



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 149051 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Patentansøgning nr.: 3173/80 (51) Int.Cl.⁴: A 61 K 7/13
(22) Indleveringsdag: 23 jul 1980
(24) Løbedag: 17 dec 1979
(41) Alm. tilgængelig: 23 jul 1980
(44) Fremlagt: 06 jan 1986
(86) International ansøgning nr.: PCT/EP79/00099
(86) International indleveringsdag: 17 dec 1979
(85) Videreførelsesdag: 23 jul 1980
(30) Prioritet: 23 dec 1978 DE 2855917

- (71) Ansøger: *WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Darmstadt, DE.
(72) Opfinder: Eugen *Konrad; DE, Hans *Husemeyer; DE, Herbert *Mager; CH.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Middel og fremgangsmåde til oxidativ farvning af hår**

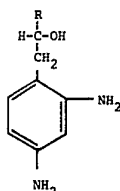
(57) Sammendrag:

0,01-4,0 vægtprocent og i blanding med sædvanlige udviklingsstoffer og eventuelt sædvanlige koblingsstoffer.

De nævnte 1-(β-hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzener giver i blanding med udviklingsstofferne, f.eks. 1,4-diaminobenzen og 1,4-diaminobenzenderivater, kolde, meget intensive blåtoner uden indhold af rødt. Der kan endvidere frembringes askeagtige naturtoner samt mørke naturtoner, navnlig en blåsort.

3173-80

Til oxidativ farvning af hår anvendes som koblingsstof mindst én 1-(β-hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzen med formlen:



hvor R er et hydrogenatom, en CH₃- eller C₂H₅-gruppe, også i form af uorganiske eller organiske salte deraf. Koblingsstoffet benyttes i en koncentration på ca.

1

Den foreliggende opfindelse angår et middel til oxidativ farvning af hår med et indhold af en kombination af p-phenylendiamin eller et derivat deraf som fremkalder-substans og et koblingsstof samt eventuelt direkte trækken-
5 de farvestoffer, antioxidanter og sædvanlige hjælpestoffer. Endvidere angår opfindelsen en fremgangsmåde til oxidativ farvning af hår ved anvendelse af nævnte middel.

Til farvning af hår har farvningsmidler på basis af oxidationsfarvestoffer vundet stor betydning. Farvning
10 gen opstår på den måde, at bestemte fremkaldersubstanser reagerer med bestemte koblingsstoffer i nærværelse af et egnet oxidationsmiddel.

Som fremkaldersubstanser benyttes navnlig 2,5-diaminotoluen, 1,4-diaminobenzen, p-aminophenol og 3-methyl-4-
15 aminophenol. Fortrinsvis anvendte koblingsstoffer er α -naphthol, resorcin, 4-chlorresorcin, m-aminophenol og derivater af m-phenylendiamin, såsom m-toluyldiamin og 2,4-diaminoanisol. Disse derivater samt m-phenyldiaminen selv har, på grund af deres evne til ved oxidativ kobling
20 med 1,4-diaminobenzen eller 1,4-diaminobenzenderivater at frembringe blå nuancer, fået betydning som såkaldte blåkoblingsstoffer.

Til oxidationsstoffer, der finder anvendelse til farvning af menneskehår, stilles mange specielle krav.
25 De skal således være ufarlige i toksisk og dermatologisk henseende og muliggøre opnåelse af farvninger med ønsket intensitet. Endvidere er det nødvendigt, at der ved kombination af egnede fremkalder- og koblingskomponenter kan tilvejebringes en bred palet af forskellige farvenu-
30 ancer. Endvidere kræves for de opnåelige hårfarvninger en god lys-, permanent-, syre- og slidægtighed. Under alle omstændigheder skal sådanne hårfarvninger uden indvirkning af lys, kemiske midler og slid forblive stabile over et tidsrum på mindst 4-6 uger.

35 Den som blåkoblingsmiddel i hårfarvningsmidler almindeligt anvendte m-phenylendiamin og dens derivater m-toluyldiamin og 2,4-diaminoanisol ligesom de i nyere

tid anbefalede blåkoblingsmidler, såsom 1-hydroxy-3-amino-6-chlorbenzen og 2,4-diaminophenoxyethanol, kan ikke i tilfredsstillende grad opfylde de ovennævnte krav.

