

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148055 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 5487/78

(51) Int.Cl.⁴: A 61 K 7/13

(22) Indleveringsdag: 04 dec 1978

(41) Alm. tilgængelig: 28 jun 1979

(44) Fremlagt: 18 feb 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 dec 1977 DE 2758203

(71) Ansøger: *HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Duesseldorf-Hoithausen, DE.

(72) Opfinder: David *Rose; DE, Edgar *Lieske; DE, Peter *Busch; DE.

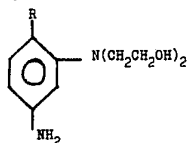
(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer

(57) Sammendrag:

5487-78

Hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer indeholdende
N,N-bis-(α -hydroxyethyl)-*m*-phenylendiaminer med den almene formel:



hvor R er hydrogen eller en alkoxygruppe, eller salte heraf som koblerstoffer.

LN 148055 B

Den foreliggende opfindelse angår et hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer indeholdende m-phenylendiaminderivater som farvekoblere og de i oxidationsfarver sædvanlige fremkalderkomponenter.

Til farvning af hår spiller de såkaldte oxidationsfarver, der opstår ved oxidativ kobling af en fremkalderkomponent med en koblerkomponent, en foretrukken rolle på grund af deres intensive farver og meget gode ægthedsegenskaber. Som fremkalderstoffer anvendes sædvanligvis nitrogenbaser, såsom p-phenylendiaminderivater, diaminopyridiner, 4-aminopyrazolonderivater og heterocykliske hydrazoner. Som såkaldte kobler-

komponenter nævnes phenoler, naphtholer, resorcinderivater og pyrazoloner.

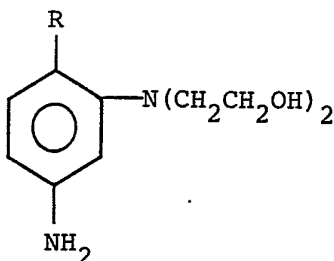
Gode oxidationshårfarvekomponenter må i første række tilfredstille følgende krav:

De må ved den oxidative kobling med den pågældende fremkalder- eller koblerkomponent danne de ønskede farvenuancer i tilstrækkelig intensitet. De må endvidere have en tilstrækkelig til meget god påtrækningsevne på menneskeligt hår, og de skal desuden være uskadelige i toksikologisk og dermatologisk henseende. Endvidere er deres betydning, at der på håret, som skal farves, fås kraftigst mulige farvetoner, som svarer til naturlige hårfarvenuancer i vidtgående grad. Endvidere har den almene stabilitet af de dannede farvestoffer samt deres lysægtighed, vaskeægtighed og termostabilitet en særlig betydning for at undgå farveforskydninger fra den oprindelige farve- nuance eller endog farveomslag til andre farvetoner.

Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.449.101 kendes anvendelse af i 2-stilling substituerede m-toluendiaminer som f.eks. forbindelsen 2-hydroxyethylamino-4-aminotoluen som koblerkomponenter i oxidationshårfarver. De farvninger, som kan opnås med denne kobler, er imidlertid ikke tilfredsstillende gnidningsægte. En anden ulempe består i, at forbindelsen ifølge Ames mutagenitetsprøve ikke kan betegnes som ikke-mutagen.

Ved søgning efter brugbare oxidationshårfarvestoffer var det derfor en opgave at finde egnede komponenter, som tilfredsstiller de førnævnte krav på optimal måde.

Det har nu vist sig, at dette opnås, når ifølge opfindelsen farvekobleren har den almene formel



hvor R er hydrogen eller en alkoxygruppe, hvis alkylgruppe indeholder 1-4 carbonatomer, eller er et uorganisk eller organisk salt af en forbindelse med nævnte formel.

Ved deres anvendelse som koblerkomponenter giver de nævnte forbindelser med de i almindelighed til oxidationshårfarvning anvendte fremkalderstoffer meget intensive farvetoner, der rækker fra gulbrun til violet og giver derfor en væsentlig berigelse af de oxidative hårfarvemuligheder. Desuden udmærker N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiaminerne sig ved meget gode ægthedsegenskaber af de dermed opnåede farvninger, ved en god opløselighed i vand, en god lagerstabilitet og toksikologisk og dermatologisk uskadelighed.

