



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월21일
 (11) 등록번호 10-1235549
 (24) 등록일자 2013년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 62/78 (2006.01) *A61Q 5/10* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7006385
 (22) 출원일자(국제) 2008년09월23일
 심사청구일자 2010년03월24일
 (85) 번역문제출일자 2010년03월23일
 (65) 공개번호 10-2010-0043292
 (43) 공개일자 2010년04월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/062710
 (87) 국제공개번호 WO 2009/040354
 국제공개일자 2009년04월02일
 (30) 우선권주장
 0757808 2007년09월24일 프랑스(FR)
 60/960,742 2007년10월11일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20070130702 A1
 WO2003030847 A1
 전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
로레알
 프랑스공화국, 파리 F-75008, 튀 르와이알 14
 (72) 발명자
그리브 앙드류
 프랑스 에프-77144 몽트브랭 슈맹 루이 폰테 12
도브레쎬 니콜라
 프랑스 에프-78170 라 셀르 생 끌로 르 뷔띠 보르
 가르 바뜨 2 압트15
 (74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 조한솔

(54) 발명의 명칭 **하나 이상의 무색 디술피드/티올 전구체를 포함하는 염료 조성물 및 상기 조성물을 이용하는 염색 방법**

(57) 요약

본 발명은 두 개의 무색 염료 전구체를 이용한 케라틴 물질의 염색에 관한 것이고, 상기 전구체들 중 하나 이상은 디술피드/티올 단위를 함유하고, 상기 전구체들은 함께 화학적으로 반응하여 제자리에서 색을 형성한다. 본 발명에 따른 염색 방법은 특정 변형예에 있어, 배색의 효과, 특히 라이트닝 효과를 떨어뜨리지 않는 동시에 염색 과정 중 발생하는 색에 의해 생기는 문제를 해결할 수 있다. 수득한 배색은 게다가 강하고, 채색적이며, 드물게 선별적이고, 햇빛, 땀, 특히 삼푸와 같은 외부 물질에 대해 색이 빠지지 않는다.

특허청구의 범위

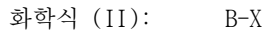
청구항 1

환원제로 전처리될 수 있는 케라틴 섬유에 하기를 도포하는 것으로 구성되는 케라틴 섬유의 염색 방법:

i) 화학식 (I) 의 하나 이상의 무색 티올/디설피드 염료 전구체를 포함하는 미용적으로 허용가능한 조성물:



ii) 및 화학식 (II) 의 하나 이상의 무색 염료 전구체를 포함하는 미용적으로 허용가능한 조성물:



여기서, 화학식 (II) 의 전구체의 B 부분은 화학식 (I) 의 전구체의 A 부분과 화학적으로 반응하여 착색 또는 착색되고 형광 발색단 B-X'-A- 를 형성함;

상기 화학식 (I) 및 (II) 에서:

» x 는 0 또는 1 을 나타내고;

» y 는 1 또는 2 를 나타내며;

» L 은 치환 또는 비치환된 2가의 C₁-C₂₀ 탄화수소계 사슬의 한쪽 말단 또는 다른쪽 말단에서 i) -N(R_a)-; -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻, -O-; -S-; -CO- 및 -SO₂- [상기 R_a 및 R_b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 및 (C₁-C₆)알킬, 히드록시(C₁-C₆)알킬 또는 (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노(C₁-C₆)알킬 라디칼로부터 선택되고, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄] 에서 선택되는 하나 이상의 2가의 기 또는 이의 조합, 또는 ii) 양이온성 헤테로사이클 또는 양이온성 헤테로아릴 Het⁺, An⁻ [상기 An⁻ 는 상기 정의된 바와 같고, Het⁺ 는 포화 또는 불포화 5- 내지 10-원 헤테로사이클, 또는 5- 내지 10-원 헤테로아릴을 나타냄] 로 삽입될 수 있고, 종결될 수 있고, 또는 삽입 및 종결될 수 있는 치환 또는 비치환된 2가의 C₁-C₂₀ 탄화수소계 사슬이고;

» A 및 B 는 동일하거나 상이할 수 있고, 무색 발색단을 나타내며;

» X 및 Z 는 함께 반응하여 X' 기를 형성할 수 있는 화학적 관능기를 나타내고;

X' 는 발색단 A 및 발색단 B 사이의 전자 전이를 가능하게 하는 사슬을 나타내며;

» Y 는: i) 수소 원자; ii) 알칼리 금속; iii) 알칼리 토금속; iv) 암모늄기: N⁺R^aR^bR^xR^δ, An'⁻ 또는 포스포늄기: P⁺R^aR^bR^xR^δ, An'⁻ [상기 R^a, R^b, R^x 및 R^δ 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₄)알킬기를 나타내며, An'⁻ 는 음이온성 반대이온임]; 또는 v) 티올 관능기 보호기를 나타내고;

x 가 2 일 때, y 는 0 이고, x 가 1 일 때, y 는 1 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 염료 전구체 (I) 및 (II) 의 라디칼 X 및 Z 가 함께 반응하여, 이민, 메틴, 폴리메틴, 스티릴, 아조메틴 및 아조기로부터 선택되는 기 X' 를 형성할 수 있는 화학적 관능기를 나타내는 염색 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 전구체 (I) 및 (II) 가 하기에서 선택되는 염색 방법:

- [H₂N-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-CH=N-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-C(G)-H [상기 G 는 산소 또는 황 원자를 나타냄]의 염료 전구체 (II);

- [H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y [상기 G 는 상기 정의된 바와 같음] 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N=CH-A- 를 나타내

는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-NH₂ 의 염료 전구체 (II);

- [H₃C-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-CH=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-C(G')- [상기 G' 는 산소 또는 황 원자 또는 NH 를 나타냄] 의 염료 전구체 (II);

- [H-C(G')-A-L-S]_x-(Y)_y [상기 G' 는 상기 정의된 바와 같음] 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-CH=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-CH₃ 의 염료 전구체 (II);

- [G''-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I) 및, B-N=A'- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-NO 의 니트로소-유도 염료 전구체 (II) [상기 A' 는, G'' 가 히드록실기를 나타내면 옥소 관능기를 포함하고, G'' 가 (C₁-C₆)(알킬) 아미노기를 나타내면 이미노기를 포함하는 A 로부터 유도되는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타냄];

- 니트로소-유도체 [ON-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B'=N-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-G'' 의 염료 전구체 (II) [상기 B' 는, G'' 가 히드록실기를 나타내면 옥소 관능기를 포함하고, G'' 가 (C₁-C₆)(알킬) 아미노기를 나타내면 이미노기를 포함하는 B 로부터 유도되는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타냄];

- [G''-A-L-S]_x-(Y)_y [상기 G'' 는 수소 원자를 나타냄] 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N=N-A 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-N₂⁺ 의 염료 전구체 (II);

- [N₂⁺-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N=N-A 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-G'' [식 중, G'' 는 수소 원자를 나타냄] 의 염료 전구체 (II);

- [H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N(R)-N=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-N(R)-NH₂ 의 염료 전구체 (II) [상기 G 는 상기 정의된 바와 같고, R 은 수소 원자 또는 (폴리히드록시)(C₁-C₄) 알킬기를 나타냄];

- [H₃C-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N(R)-N=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-N₂⁺ 의 염료 전구체 (II)[상기 G' 는 산소 또는 황 원자 또는 NH 를 나타내고, R 은 상기 정의된 바와 같음].

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 전구체 (I) 은 하기를 함유하는 염색 방법:

- (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 기 NR' 를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 로 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내는 A 기, 이 경우에 화학식 (II) 의 전구체의 B 기는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타낼 수 있음] 로 치환 또는 비치환된 양이온성 헤테로아릴기를 나타냄;

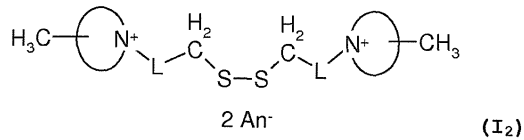
- 또는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기를 나타내며, R 및

R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 로 치환 또는 비치환된 양이온성 헤테로아릴기를 나타내는 A 기, 이 경우에 화학식 (II) 의 전구체의 B 기는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, RC(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 로 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타냄.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기를 케라틴 섬유에 도포하는 것으로 구성되는 염색 방법:

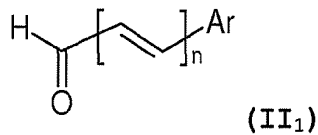
i) 화학식 (I₂) 의 활성화 메틸렌을 함유하는 무색 디술폰드 전구체:



[화학식 (I₂) 에서:

- ◆ $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+$ 는 양이온성 질소 원자 이외에, 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1 내지 3 개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 탄소 원자 상에 메틸기를 지니는 5- 내지 13-원 양이온성 헤테로아릴기를 나타내며;
- ◆ L 은 제 1 항에 정의한 바와 같음]; 및

ii) 하기 화학식 (II₁) 의 무색 알데히드계 전구체:



[화학식 (II₁) 에서:

- ◆ n 은 0 또는 1 을 나타내고;
- ◆ Ar 은 하기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타냄:
 - C₁-C₄ 알킬기;
 - 히드록실기,
 - C₁-C₄ 알콕시기,
 - C₂-C₄ (폴리)히드록시알콕시기;
 - 알콕시카르보닐기 (R_aO-C(O)-) [식 중, R_a 는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];
 - 알킬카르보닐옥시기 (R_aC(O)-O-) [식 중, R_a 는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];
 - 동일하거나 상이할 수 있고, 하나 이상의 히드록실기를 포함할 수 있으며, 두 개의 알킬 라디칼은 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 질소와 동일하거나 상이한 다른 헤테로원자를 가질 수 있는 치환 또는 비치환 5- 또는 6-원 고리 구조를 형성할 수 있는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기;

는 6-원 헤테로사이클을 형성하는, 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 치환 또는 비치환된 아미노기;

- 알킬카르보닐아미노기 (R_aC(O)-NR'_a-) [식 중, R_a 는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타내고, R'_a 는 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];
- (디-)(알킬)아미노카르보닐기 ((R_a)₂N-C(O)) [식 중, 라디칼 R_a 는 서로 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];
- 우레이도기 ((R_a)₂N-CO-NR_b-) [식 중, 라디칼 R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];
- 할로젠 원자].

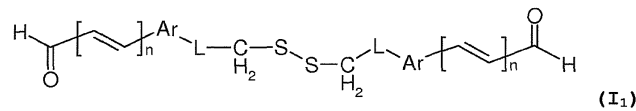
청구항 6

제 5 항에 있어서, 화학식 (I₂) 의 전구체는 C₁-C₁₀ 알킬렌 사슬을 나타내는 라디칼 L 을 함유하는 염색 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기를 케라틴 섬유에 도포하는 것으로 구성되는 염색 방법:

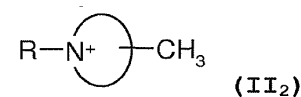
i) 화학식 (I₁) 의 알데히드 관능기를 함유하는 무색 디설피드 전구체



[화학식 (I₁) 에서:

- ◆ Ar 은 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기를 나타내고;
- ◆ L 은 제 1 항에 정의된 바와 같음]; 및

ii) 하기 화학식 (II₂) 의 활성화 메틸을 함유하는 무색 전구체:



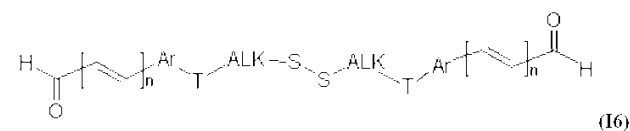
[화학식 (II₂) 에서:

- ◆ R 은 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타내고;

- ◆ $\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{N}^+$ 는 양이온성 질소 원자 이외에, 가능하게는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1 내지 3 개의 헤테로 원자를 포함하고, 탄소 원자 상에 메틸기를 지니는 5- 내지 13-원 양이온성 헤테로아릴기를 나타냄].

청구항 8

제 7 항에 있어서, 알데히드 관능기를 함유하는 무색 전구체는 화학식 (I₆) 의 전구체인 염색 방법:



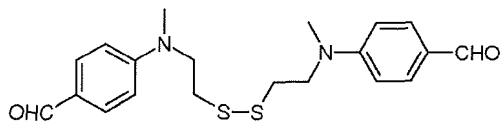
[화학식 (I₆) 에서:

- ◆ Ar 은 페닐렌기를 나타내고;
- ◆ T 는 아미노기 NR 또는 아미도기 -NR-C(O)- 또는 -C(O)-NR- [상기 R 은 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 을 나타내며;
- ◆ ALK 는 -N(R_a)-; -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻; -CO- [상기 R^a 및 R^b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 및 (C₁-C₆)알킬 라디칼로부터 선택되며, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄] 로부터 선택되는 하나 이상의 2가 기 또는 이의 조합, 또는 ii) 양이온성 헤테로사이클 또는 양이온성 헤테로아릴 Het⁺, An⁻ [상기 An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타내고, Het⁺ 는 포화 또는 불포화 5- 내지 10-원 헤테로사이클, 또는 5- 내지 10-원 헤테로아릴을 나타냄] 이 삽입될 수 있는 2가의 C₁-C₁₀ 알킬렌 사슬을 나타내고;
- ◆ n 은 0 임].

청구항 9

제 1 항에 있어서, 하기로 구성되는 염색 방법:

i) 제 1 단계에서, 하기 구조의 화학식 (I), (I1) 및 (I6)에 속하는 방향족 디알데히드 디설피드 화합물을 포함하는 미용 조성물을 도포하고, 사전에 미리 환원될 수 있는 케라틴 섬유에 디설피드 전구체의 고착을 향상시키기 위해 고착제를 첨가할 수 있으며:



; 그리고 나서

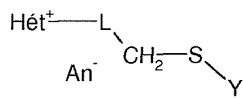
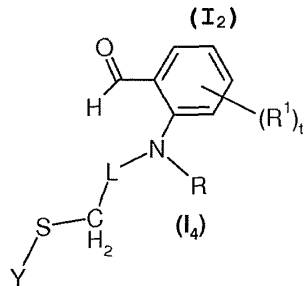
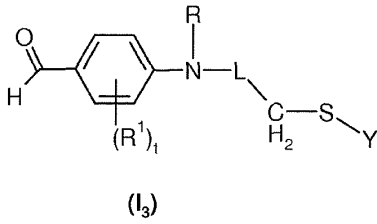
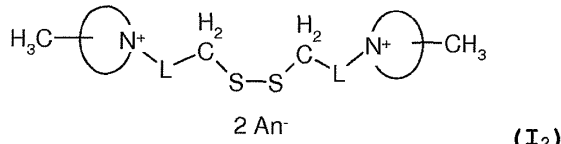
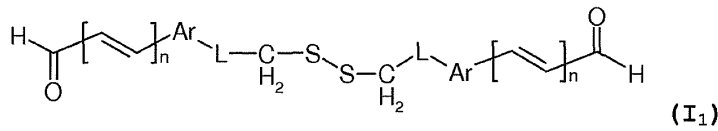
ii) 적어도 1,4-디메틸 피리디늄을 포함하는 조성물을 도포함.

청구항 10

제 1 항, 제 2 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 케라틴 섬유가 티올, 호모시스테인, 티오락트산, 상기 티올의 염, 포스핀, 비숄파이트, 술파이트, 티오글리콜산, 및 이들의 에스테르, 및 보로히드라이드 및 이의 유도체로부터 선택되는 환원제로 전처리되는 염색 방법.

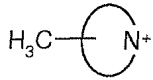
청구항 11

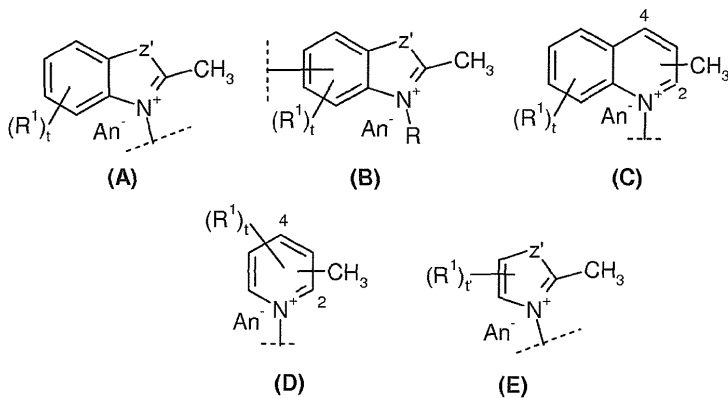
하기 화학식 (I₁) 또는 (I₂) 의 디설피드 화합물 또는 하기 화학식 (I₃), (I₄) 또는 (I₅) 의 티올 또는 티올-보호된 화합물, 이의 유기 또는 무기산염, 광학 이성질체, 기하 이성질체, 및 용매화물:



[화학식 (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) 및 (I₅) 에서,

- ◆ Ar 은 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기를 나타내고;
- ◆ R 은 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타내며;
- ◆ Y 는: i) 수소 원자; ii) 알칼리 금속; iii) 알칼리 토금속; iv) 암모늄기: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻ 또는 포스포늄기: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻ [상기 R^α, R^β, R^γ 및 R^δ 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₄) 알킬기를 나타내며, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄]; 또는 v) 티올 관능기 보호기를 나타내고;
- ◆ L 은 앞서 정의된 바와 같으며;
- ◆ n 은 0 또는 1 이고;

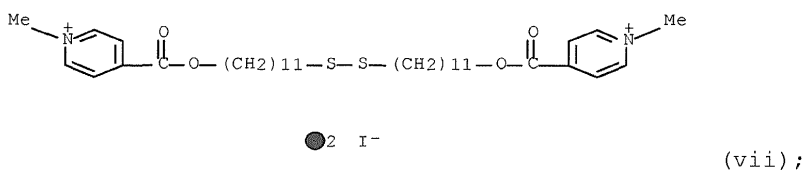
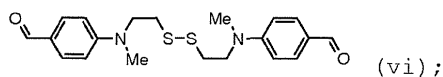
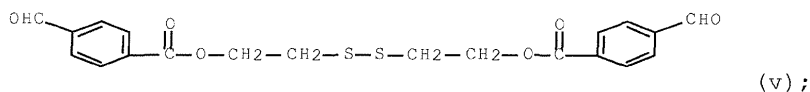
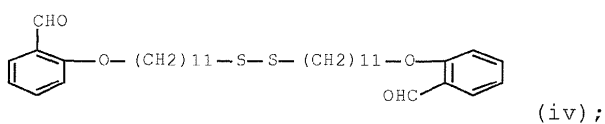
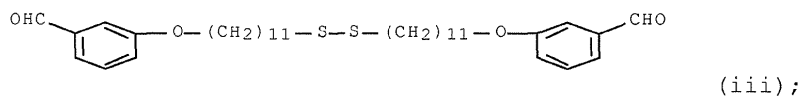
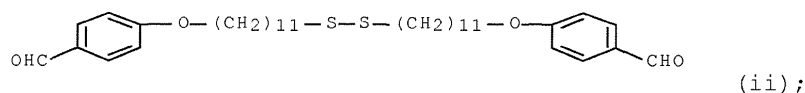
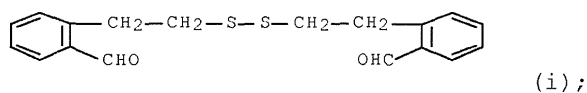
- ◆  는 양이온성 질소 원자 이외에, 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1 내지 3 개의 헤테로 원자를 포함할 수 있고, 탄소 원자 상에 메틸기를 지니는 5- 내지 13-원 양이온성 헤테로아릴기를 나타내며;
- ◆ Het⁺ 는 하기로부터 선택되는 하나 이상의 메틸기를 지니는 양이온성 헤테로아릴렌기를 나타내고:

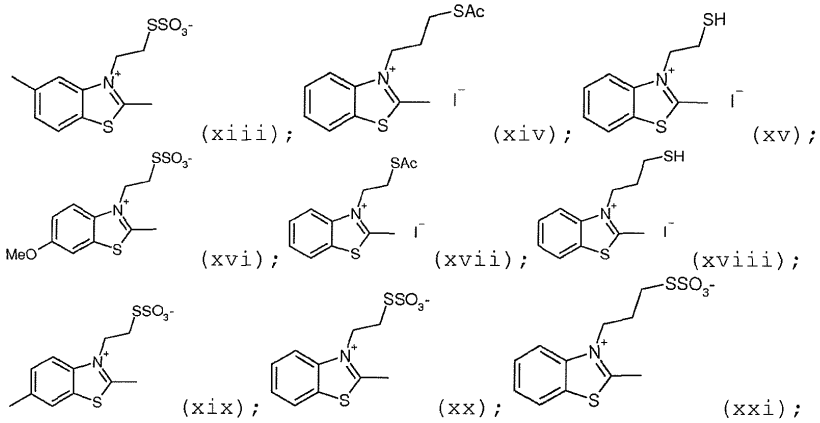
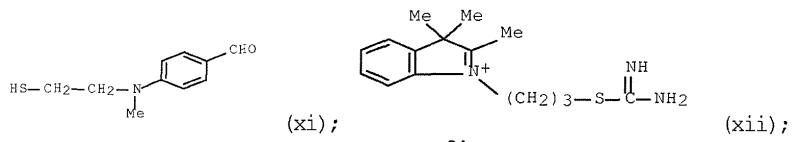
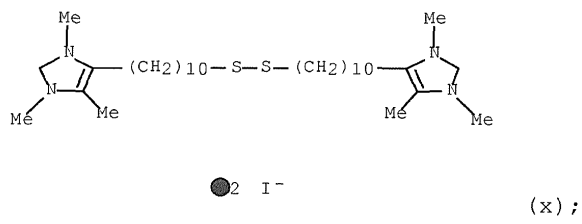
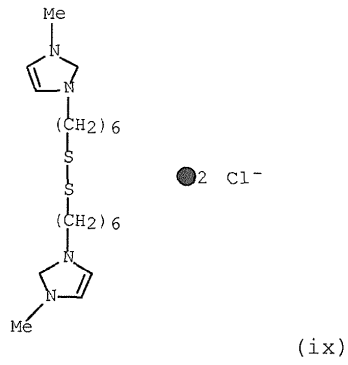
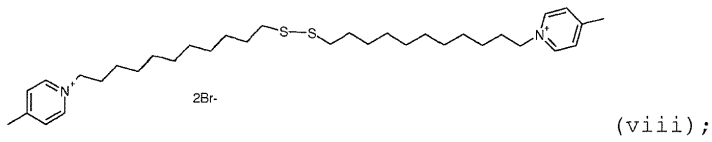


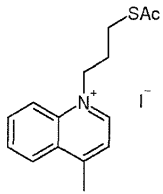
[라디칼 (A) 내지 (E) 에서:

- Het⁺ 기 (C) 및 (D) 의 메틸기는 2 또는 4 위치에 있고;
 - R¹ 은 할로겐 원자 또는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리 할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자, 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 을 나타내며;
 - R 은 수소 원자 또는 (폴리히드록시)(C₁-C₄)알킬기를 나타내고;
 - 또는 두 개의 연속적인 R¹ 기가 이들을 지니는 두 개의 탄소 원자와 함께 치환 또는 비치환된 벤조기를 형성하며;
 - t 는 0 내지 4 (경계값 포함)의 정수를 나타내고;
 - t' 는 0 내지 2 (경계값 포함)의 정수를 나타내며;
 - Z' 는 산소 또는 황 원자 또는 메틸렌기 -C(R²)(R³)- [상기 R² 및 R³ 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄]을 나타내며;
- ◆ An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타내고;

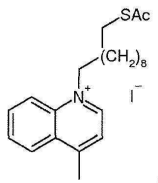
화학식 (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) 또는 (I₅) 의 화합물은 하기 화합물 (i) 내지 (xxxiv) 를 나타낼 수 없는 것으로 이해됨:



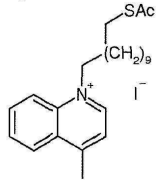




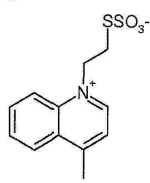
(xxii) [Ac 는 아세틸기를 나타냄];



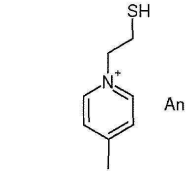
(xxiii);



(xxiv);



(xxv);

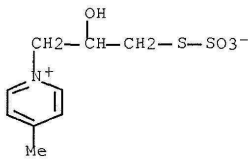


An=MeSO₄⁻ 또는 NO₃⁻ 또는 pTSA⁻

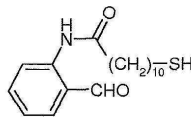
(xxvi);



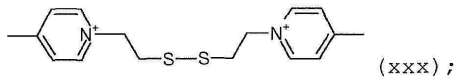
(xxvii);



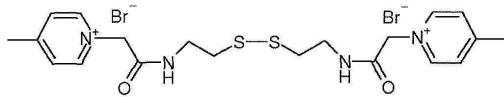
(xxviii);



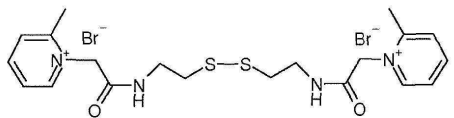
(xxix);



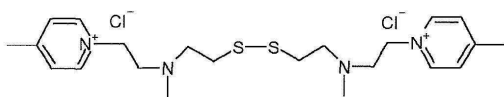
(xxx);



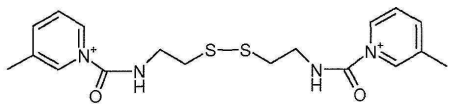
(xxxi);



(xxxii);



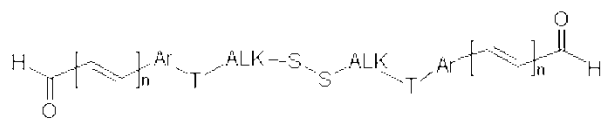
(xxxiii); 및



(xxxiv).

