(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148896 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1521/81

(51) Int.Cl.⁴: A 61 K 7/13

(22) Indleveringsdag: 03 apr 1981

(41) Alm. tilgængelig: 03 nov 1981

(44) Fremlagt: 11 nov 1985

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 02 maj 1980 DE 3016905

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

(72) Opfinder: David *Rose; DE, Norbert *Maak; DE.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer

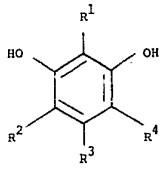
(57) Sammendrag:

2-chlor-4,5-dimethylresorcin, 4-chlor-5-methylresorcin og 4,6-dichlor-2-methylresorcin, der anvendes i kombination med sædvanlige fremkalderstoffer i mængder på 0,2 - 5 (1 - 3) vægt% i kombinationen, foretrækkes.

Ved anvendelsen heraf giver chlorresorcinerne med de anvendte fremkalderstoffer meget intensive røde til mørkebrune toner med særdeles gode ægthedsegenskaber. De er letopløselige i vand, lagringsstabile og dermatologisk samt toksikologisk acceptable.

1521-81

Hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer indeholdende chlorresorciner af formlen (I) som koblingskomponent



(I)

R^1 og R^4 = H, CH_3 eller Cl.

R^2 = H eller Cl.

R^3 = H eller CH_3.

Forbindelserne 2-chlorresorcin, 2-chlor-5-methylresorcin,

DK 148896 B

Den foreliggende opfindelse angår midler til oxidativ farvning af hår på basis af chlorresorciner som farvestofkomponenter.

Til farvning af hår spiller de såkaldte oxidationsfarver, der dannes ved oxidativ kobling af en fremkalderkomponent med en koblingskomponent, en foretrukket rolle på grund af deres intensive farver og meget gode ægthedsegenskaber. Som fremkalderstoffer anvendes sædvanligvis nitrogenbaser såsom p-phenylendiaminderivater, diaminopyridiner, 4-amino=pyrazolonderivater og heterocykliske hydrazoner. Som såkaldte koblingskomponenter nævnes phenoler, naphtholer, resorcinderivater og pyrazoloner.

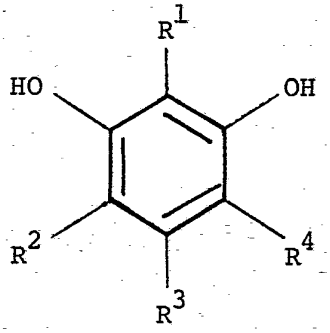
Gode oxidationshårfarvestofkomponenter skal i første række opfylde følgende forudsætninger:

De skal ved den oxidative kobling med de pågældende fremkalder- eller koblingskomponenter danne de ønskede farvenuancer i tilstrækkelig intensitet. De skal desuden besidde en tilstrækkelig eller meget god vedhæftningsevne på menneskehår, og de skal desuden ikke frembyde betænkeligheder i toksikologisk og dermatologisk henseende. Desuden er det af betydning, at håret, der skal farves, får den kraftigst mulige og til de naturlige hårfarvenuancer så vidt muligt svarende farvetoner. Desuden er den almene stabilitet af de dannede farvestoffer samt deres lysægthed, vaskeægthed og termostabilitet af særlig stor betydning, så farveændringer af den naturlige farvenuance eller endog farveomslag til andre farvetoner kan undgås.

Ved forskningen efter anvendelige oxidationshårfarvestoffer har man således søgt at finde egnede komponenter, som opfylder de ovennævnte forudsætninger på optimal måde.

Det er kendt som koblingsmiddel i oxidationshårfarvemidler at anvende chlorresorciner. I beskrivelsen til britisk patent nr. 749.045 foreslås det, at anvende 5-chlorresorcin som koblingsmiddel for p-toluylendiamin. De hårfarvninger, der kan opnås med de kendte chlorresorciner som koblingsmidler, er dog ikke tilfredsstillende med hensyn til farveintensitet, varme- og lysægthed.