De i hårfarvemidlet ifølge opfindelsen anvendte forbindelser har vist sig bedre end de fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.449.101 kendte forbindelser ved sammenligningsforsøg, hvor gnidningsægthed og mutagenitet blev bedømt. Således blev der foretaget farvninger med nedennævnte koblere og p-toluylendiamin som fremkalderkomponent.

- A) N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiamin (opfindelsen)
- B) 1-ethoxy-2-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-amino-4-aminobenzen (opfindelsen)
- C) 2-hydroxyethyl-amino-4-aminotoluen (DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.449.101.)

Gnidningsægtheden blev bestemt efter DIN 54021 og bedømt efter DIN 54002. Herved fremkom følgende værdier for farvningerne:

Farvning	Gnidningsægthed
A	2-3
B	2-3
C	1-2

der viser, at farvninger med hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen udviser bedre gnidningsægthed end farvninger med de kendte hårfarvemidler.

En mutagenitetsprøvning blev udført ifølge Ames m.fl. som beskrevet af B.N. Ames, H.O. Kammen og E. Yamasaki i Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975), side 2423-2427. Definitionen af en mutagen eller ikke-mutagen virkning blev foretaget ifølge M. Hollstein.

J. McCam, F.A. Angelosanto og W.W. Nichols i Mutation Res. 65 (1979), side 133-226. De sammenlignede stoffer var:

- a) 2,4-diaminotoluen
- b) 2-hydroxyethylamino-4-aminotoluen (DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.449.101)
- c) N,N-bis(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiamin (opfindelsen).

Ved denne prøve viste kun forbindelsen c) sig at være ikke-mutagen, hvorimod forbindelsen b) viste et antal tilbagemuterede kolonier pr. plade på over 100 ved en koncentration på 100 μ g/plade, og forbindelsen a) viste et antal tilbagemuterede kolonier pr. plade på over 300 ved en koncentration på 100 μ g/plade.

De i hårfarvemidlet ifølge opfindelsen som koblerkomponenter anvendte N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiaminer kan anvendes enten som sådan eller i form af deres salte med uorganiske eller organiske syrer, f.eks. chlorider, sulfater, phosphater, acetater, propionater, lactater og citrater.

N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiaminerne, der anvendes som koblerkomponenter i hårfarvemidlet ifølge opfindelsen, er forbindelser, der er kendt fra litteraturen, og hvis fremstilling f.eks. kan ske ved syrefraspaltning fra de tilsvarende i handelen værende N-acetylforbindelser.

Som koblerkomponenter, der anvendes i hårfarvemidlet ifølge opfindelsen, skal nævnes N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiamin og 2-methoxy-, 2-ethoxy-, 2-propoxy-, 2-butoxy-5-amino-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-anilin.

Som eksempel på fremkalderkomponenter, der anvendes i hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen, skal anføres primære aromatiske aminer med en yderligere i p-stilling værende funktionel gruppe, såsom p-phenylen-diamin, p-toluyldiamin, p-aminophenol, N-methyl-p-phenylendiamin, N,N-dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-diethyl-2-methyl-p-phenylendiamin, N-ethyl-N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, chlor-p-phenylendiamin, N,N-bis-hydroxyethylenamino-p-phenylendiamin, methoxy-p-phenylendiamin, 2,6-dichlor-p-phenylendiamin, 2-chlor-6-brom-p-phenylendiamin, 2-chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 6-methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, andre forbindelser af den nævnte art, som endvidere har en eller flere funktionelle grupper, såsom OH-grupper, NH_2 -grupper, NHR-grup-

per, NR_2 -grupper, hvor R er en alkyl- eller hydroxyalkylgruppe med 1-4 carbonatomer, endvidere diaminopyridinderivater, heterocykliske hydrazonderivater, såsom 1-methyl-pyrrolidon-(2)-hydrazon, 4-amino-pyrazolonderivater, såsom 4-amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5, N-butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendiamin, tetraaminopyrimidiner, såsom 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin, 4,5-diamino-2,6-bismethylaminopyrimidin, 2,5-diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidin, 2,4,5-triamino-6-dimethylaminopyrimidin, 2,4,5-triamino-6-piperidino-pyrimidin, 2,4,5-triamino-6-anilino-pyrimidin, 2,4,5-triamino-6-morpholino-pyrimidin, 2,4,5-triamino-6- β -hydroxy-ethylaminopyrimidin.

