



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 164236

(51) Int. Cl.⁸ C 07 C 215/76, A 61 K 7/13

(83)

(21) Patentøknad nr. 862737
(22) Inngivelsesdag 07.07.86
(24) Løpedag 07.07.86
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 09.01.87
(44) Utlegningsdag 05.06.90
(72) Oppfinner DAVID ROSE, Hilden,
EDGAR LIESKE, Düsseldorf,
NORBERT MAAK, Neuss,
DE.

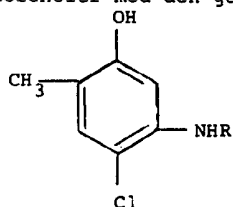
(71)(73) Søker/Patenthaver HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN,
Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen,
DE.

(74) Fullmektig Lars Brevig,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 08.07.85, DE, nr. 3524329.

(54) Oppfinnelsens benevnelse NYE AMINOFENOLER, DERES ANVENDELSE I
OKSYDASJONSHÅRFARVEMIDLER SAMT SLIKE
HÅRFARVEMIDLER.

(57) Sammendrag m-aminofenoler med den generelle formel
I



(I)

hvor R betyr hydrogen, en alkylgruppe med 1-4 C-atomer, eller en hydroksyalkylgruppe med 2 til 4 C-atomer, og deres vannoppløselige salter er nye koblere for oksydasjonshårfarvemidler, spesielt høye ekthets-egenskaper. Med kjente fremkallere frembringer de mørkeblå, fiolette, røde eller brune farvenyanser.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsens gjenstand er nye m-aminofenoler og deres vann-oppløselige salter. Disse forbindelser egner seg spesielt i høy grad som koblerstoffer i oksydasjonshårfarvemidler, og oppfinnelsen angår således også anvendelse av m-aminofenolene i slike hårfarvemidler, samt hårfarvemidler.

For farving av hår spiller de såkalte oksydasjonsfarver som oppstår ved oksydativ kobling av en eller flere fremkallerkomponenter med hverandre, eller med en eller flere koblerkomponenter en foretrukket rolle på grunn av deres intense farver og gode ekthetsegenskaper. Som fremkallerstoffer anvendes vanligvis primære aromatiske aminer med en videre i para- eller ortostilling befinnende fri eller substituert hydroksy- eller aminogrupper, videre diaminopyridinderivater, heterocykliske hydrazonderivater, 4-aminopyrazolonderivater og tetraaminopyrimidiner. Som såkalte koblerstoffer anvendes m-fenylendiaminderivater, fenoler, naftoler, resorscinderivater og pyrazoloner. Gode oksydasjonshårfarvestoff-forprodukter må i første rekke oppfylle følgende forutsetninger:

De må ved den oksydative kobling danne de ønskede farvenyanser i tilstrekkelig intensitet. Disse farvenyanser må mot innvirkning av varme, lys og kjemikalier f. eks. mot de ved kaldkrøllebehandling av håret anvendte reduksjonsmidler ha en tilstrekkelig stabilitet. Det må videre ha en god opptreknings- evne på menneskehår uten for sterkt å farve hodehuden, og de skal fremfor alt i toksikologisk og dermatologisk henseende være ufarlig.

Disse krav oppfylles ikke tilfredsstillende av for tiden i oksydasjonshårfarvemidler vanlige koblere, spesielt av koblere som med kjente fremkallere som p-toluylendiamin gir blå nyan- ser. Spesielt problematisk er de toksikologiske egenskaper av mange koblere, f. eks. av typen aromatiske aminer. Andre koblingsstoffer fører til farvinger med ikke tilfredsstillende ekthetsegenskaper.

Anvendelsen av 4-klor-3-aminofenol som koblere i oksydasjons- hårfarvemidler er kjent fra DE-A-2509152. Anvendelsen av klor-metyl-3-aminofenoler som i 2-stilling har klor eller en

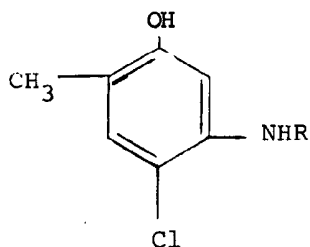
164236

2

metylgruppe som kobler i oksydasjonshårfarvemidler er kjent fra DE-A 3016008. Endelig er anvendelsen av 2-amino-4-hydroksy-5-klortoluen som koblingskomponenter for fremkallere av typen av aromatiske p-diaminer kjent fra DE-A 1543808. De med de kjente m-aminofenoler som koblere fremstillbare hår-farvninger tilfredstiller imidlertid ikke deres ekthetsegenskaper.

