



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8502230**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Verfsamenstelling voor keratinevezels, die ten minste een co-oplosbaar gemaakt N-gesubstitueerd 2-nitro-p-fenyleendiamine bevat en werkwijze voor het verven van keratinevezels.**
- ⑤1 Int.Cl⁴.: A61K7/13.
- ⑦1 Aanvrager: Société Anonyme dite: L'Oréal te Parijs, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8502230.
- ②2 Ingediend 12 augustus 1985.
- ③2 Voorrang vanaf 13 augustus 1984.
- ③3 Land van voorrang: Luxemburg (LU).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 85501 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 maart 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Verfsamenstelling voor keratinevezels, die ten minste een co-oplosbaar gemaakt N-gesubstitueerd 2-nitro-p-fenyleendiamine bevat en werkwijze voor het verven van keratinevezels.

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verfsamenstelling voor keratinevezels en in het bijzonder voor levend menselijk haar, die ten minste een directe nitrokleurstof van de reeks van de N-gesubstitueerde 2-nitro-parafenyleendiaminen bevat. De uitvinding heeft eveneens betrekking op een verfwerkwijze onder toepassing van
10 deze samenstellingen.

Het is bekend de nitro-parafenyleendiaminen en hun substitutieproducten te gebruiken bij de samenstelling van verfoplossingen voor het verven van keratinevezels.

Deze kleurstoffen verlenen aan het haar een directe ook semi-permanent genoemde kleur en zij kunnen eveneens gebruikt worden in oxydatieverfsamenstellingen voor het verkrijgen met oxydatiekleurstoffen van aanvullende weerschijnen en nuances, die rijk aan weerschijn zijn.

Bij capillaire kleuring zijn blauwe, rode, lichtpaarse en violette tinten noodzakelijk als componenten, die het mogelijk maken tot gewenste tinten te komen en men heeft reeds voorgesteld als capillaire directe kleurstoffen van dit type derivaten van 2-nitro-parafenyleendiaminen toe te passen, waarvan de aminogroep op de plaats 4 mono- of digesubstitueerd is, de aminogroep op de plaats 1 eventueel mono-gesubstitueerd kan zijn en de aromatische ring al of niet gesubstitueerd kan
25 zijn op de overblijvende plaatsen.

Deze klassieke derivaten van het 2-nitro-parafenyleendiamine zijn meestal onvoldoende in water oplosbaar of dispergeerbaar, hetgeen een gewichtig nadeel voorstelt bij de capillaire kleuring voor het bereiken van donkere nuances; wanneer de kleurstof niet in het verfmilieu oplosbaar wordt gemaakt, brengt dit verfonregelmaticheden voort met een groot risico veel zwakke kleuringen te verkrijgen dan die voorzien zijn. In feite gebeurt in het bijzondere geval van verfformuleringen, die rijk aan kleurstoffen zijn voor het verkrijgen van gevarieerde nuances of in het geval van weinig oplosbare dragers, dat de kleurstoffen herkristalliseren, in het verfbad blijven en niet op het haar gaan.
35

De verfpreparaten, die gemaakt zijn uit derivaten van 2-nitro-parafenyleendiamine, waarvan de aminogroep op de plaats 4 mono- of digesubstitueerd is en waarvan de aminogroep op de plaats 1 eventueel mono-gesubstitueerd kan zijn, de aromatische ring al of niet op de overblijvende plaatsen gesubstitueerd kan zijn, hebben dus tot dusverre
40

5502230

niet geheel aan de behoeften van een goede kleuring voldaan.

Op geheel verrassende wijze heeft aanvraagster ontdekt, dat door het invoeren van een xanthinederivaat in een verfsamenstelling, die ten minste een directe rode, lichtpaarse, blauwe of violette nitrokleur-
 5 stof bevat, bestaande uit een 2-nitro-parafenyleendiamine, waarvan de aminogroep op de plaats 4 mono- of di-gesubstitueerd is met kleinmoleculige alkyl- of hydroxyalkylgroepen, en waarvan de aminogroep op de plaats 1 eventueel mono-gesubstitueerd is met een kleinmoleculige alkyl- of hydroxyalkylgroep, waarbij de aromatisch ring al of niet op de para-
 10 plaats ten opzichte van NO_2 gesubstitueerd kan zijn, men de oplosbaarheid van de directe rode, lichtpaarse, blauwe of violette kleurstof-(fen) door een co-oplosbaarmakend verschijnsel verbetert.

De verfsamenstellingen volgens de uitvinding hebben het voordeel beter het potentiële verfvermogen van de directe nitrokleurstof van
 15 de reeks van de 2-nitro-parafenyleendiaminen, gesubstitueerd zoals hiervoor aangegeven, te gebruiken.