Det har nu vist sig, at hårfarvemidler på basis af oxidationsfarvestoffer med et indhold af chlorresorciner af formlen



hvori substituenterne R^1 - R^4 betegner chloratomer, hydrogenatomer eller methylgrupper, hvorhos kombinationerne gælder

a) R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = H, og R^4 = H,

b) R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = CH_3, og R^4 = H,

c) R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = CH_3, og R^4 = CH_3,

d) R^1 = H, R^2 = H, R^3 = CH_3, og R^4 = Cl,

e) R^1 = CH_3, R^2 = Cl, R^3 = H, og R^4 = Cl

som koblingskomponenter, og de i oxidationshårfarver sædvanlige fremkalderstoffer har bedre intensitets- og ægthedsegenskaber end de ovennævnte kendte hårfarvemidler.

Ved deres anvendelse som koblingskomponenter giver de i hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen indeholdte chlorresorciner med de i almindelighed til oxidationshårfarvning anvendte fremkalderkomponenter meget intensive røde til mørkebrune toner med meget gode ægthedsegenskaber. Forbindelserne, der skal anvendes i forbindelse med den foreliggende opfindelse, udmærker sig desuden ved en meget god opløselighed i vand, en meget god lagringsstabilitet og toksikologisk samt dermatologisk accepterbarhed og udgør således en væsentlig berigelse af de oxidative hårfarvemuligheder.

De i hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen som koblingsstoffer indeholdte chlorresorciner er i litteraturen kendte

forbindelser. Deres fremstilling er f.eks. beskrevet i Bull.Soc.Chim.Belg. 73 (1964), 34, 81, Meded.Fac.Landbouwwet., Rijksuniv.Gent. 39 (1974), 1645, J.Ind.Chem.Soc. 14 (1937), 730 og Tetr. 29, 3859, uden at deres anvendelighed som hårfarvestofkomponenter har været berørt.

Ved koblingsstofferne, som indgår i hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen, drejer det sig om forbindelserne 2-chlorresorcin, 2-chlor-5-methylresorcin, 2-chlor-4,5-dimethylresorcin, 4-chlor-5-methylresorcin og 4,6-dichlor-2-methylresorcin.

I hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen anvendes fremkalderkomponenterne i almindelighed i omtrent ækvimolære mængder, beregnet på de anvendte koblingsstoffer. Selv om den molære tilsætning har vist sig at være hensigtsmæssig, er det dog ikke uheldigt, når koblingskomponenterne anvendes i et vist overskud eller underskud.

Det er desuden ikke nødvendigt, at fremkalderkomponenten og koblingsstoffet udgør enkelte forbindelser - tværtimod kan såvel fremkalderkomponenten som koblingsstoffet være blandinger af de ovenfor nævnte tilsvarende forbindelser.

Desuden kan hårfarvemidlet ifølge opfindelsen indeholde andre kendte og sædvanlige koblingsstoffer samt eventuelt også sædvanlige direkte farvende farvestoffer i blandingen, såfremt dette er nødvendigt til opnåelse af bestemte farvenuancer.

Den oxidative kobling, d.v.s. fremkaldelsen af farvningen, kan principielt ligesom ved andre oxidationshårfarvestoffer også ske ved hjælp af luftens oxygen. Hensigtsmæssigt anvendes dog kemiske oxidationsmidler. Som sådanne kommer specielt hydrogenperoxid eller dets additionsprodukter til urinstof, melamin og natriumborat samt blandinger af sådanne hydrogenperoxid-additionsforbindelser med kaliumperoxodisulfat i betragtning.

