

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

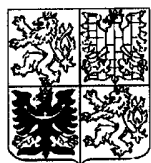
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2746-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19. 02. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.02.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19607751**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/00767**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/31886**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 215/76
C 07 C 217/84
C 07 C 229/44
A 61 K 7/13

(71) Přihlášovatel:

**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Původce:

Rose David, Hilden, DE;
Höffkes Horst, Düsseldorf, DE;
Meinigke Bernd, Burscheid, DE;

(74) Zástupce:

**Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;**

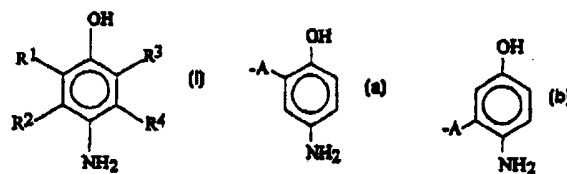
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Použití aminofenolových derivátů
a oxidační barvicí prostředky**

(57) Anotace:

Popisují se aminofenolové deriváty obecného vzorce /I/, kde jedna ze dvou skupin R^1 a R^2 je atom vodíku a druhá je atom vodíku, chloru nebo fluoru; jedna ze dvou skupin R^3 a R^4 je atom vodíku, C_{1-4} alkoxylová skupina, C_{1-4} alkylová skupina, C_{1-4} hydroxyalkylová skupina, s výhodou s terminální hydroxylovou skupinou, nebo halogen a druhá je jedna ze skupin: $-O-CH_2-CH=CH_2$, $-CH=CH-COOX$, kde X znamená atom vodíku nebo fyziologicky přijatelný anorganický nebo organický kationt, a v případě, že se jedná o zbytek R^3 , znamená skupinu /a/ a v případě, že se jedná o zbytek R^4 , znamená skupinu /b/, ve které -A- vždy znamená jednu ze skupin $-CH_2/x$, kde $x = 1-4$, $-O-CH_2/y-O-$, kde $y = 1-4$, $-O-C_nH_{2n-z}/OH/z/-O-$, kde $n = 1-10$ a $z = 1$, nebo jestliže n je větší nebo rovno 3, znamená $z=2$, $-O-C_2H_4-O/u-$, kde $u = 1-4$ a $-O-C_3H_6-O/v-$, kde $v = 1-4$. Tyto deriváty jsou zvláště vhodné pro použití jako vyvíjecí složky v oxidačních barvicích prostředcích pro barvení keratinických vláken. S obvyklými vazebnými

složkami se získávají brilantní odstíny s vysokým stupněm odolnosti, zvláště při barvení vlasů.



CZ 2746-98 A3

Použití aminofenolových derivátů a oxidační barvicí prostředky

Oblast techniky

Vynález se týká nových aminofenolových derivátů, jejich použití
5 pro barvení keratinických vláken a prostředků pro barvení vlasů obsahujících tyto sloučeniny.

Dosavadní stav techniky

Pro barvení keratinických vláken, zvláště lidských vlasů, jsou
10 výhodné tzv. oxidační barvicí prostředky pro své intenzivní barvy a dobré vlastnosti co se týče stálosti. Tyto barvicí prostředky obsahují prekurzory oxidačních barviv, tzv. vyvíjecí složky (Entwicklerkomponenten) a vazebné složky (Kupplerkomponenten). Vyvíjecí složky tvoří pod vlivem oxidačních prostředků nebo
15 vzdušného kyslíku navzájem nebo za reakce s jednou nebo více vazebnými složkami vlastní barviva.

Dobré prekurzory oxidačních barviv musí v první řadě splňovat následující předpoklady: musí při oxidativní vazbě vytvářet požadované barevné odstíny s dostatečnou intenzitou a stálostí. Dále
20 musí mít dobrou schopnost nanášení na vlákna, přičemž nesmí vznikat pozorovatelné rozdíly mezi neumytými a čerstvě umytými vlasy (vyrovnávací schopnost). Měly by být odolné proti světlu, teple a vlivu chemických redukčních prostředků, například proti tekutinám používaným při trvalé ondulaci. Konečně by neměly barvit, pokud jsou
25 pro použití jako barviva na vlasy, pokožku hlavy a především by měly být nezávadné z toxikologického a dermatologického hlediska.

Jako vyvíjecí složky se obvykle používají primární aromatické aminy s dalšími nesubstituovanými nebo substituovanými hydroxy-

nebo aminoskupinami v poloze para nebo ortho, diaminopyridinové deriváty, heterocyklické hydrazony, deriváty 4-aminopyrazolonu a 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin a jejich deriváty.

Konkrétními zástupci této skupiny jsou např. p-fenylendiamin, p-toluyldiamin, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin, p-aminofenol, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-fenylendiamin, 2-(2,5-diaminofenyl)-ethanol, 2-(2,5-diaminofenoxy)-ethanol, 1-fenyl-3-karboxyamido-4-aminopyrazolon-5, 4-amino-3-methylfenol, 2-aminomethyl-4-aminofenol, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin a 2,5,6-triaminohydroxypyrimidin.

Jako vazebné složky se používají zpravidla deriváty m-fenylendiaminu, naftoly, resorcin a deriváty resorcinu, pyrazolon a m-aminofenoly. Jako vazebné složky jsou vhodné zvláště α -naftol, 1,5-, 2,7- a 1,7-dihydroxynaftalen, 5-amino-2-methylfenol, m-aminofenol, resorcin, resorcinmonomethylether, m-fenylendiamin, 1-fenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-dichlor-3-aminofenol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxy)-propan, 2-chlorresorcin, 4-chlorresorcin, 2-chlor-6-methyl-3-aminofenol, 2-amino-4-hydroxypyridin, 2-methylresorcin a 5-methylresorcin.

