 테트라소듐-이디티에이(EDTA), 펜타소듐펜티테이트 등을 들 수 있으며, 용제로서는 에탄올, 프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 디에칠렌글리콜 등을 사용할 수 있고, 계면활성제로는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제 등을 사용할 수 있고, 점증제로서는 탄소수 12 내지 22의 고급알코올을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 고분자 점증제 등을 사용할 수 있고, 비이온성 중합체 및 음이온성 중합체, 파라핀, 경질유동이소파라핀 등을 사용할 수 있고, 컨디셔닝제로는 양이온성 중합체, 4급화 암모늄염 또는 실리콘 등을 사용할 수 있다.

[92] 본 발명의 염모제 조성물은 희석제를 더 포함할 수 있고, 상기 희석제(diluent)는 대상 화합물의 화학적 활성 형태를 안정화시킬 뿐만 아니라, 화합물을 용해시키는 물에서 희석되는 물질을 의미한다. 상기 희석제의 예로 물을 포함할 수 있고, 물로서는, 이온 교환수, 증류수 등의 정제수를 이용하는 것이 바람직하고, 그 함유량은 특별히 한정되지 않으며, 상기 염모제 조성물로 이용되는 각 성분을 충분히 용해 또는 분산할 수 있는 양이면 무방하다.

[93]

[94] 또한, 본 발명은 상기 구조식 1의 화합물의 산화 염료 전구체 및 커플러를 포함하는 염모제 조성물을 염색 대상체에 도포하는 것을 포함하는 염색방법을 제공한다.

[95] 상기한 화합물 및 염모제 조성물에 대한 내용은 본 염색방법에도 적용될 수 있다.

[96] 또한, 본 발명의 염색방법은 염모제 조성물을 대상체에 적용할 때, 본 기술분야에서 통상적으로 사용되는 도포방법이라면 제한되지 않고 본 발명에 포함되어 사용될 수 있고, 도포 이후 방치 시간 등은 목적하는 색상에 따라서 달리 사용할 수 있다.

[97] 상기 염색 대상체는 머리카락 또는 피부의 털 등일 수 있다.

[98] 상기 방법은 염모제 조성물을 염색 대상체에 도포하기 전에 구조식 1의 화합물의 산화 염료 전구체와 커플러를 혼합하는 것을 더 포함 할 수 있다.

[99] 또한, 본 발명은 상기 구조식 1의 화합물의 산화 염료 전구체 또는 산화

염료로서의 용도를 제공한다.

[100] 또한, 본 발명은 상기 구조식 1의 화합물의 염료 조성물 또는 염모제 제조를 위한 용도를 제공한다.

[101] 상기한 화합물, 염모제 조성물 및 염색방법에 대한 내용은 상기 구조식 1의 화합물의 용도에도 적용될 수 있다. 본 발명은 피부에 자극이 적고, 안전성이 우수한 산화 염료로서 구조식 1의 화합물을 제공하는데 기술적 특징이 있는바, 상기 기술적 특징 외에 산화 염료 또는 염료 조성물이나 염모제 제조를 위한 용도로 사용하기 위해서 통상적인 기술구성을 더하여 본 발명을 실시하는 것 또한 본 발명에 포함된다.

[102]

[103] 이하, 본 발명을 제조에 및 실험예를 통해 상세히 설명한다. 하기 제조에 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.

[104]

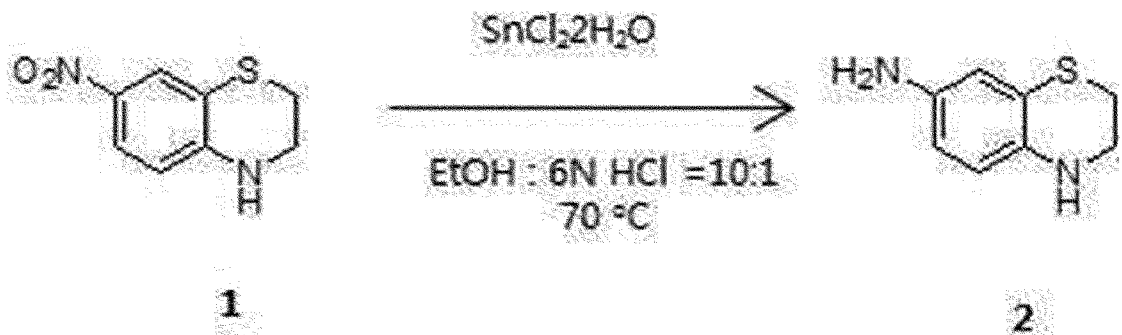
[105] **[제조예 1] 산화 염료 전구체의 합성**

[106] 1-1. 화학식 1 화합물의 합성

[107] 본 발명에 따른 화학식 1의 3,4-디하이드로-2H-벤조[1,4]티아진-7-일 아민(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine, 2)을 하기 [반응식 1]에 따른 제조 절차에 따라서 합성하였다.