For at opnå kraftigst mulige farvetoner, der vidtgående svarer til de naturlige hårfarvenuancer, er et fuldgyldigt blåfarvestof som nuanceringskomponent af særlig vigtighed. Ved fremstilling af naturlige farvenuancer ved hjælp af blåkoblerkomponenter fås ofte vanskeligheder med de sædvanlige blåkoblere. Denne mangel kan afhjælpes vidtgående ved anvendelse af de i hårfarvemidlet ifølge opfindelsen anvendte N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiaminer. Disse koblerkomponenter giver sammen med passende fremkalderstoffer ved siden af andre farvenuancer mørkeblå til sortblå særligt intensive hårfarvninger, der udmærker sig ved overordentlig lysægthed.

I hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen anvendes koblerkomponenterne i almindelighed i ca. molære mængder beregnet på de anvendte fremkalderstoffer. Selv om den molære anvendelse har vist sig hensigtsmæssig, er det dog ingen ulempe, hvis koblerkomponenten anvendes i et vist overskud eller underskud.

Det er endvidere ikke nødvendigt, at fremkalderkomponenten og koblerstoffet er enkelte forbindelser, tværtimod kan både fremkalderkomponenten være blandinger af fremkalderforbindelser og koblerstoffet også være blandinger af de pågældende N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylen-diaminer.

Desuden kan hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen eventuelt indeholde sædvanlige direkte påtrækkende farvestoffer i blanding, hvis dette er nødvendigt for at opnå visse farvenuancer.

Den oxidative kobling, dvs. fremkaldelsen af farvningen, kan i princippet ske som med andre oxidationsfarvestoffer ved hjælp af luftens

oxygen. Hensigtsmæssigt anvendes dog kemiske oxidationsmidler. Som sådanne kan især være tale om hydrogenperoxid eller dets tillejningsprodukter til urinstof, melamin og natriumborat samt blandinger af sådanne hydrogenperoxidtillejningsforbindelser med kaliumperoxid=disulfat.

Med henblik på anvendelsen bliver hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen indarbejdet i passende kosmetiske præparater, såsom cremer, emulsioner, geler eller simple opløsninger, og umiddelbart før anvendelsen på håret tilsættes et af de nævnte oxidationsmidler. Koncentrationen i sådanne farvepræparater af kombination af kobler og fremkalder er 0,2 til 5 vægt%, fortrinsvis 1 til 3 vægt%. Til fremstilling af cremer, emulsioner eller geler blandes farvestofkomponenterne med de til sådanne præparater sædvanlige andre bestanddele. Som sådanne yderligere bestanddele skal f.eks. nævnes befugtnings- eller emulgeringsmidler af anionisk eller ikke ionisk type, såsom alkylbenzol=sulfonater, fedtalkoholsulfater, alkylsulfonater, fedtsyrealkanol=amider, tillejningsprodukter af ethylenoxid til fedtalkoholer, fortykkelsesmidler, såsom methylcellulose, stivelse, højere fedtalkoholer, paraffinolie, fedtsyrer, og endvidere parfumeolier og hårplejemidler, såsom pantothen-syre og cholesterin. De nævnte tilsætningsstoffer anvendes herved i de til dette formål sædvanlige mængder, f.eks. befugtnings- og emulgeringsmidler i koncentrationer på 0,5 til 30 vægt% og fortykkelsesmidler i koncentrationer på 0,1 til 25 vægt%, hver især beregnet på det samlede præparat.

Anvendelsen af hårfarvemidlet ifølge opfindelsen kan uafhængigt af, om det drejer sig om en opløsning, en emulsion, en creme eller en gel, ske i svagt sur, neutral eller især alkalisk miljø ved pH-værdi på 8-10. Anvendelsestemperaturen ligger mellem 15 og 40°C. Efter en indvirkningstid på ca. 30 minutter fjernes hårfarvemidlet ved skylning fra håret. Herefter vaskes håret med en mild shampoo og tørres.

De følgende eksempler belyser nærmere opfindelsen uden at begrænse denne.

Eksempler.