Det ble nå funnet at 2-metyl-4-klor-5-aminofenoler og deres derivater, som N-atomet har en laverealkylgruppe eller en hydroksyalkylgruppe egner seg som kobler til frembringelse av spesielt lys- og friksjonsekte oksydasjonshårfarvemidler. De nevnte m-aminofenoler er ikke litteratürkjente.

Ifølge oppfinnelsen er det således tilveiebragt nye m-aminofenoler, som er kjennetegnet ved den generelle formel I



hvor

R betyr hydrogen, en alkylgruppe med 1-4 C-atomer eller en hydroksyalkylgruppe med 2-4 C-atomer, samt deres vannoppløselige salter.

Fremstillingen av de nye m-aminofenoler foregår idet det gås ut fra 4-klor-2-metyl-5-nitrofenol som er kjent fra GB-A 1100219, ved katalytisk hydrogenering under dannelse av en 4-klor-2-metyl-5-aminofenol. Til fremstilling av aminofenolene ifølge oppfinnelsen med formel I hvor R betyr en alkyl- eller hydroksyalkylgruppe, kan gruppen R innføres etter kjente fremgangsmåter. Eksempelvis alkylgruppen lar seg innføre ved alkylering med f. eks. alkyljodid av formel RJ. 2-hydroksy-

etylgruppen kan innføres idet først innføres ved acylering med klormaursyre-2-kloretylester en 2-klor-propionylgruppe ved nitrogenet, denne cykliseres til 1,3-oksazolidin-2-on, og hydrolyseres endelig til N-(2-hydroksyetyl)-gruppen.

Foretrukket, spesielt på grunn av dens lette tilgjengelighet er 4-klor-2-metyl-5-aminofenyl. Spesielt lysekte hårfarvninger oppnås imidlertid også med 4-klor-2-metyl-5-(2-hydroksyetyl)-aminofenol.

Aminofenolene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles og anvendes såvel i fri form som også i form av deres vannopløselige salter, f. eks. som hydroklorider, sulfater, fosfater, aceter, propionater, laktater eller citrater.

En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er anvendelsen av de nye m-aminofenoler med den generelle formel I eller deres salter i oksydasjonshårfarvemidler som koblerstoffer sammen med vanlige fremkallerstoffer.

Nye koblerstoffer ifølge oppfinnelsen egner seg for et flertall av forskjellige fremkallersystemer. De frembringer på håret dypblå, fiolette, rød eller brune farvenyanser alt etter den anvendte fremkaller. Fortrinnsvis anvendes m-aminofenoler ifølge oppfinnelsen med en fremkaller fra gruppene p-fenylen-diamin, p-toluylendiamin, p-aminofenol eller 2,4,5,6-tetraaminopyrimidiner.

Koblerne ifølge oppfinnelsen har sammenlignet til 2-metyl-5-aminofenyl den uventede fordel en høyere stabilitet i krembasis, spesielt ved høyere temperaturer (ved innarbeidelse resp. ved fremstilling av farvekremer).

En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er hårfarvemidler inneholdende oksydasjonshårfarvestoff-forprodukter i en kosmestisk bærer, idet hårfarvemidlet er karakterisert ved at

164236

4

som oksydasjonsfarvestoff-forprodukter er det inneholdt koblerstoffer med den generelle formel I i en mengde på 0,05-10 millimol pr. 100 g av hårfarvemidlet på vanlige fremkallerstoffer. Som vanlige fremkallerstoffer er det fortrinnsvis inneholdt p-fenylendiamin, p-toluyldiamin, p-aminofenol, og/eller 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin i hårfarvemidlene ifølge oppfinnelsen. Dessuten kan hårfarvetonene ifølge oppfinnelsen dessuten inneholde andre kjente fremkallere, eksempelvis derivater av de overnevnte foretrukkede fremkallere, diaminopyridinderivater, heterocykliske hydrazonderivater og 4-aminopyrazolonderivater, samt andre kjente koblere. Som ytterligere koblere egner det seg f. eks. m-fenylendiaminer, 2,4-diaminofenoletere, fenoler, naftoler, resorcinderivater, f. eks. 2-metylresorcin eller pyrazoloner.