Co se týče dalších obvyklých složek barviv, je možno odkázat na seznam Colipa-Liste, vydaný svazem Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt.

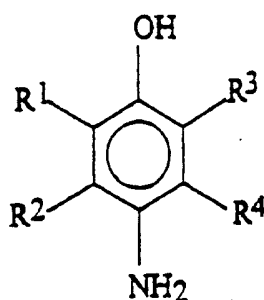
Samotnou vyvíjecí složkou nebo zvláštní kombinací vazebné a vyvíjecí složky se zpravidla nepodaří dosáhnout na vlasech přirozeně působícího barevného odstínu. V praxi se proto obvykle používají kombinace různých vyvíjecích složek a vazebných složek. Proto existuje trvalá potřeba nových zlepšených složek barviv.

Úlohou předkládaného vynálezu proto bylo získat nové vyvíjecí složky, které splňují ve zvláštní míře požadavky kladené na prekursor oxidčních barviv.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že uvedené požadavky kladené na vyvíjecí složky ve zvláště vysoké míře splňují dosud neznámé aminofenolové deriváty. Při použití těchto vyvíjecích složek s většinou známých vazebných složek se získávají brilantní barevné odstíny, které jsou výjimečně stálé proti světlu a mytí. Dosažená zbarvení se dále vyznačují výjimečnou odolností proti teplu a stabilitou vůči ondulačním prostředkům za studena a vysokou vyrovnávací schopností.

Prvním předmětem předkládaného vynálezu jsou proto aminofenolové deriváty obecného vzorce (I)



(I),

ve kterých jeden z obou zbytků R^1 a R^2 znamená atom vodíku a další zbytek znamená atom vodíku, chloru nebo fluoru

a jeden z obou zbytků R^3 a R^4 znamená

- atom vodíku,

- C_{1-4} alkylovou skupinu,

- C_{1-4} hydroxyalkylovou skupinu, s výhodou s koncovou hydroxylovou skupinou, nebo

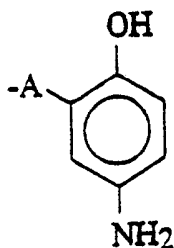
- halogen

a druhý zbytek znamená jednu ze skupin:

- $-O-CH_2-CH=CH_2$,

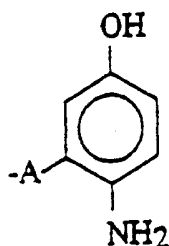
- $-CH=CH-COOX$, kde X znamená atom vodíku nebo fyziologicky přijatelný anorganický nebo organický kationt,

- a v případě, že se jedná o zbytek R^3 , znamená skupinu



5

a v případě, že se jedná o zbytek R^4 , znamená skupinu



10

ve které -A- vždy znamená jednu ze skupin

$-(CH_2)_x-$, kde $x = 1 - 4$,

$-O-(CH_2)_y-O-$, kde $y = 1 - 4$,

$-O-(C_nH_{2n-2}(OH)_z)-O-$, kde $n = 1 - 10$ a $z = 1$, nebo jestliže n je větší nebo rovno 3, znamená $z = 2$,

15

$-O-(C_2H_4-O)_u-$, kde $u = 1 - 4$, a

$-O-(C_3H_6-O)_v-$, kde $v = 1 - 4$.

20

Tyto sloučeniny je možno vyrobit známými postupy organické syntézy. Jednotlivé podrobnosti budou uvedeny v příkladové části v kapitole příkladů syntéz.

25

Protože se u všech látek podle vynálezu jedná o aminosloučeniny, je z nich možno vyrobit obvyklým způsobem adiční soli s kyselinami. Všechny údaje tohoto spisu a odpovídající rozsah ochrany se proto vztahuje jak na volnou formu předkládaných aminofenolových derivátů podle vzorce (I), tak i na jejich ve vodě rozpustné fyziologicky přijatelné soli. Příklady těchto solí jsou

chloridy, bromidy, sírany, fosforečnany, octany, propionáty, citráty a laktáty.

Jako zvláště výhodné podle vynálezu se ukázaly aminofenolové deriváty vzorce (I), u kterých znamená R^1 i R^2 atom vodíku.

5 Podle vynálezu jsou výhodné také takové sloučeniny vzorce (I), ve kterých znamená jeden ze dvou zbytků R^3 nebo R^4 atom vodíku.

Mezi sloučeninami vzorce (I) odvozenými od kyseliny skořicové jsou výhodné volné kyseliny, tzn. sloučeniny, kde $X = H$. Podle vynálezu jsou však také použitelné například soli s alkalickými kovy,
10 kovy alkalických zemin, soli hlinité, amonné a soli mono-, di- a tri- C_{1-4} -hydroxyalkylamoniové.

Mezi sloučeninami představujícími hydroxyalkyldiethery jsou výhodné takové sloučeniny, u kterých n znamená číslo od 1 do 6 a hydroxylová skupina je přítomna na alifatickém řetězci, tzn. $z = 1$.

15 Zvláště výhodné ve smyslu celkového vynálezu jsou sloučeniny

- bis-(5-amino-2-hydroxyfenyl)-methan,
- 3-hydroxy-6-amino-allyloxybenzen,
- 2-hydroxy-5-amino-allyloxybenzen,
- kyselina 5-amino-2-hydroxyskořicová,
- 20 - bis-[2-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)-ethyl]-ether,
- 1,8-bis[2-hydroxy-5-aminofenoxy]-3,6-dioxaoktan,
- 1,3-bis-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)propan a
- 1,3-bis-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)propan-2-ol.