In feite maakt het ingevoerde co-oplosbaarmakende middel het mogelijk de risico's van herkristallisatie van de directe nitrokleurstoffen van de reeks van de 2-nitro-parafenyleendiaminen in de verfformulerin-
 20 gen, die rijk zijn aan deze kleurstoffen of in verfformuleringen op een weinig oplosbaarmakende drager te vermijden. Het in de samenstelling volgens de uitvinding gebruikte co-oplosbaarmakende middel heeft eveneens het voordeel niet gekleurd te zijn en in het geheel niet te veranderen, tengevolge waarvan de oorspronkelijk gewenste nuances resulteren
 25 uit de combinatie van verscheidene kleurstoffen met verschillende kleuren.

De onderhavige uitvinding heeft derhalve betrekking op een verfsamenstelling voor keratinevezels en meer in het bijzonder voor menselijk haar, die in een geschikte drager ten minste een directe nitro-
 30 kleurstof van de 2-nitro-parafenyleendiaminen met formule I, waarin R_1 waterstof, een klein-alkylgroep met 1 of 2 koolstofatomen of een β -hydroxyethylgroep voorstelt,
 R_2 een β -hydroxyethylgroep voorstelt,
 R_3 waterstof, ene klein-alkylgroep met 1 of 2 koolstofatomen of een
 35 β -hydroxyethylgroep voorstelt,
 R_4 waterstof, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen of een halogeenatoom voorstelt, met dien verstande dat, wanneer R_4 van waterstof verschilt, R_3 waterstof voorstelt,
 in vrije vorm of in zoutvorm, bevat,
 40 met het kenmerk, dat de samenstelling eveneens ten minste een xanthine-

8502230

derivaat, beantwoordend aan formule 2 bevat, waarin

n 0 of 1 is,

R'_1 en R'_2 een waterstofatoom, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen of een klein-hydroxyalkylgroep met 2 of 3 koolstofato-

men voorstellen,

R'_3 een waterstofatoom voorstelt,

R'_4 een waterstofatoom, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen, een klein-alkoxygroep met 1 tot 4 koolstofatomen of een halogeenatoom voorstelt, waarbij R'_4 bovendien een oxogroep kan voorstellen,

10 wanneer R'_1 , R'_2 en R'_5 H zijn en n 1 is,

R'_5 een waterstofatoom, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen, een kleinmoleculige mono- of polyhydroxyalkylgroep, een N-(2'-hydroxyethyl)-, N-3-methylamino-2-hydroxypropylketen; een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen gesubstitueerd met een heterocyclische

15 ring met 2 identieke heteroatomen zoals stikstof of verschillende heteroatomen zoals stikstof en zuurstof en meer in het bijzonder een 1-piperidinoethyl-, 1-piperazinoethyl-, 4-morfolinomethyl- of 4-morfolinoethylgroep, een azijnzuurgroep of een 3-propaansulfonzuurgroep voorstelt,

20 waarbij R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 en R'_5 niet gelijktijdig waterstof kunnen voorstellen,

waarbij de verbindingen met formule 2 in vrije vorm of in zoutvorm met anorganische of organische zuren aanwezig zijn.

De verbindingen met formule 2, die met voordeel gekozen worden in 25 de verfsamenstellingen volgens de uitvinding, zijn theofylline, caffeine, 7-(2,3-dihydroxypropyl)theofylline en urinezuur.

Onder de verbindingen met formule 1, waarvan de oplosbaarheid kan toenemen dankzij de aanwezigheid van de verbinding met formule 2, kan men vermelden:

30 a) de verbinding waarin R_1 methyl is, R_2 en R_3 β -hydroxyethyl zijn en R_4 H is,

b) de verbinding waarin R_1 en R_3 methyl zijn, R_2 β -hydroxyethyl is en R_4 H is,

c) de verbinding, waarin R_1 , R_2 en R_3 β -hydroxyethyl zijn en 35 R_4 H is,

d) de verbinding, waarin R_1 en R_3 H zijn, R_2 β -hydroxyethyl is en R_4 methyl is,

alsmede de overeenkomstige zuurzouten.

Ter verklaring heeft men in de volgende tabel de -grenzen van de 40 oplosbaarheid bij 18°C van een kleurstof met formule 1 bij aanwezigheid

8502230

van een vaste hoeveelheid verscheidene verbindingen met formule 2 gehergroepeerd, waarbij deze oplosbaarheidsgrenzen in de volgende samenstelling zijn gemeten:

5	verbinding met formule 2	y	g
	verbinding met formule 1	x	g
	ethyleenglycolmonoethylether	10	g
	2-amino-2-methylpropanol-1 q.s.p.	pH 9,6	
	water q.s.p.	100	g

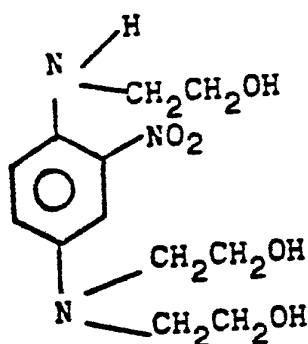
10

x is de maximale hoeveelheid van de beoogde kleurstof met formule 1, die men in de aldus gedefiniëerde bijzondere drager kan oplossen.