Eventuelt kan det også anvendes direkte trekkende farvestoffer i tillegg til videre modifisering av farvenyansene. Slike direkte trekkende farvestoffer er f. eks. nitrofenylendiamin, nitroaminofenoler, antrachinonfarvestoffer eller indofenoler.

I hårfarvemidlene ifølge oppfinnelsen anvendes m-aminofenoler med den generelle formel I og de eventuelt ekstra tilstedeværende koblerstoffer, vanligvis i omtrent molare mengder referert til de anvendte fremkallerstoffer. Når det også har vist seg hensiktsmessig med molar anvendelse, så er det imidlertid ikke uheldig å bringe et visst overskudd av enkelte oksydasjonsfarvestoff-forprodukter til anvendelse, idet fremkallerstoffer og koblerstoffer kan være inneholdt i et molforhold på 1:0,5 til 1:2.

Den oksydative fremkalling av farvingen kan prinsipielt foregå med luftoksygen. Fortrinnsvis anvendes imidlertid en kjemisk oksydasjonsmiddel, spesielt når det ved siden av farvingen er ønsket en lysgjøringseffekt på håret. Som oksydasjonsmiddel kommer det spesielt i betraktning hydrogenperoksyd eller tilleiringsprodukter til urinstoff, melamin eller natriumborat, samt blandinger av slike hydrogenperok-

syd-tilleiringsprodukter med kaliumperoksyddisulfat.

5 Til fremstilling av hårfarvemidlene ifølge oppfinnelsen inn-
arbeides oksydasjonsfarvestoff-forprodukter i en egnet kos-
metisk bærer. Slike bærere er eksempelvis kremer, emulsjoner,
geleer eller også tensidholdige, skummende oppløsninger, f.
eks. shampoos eller andre tilberedninger som er egnet for an-
vendelse på håret. Vanlige bestanddeler av slike kosmetiske
10 tilberedninger er eksempelvis fukte-, emulgeringsmidler, som
anioniske, ikke ioniske eller amfolytiske tensider, f. eks.
såpe, fettalkoholsulfater, alkalsulfonater, alfa-olefinsul-
fonater, fettalkoholpolyglykoletersulfater, etylenoksydtillei-
ringsprodukter til fettalkoholer, fettsyre og alkylfenoler,
15 sorbitanfettsyreestere og fettsyrepartialglycerider, fettsyre-
alkanolamider, samt fortykningsmidler som f. eks. metyl- eller
hydroksyetylcellulose, stivelse, fettalkoholer, parafinolje,
fettsyre, videre parfymeolje, og hårpleietilsetninger, samt
f. eks. vannoppløselige kationiske polymere, proteinderivater,
20 pantotensyre og kolesterol.

Bestanddelene av den kosmetiske bærer anvendes til fremstilling
av hårfarvemidler ifølge oppfinnelsen i for disse formål van-
lige mengder, f. eks. anvendes emulgeringsmiddel i konsentra-
sjoner på 0,5-30 vekt-% og fortykningsmiddel i konsentrasjon-
25 er på 0,1-25 vekt-% av det samlede farvemiddel. Oksydasjons-
farvestoff-forproduktene innblandes i mengder på 0,2-5 vekt-%,
fortrinnsvis 1 til 3 vekt-% av det samlede farvemiddel i bære-
ren.

30 Anvendelsen av hårfarvemidlet ifølge oppfinnelsen kan uavheng-
ig av typen av den kosmetiske tilberedning foregå eksempel-
vis i krem, gel eller shampo i svakt surt, nøytralt eller al-
kalisk miljø. Foretrukket er anvendelsen av hårfarvemiddelet
i et pH-område på 8-10. Anvendelsestemperaturene kan ligge
35 i et område mellom 15°C og 40°C. Etter en innvirkningstid
på ca. 30 minutter fjernes hårfarvemidlet ved utskylning av
håret som skal farves. Deretter ettervaskes håret med en mild

164236

6

shampo og tørkes. Ettervaskingen med shampo bortfaller når det blir anvendt en sterk tensidholdig bærer, f. eks. en farveshampo.