[108] [반응식 1]

[109]



[110] 7-니트로-3,4-디하이드로-2H-벤조[1,4]티아진(7-Nitro-3,4-dihydro-2H-bnzo[1,4]thiazine, 1) 500 mg(2.55 mmol)을 에탄올 20 ml에 녹이고, 티클로라이드디하드레이트 2.89 g(12.74 mmol)을 첨가하여 환원반응을 수행하였다. 반응종료 후, 포화 탄산수소나트륨 용액을 넣어 중화시켰다. 반응물을 셀라이트 하에서 여과하고, 디클로로메탄으로 세 번 추출한 뒤, 무수 탄산수소나트륨으로 물을 제거하였다. 메탄올과 디클로로메탄을 이용한 컬럼크로마토그래피(메탄올:디클로로메탄 = 1:20)를 통하여 원하는 3,4-디하이드로-2H-벤조[1,4]티아진-7-일 아민 화합물(2) 350 mg(합성 수득율: 82%)을 얻었다.

[111] ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 2.94-2.96 (m, 2H), 3.32-3.34 (m, 2H), 4.29 (s, 2H), 5.12 (s, 1H), 6.15-6.18(m, 2H), 6.29 (d, J = 8.4 Hz, 1H)

[112]

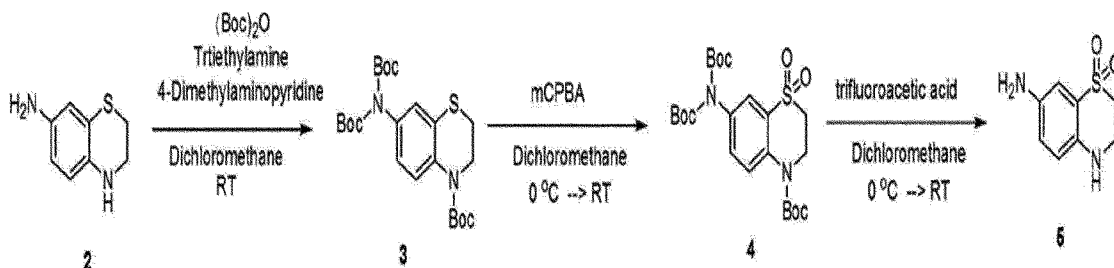
[113] 1-2. 화학식 2 화합물의 합성

[114] 본 발명에 따른 화학식 2의

1,1-디옥소-1,2,3,4-테트라하이드로-1-벤조[1,4]티아진-7-일아민(1,1-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine, 5)을 하기 [반응식 2]에 따른 제조 절차에 따라서 합성하였다.

[115] [반응식 2]

[116]



[117] 상기 반응식 2에 따라,

3,4-디하이드로-2H-벤조[1,4]티아진-7-일아민(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine, 2) 500 mg(3 mmol)을 디클로로메탄 30 mL에 녹이고, 디-tert-부틸 디카보네이트 3.28 g(15 mmol), 트리에틸아민 1.52g(15 mmol), 4-디메틸아미노피리딘 110 mg(0.9 mmol)을 차례로 첨가하여 아민의 보호반응을 수행하였다. 반응종료 후, 포화 탄산수소나트륨 용액으로 디클로로메탄 층을 2회 수세하였다. 디클로로메탄 층을 모아서 무수 탄산수소나트륨으로 물을 제거하였다. 에틸아세테이트와 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피(에틸아세테이트:헥산 = 1:5)를 통하여 반응식 2에서 화합물 3을 1.19 g(85% 수율)을 얻었다.

[118] ^1H NMR(600 MHz, CDCl_3 - d_1) δ 1.36 (s, 18H), 1.43 (s, 9H), 3.09-3.10 (m, 2H), 3.80-3.82 (m, 2H), 6.73(dd, J = 10.2, 2.4, 1H), 6.85 (d, J = 2.4, 1H), 7.29 (d, J = 8.4, 1H).