I dansk patentansøgning 3705/77 er beskrevet et middel til oxidativ farvning af hår, hvilket middel foruden "oxidationsbaser", såsom p-phenylendiaminer, indeholder mindst ét koblingsstof med den almene formel:



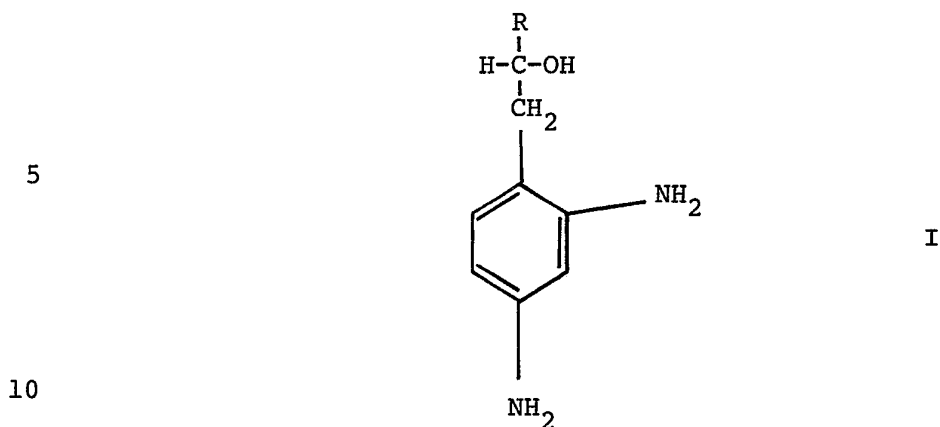
hvor R' er et hydrogenatom eller en alkyl- eller hydroxyalkylgruppe med 1-3 C-atomer, og Z er en hydroxyalkyl-, (C₁-C₂)alkoxyalkyl-, mesylaminoalkyl-, acetylaminoalkyl-, ureidoaminoalkyl- eller carbethoxyaminoalkyl-gruppe, idet alkylgrupperne i gruppen Z har 2 eller 3 C-atomer, eller syresalte deraf. Som koblingsstof kan navnlig anvendes 2,4-diaminophenoxyethanol.

20 Farvningsmidler med et indhold af koblingsstof med ovennævnte almene formel fører ved kombination med størstedelen af p-phenylendiaminerne til blå hårfarvninger, der er mere eller mindre rige på grønne og purpurfarvede toner.

25 Med blåfarvninger indeholdende røde eller violette nuancer er det imidlertid umuligt eller meget vanskeligt at farve hår i asketoner. Nævnte koblingsstoffer er derfor uegnede som de til opnåelse af asketoner nødvendige blåkoblingsstoffer.

30 Midlet ifølge den foreliggende opfindelse til oxidativ farvning af hår, hvilket middel er af den indledningsvis angivne art, er ejendommeligt ved, at det som koblingsstof indeholder mindst én 1-(β-hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzen med den almene formel:

3



hvor R er et hydrogenatom, en CH_3 - eller C_2H_5 -gruppe, eventuelt i form af uorganiske eller organiske salte deraf, samt eventuelt yderligere kendte koblingsstoffer.

De ovenfor anførte 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzener med formelen I giver som koblingsstoffer i kombination med fremkaldersubstanserne 1,4-diaminobenzen og 1,4-diaminobenzenderivater relativt kolde, meget intensive blåtoner uden indhold af rødt, hvilket ikke har kunnet opnås med de ovennævnte i hårfarvningsmidler sædvanligt benyttede blåkoblingsstoffer. Midlet ifølge opfindelsen gør det derfor muligt uden problemer at farve hår i askeagtige naturfarver. Yderligere fordelagtige egenskaber ved midlet ifølge opfindelsen er omtalt nedenfor.

De som koblingsstoffer i de omhandlede hårfarvningsmidler indeholdte 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzener med den anførte formel I er godt opløselige i vand, hvorhos opløseligheden kan forøges yderligere ved tilsætning af alkalier, såsom natriumhydroxid, og de viser yderligere en udmærket lagringsholdbarhed, navnlig som bestanddel i det omhandlede hårfarvningsmiddel.