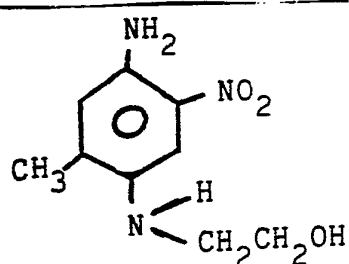
Om de oplosbaarheden te bepalen gaat men op de volgende wijze te werk: men disperseert een grote overmaat kleurstof met formule 1 met

- 15 y g van de verbinding met formule 2 in de hiervoor beschreven cosmetische basis. De samenstelling wordt gedurende 15 minuten op 60°C (waterbad) gelaten, daarna onder roeren gedurende 30 minuten met omgevingslucht afgekoeld (waarbij wordt gecontroleerd dat de omgevingstemperatuur boven 18°C is). Na afloop van deze 30 minuten wordt de samenstelling in een op 18°C gehouden omhulsel gebracht. De samenstelling moet
- 20 daar ten minste gedurende 48 uren verblijven. Na het verlaten van het omhulsel wordt de samenstelling onmiddellijk gefiltreerd. De verkregen filtraten worden vervolgens geanalyseerd door vloeistofchromatografie met grote prestatie (HPLC) voor het bepalen van het gehalte aan kleur-
- 25 stoffen.

Kleurstof met formule 1	Oplosbaarheidsgrenzen van de kleurstof met formule 1			
	alleen	verenigd met de verbinding met formule 2		
		Y = 1,5 g		
	y = 0	caffëine	theofylline	7-[2,3-dihydroxypropyl]- theofylline



0,74 %	1,90 %	1,69 %	1,45 %
	(2,57)*	(2,28)*	(1,96)*



0,07 %	0,41 %	0,19 %	0,24%
	(5,86)*	(2,71)*	(3,43)*

* Het tussen haakjes aangegeven getal geeft de verbetering van de oplosbaarheid van de kleurstof met formule 1 bij aanwezigheid van de verbinding met formule 2 aan. Aldus is de kleurstof met formule 1 : 1-N-(β-hydroxyethylamino-2-nitro-4-N',N'-(bis-β-hydroxyethyl)amino-benzeen 2,57 maal meer oplosbaar in de geciteerde drager, wanneer de hoeveelheid cafeïne in deze drager van 0 tot 1,5 gaat.

De verbindingen met formule 1 zijn in het bijzonder beschreven in de Franse octrooischriften 1.101.904, 1.411.124, 1.454.313, 1.454.314, alsmede in het Amerikaanse octrooischrift 3.168.442 en in de Franse octrooiaanvraag 81-19.393.

5 De verbindingen met formule 2 zijn aan de deskundige welbekend.

Volgens voorkeursuitvoeringsvormen is (of zijn) de verbinding(en) met formule 1 (en/of de overeenkomstige zouten) in de verfsamenstelling volgens de uitvinding aanwezig bij een concentratie gelegen tussen 0,05 en 5 gew.% en in het bijzonder tussen 0,1 en 3 gew.%, uitgedrukt als
10 vrije base, betrokken op het totale gewicht van de samenstelling, is (of zijn) de verbinding(en) met formule 2 (en/of de overeenkomstige zouten) in de samenstelling aanwezig bij een concentratie gelegen tussen 0,1 en 5 gew.% en bij voorkeur tussen 0,3 en 3 gew.%, uitgedrukt als vrije base, betrokken op het totale gewicht van de samenstelling.

15 De verfsamenstellingen volgens de uitvinding kunnen behalve de verbindingen met de formules 1 en 2 in vrije vorm of in zoutvorm:

1) oxydatiebasen zoals parafenyleendiaminen, paraaminofenolen en heterocyclische basen,

2) een of meer koppelingsmiddelen behorend tot de klasse van de
20 metafenyleendiaminen, metaaminofenolen, metadifenolen of nog tot de heterocyclische koppelingsmiddelen, wanneer de samenstelling ten minste een oxydatiebase bevat,

3) orthofenyleendiaminen en orthoaminofenolen, die eventueel substituenten in de kern of in de aminogroepen bevatten ofwel orthodi-
25 fenol,

4) kleurstofvoorprodukten van de benzeenreeks, die in de kern ten minste drie substituenten gekozen uit de groep bestaande uit hydroxyl-, methoxy- of aminogroepen, dragen,

5) kleurstofvoorprodukten van de naftaleenreeks,

30 6) leucoderivaten van indoanilinen, indofenolen of indoaminen,

7) directe nitrokleurstoffen verschillend van die met de formules 1 en 2,

8) geen nitrogroepen bevattende directe kleurstoffen zoals bijvoorbeeld azokleurstoffen en antrachinonkleurstoffen, bevatten.