- 5 De med hårfarvemidlene ifølge oppfinnelsen oppnådde farvinger har en høy brillians samt god farve-, lys-, vaske- og friksjonsekthetsegenskaper.
- 10 Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler.

Eksempler

1. 2-metyl-4-klor-5-aminofenol-hydroklorid.

- 15 5 g 4-klor-2-metyl-5-nitrofenol ble oppløst i 200 ml etanol og hydrogenert katalytisk etter tilsetning av 0,5 g Raney-nikkel. Etter avsluttet hydrogenopptak ble katalysatoren fjernet ved filtrering og filtratet surgjort ved fortynnet saltsyre. Etter inndampning til tørrhet ble det oppnådd lysbeige krystaller med sm.p. på 198°C under spaltning.

20

2. 2-metyl-4-klor-5-etylaminofenol.

- En blanding av 3 g 4-klor-2-metyl-5-aminofenol (0,016 mol), 2,6 g etyljodid (0,017 mol) 1,35 g natriumhydrogenkarbonat (0,016 mol) og 30 ml etanol ble oppvarmet 7 timer under tilbakeløpskjøling til koking. Etter avkjøling og fortynning med 50 ml vann, ble det nøytralisert med natriumhydrogenkarbonatopløsning og oppløsningen ekstrahert tre ganger med hver gang 50 ml eddiksyreetyleter. Ekstraktet ble tørket over natriumsulfat og inndampet til tørrhet. Residuet ble omkrystallisert fra toluen. Det ble dannet beige krystaller med et sm.p. på 205°C.

30

3. 2-metyl-4-klor-5-(2-hydroksyetyl)aminofenol.

- 35 a) $\angle$ - β -kloretyl-(2'-klor-4'-metyl-5'-hydroksy)-fenyl]-karbamat.

9,7 g 2-metyl-4-klor-5-aminofenol-hydroklorid (0,05 mol) ble oppslemmet i 25 ml dioksan. 5,5 g kalsiumkarbonat (0,055 mol)

ble tilsatt og temperaturen øket til 90°C. Under omrøring ble det deretter tildryppet 7,9 g klormarusyre -2-kloretyl-ester (0,055 mol) og omrørt i 1 time ved 90°C. Deretter ble blandingen avkjølt til 20°C og etter filtrering adskilt fra mineralsaltene. Den filtrerte oppløsning ble blandet med 100 ml vann og utfellingen som danner seg adskilt ved filtrering. Det ble dannet beige krystaller med et sm.p. på 124°C.

b) N-(2'-klor-4'-metyl-5'-hydroksy)-fenyl-1,3-oksazolidin-2-on.

10,6 g av stoffet ifølge eksempel 3a) (0,04 mol) ble innført i 24 ml 4,3 molar natronlut ved 45°C. Etter 20 minutters omrøring ble reaksjonsblandingen blandet med isvann, og nøytralisert med fortynnet saltsyre. Derved falt det ut det ønskede produkt, ble adskilt ved filtrering og tørket ved 70°C. Det ble oppnådd beige krystaller med sm.p. på 198-200°C.

c) 2-metyl-4-klor-5-(2-hydroksyetyl)-aminofenol.

7,3 g av stoffet ifølge eksempel 3b) (0,032 mol) ble innført i 20 ml 5-molar natronlut ved 70°C. Etter 30 minutters reaksjonstid ble oppløsningen avkjølt til 0°C og nøytralisert med konsentert eddiksyre. Det utfelte produkt ble adskilt ved filtrering, tørkes ved 70°C. Det ble dannet brune krystaller med et sm.p. på 111°C under spaltning.

Anvendelsesteknisk undersøkelse.

