

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : A61K 7/13, C09B 51/00, C07C 211/48		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/12149 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juni 1994 (09.06.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03303 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. November 1993 (25.11.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 40 684.6 3. December 1992 (03.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). LIESKE, Edgar [DE/DE]; Hunsrückenstrasse 40, D- 40213 Düsseldorf (DE). MATZIK, Iduna [DE/DE]; Leib- nitzstrasse 69, D-40699 Erkrath (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: ALLYLAMINO-NITROAROMATES (54) Bezeichnung: ALLYLAMINO-NITROAROMATEN (57) Abstract Disclosed are new allylamino-nitroaromates, their use for dyeing fibres, in particular keratin fibres, and hair dyes containing these allylamino-nitroaromates. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung sind neue Allylaminonitroaromaten sowie deren Verwendung zum Färben von Fasern, insbesondere Keratinfasern. Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind diese Allylaminonitroaromaten enthaltende Haarfärbemittel.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Allylamino-nitroaromate"

Gegenstand der Erfindung sind neue Allylamino-nitroaromaten-Farbstoffe zum Färben von Fasern natürlichen Ursprungs und synthetischen Fasern.

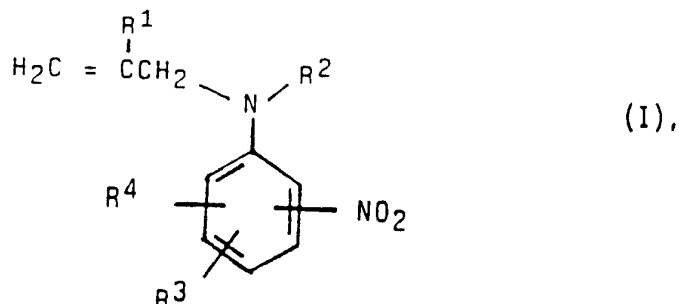
In der Färberei spielen die direktziehenden Farbstoffe eine herausragende Rolle. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein direktziehender Farbstoff ein Farbstoff, der aus einem für die jeweils zu erzielende Färbung geeigneten Medium direkt auf die Faser aufzieht.

Nitroaromaten, die mit mindestens einer weiteren Alkyl- oder Hydroxyalkylaminogruppe substituiert sind, bilden eine wichtige Gruppe innerhalb der direktziehenden Farbstoffe. Solche Nitroaromaten sind z.B. in der Patentschrift DE 12 99 002, den deutschen Offenlegungsschriften DE 34 25 151 und DE 15 69 808 sowie der deutschen Auslegungsschrift DE 11 70 583 beschrieben worden.

Es sind jedoch nur wenige Nitroaromaten mit einer zusätzlichen Allylaminogruppe bekannt. Die vorliegende Erfindung betrifft neue Allylamino-nitroaromaten, die sich hervorragend zum Färben von Fasern natürlichen Ursprungs und synthetischen Fasern eignen.

...

Gegenstand der Erfindung sind Allylamino-nitroaromaten der Formel I



wobei R^1 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R^2 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Allylgruppe $\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ darstellt, wobei R^5 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, R^3 Carboxyl, Hydroxy, Nitro, Halogen oder eine Gruppe NR^6R^7 bedeutet, worin R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Hydroxy- oder Dihydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder eine Allylgruppe $\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^8)=\text{CH}_2$ bedeuten, wobei R^8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht und R^4 Wasserstoff oder Nitro darstellt, mit der Maßgabe, daß R^3 und R^4 nicht gleichzeitig Nitro bedeuten.

Ein bevorzugter Erfindungsgegenstand sind Allylamino-nitroaromaten der Formel I, in denen die NO_2 -Gruppe in para-Position zur Allylamino-Gruppe $\text{N}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ steht, R^3 gleich Hydroxy ist und R^4 Wasserstoff bedeutet.

Ein weiterer bevorzugter Erfindungsgegenstand sind Allylamino-nitroaromaten der Formel I, in denen die NO_2 -Gruppe in ortho-Position zur Allylamino-Gruppe $\text{N}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ steht, R^3 gleich NR^6R^7 ist

und in para-Position zur Allylamino-Gruppe $N(R^2)CH_2C(R^1)=CH_2$ steht und R^4 Wasserstoff bedeutet. Besonders bevorzugt sind dabei diejenigen Allylamino-nitroaromaten der Formel I, in denen R^1 und R^2 Wasserstoffe darstellen und R^6 und R^7 identische Gruppen sind. Ganz besonders bevorzugt ist 3-Nitro-4-allylamino-aminobenzol.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von Allylamino-nitroaromaten der Formel I zum Färben von Fasern natürlichen Ursprungs und synthetischen Fasern.