35 De verfsamenstellingen volgens de uitvinding kunnen als geschikte drager water en/of op het cosmetische vlak aanvaardbare organische oplosmiddelen bevatten en meer in het bijzonder alcoholen zoals ethanol, ispropanol, benzylalcohol, fenylethylalcohol, of glycolen of glycol-ethers zoals bijvoorbeeld ethyleenglycol en de monomethyl-, monoethyl-
40 en monobutylethers ervan, propyleenglycol, butyleenglycol, dipropyleen-

3502230

glycol alsmede de alkylethers van diëthyleenglycol zoals bijvoorbeeld de monoëthylether en monobutylether van diëthyleenglycol, bij concentraties gelegen tussen 0,5 en 20 en bij voorkeur tussen 2 en 10 gew.% betrokken op het totale gewicht van de samenstelling.

- 5 Men kan eveneens aan de samenstelling volgens de uitvinding vetamiden toevoegen, zoals de mono- en diëthanolamiden van zuren afgeleid van copra, laurinezuur of oleïnezuur, bij concentraties gelegen tussen 0,05 en 10 gew.%.

- 10 Men kan eveneens aan de samenstelling volgens de uitvinding anionogene, kationogene, niet-ionogene of amfotere oppervlakte-actieve middelen of hun mengsels toevoegen. Bij voorkeur zijn de oppervlakte-actieve middelen in de samenstelling volgens de uitvinding aanwezig in een verhouding gelegen tussen 0,1 en 50 gew.% en met voordeel tussen 1 en 20 gew.% betrokken op het totale gewicht van de samenstelling.

- 15 Onder de oppervlakte-actieve middelen kan men meer in het bijzonder de alleen of in mengsel gebruikte anionogene oppervlakte-actieve middelen vermelden zoals in het bijzonder de alkalimetaalzouten, de magnesiumzouten, de ammoniumzouten, de aminezouten of de alkanolaminezouten van de volgende verbindingen:

- 20 alkylsulfaten, alkylethersulfaten, al of niet geëthoxyeerde alkylamidesulfaten, alkylsulfonaten, alkylamidesulfonaten, α -alkeensulfonaten, alkylsulfoacetaten, waarbij de alkylgroepen van deze verbindingen een rechte keten met 12 tot 18 koolstofatomen hebben.

- 25 Het is eveneens mogelijk in de vorm van de hiervoor vermelde zouten vetzuren, zoals laurinezuur, myristinezuur, oleïnezuur, ricinolzuur, palmitinezuur, stearinezuur, zuren van copraolie of gehydrogeeneerde copraolie, polyglycolethercarbonsuren te gebruiken.

- Als kationogene oppervlakte-actieve middelen kan men meer in het 30 bijzonder de zouten van vetaminen, de quaternaire ammoniumzouten zoals de alkyl dimethylbenzylammonium-, alkyltrimethylammonium-, alkyl dimethylhydroxyethylammonium-, dimethyldialkylammoniumchloriden en -bromiden, de alkylpyridiniumzouten en de imidazolinederivaten vermelden. De alkylgroepen van de genoemde quaternaire ammoniumderivaten zijn 35 groepen met lange keten met bij voorkeur tussen 12 en 18 koolstofatomen.

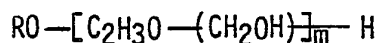
Men kan eveneens de aminenoxiden onder deze verbindingen met kationogeen karakter vermelden.

- Onder de amfotere oppervlakte-actieve middelen, die gebruikt kunnen worden, kan men in het bijzonder de alkylamino(mono- en di-)propio-

2502230

naten, de betaïnen zoals de alkylbetaïnen, de N-alkyl-sulfobetaïnen, de N-alkylaminobetaïnen, waarbij de alkylgroep tussen 1 en 22 koolstofatomen heeft, de cycloimidiniums zoals de alkylimidazolinen, vermelden.

- 5 Onder de niet-ionogene oppervlakte-actieve middelen, die eventueel in de samenstellingen volgens de uitvinding gebruikt kunnen worden, kan men de condensatieprodukten van een monoalcohol, een alkylfenol, een amine of een α -diol, met glycidol, zoals de verbindingen bereid volgens de Franse octrooischriften 2.091.516, 2.169.787 en 2.328.763,
- 10 de verbindingen met de formule:



- waarin R een alkyl-, alkenyl- of alkylarylgroep met 8 tot 22 koolstof-
 15 atomen betekent, m een geheel getal tussen 1 t/m 10 is, de gepolyethoxyleerde of gepolyglyceroleerde alcoholen, alkylfenolen of vetzuren met lineaire vetketen met 8 tot 18 koolstofatomen, condensatieprodukten van ethyleenoxide en propyleenoxide met vetalcoholen, de gepolyethoxyleerde vetaminen, die ten minste 5 mol ethyleenoxide bevatten en
 20 en gepolyethoxyleerde vetaminen, vermelden.