Som koblerstoffer blev i de følgende eksempler anvendt de nedenfor nævnte forbindelser:

- A: N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiamin,
 B: 2-methoxy-5-amino-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-anilin,
 C: 2-ethoxy-5-amino-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-anilin.

Som fremkalderkomponenter blev anvendt følgende stoffer:

- E1: p-phenylendiamin
 E2: p-toluylendiamin
 E3: p-aminophenol
 E4: N,N-dimethyl-p-phenylendiamin
 E5: 2-piperidino-4,5,6-triaminopyrimidin
 E6: 1-methyl-pyrrolidon-(2)-hydrazon
 E7: 1-phenyl-3-carbamoyl-4-aminopyrazolon
 E8: N,N-bis-(β -hydroxyethylamino)-p-phenylendiamin
 E9: N-butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendiamin
 E10: 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin
 E11: 2-chlor-1,4-diaminobenzol

Hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen blev anvendt i form af en creme-emulsion. I en emulsion af

- 10 vægtdele fedtalkohol med kædelængden $C_{12}-C_{18}$
 10 vægtdele fedtalkoholsulfat (natriumsalt) kædelængde $C_{12}-C_{18}$
 75 vægtdele vand

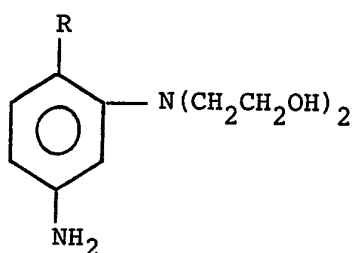
blev der indarbejdet 0,01 mol af de i følgende tabel anførte fremkalderstoffer og N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-m-phenylendiamin. Derefter blev emulsionens pH-værdi ved hjælp af ammoniak indstillet på 9,5 og emulsionen fyldt op med vand til 100 vægtdele. Den oxidative kobling blev udført enten med luftens oxygen eller med 1%ig hydrogenperoxidopløsning som oxidationsmiddel, idet der til 100 vægtdele af emulsionen blev sat 10 vægtdele hydrogenperoxidopløsning. Hver enkelt farvecreme med eller uden yderligere oxidationsmiddel blev påført på 90% grånet, ikke særligt forbehandlet menneskehår og efterladt i 30 minutter. Efter endt farvningsproces blev håret vasket med et sædvanligt hårvaskemiddel og derefter tørret. De derved fremkomne farvninger fremgår af følgende tabel 1.

Tabel 1

Eks.	a) Fremkalder	b) Kobler	Farvetone	
			ved luftoxidation	med 1%ig H_2O_2 -opløsning
1)	E1	A	mørkeblå	mørkeblå
2)	E2	A	"	"
3)	E3	A	grårubin	gråmagenta
4)	E4	A	mørkeblå	mørkeblå
5)	E5	A	brun	rødbrun
6)	E6	A	gulbrun	brunorange
7)	E7	A	mørkeblå	mørkeblå
8)	E8	A	"	"
9)	E9	A	gråtyrkis	"
10)	E10	A	olivenbrun	olivenbrun
11)	E1	B	sorteblå	sorteblå
12)	E3	B	violetbrun	rødbrun
13)	E4	B	mørkeblå	mørkeblå
14)	E5	B	matgrøn	matgrøn
15)	E6	B	gulbrun	brunorange
16)	E7	B	blågrøn	blågrå
17)	E10	B	mørkegrøn	grøn
18)	E8	B	mørkeblå	mørkeblå
19)	E9	B	matblå	matblå
20)	E11	B	gråviolet	matviolet
21)	E1	C	mørkeblå	mørkeblå
22)	E2	C	mørkeblå	"

P a t e n t k r a v.

1. Hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer indeholdende m-phenylendiaminderivater som farvekoblere og de i oxidationsfarver sædvanlige fremkalderkomponenter, k e n d e t e g n e t v e d , at farvekobleren har den almene formel



hvor R er hydrogen eller en alkoxygruppe, hvis alkylgruppe indeholder 1-4 carbonatomer, eller er et uorganisk eller organisk salt af en forbindelse med denne formel.

2. Hårfarvemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t v e d et indhold af kombinationer af fremkalder og kobler på 0,2 til 5 vægt%, fortrinsvis 1 til 3 vægt%.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 5404/74 (patent nr. 139457).