Druhým předmětem předkládaného vynálezu je použití
25 uvedených aminofenolových derivátů jako vyvíjecích složek v oxidačních prostředcích pro barvení vlasů.

Třetím předmětem předkládaného vynálezu jsou konečně oxidační barvicí prostředky pro barvení keratinických vláken

obsahující vazebné složky a vyvíjecí složky ve vodném nosiči, které jako vyvíjecí složku obsahují výše uvedené aminofenolové deriváty.

Pod pojmem keratinická vlákna se rozumí kožešiny, vlna, peří a zvláště lidské vlasy. Ačkoliv jsou oxidační barvicí prostředky podle vynálezu vhodné v první řadě pro barvení keratinických vláken, nejsou v principu důvody proti použití také v jiných oblastech, zvláště v barevné fotografii.

Oxidační barvicí prostředky podle vynálezu obsahují vyvíjecí složky podle vynálezu a mohou popřípadě obsahovat ještě další vyvíjecí složky stejně jako vazebné složky. Co se týče dalších vyvíjecích a vazebných složek, je možno poukázat na výše v popisu uvedené látky, které představují s výhodou další složky barviv. Zvláště výhodnými dalšími vyvíjecími složkami jsou 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, dihydroxyaminopyridiny, 1-(β -hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzen, p-fenylen-diamin, p-toluylendiamin, p-aminofenol, 3-methyl-4-aminofenol, 2,5-diaminofenoxyethanol, 2-hydroxymethyl-p-aminofenol a 2-aminomethyl-p-aminofenol. Vyvíjecí složkou je rovněž 4-amino-2-(2-hydroxyethoxy)-fenol, který je možno s výhodou kombinovat s vyvíjecími složkami podle vynálezu. Tyto a další vyvíjecí a vazebné složky se používají obvykle ve volné formě. U látek obsahujících aminové skupiny může být ale výhodné jejich použití ve formě solí, zvláště ve formě chloridu nebo síranu.

Prostředky pro barvení vlasů podle vynálezu obsahují jak vyvíjecí složky, tak i vazebné složky s výhodou v množství od 0,005 do 20 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 5 % hmotnostních, vztaženo vždy na oxidační prostředek pro barvení jako celek. Přitom se vyvíjecí složky a vazebné složky používají přibližně v téměř molárních vzájemných množstvích. I když se ukázalo použití v molárním poměru jako výhodné, není určitý přebytek jednotlivých prekurzorů oxidačních

barviv škodlivý, takže mohou být vyvíjecí složky a vazebné složky obsaženy v molárním poměru od 1:0,5 do 1:2.

Ve výhodné formě provedení obsahují prostředky pro barvení vlasů k další modifikaci barevných odstínů vedle prekurzorů
5 oxidačních barviv navíc obvyklé přímo působící (direktziehende) barevné látky, například ze skupiny nitrofenylendiaminů, nitroaminofenolů, antrachinonů nebo indofenolů, jako jsou například sloučeniny známé pod mezinárodním označením popřípadě obchodními názvy například HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow
10 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, kyselina pikraminová a Rodol 9 R v množství od 0,01 do 20 % hmotnostních, vztaženo na oxidační prostředek pro barvení vlasů jako
15 celek. Výhodná přímo působící barviva podle vynálezu jsou kyselina 4-amino-2-nitrodifenylamin-2-karboxylová, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Rodol 9 R a HC Red BN.

Není nutné, aby byly prekurzory oxidačních barviv nebo popřípadě obsažená přímo působící barviva vždy jednotnými
20 sloučeninami. Prostředky pro barvení vlasů podle vynálezu mohou častěji obsahovat v menších množstvích ještě další složky, pokud tyto složky neovlivňují nepříznivě dosažené zbarvení nebo nemusí být vyloučeny z jiných důvodů, například toxikologických.

Pro výrobu barvicích prostředků podle vynálezu se prekurzory
25 oxidačních barviv zapracovávají do vhodného nosiče obsahujícího vodu. Pro účely barvení vlasů jsou vhodné takové nosiče jako například krémy, emulze, gely nebo také pěnicí roztoky s obsahem tensidů, jako například šampony, pěnové aerosoly nebo jiné pro použití na vlasy vhodné přípravky.

30 Navíc mohou prostředky pro barvení podle vynálezu obsahovat všechny v těchto přípravcích běžné účinné, přídatné a pomocné látky.

V mnoha případech obsahují barvicí prostředky alespoň tensid, přičemž vhodné mohou být v principu jak aniontové, tak i zwitteriontové, amfolytické, neiontové a kationtové tensidy. V mnoha případech se však ukázalo jako výhodné volit tensidy z aniontových, zwitteriontových nebo neiontových tensidů.

Jako aniontové tensidy jsou vhodné v přípravcích podle vynálezu všechny aniontové povrchově aktivní látky vhodné pro použití na lidském těle. Ty se vyznačují hydrofilní aniontovou skupinou jako například karboxylátovou, sulfátovou, sulfonátovou nebo fosfátovou skupinu a lipofilní alkylovou skupinu přibližně s 10 až 22 atomy uhlíku. Navíc mohou být v molekule obsaženy glykol, nebo polyglykoetherové skupiny, esterové, etherové a amidové skupiny a hydroxylové skupiny. Příklady těchto vhodných aniontových tensidů jsou například, vždy ve formě sodných, draselných, amoniových stejně jako mono-, di- a trialkanolamoniových solí s 2 nebo 3 atomy uhlíku v alkanolové skupině následující látky:

- mastné kyseliny s přímým řetězcem s 10 až 22 atomy uhlíku (mýdla),
- etherkarboxylové kyseliny vzorce $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, kde R znamená přímou alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku a $x = 0$ nebo 1 - 16,
- acylsarkosidy s 10 až 18 atomy uhlíku v acylové skupině,
- acyltauridy s 10 až 18 atomy uhlíku v acylové skupině,
- acylisethionáty s 10 až 18 atomy uhlíku v acylové skupině,
- mono- a dialkylester kyseliny sulfojantarové s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině a monoalkylpolyoxyethylester kyseliny sulfojantarové s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině a 1 až 6 ethoxylovými skupinami,
- alkansulfonáty s přímým řetězcem s 12 až 18 atomy uhlíku,

- alfa-olefinsulfonáty s přímým řetězcem s 12 až 18 atomy uhlíku,
- methylestery alfa-sulfomastných kyselin mastných kyselin s 12 až 18 atomy uhlíku,
- 5 - alkylsulfáty a alkylpolyglykolethersulfáty vzorce $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, kde R znamená s výhodou přímou alkylovou skupinu s 10 až 18 atomy uhlíku a x je 0 nebo 1 až 12,
- směsi povrchově aktivních hydroxysulfonátů podle DE-A-37 25 030, sulfatované hydroxyalkylpolyethylen- a/nebo
- 10 hydroxyalkylenpropylenglykolethery podle DE-A-37 23 354,
- sulfonáty nenasycených mastných kyselin s 12 až 24 atomy uhlíku a 1 až 6 dvojnými vazbami podle DE-A-39 26 344,
- estery kyseliny vinné a citronové s alkoholy, které představují
- 15 kondenzační produkty přibližně 2 až 15 molekul ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu na mastné alkoholy s 8 až 22 atomy uhlíku.

Výhodné aniontové tensidy jsou alkylsulfáty, alkylpolyglykolethersulfáty a etherkarboxylové kyseliny s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině a až 12 glykoletherovými skupinami v molekule a

20 zvláště soli nasycených a zvláště nenasycených C_8 až C_{22} karboxylových kyselin jako je kyselina olejová, stearová, izostearová a palmitová.

Jako zwitteriontové tensidy se označují takové povrchově aktivní sloučeniny, které mají v molekule alespoň jednu kvarterní

25 amoniovou skupinu a alespoň jednu skupinu $-COO^{(-)}$ nebo $-SO_3^{(-)}$. Zvláště výhodné zwitteriontové tensidy jsou tzv. betainy, jako jsou N-alkyl-N,N-dimethylamoniumglycinát, například dimethylamoniumglycinát kokosového alkylu, N-acyl-aminopropyl-N,N-dimethylamoniumglycinát, například kokosový acyl aminopropyl-

30 dimethylamoniumglycinát a 2-alkyl-3-karboxymethyl-3-hydroxy-

ethylimidazolin vždy s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové nebo acylové skupině, jako kokosový acylaminoethylhydroxyethylkarboxymethylglycinát. Výhodným zwitteriontovým tensidem je derivát amidu mastné kyseliny známý pod označením CTFA Cocamidopropyl Betaine.

Pod amfolytickými tensidy se rozumí takové povrchově aktivní sloučeniny, které kromě C₈₋₁₈-alkylové nebo -acylové skupiny obsahují v molekule alespoň jednu volnou aminovou skupinu a alespoň jednu skupinu -COOH nebo -SO₃H a jsou schopny tvořit vnitřní soli. Příklady vhodných amfolytických tensidů jsou N-alkylglyciny, kyseliny N-alkylpropionové, kyseliny N-alkylaminomáselné, kyseliny N-alkyliminodipropionové, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglyciny, N-alkyltauriny, N-alkylsarkosiny, kyseliny 2-alkylaminopropionové a alkylaminooctové, vždy s přibližně 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině. Zvláště výhodnými amfolytickými tensidy jsou N-kokosový alkylaminopropionát, kokosový acylaminoethylaminopropionát a C₁₂₋₁₈-acylsarkosin.

Neiontové tensidy obsahují jako hydrofilní skupinu například polyolovou skupinu, polyalkylenglykoetherovou skupinu nebo kombinaci polyoletherové a polyglykoetherové skupiny. Těmito sloučeninami jsou například:

- kondenzační produkty 2 až 30 mol ethylenoxidu a/nebo 0 až 5 mol propylenoxidu s mastnými alkoholy s přímým řetězcem s 8 až 22 atomy uhlíku, mastnými kyselinami s 12 až 22 atomy uhlíku a alkylfenoly s 8 až 15 atomy uhlíku v alkylové skupině,
- C₁₂₋₂₂-mono- a -diestery mastných kyselin kondenzačních produktů 1 až 30 mol ethylenoxidu s glycerolem,
- C₈₋₂₂-alkylmono- a -oligoglykosidy a jejich ethoxylované analogy,

- kondenzační produkty 5 až 60 mol ethylenoxidu s ricinovým olejem a ztuženým ricinovým olejem,
- kondenzační produkty ethylenglykolu a esteru mastných kyselin se sorbitolem,
- 5 - kondenzační produkty ethylenoxidu a alkanolamidů mastných kyselin.

Příklady kationtových tensidů použitelných v prostředcích pro péči o vlasy podle vynálezu jsou zvláště kvarterní amoniové sloučeniny. Výhodné jsou amoniumhalogenidy jako je
10 alkyltrimethylamoniumchlorid, dialkyldimethylamoniumchlorid a trialkylmethylamoniumchlorid, například cetyltrimethylamoniumchlorid, stearyltrimethylamoniumchlorid, distearyldimethylamoniumchlorid, lauryldimethylamoniumchlorid, lauryldimethylbenzylamoniumchlorid a tricetyltrimethylamoniumchlorid. Dalšími kationtovými tensidy
15 použitelnými podle vynálezu jsou kvarternizované hydrolyzáty proteinů.