Til brug bliver hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen indarbejdet i tilsvarende kosmetiske præparater, cremer, emulsioner, geler eller også simple opløsninger, og umiddelbart før anvendelsen på håret suppleres med et af de nævnte oxidationsmidler. Sådanne farvende præparaters koncentration af koblingsmiddel-fremkalderkombination udgør 0,2 - 5 vægt%, fortrinsvis 1 - 3 vægt%. Til fremstillingen af cremer, emulsioner eller geler blandes farvestofkomponenterne med de til sådanne præparater sædvanlige yderligere bestanddele. Som sådanne yderligere bestanddele skal for eksempel nævnes befugtnings- eller emulgeringsmidler af anionisk eller ikke-ionogen type såsom alkylbenzensulfonater, fedtalkoholsulfater, alkyl=sulfonater, fedtsyrealkanolamider, additionsprodukter af ethylenoxid til fedtalkoholer, fortykkelsesmidler såsom methylcellulose, stivelse, højere fedtalkoholer, paraffinolie, fedtsyrer, desuden parfumeolie og hårplejemidler såsom pantothensyre og cholesterol. De nævnte tilsætningsstoffer anvendes derved i de til disse formål sædvanlige mængder såsom f.eks. befugtnings- og emulgeringsmiddel i koncentrationer fra 0,5 til 30 vægt% og fortykkelsesmiddel i koncentrationer fra 0,1 til 25 vægt%, i hvert tilfælde beregnet på præparatets samlede vægt.

Anvendelsen af hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen kan, uafhængigt af om det drejer sig om en opløsning, en emulsion, en creme eller en gel, ske i svagt surt, neutralt eller specielt alkalisk miljø ved en pH-værdi fra 8 til 10. Anvendelsestemperaturerne ligger derved i intervallet fra 15 til 40°C. Efter en indvirkningstid på ca. 30 minutter fjernes hårfarvemidlet fra håret, der skal farves, ved skylning. Derefter eftervaskes håret med en mild shampoo og tørres.

Med hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen kan der under anvendelse af forskellige fremkalderkomponenter og koblingsstoffer opnås et bredt spektrum af røde til mørkebrune toner. De opnåede farvninger har god lys-, vaske- og afgnidningsægthedsegenskaber og kan let fjernes igen med reduktionsmidler.

De efterfølgende eksempler belyser den foreliggende opfindelse.

EKSEMPLER.

De i de efterfølgende eksempler som koblingskomponenter anvendte chlorresorciner blev, for så vidt det drejer sig om produkter, der ikke er i handelen, fremstillet ifølge de i de foran anførte litteratursteder indeholdte angivelser.

Som koblingskomponenter tjente følgende forbindelser:

K 1: 2-chlorresorcin
K 2: 2-chlor-5-methylresorcin
K 3: 2-chlor-4,5-dimethylresorcin
K 4: 4-chlor-5-methylresorcin
K 5: 4,6-dichlor-2-methylresorcin

Som fremkalderkomponenter blev der i kombination med chlorresorcinerne i de følgende eksempler anvendt de nedenfor anførte forbindelser.

E 1: p-toluylendiamin
E 2: 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin
E 3: p-phenylendiamin
E 4: N,N-dimethyl-p-phenylendiamin
E 5: 2-chlor-p-phenylendiamin
E 6: 2,5-diaminoanisol
E 7: p-aminophenol
E 8: N-methyl-p-phenylendiamin
E 9: N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylendiamin
E 10: N,N-bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin
E 11: 2-methylamino-4,5,6-triaminopyrimidin