청구항 12

제 11 항에 있어서, 디설피드 화합물이 하기 화학식 (I₆) 의 화합물인 디설피드 화합물:



[화학식 (I₆) 에서:

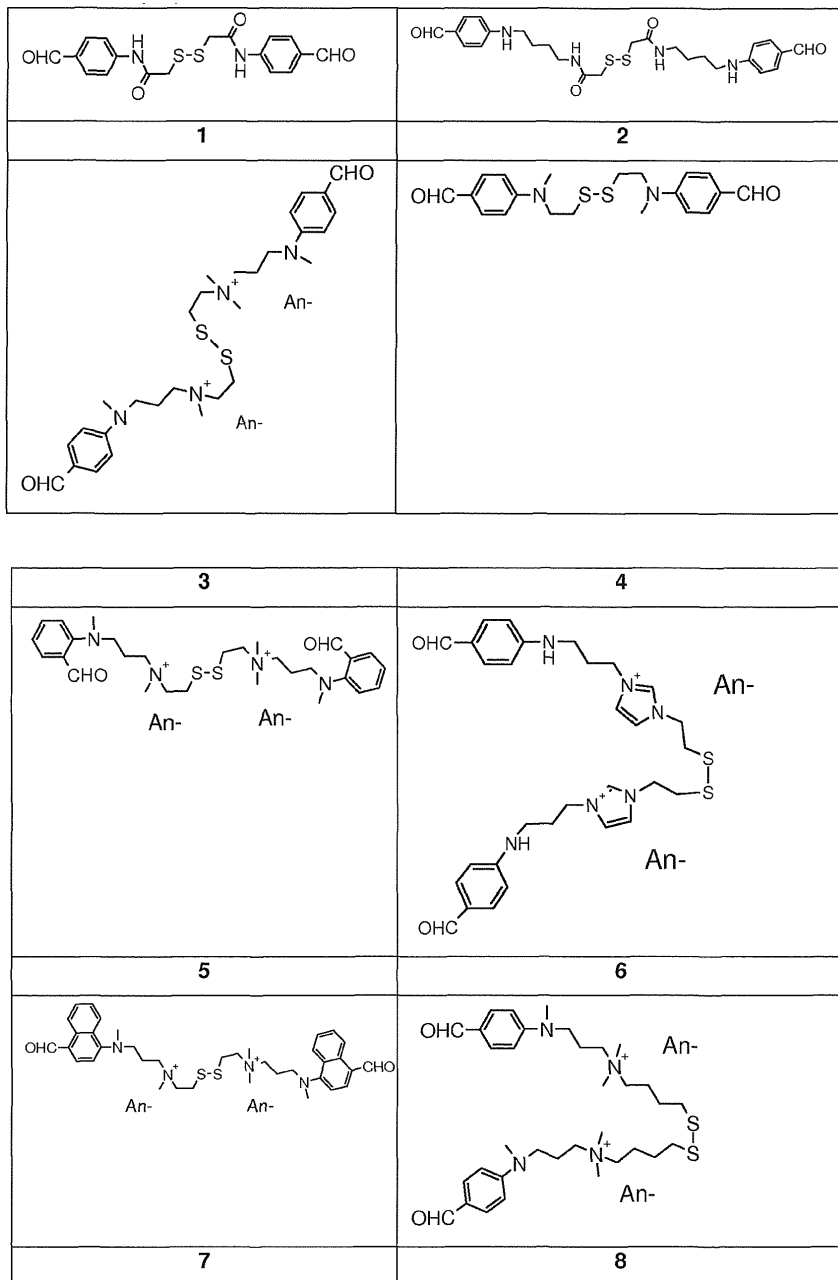
- Ar 은 페닐렌기를 나타내고;

- T 는 아미노기 NR 또는 아미도기 -NR-C(O)- 또는 -C(O)-NR- [상기 R 은 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 을 나타내며;
- ALK 는 양이온성 헤테로아릴기 Het⁺, An⁻ 가 삽입될 수 있는 2가의 C₁-C₁₀ 알킬렌 사슬 [상기 Het⁺ 는 포화 또는 불포화 5- 내지 10-원 헤테로사이클 또는 5- 내지 10-원 헤테로아릴을 나타내고, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄]을 나타내고;
- n 은 0 임].

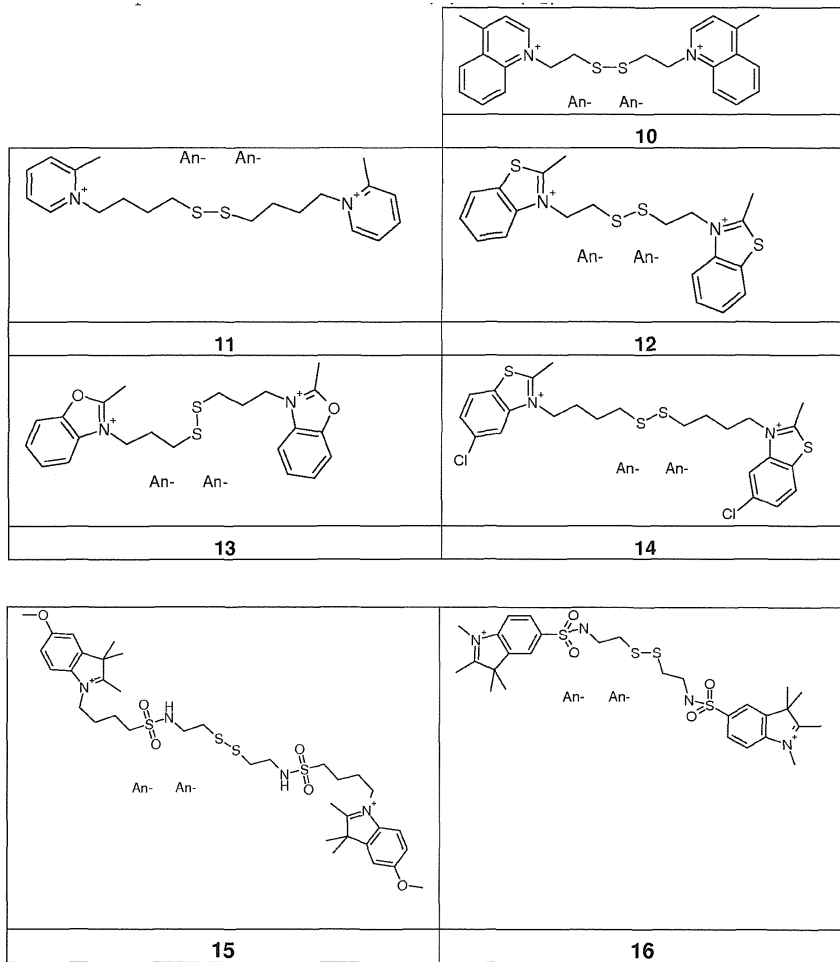
청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 하기 전구체로부터 선택되는 화합물:

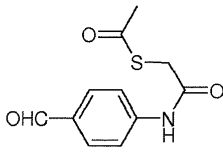
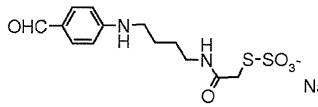
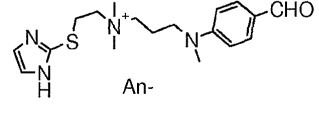
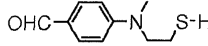
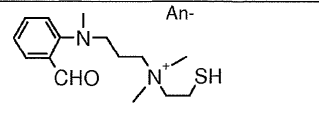
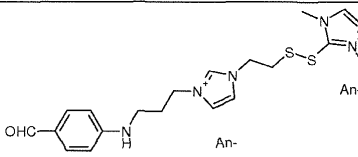
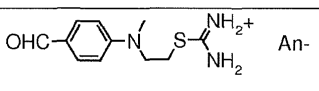
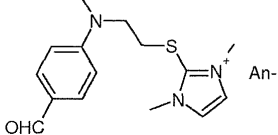
하기 화학식 (I), (I₁) 또는 (I₆) 의 전구체:



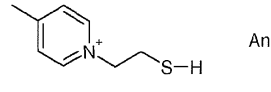
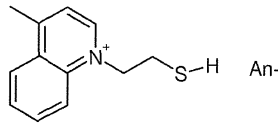
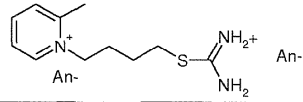
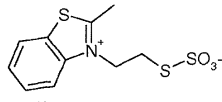
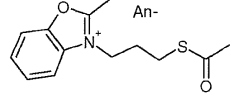
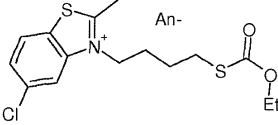
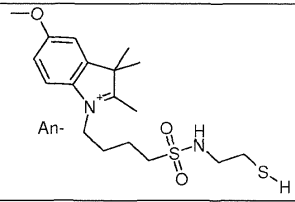
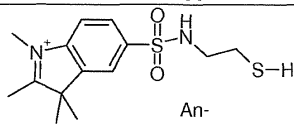
하기 화학식 (I₁) 또는 (I₂) 의 전구체:



하기 화학식 (I₃) 또는 (I₄) 의 전구체:

	
17	18
	
19	20
	
21	22
	
23	24

하기 화학식 (I₅) 의 전구체로부터 선택되는 화합물:

	
25	26
	
27	28
	
29	30
	
31	32

[식 중, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄];

하기 친전자성기를 함유하는 화학식 (II) 의 전구체:

바닐린 (4-히드록시-3-메톡시벤즈알데히드), 이소바닐린 (3-히드록시-4-메톡시벤즈알데히드), 3,4-디히드록시벤즈알데히드, 4-히드록시벤즈알데히드, 3,5-디메톡시-4-히드록시벤즈알데히드, 4-히드록시벤즈알데히드, 4-디메

틸아미노벤즈알데히드, 4-메틸-5-이미다졸디카르복스알데히드, 4-디메틸아미노신남알데히드, 4-히드록시-2-메톡시벤즈알데히드, 3,5-디메틸-4-히드록시벤즈알데히드, 4-디메틸아미노-2-메톡시벤즈알데히드, 2-히드록시벤즈알데히드, 4-히드록시-1-나프탈알데히드, 4-메톡시-1-나프탈알데히드, 4-디메틸아미노-1-나프탈알데히드, 4'-히드록시비페닐-1-카르복스알데히드, 2-히드록시-3-메톡시벤즈알데히드, 2,4-디히드록시벤즈알데히드, 3,4-디히드록시벤즈알데히드, 2,5-디히드록시벤즈알데히드, 2,3,4-트리히드록시벤즈알데히드, 3,4,5-트리히드록시벤즈알데히드, 2,4,6-트리히드록시벤즈알데히드, 2,4-디메톡시벤즈알데히드, 2,3-디메톡시벤즈알데히드, 2,5-디메톡시벤즈알데히드, 3,5-디메톡시벤즈알데히드, 3,4-디메톡시벤즈알데히드, 인돌-3-카르복스알데히드, 벤젠-1,4-디카르복스알데히드, 4-에톡시벤즈알데히드, 2-메틸-1,4-나프토크논, 4-카르복시벤즈알데히드, 4-히드록시-3-메톡시신남알데히드, 3,5-디메톡시-4-히드록시-신남알데히드, 3-메톡시-4-(1-피롤리디닐)벤즈알데히드, 4-디메틸-아미노-3-메톡시벤즈알데히드, 1,2-프탈알데히드, 피롤-2-알데히드, 티오펜-2-알데히드, 티오펜-3-알데히드, 크로몬-3-카르복스알데히드, 6-메틸-4-옥소-1(4H)-벤조피란-3-카르복스알데히드, N-메틸피롤-2-알데히드, 5-메틸푸르푸랄, 6-히드록시크로멘-3-카르복시알데히드, 6-메틸-인돌-3-카르복스알데히드, 4-디부틸-아미노벤즈알데히드, N-에틸카르바졸-3-알데히드, 4-디에틸아미노-2-히드록시벤즈알데히드, 3,4-디메톡시-5-히드록시벤즈알데히드, 5-[4-(디메틸아미노)페닐]-2,4-펜타디에날, 2,3-티오펜디카르복스알데히드, 2,5-티오펜디카르복스알데히드, 2-메톡시-1-나프탈알데히드, 3-에톡시-4-히드록시벤즈알데히드;

하기 친핵성기를 함유하는 화학식 (II) 의 전구체:

1,4-디메틸퀴놀리늄, 1,2-디메틸퀴놀리늄, 1,4-디메틸피리디늄, 1,2-디메틸피리디늄, 2,4,6-트리메틸피릴륨, 2-메틸-1-에틸퀴놀리늄, 2,3-디메틸이소퀴놀리늄, 1,2,3,3-테트라메틸-3H-인돌륨, 2,3-디메틸벤조티아졸륨, 3-벤질-2-벤조티아졸륨, 2-메틸-3-프로필벤조티아졸륨, 2,4-디메틸-3-에틸티아졸륨, 3-(2-카르복시에틸)-2,5-디메틸벤조티아졸륨, 1,2,3-트리메틸벤즈이미다졸륨, 5,6-디클로로-1,3-디에틸-2-메틸벤즈이미다졸륨, 3-에틸-2-메틸-벤조티아졸륨, 5-클로로-3-에틸-2-메틸벤조티아졸륨, 3-에틸-2-메틸-벤조사졸륨 염, 로다닌;

2-메틸-3-(3-술포프로필)벤조티아졸륨 히드록시드 (내염), 4-메틸-1-(3-술포프로필)피리디늄 히드록시드 (내염), 4-메틸-1-(3-술포프로필)퀴놀리늄 히드록시드 (내염), 5-메톡시-2-메틸-3-(3-술포프로필)벤조티아졸륨 히드록시드 (내염).

청구항 14

제 11 항 또는 제 12 항에 따른 하나 이상의 무색 티올 또는 티올-보호된 디설피드 염료 전구체를 포함하는 미용 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 티올 또는 티올-보호된 디설피드 화합물이 상기 조성물의 총 중량에 대해 0.001 중량% 내지 50 중량% 의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 16

제 1 구획에는 제 1 항에 정의된 화학식 (I) 의 하나 이상의 무색 티올/디설피드 전구체를 함유하는 미용 조성물이 포함되거나; 제 2 구획에는 제 1 항에 정의된 화학식 (II) 의 하나 이상의 무색 전구체를 함유하는 미용 조성물이 포함되거나; 이들 모두가 포함된 다구획 장치.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 다른 구획에는 케라틴 섬유, 화학식 (I) 의 디설피드 전구체 또는 이들 모두를 환원시킬 수 있는 환원제가 더 포함되거나;

다른 구획에는 화학식 (I) 의 전구체를 케라틴 섬유에 고착시킬 수 있는 산화제가 더 포함되거나; 이들 모두가 더 포함된 다구획 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 두 개의 무색 염료 전구체를 이용한 케라틴 물질의 염색에 관한 것이고, 상기 전구체들 중 하나 이상

[0001]

은 디술피드/티올 단위를 함유하고, 상기 전구체들은 함께 화학적으로 반응하여 제자리에서 색을 형성한다.

배경 기술

- [0002] 기본적으로 인간 케라틴 섬유를 착색하는데 두 종류의 염색이 사용된다.
- [0003] 첫번째는 반영구적인 염색, 또는 천연색의 모발에 다소 확연한 변화를 줄 수 있는 직접 염색이 있다. 직접 염색에 통상적으로 사용되는 방법은 섬유에 친화성을 갖는 착색된 또는 착색하는 분자인 직접 염료를 케라틴 섬유에 도포하고, 이들을 방지하여 확산시키고, 이어서 섬유를 행구는 것으로 구성된다.
- [0004] 사용되는 염료는 케라틴 섬유에 특정 친화성이 있는 착색된 또는 착색하는 물질이다. 통상 사용되는 직접 염료는 예를 들어 니트로벤젠 유형의 염료, 안트라퀴논 염료, 니트로피리딘, 또는 아조, 크산텐, 아크리딘, 아진 또는 트리아릴메탄 유형의 염료이다.
- [0005] 이러한 표준 직접 염료를 사용하는 케라틴 섬유의 염색은 케라틴 섬유를 인지할 수 있을 정도로 밝게 할 수 없고, 특히 샴푸에 대해 충분한 견뢰도를 갖지 못한다.
- [0006] 케라틴 섬유의 라이트닝을 원할 때, 화학적 블리칭 (bleaching) 방법이 통상적으로 사용된다. 이러한 방법은, 일반적으로 알칼리성 매질 내에, 임의로 과염과 조합된 과산화수소로 일반적으로 구성되는 강한 산화 시스템을 이용하여 케라틴 섬유를 처리하는 것을 포함한다. 섬유를 착색시키는 동시에, 섬유의 본래 색보다 더 밝은 염색이 얻어지길 원하면, 알칼리성 매질 내 하나 이상의 산화제와 직접 염료를 조합하는 것이 필요한데, 이 기술은 라이트닝 염색으로서 공지된 것이다.
- [0007] 라이트닝 염색의 결점은 특히 염료의 견뢰도로 인해, 한계가 있고, 염료의 손실을 통한 색의 퇴색, 또는 시간에 걸친 색 변화를 일으키는 것이다.
- [0008] 게다가, 화학적 블리칭 시스템은 케라틴 섬유를 분해시키고, 이들의 미용성질을 손상시키는 결점이 있다. 구체적으로, 상기 섬유는 거칠어지고, 영긴 섬유를 풀기에 더욱 어려워지며, 더욱 부서지는 경향이 있다. 마지막으로, 케라틴 섬유를 산화제로 라이트닝 또는 블리칭하는 것은 상기 섬유의 형태를 변화시키는, 특히 이완 처리를 위한 처리와 화합될 수 없다.
- [0009] 다른 라이트닝 기술은 어두운 색 모발에 형광 직접 염료를 도포하는 것으로 구성된다. 상기 기술은 특히 문헌 WO 03/028 685 및 WO 2004/091 473 에 기재되어 있고, 처리하는 동안 케라틴 섬유의 질을 중시하도록 한다. 그러나, 이러한 형광 직접 염료는 외부 물질에 대해 충분한 견뢰도를 갖지 못한다. 직접 염료의 견뢰도를 향상시키기 위해서, 디술피드 염료, 특히 특허 출원 WO 2005/097 051 또는 EP 1 647 580 에 기재되어 있는 아조-미다졸륨 발색단을 함유하는 염료, 및 특허 출원 WO 2006/134 043 및 WO 2006/136 617 에 기재되어 있는 피리디늄/인돌리늄-스티릴 발색단을 함유하는 염료를 사용하는 것이 공지된 실시이다.
- [0010] 두번째 유형의 염색은 영구 염색 또는 산화 염색이다. 이는 산화 염료 전구체, 더욱 바람직하게는 임의로 하나 이상의 결합제와 조합된 하나 이상의 산화 염기의 존재하에서 수행된다. 상기 전구체는 알칼리 조건하에서 산화제와 같이 사용할 때 혼합되면, 산화적 축합의 메커니즘을 통해 착색된 및 착색하는 화합물을 유도하는 착색되지 않거나 약간 착색된 화합물이다.
- [0011] 상기 유형의 염색은 직접 염료로 수득되는 배색보다 오래 지속하는 배색에 가깝다. 그러나, 이런 사용은 장기적으로 케라틴 섬유의 분해를 일으킬 수 있는 알칼리 조건하의 산화제를 필요로 한다.
- [0012] 모발의 직접 염료 또는 산화 염료를 사용하는 두 종류의 방법은 오염되는 결점이 있다. 구체적으로 섬유에 도포된 조성물이 벌써 착색된 경우, 직접 염료로, 그리고 염색 과정 중 급속히 착색되기 시작하는 산화 염색을 이용하면, 염료 조성물의 도포 및 방지 시간 동안 옷, 염색 기구, 행굼 대야 또는 타월이 얼룩지는 위험이 매우 크다.
- [0013] 게다가, 섬유에 도포된 조성물의 초기 색, 또는 과정 중 나타나는 색은 섬유의 최종 염색을 차단하고, 특정한 차이를 일으킬 수 있다. 우선, 채색이 높거나, 눈에 위협적이라도, 조성물의 색은 염료 조성물이 도포되는 사람을 불안하게 하고, 더욱이 이 사람이 모발 처리와 같은 일에 익숙하지 않다면, 더욱 불안하게 한다.
- [0014] 다른 결점은, 한 여성이 만족하는 색을 발견한 시점에서 염색 과정을 중단하기를 요청할지 모를 경우에 관해서, 배색을 임의로 조절하기 위한 처리가 수행될 사람을 위한 현 시점에서의 어떠한 방법이 없다는 것이다.
- [0015] 표준 염색 방법을 사용하여, 예를 들어 케라틴 섬유를 변성시키지 않고, 샴푸를 사용하면서 며칠 또는 몇 주

후, 모발에 색을 점차적으로 발생시키는 샴푸 내에 함유된 시약을 도포함으로써 "진행성 염색" 또는 "진행성 라이트닝 효과를 갖는 염색" 을 수행하는 것이 가능하지 않다.

[0016] 게다가 직접 염료 대신에, 화학 반응을 통해 제자리에서 착색을 형성하는 염료 전구체를 케라틴 섬유에 도포하는 실시가 공지되어 있다. 예를 들어, 제자리에서 직접 염료를 형성하는, 방향족 알데히드/케톤 전구체 및 활성화 CH 를 갖는 전구체는 특허 US 6 790 239 및 US 6 770 102 에 기재되어 있다. 이들 전구체는 임의 디설피드 또는 티올 관능기를 지니지 않는다.

[0017] (헤테로)아릴 디설피드 화합물은 모발 염색 분야 이외의, 예를 들어 이소크로만 및 이소티오크로만의 반응성 연구 [*Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1978), (7), 1123-8; *ibid* (1974), (5), 734-40]; 수소 결합의 상호 작용에 의한 분자 인식의 모델 [*Chemical Communications* (1996), (10), 1193-1194]; 금 친화성 다층 물질의 형성 [*Organic Letters* (2000), 2(26), 4141-4144, *Chemistry Letters* (2006), 35(8), 870-871]; 시토크롬 C 와 금 전자 간의 전자 전이의 통제 [*Langmuir* (2003), 19(6), 2378-2387, *Journal of the American Chemical Society* (2003), 125(25), 7704-7714]; 액정 [*Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A*: (2002), 377, 137-140]; 또는 개질된 나노입자의 합성 [*Journal of the American Chemical Society* (2004), 126 (10), 3026-3027] 의 분야에서 널리 사용된다. 그러나, 종래기술에는 케라틴 섬유를 염색하는 디설피드 또는 티올 전구체의 사용이 언급되지 않았다.