Zvláště vhodné jsou podle vynálezu kationtové silikonové oleje jako například obchodní produkty Q2-7224 (výrobce: Dow Corning; stabilizovaný trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion
20 (obsahující hydroxylamino modifikovaný silikon, označovaný také jako amodimethicon), SM-2059 (výrobce: General Electric), SLM-55067 (výrobce: Wacker) a Abil®-Quat 3270 a 3272 (výrobce: Th. Goldschmidt; dikvarterní polydimethylsiloxan, Quaternium-80).

Alkylamidoaminy, zvláště amidoaminy mastných kyselin jako je
25 pod označením Tego Amid®S 18 získatelný stearylamidopropyldimethylamin, se vyznačují vedle dobrého kondicionačního účinku zvláště dobrou biologickou odbouratelností.

Stejně tak dobře biologicky odbouratelné jsou kvarterní esterové sloučeniny, tzv. sloučeniny „Esterquats“ jako pod obchodní známkou

Stepantex® dodávané dialkylamoniummethosulfáty a methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-amoniummethosulfáty.

Příkladem kvarterního derivátu cukru použitelného jako kationtový tensid je výrobek Glucquat®100, označovaný v nomenklatuře CTFA jako „Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride“.

U sloučenin používaných jako tensidy s alkylovými skupinami se může vždy jednat o jednotné látky. Zpravidla je však výhodné při výrobě těchto látek vycházet z přírodních rostlinných nebo živočišných surovin, takže se získávají směsi látek s rozdílnými délkami alkylových řetězců závislými na použité surovině.

U tensidů, kterými jsou kondenzační produkty ethylen- a/nebo propylenoxidu s mastnými alkoholy nebo deriváty těchto kondenzačních produktů mohou být použity produkty s „normálním“ rozdělením homologů i produkty se zúženým rozdělením homologů. Pod „normálním“ rozdělením homologů se rozumí směsi homologů, které se získají při reakci mastného alkoholu a alkylenuoxidu s použitím alkalických kovů, hydroxidů alkalických kovů nebo alkoholátů alkalických kovů jako katalyzátorů. Zúžené rozdělení homologů se naproti tomu získá jestliže se jako katalyzátorů použije například hydrotalcitů, solí etherkarboxylových kyselin s kovy alkalických zemin, a oxidů, hydroxidů nebo alkoholátů kovů alkalických zemin. Výhodné může být použití produktů se zúženým rozdělením homologů.

Další účinné, pomocné a přídavné látky jsou například

- neiontové polymery jako například vinylpyrrolidon/vinylakrylátové polymery, polyvinylpyrrolidon a vinylpyrrolidon/vinylacetátové kopolymery a polysiloxany,
- kationtové polymery jako kvarternizovaný ether celulózy, polysiloxany s kvarterními skupinami, dimethyldialylamoniumchloridové polymery, akrylamid-dimethyldialylamonium-

- chloridové kopolymery, dimethylaminoethylmethakrylát-vinylpyrrolidonové kopolymery kvarternizované diethyl-sulfátem, vinylpyrrolidon-imidazoliniummethochloridové kopolymery a kvarternizovaný polyvinylalkohol,
- 5 - zwitteriontové a amfoterní polymery, jako například akrylamidopropyl-trimethylamoniumchlorid/akrylátové kopolymery a oktylakrylamid/methylmethakrylát/terc.-butylaminoethylmethakrylát/2-hydroxypropylmethakrylátové kopolymery,
- 10 - aniontové polymery, jako například polyakrylové kyseliny, zesítné polyakrylové kyseliny, kopolymery vinylacetát/kyselina krotonová, vinylpyrrolidon/vinylakrylátové kopolymery, vinylacetát/butylmaleát/izobornylakrylátové kopolymery, kopolymery methylvinylether/anhydrid kyseliny maleinové a terpolymery kyseliny akrylové/ethylakrylát/N-terc.-butylakrylamidu,
- 15 - zahušřovací prostředky jako agar, guarová guma, alginát, xanthanová guma, arabská guma, karajová guma, moučka ze svatojánského chleba, gumy lněného semene, dextrany, deriváty celulózy, například methylcelulóza, hydroxyalkylcelulóza a karboxymethylcelulóza, frakce a
- 20 deriváty škrobu jako amylóza, amylopektin a dextrin, jíly jako například bentonit nebo úplně syntetické hydrokoloidy, například polyvinylalkohol,
- strukturanty jako je glukóza a kyselina maleinová,
- 25 - sloučeniny s kondicionálním účinkem na vlasy jako fosfolipidy, například sojový lecitin, vaječný lecitin a kefalin a silikonové oleje,
- hydrolyzáty proteinů, zvláště hydrolyzáty elastinu, kolagenu, keratinu, mléčného proteinu, sojového proteinu a pšeničného

proteinu, jejich kondenzační produkty s mastnými kyselinami a kvarternizované proteinové hydrolyzáty,