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

10 vægtdele fedtalkoholer af kædelængden C_{12}-C_{18},

10 vægtdele fedtalkoholsulfat (natriumsalt) af kædelængden C_{12}-C_{18} og

75 vægtdele vand

i hvert tilfælde indarbejdet 0,01 mol af de i den efterfølgende tabel anførte fremkalderstoffer og koblingsstoffer. Derpå blev emulsionens pH-værdi indstillet på 9,5 ved hjælp af ammoniak, og emulsionen med vand opfyldt til 100 vægtdele. Den oxidative kobling blev gennemført med 1%-ig hydrogen= peroxidopløsning som oxidationsmiddel, hvorved der til 100 vægtdele af emulsionen blev tilsat 10 vægtdele hydrogen= peroxidopløsning. Den pågældende farvecreme med yderligere oxidationsmiddel blev smurt på 90% grånet, ikke særligt forbehandlet menneskehår og holdt hèr i 30 minutter. Efter farveprocessens afslutning blev håret vasket med sædvanligt hårvaskemiddel og derefter tørret. De derved opnåede farvninger fremgår af den efterfølgende tabel 1.

TABEL 1.

Eksempel	a) Koblings-komponent	b) Fremkalder-komponent	Farvetone opnået med 1%-ig H_2O_2-opløsning
1	K 1	E 1	Gråbrun
2	K 1	E 2	Lysebrun
3	K 2	E 1	"Hårbrun"
4	K 2	E 2	Grårød
5	K 3	E 1	Teaktræsfarvet
6	K 3	E 2	Rødbrun
7	K 4	E 1	Gråbrun
8	K 4	E 2	Rødbrun
9	K 4	E 3	Brungrå
10	K 4	E 4	Gråbrun
11	K 5	E 1	Mørkebrun
12	K 5	E 1	Rødviolet
13	K 5	E 5	Teaktræsfarvet
14	K 5	E 6	Mørk magentarød
15	K 5	E 7	Gulbrun
16	K 5	E 8	Nutriafarvet
17	K 5	E 9	Brungrå
18	K 5	E 10	Brungrå
19	K 5	E 11	Brunrød

Sammenligningseksempel.

I dette eksempel foretages en sammenligning mellem lysægtheden og termostabiliteten af hårfarver, som blev frembragt under anvendelse af oxidationshårfarvemidler på basis af kendte fremkalderstoffer

E 1 : p-toluylendiamin (PTD)
E 2 : 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin (TAP)

og følgende koblerstoffer

K 1 : 2-chlorresorcin (ifølge opfindelsen)
V : 5-chlorresorcin (ifølge GB-PS 749 045).

Der blev fremstillet hårfarvemidler i form af en cremeemulsion efter følgende recept:

Fedtalkohol C_{12-18}	10	g
Fedtalkohol C_{12-18}-sulfat, natriumsalt	10	g
Vand	75	g
Fremkalderstof	0,01	mol
Koblerstof	0,01	mol
Koncentreret ammoniakopløsning indtil pH =	9,5	
Vand til	100	g

Bestanddelene blev i rækkefølge blandet med hinanden. Efter tilsætning af oxidationsfarvemiddelforprodukterne blev emulsionens pH-værdi først med koncentreret ammoniakopløsning indstillet på pH = 9,5. Derpå blev suppleret til 100 g med vand.

Den oxidative udvikling af farven blev gennemført med 1% hydrogenperoxidopløsning som oxidationsmiddel. Hertil blev 100 g af emulsionen behandlet med 10 g hydrogenperoxidopløsning (1%'ig) og blandet.

Efter tilsætning af oxidationsmidlet blev farvecremen påført

på hårlokker af standardiseret, indtil 90% grånet, ikke særligt forbehandlet menneskehår og fik lov til at virke her i 30 minutter. Efter farvebehandlingens afslutning blev håret vasket med en almindelig shampoo, skyllet og tørret.

Afprøvning af termostabiliteten.

Til bestemmelse af termostabiliteten af farvningen blev de farvede hårlokker i 1 uge lagret ved 45°C i en termostat. Samtidigt blev en på samme måde farvet hårlok lagret ved stuetemperatur (20°C). Termostabiliteten fremgik ved sammenligning af de varmepåvirkede hårlokker med de ikke opvarmede hårlokker. Forsøgsresultatet fremgår af tabellen.

Afprøvning af lysægtheden.