[0018] 본 발명의 목적은 상기 언급한 단점을 갖지 않고, 특히 어두운 색 모발에 라이트닝 효과를 주고, 특정 변형예의 경우에서 배색 및 특히 라이트닝 효과의 효력을 손상시키지 않는 동시에, 과정 중 생성된 색으로 인한 문제를 해결하는 것을 가능하게 하는 케라틴 섬유의 염색 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 수득한 배색은 게다가 채색이 강하고, 드물게 선별적이며, 햇빛, 땀, 특히 샴푸와 같은 외부 물질에 대해 색이 빠지지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 따라서, 본 발명의 요지는 환원제로 임의 전처리된 케라틴 섬유에 하기를 도포하는 것으로 구성된 케라틴 섬유, 특히 모발, 더욱 특히 어두운 색 모발의 염색 방법이다:

[0021] i) 화학식 (I) 의 하나 이상의 무색 티올/디설피드 염료 전구체를 함유하는 미용적으로 허용가능한 조성물:

[0022] 화학식 (I): $[Z-A-L-S]_x-(Y)_y$

[0023] ii) 및 화학식 (II) 의 하나 이상의 무색 염료 전구체를 함유하는 미용적으로 허용가능한 조성물:

[0024] 화학식 (II): B-X

[0025] 여기서, 화학식 (II) 의 전구체의 B 부분은 화학식 (I) 의 전구체의 A 부분과 화학적으로 반응하여 착색된 또는 착색되고 형광 발색단 B-X'-A- 를 형성함;

[0026] 상기 화학식 (I) 및 (II) 에서:

[0027] >> y 는 0 또는 1 을 나타내고;

[0028] >> x 는 1 또는 2 를 나타내며;

[0029] >> L 은 임의로 치환된 2가의 C₁-C₂₀ 탄화수소계 사슬의 한쪽 말단 또는 다른쪽 말단에서 i) -N(R_a)-; -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻, -O-; -S-; -CO- 및 -SO₂- [상기 R_a 및 R_b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 및 (C₁-C₆)알킬, 히드록시(C₁-C₆)알킬 또는 (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노(C₁-C₆)알킬 라디칼로부터 선택되고, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄] 에서 선택되는 하나 이상의 2가의 기 또는 이의 조합, 또는 ii) 양이온성 헤테로사이클 또는 양이온성 헤테로아릴 Het⁺, An⁻ [상기 An⁻ 는 상기 정의된 바와 같고, Het⁺ 는 포화 또는 불포화 5- 내지 10-원 헤테로사이클, 또는 5- 내지 10-원 헤테로아릴, 예컨대 이미다졸륨, 피리디늄, 피페라지늄, 피페리디늄, 피롤리디늄 또는 벤즈이미다졸륨을 나타냄] 으로 임의 삽입되고/되거나 임의 종결되는 임의로 치환된 2가의 C₁-C₂₀ 탄화수소계 사슬이며; L 은 특히 결합 NR, -NRC(O)- 또는 -C(O)NR- 을 통해 A 에 연결된 (C₁-C₆)알킬렌 사슬을 나

타내고;

[0030] >> A 및 B 는 동일하거나 상이할 수 있고, 무색 발색단을 나타내며;

[0031] A 및 B 는 특히 양이온성 또는 비양이온성 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내고;

[0032] 임의로 치환된 아릴 라디칼은 특히 페닐, 비페닐, 나프틸, 인테닐, 안트라세닐 또는 테트라히드로나프틸, 더욱 특히 임의로 치환된 페닐을 나타내며;

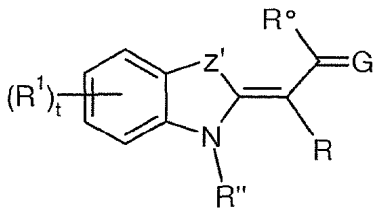
[0033] 임의로 치환된 헤테로아릴 라디칼은 특히 하기 1 내지 4 개의 헤테로원자를 포함하는 양이온성 또는 비양이온성 헤테로아릴 라디칼로부터 선택되는 기를 나타낸다:

[0034] i) 푸라닐 또는 푸릴, 피롤릴 또는 피릴, 티오펜일 또는 티에닐, 피라졸릴, 옥사졸릴, 옥사졸륨, 이속사졸릴, 이속사졸륨, 티아졸릴, 티아졸륨, 이소티아졸릴, 이소티아졸륨, 1,2,4-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸륨, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,3-트리아졸륨, 1,2,4-옥사졸릴, 1,2,4-옥사졸륨, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸륨, 피릴륨, 티오피리딜, 피리디늄, 피리미디닐, 피리미디늄, 피라지닐, 피라지늄, 피리다지닐, 피리다지늄, 트리아지닐, 트리아지늄, 테트라지닐, 테트라지늄, 아제핀, 아제피늄, 옥사제피닐, 옥사제피늄, 티에피닐, 티에피늄, 이미다졸릴, 이미다졸륨과 같은 5-, 6- 또는 7-원 모노시클릭 라디칼;

[0035] ii) 인돌릴, 인돌리늄, 벤즈이미다졸릴, 벤즈이미다졸륨, 벤족사졸릴, 벤족사졸륨, 디히드로벤족사졸리닐, 벤조티아졸릴, 벤조티아졸륨, 피리도이미다졸릴, 피리도이미다졸륨, 티에노시클로헵타디에닐과 같은 8-내지 11-원 바이시클릭 라디칼, 상기 라디칼은 (C₁-C₃)알케닐기의 이중 결합(들) 이 이중 결합 -C=G 와 공액되는 관능기 -C=(G)-R° [상기 R° 는 수소 원자 또는 (C₁-C₄)알킬기를 나타내고, G 는 산소 또는 황 원자, 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있음] 를 포함하는 (C₁-C₃)알케닐기로 치환되는 것이 가능함;

[0036] 특히, 상기 라디칼은 바이사이클의 비방향족 부분에 직접 연결된 이중 결합을 지니는 =CR-C(G)R° 기로 치환될 수 있고;

[0037] 더욱 특히, A 또는 B 는 하기 정의된 기를 나타내며:



[0038]

[0039] [식 중,

[0040] - R¹ 은 동일하거나 상이할 수 있고, 할로젠 원자 또는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄]를 나타내고;

[0041] R¹ 은 특히 5 위치에 있고, 더욱 특히 R¹ 은 염소와 같은 할로젠, 또는 메톡시와 같은 (C₁-C₆)알콕시기, Me-S(O)₂ 와 같은 RR'N-S(O)₂-, 또는 H₂N-C(O)- 와 같은 RR'N-C(O)- 를 나타내며;

[0042] - 또는 두 개의 연속 R¹ 기는 이를 지닌 두 개의 탄소 원자와 함께 임의로 치환된 벤조기를 형성하고;

[0043] - t 는 0 내지 4 (경계값 포함)의 정수를 나타내며;

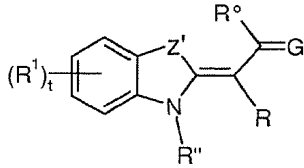
[0044] - G 및 R° 는 앞서 정의된 바와 같고;

[0045] - R 은 수소 원자 또는 (C₁-C₄)알킬기를 나타내며;

[0046] - R'' 는 수소 원자 또는 (폴리히드록시)(C₁-C₄)알킬기를 나타내고;

[0047] - Z' 는 산소 또는 황 원자 또는 메틸렌 기 -C(R²)(R³)- [상기 R² 및 R³ 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 를 나타내며;

[0048] 바람직하게는, 헤테로아릴 라디칼은 피리딜, 피리디늄, 트리아지늄, 이미다졸릴, 이미다졸륨, 피라졸릴, 티아졸륨, 옥사졸륨, 벤조티아졸륨, 벤조사졸륨, 퀴놀리늄, 인돌릴, 인돌리늄 또는



[0049] 앞서 정의된 기를 나타냄;

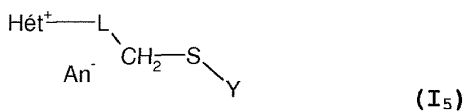
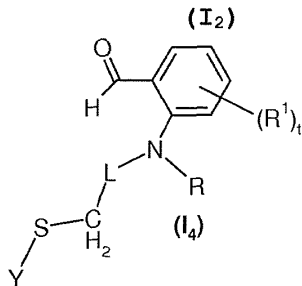
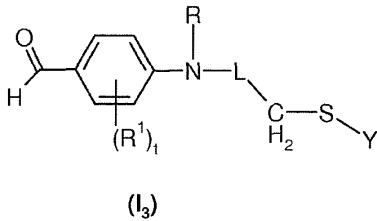
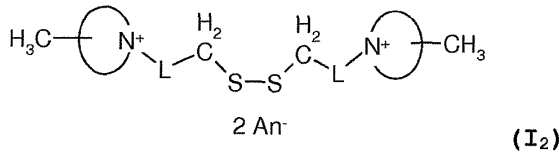
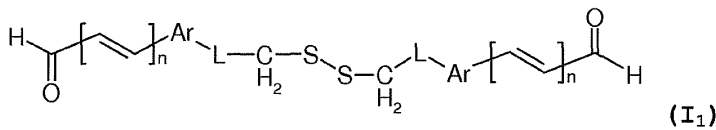
[0050] >> X 및 Z 는 함께 반응하여 X' 기를 형성할 수 있는 화학적 관능기를 나타내고;

[0051] X' 는 발색단 A 및 발색단 B 사이의 전자 전이를 가능하게 하는 사슬을 나타내고; X' 는 특히 =CH-CH=CH- 와 같은 1 내지 4 개의 공액된 이중 결합을 포함하는 2가의 C₂-C₈ 알케닐렌기; C₁-C₇ (폴리)메틴 사슬; -CR=N-, N=CR-, -CR=CR-N=CR-, -N=CR-CR=CR-, =CR-N=CH-, 아자기 -N=N-, 트리아자기 -N=N-N-, 히드라조노기 -CH=N-NR-, NR-N=CH-, =CR-, =CR-CR=CR-[상기 R 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₄)알킬기를 나타냄] 와 같은 1 내지 3 개의 공액된 이중 결합을 포함하는 2가의 (C₁-C₇)알케닐렌이미노기이며;

[0052] >> Y 는: i) 수소 원자; ii) 알칼리 금속; iii) 알칼리 토금속; iv) 암모늄기: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An'⁺ 또는 포스포늄기: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An'⁺ [상기 R^α, R^β, R^γ 및 R^δ 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₄)알킬기를 나타내며, An'⁺ 는 음이온성 반대이온임]; 또는 v) 티올 관능기 보호기를 나타내고;

[0053] x 가 2 일 때, y 는 0 이고, x 가 1 일 때, y 는 1 인 것으로 이해됨.

[0054] 본 발명의 요지는 또한 하기 화학식 (I₁), (I₂) 의 하나 이상의 무색 디설피드 염료 전구체, 또는 하기 화학식 (I₃), (I₄) 또는 (I₅) 의 무색 티올 또는 티올-보호된 염료 전구체, 유기 또는 무기산염, 광학 이성질체, 기하 이성질체, 및 이의 수화물 같은 용매화물을 포함하는 미용 조성물이다:



[0055] [상기 화학식 (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) 또는 (I₅) 에서,

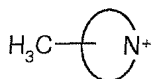
[0057] ◆ Ar 은 페닐렌, 나프틸렌, 피리디닐렌 또는 피라졸렌, 더욱 특히 페닐렌과 같은 임의로 치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기를 나타내고;

[0058] ◆ R 은 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타내며 ;

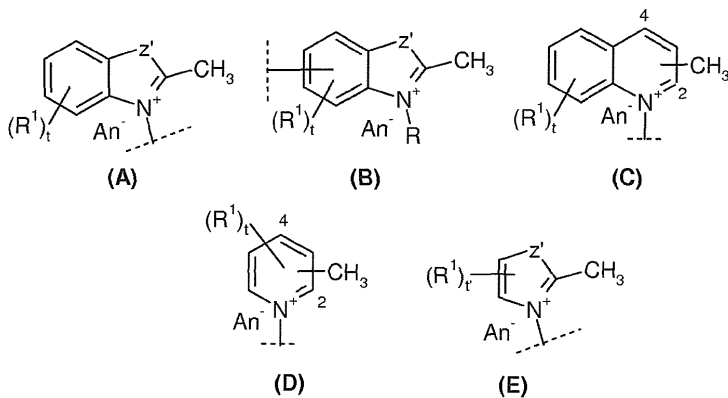
[0059] ◆ Y 는: i) 수소 원자; ii) 알칼리 금속; iii) 알칼리 토금속; iv) 암모늄기: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻ 또는 포스포늄기: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An⁻ [상기 R^α, R^β, R^γ 및 R^δ 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₄) 알킬기를 나타내며, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄]; 또는 v) 티올 관능기 보호기를 나타내고;

[0060] ◆ L 은 앞서 정의된 바와 같으며;

[0061] ◆ n 은 0 또는 1 이고; 유리하게는, n 은 0 이며;

[0062] ◆  는 양이온성 질소 원자 이외에, 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1 내지 3 개의 헤테로 원자를 포함하고, 탄소 원자 상에 메틸기를 지닌 5- 내지 13-원 양이온성 헤테로아릴기를 나타내고; 특히 헤테로아릴기는 메틸기로 오르토 또는 파라 위치에서 치환된 피리디늄기를 나타내며;

[0063] ◆ Het⁺ 는 하기로부터 선택되는, 하나 이상의 메틸기를 지닌 양이온성 헤테로아릴렌기를 나타내고:



[0064] [라디칼 (A) 내지 (E) 에서:

[0065] - Het⁺ 가 (C) 및 (D) 의 메틸기는 2 또는 4 위치에 있고;

[0066] - R¹ 은 할로젠 원자 또는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자, 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 를 나타내며; 특히 R' 는 5 위치에 있고, 더욱 특히 R¹ 은 염소와 같은 할로젠, 또는 메톡시와 같은 (C₁-C₆)알콕시기, Me-S(O)₂ 와 같은 RR'N-S(O)₂- 또는 H₂N-C(O)- 와 같은 RR'N-C(O)- 를 나타내며;

[0067] - R 은 수소 원자 또는 (폴리히드록시)(C₁-C₄)알킬기를 나타내고;

[0068] - 또는 대안적으로 두 개의 연속적인 R¹ 기가 이들을 지닌 두 개의 탄소 원자와 함께 임의로 치환된 벤조기를 형성하며;

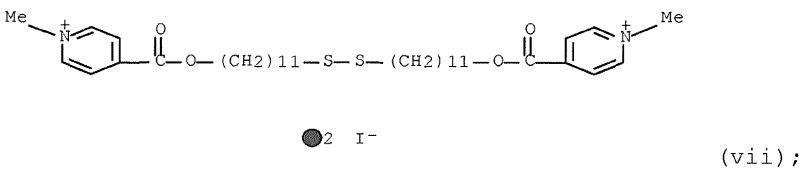
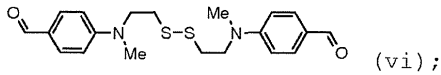
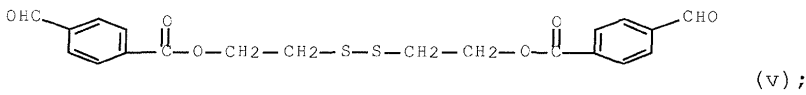
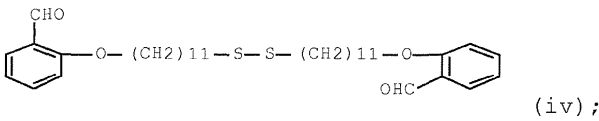
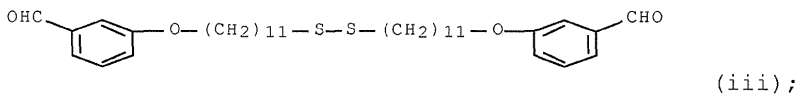
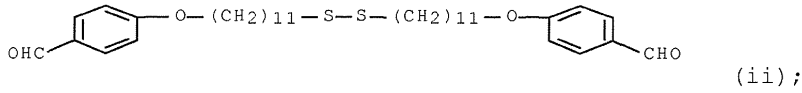
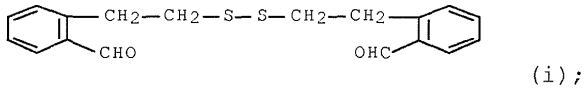
[0069] - t 는 0 내지 4 (경계값 포함)의 정수를 나타내고;

[0070] - t' 는 0 내지 2 (경계값 포함)의 정수를 나타내며;

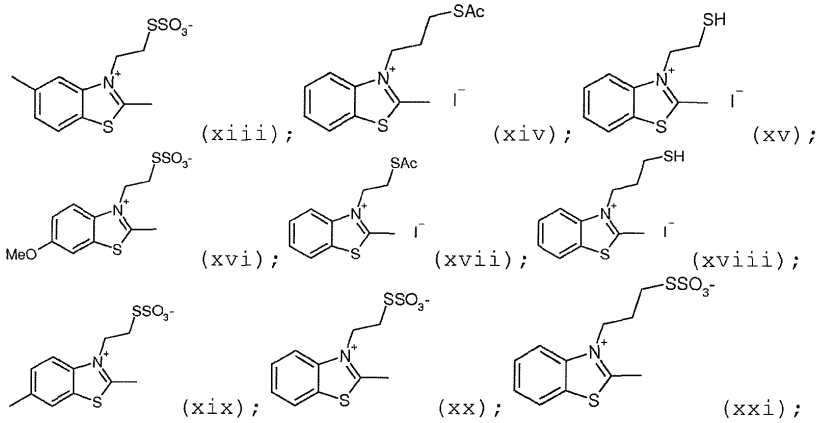
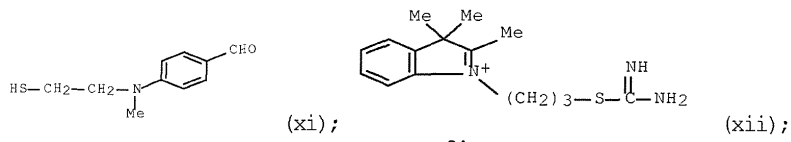
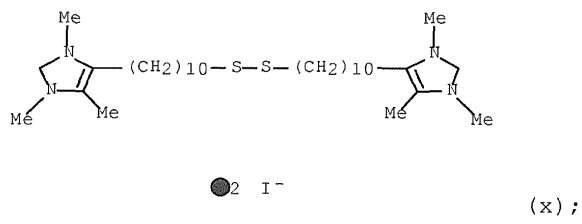
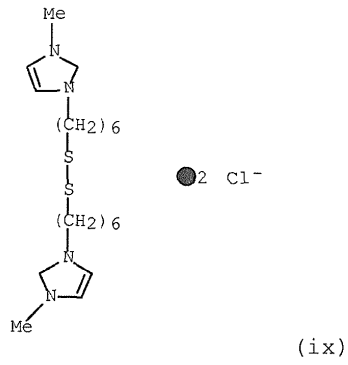
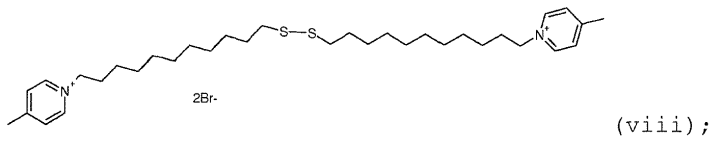
[0072] - Z' 는 산소 또는 황 원자 또는 메틸렌기 -C(R²)(R³)- [상기 R² 및 R³ 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄]를 나타내며;

[0073] ◆ An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타내고;

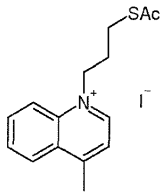
[0074] 화학식 (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) 또는 (I₅) 의 화합물은 하기 화합물 (i) 내지 (xxxiv) 을 나타낼 수 없는 것으로 이해됨:



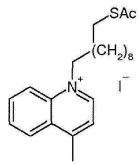
[0075]



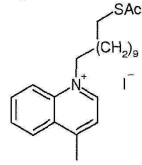
[0076]



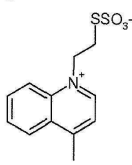
(xxii) [Ac 는 아세틸기를 나타냄];



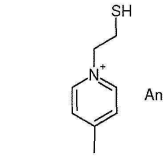
(xxiii);



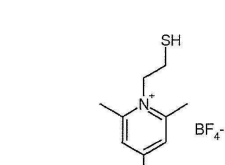
(xxiv);



(xxv);



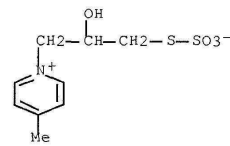
An=MeSO₄⁻ 또는 NO₃⁻ 또는 pTSA⁻



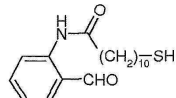
(xxvii);



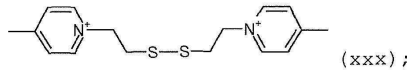
(xxviii);



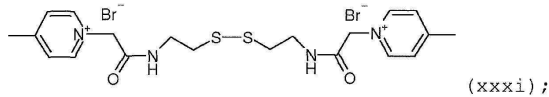
(xxviii);



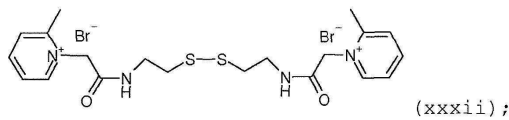
(xxix);



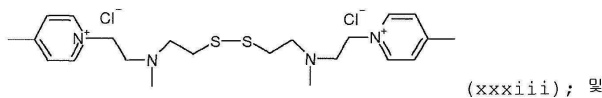
(xxx);



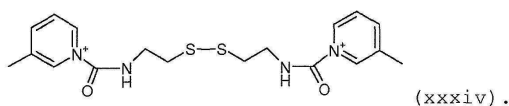
(xxxii);



(xxxiii);



(xxxiii); 및



(xxxiv).

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

[0081]

[0082]

화학식 (I₁), (I₃) 및 (I₄) 의 알데히드 관능기가 예를 들어 아세탈로 보호될 수 있는 것으로 이해됨.

본 발명의 다른 요지는 앞서 정의된 화합물 (i) 내지 (xxxiv) 와 상이한, 앞서 정의된 하기 화학식 (I₁) 또는 (I₂) 의 디설피드 화합물, 또는 하기 화학식 (I₃), (I₄) 또는 (I₅) 의 티올 또는 티올-보호된 화합물에 관한 것이다.

본 발명의 요지는, 또한 제 1 구획에는 앞서 정의된 화학식 (I) 의 하나 이상의 무색 티올/디설피드 전구체를 함유하는 미용 조성물이 포함되고; 제 2 구획에는 앞서 정의된 화학식 (II) 의 하나 이상의 무색 전구체를 함유하는 미용 조성물이 포함되며; 임의의 다른 구획에는 케라틴 섬유, 및 화학식 (I) 의 디설피드 전구체를 환원시킬 수 있는 환원제를 포함하고; 임의의 다른 구획에는 화학식 (I) 의 전구체를 케라틴 섬유에 고착시킬 수 있는 산화제가 포함된 다구획 장치이다.

본 발명에 따른 염색 방법은 행굼액이 착색되지 않기 때문에 케라틴 섬유, 특히 어두운 색 모발의 염색이 깨끗하게 되게 한다. 본 발명에 따른 염료 전구체를 함유하는 조성물은, 이의 특정 변형예에 있어, 조성물의 방치 시간 동안 무색이고 무색으로 잔존하는 장점이 있다.

- [0083] 게다가, 이는 본 발명에 따른 방법의 다른 특별한 장점을 나타내는데, 이는 상기 과정 중에 섬유가 화학식 (II)의 무색 전구체를 포함하는 조성물의 효과 하에서 착색되거나 라이트닝 되는 것을 볼 수 있고, 상기 색은 섬유에 도포된 조성물의 색에 의해 차단되지 않은 실제 배색인 점이다. 따라서, 염색하는 사람은 원하는 수준의 배색에 이를 때, 상기 과정이 중단되도록 요청할 수 있다.
- [0084] 반대로, 상기 조성물을 사용하여 수득된 배색은 또한 진행성 배색을 달성하는 것을 가능하게 한다. 구체적으로, 화학식 (I)의 전구체와 케라틴 섬유를 반응시키고, 며칠 또는 몇 주 후, 색이 "드러나거나" 색이 "진해지거나" 것이 가능하다. 제 1의 화학식 (I)과 반응할 수 있는 화학식 (II)의 전구체를 첨가함으로써 색이 드러나는 것은 색을 발생시키는 것이다. 화학식 (I)의 전구체와 반응할 수 있는 화학식 (II)의 전구체를 첨가함으로써 또는 화학식 (II)의 다른 무색의 전구체를 첨가함으로써 색이 진해지거나 색을 변경시키는 것은 색이 드러나는 동안 첨가되었던 것과는 상이하다.
- [0085] 본 발명에 따른 염색 방법은 인간의 어두운 색 케라틴 섬유, 특히 어두운 색 모발을 시각적으로 염색시키는 것을 가능하게 한다.
- [0086] 본 발명에 따른 염색 방법은 또한 표준 라이트닝제의 사용을 필요로 하지 않으면서, 산화 염료를 사용함으로써 달성되는 염색 수준의 강력한 배색에 가깝게 하는 장점이 있다. 구체적으로, 산화제를 사용할 필요 없이, 화학식 (I) 또는 (II)의 무색 전구체를 별도로 사용하여 라이트닝하게 염색하는 것이 가능하므로, 케라틴 섬유의 분해를 방지한다.
- [0087] 본 발명에 따른 조성물은 케라틴 섬유를 금색, 구리색, 갈색, 적갈색 및 흑색과 같은 천연색으로 염색시키는 것이 가능하나, 염료 제형물을 착색시키지 않는다. 또한, 화학식 (I)₁ 내지 (I)₅의 염료 전구체로부터 유도된 염료 및 색은 노랑색에서 녹색으로 범위가 넓다. 이는 또한 블리치된 케라틴 섬유의 강한 색체를 달성하는 것을 가능하게 한다.
- [0088] 본 발명의 방법은 모발을 분해시키지 않고 모발에 배색을 수득하는 것을 가능하게 하고, 샴푸하기, 통상의 공격 요인 (햇빛 및 땀), 및 모발 처리에 대해 보존된다.
- [0089] 그러나, 본 발명의 다른 특징 및 장점은 설명 및 하기 실시예를 읽으면서 매우 명확하게 드러날 것이다.
- [0090] 본 발명의 목적상, 용어 "어두운 색의 케라틴 물질"은 CIEL L*a*b* 시스템으로 측정된 밝기 L*이 45 이하, 바람직하게 40 이하인 것을 의미하며, 단, L* = 0은 흑색에 해당하고, L* = 100은 백색에 해당한다.
- [0091] 본 발명의 목적상, 표현 "천연적 또는 인공적으로 어두운 색의 모발"은 모발의 색조 심도 (tone depth)가 6 (어두운 블론드) 이하, 바람직하게 4 (밤갈색) 이하인 모발을 의미한다.
- [0092] 모발의 라이트닝은 화학식 (II)의 전구체의 도포 전 또는 후에 "색조 심도"에 의해 평가된다. "색조"라는 개념은 천연 음영의 분류에 근거하며, 하나의 색조는 각각의 음영과 그 직후 또는 그 직전의 음영과 구별된다. 이러한 천연 음영의 정의 및 분류는 모발 스타일 전문가에게 잘 공지되어 있으며, 출판 서적 "Science des traitements capillaires [Hair treatment sciences]", Charles Zviak 1988, Masson 출판, pp. 215 및 278에 기재되어 있다.
- [0093] 색조 심도는 1 (흑색) 내지 10 (매우 밝은 블론드) 범위이고, 하나의 단위는 하나의 색조에 해당하고, 수치가 높을수록 음영이 밝다.
- [0094] 인공적으로 염색된 모발은 배색처리, 예를 들어 직접 염료 또는 산화 염료를 이용한 배색으로 색이 개질된 모발이다.
- [0095] 본 발명의 목적에 있어, 용어 "블리치된 모발"은 모발의 색조 심도가 6 초과, 바람직하게는 7 초과인 모발을 의미한다.
- [0096] 본 발명의 형광 염료의 도포 후 모발에 주는 라이트닝 효과를 측정하는 하나의 수단은 모발의 반사율의 현상을 사용하는 것이다.
- [0097] 바람직하게, 조성물은 상기 모발에 도포된 후 하기와 같은 결과가 산출되어야 한다:
- [0098] - 고려되는 것은 상기 모발에 400 내지 700 nm 파장 범위의 가시광선을 조사하였을 때의 모발 반사율 성능임.
- [0099] - 그 후 본 발명의 조성물로 처리한 모발과 미처리한 모발의, 파장에 대한 함수로서 반사율 곡선을 비교함.