- parfémovací oleje, dimethylizosorbid a cyklodextrin,
- látky usnadňující rozpouštění jako ethanol, izopropylalkohol, ethylenglykol, propylenglykol, glycerol a diethylenglykol,
- barviva pro barvení přípravků,
- účinné látky proti lupům jako jsou látky známé pod názvy Piroctone Olamine a Zink Omadine,
- další látky pro nastavení hodnoty pH,
- účinné látky jako panthenol, kyselina pantothenová, alantoin, kyseliny pyrrolidonkarboxylové a jejich soli, rostlinné extrakty a vitaminy,
- cholesterol,
- prostředek chránící před působením světla,
- prostředek pro úpravu konzistence jako jsou estery cukrů, estery polyolů nebo polyolalkylethery,
- tuky a vosky jako je vorvanina, včelí vosk, montánní vosk, parafíny, mastné alkoholy a estery mastných kyselin,
- alkanolamidy mastných kyselin,
- komplexotvorné látky jako je EDTA, NTA a kyseliny fosfonové,
- bobtnavé látky a penetrační látky jako glycerol, propylenglykolmonoethylether, uhličitany, hydrogenuhličitany, guanidin, močovina a primární, sekundární a terciární fosfáty,
- zakalovací prostředek jako latex,
- perleťovací prostředek jako ethylenglykolmono- a distearát,

- hnací prostředky jako směsi propan-butan, N_2O , dimethylether, CO_2 a vzduch a
- antioxidanty.

Složky nosičů s obsahem vody se používají pro barvicí
5 prostředky podle vynálezu v obvyklých množstvích pro tento účel; emulgační prostředky se například používají v koncentracích od 0,5 do 30 % hmotnostních a zahušťovací prostředky v koncentracích 0,1 až 25 % hmotnostních barvicího prostředku jako celku.

Oxidační vyvíjení zbarvení může v zásadě probíhat působením
10 vzdušného kyslíku. S výhodou se však používá chemického oxidačního prostředku zvláště tehdy, jestliže se vedle barvicího účinku požaduje také zjasňovací účinek na lidské vlasy. Jako oxidační prostředky se používají persírany, chloritany a zvláště peroxid vodíku nebo jeho kondenzační produkty s močovinou, melaminem
15 a boritanem sodným. Dále je možno provádět oxidaci s pomocí enzymů. Při tom mohou sloužit enzymy k přenosu vzdušného kyslíku na vyvíjecí složku nebo pro zesílení účinku malého množství oxidačního prostředku, který je k dispozici. Příklad enzymatického působení je například způsob zesílení účinku malého množství
20 (například 1 % a méně, vztaženo na prostředek jako celek) peroxidu vodíku působením peroxidáz.

Účelně se přípravek obsahující oxidační prostředky smísí s přípravkem obsahujícím prekurzory oxidačního barviva bezprostředně před barvením vlasů. Vzniklý prostředek pro barvení
25 vlasů připravený k použití by měl mít s výhodou hodnotu pH v rozmezí od 6 do 10. Zvláště výhodné je použití prostředku pro barvení vlasů ve slabě alkalickém prostředí. Teploty použití mohou být v rozmezí mezi 15 a 40 °C. Po době působení přibližně 30 min se prostředek pro barvení vlasů z barvených vlasů odstraní opláchnutím. Jestliže se
30 použije nosič s obsahem silných tensidů, například ve formě barvicího šamponu, odpadá dodatečné mytí šamponem.

Předmět vynálezu mají blíže osvětlit následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

1. Příklady syntéz

5 1.1. Syntéza bis-(5-amino-2-hydroxyfenyl)-methanu

Byl připraven následující diazoniový roztok: k roztoku složenému z 26 g (0,15 mol) kyseliny sulfanilové a 75 ml (0,15 mol) 2N hydroxidu sodného bylo při teplotě +5 °C přidáno 10,35 g (0,15 mol) dusitanu sodného v 125 ml vody. Potom byl roztok opět ochlazen
10 na +5 °C a v průběhu 30 min bylo přikapáváno 131 ml (0,38 mol) 10 % kyseliny chlorovodíkové. Tento roztok byl potom přikapáván k ledovému roztoku obsahujícímu 10,0 g (0,05 mol) bis-(2-hydroxyfenyl)-methanu ve 120 ml 10 % hydroxidu sodného. Po ukončení přidávání byla směs míchána ještě 1,5 h při 20 °C.

15 Potom bylo k tomuto roztoku přidáno v průběhu 2 min 69 g (0,4 mol) dithioničitanu sodného. Po 20 min při 75 °C byl produkt odsát a promyt vodou.

Výtěžek byl 54 % teorie; produkt měl teplotu tání 198 °C.

20 1.2. Syntéza 3-hydroxy-6-amino-allyloxybenzenu

Syntéza probíhala analogicky s příkladem 1.1. Jako výchozí produkt byl však namísto bis-(2-hydroxyfenyl)-methanu použit 3-hydroxy-1-allyloxybenzen vyrobený podle způsobu známého z literatury (J. Am. Chem. Soc. 52, 1702 (1930). Produkt vypadl ve
25 formě světlehnědých krystalů s teplotou tání 110 až 114 °C.

1.3. 2-hydroxy-5-aminoallyloxybenzen

Syntéza probíhala analogicky jako v příkladu 1.2, přičemž jako výchozí materiál byl použit 2-hydroxy-1-allyloxybenzen vyrobený způsobem známým z literatury (J. Am. Chem. Soc. 52, 1702 (1930)). Produkt vypadl ve formě světlehnědých krystalů s teplotou tání 122 °C.

1.4. Kyselina 5-amino-2-hydroxyskořicová (ve formě hydrochloridu)

Syntéza probíhala analogicky s příkladem 1.1, přičemž jako výchozí sloučenina byla použita kyselina o-hydroxyskořicová. Produkt měl teplotu tání (za rozkladu) přibližně 260 °C.