Lysægtheden af de farvede hårlokker blev bestemt ifølge DIN 54004 (april 1966) afsnit 7.5.2.. Metoden består i det væsentlige i, at de farvede hårlokker blev belyst med en xenonbuelampe med en farvetemperatur på 5500 - 6500°K ved siden af tekstilprøver, som med 8 blå, med hensyn til lysægthed aftrappede farvningstyper er en lysægthedsmålestok. Hertil blev lokkerne og tekstilprøverne fastgjort ved siden af hinanden på karton og randzonerne af lokkerne og tekstilprøverne afdækket parallelt med prøvebærerens længdekanter. Belysningen blev gennemført under hyppig kontrol ved fjernelse af skabelonen i så lang tid, at type 3 af lysægthedsmålestokken mellem den belyste og ubelyste del viste en tydelig forskel. Derpå konstaterede man, om prøverne viste ændringer og vurderede disse, i givet fald i sammenligning med ændringerne af typerne 1, 2 og 3 af lysægthedsmålestokken. Derpå blev der belyst yderligere, indtil type 4 af lysægthedsmålestokken mellem den nu belyste og den ubelyste del ligeledes viste en helt tydelig farveforskel. Derpå ombyttede man afdækningspladen med en større, som dækkede ca. 1/3 af den hidtil belyste flade parallelt med længdekanten. Belysningen blev fortsat, indtil type 6 af målestokken viste en tydelig farveforskel. Bestemmelsen af lysægtheden

skete ved sammenligning af kontrasterne på hårlokkerne med kontrasterne på typefarvningerne på lysægthedsmålestokken.

Resultaterne af lysægthedsafprøvningerne fremgår af tabellen.

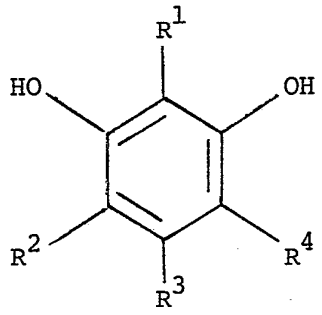
TABEL.

Forsøg nr.	Fremkalder	Kobler	Farvetone	Varmelagring 7 dage, 45°C	Lysægthed (DIN 54004)
1	E 1 (PTD)	K1: 2-chlor-resorcin	mørkebrun intensiv	uændret	ægthedskarakter 4 - 5
2	E 2 (TAP)	K1: 2-chlor-resorcin	rødbrun intensiv	uændret	ægthedskarakter 4
3	E 1 (PTD)	V : 5-chlor-resorcin	gråbrun intensiv	afsvækket nuance	ægthedskarakter 2 - 3
4	E 2 (TAP)	V : 5-chlor-resorcin	orangebrun kun lidt intensiv	afsvækket nuance	2

148896

P a t e n t k r a v.

1. Hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer med de i oxidationshårfarver sædvanlige fremkalderstoffer og med chlorresorciner som koblingsstoffer, k e n d e t e g n e t ved, at chlorresorciner af formlen



hvori substituenterne R^1 - R^4 betegner chloratomer, hydrogenatomer eller methylgrupper, hvorhos kombinationerne gælder

a) R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = H, og R^4 = H,

b) R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = CH_3, og R^4 = H,

c) R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = CH_3, og R^4 = CH_3,

d) R^1 = H, R^2 = H, R^3 = CH_3, og R^4 = Cl,

e) R^1 = CH_3, R^2 = Cl, R^3 = H, og R^4 = Cl

indgår som koblingskomponenter.

2. Hårfarvemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved et indhold af fremkalder-koblingsmiddel-kombination på 0,2 - 5 vægt%, fortrinsvis 1 - 3 vægt%.

Fremdragne publikationer:
DK ansøgning nr. 1467/77 (patent nr. 147095)
DK patent nr. 86932
DE offentliggørelsesskrift nr. 2722979
GB patent nr. 749045.