- De verdikkingsmiddelen, die men aan de samenstelling volgens de uitvinding kan toevoegen, kunnen met voordeel genomen worden uit de groep bestaande uit natriumalginaat, arabische gom, guar-gom, cellulosederivaten zoals methylcellulose, hydroxyethylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose, het natriumzout van carboxymethylcellulose en
 25 acrylzuurpolymeren en men kan eveneens anorganische verdikkingsmiddelen zoals bentoniet gebruiken.

- Deze verdikkingsmiddelen worden alleen of gemengd gebruikt en zijn bij voorkeur aanwezig in een verhouding gelegen tussen 0,5 en 5 gew.%
 30 betrokken op het totale gewicht van de samenstelling en met voordeel tussen 0,5 en 3 gew.%.

- De verfsamenstellingen volgens de uitvinding kunnen met zure, neutrale of alkalische pH geformuleerd worden, waarbij de pH van 4 tot 10,5 en bij voorkeur van 6 tot 10 kan variëren. Onder de alkalisch
 35 makende middelen, die gebruikt kunnen worden, kan men de alkanolaminen, de alkalimetaal- of ammoniumhydroxiden en -carbonaten vermelden. Onder de zuur makende middelen, die gebruikt kunnen worden, kan men melkzuur, azijnzuur, wijnsteen zuur, fosforzuur, zoutzuur en citroenzuur vermelden.

- 40 De verfsamenstellingen kunnen bovendien verschillende gebruikelijk-

8502230

ke toevoegsels bevatten, zoals anti-oxydatiemiddelen, parfums, sequestrermiddelen, filmvormende middelen en behandelingsmiddelen, dispergeermiddelen, haarconditioneermiddelen, conserveermiddelen, opaak makende middelen, alsmede elk ander toevoegsel, dat gewoonlijk in de cosmetiek gebruikt wordt.

De verfsamenstelling volgens de uitvinding kan zich in verschillende gebruikelijke vormen voor het verven van haar voordoen, zoals verdikte of in gelvorm gebrachte vloeistoffen, cremes, schuimen in aerosolen of alle andere geschikte vormen voor het uitvoeren van een verving van keratinevezels.

De verfsamenstelling volgens de uitvinding wordt, wanneer zij ten minste een oxydatiebase bevat, op het tijdstip van toepassing gemengd met oxydatiemiddelen zoals peroxiden en alkalimetaalperzouten zoals waterstofperoxide, natriumperoxide, kaliumperoxide, natriumperboraat, natriumpercarbonaat en ureumperoxide.

De onderhavige uitvinding heeft eveneens betrekking op een nieuwe werkwijze voor het verven van keratinevezels en in het bijzonder menselijk haar, met het kenmerk, dat men de hiervoor gedefiniëerde verfsamenstelling laat inwerken op droge of vochtige keratinevezels. Men kan de samenstellingen volgens de uitvinding als niet-spoellotions gebruiken, wanneer de samenstellingen geen oxydatiekleurstof bevatten, d.w.z., dat men de samenstellingen volgens de uitvinding op de keratinevezels aanbrengt, waarna men droogt zonder tussentijdse spoeling. Bij de andere toepassingsvormen brengt men de verfsamenstellingen volgens de uitvinding gedurende een rusttijd, die varieert tussen 3 en 60 minuten, bij voorkeur tussen 5 en 45 minuten, op de keratinevezels aan, daarna spoelt men, wast men eventueel, spoelt men opnieuw en droogt men.

De verfsamenstellingen volgens de uitvinding kunnen op natuurlijk of geverfd, al of niet gepermanent haar of op sterk of licht ontkleurd en eventueel gepermanent haar worden aangebracht.

VOORBEELD I

Men bereidt de volgende samenstelling:

	1-N-(β -hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-	
5	N',B'-(bis- β -hydroxyethyl)aminobenzeeen	1,8 g
	1-N-(β -hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-	
	N'-(β -hydroxyethyl)aminobenzeeen	0,1 g
	2-methoxy-1-N-(β -hydroxyethyl)amino-4-nitrobenzeen	0,1 g
	(3-N-methylamino-4-nitro)fenoxyethanol	0,1 g
10	1-amino-2-nitro-4-N-(β -hydroxyethyl)aminobenzeeen	0,3 g
	(3-N-methylamino-4-nitro)fenyl- β , α -dihydroxypropylether	0,6 g
	caffeine	1,6 g
	laurinezuurdiethanolamide	2,5 g
	laurinezuur	1,5 g
15	laurylalcohol met 40 mol ethyleenoxide	3,0 g
	2-ethoxyethanol	5,0 g
	hydroxyethylcellulose verkocht door de firma	
	HERCULES onder de naam "Natrosol 250 HHR"	0,1 g
	2-amino-2-methylpropanol-1 q.s.p.	pH = 9,5
20	gedemineraliseerd water q.s.p.	100 g

Men brengt deze samenstelling gedurende 30 minuten op kastanje-bruin hoofdhaar aan.

Na spoelen en drogen verkrijgt men een bruinviolette kleur.