I hårfarvningsmidlerne skal de nævnte koblingsstoffer, hvoraf 1-(β -hydroxyethyl)-2,4-diaminobenzen er foretrukket, være indeholdt i en koncentration på ca. 0,01-4,0 vægtprocent, fortrinsvis 0,02-2,0 vægtprocent.

Endvidere kan hårfarvningsmidlet som yderligere kendte koblingsstoffer navnlig indeholde mindst ét af koblingsstofferne α -naphthol, 3,4-diaminobenzoesyre, resorcin, 4-chlorresorcin, m-aminophenol og 3-amino-6-methylphenol. Også 4-oxy-1,2-methylenedioxybenzen kan med fordel anvendes som koblingsstof.

Blandt de kendte fremkaldersubstanser kommer som bestanddel i det omhandlede hårfarvningsmiddel navnlig 1,4-diaminobenzen og 2,5-diaminotoluen i betragtning.
10 Endvidere kan der, som egnet fremkaldersubstans, også benyttes 2,5-diaminobenzylalkohol.

Såvel 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminbenzenerne med den almene formel I som de kendte koblingsstoffer og fremkaldersubstanser kan være indeholdt i hårfarvnings-
15 midlerne alene eller i indbyrdes blanding.

Den totale mængde af den i de her beskrevne hårfarvningsmidler indeholdte fremkaldersubstans-koblingsstof-kombination skal udgøre ca. 0,1-5,0 vægtprocent, fortrinsvis 0,5-3,0 vægtprocent.

20 Fremkaldersubstanserne anvendes i almindelighed i omtrent ækvimolare mængder, baseret på koblingskomponenterne. Det er imidlertid ikke nogen gene, om fremkalderkomponenten i denne henseende foreligger i et vist overskud eller underskud.

25 Endvidere kan de omhandlede hårfarvningsmidler yderligere indeholde andre farvekomponenter, såsom navnlig 6-amino-3-methylphenol, der især egner sig som nuanceringsfarvestof til opnåelse af naturtoner, moderne farvetoner og navnlig matte farvenuancer. Som eventuelle direkte trækkende farvestoffer kan der f.eks. være tale om triphenylmethanfarvestoffer, såsom Diamond Fuchsin (C.I. 42 510) og Leather Ruby HF (C.I. 42 520), aromatiske nitrofarvestoffer, såsom 2-nitro-1,4-diaminobenzen og 2-amino-4-nitrophenol, azofarvestoffer, såsom Acid Brown 4
30 (C.I. 14 805) og Acid Blue 135 (C.I. 13 385), anthraquinonfarvestoffer, såsom Disperse Red 15 (C.I. 60 710) og

Disperse Violet 1 (C.I. 61 100), og endvidere 1,4,5,8-tetraamino-anthraquinon og 1,4-diamino-anthraquinon.

Endvidere kan der i hårfarvningsmidlerne også foreligge sædvanlige kosmetiske tilsætninger, f.eks. antioxidant, såsom ascorbinsyre eller natriumsulfit, parfumeolier, kompleksdannere, befugtningsmidler, emulgatorer, fortykningsmidler og plejemidler.

Tilstandsformen kan være en opløsning, fortrinsvis en creme, en gel eller en emulsion. Præparatets sammensætning er en blanding af farvestofkomponenterne med de for sådanne præparater sædvanlige bestanddele. Som sædvanlige bestanddele i cremer, emulsioner eller geler kommer for eksempel befugtningsmidler eller emulgatorer fra klassen af anioniske, kationiske eller ikke-ionogene overfladeaktive stoffer, såsom fedtalkoholsulfater, alkylsulfonater, alkylbenzensulfonater, alkyltrimethylammoniumsalte, ethoxylerede fedtalkoholer, ethoxylerede nonylphenoler og fedtsyrealkanolamider, endvidere fortykningsmidler, såsom højere fedtalkoholer, stivelser, cellulosederivater, paraffinolie og fedtsyrer, samt endvidere plejestoffer, såsom lanolinderivater, kolesterol og pantothensyre i betragtning. De nævnte bestanddele anvendes i de for sådanne formål sædvanlige mængder, f.eks. befugtningsmidler og emulgatorer i koncentrationer på ca. 0,5-30 vægtprocent, mens fortykningsmidler kan være indeholdt i præparaterne i en mængde på ca. 0,1-25 vægtprocent.

Alt efter sammensætningen kan de omhandlede farvningsmidler reagere svagt surt, neutralt eller alkalisk. Navnlig udviser de en pH-værdi i det alkaliske område mellem 8,0 og 11,5, idet indstillingen fortrinsvis foregår med ammoniak. Der kan imidlertid også anvendes organiske aminer, såsom monoethanolamin eller triethanolamin.

Den omhandlede fremgangsmåde til oxidativ farvning af hår er af den i indledningen til fremgangsmådekravet angivne art og ejendommelig ved det i fremgangsmådekravets kendetegnende del anførte. Som oxidationsmiddel ved hårfarvningen kommer hovedsageligt hydrogenperoxid, f.eks. som 6%'s vandig opløsning eller additionsforbindel-

ser deraf med urinstof, melamin eller natriumborat i betragtning. Midlets indvirkningstid er fortrinsvis 30 minutter. Til efterskylning kan f.eks. anvendes en svag organisk syre, såsom citronsyre eller vinsyre.

5 Til fremstilling af de i de beskrevne hårfarvningsmidler indeholdte 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzener kendes fra litteraturen forskellige synteseveje. Således kan der for eksempel ved fremstilling af 1-(β -hydroxyethyl)-2,4-diaminobenzen benyttes β -phenylethylalkohol
10 som udgangsmateriale. β -Phenylethylalkoholen bliver først acetyleret for at beskytte OH-gruppen og derefter nitreret. Ved katalytisk hydrogenering af den dannede 2,4-dinitroforbindelse og efterfølgende deacetylering kan der vindes 1-(β -hydroxyethyl)-2,4-diaminobenzen i højt udbytte.
15 te.

Af særlig betydning er endvidere det fremskridt i toxicologisk og dermatologisk henseende, der er opnået ved anvendelse af 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzenerne med den anførte formel I i de her beskrevne hårfarvningsmidler, f.eks. sammenlignet med de kendte blåkoblingsstoffer 2,4-diaminotoluen, 2,4-diaminoanisol og 1,3-diaminobenzen, hvilket fremskridt beror på den til den substituerede benzenkerne bundne hydroxyalkylgruppe og den dermed forbundne formindskelse af lipoidopløseligheden.

25 De i farvemæssig henseende overlegne egenskaber hos hårfarvningsmidlet ifølge opfindelsen viser sig foruden i den allerede omtalte evne til at farve hår i askeagtige naturfarver endvidere deri, at der med de som koblingsstoffer indeholdte 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzener
30 også kan frembringes mørke naturtoner, navnlig en blåsort.

Endelig er det også muligt med dette hårfarvningsmiddel at foretage en farvning af gråt, kemisk ikke forudskadet hår, uden at der opstår problemer og under opnåelse af en ikke tidligere opnåelig dækkeevne.

35 Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler.

Eksempel 1

5	Hårfarvningsmiddel i gelform:
	0,5 g 1-(β -hydroxyethyl)-2,4-diaminobenzen-dihydrochlorid
	0,5 g 2,5-diaminotoluensulfat
	0,3 g ascorbinsyre
10	1,0 g hydroxyethylcellulose, højviskos
	5,0 g laurylalkohol-diglycolethersulfat, natriumsalt (28%'s vandig opløsning)
	10,0 g ammoniak, 22%'s
	82,7 g vand
15	100 g

Kort før anvendelse blev 50 g af dette hårfarvningsmiddel blandet med 50 ml hydrogenperoxidopløsning (6%'s), og blandingen fik lov at indvirke 30 minutter ved 40°C på blondt menneskehår. Derefter blev der skyllet med vand og

20 tørret. Håret havde fået en intensiv blåfarvning.