For undersøkelse av de nye koblerkomponenter ifølge eksemplene 1-3 ble disse anvendt i hårfarvekrememulsjoner av følgende sammensetning:

Fettalkohol C ₁₂₋₁₈	10 g
Fettalkoholer C ₁₂₋₁₄ + ² EO-sulfat	
Na-salt (28 %-ig)	25 g
Vann	60 g

164236

8

	Fremkallerstoff	0,0075 mol
	Koblerstoff	0,0075 mol
5	Inhibitor (Na_2SO_3)	1,0 g
	kons. ammoniakk-oppløsning	til pH = 9,5
	Vann	ad 100 g

Bestanddelene ble blandet i rekkefølge med hverandre. Etter
10 tilsetning av fremkallerstoffer og koblerstoffer ble i første
rekke med kons. ammoniakoppløsning emulsjonens pH-verdi inn-
stilt på 9,5, deretter også i vann på 100 g.

Den oksydative kobling ble gjennomført med 3 %-ig hydrogen-
15 peroksydoppløsning som oksydasjonsmiddel. Hertil ble 10 g
av farvekremen utstyrt med 5 g hydrogenperoksydoppløsning
(3 %-ig) og blandet.

Farvekremen ble påført på standardisert til 90 % grånet men
20 ikke spesielt forbehandlet menneskehår, og henlagt der 30
minutter ved 35°C. Etter avslutning av farveprosessen ble
håret skylt og utvasket med vanlig hårfarvemiddel og der-
etter tørket.

25 Som fremkallerstoffer ble det anvendt følgende forbindelser:

- E 1: p-fenylendiamin
- E 2: p-toluendiamin
- E 3: 2-klor-p-fenylendiamin
- 30 E 4: 2,5-diaminoanisol
- E 5: N-benzyl-p-fenylendiamin
- E 6: N-(2-hydroksypropyl)-p-fenylendiamin
- E 7: N-(p-aminofenyl)-N'nN'-bis(2-hydroksyetyl)-1,3-diamino-
propan
- 35 E 8: N,N-dimetyl-p-fenylendiamin
- E 9: N,N-bis-(2-hydroksyetyl)-p-fenylendiamin
- E 10: 2,5-diaminobenzylalkohol
- E 11: N-metyl-p-fenylendiamin

- E 12: N-(2-hydroksyetyl)-p-fenylendiamin
E 13: N-(2-metoksyetyl)-p-fenylendiamin
E 14: N-butyl-N-sulfobutyl-p-fenylendiamin
5 E 15: N,N-dietyl-p-fenylendiamin
E 16: N-etyl-N-(2-hydroksyetyl)-p-fenylendiamin
E 17: 2,5-diaminopyridin
E 18: p-aminofenol
E 19: 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin
10 E 20: 2-dimetylamino-4,5,6-triaminopyrimidin

Som koblerstoffer ifølge oppfinnelsen ble det anvendt:

- K 1: 2-metyl-4-klor-5-aminofenol-hydroklorid
15 K 2: 2-metyl-4-klor-5-etylaminofenol
K 3: 2-metyl-4-klor-5-(2-hydroksyetyl)-aminofenol

Resultatene av hårfarvningene sees av tabell 1.

- 20 For sammenligningsforsøk til undersøkelse av lysekthetsegen-
skapene av hårfarvningene ble det anvendt følgende fra DE-A-
3016008 kjente koblerstoffer:

- KV 4: 2-klor-6-metyl-3-aminofenol
25 KV 5: 2-metyl-6-klor-3-aminofenol

Undersøkelse av lysekthet.

- Lysektheten av de farvede hårstrå ble bestemt etter DIN
54004 (april 1966) avsnitt 7.5.2. Metoden består i det
30 vesentlige at farvede hårstrå ved siden av tekstilprøver som
belyses med 8 blå, i deres lysekthet avtrappede typefarvninger
av lysekthetsmålestaven med en xenonbuelampe med en farve-
temperatur på 5500 til 6500 °C K. Hertil fastgjøres stråene
og tekstilprøvene ved siden av hverandre på en kartong, og
35 kantsonene av strengene og tekstilprøvene avdekket parallelt
til prøvebærerens lengdekant. Belysningen gjennomføres under
hyppig kontroll ved å fjerne sjablongen så lenge inntil
type 3 av lysekthetsmålestaven mellom den belyste og den u-