- [0100] - 처리한 모발에 해당하는 곡선이 500 내지 700 nm 파장 범위에서 미처리한 모발에 해당하는 곡선보다 높은 반사율을 보여야 함.
- [0101] - 이는 540 내지 700 nm 파장 범위에, 처리한 모발에 해당하는 반사율 곡선이 미처리한 모발에 해당하는 반사율 곡선보다 높은 하나 이상의 구역이 있음을 의미한다. 용어 "더 높음" 은 반사율이 0.05 % 이상, 바람직하게 0.1 % 이상 차이 나는 것을 의미한다. 이는 이들을 540 내지 700 nm 파장 범위에서, 처리한 모발에 해당하는 반사율 곡선이 미처리한 모발에 해당하는 반사율 곡선과 겹쳐지거나 그보다 낮은 하나 이상의 구역으로부터 방지하지 못한다.
- [0102] 바람직하게, 처리한 모발 및 미처리한 모발의 반사율 곡선의 차이가 최대인 파장은 500 내지 650 nm 파장 범위 이내, 바람직하게 550 내지 620 nm 파장 범위 이내에 있다.
- [0103] 본 발명의 목적상, 달리 지시되지 않는 한 다음과 같다:
- [0104] - 용어 "무색 화합물 또는 발색단" 은 가시 스펙트럼, 즉 250 내지 800 nm; 특히 400 내지 700 nm (Ullmann's Encyclopedia, 2005, Wiley-Vch, Verlag "Dyes, General Survey", § 2.1 Basic Principle of Color) 파장의 스펙트럼에서 광선을 흡수하지 않는 화합물 또는 발색단을 의미한다;
- [0105] - 용어 "착색된 화합물 또는 발색단" 은 상기 정의된 바와 같이 250 내지 800 nm, 특히 400 내지 800 nm 의 흡수 파장의 가시 스펙트럼에서 광선을 흡수하는 화합물 또는 발색단을 의미한다;
- [0106] - 용어 "형광 화합물 또는 발색단" 은 가시 스펙트럼 내의 최대 파장에서 광선을 흡수하고, 최대 흡수 파장보다 긴 파장의 가시 스펙트럼에서 광선을 재 방출하는 화합물 또는 발색단을 의미하며, 최대 흡수 파장과 방출 또는 형광 파장의 차이는 통상 Stoke's shift (이는 특히 1 내지 100 nm 내에 있음) 로 지칭된다;
- [0107] - "아릴" 또는 "헤테로아릴" 라디칼 또는 라디칼의 아릴 또는 헤테로아릴 부분은 하기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다:
- [0108]
 - 하기 라디칼로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 임의 치환된 C₁-C₁₆, 바람직하게 C₁-C₈ 알킬 라디칼: 히드록실, C₁-C₂ 알콕시, C₂-C₄(폴리)히드록시알콕시, 아실아미노, 2 개의 동일하거나 상이한 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 치환된 아미노 (하나 이상의 히드록실기를 임의로 지님), 또는 2 개의 라디칼이 부착된 질소 원자와 함께 포화 또는 불포화, 임의로 치환된 5- 내지 7-원, 바람직하게 5- 또는 6-원 헤테로사이클(질소와 동일하거나 상이한 또 다른 헤테로원자를 임의로 지님)을 형성할 수 있는 두개의 라디칼;
- [0109]
 - 염소, 불소 또는 브롬과 같은 할로겐 원자;
- [0110]
 - 히드록실기;
- [0111]
 - C₁-C₂ 알콕시 라디칼;
- [0112]
 - C₁-C₂ 알킬티오 라디칼;
- [0113]
 - C₂-C₄ (폴리)히드록시알콕시 라디칼;
- [0114]
 - 아미노 라디칼;
- [0115]
 - 5- 또는 6-원 헤테로시클로알킬 라디칼;
- [0116]
 - (C₁-C₄)알킬 라디칼, 바람직하게 메틸로 임의 치환된 임의의 양이온성 5- 또는 6-원 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게 이미다졸류;
- [0117]
 - 임의로 하기 중 하나 이상을 지니는 1 또는 2 개의 동일하거나 상이한 C₁-C₆ 알킬 라디칼로 치환되는 아미노 라디칼;
- [0118] i) 하나의 히드록실기,
- [0119] ii) 1 또는 2 개의 임의로 치환된 C₁-C₃ 알킬 라디칼로 임의 치환된 하나의 아미노기 [상기 알킬 라디칼은 부착

된 질소 원자와 함께 포화 또는 불포화이고, 임의 치환된 5- 내지 7-원 헤테로사이클 (질소와 동일하거나 상이한 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함)을 형성할 수 있음,

- [0120] • $-N(R)-C(O)-R'$ [상기 R 라디칼은 수소 원자 또는 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지닌 C_1-C_4 알킬 라디칼이고, R' 라디칼은 C_1-C_2 알킬 라디칼임];
- [0121] • $(R)_2N-C(O)-$ [상기 R 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자, 또는 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지닌 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타냄];
- [0122] • $R'S(O)_2-N(R)-$ [상기 R 라디칼은 수소 원자 또는 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지닌 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타내고, R' 라디칼은 C_1-C_4 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼을 나타냄];
- [0123] • $(R)_2N-S(O)_2-$ [상기 R 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지닌 C_1-C_4 알킬 라디칼을 나타냄];
- [0124] • 산 또는 염화 형태(salified form)의 카르복실 라디칼 (바람직하게 알칼리 금속 또는 치환 또는 비치환 암모늄과의 라디칼);
- [0125] • 시아노기;
- [0126] • 1 내지 6 개의 탄소 원자 및 동일하거나 상이할 수 있는 1 내지 6 개의 할로겐 원자를 함유하는 폴리할로알킬기; 폴리할로알킬기는 예를 들어, 트리플루오로메틸임;
- [0127] - 비방향족 라디칼의 시클릭 또는 헤테로시클릭 부분은 하기 군으로부터 선택되는, 탄소 원자에 의해 생성되는 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있음:
 - [0128] • 히드록실;
 - [0129] • C_1-C_4 알콕시;
 - [0130] • C_2-C_4 (폴리)히드록시알콕시;
 - [0131] • C_1-C_2 알킬티오 라디칼;
- [0132] • $RC(O)-N(R')$ - [상기 R' 라디칼은 수소 원자, 또는 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지닌 C_1-C_4 알킬 라디칼이고, R 라디칼은 C_1-C_2 알킬 라디칼 또는 2 개의 동일하거나 상이한 C_1-C_4 알킬기로 치환된 아미노 라디칼이며, 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지님];
- [0133] • $RC(O)-O-$ [상기 R 라디칼은 C_1-C_4 알킬 라디칼, 또는 임의로 하나 이상의 히드록실기를 지닌 1 또는 2 개의 동일하거나 상이한 C_1-C_4 알킬기로 치환된 아미노 라디칼이고, 상기 알킬 라디칼은 이들이 부착된 질소 원자와 함께, 질소와 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 다른 헤테로원자를 임의로 포함하는 포화 또는 불포화, 임의로 치환된 5- 내지 7-원 헤테로사이클을 형성할 수 있음];
- [0134] • $RO-C(O)-$ [상기 R 라디칼은 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지닌 C_1-C_4 알킬 라디칼임];
- [0135] - 시클릭 또는 헤테로시클릭 라디칼, 또는 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼의 비방향족 부분은 또한 하나 이상의 옥소 또는 티옥소기로 치환될 수 있음;
- [0136] - "아릴" 라디칼은 탄소수 6 내지 22 개인 축합 또는 비축합, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 탄소계 기를 나타내고, 이 중 하나 이상의 고리는 방향족이며; 바람직하게, 아릴 라디칼은 페닐, 비페닐, 나프틸, 인데닐, 안트라세닐 또는 테트라히드로나프틸임;
- [0137] - "디아릴알킬" 라디칼은 알킬기의 동일한 탄소 원자 상에 동일하거나 상이한 2 개의 아릴기를 포함한 기를 나

타내고, 예컨대 디페닐메틸 또는 1,1-디페닐에틸임;

- [0138] - "헤테로아릴 라디칼" 은 질소, 산소, 황 및 셀레늄에서 선택되는 1 내지 6 개의 헤테로원자를 포함하는 축합 또는 비축합, 임의의 양이온성 5- 내지 22-원, 모노시클릭 또는 폴리시클릭기를 나타내고, 이의 하나 이상의 고리는 방향족이고; 바람직하게, 헤테로아릴 라디칼은 아크리디닐, 벤즈이미다졸릴, 벤조비스트리아졸릴, 벤조피라졸릴, 벤조피리다지닐, 벤조퀴놀릴, 벤조티아졸릴, 벤조트리아졸릴, 벤조사졸릴, 피리딜, 테트라졸릴, 디히드로티아졸릴, 이미다조피리딜, 이미다졸릴, 인돌릴, 이소퀴놀릴, 나프토이미다졸릴, 나프토옥사졸릴, 나프토피라졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 옥사졸로피리딜, 페나지닐, 페녹사졸릴, 피라지닐, 피라졸릴, 피릴릴, 피라조일트리아질, 피리딜, 피리디노이미다졸릴, 피롤릴, 퀴놀릴, 테트라졸릴, 티아디아졸릴, 티아졸릴, 티아졸로피리디닐, 티아조일이미다졸릴, 티오피릴릴, 트리아졸릴, 크산틸일 및 이의 암모늄 염에서 선택됨;
- [0139] - "디헤테로아릴알킬" 라디칼은 알킬기의 동일한 탄소 원자 상에 2 개의 동일하거나 상이할 수 있는 헤테로아릴기를 포함하는 기를 나타내고, 예컨대, 디푸릴메틸, 1,1-디푸릴에틸, 디피롤릴메틸 또는 디티에닐메틸임;
- [0140] - "시클릭 라디칼" 은 5 내지 22 개의 탄소 원자를 함유하고, 하나 이상의 불포화 기를 포함할 수 있는 축합 또는 비축합, 모노시클릭 또는 폴리시클릭 비방향족 시클로알킬 라디칼이고; 특히, 시클릭 라디칼은 시클로헥실임;
- [0141] - "입체장애 시클릭" 라디칼은 입체적 효과 또는 제약에 의하여 방해된, 가교될 수 있는 방향족 또는 비방향족, 치환 또는 비치환, 6- 내지 14-원 시클릭 라디칼이고; 입체장애 라디칼의 예로서 비시클로[1.1.0]부탄, 1,3,5-트리메틸페닐, 1,3,5-트리-tert-부틸페닐, 1,3,5-이소부틸페닐 및 1,3,5-트리메틸실릴페닐과 같은 메시틸 및 아다만틸이 언급될 수 있음;
- [0142] - "헤테로시클릭 라디칼 또는 헤테로사이클" 은 질소, 산소, 황 및 셀레늄에서 선택되는 1 내지 6 개의 헤테로원자를 포함하는 축합 또는 비축합 5- 내지 22-원 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 비방향족 라디칼임;
- [0143] - "알킬 라디칼" 은 선형 또는 분지형 C₁-C₁₆, 바람직하게 C₁-C₈ 탄화수소계 라디칼임;
- [0144] - 알킬 라디칼에 주어지는 표현 "임의로 치환된" 은 상기 알킬 라디칼이 하기 라디칼에서 선택되는 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있음을 나타냄: i) 히드록실; ii) C₁-C₄ 알콕시; iii) 아실아미노; iv) 1 또는 2 개의 동일하거나 상이한 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 임의 치환된 아미노, 상기 알킬 라디칼은 이들을 지닌 질소 원자와 함께 5- 내지 7-원 헤테로사이클을 형성할 수 있고, 이는 질소와 동일하거나 상이할 수 있는 또 다른 헤테로원자를 임의로 포함함; v) 또는 4차 암모늄기 -N⁺R'R''R'''', M⁻, 여기서 R', R'', R''' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬기를 나타내고, 또는 대안적으로 -N⁺R'R''R''' 는 C₁-C₄ 알킬기로 임의 치환되는 이미다졸륨과 같은 헤테로아릴을 형성하고, M⁻ 은 유기산 또는 무기산의 반대이온, 또는 상응하는 할라이드의 반대이온을 나타냄;
- [0145] - "알콕시 라디칼" 은 알킬-옥시 또는 알킬-O-라디칼 [상기 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형 C₁-C₁₆, 바람직하게 C₁-C₈ 탄화수소계 라디칼임] 임;
- [0146] - "알킬티오 라디칼" 은 알킬-S- 라디칼 [상기 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형 C₁-C₁₆, 바람직하게 C₁-C₈ 탄화수소계 라디칼임] 이고; 알킬티오기가 임의 치환되면, 이는 알킬기가 앞서 정의된 바와 같이 임의 치환되는 것을 의미함;
- [0147] - "알킬렌 사슬" 은 사슬이 선형인 경우, 2개의 C₁-C₁₈, 특히 C₁-C₆, 더욱 특히 C₁-C₂ 사슬을 나타내고; 이는 하나 이상의 동일하거나 상이한 할로겐 원자, 또는 히드록실, 알콕시, (디)(C₁-C₄)(알킬)아미노, R^a-Z^a-C(Z^b)- [상기 Z^a 및 Z^b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자, 또는 NR^a 기 {R^a 는 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄} 를 나타내고, 상기 R^a 는 알칼리 금속, 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄]로부터 선택되는 기로 임의 치환됨;
- [0148] - "임의로 치환된, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 탄화수소계 사슬" 은 하나 이상의 공액 또는 비공액된 π 이중 결합을 임의로 포함하는 탄화수소계 사슬, 특히 C₁-C₈ 사슬, 특히 포화된 탄화수소계 사슬을 나타내고; 상기 사슬은

하나 이상의 동일하거나 상이한 할로젠 원자, 또는 히드록실, 알콕시, (디)(C₁-C₄)(알킬)아미노 및 R^b-Z^b-C(Z^c) [상기 Z^b 및 Z^c는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR^b 기 {상기 R^b는 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄}를 나타내고, 상기 R^b는 알칼리 금속, 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄]로부터 선택되는 기로 임의 치환됨;

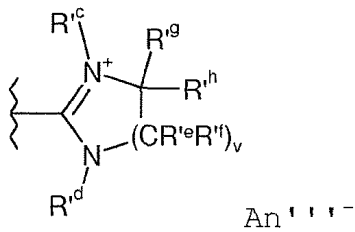
- [0149] - 수치의 범위 정도를 한정짓는 경계는 상기 수치의 범위에 포함된다;
- [0150] - "유기 또는 무기산 염"은 더욱 특히 하기에서 유도되는 염에서 선택된다: i) 염산 HCl; ii) 히드로브롬산 HBr; iii) 황산 H₂SO₄; iv) 알킬술폰산: Alk-S(O)₂OH, 예컨대, 메탄술폰산 및 에탄술폰산; v) 아릴술폰산: Ar-S(O)₂OH 예컨대, 벤젠술폰산 및 톨루엔술폰산; vi) 시트르산; vii) 숙신산; viii) 타르타르산; ix) 락트산; x) 알콕시술폰산: Alk-O-S(O)OH 예컨대, 메톡시술폰산 및 에톡시술폰산; xi) 아릴옥시술폰산 예컨대, 톨루엔옥시술폰산 및 페녹시술폰산; xii) 인산 H₃PO₄; xiii) 아세트산 CH₃C(O)OH; xiv) 트리플산 CF₃SO₃H 및 xv) 테트라플루오로붕산 HBF₄;
- [0151] - "음이온성 반대이온"은 염료의 양이온성 전하와 연합되는 음이온 또는 음이온성 기임; 더욱 특히 음이온성 반대이온은 하기에서 선택됨: i) 할라이드 예컨대, 클로라이드 또는 브로마이드; ii) 니트레이트; iii) C₁-C₆ 알킬 술포네이트를 포함하는 술포네이트: Alk-S(O)₂O⁻ 예컨대, 메탄술포네이트 또는 메실레이트 및 에탄술포네이트; iv) 아릴술포네이트: Ar-S(O)₂O⁻ 예컨대, 벤젠 술포네이트 및 톨루엔술포네이트 또는 토실레이트; v) 시트레이트; vi) 숙시네이트; vii) 타르트레이트; viii) 락테이트; ix) 알킬 술페이트: Alk-O-S(O)O⁻ 예컨대, 메탄 술페이트 및 에탄 술페이트; x) 아릴술페이트: Ar-O-S(O)O⁻ 예컨대, 벤젠 술페이트 및 톨루엔 술페이트; xi) 알콕시술페이트: Alk-O-S(O)₂O⁻ 예컨대, 메톡시 술페이트 및 에톡시 술페이트; xii) 아릴옥시 술페이트: Ar-O-S(O)₂O⁻; xiii) 포스페이트; xiv) 아세테이트; xv) 트리플레이트; 및 xvi) 보레이트 예컨대, 테트라플루오로보레이트;
- [0152] - "용매화물"은 수화물, 또는 에탄올, 이소프로판올 또는 n-프로판올과 같은 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알코올과의 조합물을 나타낸다.
- [0153] 상기 정의된 전구체 (I) 및 (II)로부터 유도된 형광 염료, 또는 전구체 (I) 및 (II)로부터 유도된 발색단은 형광 염료 또는 발색단, 즉 이들은 250 내지 800 nm의 파장 λ_{흡수}에서 가시선 또는 UV를 흡수할 수 있고, 400 내지 800 nm의 방출 파장 λ_{방출}의 가시 영역에서 재방출할 수 있다.
- [0154] 바람직하게는, 화학식 (I) 및 (II)의 전구체로부터 유도된 형광 화합물 또는 발색단은 400 내지 800 nm의 가시 영역 λ_{흡수}에서 흡수하고, 400 내지 800 nm의 가시 영역 λ_{방출}에서 재방출할 수 있는 염료 또는 발색단이다. 더욱 바람직하게는, 화학식 (I) 및 (II)의 전구체로부터 유도된 염료 또는 발색단은 420 내지 550 nm의 λ_{흡수}에서 흡수하고, 470 내지 600 nm의 λ_{방출}의 가시 영역에서 재방출할 수 있는 염료이다.
- [0155] 상기 정의된 전구체 (I) 및 (II)로부터 유도된 비형광 염료, 또는 전구체 (I) 및 (II)로부터 유도된 발색단은 400 내지 800 nm의 파장 λ_{흡수}의 가시선 또는 UV를 흡수할 수 있지만, 가시광을 재방출할 수 없는 염료 또는 발색단이다.
- [0156] 화학식 (I)에서 x 및 y가 1인 본 발명의 염료 전구체는, Y의 분성 및 매질의 pH에 따라 공유 형태 -S-Y 또는 이온 형태 -S⁻Y⁺일 수 있는 관능기 SY를 함유한다.
- [0157] 본 발명의 하나의 요지는 케라틴 섬유의 염색 방법에 관한 것이고, 이는 환원제로 임의 전처리된 상기 섬유에 하기를 도포하는 것으로 구성된다:
- [0158] i) 화학식 (I)의 하나 이상의 무색 티올/디설피드 염료 전구체를 포함하는 미용적으로 허용가능한 조성물; 및
- [0159] ii) 화학식 (II)의 하나 이상의 무색 염료 전구체를 포함하고, 화학식 (II)의 B 부분이 A 부분과 화학적으로

반응하여 착색 또는 착색되고 형광 발색단 B-X'-A- 를 형성하는 미용적으로 허용가능한 조성물;

- [0160] 화학식 (I) 및 (II) 의 화합물은 앞서 정의된 바와 같음.
- [0161] 하나의 특정 방식은 x 및 y 가 1 이고, Y 라디칼이 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내는 무색 염료 전구체 (I) 을 사용하는 염색 방법에 관한 것이다. 유리하게는, Y 는 수소 원자를 나타낸다.
- [0162] 본 발명의 다른 특정 구현예에 따르면, 상기 언급된 화학식 (I) 에서, Y 는 당업자에게 공지된 보호기이고, 예를 들어 출판물 ["Protective Groups in Organic Synthesis", T.W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981, pp. 193-217]; "Protective Groups", P. Kocienski, Thieme, 3rd ed., 2005, chapter 5] 에 기재된 것들이다. 이는 보호기로서의 Y 가 디설피드 시약, 즉 x=2 및 y=0 인 화학식 (I) 의 화합물에 연결된 황 원자로 구성될 수 없거나, 예를 들어 이후 정의될 화학식 (I₁) 또는 (I₂) 을 구성할 수 없는 것으로 이해된다. 보호기로서 Y 는 다른 산화되지 않은 황 원자를 통해 시약의 황 원자와 직접 연결된 기를 나타낼 수 없다.
- [0163] 특히 Y 가 티올 관능기 보호기를 나타내며, Y 는 하기 라디칼에서 선택된다:
 - [0164] • (C₁-C₄)알킬카르보닐;
 - [0165] • (C₁-C₄)알킬티오카르보닐;
 - [0166] • (C₁-C₄)알콕시카르보닐;
 - [0167] • (C₁-C₄)알콕시티오카르보닐;
 - [0168] • (C₁-C₄)알킬티오티오카르보닐;
 - [0169] • (디)(C₁-C₄)(알킬)아미노카르보닐;
 - [0170] • (디)(C₁-C₄)(알킬)아미노티오카르보닐;
 - [0171] • 아릴카르보닐, 예컨대 페닐카르보닐;
 - [0172] • 아릴옥시카르보닐;
 - [0173] • 아릴(C₁-C₄)알콕시카르보닐;
 - [0174] • (디)(C₁-C₄)(알킬)아미노카르보닐, 예컨대 디메틸아미노카르보닐;
 - [0175] • (C₁-C₄)(알킬)아릴아미노카르보닐;
 - [0176] • SO₃⁻; M⁺, 상기 M⁺ 는 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속을 나타내고, 또는 대안적으로 화학식 (I) 또는 (II) 의 An 또는 An'⁻ 및 M⁺ 는 부재임;
 - [0177] • 임의 치환된 아릴 예컨대, 페닐, 디벤조수베릴 또는 1,3,5-시클로헥타트리에닐,
 - [0178] • 임의 치환된 헤테로아릴; 이는 특히 하기와 같이 1 내지 4 개의 헤테로원자를 가지는 양이온성 또는 비양이온성 헤테로아릴 라디칼을 포함함:
 - [0179] i) 5-, 6- 또는 7-원 모노시클릭 라디칼, 예컨대, 푸라닐 또는 푸릴, 피롤릴 또는 피릴, 티오펜닐 또는 티에닐, 피라졸릴, 옥사졸릴, 옥사졸륨, 이속사졸릴, 이속사졸륨, 티아졸릴, 티아졸륨, 이소티아졸릴, 이소티아졸륨, 1,2,4-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸륨, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,3-트리아졸륨, 1,2,4-옥사졸릴, 1,2,4-옥사졸륨, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸륨, 피릴륨, 티오피리딜, 피리디늄, 피리미디닐, 피리미디늄, 피라지닐, 피라지늄, 피리다지닐, 피리다지늄, 트리아지닐, 트리아지늄, 테트라지닐, 테트라지늄, 아제핀, 아제피늄, 옥사제피닐, 옥사제피늄, 티에피닐, 티에피늄, 이미다졸릴, 이미다졸륨;

[0180] ii) 8- 내지 11-원 비시클릭 라디칼, 예컨대, 인돌릴, 인돌리늄, 벤조이미다졸릴, 벤조이미다졸륨, 벤족사졸릴, 벤족사졸륨, 디히드로벤족사졸리닐, 벤조티아졸릴, 벤조티아졸륨, 피리도이미다졸릴, 피리도이미다졸륨, 티에노시클로헵타디에닐, 이러한 모노시클릭 또는 비시클릭기는 (C₁-C₄)알킬과 같은 하나 이상의 기, 예를 들어 메틸, 또는 폴리할로(C₁-C₄)알킬, 예를 들어 트리플루오로메틸로 임의 치환됨;

[0181] • 임의의 양이온성, 임의 치환된 헤테로시클로알킬, 상기 헤테로시클로알킬기는 특히 산소, 황 및 질소에서 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 포함하는 포화 또는 부분적 포화, 5-, 6- 또는 7-원 모노시클릭기를 나타내고, 예컨대, 디/테트라히드로푸라닐, 디/테트라히드로티오펜, 디/테트라히드로피롤릴, 디/테트라히드로피라닐, 디/테트라/헥사히드로티오피라닐, 디히드로피리딜, 피페라지닐, 피페리디닐, 테트라메틸피페리딜, 모르폴리닐, 디/테트라/헥사히드로아제피닐 또는 디/테트라히드로피리미디닐이고, 이러한 기는 (C₁-C₄) 알킬, 옥소 또는 티옥소와 같은 하나 이상의 기로 임의 치환되며; 또는 헤테로사이클은 하기 기를 나타냄:



[0182] [식 중, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g 및 R^h 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₄) 알킬기를 나타내고, 또는 대안적으로 2 개의 기 R^g 와 R^h, 및/또는 R^e 와 R^f 는 옥소 또는 티옥소를 형성하고, 또는 대안적으로 R^g 와 R^e 는 함께 시클로알킬을 형성하고; v 는 1 내지 3 (경계값 포함) 의 정수를 나타내고; 바람직하게 R^c 내지 R^h 는 수소 원자를 나타내고; An'''-' 은 반대이온을 나타냄];

[0184] • 이소티오우로늄;

[0185] • -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An'''-' [상기 R^c, R^d, R^e 및 R^f 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₄)알킬기를 나타내고; 바람직하게는, R^c 내지 R^f 는 수소 원자를 나타내고; An'''-' 은 반대이온을 나타냄];

[0186] • 이소티오우레아;

[0187] • -C(NR^cR^d)=NR^e; 상기 R^c, R^d 및 R^e 은 상기 정의와 같음;

[0188] • 임의 치환된 (디)아릴(C₁-C₄)알킬, 예컨대, (C₁-C₄) 알킬, (C₁-C₄) 알콕시 예컨대, 메톡시, 히드록실, 알킬카르보닐 또는 (디)(C₁-C₄)(알킬)아미노 예컨대, 디메틸아미노에서 선택되는 하나 이상의 기로 임의 치환되는 9-안트라세닐메틸, 페닐메틸 또는 디페닐메틸;

[0189] • 임의 치환된 (디)헤테로아릴(C₁-C₄)알킬 [상기 헤테로아릴기는 질소, 산소 및 황에서 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 포함하는, 특히 양이온성 또는 비양이온성 5- 또는 6-원 모노시클릭 라디칼임], 예컨대 피롤릴, 푸라닐, 티오펜, 피리딜, 피리딜 N-옥시드, 예컨대 4-피리딜 또는 2-피리딜 N-옥시드, 피릴륨, 피리디늄 또는 트리아지닐기이고, 이는 하나 이상의 기, 예컨대 알킬, 특히 메틸로 임의 치환되고, 유리하게 (디)헤테로아릴(C₁-C₄)알킬은 (디)헤테로아릴메틸 또는 (디)헤테로아릴에틸임;

[0190] • CR¹R²R³ [상기 R¹, R² 및 R³ 은 동일하거나 상이할 수 있고, 할로젠 원자 또는 하기에서 선택되는 기를 나타냄];

[0191] - (C₁-C₄)알킬;

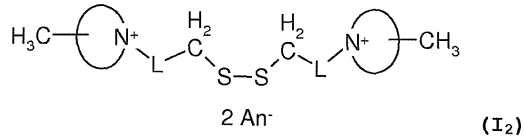
- [0192] - (C₁-C₄)알콕시;
- [0193] - 임의 치환된 아릴, 예컨대, 하나 이상의 기, 예를 들어 (C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알콕시 또는 히드록실로 임의 치환된 페닐;
- [0194] - 임의 치환된 헤테로아릴, 예컨대 (C₁-C₄)알킬기로 임의 치환된 티오펜, 푸라닐, 피롤릴, 피라닐 또는 피리딜;
- [0195] - P(Z¹)R¹R²R³ [상기 R¹ 및 R² 는 동일하거나 상이할 수 있고, 히드록실, (C₁-C₄)알콕시 또는 알킬기를 나타내고, R³ 은 히드록실 또는 (C₁-C₄)알콕시기를 나타내고, Z¹ 은 산소 또는 황 원자를 나타냄];
- [0196] • 입체장애 고리; 및
- [0197] • 임의 치환된 알콕시알킬, 예컨대, 메톡시메틸 (MOM), 에톡시에틸 (EOM) 또는 이소부톡시메틸.
- [0198] 본 발명의 하나의 특정한 방식은 화학식 (I) 및 (II) 의 전구체로부터 유도된 최종 생성물 B-X'-A 의 발색단이 이민, (폴리)메틴, 스티릴, 아조메틴 또는 아조기, 더욱 특히 스티릴을 나타내는 X' 기를 함유하는 염색 방법에 관한 것이다.
- [0199] 무색 염료 전구체는 예를 들어 하기로부터 선택된다:
- [0200] - [H₂N-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-CH=N-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-C(G)-H [상기 G 는 산소 또는 황 원자를 나타냄]의 염료 전구체 (II);
- [0201] 상기 반응은 예를 들어, 문헌 [*J. Heterocyclic Chem.*, 44 (3), 617-626, 2007] 에 기재되어 있다;
- [0202] - [H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y [상기 G 는 상기 정의된 바와 같음] 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-NH₂ 의 염료 전구체 (II);
- [0203] 상기 반응은 예를 들어, 문헌 [*Huaxue shijie* 46(6), 352-3, 357, 2005] 에 기재되어 있다;
- [0204] - [H₃C-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-CH=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-C(G')- [상기 G' 는 산소 또는 황 원자 또는 NH 를 나타냄] 의 염료 전구체 (II);
- [0205] 상기 반응은 노베나겔(Knoevenagel) 반응으로서 당업자들에게 공지되어 있고 이후 상세히 열거한다;
- [0206] - [H-C(G')-A-L-S]_x-(Y)_y [상기 G' 는 상기 정의된 바와 같음] 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-CH=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-CH₃ 의 염료 전구체 (II);
- [0207] 상기 반응은 예를 들어, 문헌 [*Chemische Berichte* 113(2), 457-70, 1980; *J. Heterocyclic Chem.*, 16(8), 1583-7, 1979] 에 기재되어 있다;
- [0208] - [G''-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B=N=A'- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-NO 의 니트로소-유도 염료 전구체 (II) [상기 A' 는, G'' 가 히드록실기를 나타내면, 옥소 관능기를 포함하고, 대안적으로 G'' 가 (C₁-C₆)(알킬)아미노기를 나타내면 이미노기를 포함하는 A 로부터 유도된 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타냄];
- [0209] 상기 반응은 문헌 [*J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2641-3, 1946; *ibid* 71, 3260-2, 1949; *Heterocycles* 12(3), 323-7, 1979] 에 기재되어 있다;
- [0210] - 니트로소 유도체 [ON-A-L-S]_x-(Y)_y 를 나타내는 전구체 (I), 및 B'=N-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-G'' 의 염료 전구체 (II) [상기 B' 는, G'' 가 히드록실기이면 옥소 관능기를 포함하고, 대안적으로 G'' 가 (C₁-C₆)(알킬) 아미노기를 나타내면 이미노기를 포함하는 B 로부터 유도된 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타냄];
- [0211] 상기 반응은 문헌 [*J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2641-3, 1946; *ibid* 71, 3260-2, 1949; *Heterocycles* 12(3),

323-7, 1979] 에 기재되어 있다;

- [0212] - $[G'-A-L-S]_x-(Y)_y$ [상기 G' 는 수소 원자를 나타냄]를 나타내는 전구체 (I), 및 B=N=N-A 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-N₂⁺ 의 염료 전구체 (II);
- [0213] 상기 반응은 문헌 [*Color Chemistry*, Ed. H. Zollinger ISBN 3-906390-23-3 pages 172-186] 에 기재되어 있다;
- [0214] - $[N_2^+-A-L-S]_x-(Y)_y$ 를 나타내는 전구체 (I), 및 B=N=N-A 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-G' [식 중, G' 는 수소 원자를 나타냄] 의 염료 전구체 (II);
- [0215] 상기 반응은 문헌 [*Color Chemistry*, Ed. H. Zollinger ISBN 3-906390-23-3 pages 172-186] 에 기재되어 있다;
- [0216] - $[H-C(G)-A-L-S]_x-(Y)_y$ 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N(R)-N=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-N(R)-NH₂ 의 염료 전구체 (II) [상기 G 는 상기 정의된 바와 같고, R 은 수소 원자 또는 (폴리히드록시)(C₁-C₄) 알킬기를 나타냄];
- [0217] 상기 반응은 문헌 [*J. Amer. Chem. Soc.*, 62,3522,1940; *Chemische Berichte* 95, 562-70, 1962] 에 기재되어 있다;
- [0218] - $[H_3C-A-L-S]_x-(Y)_y$ 를 나타내는 전구체 (I), 및 B-N(R)-N=CH-A- 를 나타내는 발색단 B-X'-A- 를 제공하는 화학식 B-N₂⁺ 의 염료 전구체 (II)[상기 G' 는 산소 또는 황 원자 또는 NH 를 나타내고, R 은 상기 정의된 바와 같음];
- [0219] 상기 반응은 예를 들어, 문헌 [*Jpn Kokai TOKKYO Koho* 2001019866 23/01/2001; *Zhurnal Obshchei Khimii* 48(8), 1793-8, 1978; *Khimikofarmatseuticheskii Zhurnal* 12(11), 48-53, 1978] 에 기재되어 있다.
- [0220] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 염색 방법에 유용한 화학식 (I) 의 염료 전구체는 하기를 포함한다:
- [0221] - (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 기 NR' 를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 으로 임의 치환된 아릴기, 예컨대 페닐, 나프틸, 인돌릴 또는 피리딜을 나타내는 A 기, 이 경우에 화학식 (II) 의 전구체의 B 기는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타낼 수 있음] 로 임의 치환된 양이온성 헤테로아릴기, 예컨대 이미다졸륨, 피리디늄, 퀴놀리늄 또는 인돌리늄을 나타냄;
- [0222] - 또는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 으로 임의 치환된 양이온성 헤테로아릴기, 예컨대 이미다졸륨, 피리디늄, 퀴놀리늄 또는 인돌리늄을 나타내는 A 기, 이 경우에 화학식 (II) 의 전구체의 B 기는 (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)알킬티오, (디)(C₁-C₆)(알킬)아미노, (C₁-C₆)폴리할로알킬, 히드록실, (C₁-C₆)폴리히드록시알킬, 폴리히드록시(C₁-C₆)알콕시, 시아노, R-G-C(G')-, RC(G')-G-, R'S(O)₂-N(R)-, RR'N-S(O)₂- 기 [상기 G 또는 G' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기를 나타내며, R 및 R' 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 로 임의 치환된 아릴기, 예컨대

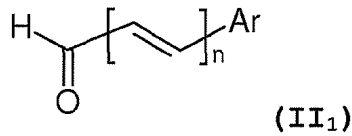
페닐, 나프틸, 인돌릴 또는 피리딜을 나타냄.

[0223] 일 특정 구현에는 임의로 사전에 환원된 케라틴 섬유에, 앞서 정의된 바와 같은 화학식 (I₂) 의 활성화 메틸렌을 함유하는 무색 디술피드 전구체를 도포하는 것으로 구성된 염료 방법에 관한 것이다; 용어 "활성화 메틸렌" 은 친전자성 기와 반응하여 A 에서 B 로 또는 그 역으로 전자 전이가 가능한 결합을 형성하는 충분히 친핵성인 메틸렌기인 것으로 여겨진다;



[0224]

[0225] 및 하기 화학식 (II₁) 의 무색 알데히드계 전구체:



[0226]

[0227] [화학식 (II₁) 에서:

[0228] n 은 0 또는 1 을 나타내고;

[0229] Ar 은 하기로 임의 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기, 특히 페닐과 같은 아릴을 나타내며:

[0230]

- C₁-C₄ 알킬기;

[0231]

- 히드록실기,

[0232]

- C₁-C₄ 알콕시기,

[0233]

- C₂-C₄ (폴리)히드록시알콕시기;

[0234]

- 알콕시카르보닐기 (R_aO-C(O)-) [식 중, R_a 는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];

[0235]

- 알킬카르보닐옥시기 (R_aC(O)-O-) [식 중, R_a 는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];

[0236]

• 동일하거나 상이할 수 있고, 하나 이상의 히드록실기를 임의로 지니며, 두 개의 알킬 라디칼이 이들이 질소 원자와 함께, 질소와 동일하거나 상이한 다른 헤테로원자, 예를 들어 산소를 임의로 지닌 치환 또는 비치환 5- 또는 6-원 헤테로사이클을 형성하는, 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 임의 치환된 아미노기;

[0237]

• 알킬카르보닐아미노기 (R_aC(O)-NR'_a-) [식 중, R_a 는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타내고, R'_a 는 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];

[0238]

• (디)-(알킬)아미노카르보닐기 ((R_a)₂N-C(O)) [식 중, 라디칼 R_a 는 서로 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];

[0239]

• 우레이도기 ((R_a)₂N-CO-NR_b-) [식 중, R_a 및 R_b 라디칼은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼을 나타냄];

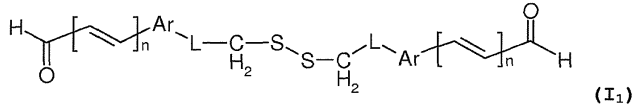
[0240]

- 할로젠 원자, 바람직하게는 염소, 불소 또는 브롬].

[0241]

본 발명의 다른 특정 구현에는 임의로 사전에 환원된 케라틴 섬유에, 화학식 (I₁) 의 알데히드 관능기를 함유하

는 무색 디설피드 전구체를 도포하는 것으로 구성된 방법에 관한 것이다:

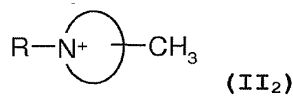


[0242] [화학식 (I₁) 에서:

[0244] ◆ Ar 은 임의로 치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기, 예컨대 페닐렌, 나프틸렌, 피리디닐렌 또는 피라졸렌, 및 특히 페닐렌을 나타내고;

[0245] ◆ L 은 앞서 정의된 바와 같음];

[0246] 및 하기 화학식 (II₂) 의 활성화 메틸을 함유하는 무색 전구체:



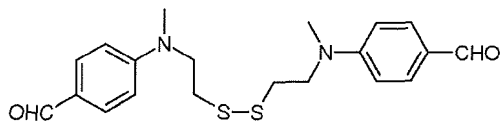
[0247] [화학식 (II₂) 에서:

[0249] ◆ R 은 임의로 치환된 (C₁-C₆)알킬기를 나타내고;

[0250] ◆ $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+$ 는 양이온성 질소 원자 이외에, 가능하게는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 1 내지 3 개의 헤테로 원자를 포함하고, 탄소 원자 상에 메틸기를 지닌 5- 내지 13-원 양이온성 헤테로아릴기, 예컨대 피리디늄 또는 퀴놀리늄을 나타내고; 메틸기는 특히 피리디늄 또는 퀴놀리늄의 2 또는 4 위치에 있음].

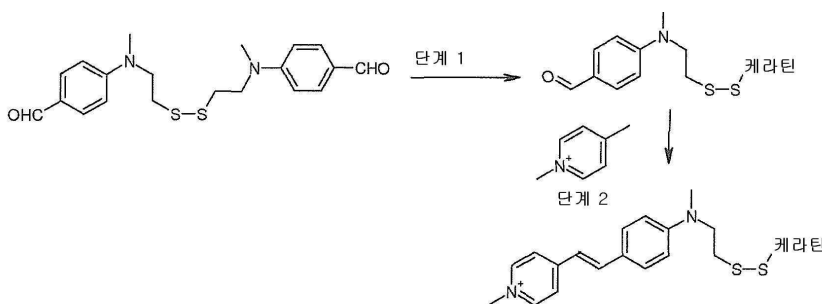
[0251] 예를 들어, 염색 방법은 하기로 구성될 수 있다:

[0252] i) 제 1 단계에서, 하기 구조의 화학식 (I) 및 (I₁)에 속하는 방향족 디알데히드 디설피드 화합물을 포함하는 미용 조성물을 도포하고:



[0254] 임의로 사전에 환원된 케라틴 섬유에 디설피드 전구체의 고착을 향상시키기 위해 산화제와 같은 고착제를 임의로 추가하고 나서;

[0255] ii) 1,4-디메틸 피리디늄과 같은, 화학식 (II) 및 (II₂) 에 속하는 활성화 메틸렌을 함유하는 전구체를 포함하는 조성물을 도포하는 것. 이 방법은 하기와 같이 도식으로 나타낼 수 있다:



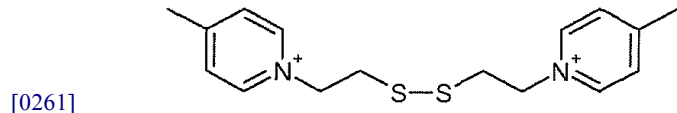
[0257] 제 1 단계 중, 화학식 (I) 및 (I₁) 에 속하는 무색 전구체를 포함하는 미용 조성물을, 유리하게는 미리 환원된 케라틴 섬유에 도포시키고, 제 2 단계 중 화학식 (II) 및 (II₂) 에 속하는 무색 전구체를 포함하는 미용 조성물

을 케라틴 섬유에 도포시킨다.

[0258] 다른 특정 구현예는, 임의로 사전에 환원된 케라틴 섬유에, 화학식 (II) 의 무색 알데히드계 전구체와 함께 화학식 (I) 의 활성화 메틸렌을 함유하는 무색 헤테로시클릭 디설피드 전구체를 도포하는 것으로 구성된 염색 방법에 관한 것이다.

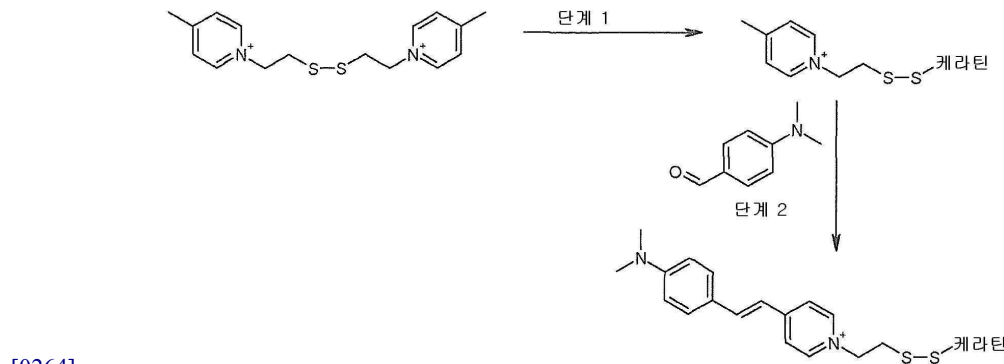
[0259] 예를 들어, 염색 방법은 하기로 구성될 수 있다:

[0260] i) 제 1 단계에서, 하기 구조의 화학식 (I) 및 (I₂)에 속하는 활성화 메틸렌을 함유하는 비스피리디늄 디설피드 화합물을 포함하는 미용 조성물을 도포하고:



[0262] 임의로 사전에 환원된 케라틴 섬유에 디설피드 전구체의 고착을 향상시키기 위해 산화제와 같은 고착제를 임의로 첨가하고 나서;

[0263] ii) 4-(N,N-디메틸아미노)벤즈알데히드와 같은, 화학식 (II) 및 (II₁) 에 속하는 알데히드 관능기를 함유하는 전구체를 포함하는 조성물 도포하는 것. 이 방법은 하기와 같이 도식으로 나타낼 수 있다:



[0265] 제 1 단계에서, 화학식 (I) 및 (I₂) 에 속하는 무색 전구체를 포함하는 미용 조성물을, 유리하게는 미리 환원된 케라틴 섬유에 도포하고, 제 2 단계에서는 화학식 (II) 및 (II₁) 에 속하는 무색 전구체를 포함하는 미용 조성물을 케라틴 섬유에 도포한다.

[0266] 본 발명의 방법에서 일 특정 구현예에 따르면, 환원제는 화학식 (I) 의 염료 전구체의 도포 전에 전처리로서 케라틴 섬유에 도포될 수 있다. 상기 환원제는 티올, 예를 들어 시스테인, 호모시스테인, 티오락트산, 상기 티올의 염, 포스핀, 비술파이트, 술파이트, 티오글리콜산, 및 또는 이의 에스테르, 특히 글리세릴 모노티오글리콜레이트, 및 티오글리세롤로부터 선택될 수 있다. 상기 환원제는 또한 보로히드라이드 및 이의 유도체, 예를 들어 보로히드라이드의 염, 시아노보로히드라이드의 염, 트리아세톡시보로히드라이드의 염, 또는 트리메톡시보로히드라이드의 염: 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘 또는 4차 암모늄 (테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라-n-부틸암모늄 또는 벤질트리에틸암모늄) 염; 카테콜보레인으로부터 선택될 수 있다.

[0267] 상기 전처리는 단기간, 특히 1 초 내지 30 분, 바람직하게는 1 분 내지 15 분 동안에 앞서 언급된 환원제로 수행될 수 있다.

[0268] 일 변형예에 따르면, 환원제는 사용시 화학식 (I) 의 하나 이상의 무색 전구체를 함유하는 염료 조성물에 첨가된다.

[0269] 또 다른 변형예에 따르면, 환원제는 화학식 (I)의 하나 이상의 무색의 전구체를 함유하는 염료 조성물을 도포시킨 후, 후-처리로서 도포된다. 환원제의 후-처리 기간은 예를 들어 0.1 초 내지 30 분, 바람직하게는 1 분 내지 15 분으로 짧을 수 있고, 상기 환원제는 상기 언급된 바와 같다. 특정 구현예에 따르면, 환원제는 앞서 언급된 바와 같이 티올 또는 보로히드라이드 유형의 환원제이다.

[0270] x 및 y 가 1 인 화학식 (I) 의 염료 전구체가 티올-관능-보호기 Y 를 포함하는 경우, 제자리에서 SH 관능기를

복구하기 위한 탈보호 단계를 본 발명의 방법에 앞서 진행할 수 있다.

[0271] 예를 들어, 하기와 같이 pH 를 조정함으로써, Y 보호기를 갖는 본 발명의 염료의 S-Y 관능기를 탈보호할 수 있다:

Y: 보호기	탈보호
알킬카르보닐	pH > 9
아릴카르보닐	pH > 9
알콕시카르보닐	pH > 9
아릴옥시카르보닐	pH > 9
아릴알콕시카르보닐	pH > 9
(디)(알킬)아미노카르보닐	pH > 9
(알킬)아릴아미노카르보닐	pH > 9
임의 치환된 아릴, 예컨대 페닐	pH > 9
5-, 6- 또는 7-위 모노시클릭 헤테로아릴 예컨대 옥사졸류	pH > 9
8- 내지 11-원 비시클릭 헤테로아릴, 예컨대 벤조이미다졸류 또는 벤족사졸류	pH > 9

[0272]

탈보호 단계는 또한 모발의 전처리, 예를 들어 모발의 환원 전처리 단계 중에 수행될 수 있다.

[0273]

[0274] 본 발명의 하나의 특정 구현예는 화학식 (I) 의 무색 티올 또는 티올-보호된 전구체가 전처리의 환원제 또는 후처리 환원제 없이 모발에 직접 도포되는 방법에 관한 것이다.

[0275]

산화제로의 처리는 임의로 조합될 수 있다. 본 발명에 따른 하나의 특정 구현예는 산화제를 사용하지 않고 본 발명에 다른 케라틴 섬유를 염색하는 방법에 관한 것이다. 당분야에서 통상적인 임의의 유형의 산화제를 사용할 수 있다. 따라서, 이는 과산화수소, 우레아 퍼록사이드, 알칼리 금속 브로메이트, 과염 예컨대 퍼보레이트 및 퍼슬페이트, 및 또한 퍼옥시다제, 2-전자 산화환원효소 예컨대 우리카아제, 및 4-전자 산소화효소 예컨대 락카아제로 언급될 수 있는 것 중의 효소에서 선택될 수 있다. 과산화수소의 사용이 특히 바람직하다. 산화제의 방치 시간은 1 초 내지 10 분일 수 있다.

[0276]

본 발명에 따른 염료 조성물의 도포는 일반적으로 실온에서 수행된다. 그러나, 20 내지 180°C 범위의 온도에서 수행될 수도 있다.

[0277]

앞서 지시된 바와 같이, 본 발명의 다른 요지는 화학식 (I₁) 또는 (I₂) 의 무색 디설피드 염료 전구체, 또는 화학식 (I₃), (I₄) 또는 (I₅) 의 무색 티올 또는 티올-보호된 염료 전구체이고, 단 앞서 정의된 화합물 (i) 내지 (xxxiv) 를 제외한다.

[0278]

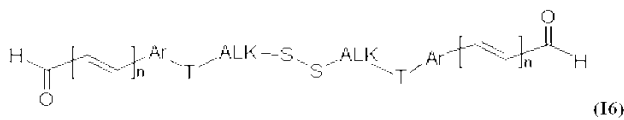
본 발명의 일 바람직한 변형예에 따르면, x=y=1 인 화학식 (I) 의 전구체에서, Y 라디칼은 수소, 또는 (C₁-C₆)알킬카르보닐, 특히 아세틸, 임의로 치환된 아릴카르보닐, 이소티오우레아 또는 이소티오우로늄으로부터 선택되는 기를 나타내고, 상기 기는 특히 C(NH₂)=NH 또는 -C(=N⁺H₂)NH₂; SO₃⁻ 이다.

[0279]

본 발명의 하나의 특정 구현예는 Ar 이 페닐렌기를 나타내는 화학식 (I₁) 의 전구체에 관한 것이다.