25

VOORBEELD II

Men bereidt de volgende samenstelling:

	1-N-methylamino-2-nitro-4-N'-methyl-	
	N'-(β -hydroxyethyl)aminobenzeeen	0,3 g
30	2-amino-4-methyl-5-(N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzeen	0,2 g
	[4-N-(β -hydroxyethyl)amino-3-nitro] fenoxylethanol	1,0 g
	7-(2,3-dihydroxypropyl)-theofylline	0,9 g
	nonylfenol met 9 mol ethyleenoxide	8,0 g
	oliezuurdiethanolamide	2,0 g
35	2-butoxyethanol	10,0 g
	hydroxypropylcellulose verkocht door de firma HERCULES	
	onder de benaming "KLUGEL G"	0,15 g
	2-amino-2-methylpropanol-1 q.s.p.	pH = 9,0
	gedemineraliseerd water q.s.p.	100 g

40

8502230

Men brengt gedurende 20 minuten deze samenstelling op lichtkastanjebruin haar aan.

Men spoelt en men droogt; men verkrijgt een koperrode kleuring.

5

VOORBEELD III

Men bereidt de volgende samenstelling:

	1,4-diaminobenzeen	0,2 g
	1-amino-4-hydroxybenzeen	0,1 g
	1-amino-4-methyl-3-hydroxybenzeen	0,05 g
10	2-amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)aminonitrobenzeen	0,25 g
	7-(2,3-dihydroxypropyl)theofylline	1,5 g
	cetyl- en stearylalcohol als 50/50 mengsel	18,0 g
	2-octyldodecanol	3,0 g
	cetylstearylalcohol met 15 mol methyleenoxide	3,0 g
15	ammoniumlaurylsulfaat	12,0 g
	natriumwaterstofsulfiet (35°Bè)	2,0 g
	ammoniak (22°Bè)	10,0 g
	gedemineraliseerd water q.s.p.	100 g

20 Deze creme wordt op het tijdstip van toepassing met 1,5 maal zijn gewicht van een oxyderende melk met 20 vol.delen waterstofperoxide verdund. Na het mengen wordt de verkregen nieuwe creme gedurende 30 minuten op een lichtkastanjebruin hoofdhaar aangebracht.

Na spoeling, gevolgd door een shampoo-behandeling, droogt men het
25 haar; men verkrijgt een roodbruine donkere blonde kleuring.

VOORBEELD IV

Men bereidt de volgende samenstelling:

	2-amino-4-chloor-5-N-(β -hydroxyethyl)aminonitrobenzeen	0,6 g
30	[4-N-(β -hydroxyethyl)amino-3-nitro]	
	fenyl- β , γ -dihydroxypropylether	0,4 g
	1-N-methylamino-2-nitro-4-N',N'-(bis- β -hydroxyethyl)aminobenzeen	0,15 g
	1-N-(β -methoxyethyl)amino-4-aminobenzeendichloorhydraat	0,4 g
35	(2,4-diamino)fenoxyethanoldichloorhydraat	0,05 g
	1,4-dihydroxybenzeen	0,15 g
	1-amino-3-hydroxybenzeen	0,1 g
	1,3-dihydroxybenzeen	0,25 g
	theofylline	1,6 g
40	oleylalcohol geglyceroleerd met twee mol glycerol	5,0 g

8502230

	oleylalcohol geglyceroleerd met vier mol glycerol	5,0 g
	oliezuur	5,0 g
	oliezuurdiëthanolamide	12,0 g
	oliezuurdiëthanolamine	5,0 g
5	ethanol	10,0 g
	2-ethoxyethanol	12,0 g
	ethyleendiaminotetraazijnzuur	0,2 g
	ammoniak (22°Bè)	10,2 g
	natriumwaterstofsulfiet (35°Bè)	1,3 g
10	gedemineraliseerd water q.s.p.	100 g.

Deze vloeistof wordt op het tijdstip van toepassing met een gelijk gewicht waterstofperoxide van 20 vol.% verdund. De verkregen gel wordt gedurende 30 minuten op een kastanjebruin hoofdhaar aangebracht. De na
 15 spoeling, shampooobehandeling en droging verkregen nuance is een licht-violet kastanjebruin.

VOORBEELD V

Men bereidt de volgende samenstelling:

20	1-N-methylamino-2-nitro-4-N',N'-bis(β-hydroxyethyl)-aminobenzeen	1,1 g
	1-N-(β-hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[N'-methyl-N'-(β-hydroxyethyl)]aminobenzeen	0,1 g
	(3-N-methylamino-4-nitro)fenyl-β,β'-dihydroxypropylether	0,6 g
25	2-amino-4-methyl-5-N-(β-hydroxyethyl)aminonitrobenzeen	0,05 g
	theofylline	1,5 g
	nonylfenol met 9 mol ethyleenoxide	8,0 g
	laurinezuurdiëthanolamide	2,0 g
	2-butoxyethanol	10,0 g
30	hydroxypropylcellulose verkocht onder de benaming "KLUGEL G" door de firma HERCULES	0,15 g
	monoethanolamine q.s.p.	pH = 9,5
	gedemineraliseerd water q.s.p.	100 g

35 Men brengt deze vloeistof gedurende 20 minuten op een kastanjebruin hoofdhaar aan; men spoelt en men droogt; men verkrijgt een as-grauwe kastanjebruine kleuring.