164236

belyste del viser en nettopp iakttagbar forskjell. Deretter fastslår man om prøvene viser endringer og vurderer disse eventuelt sammenlignet til endringen av typene 1, 2 og 3 av lysekthetsmålestaven. Deretter belyses videre inntil type 4 av lysekthetsmålestaven mellom den nå belyste og ubelyste del, likeledes viser en nettopp iakttagbar farveforskjell. Deretter utveksler man dekkplaten med en større som dekker ca. 1/3 av det tidligere belyste flate parallelt til lengdekanten. Belysningen fortsettes inntil type 6 av målestaven viser en nettopp iakttagbar farveforskjell. Bestemmelsen av lysektheten foregikk ved sammenligning av kontrastene på hårstråene med kontrastene på typefarvingen av lysekthetsmålestaven.

15

Resultatene av disse lysekthetsprøver sees av tabell II.

20

25

30

35

Tabell 1

5	Eks.	Fremkaller	Kobler	Nyanse av det far- vede hår
	P 1	E 1	K 1	grågrønn
	P 2	E 2	K 1	mørkfiolett
10	P 3	E 2	K 2	mørk purpur
	P 4	E 2	K 3	fiolett
	P 5	E 3	K 1	mørk rubin
	P 6	E 4	K 1	mørk fiolett
15	P 7	E 5	K 1	mørk fiolett
	P 8	E 6	K 1	mørk fiolett
	P 9	E 7	K 1	mørk purpur
	P 10	E 8	K 1	mørk fiolett
20	P 11	E 9	K 1	mørk fiolett
	P 12	E 10	K 1	mørk magenta
	P 13	E 11	K 1	mørk fiolett
	P 14	E 12	K 1	mørk fiolett
25	P 15	E 13	K 1	mørk fiolett
	P 16	E 14	K 1	gråfiolett
	P 17	E 15	K 1	mørk fiolett
	P 18	E 16	K 1	mørk fiolett
30	P 19	E 17	K 1	gråbrun
	P 20	E 18	K 1	rødbrun
	P 21	E 19	K 1	mattfiolett
35	P 22	E 20	K 1	mørkeblå

El

164236

12

Tabell II

5	Eks.	Fremkaller	Kobler	Nyanse	lysekthets- tall
	V 1	E 2	K 1	mørk fiolett	6
	V 2	E 2	KV 4	blåfiolett	5
	V 3	E 2	KV 5	mørk fiolett	4

10

15

20

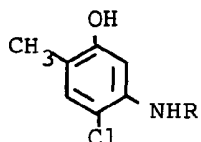
25

30

35

P a t e n t k r a v

1. m-Aminofenoler, k a r a k t e r i s e r t
v e d den generelle formel:



(I)

hvor R betyr hydrogen, en alkylgruppe med 1-4 C-atomer, eller en hydroksyalkylgruppe med 2-4 C-atomer, samt deres vannoppløselige salter.

2. m-Aminofenol ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at R betyr hydrogen.

3. Anvendelse av m-aminofenolene ifølge krav 1 eller
2 eller deres salter i oksydasjonshårfarvemidler som kobler-
stoffer sammen med vanlige fremkallingsstoffer.

4. Anvendelse ifølge krav 3 av p-fenylendiamin,
p-toluylendiamin, p-aminofenol eller 2,4,5,6-tetraamino-
pyrimidin, som fremkallingsstoffer.

5. Hårfarvemiddel inneholdende oksydasjonsfarvestoff-
forprodukter i en kosmetisk bærer, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det som oksydasjonsfarvestoff-forprodukter inne-
holder koblerstoffer med den generelle formel I ifølge krav
1 eller 2, i en mengde på 0,05-10 millimol pr. 100 g av hår-
farvemiddelet, og vanlige fremkallerstoffer.

6. Hårfarvemidler ifølge krav 5, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det inneholder ekstra ytterligere
kjente koblerstoffer, at fremkallerstoffene og koblerstoffene
foreligger i molforhold 1:0,5 til 1:2, og at nevnte oksydasjons-
farvestoff-produkter utgjør 0,2-5,0 vekt-% av hårfarvemiddelet.