[0280]

더욱 특히, 이러한 염료 전구체는 화학식 (I₆) 의 전구체이다:



[0281]

[화학식 (I₆) 에서:

[0282]

• Ar 은 1,4 또는 1,2-페닐렌과 같은 페닐렌기를 나타내고;

[0283]

• T 는 아미노기 NR 또는 아미도기 -NR-C(O)- 또는 -C(O)-NR- [상기 R 은 수소 원자 또는 (C₁-C₆)알킬기를 나타냄] 을 나타내며;

[0284]

• ALK 는 -N(R_a)-; -N⁺(R_a)(R_b)-, An⁻; -CO- [상기 R_a 및 R_b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 및 (C₁-C₆)알킬 라디칼로부터 선택되고, An⁻ 는 음이온성 반대이온을 나타냄] 에서 선택되는 하나 이상의 2가기 또는 이의 조

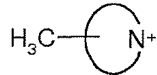
[0285]

합, 또는 ii) 양이온성 헤테로사이클 또는 양이온성 헤테로아릴 Het^+ , An^- [상기 An^- 는 음이온성 반대이온을 나타내고, Het^+ 는 포화 또는 불포화 5- 내지 10-원 헤테로사이클, 또는 5- 내지 10-원 헤테로아릴을 나타내고, 예컨대 이미다졸륨, 피페라지늄, 또는 피페리디늄임] 으로 임의 삽입되는 2가의 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 탄화수소계 사슬이며;

[0286] • n 은 0 임].

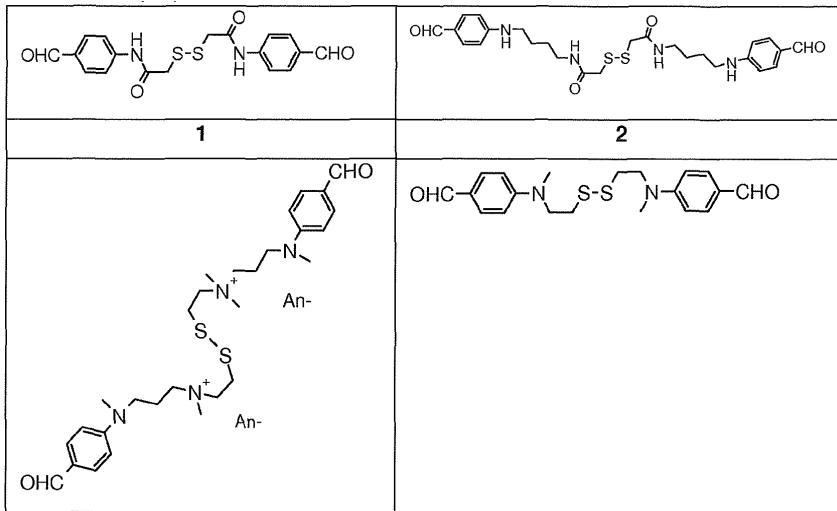
[0287] 본 발명의 일 특정 구현예는 또한 L 이 술폰아미드기로 임의 삽입되는 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬렌 사슬, 특히 에틸렌을 나타내는 화학식 (I₂) 의 전구체에 관한 것이다.

[0288] 더욱 특히, 화학식 (I₂) 의 화합물은 피리디늄, 특히 2- 또는 4-피리디늄, 벤조사졸륨, 벤즈이미다졸륨, 벤조티아졸륨, 티아졸륨, 인돌리늄, 인돌릴 및 퀴놀리늄, 특히 2- 또는 4-퀴놀리늄으로부터 선택되는 양이온성 헤테

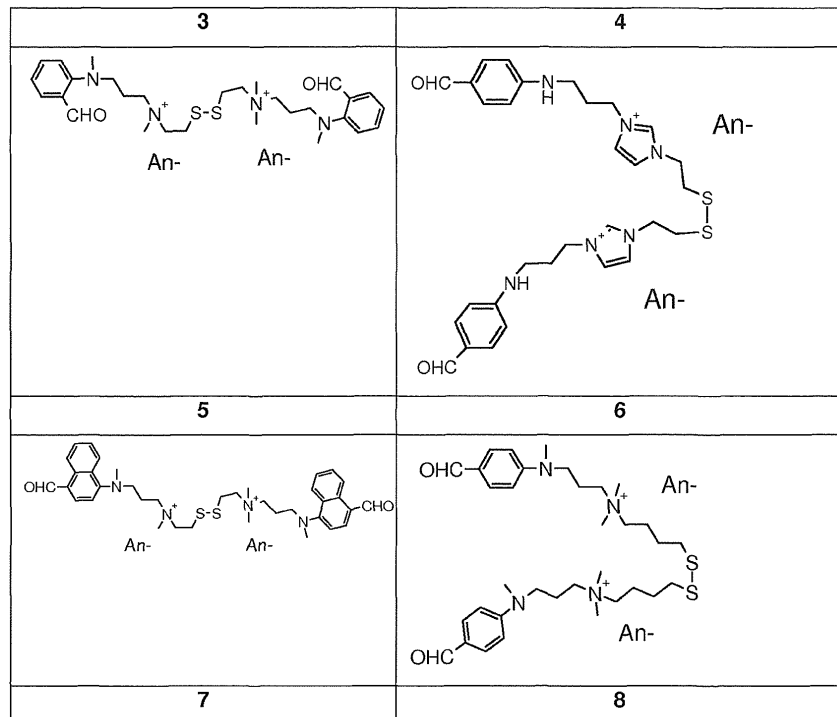


로아릴기를 나타내는 활성화 메틸렌 을 지닌 기를 함유한다.

[0289] 언급할 수 있는 예는 화학식 (I), (I₁) 또는 (I₆) 의 전구체를 포함한다:

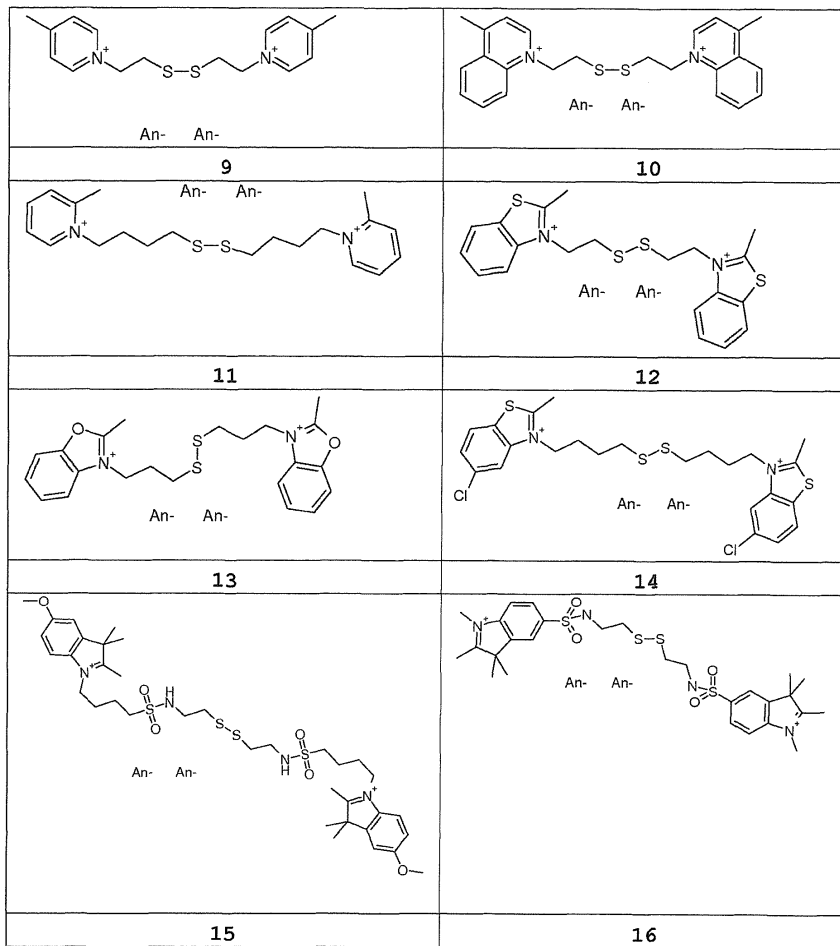


[0290]



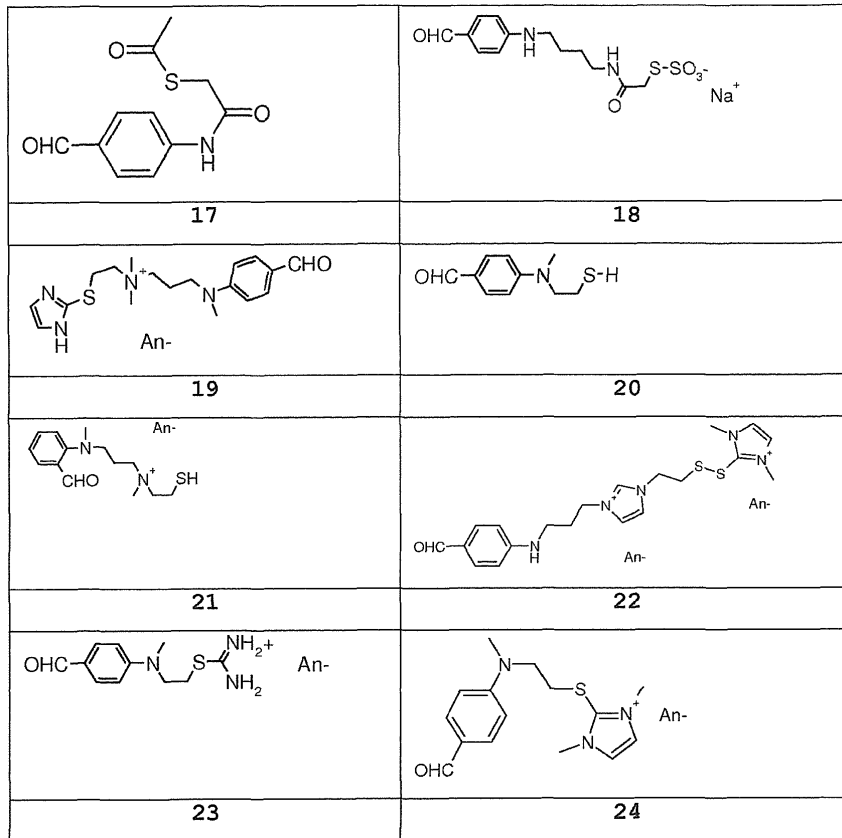
[0291]

[0292] 언급할 수 있는 예는 화학식 (I₁) 또는 (I₂)의 전구체를 포함한다:



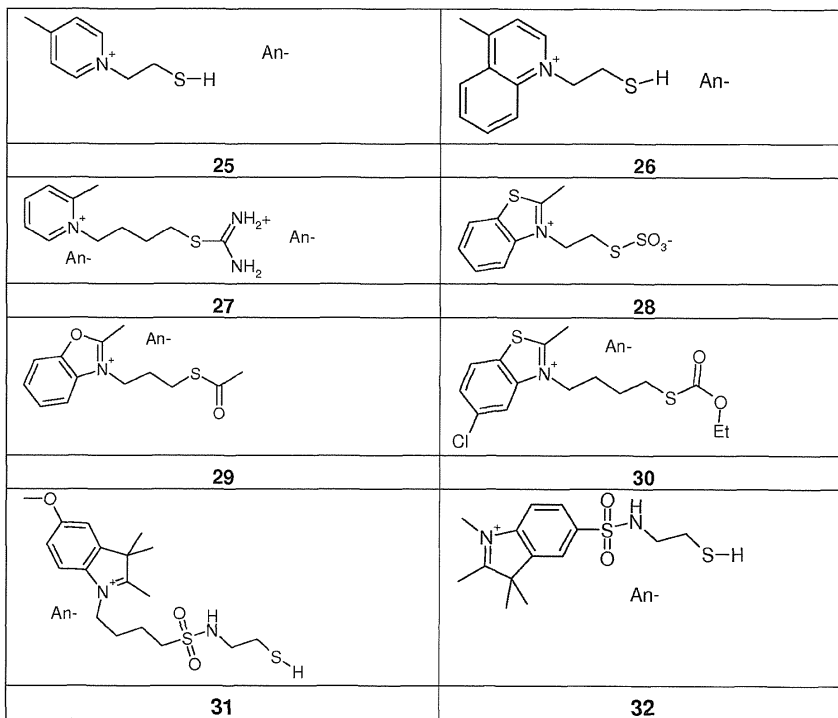
[0293]

[0294] 언급할 수 있는 예는 화학식 (I₃) 또는 (I₄)의 전구체를 포함한다:



[0295]

[0296] 언급할 수 있는 예는 화학식 (I₅)의 전구체를 포함한다:



[0297]

[0298] [식 중, An⁻는 음이온성 반대이온을 나타냄].

[0299] 언급할 수 있는 예는 하기 친전자성기를 함유하는 화학식 (II)의 전구체를 포함한다:

[0300] 바닐린 (4-히드록시-3-메톡시벤즈알데히드), 이소바닐린 (3-히드록시-4-메톡시벤즈알데히드), 3,4-디히드록시벤즈알데히드, 4-히드록시벤즈알데히드, 3,5-디메톡시-4-히드록시벤즈알데히드, 4-히드록시벤즈알데히드, 4-디메틸아미노벤즈알데히드, 4-메틸-5-이미다졸디카르복스알데히드, 4-디메틸-아미노신남알데히드, 4-히드록시-2-메톡시벤즈알데히드, 3,5-디메틸-4-히드록시-벤즈알데히드, 4-디메틸아미노-2-메톡시벤즈알데히드, 2-히드록시벤즈알데히드, 4-히드록시-1-나프탈알데히드, 4-메톡시-1-나프탈알데히드, 4-디메틸아미노-1-나프탈알데히드, 4'-히드록시비페닐-1-카르복스알데히드, 2-히드록시-3-메톡시벤즈알데히드, 2,4-디히드록시벤즈알데히드, 3,4-디히드록시벤즈알데히드, 2,5-디히드록시벤즈알데히드, 2,3,4-트리히드록시벤즈알데히드, 3,4,5-트리히드록시벤즈알데히드, 2,4,6-트리히드록시벤즈알데히드, 2,4-디메톡시벤즈알데히드, 2,3-디메톡시벤즈알데히드, 2,5-디메톡시벤즈알데히드, 3,5-디메톡시벤즈알데히드, 3,4-디메톡시벤즈알데히드, 인돌-3-카르복스알데히드, 벤젠-1,4-디카르복스알데히드, 4-에톡시벤즈알데히드, 2-메틸-1,4-나프토퀴논, 4-카르복시벤즈알데히드, 4-히드록시-3-메톡시신남알데히드, 3,5-디메톡시-4-히드록시신남알데히드, 3-메톡시-4-(1-피롤리디닐)벤즈알데히드, 4-디메틸아미노-3-메톡시벤즈알데히드, 1,2,-프탈알데히드, 피롤-2-알데히드, 티오펜-2-알데히드, 티오펜-3-알데히드, 크로몬-3-카르복스알데히드, 6-메틸-4-옥소-1(4H)-벤조피란-3-카르복스알데히드, N-메틸피롤-2-알데히드, 5-메틸푸르푸랄, 6-히드록시크로멘-3-카르복시알데히드, 6-메틸인돌-3-카르복스알데히드, 4-디부틸아미노벤즈알데히드, N-에틸카르바졸-3-알데히드, 4-디에틸아미노-2-히드록시벤즈알데히드, 3,4-디메톡시-5-히드록시벤즈알데히드, 5-[4-(디메틸아미노)페닐]-2,4-퀸타디에날, 2,3-티오펜카르복스알데히드, 2,5-티오펜디카르복스알데히드, 2-메톡시-1-나프탈알데히드, 3-에톡시-4-히드록시벤즈알데히드.

[0301] 상기 화합물은 화학식 (I₂) 또는 (I₅) 의 화합물과 반응한다.

[0302] 언급할 수 있는 예는 하기 친핵성기를 함유하는 화학식 (II) 의 전구체를 포함한다:

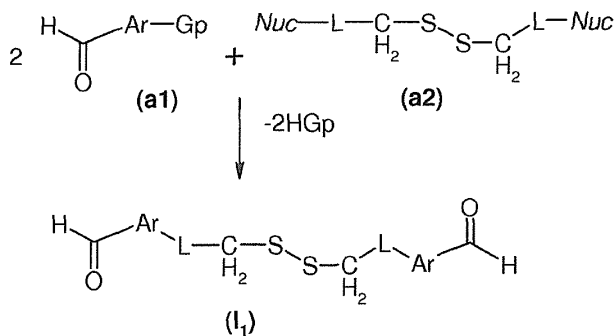
[0303] 1,4-디메틸퀴놀리늄, 1,2-디메틸퀴놀리늄, 1,4-디메틸피리디늄, 1,2-디메틸피리디늄, 2,4,6-트리메틸피릴륨, 2-메틸-1-에틸퀴놀리늄, 2,3-디메틸이소퀴놀리늄, 1,2,3,3-테트라메틸-3H-인돌륨, 2,3-디메틸벤조티아졸륨, 3-벤질-2-벤조티아졸륨, 2-메틸-3-프로필벤조티아졸륨, 2,4-디메틸-3-에틸티아졸륨, 3-(2-카르복시에틸)-2,5-디메틸벤조티아졸륨, 1,2,3-트리메틸-벤즈-이미다졸륨, 5,6-디클로로-1,3-디에틸-2-메틸벤즈이미다졸륨, 3-에틸-2-메틸-벤조티아졸륨, 5-클로로-3-에틸-2-메틸벤조-티아졸륨, 3-에틸-2-메틸벤조사졸륨 염, 로다닌;

[0304] 2-메틸-3-(3-술포프로필)벤조티아졸륨 히드록시드 (내염), 4-메틸-1-(3-술포프로필)피리디늄 히드록시드 (내염), 4-메틸-1-(3-술포-프로필)퀴놀리늄 히드록시드 (내염), 5-메톡시-2-메틸-3-(3-술포프로필)벤조티아졸륨 히드록시드 (내염).

[0305] 상기 화합물은 화학식 (I₁), (I₃), (I₄) 또는 (I₆) 의 화합물과 반응한다.

[0306] 화학식 (I₁) 의 화합물은 특히 예를 들어, 문헌 [*Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1978), (7), 1123-8; *ibid* (1974), (5), 734-40; *Chemical Communications* (Cambridge) (1996), (10), 1193-1194 또는 *Organic Letters* (2000), 2(26), 4141-4144] 에 기재된 유사한 제제 방법으로부터 획득될 수 있다.

[0307] 첫번째 구현예에 따르면, 본 발명에서 사용되는 화학식 (I₁) 의 화합물의 합성방법은 하기 단계를 수행하는 것을 포함한다:



[0308]

[0309] [식 중,

[0310] Gp 는 할라이드, 예를 들어 브로마이드 또는 클로라이드, 메실레이트 또는 토실레이트와 같은 이탈기를 나타내

고, L 및 Ar 은 앞서 정의된 바와 같으며, Nuc 는 1차 또는 2차 아민형 또는 알코올형의 기를 나타냄].

[0311] 상기 방법에 따르면, 아릴알데히드 (a1) 와 화합물 (a2) 의 친핵성 치환반응 (SNAr) 단계는 당업자에게 공지된 방식으로 수행된다.

[0312] (a1) 유형의 특정 시약은 시판 시약이다. 참고로서, 4-플루오로벤즈알데히드, 이소니코틴알데히드 및 6-플루오로니코틴산이 언급될 수 있다.

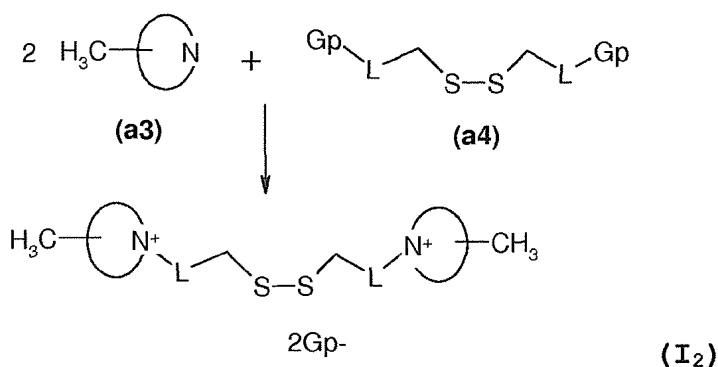
[0313] 상기 반응은 물, 알코올, 특히 탄소수 4 이하의 지방족 알코올, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리딘 중 적합한 용매의 존재하에서 20 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C 의 온도에서 통상 실시된다.

[0314] 상기 생성물은 당업자에게 공지된 기술(침전, 증발, 크로마토그래피 등)을 통해 분리될 수 있다.

[0315] 상기 언급된 방법에 사용된 작업 조건의 추가 세부사항은 서적 [Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures, J. March, 4th edition,, John Wiley & Sons, 1992] 를 참고할 수 있다.

[0316] 화학식 (I₂) 의 화합물은 특히 예를 들어, 문헌 [Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: ibid (2002), 377, 137-140; Journal of the American Chemical Society (2004), 126(10), 3026-3027; Chemistry Letters (2006), 35(8), 870-871] 에 기재된 방법과 유사한 제조 방법을 통해 취득될 수 있다.

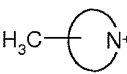
[0317] 화학식 (I₂) 의 화합물의 합성 방법은 하기 단계를 수행하는 것으로 구성된다:



[0318]

[0319] [식 중,

[0320] Gp 는 할라이드, 예를 들어 브로마이드 또는 클로라이드, 메실레이트 또는 토실레이트와 같은 이탈기를 나타내

고, L, Ar 및  은 앞서 정의된 바와 같으며, Nuc 는 1차 또는 2차 아민형 또는 알코올형 기를 나타냄].

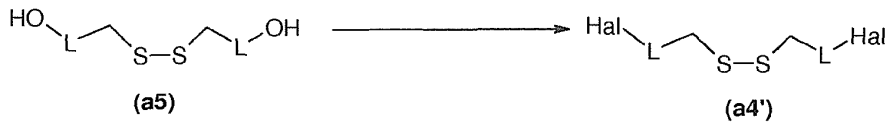
[0321] 상기 방법에 따르면, 헤테로사이클 (a3) 의 4 차화 반응 단계는 당업자에게 공지된 방식으로 디설피드 화합물 (a4) 과 함께 수행된다.

[0322] (a3) 유형의 특정 시약은 시판 시약이다. 참고로, 4-메틸퀴놀린, 2-메틸퀴놀린, 4-메틸피리딘, 2-메틸피리딘, 2-메틸퀴놀린, 3-메틸이소퀴놀린, 2,3,3-테트라메틸-3H-인돌, 2-메틸-벤조-티아졸, 2,4-디메틸티아졸, 2,5-디메틸벤조티아졸, 1,2-디메틸벤즈이미다졸, 5,6-디클로로-1-에틸-2-메틸벤즈이미다졸, 5-클로로-2-메틸벤조티아졸, 2-메틸벤조사졸 염, 로다닌; 5-메톡시-2-메틸벤조티아졸이 언급될 수 있다.

[0323] 상기 생성물은 당업자에게 공지된 기술(침전, 증발, 크로마토그래피 등)을 통해 분리될 수 있다.

[0324] 상기 반응은 물, 알코올, 특히 탄소수 4 이하의 지방족 알코올, N,N-디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리딘 중 적합한 용매의 존재하에서 20 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C 의 온도에서 통상 실시된다.

[0325] 디설피드 화합물 (a4) 은 당업자에게 공지된 방법을 통해 합성될 수 있다. 제 1 구현예에 따르면, 디설피드 화합물 (a4) 의 합성 방법은 디올 화합물 (a5) 과 당업자에게 공지된 시약의 할로겐화 단계를 수행하는 것으로 하기와 같이 구성된다:



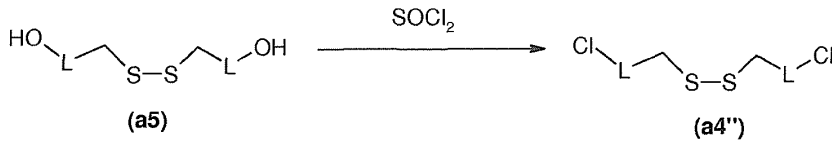
[0326]

[0327]

[식 중, L 은 앞서 정의된 바와 같고; Hal 은 브로마이드 또는 클로라이드와 같은 할라이드를 나타냄].

[0328]

할로겐화 시약은 하기와 같이 염화티오닐 (SOCl₂) 과 삼염화인 (PCl₃)으로부터 선택될 수 있다:



[0329]

[0330]

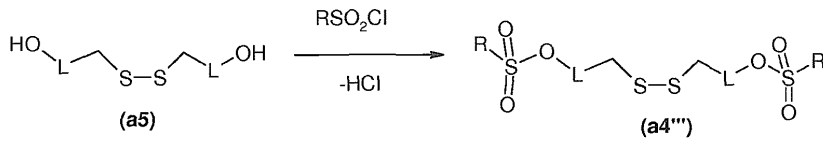
상기 반응은 물, 알코올, 특히 탄소수 4 이하의 지방족 알코올, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리디논 중 적합한 용매의 존재하에서 20 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C 의 온도에서 통상 실시된다.

[0331]

상기 생성물은 당업자에게 공지된 기술(침전, 증발, 크로마토그래피 등)을 통해 단리될 수 있다.