C O N C L U S I E S

1. Verfsamenstelling voor keratinevezels en meer in het bijzonder menselijk haar, die in een geschikte drager ten minste een directe nitrokleurstof van de reeks van de 2-nitro-parafenyleendiaminen met de
- 5 formule 1, waarin
- R_1 waterstof, een klein-alkylgroep met 1 of 2 koolstofatomen of een β -hydroxyethylgroep voorstelt,
- R_2 een β -hydroxyethylgroep voorstelt,
- R_3 waterstof, een klein-alkylgroep met 1 of 2 koolstofatomen of een
- 10 β -hydroxyethylgroep voorstelt,
- R_4 waterstof, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen of een halogeenatoom voorstelt, met dien verstande dat, wanneer R_4 van waterstof verschilt, R_3 waterstof voorstelt,
- in vrije vorm of in zoutvorm, bevat,
- 15 met het kenmerk, dat de samenstelling eveneens ten minste een xanthine-derivaat, met de formule 2, bevat, waarin
- n 0 of 1 is,
- R'_1 en R'_2 een waterstofatoom, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen of een klein-hydroxyalkylgroep met 2 of 3 koolstofato-
- 20 men voorstellen,
- R'_3 een waterstofatoom voorstelt,
- R'_4 een waterstofatoom, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen, een klein-alkoxygroep met 1 tot 4 koolstofatomen of een halogeenatoom voorstelt, waarbij R'_4 bovendien een oxogroep kan voorstellen,
- 25 wanneer R'_1 , R'_2 en R'_5 H zijn en n 1 is,
- R'_5 een waterstofatoom, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen, een klein-mono- of polyhydroxyalkylgroep, een N-(2'-hydroxyethyl)- of 3-N-methylamino-2-hydroxypropylketen, een klein-alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen gesubstitueerd met een heterocyclische ring met twee
- 30 identieke heteroatomen zoals stikstof of twee verschillende heteroatomen zoals stikstof en zuurstof en meer in het bijzonder een 1-piperidinöethyl-, 1-piperazinoöethyl-, 4-morfolinomethyl- of 4-morfolinoethylgroep, een azijnzuurgroep of een 3-propaansulfonzuurgroep voorstelt,
- 35 waarbij R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 en R'_5 niet gelijktijdig waterstof kunnen voorstellen,
- waarbij de verbindingen met formule 2 in vrije vorm of in zoutvorm met een anorganisch of organisch zuur aanwezig zijn.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zij ten
- 40 minste een verbinding met formule 2 gekozen uit de groep bestaande uit

8502230

theofylline, caffeine, 7-(2,3-dihydroxypropyl)theofylline en urine-zuur bevat.

3. Samenstelling volgens een van de conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat zij een verbinding met formule 1 bevat, waarin R₁ methyl is, R₂ en R₃ β -hydroxyethyl zijn en R₄ H is,

4. Samenstelling volgens een van de conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat zij een verbinding met formule 1 bevat, waarin R₁ en R₃ methyl zijn, R₂ β -hydroxyethyl is en R₄ H is,

5. Samenstelling volgens een van de conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat zij een verbinding met formule 1 bevat, waarin R₁, R₂ en R₃ β -hydroxyethyl zijn en R₄ H is,

6. Samenstelling volgens een van de conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat zij een verbinding met formule 1 bevat, waarin R₁ en R₃ H zijn, R₂ β -hydroxyethyl is en R₄ methyl is.

7. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de verbinding met formule 1, in vrije vorm of in zoutvorm in de samenstelling aanwezig is bij een concentratie gelegen tussen 0,05 en 5 gew.% en bij voorkeur tussen 0,1 en 3 gew.%, uitgedrukt als vrije base, betrokken op het totale gewicht van de samenstelling.

8. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 7, met het kenmerk, dat de verbinding met formule 2, in vrije vorm of in zoutvorm, in de samenstelling aanwezig is bij een concentratie gelegen tussen 0,1 en 5 en bij voorkeur tussen 0,3 en 3 gew.%, uitgedrukt als vrije base, betrokken op het totale gewicht van de samenstelling.

9. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 8, met het kenmerk, dat zij ten minste een oxydatiebase bevat, gekozen uit de groep bestaande uit de parafenyleendiaminen, de para-aminofenolen en de heterocyclische basen.

10. Samenstelling volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat zij ten minste een koppelingsmiddel bevat gekozen uit de groep bestaande uit de metafenyleendiaminen, de metaaminofenolen, de metadifenolen en de heterocyclische koppelingsmiddelen.

11. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 10, met het kenmerk, dat zij ten minste een orthofenyleendiamine en/of ten minste een ortho-aminofenol, eventueel in de kern of in de aminegroepen gesubstitueerd, ofwel ortho-difenol bevat.

12. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 11, met het kenmerk, dat zij ten minste een kleurstofvoorprodukt van de benzeenreeks bevat, dat in de kern ten minste drie substituenten draagt

8502230

gekozen uit de groep bestaande uit hydroxyl-, methoxy- of aminogroepen.

13. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 12, met het kenmerk, dat zij ten minste een kleurstofvoorprodukt van de naftaleenreeks bevat.

14. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 13, met het kenmerk, dat zij ten minste een leucoderivaat van indoaniline, indofenol of indamine bevat.

15 15. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 14, met het kenmerk, dat zij ten minste een directe nitrokleurstof bevat, die van die met formule 1 verschilt.

16. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 15, met het kenmerk, dat zij niet genitreerde directe kleurstoffen bevat en in het bijzonder ten minste een azo- of antrachinonkleurstof.

15 17. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 16, met het kenmerk, dat de geschikte drager uit water en/of een of meer organische oplosmiddelen bestaat, waarbij het (of de) oplosmiddel(en) tussen 0,5 en 20 en bij voorkeur tussen 0,2 en 10 gew.% betrokken op het totale gewicht van de samenstelling uitmaakt.

20 18. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 17, met het kenmerk, dat zij ten minste een vetamide en in het bijzonder het mono- of diëthanolamide van zuren afkomstig van copra, laurinezuur of oliezuur met een concentratie gelegen tussen 0,05 en 10 gew.%, bevat.

25 19. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 18, met het kenmerk, dat zij 0,1 tot 50 en bij voorkeur tussen 1 en 20 gew.% betrokken op het totale gewicht van de samenstelling van ten minste een oppervlakte-actief middel bevat.

30 20. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 19, met het kenmerk, dat zij ten minste een verdikkingsmiddel bij een concentratie gelegen tussen 0,5 en 5 gew.%, bij voorkeur 0,5 en 3 gew.% betrokken op het totale gewicht van de samenstelling bevat.

35 21. Samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 20, met het kenmerk, dat zij ten minste een toevoegsel bevat gekozen uit de groep bestaande uit anti-oxydatiemiddelen, parfums, sequestreermiddelen, filmvormende middelen, behandelingsmiddelen, dispergeermiddelen, haarconditioneringsmiddelen, conserveermiddelen en opaak makende middelen.

40 22. Verfsamenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 21, met het kenmerk, dat de pH ervan tussen 4 en 10,5 en bij voorkeur

tussen 6 en 10 ligt.

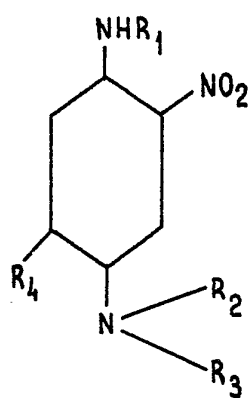
23. Verfsamenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 22, met het kenmerk, dat zij zich voordoet in de vorm van een verdikte of in gelvorm gebrachte vloeistof, creme of aerosol-schuim.

- 5 24. Werkwijze voor het verven van keratinevezels en in het bijzonder menselijk haar, met het kenmerk, dat men op de keratinevezels een samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 23 gedurende een verblijftijd, die varieert tussen 3 en 60 minuten laat inwerken, dat men spoelt, dat men eventueel wast en opnieuw spoelt, en dat men de
10 keratinevezels droogt.

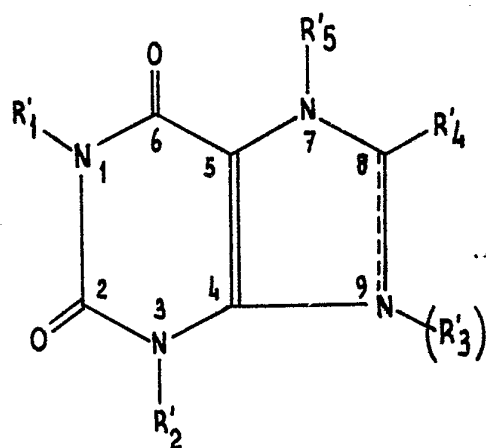
25. Werkwijze volgens conclusie 24, waarbij de toegepaste verfsamenstelling ten minste een oxydatiebase bevat, met het kenmerk, dat men op het tijdstip van toepassing aan de gebruikte verfsamenstelling een voldoende hoeveelheid oxydatiemiddel toevoegt.

- 15 26. Werkwijze voor het verven van keratinevezels en in het bijzonder menselijk haar, met het kenmerk, dat men op de keratinevezels een samenstelling volgens een of meer van de conclusies 1 tot 8 en 15 tot 23 aanbrengt en dat men vervolgens zonder tussentijdse spoeling droogt.

1.



2.



8502230