[119] 반응식 2의 화합물 3(1 g, 2.14 mmol)을 디클로로메탄 50 mL에 녹이고, 영도로 온도를 낮추어 교반하였다. 메타-클로로퍼옥시벤조익산 2.4 g(77%, 10.7 mmol)을 천천히 첨가해주고, 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 포화 탄산수소나트륨 용액으로 디클로로메탄 층을 3회 수세하였다. 디클로로메탄 층을 모아서 무수 탄산수소나트륨으로 물을 제거하였다. 용매를 감압 증류하여 반응식 2의 화합물 4를 994 mg (93% 수득률) 얻었다. 반응식 2의 화합물 4(994 mg, 99 mmol)를 디클로로메탄 50 mL에 녹이고, 트리플로로아세트산 3 mL을 첨가하고, 상온에서 5시간 교반하였다. 반응 종료 후, 온도를 0°C로 낮추고 포화 탄산수소나트륨 용액을 첨가하여 pH 7 내지 8로 맞춰주었다. 물층을

디클로메탄:이소프로판올 = 20:1로 3번 추출하고, 유기층을 모아서 무수 탄산수소나트륨으로 물을 제거하였다. 에틸아세테이트와 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피(에틸아세테이트:헥산 = 1:1)를 통하여 반응식 2의 화합물 5 355 mg(90% 수율)을 얻었다.

[120] $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ 3.27-3.29 (m, 2H), 3.59-3.61 (m, 2H), 4.71 (s, 2H), 6.13 (s, 1H), 6.55(d, $J = 8.4$, 1H), 6.67 (dd, $J = 8.7$, 2.4, 1H), 6.76 (d, $J = 2.4$, 1H).

[121]

[122] [실험예 1] 산화 염료 전구체에 의한 피부 감작능 평가

[123] 본 발명에 따른 화학식 1의 산화 염료

전구체(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine)에 대한 피부 감작능을 아래의 방법으로 측정하였다.

[124] 피부감작능은 Keratinosens(OECD No.44d 공인시험법)으로 측정하였다.

Keratinosens란 피부 각질세포의 항산화 반응에 관련된 유전자 하위에 루시페라아제(Luciferase)를 재조합 함으로써, 각질세포의 활성을 정량적으로 측정할 수 있는 방법이다. 실험값은 루시페라아제 유도 수준(Luciferase induction level)이 용매 대조군에 비해 3배 이상 상승하는 농도지표 EC_{50} 값으로 나타낼 수 있으며, EC_{50} 값이 낮을수록 피부 감작능이 높을 것으로 예측된다.

[125] [표1]

	피부감작능 (EC_{50} , μM)
3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine(2)	No induction
Phenylenediamine(PPD)	< 50 μM

[126] 상기 및 [표 1]에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 산화 염료 전구체(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine)는 피부 감작 반응을 유도하지 않는 것을 확인하였다. 이는 종래의 산화 염료 전구체인 파라페닐렌디아민(PPD)은 50 μM 이하의 적은 양으로도 피부감작 반응을 유도하였으나, 화학식 1의 산화 염료 전구체(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine)은 상기 실험조건에서 피부감작 반응을 유도하지 않았는바, 본 발명의 산화 염료 전구체는 피부 자극성이 현저히 낮고, 안전성이 우수한 염료 전구체임을 알 수 있다.

[127]

[128] [실험예 2] 반응성 및 발색력 평가

[129] 본 발명에 따른 화학식 1의 산화 염료

전구체(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine)에 대한 반응성 및 발색력을 아래와 같이 산화반응조건에 실험용 모발에 처리하여 염색되는 정도로 평가하였다.