[0332]

다른 변형예에 따르면, 디설피드 화합물 (a4)의 합성 방법은 하기와 같이 디올 화합물 (a5) 과 당업자에게 공지된 시약으로 메실화 또는 토실화 단계를 수행하는 것으로 하기와 같이 구성된다:



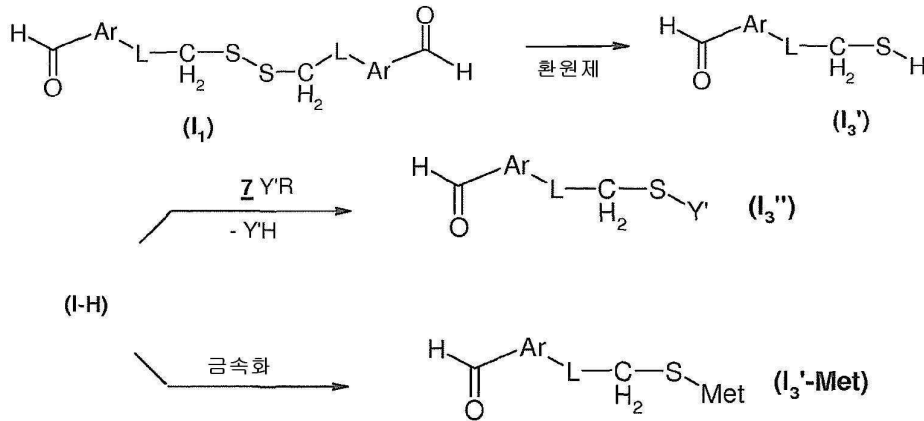
[0333]

[0334]

[식 중, R 은 메틸 또는 4-메틸페닐과 같은 알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고, L 은 앞서 정의된 바와 같음].

[0335]

화학식 (I₃) 및 (I₄) 의 티올-보호된 화합물 [x 및 y 가 1 임] 은 두 단계로 합성될 수 있다. 제 1 단계는 당업자에게 공지된 방법, 예를 들어, "Thiols and organic Sulfides", "Thiocyanates and Isothiocyanates, organic", Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005 에 따라 비(非)티올-보호된 염료 (I₃') 를 제조하는 것으로 구성된다. 제 2 단계는 티올-보호된 염료 (I₃'') 를 얻기 위해서 당업자에게 공지된 표준 방법에 따라 티올 관능기를 보호하는 것으로 구성되어 있다. 티올 염료의 티올 관능기 -SH 를 보호하는 예로서, 서적 ["Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Wiley & Sons, NY, 1981, pp. 193-217]; ["Protective Groups", P. Kocienski, Thieme, 3rd edition, 2005, chapter 5] 의 방법을 사용하는 것이 가능하다. 상기 방법은 i) (I₁) 과 같은 디설피드 관능기 -S-S- 를 지닌 두개의 발색단을 함유하는 염료의 환원을 통해 화학식 (I₃') 의 티올 염료를 발생시키고, ii) 표준 방법에 따라 (I₃') 의 상기 티올 관능기를 시약 Z-Y'R 로 보호하여 티올-보호된 화학식 (I₃'') 의 티올-보호된 염료에 접근하는 것으로 구성된 방법으로 설명될 수 있다. 티올 화합물 (I₃') 은 또한 알칼리 금속 또는 알칼리-토금속 Met* 로 금속화되어 화학식 ((I₃'-Met) 의 티올레이트 염료를 수득할 수 있다.



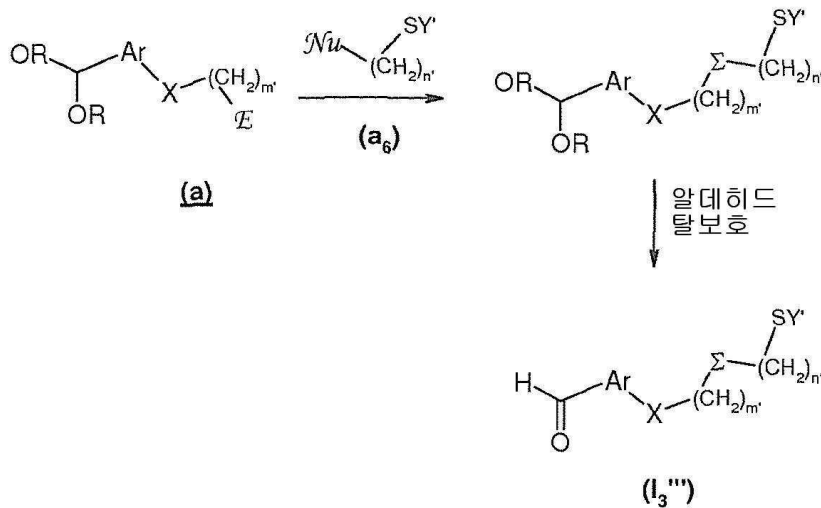
[0336]

[0337]

[식 중, Y' 는 티올 관능-보호기를 나타내고; Met 는 알칼리 금속 또는 알칼리-토금속, 특히 나트륨 또는 칼륨을 나타내며, 금속이 알칼리 토금속일 때, 티올레이트 관능기 -S⁻ 를 함유하는 2 개의 발색단은 1 개의 금속²⁺ 과 조합될 수 있고; L 은 앞서 정의된 바와 같으며; R 은 핵배척(nucleofugal) 이탈기, 예를 들어 메실레이트, 토실레이트, 트리플레이트 또는 할라이드를 나타냄].

[0338]

다른 가능성에 따르면, 앞서 언급된 서적에 기재된 과정 중 하나에 따라 제조된 앞서 정의된 보호기 Y' 를 갖고 하나 이상의 친핵성 관능기를 포함하는 티올-보호된 화합물 (a6) 는, 친전자성 관능기를 포함하는 충분한, 바람직하게는 등몰량의 화합물 (a) 과 반응하여, 화합물 (a) 의 알데히드 관능기는 보호되고, 공유 Σ 결합을 형성한다; 하기 화학식 (I₃'''') 의 염료의 제조 참고:



[0339]

[0340]

[상기 Nu 는 친핵성을 나타내고; E 는 친전자성을 나타내며; Σ 는 친전자체 상에 친핵체의 공격 후 발생된 결합이고; m' 및 n' 은 1 내지 6 (경계값 포함)의 정수이며, m'+n' 는 2 내지 10 이고; R 은 C₁-C₂ 알킬기를 나타내며, 함께 5-원 헤테로사이클을 형성함].

[0341]

예로써, 친핵체와 친전자체의 축합으로 발생할 수 있는 공유 결합 또는 Σ 결합기는 하기 표에 나열된다:

[0342]

친전자체 E	친핵체 Nu	공유 결합 Σ
--------	--------	---------

[0343]

활성화 에스테르*	아민	카르복사미드
-----------	----	--------

[0344]

아실 아지드**	아민	카르복사미드
----------	----	--------

[0345]

아실 할라이드	아민	카르복사미드
---------	----	--------

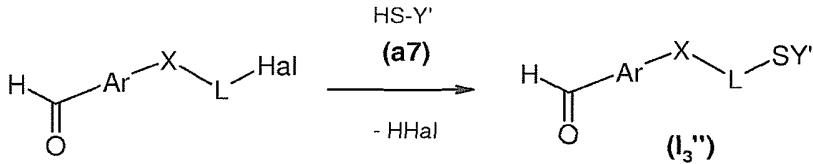
[0346]

아실 할라이드	알코올	에스테르
---------	-----	------

[0347]

아실 시아니드	알코올	에스테르
---------	-----	------

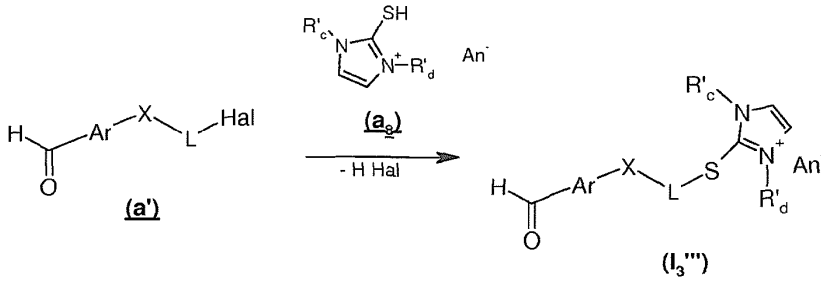
[0348]	아실 시아니드	아민	카르복사미드
[0349]	알킬 할라이드	아민	알킬아민
[0350]	알킬 할라이드	카르복실산	에스테르
[0351]	알킬 할라이드	티올	티오에스테르
[0352]	알킬 할라이드	알코올	에테르
[0353]	술폰산 및 이의 염	티올	티오에테르
[0354]	술폰산 및 이의 염	카르복실산	에스테르
[0355]	술폰산 및 이의 염	알코올	에테르
[0356]	무수물	알코올	에스테르
[0357]	무수물	아민	카르복사미드
[0358]	아릴 할라이드	티올	티오에테르
[0359]	아릴 할라이드	아민	아릴아민
[0360]	아지리딘	티올	티오에테르
[0361]	카르복실산	아민	카르복사미드
[0362]	카르복실산	알코올	에스테르
[0363]	카르보디이미드	카르복실산	N-아릴우레아
[0364]	디아조알칸	카르복실산	에스테르
[0365]	에폭시드	티올	티오에테르
[0366]	할로아세트아미드	티올	티오에테르
[0367]	이미드 에스테르	아민	아미딘
[0368]	이소시아네이트	아민	우레아
[0369]	이소시아네이트	알코올	우레탄
[0370]	이소티오시아네이트	아민	티오우레아
[0371]	말레이미드	티올	티오에테르
[0372]	술폰산 에스테르	아민	알킬아민
[0373]	술폰산 에스테르	티올	티오에테르
[0374]	술폰산 에스테르	카르복실산	에스테르
[0375]	술폰산 에스테르	알코올	에테르
[0376]	술폰닐 할라이드	아민	술폰아미드
[0377]	* 화학식 -CO-LG [식중, LG 는 이탈기, 예컨대, 임의 치환되는 옥시숙신이미딜, 옥시벤조트리아졸릴 또는 아릴 옥시를 나타냄] 의 활성화 에스테르;		
[0378]	** 아실 아지드는 이소시아네이트를 제공하기 위해 재배열될 수 있다.		
[0379]	상기 방법의 하나의 변형에는 Σ 결합을 생성할 첨가 반응이 수행되는 친전자성 아실레이트 관능기 (-OCOC=C-) 를 함유하는 발색단을 사용하는 것이다.		
[0380]	티올 시약 (a7): 앞서 정의된 바와 같은 Y' 기를 포함하는 Y'-SH 을 사용하는 것이 또한 가능하고, 이의 SH 친핵성 관능기는 아릴 알데히드 화합물에 의해 생성된 할로젠 원자에 알파 L 라디칼의 탄소 원자 상에서 반응하여 화학식 (I ₃ ') 의 티올-보호된 염료를 수득한다:		



[0381]

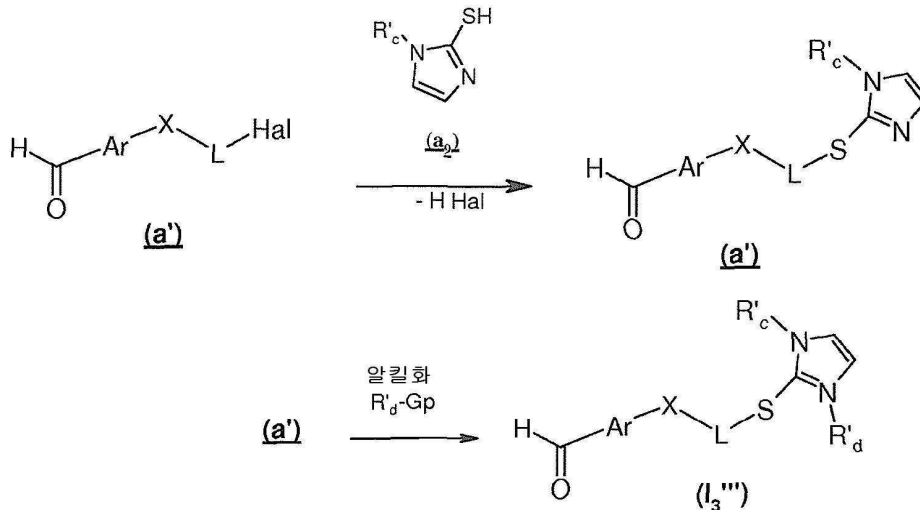
[0382] [식 중, Hal 은 브롬, 요오드 또는 염소와 같은 핵배척 할로젠 원자를 나타냄].

[0383] 더욱 특히, 핵배척 이탈기는 티오우레아기 (S=C(NRR)NRR) 로 대체되어 이소티오우로늄을 생성시킬 수 있다. 예를 들어, 티오우레아가 티오이미다졸리늄 (a8) 이면, 이미다졸류기로 S-보호된 염료 (I₃'') 를 수득한다:



[0384]

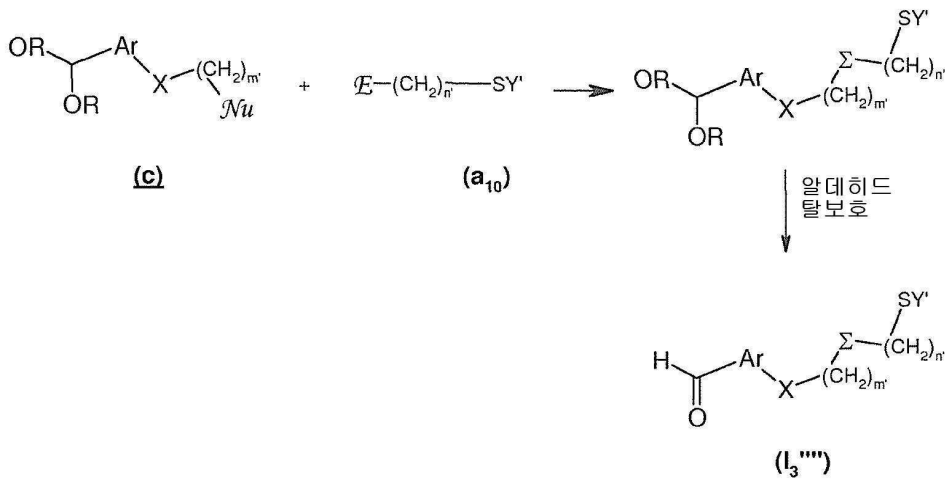
[0385] 다른 변형된 방법은 티오이미다졸 (a9) 에서 화합물 (I₃'') 로 가깝게 하고, 이어서 R'_d-Gp [상기 Gp 는 염소, 브롬 또는 토실레이트와 같은 이탈기임] 를 사용하여 상기 티오이미다졸의 알킬화를 가능하게 할 수 있다:



[0386]

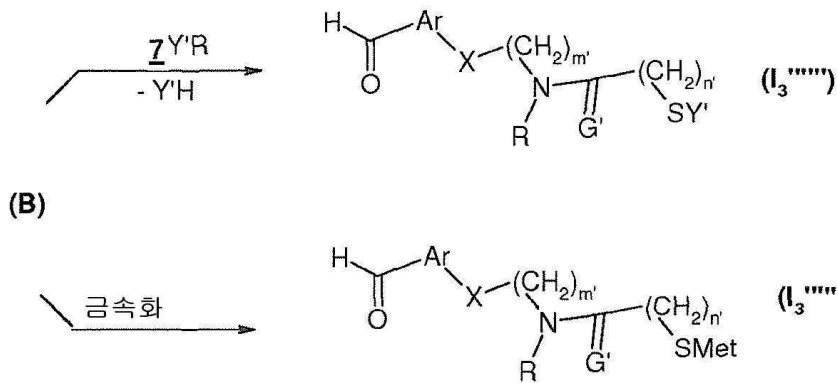
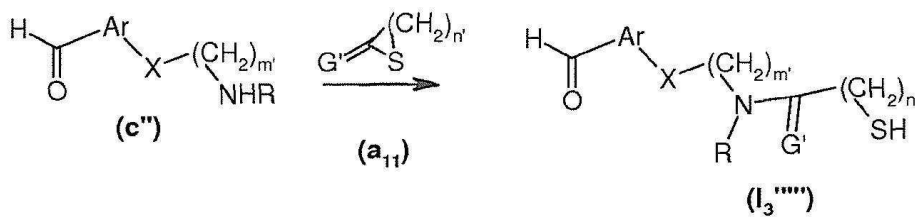
[0387] 일 변형에는 화합물 (a') 를 포함하는 할라이드 대신에, 토실레이트 또는 메실레이트와 같은 다른 유형의 핵배척기를 포함하는 화합물을 사용하는 것이다.

[0388] 다른 가능성에 따라, 특정 티올-보호된 화합물 (I₃'') 은 표준 방법(예를 들어 카르보디이미드 또는 염화티오닐과의 반응)에 따라 활성화되는 카르복실산 관능기 두 개를 지니는 화합물과, 티올-보호된 화합물을 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 그 결과 생성된 생성물 (a10) 을, 예를 들어 1 차 또는 2 차의 아민형, 또는 지방족 알코올형의 친핵성 관능기를 지닌 화합물 (c) 과 반응된다. 이어서, 당업자에게 공지된 방법을 사용하는 탈보호에 의해 알데히드가 생성된다.



[0389]

[0390] 다른 변형에는 하기 도식에 의해 나타낸 바와 같이 티올락톤 유도체를 사용하는 것이다:

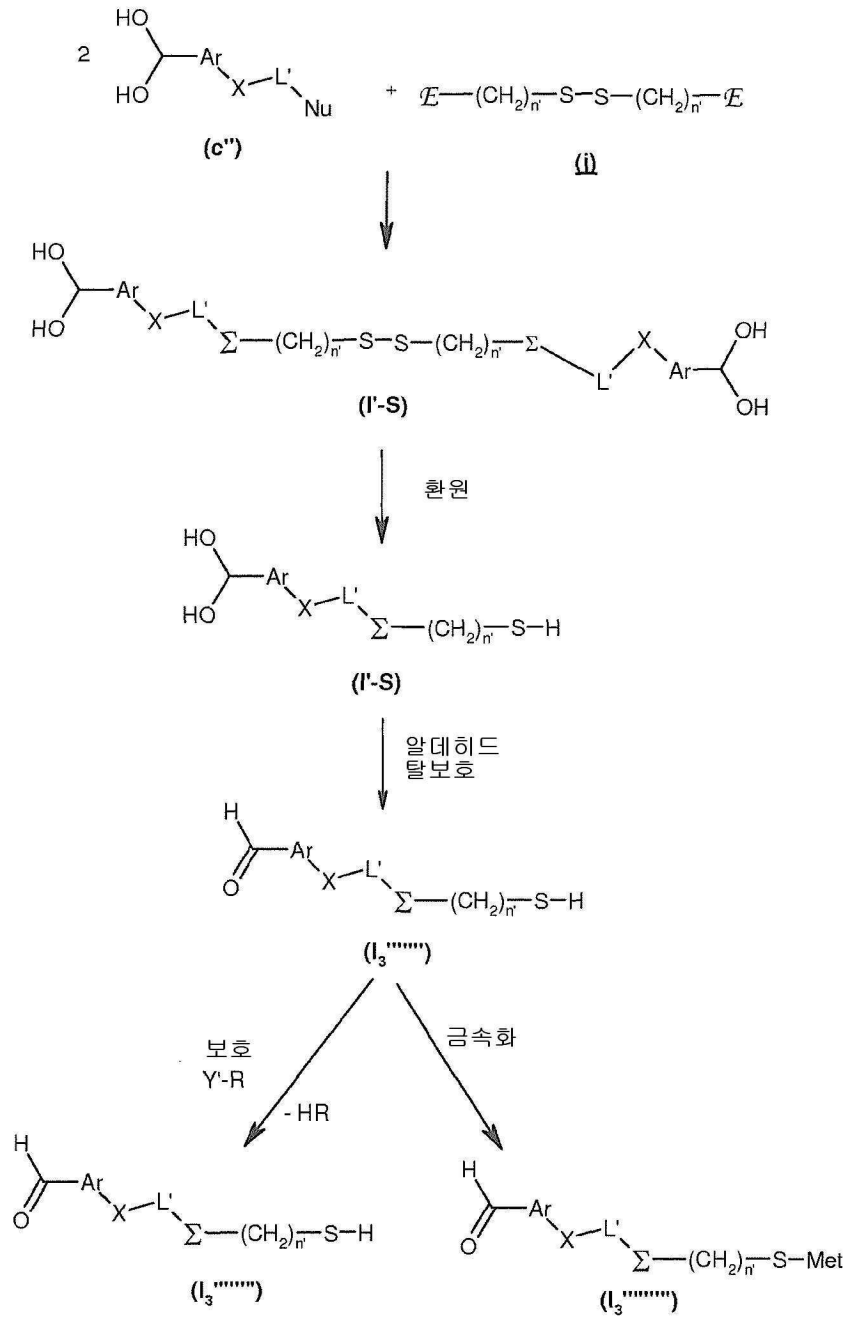


[0391]

[0392] [상기 G' 는 산소 또는 황 원자 또는 NR' 기 {상기 R' 은 수소 원자 또는 알킬 라디칼을 나타냄} 를 나타내고, R 은 수소 원자 또는 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 히드록시알킬 또는 아릴 (C₁-C₄) 알킬 라디칼을 나타냄]. 티올락톤 유도체는 바람직하게는 n'=3 인 것이 선택되고, G' 는 산소 원자를 나타낸다.

[0393]

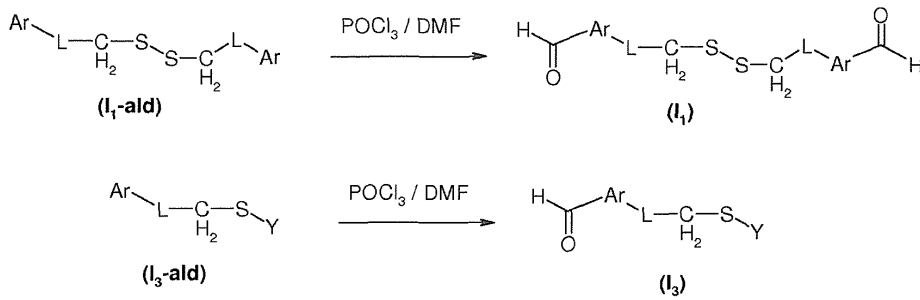
일 합성 변형에는 2 당량의 친핵성 시약 (c''') 과 디설피드 화합물 2전자성 시약 (j) 와 반응시켜, 축합 후 디설피드 화합물 (I'-S) 을 생성시키는 것이 가능한 것이다. 알데히드의 탈보호 후, 상기 화합물은 환원되어 티올 화합물 (I'-H)을 형성하고, 이는 보호되어 티올-보호된 염료 (I''-Y) 를 형성할 수 있거나, 알칼리 금속과 금속화되어 금속화 화합물 (II'''' 금속)을 수득할 수 있다:



[0394]

[0395] 화학식 (I₁), (I₃) 및 (I₄) 의 티올-보호된 디설피드 화합물은 두 단계로 합성될 수 있다. 제 1 단계는 상기 기재된 방법 및 당업자에게 공지된 방법, 예를 들어 ["*Thiols and organic Sulfides*", "*Thiocyanates and Isothiocyanates, organic*" Ullmann's Encyclopaedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005] 에 따라 디설피드 (I_{1-ald}) 또는 티올-보호된 (I_{4-ald}) 화합물을 제조하는 것으로 구성된다. 제 2 단계는 아릴 고리의 포르밀화 단계로 구성되어 있다.

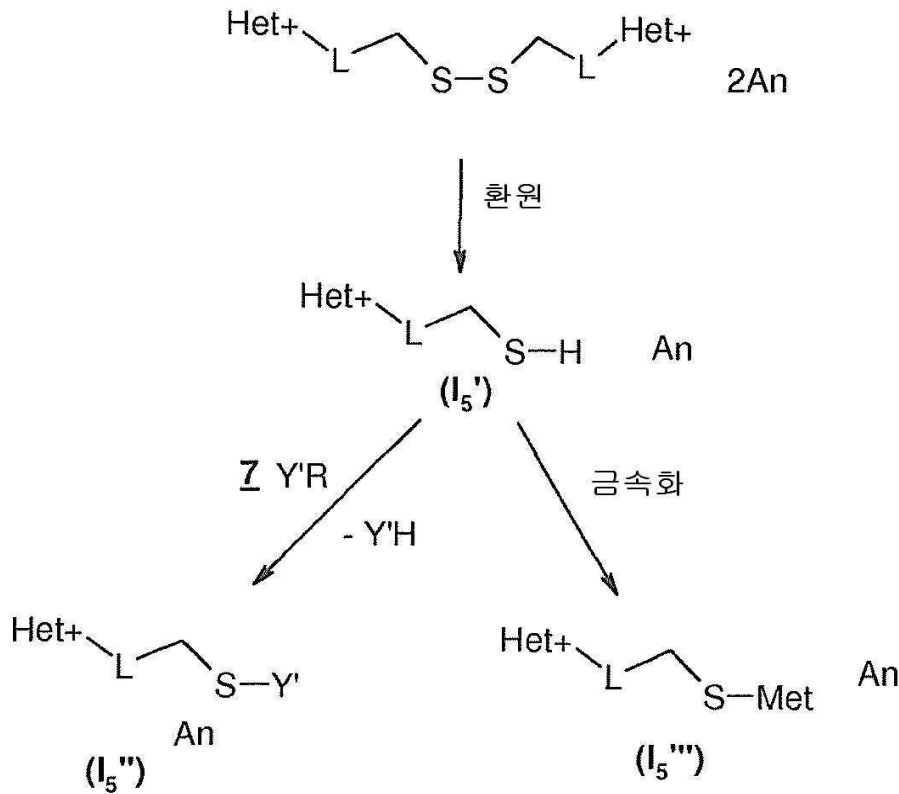
[0396] 아릴 고리의 포르밀화 단계는 Vilsmeier-Haak 반응으로서 당업자에게 공지되어 있다. 상기 방법은 상기 기재된 방법에서 알데히드기의 보호 및 이후 탈보호의 단계를 방지한다.