Unter Fasern natürlichen Ursprungs sind menschliche, tierische und pflanzliche Fasern wie z.B. Seide, Baumwolle, Leinen, Jute und Sisal und Keratinfasern wie Haare, Pelze, Wolle oder Federn aber auch regenerierte oder modifizierte Naturfasern wie z.B. Viskose, Nitro- und Acetylcellulose, Alkyl-, Hydroxylalkyl- und Carboxyalkylcellulosen zu verstehen. Aus der Klasse der synthetischen Fasern sind z.B. Polyamid-, Polyester-, Polyacrylnitril- und Polyurethanfasern zu nennen.

Die Verbindungen der Formel I können sowohl selbst als auch in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden. Unter wasserlöslichen Salze sind Salze wie z.B. die Hydrochloride oder Hydrobromide zu verstehen. Es ist nicht erforderlich, daß eine einheitliche Verbindung der Formel I verwendet wird, vielmehr kann auch eine Mischung verschiedener Verbindungen der Formel I zum Einsatz kommen. Die Farbstoffe der Formel I erzeugen Färbungen in einem weiten Bereich von orangebraun bis blauviolett, wobei ihr Aufziehvermögen auf die Faser und ihr Egalisierverhalten überdurchschnittlich gut sind. Die erzielten Färbungen zeichnen sich außerdem durch sehr gute Licht-, Schweiß- und Waschechtheit aus.

Das Färben von Textilfasern geschieht vorzugsweise nach dem Aufziehverfahren bei Temperaturen über 90°C, andere für das Färben von Textilfasern übliche Färbeverfahren sind jedoch ebenfalls geeignet.

Bevorzugt werden die Allylamino-nitroaromaten der Formel I jedoch zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren verwendet, da sie bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen unterhalb 40°C auf Keratinfasern bzw. menschliches Haar aufziehen und dieses intensiv einfärben. Es ist zu beachten, daß in der Haarfärberei an die Farbstoffe und an die erzielten Färbungen besondere Anforderungen gestellt werden. Die Farbstoffe müssen dermatologisch und toxikologisch unbedenklich sein, bei niedrigen Temperaturen auf die Haare aufziehen und gleichzeitig ein gutes Egalisierverhalten zeigen. Die Färbungen müssen gegen Haarbehandlungsmethoden, wie z.B. Dauerwellen, beständig sein. Diesen hohen Anforderungen werden die Allylamino-nitroaromaten der Formel I und die mit ihnen erzielten Färbungen in besonderem Maße gerecht.

Ein weiterer Patentgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend Farbstoffe der Formel I nach Anspruch 1 bis 3 in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, und einen wasserhaltigen kosmetischen Träger.

Wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. in Shampoos, Schaumaerosolen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Übliche Bestandteile solcher wasserhaltiger kosmetischer Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel, wie anionische, nicht-ionische und ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Al-

...

kansulfonate, α -Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäure und Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäurealkanolaminderivate sowie Verdickungsmittel, wie z. B. Methyl- oder Hydroxycellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfümöle und haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische ampholytische und anionische Polymere, Proteinderivate, Pantothenensäure und Cholesterin. Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Zur Modifikation der Färbungen können den Allylamino-nitroaromaten der Formel I weitere übliche direktziehende Farbstoffe, wie z.B. andere Nitrobenzolderivate, Antrachinonfarbstoffe, Triphenylmethan- oder Azofarbstoffe oder aber auch übliche Oxidationshaarfärbstoffvorprodukte zugemischt werden, bei denen zwischen Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten zu unterscheiden ist. Entwicklerkomponenten bilden durch oxidative Kupplung untereinander oder gegebenenfalls in Gegenwart geeigneter Kupplerkomponenten die Oxidationshaarfärbstoffe aus. Als Entwicklersubstanzen werden z.B. primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Als Kupplersubstanzen werden Metaphenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und Metaaminophenole verwendet.

Weitere direktziehende Farbstoffe und Oxidationshaarfärbstoffvorprodukte können in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, enthalten sein.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung z. B. als Creme, Gel oder Shampoo im schwach sauren, neutralen oder alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von 6 bis 10. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 °C und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Herstellungsbeispiele

1. 3-Nitro-4-allylamino-aminobenzol

Eine Mischung bestehend aus 4-Fluor-3-nitroaminobenzol (7,8 g, 0,05 mol) und Allylamin (7,1 g, 0,125 mol) wurde 8 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Dunkelrote Kristalle, Schmelzpunkt 80 - 83°C.