- [130] 화학식 1의 산화 염료 전구체(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine) 199 mg(1.2 mmol)과 레조시놀(Resorcinol) 198 mg(1.8 mmol)을 Tris HCl 9.5 pH 버퍼 수용액(15mL)에 녹인 후, 6% 과산화수소수(15 mL)를 혼합하였다. 곧바로 실험용 야크모 모발(BEAULAX사, 1 g, 10 cm)을 상기 혼합 용액에 담근 뒤, 20분 동안 상온에서 교반하는 방식으로 염색하였다. 실험용 야크모 모발을 꺼내서 15% 소듐 라우레스설페이트(에틸렌 옥사이드 3몰 부가) 1 g으로 1회 씻어주고, 수분을 드라이어로 말려주었다.
- [131] 색차계(Color and colordifference meter, model 1000DPS, Nippon denshoku kogyo Co., LTD)로 염색 전후의 야크모의 색차 측정하였다. 각 값마다 5회 반복 측정 후 평균치를 계산하여, 표 2에 나타내었다.
- [132] [표2]

dE
9.13
12.57

- [133] 본 발명에 따른 화학식 1의 염료 전구체(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine)는 산화형 염료 전구체로서 반응성 및 발색력이 종래의 파라페닐렌디아민(PPD)와 비교하였을 때 동등한 수준임을 알 수 있다. L : 밝고 어두움을 나타내며, 수치가 클수록 밝음
- [134] a : Green to red, 클수록 적색기가 강해짐
- [135] b : Blue to yellow, 클수록 황색기가 강해짐.
- [136] $\Delta E = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2}$
- [137]
- [138] [실험예 3] 산화 염모제 제조
- [139] 하기 표 3에 나타난 성분과 함량으로(단위는 중량%), 정제수에 염료 전구체, 무수소듐설페이트, EDTA.4Na, 아스코르브산, 세틸 알코올, 폴리옥시 에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시 에틸렌 세틸 에테르, 프로필렌글리콜을 넣고, 70°C까지 가온 용해 후에 혼합하여 유화하였다. 이어서, 40°C까지 냉각한 다음, 모노에탄올아민, 조합 향을 넣어 균일하게 혼합하여 산화염색용 염모제 조성물 제1제를 제조하였다.

[140] [표3]

원료명 (중량 %)	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
화학식 1의 염료 전구체	-	3	1.5	1
파라페닐린디아민 (PPD)	2	-	1	1
레조시놀(Resorcinol)	0.6	1.2	1	1
m-아미노페놀(m-aminophenol)	0.3	0.4	0.3	0.5
무수소듐설파이트	0.3	0.3	0.3	0.3
아스코르브 산	0.5	0.5	0.5	0.5
EDTA.4Na	0.25	0.25	0.25	0.25
세틸 알코올	6	6	6	6
폴리옥시 에틸렌 라우릴 에테르	3	4	4	4
폴리옥시 에틸렌 세틸 에테르	2	6	6	6
프로필렌글리콜	4	4	4	4
모노 에탄올아민	8	8	8	8
조합향	1	1	1	1
정제수	q.100	q.100	q.100	q.100

[141] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따라 제조된 염모제 조성물에 대해서 발색력을 아래와 같이 평가하였다. 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따라 제조한 염모제 조성물 1제를 35% 과산화수소 용액과 1:2로 혼합한 다음, 실험용 야크모발에 도포하고 10분 경과 후에 샴푸로 씻어내고 건조하였다. 건조 후에 모발상에서의 발색력 차이를 표 4에 나타냈다.

[142] [표4]

	발색력
비교예1	검은색, 우수
실시예1	어두운 보라빛 도는 검은색, 우수
실시예2	어두운 카키색 도는 검은색, 우수
실시예3	짙은 검은색, 우수

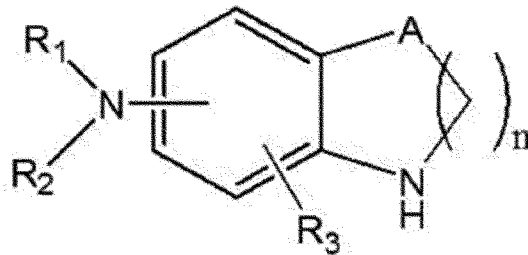
[143] 화학식 1의 염료 전구체(3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]thiazin-7-ylamine)를 포함하는 실시예 1 내지 3의 경우, 파라페닐린디아민(PPD)를 2중량%로 포함하는 염모제와 비교해서도 검은색 계열의 색상으로 우수하게 발색됨을 확인 하였다.

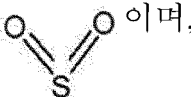
[144]

[145]

청구범위

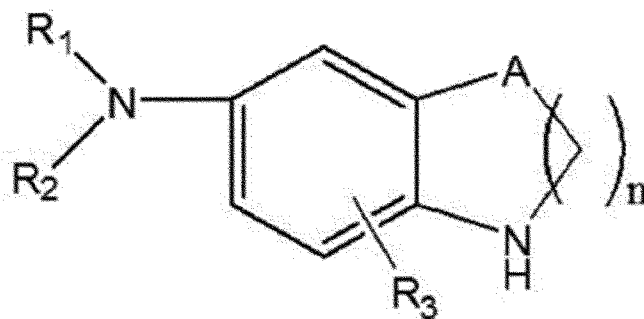
[청구항 1] 하기 구조식 1의 산화 염료 전구체; 및 커플러를 포함하는 염모제 조성물:
[구조식 1]

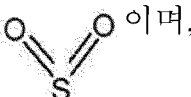


상기 구조식 1에서,
A는 S 또는 이며,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 또는 C₁₋₆ 알킬이고,
R₃은 수소; C₁₋₆ 알킬; C₁₋₆ 알콕시 또는 시아노이며,
n은 2 또는 3의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 산화 염료 전구체는 하기 구조식 2으로 표시되는 것인, 염모제 조성물:
[구조식 2]



상기 구조식 2에서,
A는 S 또는 이며,

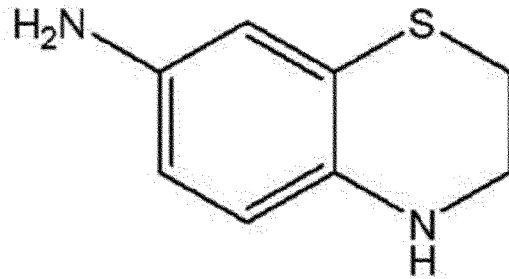
R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 또는 C₁₋₆ 알킬이고,
R₃은 수소; C₁₋₆ 알킬; C₁₋₆ 알콕시 또는 시아노이며,
n은 2 또는 3의 정수이다.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산화 염료 전구체는 하기 구조식 1에서 R₁, R₂ 및 R₃ 중에서 하나 이상이 수소인 것인, 염모제 조성물.

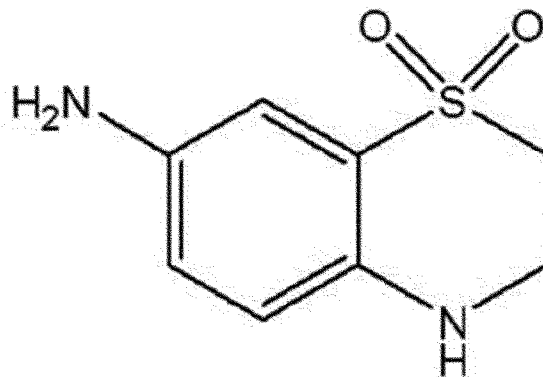
[청구항 4] 제1항에 있어서,

상기 산화 염료 전구체는 하기 화학식 1 내지 화학식 3의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인, 염모제 조성물:

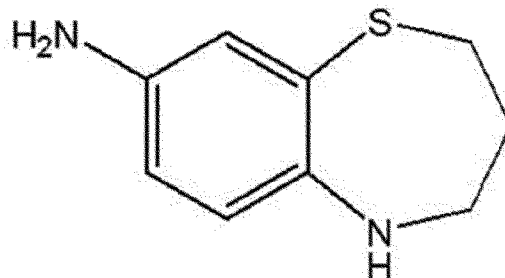
[화학식 1]



[화학식 2]

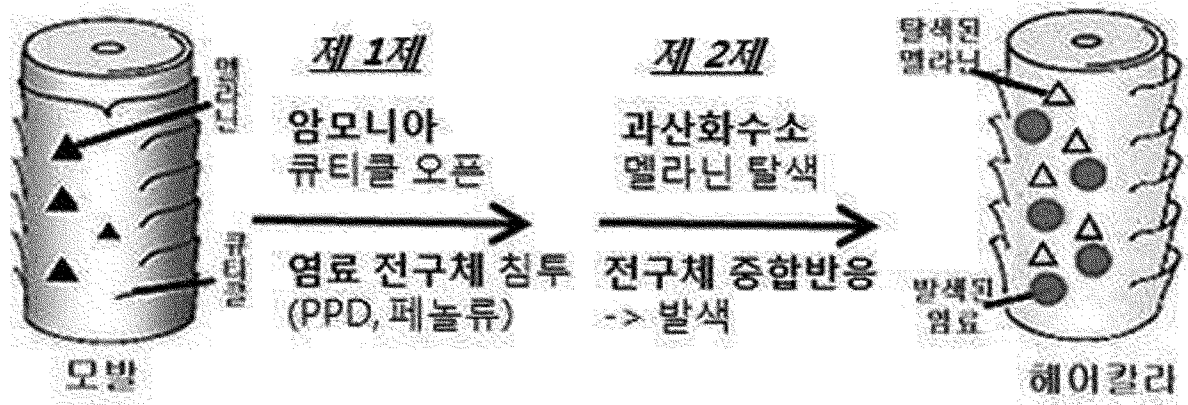


[화학식 3]



- [청구항 5] 제1항에 있어서,
염모제 조성물 전체에 대하여 상기 산화 염료 전구체를 0.01 내지 6
중량%로 포함하는 것인, 염모제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 구조식 1의 산화 염료 전구체와 커플러를 0.1 내지 10 : 1 중량비로
포함하는 것인, 염모제 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 염모제 조성물은 알칼리제를 더 포함하고,
산화 염료 전구체와 알칼리제는 1 : 5 내지 100 중량비로 포함하는 것인,
염모제 조성물.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/000651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/49(2006.01)i, A61Q 5/06(2006.01)i, A61Q 5/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K 8/49; A61K 7/13; A61Q 5/10; C09B 23/00; C09B 417/06; D06P 3/04; A61Q 5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: benzothiazin, benzothiazepin, hair, colorant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1362577 B1 (KAO CORPORATION) 12 July 2006 See claim 1; pages 2-4.	1-7
A	JP 07-252118 A (BRISTOL MYERS SQUIBB CO.) 03 October 1995 See the entire document.	1-7
A	JP 2003-261786 A (EASTMAN KODAK CO.) 19 September 2003 See the entire document.	1-7
A	JP 2003-513898 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 15 April 2003 See the entire document.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 APRIL 2020 (29.04.2020)

Date of mailing of the international search report

29 APRIL 2020 (29.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/000651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 1362577 B1	12/07/2006	EP 1362577 A1	19/11/2003
JP 07-252118A	03/10/1995	EP 0661039 A1	05/07/1995
		EP 0661039 B1	05/04/2000
		JP 3635117 B2	06/04/2005
		US 5374288 A	20/12/1994
JP 2003-261786 A	19/09/2003	EP 1334999 A2	13/08/2003
		EP 1334999 A3	18/02/2004
		US 2003-0192138 A1	16/10/2003
		US 6881840 B2	19/04/2005
JP 2003-513898 A	15/04/2003	EP 1235549 A1	04/09/2002
		EP 1235549 B1	29/11/2006
		US 6790239 B1	14/09/2004
		WO 01-34106 A1	17/05/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A61K 8/49(2006.01)i, A61Q 5/06(2006.01)i, A61Q 5/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A61K 8/49; A61K 7/13; A61Q 5/10; C09B 23/00; C09B 417/06; D06P 3/04; A61Q 5/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 벤조티아진(benzothiazin), 벤조티아제핀(benzothiazepin), 모발(hair), 염색(colorant)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 1362577 B1 (KAO CORPORATION) 2006.07.12 청구항 1; 페이지 2-4	1-7
A	JP 07-252118 A (BRISTOL MYERS SQUIBB CO.) 1995.10.03 전문	1-7
A	JP 2003-261786 A (EASTMAN KODAK CO.) 2003.09.19 전문	1-7
A	JP 2003-513898 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2003.04.15 전문	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 29일 (29.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 29일 (29.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

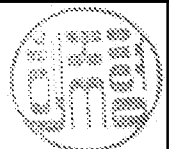
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 1362577 B1	2006/07/12	EP 1362577 A1	2003/11/19
JP 07-252118A	1995/10/03	EP 0661039 A1	1995/07/05
		EP 0661039 B1	2000/04/05
		JP 3635117 B2	2005/04/06
		US 5374288 A	1994/12/20
JP 2003-261786 A	2003/09/19	EP 1334999 A2	2003/08/13
		EP 1334999 A3	2004/02/18
		US 2003-0192138 A1	2003/10/16
		US 6881840 B2	2005/04/19
JP 2003-513898 A	2003/04/15	EP 1235549 A1	2002/09/04
		EP 1235549 B1	2006/11/29
		US 6790239 B1	2004/09/14
		WO 01-34106 A1	2001/05/17