[0397]

[0398] 화학식 (I_{4-ald}) 및 (I_{3-ald}) 의 화합물은 상기 기재되고, 당업자에게 공지된 방법을 통해 획득될 수 있다.

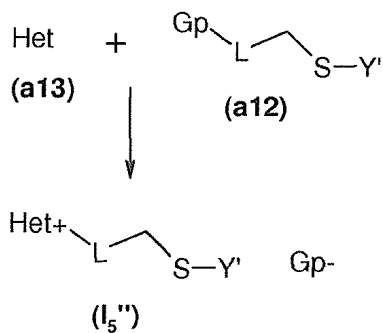
[0399] 화학식 (I₅) 의 화합물은 특히 (I₂) 유형의 화합물의 디설피드기의 환원에 의해 획득될 수 있다.



[0400]

[0401] 상기 합성 방법은 상기 기재되어 있다.

[0402] 일 합성 변형예는 티올-보호된 기 및 이탈기 (a12) 를 포함하는 1 당량의 화합물과 헤테로사이클 (a13) 을 반응시켜 화합물 (I_{5'}) 을 획득하는 것이.

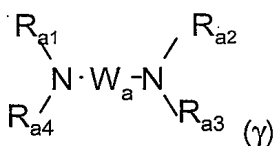


[0403]

[0404] 본 발명에 따르면, 헤테로사이클 (a13) 과 티올-보호된 화합물 (a12)의 4차화 반응 단계는 당업자에게 공지된 방

식으로 수행된다.

- [0405] 상기 반응은 물, 알코올, 특히 탄소수 4 이하의 지방족 알코올, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리딘은 중 적합한 용매의 존재하에서 20 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 50 °C 내지 100 °C 의 온도에서 통상 실시된다.
- [0406] 상기 생성물은 당업자에게 공지된 기술(침전, 증발, 크로마토그래피 등)을 통해 분리될 수 있다.
- [0407] (a3) 유형의 특정 시약은 시판 시약이다. 참고로, 4-메틸퀴놀린, 2-메틸퀴놀린, 4-메틸피리딘, 2-메틸피리딘, 2-메틸퀴놀린, 3-메틸이소퀴놀린, 2,3,3-테트라메틸-3H-인돌, 2-메틸-벤조티아졸, 2,4-디메틸티아졸, 2,5-디메틸벤조티아졸, 1,2-디메틸벤즈이미다졸, 5,6-디클로로-1-에틸-2-메틸벤즈이미다졸, 5-클로로-2-메틸벤조티아졸, 2-메틸벤조사졸 염, 로다닌; 5-메톡시-2-메틸벤조티아졸이 언급될 수 있다.
- [0408] 본 발명의 다른 요지는 앞서 정의된 바와 같이 화학식 (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) 및 (I₅) 의 하나 이상의 티올 또는 티올-보호된 디술폰드 화합물을 포함하는 미용 조성물이고, 상기 화합물은 앞서 정의된 바와 같이 화합물 (i) 내지 (xxviii) 와 상이하다.
- [0409] 본 발명에 유용한 미용 조성물에는 일반적으로 화학식 (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) 및 (I₅) 의 티올 또는 티올-보호된 디술폰드 전구체 함량이 조성물의 총 중량에 대해 0.001 % 내지 50 %, 바람직하게는 0.01 % 내지 5 % 이다.
- [0410] 염료 지지체로도 알려진, 염색에 적합한 미용적 매질은 일반적으로 물 또는 물과 하나 이상의 유기 용매의 혼합물을 함유하는 미용적 매질이다. 유기 용매의 예로써, 예를 들어 에탄올 및 이소프로판올과 같은 C₁-C₄ 저급 알칸올; 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌 에테르, 예를 들어 2-부톡시에탄올, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 모노메틸 에테르, 및 또한 방향족 알코올, 예를 들어 벤질 알코올 또는 페녹시에탄올 및 이의 혼합물을 언급할 수 있다.
- [0411] 존재하는 경우, 용매는 염료 조성물의 총 중량에 대해, 대략 바람직하게는 1 중량% 내지 99 중량%, 더욱 더 바람직하게는 대략 5 중량% 내지 95 중량% 의 비율로 존재한다.
- [0412] 또한 염료 조성물은 모발 염료 조성물에 통상적으로 사용하는 다양한 보강제 예컨대 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽이온성 또는 쯔비터이온성 계면활성제 또는 이의 혼합물, 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽이온성 또는 쯔비터이온성 중합체 또는 이의 혼합물, 무기 또는 유기 증점제, 특히 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 양쪽이온성 회합성 중합체 증점제, 산화방지제, 킴투제, 격리제, 향수, 완충제, 분산제, 조정제 예컨대 예를 들어 개질 또는 비개질된, 휘발성 또는 비휘발성 실리콘, 예를 들어 아미노 실리콘, 필름 형성제, 세라마이드, 방부제, 유백제 또는 전도성 중합체를 함유할 수 있다.
- [0413] 상기 보강제는 일반적으로 각각 조성물의 중량에 대해 0.01 중량% 내지 20 중량% 의 양으로 존재한다.
- [0414] 물론, 당업자는 본 발명에 따른 염료 조성물과 본질적으로 관련되는 유리한 특성이, 예측되는 부가물(들) 에 의해 손상되지 않거나 또는 크게 손상되지 않는 방식으로, 상기 보강제 또는 임의의 부가 화합물을 선택하는데 주의할 것을 기을 일 것이다.
- [0415] 염료 조성물의 pH 는 일반적으로 약 3 내지 14 이고, 바람직하게는 약 5 내지 11 이다. 이는 케라틴 섬유 염색에 통상적으로 사용되는 산성화제 또는 염기성화제에 의해, 또는 대안적으로 표준 완충 시스템에 의해 원하는 값으로 조정될 수 있다.
- [0416] 산성화제 중에서, 예를 들어 무기 또는 유기산, 예컨대 염산, 오르토인산, 황산, 카르복시산, 예를 들어 아세트산, 타르타르산, 시트르산 또는 락트산 또는 술폰산을 언급할 수 있다.
- [0417] 염기성화제 중에서, 예를 들어 수성 암모니아, 알칼리 금속 카르보네이트, 알칸올아민 예컨대 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민, 및 또한 이의 유도체, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 및 하기 화학식 (γ) 의 화합물을 언급할 수 있다:



- [0418]
- [0419] [식 중 W_a 는 히드록실기 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼로 임의 치환된 프로필렌 잔기이고; 동일하거나 상이할 수 있는

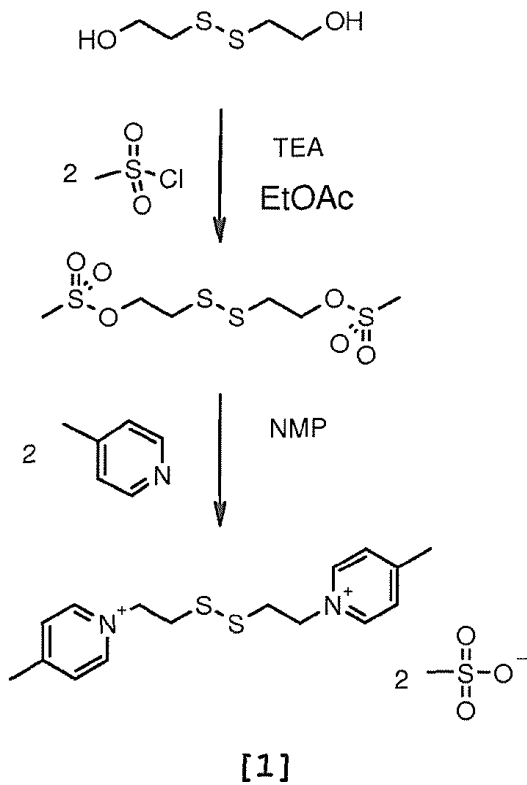
R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 수소 원자, C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 히드록시알킬 라디칼을 나타냄].

- [0420] 염료 조성물은 다양한 형태 예컨대 액체, 크림 또는 겔, 또는 케라틴 섬유 및 특히 모발을 염색하는데 적합한 임의의 다른 형태일 수 있다.
- [0421] 본 발명의 요지는, 제 1 구획에는 앞서 정의된 화학식 (I) 의 하나 이상의 무색 티올/디설피드 전구체를 포함하는 염료 조성물이 함유되고, 제 2 구획에는 앞서 정의된 화학식 (II) 의 무색 전구체가 함유된 다구획 장치 또는 염색 "키트" 이다. 임의로, 상기 장치는 또한 케라틴 섬유의 디설피드 가교를 환원시킬 수 있고/있거나, $x=2$ 이고, $y=0$ 인 디설피드기를 지닌 염료 전구체 (I) 의 디설피드 관능기를 환원시킬 수 있는 환원제를 포함하는 구획을 포함한다.
- [0422] 본 발명은, 또한 제 1 구획에는 앞서 정의된 화학식 (I) 의 무색 디설피드/티올 전구체가 함유되고; 제 2 구획에는 앞서 정의된 화학식 (II) 의 무색 전구체가 함유되며; 제 3 구획에는 케라틴 물질 및/또는 $x=2$ 이고, $y=0$ 일 때 디설피드기를 지닌 염료 전구체 (I)의 디설피드 결합을 환원시킬 수 있는 환원제가 함유되고; 제 4 구획에는 산화제가 함유된 다구획 장치에 관한 것이다.
- [0423] 대안적으로, 상기 염색 장치는 $x=1$ 및 $y=1$ 인 티올-보호된 기를 지닌 하나 이상의 염료 전구체 (I) 을 포함하는 염료 조성물을 함유하는 제 1 구획, 앞서 정의된 화학식 (II) 의 무색 전구체를 함유하는 제 2 구획; 티올을 방출하는 티올-보호된 화학식 (I) 을 탈보호시킬 수 있는 작용제를 함유하는 제 3 구획; 및 임의로 산화제를 함유하는 제 4 구획을 함유한다.
- [0424] 상기 언급된 각각의 장치에는 상기 목적하는 혼합물을 모발에 도달할 수 있게 하는 수단, 예를 들어 특허 FR2 586 913 에 기재된 장치가 갖추어질 수 있다.
- [0425] 그러나, 하기 실시예는 성질의 제한 없이 본 발명을 예시하는 역할을 한다. 이후 실시예의 염료는 전적으로 표준 분광학 및 분광계 방법에 의해 특징화된다.
- [0426] 하기 실시예는 본 발명의 범주를 한정하지 않고 본 발명을 설명한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0427] **합성예**

[0428] 실시예 1: 1,1'-(디술폰디일디에탄-2,1-디일)비스(4-메틸피리디늄)디메탄술포네이트의 합성



[0429]

[0430] 과정

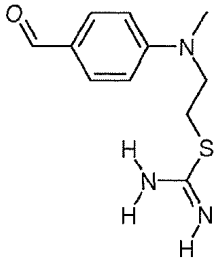
[0431] 단계 1: 디술폰디일디에탄-2,1-디일 디메탄술포네이트의 합성:

[0432] 10 g 의 2,2'-디티오디에탄올 및 14.44 g 의 트리에틸아민 (TEA) 을 100 ml 의 에틸 아세테이트 (EtOAc)에 희석하였다. 0 °C 에서, 35 ml 의 EtOAc 에 희석된 16.35 g 의 메탄술포닐 클로라이드를 빠르게 교반하면서 반응 매질에 적가하였다. 7.22 g 의 TEA 를 도입시키고, 실온에서 4 시간 30 분 동안 계속 교반하였다. 8.2 g 의 메탄술포닐 클로라이드를 15 °C 에서 적가하고, 17 시간 동안 실온에서 계속 교반하였다. 침전물을 여과하고, 50 ml 의 EtOAc 로 3 회 세척하였다. 유기상을 100 ml 의 얼음물, 100 ml 의 물, 3 회의 50 ml 의 포화 탄산수소나트륨 용액 (NaHCO₃), 2 회의 20 ml 의 포화 염화나트륨 용액 (NaCl) 으로 추출하고, 그리고 나서 무수 황산나트륨 (Na₂SO₄)으로 건조시켰다. EtOAc 를 증발시키고, 17.49 g 의 투명한 연노랑색 오일을 수집하고, -25 °C 에 보관하였다. 분석은 생성물이 일치하고 순수한 것을 나타낸다.

[0433] 단계 2: 1,1'-(디술폰디일디에탄-2,1-디일)비스(4-메틸피리디늄) 디메탄술포네이트의 합성

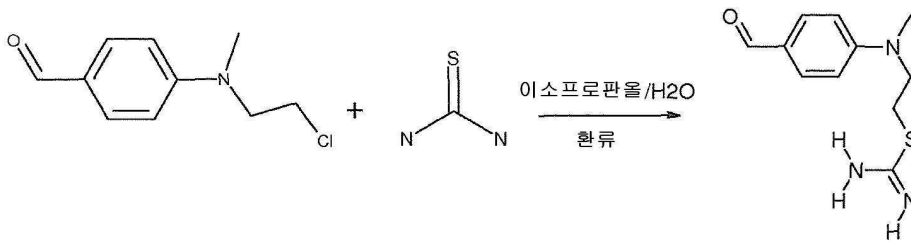
[0434] 3.51 g 의 4-피롤린 및 5 g 의 디술폰디일디에탄-2,1-디일 디메탄술포네이트를 5 ml 의 N-메틸피롤리딘 (NMP) 에 희석하고 나서, 2 시간 동안 교반하면서 80°C 에서 가열하였다. 17 시간 동안 실온에서 계속 교반하였다. 반응 매질에 50 ml 의 에틸 아세테이트를 채운 후 여과하고, 100 ml 의 EtOAc 로 3 회 세척하고, 진공 하에서 P₂O₅ 로 건조하였다. 7.29 g 의 갈색 분말을 수집하였다. 분석은 생성물이 일치하고 순수한 것을 나타낸다.

[0435] 실시예 2: 2-[(4-포르밀페닐)(메틸)아미노]에틸 이미도티오펜아메이트의 합성



[0436]

[0437] 반응식



[0438]

[0439] 과정


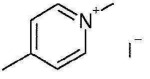
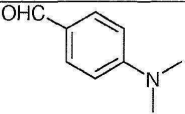
[0440] 3목 반응 플라스크에 4-[(2-클로로에틸)(메틸)아미노]벤즈알데히드 (2g - 시판제품), 티오우레아 (770 mg), 2-프로판올 (12 ml), 및 물 (0.1 ml) 을 넣었다. 혼합물을 18 시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시켰다.

에탄올 (10 ml) 을 첨가하고 나서, 반응 혼합물을 아세톤 (100 ml) 에 첨가하였다. 여과로 침전물을 수집하고 나서, 진공하에서 건조시켰다 (905 mg). 분석은 생성물이 일치한 것을 나타낸다.

[0441] LC-MS 분석 : 346 nm 및 238 의 m/z 에서 λ 최대.

[0442] 염색 실시예

[0443] I) 화학식 (I) 및 (II) 의 염료 전구체를 함유하는 조성물 1 내지 4 대 비교:

조성물	1	2	3	4
환원제 Dolce vital DV2® - L'Oréal)	10 g			
 발명		0.2 g		
 N-메틸-4-피콜리늄 요오드			0.4 g	
비교				
 4-(N,N- 디메틸아미노)벤즈알데히드				1.0 g
에탄올				30 g
피롤리딘				10 g
탈염수 총분량	100 g	100 g	100 g	100 g

[0444]

[0445] 실시예 1 - 본 발명의 염색:

[0446] 실온 (약 20℃) 에서, 90% 천연 회색 (NG) 모발 및 영구 웨이브 회색 (PWG) 모발을 포함하는 한 타래의 회색 모발에 조성물 1 을 도포하였다. 도포 후 방치 시간을 15 분으로 하였다. 상기 타래를 물로 행구었다. 그 후, 본 발명에 따른 무색 디술피드 전구체를 함유하는 조성물 2 를 상기 타래에 도포하고, 도포 후 방치 시간은 30 분으로 하였다. 그 후 상기 타래를 물로 행구었고, 행군 물은 착색되지 않았다. 본 발명에 따른 다른 무색 전구체를 함유하는 조성물 4 를 상기 타래에 도포하였다. 도포 후 방치 시간을 30 분으로 하였다. 상기 타래를 물로 행구고 나서, 공기 중에서 건조하였다. 염색 및 행군액이 착색되지 않았음을 관찰하였다.

[0447] 실시예 2 - 비교 조성물을 사용한 염색:

[0448] 실온 (약 20℃) 에서, 한 타래의 회색 모발에 조성물 1 을 도포하였다. 도포 후 방치 시간을 15 분으로 하였다. 상기 타래를 물로 행구었다. 그 후, 비교 조성물의 비디술피드 전구체를 함유하는 조성물 3 을 상기 타래에 도포하고, 도포 후 방치 시간은 30 분으로 하였다. 그 후 상기 타래를 물로 행구고, 본 발명에 따른 다른 무색 전구체를 함유하는 조성물 4 를 상기 타래에 도포하였다. 도포 후 방치 시간을 30 분으로 하였다. 상기 타래를 물로 행구고, 공기 중에서 건조하였다.

[0449] 염색 및 행군액이 착색되지 않았음을 관찰하였다.

[0450] 샴푸하기

[0451] (표준 샴푸로) 샴푸 세척을 5 회 수행하고, 상기 5 회 샴푸 세척 후 색을 평가하는 것으로 구성된 세척-건뢰도 시험을 상기와 같이 염색된 타래에 실시하였다.

[0452] 실시예 1 의 경우, 행군액이 착색되지 않았음을 발견하였다. 한편, 비교조성물의 경우, 다섯번째 세척 후 행군액도 항상 착색되었다.

[0453] 염색 후, 타래의 색을, CIEL* a* b* 시스템에서 Minolta CM2600d 분광 비색계 (포함된 정반사 성분, 10 ° 각도, 광원 D65) 로 측정하였다. 상기 시스템에서, L* 은 색의 강도를 나타내고, a* 는 녹색/빨강 색 축을 나타내며, b* 는 파랑/노랑 색 축을 나타낸다.

[0454] ΔE 는 "삼푸-전" 모발의 타래와, "삼푸-후" 염색된 모발의 타래 사이의 색의 변화를 나타내고, 하기 식으로부터 측정하였다.

[0455]
$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

[0456] [상기 식에서, L*, a* 및 b* 는 "삼푸-전" 타래에 대해 측정된 값을 나타내고, L0*, a0* 및 b0* 는 "삼푸-후" 타래에 대해 측정된 값을 나타냄].

[0457] 수득된 비색 결과를 하기 표에 나타내었다.

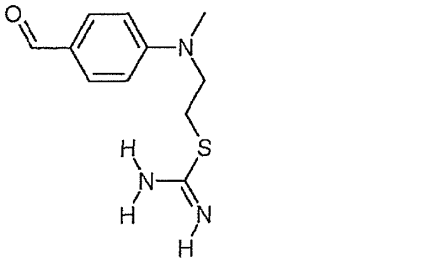
발명	L*	a*	b*	ΔE
실시예 1: "삼푸-전"	51.7	55.5	63.3	
실시예 1: "삼푸-후"	50.0	58.0	63.9	3.1
비교				
실시예 2: "삼푸-전"	55.0	59.9	70.5	
실시예 2: "삼푸-후"	65.1	43.5	71.3	19.3

[0458] [0459] 상기 결과는 본 발명의 염색 (실시예 1) 이 비교 조성물 (실시예 2) 에 대해 삼푸 건뢰도의 관점에서 개선된 염색을 수득하는 것을 가능하게 한다.

[0460] II) 비교 디술피드 염료 대 발명 2-[(4-포르밀-페닐)(메틸)아미노]-에틸 이미도티오카르바메이트 및 N-메틸 피콜리늄 요오드

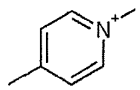
[0461] II-1) 발명: 하기 용액을 제조하였다

용액 A

2-[(4-포르밀페닐)(메틸)아미노] 에틸 이미도티오카르바메이트 	0.5 g
벤질 알코올	4 g
PEG 60E	6 g
히드록시에틸셀룰로오즈	0.7 g
수중 알킬폴리글루코시드 (65% 활성 물질)	4.5 g
탈이온수	100 g 이 되도록 충분량

[0462]

용액 B

 I ⁻	1 g
N-메틸 피콜리늄 요오드	
벤질 알코올	4 g
PEG 60E	6 g
히드록시에틸셀룰로오즈	0.7 g
수중 알킬폴리글루코시드 (65% 활성 물질)	4.5 g
탈이온수	100 g 이 되도록 충분량

[0463]

용액 C

에탄올	30 g
피롤리딘	10 g

[0464]

[0465]

발명의 염색 방법 및 결과

[0466]

30 분 동안 90% 천연 회색 모발 (0.5g) 에 용액 A (5g) 을 도포하였다. 상기 모발을 물로 행구었다. 처리된 모발에 대해 색의 변화는 없었고, 후속적으로 행군 물이 완전히 착색되지 않았다. 그리고 나서 용액 B (5g) 를 15 분 동안 도포하였다. 모발을 물로 다시 세척하였다. 처리된 모발에 배색이 나타났고, 이어서 행군 물은 완전히 착색되지 않았다. 용액 C (10g) 을 30 분 동안 모발에 도포하였다. 모발을 물로 행구고, 물은 여전히 착색되지 않았다. 그리고 나서 모발을 5 회 샴푸하고 건조시켰다. 거품이 착색되지 않았다.

[0467]

모발은 밝은 오렌지색으로 착색되고, 샴푸에 대한 저항력이 있었다(5 회 샴푸 후 비가시적 무색임)

[0468]

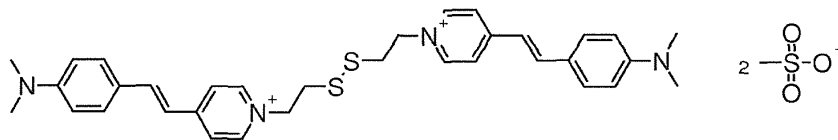
어두운 갈색 모발에 염색을 반복하여, 행군 물에 어떤 착색도 없이 가시적으로 더 밝은 색이 된 모발을 수득하였다. 5 회 샴푸 후에도 모발은 여전히 가시적으로 밝은 색을 띠었다.

[0469]

II-2) 비교예

[0470]

종래 기술에 다른 형광 염료는 하기와 같다:

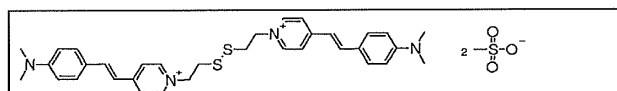


[0471]

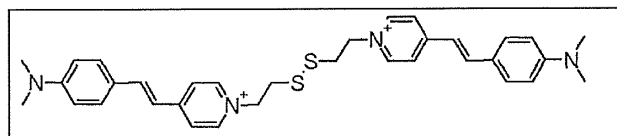
비교로서 하기 용액을 제조하였다.

[0472]

용액 A'

	0.38 g
벤질 알코올	4 g
PEG 60E	6 g
히드록시에틸셀룰로오스	0.7 g
수중 알킬폴리글루코시드 (65% 활성 물질)	4.5 g
탈이온수	100 g 이 되도록 충분량

용액 B'

	50 mg
메탄올	10 g
라우릴 에틸 술페이트 용액 (pH 9.5 에서 수중 10 %)	6 g

[0473]

[0474]

용액 C' (시판)

[0475]

환원제 (Dolce vital DV2[®]-암모늄 티오글리콜레이트)

[0476]

용액 D'

[0477]

과산화수소 (20 vol)

[0478]

비교예의 염색 방법 및 결과

[0479] 방법 1

[0480] 30 분 동안 90% 천연 회색 모발 (0.5g) 에 용액 A' (5g) 를 도포하였다. 상기 모발은 밝은 오렌지 색으로 착색되었다. 행구는 동안 물이 오렌지색으로 착색되었다. 이어서 5 회 샴푸하는 동안, 거품이 오렌지 색으로 착색되었고, 각 샴푸에서 점점 옅어졌다.

[0481] 30 분 동안 90% 천연 회색 모발 (0.5g) 에 용액 B' (5g) 를 도포하였다. 상기 모발은 밝은 오렌지 색으로 착색되었다. 행구는 동안 물이 오렌지색으로 상당히 착색되었다. 이어서 5 회 샴푸하는 동안, 거품이 오렌지 색으로 착색되었고, 각 샴푸에서 점점 옅어졌다.

[0482] 방법 2

[0483] 10 분 동안 90% 천연 회색 모발 (0.5g) 에 용액 C' (10g) 을 도포하였다. 이어서 상기 모발을 행군 후, 용액 A' (5 g) 를 20 분 동안 도포하였다. 모발을 행군고 (행군 물이 착색됨), 용액 D' (5 g) 를 10 분 동안 첨가하였다. 모발을 행구는 동안, 행군 물은 옅게 착색되었다. 이어서 샴푸하는 동안 거품은 4 회 샴푸 때까지 점점 옅게 착색되었고, 행군 물은 더이상 착색되지 않았다.