Eksempel 2

	Hårfarvningsmiddel i gelform:
25	0,5 g 1-(β -hydroxyethyl)-2,4-diaminobenzen-dihydrochlorid
	1,0 g 1,4-diaminobenzen
	0,5 g resorcin
	0,2 g m-aminophenol
	0,3 g ascorbinsyre
30	15,0 g oliesyre
	7,0 g isopropanol
	10,0 g ammoniak, 22%'s
	65,5 g vand
	100 g

Af dette hårfarvningsmiddel blev 50 g kort før anvendelse blandet med 50 ml hydrogenperoxidopløsning (6%'s), og blandingen blev derefter påført på blondt menneskehår. Efter en indvirkningstid på 30 minutter ved 40°C blev 5 der skyllet med vand og tørret. Håret var farvet i en dyb blåsort tone.

Alle anførte procenttal angiver vægtprocenter.

10

15

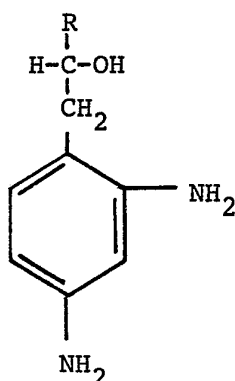
20

P A T E N T K R A V

1. Middel til oxidativ farvning af hår, hvilket middel indeholder en kombination af p-phenylendiamin eller et derivat deraf som fremkaldersubstans og et koblingsstof 25 samt eventuelt direkttrækkende farvestoffer, antioxidanter og sædvanlige hjælpestoffer, k e n d e t e g n e t ved, at det som koblingsstof indeholder mindst én 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzen med den almene formel:

9

5



I

10

hvor R er et hydrogenatom, en CH_3 - eller C_2H_5 -gruppe, eventuelt i form af uorganiske eller organiske salte deraf, samt eventuelt yderligere kendte koblingsstoffer.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det som koblingsstof indeholder 1-(β -hydroxyethyl)-2,4-diaminobenzen, eventuelt i form af uorganiske eller organiske salte deraf.

3. Middel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder de omhandlede koblingsstoffer i en koncentration på ca. 0,01-4,0 vægtprocent, fortrinsvis 0,02-2,0 vægtprocent.

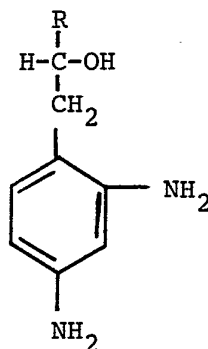
4. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder mindst én af fremkaldersubstanserne 1,4-diaminobenzen, 2,5-diaminotoluen og 2,5-diaminobenzylalkohol.

5. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at det som yderligere kendte koblingsstoffer indeholder mindst ét af koblingsstofferne α -naphthol, 3,4-diaminobenzoesyre, resorcin, 4-chlorresorcin, m-aminophenol, 4-oxy-1,2-methylenedioxybenzen og 3-amino-6-methylphenol.

6. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at den totale mængde af den indeholdte fremkaldersubstans-koblingsstof-kombination udgør 0,1-5,0 vægtprocent, fortrinsvis 0,5-3,0 vægtprocent.

7. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, kendet ved, at det yderligere som farvekomponent indeholder 6-amino-3-methylphenol.

8. Fremgangsmåde til oxidativ farvning af hår, ved hvilken der anvendes et middel med et indhold af en kombination af p-phenylendiamin eller et derivat deraf som fremkaldersubstans og et koblingsstof samt eventuelt direkte trækkende farvestoffer, antioxidanter og sædvanlige hjælpestoffer, kendet ved, at et middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7, indeholdende, som koblingsstof, en 1-(β -hydroxyalkyl)-2,4-diaminobenzen med den almene formel:



hvor R er et hydrogenatom, en CH_3 - eller C_2H_5 -gruppe, eventuelt i form af salte deraf med uorganiske eller organiske syrer, samt eventuelt yderligere kendte koblingsstoffer, efter tilsætning af et oxidationsmiddel, fortrinsvis hydrogenperoxid, påføres på håret, hvor det får lov at indvirke ca. 10-45 minutter ved en temperatur på 15 - 50°C , hvorefter håret skylles, eventuelt vaskes og efterskylles, og derefter tørres.

Fremdragne publikationer:

DK ans. nr. 3705/77.