2. 3-Nitro-4-allylamino-N,N-bis-(2-hydroxyethyl)aminobenzol

Synthese und Aufarbeitung analog zu Verbindung 1, aber mit 4-Fluor-3-nitro-N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol statt 4-Fluor-3-nitroaminobenzol.

Schwarze Kristalle, Schmelzpunkt 73 - 75°C.

3. 3-Nitro-4-allylamino-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropyl)-aminobenzol

Synthese analog zu Verbindung 1, aber mit 4-Fluor-3-nitro-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropyl)-aminobenzol statt 4-Fluor-3-nitroaminobenzol.

Aufarbeitung: Die Reaktionsmischung wurde eingeeengt und das dunkle Öl in Ethanol gelöst. Verbindung (3) wurde anschließend mit HCl-Gas als Hydrochlorid gefällt.

Gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 154 - 158°C.

...

4. 3-Nitro-4-diallylamino-N-(2-hydroxyethyl)-aminobenzol

Eine Mischung bestehend aus 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-aminobenzol (9,8 g, 0,05 mol), Allylbromid (6,1 g, 0,05 mol) und Kaliumcarbonat (3,5 g, 0,025 mol) in 80 ml Ethanol wurde 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Durch Einleitung von HCl-Gas wurde das Produkt als Hydrochlorid gefällt und anschließend abgesaugt.

Gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 166 - 170°C.

5. 3-Nitro-4-allylamino-N,N-bis-(allyl)-aminobenzol

Eine Mischung bestehend aus N-(2-Nitro-4-aminophenyl)-allylamin (1,9 g, 0,01 mol), Allylbromid (2,4 g, 0,02 mol) und Kaliumcarbonat (2,8 g, 0,02 mol) in 20 ml Ethanol wurde 7 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Verbindung 4.

Gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 131 - 140°C.

6. 3-Nitro-4-(2-methylallyl)-amino-aminobenzol

Eine Mischung bestehend aus 4-Fluor-3-nitroaminobenzol (7,8 g, 0,05 mmol) und (2-Methylallyl)amin-hydrochlorid (0,05 mmol) in 100 ml Ethanol wurde 8 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend abgesaugt.

Gelbe Kristalle.

7. 3-Nitro-4-allylamino-benzoesäure

Synthese und Aufarbeitung analog zu Verbindung 1, aber mit 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure statt 4-Fluor-3-nitroaminobenzol.

Gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 195 - 200°C.

...

Anwendungsbeispiele

Färben von Textilfasern:

Zum Färben der Textilfasern wurde ein Mehrfaserbegleitgewebe (Multifiberfabric # 1, Loeffler Textilien, Nettersheim) verwendet. Ein solches Gewebe besteht aus 6 Textilstreifen, bestehend aus Polyacrylnitril, Acetylcellulose (Triacetat), Polyamid, Seide, Viskoseacetat und Wolle.

0,5 g des Farbstoffs (Verbindung 1, 2 oder 4 bis 7), 8 g Natriumsulfat-decahydrat und 2 g Natriumcarbonat wurden bei 60 °C in 100 ml Wasser gelöst. Dem Färbebad wurde das Mehrfaserbegleitgewebe zugegeben. Anschließend wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Temperatur von 98 °C erhöht. Diese Temperatur wurde 1 Stunde lang beibehalten, wobei das verdampfte Wasser kontinuierlich ersetzt wurde. Danach wurde das gefärbte Gewebe zunächst mit kaltem und anschließend mit heißem Wasser gespült. Das Gewebe wurde anschließend 20 Minuten lang in 250 ml 0,25 g Natriumlaurylsulfat enthaltendem Wasser gekocht und anschließend gespült. Zum Schluß wurde das Gewebe getrocknet. Die Färbeergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Fasertyp	1	2	4	5	6	7
Polyacrylnitril	Violettbraun	Dunkelviolet	Tiefmagenta	Tiefmagenta	Graurot	Pastellgelb
Triacetat	-	-	-	-	-	-
Polyamid	Violett	Grauviolet	Grauviolet	Lila	Graumagenta	Pastellgelb
Seide	Hellbraun	Graumagenta	Graumagenta	Magenta	Graubraun	Orangeweiß
Viskoseacetat	-	-	-	-	-	-
Wolle	Graurubin	Grauviolet	Mattviolet	Graumagenta	Graurubin	Dunkelgelb

Färben von menschlichen Haaren

Die Verbindungen 8, 9 und 10 sind literaturbekannte direktziehende Farbstoffe, die zum Vergleich herangezogen werden:

- (8) 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)amino-aminobenzol
- (9) 2-Nitro-p-phenylendiamin
- (10) 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)amino-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amino-benzol