1.5. Bis-[2-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)-ethyl]-ether

V 600 ml kádince bylo rozpuštěno 13,9 g (0,08 mol) kyseliny sulfanilové ve 41 ml 10 % hydroxidu sodného a směs byla ponechána reagovat s roztokem 5,7 g (0,08 mol) dusitanu sodného ve 30 ml vody. Po ochlazení směsi na 0 až 5 °C bylo přikapáváno v průběhu 45 min 72 ml 10 % kyseliny chlorovodíkové. Tento studený diazoniový roztok byl v průběhu 30 min přikapáván k roztoku 11,8 g (0,04 mol) bis-[2-(2-hydroxyfenoxy)-ethyl]-etheru (vyrobeného podle J. Am. Chem. Soc. (1977), 2568) v 66 ml 10 % hydroxidu sodného při teplotě 0 - 5 °C. Po dalším míchání po dobu 1,5 h bylo přidáno při 15 °C 38,3 g (0,22 mol) dithioničitanu sodného. Potom byla směs 20 min ohřívána na 75 °C. Přitom došlo k vypadnutí produktu. Po ochlazení byl produkt odsát, promyt vodou a sušen ve vakuu při 70 °C. Produkt měl teplotu tání 215 °C (za rozkladu).

1.6. 1,8-bis[2-hydroxy-5-aminofenoxy]-3,6-dioxaoktan

Syntéza probíhala analogicky s příkladem 1.5, přičemž jako výchozí sloučeniny bylo použito 1,8-bis-(2-hydroxyfenoxy)-3,6-dioxaoktanu. Tato sloučenina byla vyrobena podle předpisu z Ann.
 5 (1978), 1954. Produkt měl teplotu tání 144,5 °C (za rozkladu).

1.7. 1,3-bis(2-hydroxy-5-aminofenoxy)propan

Syntéza probíhala analogicky s příkladem 1.5, přičemž jako výchozí sloučeniny bylo použito 1,3-bis-(2-hydroxyfenoxy)-propanu.
 10 Tato sloučenina byla vyrobena podle předpisu z J. Org. Chem. 48, 4867 (1983). Produkt měl teplotu tání 150 °C (za rozkladu).

1.8. 1,3-bis-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)propan-2-ol

Syntéza probíhala podle příkladu 1.5, přičemž jako výchozí
 15 sloučeniny bylo použito 1,3-bis-(2-hydroxyfenoxy)-propan-2-olu. Tato sloučenina byla vyrobena podle předpisu z J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 (1978, 451. Produkt měl teplotu tání 215 °C (za rozkladu).

2. Vybarvení

20 Nejprve byl vyroben krémový základ s následujícím složením (všechny údaje jsou v gramech, pokud není uvedeno jinak):

	lojový mastný alkohol	17,0
	Lorol® technický ¹	4,0
	Texapon®N 28 ²	40,0
25	Dehyton®K ³	25,0
	Eumulgin®B2 ⁴	1,5
	destilovaná voda	12,5

¹ C₁₂₋₁₈-mastný alkohol (Henkel)

² Laurylethersulfát sodný (28 % aktivní látky; označení CTFA: Sodium Laureth Sulfate) (Henkel)

5 ³ Amidový derivát mastné kyseliny s betainovou strukturou vzorce R-CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻ (přibližně 30 % aktivní látky; označení CTFA: Cocoamidopropyl Betaine) (Henkel)

⁴ Cetylstearylalkohol s přibližně 20 mol EO (označení CTFA: Ceteareth-20) (Henkel)

10 Na bázi tohoto krému byla potom vyrobena následující emulze pro barvení vlasů.

	Krémový základ	50,0
	Vyvíjecí složka	7,5 mmol
	Vazebná složka	7,5 mmol
15	Na ₂ SO ₃ (inhibitor)	1,0
	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0
	Konc. roztok amoniaku do pH	10
	Voda	do 100

20 Uvedené složky byly smíseny postupně v tomto pořadí. Po přidavku prekurzoru oxidačního barviva a inhibitoru bylo nejprve nastaveno pH koncentrovaným roztokem amoniaku na hodnotu 10 a potom byla směs doplněna vodou na 100 g.

25 Oxidační vyvíjení vybarvení bylo provedeno s 3 % roztokem peroxidu vodíku jako oxidačním roztokem. K tomu bylo 100 g emulze smícháno s 50 g roztoku peroxidu vodíku (3 %).

Barvicí krém byl nanesen na přibližně 5 cm dlouhé prameny standardizovaných lidských vlasů zešedlých z 90 % bez zvláštní předchozí úpravy a ponechán na místě 30 min při 32 °C. Po ukončení

barvicího procesu byly vlasy opláchnuty, omyty běžným prostředkem pro mytí vlasů a nakonec usušeny. Pro vybarvení byly použity následující vazebné a vyvíjecí složky.

Vyvíjecí složky

- 5 - bis-(5-amino-2-hydroxyfenyl)-methan (E1),
- 3-hydroxy-6-amino-allyloxybenzen (E2),
- 2-hydroxy-5-amino-allyloxybenzen (E3),
- kyselina 5-amino-2-hydroxyskořicová (E4),
- bis-[2-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)-ethyl]-ether (E5),
- 10 - 1,8-bis-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)-3,6-dioxaoktan (E6),
- 1,3-bis-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)propan (E7),
- 1,3-bis-(2-hydroxy-5-aminofenoxy)propan-2-ol (E8) a
- 4-amino-2-(2-hydroxyethoxy)-fenol (E9).

15 Vazebné složky

- 2-methyl-5-aminofenol (K1),
- 1-naftol (K2),
- 2-chlor-6-methyl-3-aminofenol (K3),
- 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxy)propan (K4),
- 20 - 2-methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-fenol (K5),
- resorcin (K6),
- 1,5-dihydroxynaftalen (K7).