Es wurden Haarfärbecremes der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fettalkohol C ₁₂₋₁₈	10 g
Fettalkohol C ₁₂₋₁₄ + 2 EO Sulfat, Na-Salz (28 %ig)	25 g
Wasser	60 g
Verbindung 1 - 3, 7 - 10	1 g
Ammoniumsulfat	1 g
konz. Ammoniaklösung	bis pH = 9,5
Wasser	ad 100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Verbindungen 1, 2, 3, 7, 8, 9 oder 10 wurde mit konz. Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt. Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde

...

das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Das Ergebnis der Färbeversuche ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2 enthält weiterhin die Gesamtfarbabstands-Werte einer jeden Färbung; der Gesamtfarbabstand wird an Egalisiersträhnen gemessen und gibt Informationen über das Egalisierverhalten des Farbstoffes.

Egalisiersträhnen stellt man her, indem man die obere Hälfte einer Haarsträhne (der Bereich der Haarspitze) 30 Minuten lang mit der wäßrigen Lösung eines Kaltwellmittels auf Basis Ammoniumthioglykolat behandelt. Nach der Fixierung (10 Minuten, Kaliumbromat-Lösung) wird die Strähnenhälfte gewaschen und getrocknet. Dann wird sie mit einer wäßrigen Lösung aus Wasserstoffperoxid und Ammoniumperoxiddisulfat ultrablondiert. Anschließend erfolgt noch einmal eine Behandlung mit dem Kaltwellmittel, der Fixierung und der Ultrablondierung. Die untere Hälfte der Haarsträhne (Wurzelbereich) wird nur einmal ultrablondiert. Auf diese Weise werden 2 unterschiedlich stark strapazierte Haarsträhnen-Hälften erhalten.

Die Egalisierung wird in DE-Werten (Gesamt-Farbabstand zwischen den beiden Enden der Egalisiersträhne) angegeben. Die DE-Werte werden wie folgt ermittelt:

Jede Egalisier-Haarsträhne wird an acht Stellen (4 im Bereich des Haaransatzes und 4 im Bereich der Haarspitze) mit Hilfe eines Farbmeßsystems der Firma Datacolor vermessen. Dabei wird die zu vermessende Probe in einer Einspannvorrichtung am Spektralphotometer fixiert und die Remissionswerte über den Bereich des sichtbaren Lichtes von 390 - 700 nm im Abstand von 10 nm gemessen und über einen Rechner (Minicomputer HP 2113 E) verarbeitet. Das Rechnerprogramm ermittelt die Normfarbwerte nach dem CIE-System (Commission Internationale de l'Eclairage) entsprechend DIN 5033 und rechnet sie in Farbabstandszahlen nach DIN 6174 um.

...

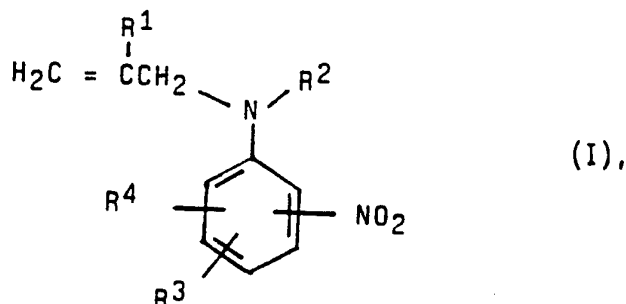
Tabelle 2

Verbindung	Nuance des gefärbten Haares	Gesamt-Farbabstand (DE-Wert)
1	Violettbraun	3,7
2	Blauviolett	7,4
3	Purpur	4,1
7	Dunkelolivgelb	6,1
8	Purpurrot	12,56
9	Orangerot	19,9
10	Rotviolett	15,75

...

Patentansprüche

1. Allylamino-nitroaromaten der Formel I



wobei R^1 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R^2 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Allylgruppe $\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}_2$ darstellt, wobei R^5 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, R^3 Carboxyl, Hydroxy, Nitro, Halogen oder eine Gruppe NR^6R^7 bedeutet, worin R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Hydroxy- oder Dihydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen oder eine Allylgruppe $\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^8)=\text{CH}_2$ bedeuten, wobei R^8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht und R^4 Wasserstoff oder Nitro darstellt, mit der Maßgabe, daß R^3 und R^4 nicht gleichzeitig Nitro bedeuten.

2. Allylamino-nitroaromaten der Formel I, wobei die NO_2 -Gruppe in para-Position zur Allylamino-Gruppe $\text{N}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ steht, R^3 gleich Hydroxy ist und R^4 Wasserstoff bedeutet.
3. Allylamino-nitroaromaten der Formel I, wobei die NO_2 -Gruppe in ortho-Position zur Allylamino-Gruppe $\text{N}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ steht, R^3

...

gleich NR^6R^7 ist und in para-Position zur Allylamino-Gruppe $\text{N}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$ steht und R^4 Wasserstoff bedeutet.

4. Allylamino-nitroaromaten der Formel I nach Anspruch 3, wobei R^1 und R^2 Wasserstoffe darstellen und R^6 und R^7 identische Gruppen sind; vorzugsweise 3-Nitro-4-allylamino-aminobenzol.
5. Verwendung von Allylamino-nitroaromaten der Formel I nach Anspruch 1 bis 4 zum Färben von Fasern natürlichen Ursprungs und synthetischen Fasern.
6. Verwendung von Allylamino-notroaromaten der Formel I nach Anspruch 1 bis 5 zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren.
7. Haarfärbemittel enthaltend Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 bis 4 in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, und einen wasserhaltigen kosmetischen Träger.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/03303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A 61 K 7/13, C 09 B 51/00, C 07 C 211/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A 61 K 7/00, C 09 B 51/00, C 07 C 211/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A1, 0 353 130 (RHONE POULENC) 31 January 1990 (31.01.90), Claims ---	1-4
A	EP, A1, 0 378 463 (RHONE POULENC) 18 July 1990 (18.07.90), page 2, line 42 - page 3, line 14. ---	1-4
A	DE, B2, 1 924 249 (BRISTOL-MYERS) 01 June 1978 (01.06.78) the whole document. ---	1-7
A	DE, A1, 3 425 151 (HENKEL) 16 January 1986 (16.01.86), Claims cited in the application ---	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 1994 (08.03.94)

Date of mailing of the international search report

11 April 1994 (11.04.94)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

A 61 K 7/13, C 09 B 51/00, C 07 C 211/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A 61 K 7/00, C 09 B 51/00, C 07 C 211/00

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A1, 0 353 130 (RHONE POULENC) 31 Jänner 1990 (31.01.90), Patentansprüche. --	1-4
A	EP, A1, 0 378 463 (RHONE POULENC) 18 Juli 1990 (18.07.90), Seite 2, Zeile 42 - Seite 3, Zeile 14. --	1-4
A	DE, B2, 1 924 249 (BRISTOL-MYERS) 01 Juni 1978 (01.06.78), ganzes Dokument. --	1-7
A	DE, A1, 3 425 151 (HENKEL) 16 Jänner 1986 (16.01.86),	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

08 März 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11. 04. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

IRMLER e.h.

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	Patentansprüche (in der Beschreibung genannt). -----	

ANHANG

ANNEX

ANNEXE

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 93/03303 SAE 82498

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A1 353130	31-01-90	AT E 74901	15-05-92
		DE C0 68901227	21-05-92
		EP B1 353130	15-04-92
		FR A1 2634761	02-02-90
		FR B1 2634761	23-11-90
		JP A2 2069445	08-03-90
		JP B4 5051575	03-08-93
		US A 5189220	23-02-93
EP A1 378463	18-07-90	CA AA 2007570	12-07-90
		FR A1 2641533	13-07-90
		FR B1 2641533	05-04-91
		HU A0 900122	28-03-90
		HU A2 53061	28-09-90
		IL A0 93000	17-09-90
		JP A2 2262542	25-10-90
DE B2 1924249	01-06-78	BE A 732997	16-10-69
		CH A 521423	15-04-72
		DE A 1924249	27-11-69
		DE C3 1924249	25-01-79
		FR A5 2008431	23-01-70
		GB A 1262752	09-02-72
		IT A 1003504	10-06-76
		JP B4 54000895	18-01-79
		NL A 6907343	17-11-69
		NL B 144588	15-01-75
		SE B 371816	02-12-74
		SE C 371816	13-03-75
		US A 3591638	06-07-71
		US A 3794676	26-02-74
DE A1 3425151	16-01-86	AT E 47033	15-10-89
		DE C0 3573531	16-11-89
		DK A0 3098/85	05-07-85
		DK A 3098/85	08-01-86
		DK B 163564	16-03-92
		DK C 163564	03-08-92
		EP A1 170069	05-02-86
		EP B1 170069	11-10-89
		FI A0 852675	05-07-85
		FI A 852675	08-01-86
		FI B 80208	31-01-90
		FI C 80208	10-05-90
		JP A2 61024513	03-02-86
		JP B4 4069604	06-11-92
		NO A 852731	08-01-86
		NO B 167437	29-07-91
		NO C 167437	06-11-91
		US A 4619666	28-10-86