Byla získána následující vybarvení:

<u>Vyvíjecí složka</u>	<u>Vazebná složka</u>	<u>Odstín zbarvených vlasů</u>
E1	K1	červenohnědá
E1	K2	fialově hnědá
E1	K3	pompejská červeň
E1	K4	tmavá magenta
E1	K5	terakota
E2	K2	tmavá magenta
E2	K3	fialově hnědá
E2	K6	tmavě tyrkysová
E3	K1	šedočervená
E3	K7	fialově hnědá
E4	K1	červenožlutá
E4	K3	červenohnědá
E4	K7	šedočervená
E5	K3	kožená hněd'
E5	K1	šedočervená
E6	K1	karamelová hněd'
E6	K3	červenohnědá

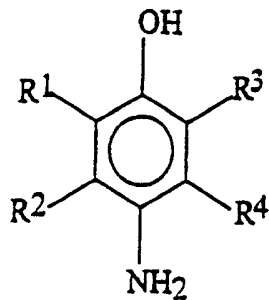
E7	K3	červenohnědá
E7	K7	srnčí hněd
E8	K2	fialově hnědá
E8	K7	fialově hnědá
E9	K1	červenohnědá
E9	K2	fialově hnědá
E9	K3	fialově hnědá
E9	K4	tmavohnědá
E9	K5	červenohnědá
E9	K6	zlatá

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití aminofenolových derivátů obecného vzorce (I)

5



(I),

10

ve kterých jeden z obou zbytků R^1 a R^2 znamená atom vodíku a další zbytek znamená atom vodíku, chloru nebo fluoru,

a jeden z obou zbytků R^3 a R^4 znamená

- atom vodíku,

- C_{1-4} alkylovou skupinu,

15

- C_{1-4} hydroxyalkylovou skupinu, s výhodou s koncovou hydroxylovou skupinou, nebo

- halogen

a další zbytek znamená jednu ze skupin:

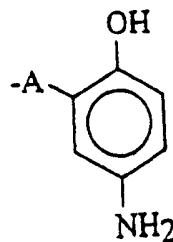
- $-O-CH_2-CH=CH_2$,

20

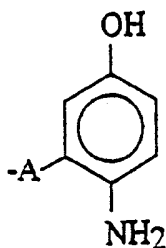
- $-CH=CH-COOX$, kde X znamená atom vodíku nebo fyziologicky přijatelný anorganický nebo organický kationt,

- a v případě, že se jedná o zbytek R^3 , znamená skupinu

25



a v případě, že se jedná o zbytek R^4 , znamená skupinu



5

ve které -A- vždy znamená jednu ze skupin

$-(CH_2)_x-$, kde $x = 1 - 4$,

$-O-(CH_2)_y-O-$, kde $y = 1 - 4$,

$-O-(C_nH_{2n-2}(OH)_z)-O-$, kde $n = 1 - 10$ a $z = 1$, nebo jestliže n je větší nebo rovno 3, znamená $z = 2$,

10

$-O-(C_2H_4-O)_u-$, kde $u = 1 - 4$ a

$-O-(C_3H_6-O)_v-$, kde $v = 1 - 4$

a jejich ve vodě rozpustných solí jako vyvíjecí složky v oxidačních prostředcích pro barvení vlasů.

15

2. Oxidační barvicí prostředky pro barvení keratinických vláken, obsahující vazebné složky a vyvíjecí složky v nosiči s obsahem vody, vyznačující se tím, že jako vyvíjecí složku obsahují aminofenolový derivát obecného vzorce (I) nebo jeho ve vodě rozpustnou sůl.

20

3. Oxidační barvicí prostředky podle nároku 2, vyznačující se tím, že oba zbytky R^1 a R^2 v obecném vzorci (I) znamenají atom vodíku.

25

4. Oxidační barvicí prostředky podle nároku 2 nebo 3, vyznačující se tím, že R^3 nebo R^4 v obecném vzorci (I) znamená atom vodíku.
5. Oxidační barvicí prostředky podle některého z nároků 2 až 4, vyznačující se tím, že X v obecném vzorci (I) znamená atom vodíku.
6. Oxidační barvicí prostředky podle některého z nároků 2 až 5, vyznačující se tím, že v obecném vzorci (I) $n = 1 - 6$, zvláště 1 - 3 a $z = 1$.
7. Oxidační barvicí prostředky podle některého z nároků 2 až 6, vyznačující se tím, že obsahují vedle aminofenolových derivátů alespoň jednu další vyvíjecí složku.
8. Oxidační barvicí prostředky podle nároku 7, vyznačující se tím, že další vyvíjecí složka je zvolena z 2,4,5,6-tetraaminopyrimidinu, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinu, 1-(β -hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzenu, p-fenylendiaminu, p-toluylendiaminu, p-aminofenolu, 3-methyl-p-aminofenolu a 2-aminomethyl-p-aminofenolu.
9. Oxidační barvicí prostředky podle některého z nároků 2 až 8, vyznačující se tím, že vyvíjecí složky jsou obsaženy v množství od 0,005 do 20 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 5 % hmotnostních, a vazebné složky jsou obsaženy v množství od 0,005 do 20 % hmotnostních,

15.11.98

- 26 -

s výhodou 0,1 až 5 % hmotnostních, vztaženo vždy na oxidační barvicí prostředek jako celek.

- 5 10. Oxidační barvicí prostředky podle některého z nároků 2 až 9, vyznačující se tím, že dále obsahují alespoň jedno přímo působící barvivo.

Zastupuje: