

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 116772

Int. Cl.A 61 k 7/12 Kl. 30h-13/08

Patentsøknad nr. 154.628 Inngitt 3.IX 1964

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 19.V 1969

Prioritet begjært fra: 4.IX-63 Tyskland,
nr. T 24.640

Therachemie chemisch therapeutische Gesellschaft m.b.H.,
Berliner Allee 44, 4 000 Düsseldorf, Tyskland.

Oppfinnere: Karl Josef Boosen, Visp, Wallis, Sveits.
Günter Reese, Roderbirkener Str. 21, Düsseldorf-
Wersten, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Hårfargemiddel.

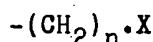
Det er kjent at man kan anvende bestemte derivater av antrakinson, f.eks. slike som inneholder amino-, hydroksyl-, karboksyl- eller sulfogrupeer i kjernen til hårfargning, spesielt også menneskehår.


Ved den praktiske anvendelse av disse kjente forbindelser er det nødvendig å foreta fargningen ved temperaturer som ligger mellom 40 og 60°C. Derfor er det nødvendig med varmeketter og liknende innretninger. Videre er disse kjente fargestoffers opptreknings- evne ved innarbeidelsen i kremer eller pastaer slik de ofte anvendes i praksis for det meste dårlig.

Det er funnet at hårfargemidler som inneholder de nedenfor nærmere omtalte antrakinsonfargestoffer overraskende ikke viser de ovennevnte ulemper. De nye hårfargemidler ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved et innhold av aminoantrakinsonfargestoffer som i kjernen

116772

er fri for sure grupper og som inneholder en over et oksygen- eller nitrogenatom med antrakinonresten forbundet hydrokarbonrest med formel



hvor n er lik 1-4, og X betyr en av gruppene ^N, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ eller $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$, idet fargestoffene fortrinnsvis er innarbeidet i en krem som inneholder fukte- og/eller vaskemiddel.

De antrakinonderivater som kommer til anvendelse lar seg fremstille ved at man omsetter aminoantrakinoner som inneholder et reaksjonsdyktig halogenatom, en NO_2 - eller OH-gruppe, med forbindelser av den generelle formel $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, hvor X har samme betydning som ovenfor og hvor Y betyr en til omsetning med det substituerte aminoantrakinon egnet gruppe, som f.eks. en OH- eller en NH_2 -gruppe eller et halogenatom.

Følgelig kan det anvendes forbindelser som f.eks. pyridin-2-karbinol, pyridin-2-etanol, 4-pikolyamin, 2-pikolylklorid, dimetylaminoetanol, N- β -oksetylpropandiamin-(1,3), etanolisopropanol-amin, dietyltriemin, trietyltetramin, β -oksetylenurinstoff, β -oksetyltiourinstoff, 3-allyloksy-2-oksypopylamin-(1).

Aminoantrakinonresten skal riktignok alltid være fri for sure grupper, som hydroksyl-, karboksyl- eller sulfogrupeer, den kan imidlertid hvis ønsket også inneholde andre substituenten, som f.eks. halogen- eller nitrogrupper.

Hårfargemidlene kan blandes med ønskelig fukte- resp. vaskemidler, spesielt anioniske eller ikke-ionogene. Som fukte- resp. vaskemiddel kan det da anvendes spesielt alkylbenzolsulfonater, fettalkoholsulfater, alkylsulfonater, fettsyre-etanolamider, tilleiringsprodukter av etylenoksyd til fettsyrer og fettalkoholer.

De ovennevnte fargestoffers opptrekningsevne er også god i blanding med slike midler. Man kan fremstille hårfargemidlene således i form av shampo, spesielt av kremformede shamos som ofte er ønskelig i praksis.

Til midlene ifølge oppfinnelsen kan det videre settes fortykningsmidler som f.eks. metylcellulose, stivelse, høyere fettalkoholer, vaselin, parafinolje og fettsyrer såvel som parfymeolje

eller hårpleiemidler, som f.eks. pantothensyre og kolesterin.

Tilsetningsstoffene anvendes da i de for disse formål vanlige mengder. Herunder kommer det som fuktemiddeltilsetninger spesielt i betraktning mengder på 0,5 - 30% og som fortykningsmiddeltilsetninger mengder på 0,1 - 25%, beregnet på den samlede blanding. Fargestoffenes konsentrasjon utgjør alt etter anvendelsesformålet inntil 5%, fortrinnsvis imidlertid 0,1 - 2%, likeledes beregnet på den samlede blanding.

Likeledes kan man til de nye hårfargemidler sette i og for seg kjente permanentkrøllmidler på basis av merkaptogruppeholdige forbindelser som tioglykolsyre, tiomelkesyre, merkaptopropan- eller merkaptobutansulfonsyre. Hårfargemidlene kan hvis ønsket fra begynnelsen forarbeides med disse tilsetninger da de fargestoffer som kommer til anvendelse har den fordel at de også er bestandige i nærvær av disse stoffer.

Med de nye hårfargemidler kan en hårfarging gjennomføres uten hjelp av varmekapper eller liknende ved temperaturer under 40°C, fortrinnsvis værelsetemperatur. Hårfargemidlene kan innstilles på et pH-område på 7-10. Fortrinnsvis anvendes et pH-område på 8,5-9,5. Midlene kan tjene til å farge grått hår eller også å omfarge hår. Fargingene er fremragende vaske- og slitasjeekte. Likeledes er fremstillingen av permanentkrøll ved hår som ble behandlet med hårfargemidlene ifølge oppfinnelsen mulig uten at det i praksis finner sted en forandring av fargetonen.

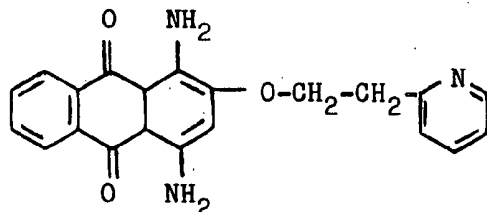
Direkte opptrekkende fargestoffer viser videre en spesiell god opptrekningsevne.

Eksempel 1.

27,2 vektdeler 1,4-diamino-2-klorantrakinon utrøres med 100 vektdeler pyridin-2-etanol og 4,4 vektdeler NaOH-pulver i 8 timer ved en badtemperatur på 100°C og 16 timer ved 130°C. Deretter avdestilleres i vakuum overskytende pyridin-2-etanol, råproduktet utrøres med 100 vektdeler H₂O og suges fra. Residuet behandles med 2500 vektdeler H₂O og 75 vektdeler konsentrert HCl i 10 minutter ved 98°C frasuges ved 20°C og tørkes. Man får 23 vektdeler av et blått pulver med smeltepunkt 193-202, som har følgende struktur:

116772

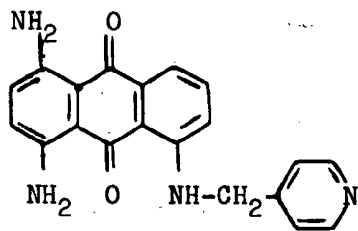
4



1 vektdel av det således dannede 1,4-diamino-2-(2'-pyridinyl-ethoxy)-antrakinon innarbeides i en krem med shamponerende egenskaper, idet man oppvarmer 4,5 vektdeler cetyl- og sterylalkohol, 1,5 vektdeler fettalkoholblanding (karbonkjedelengde C_{12} til C_{18}) og 10 vektdeler fettalkoholsulfat (karbonkjedelengde C_{16} til C_{18}) ved 98°C , setter til fargestoffet, emulgerer med H_2O til 95 vektdeler og avkjøler under omrøring til værelsetemperatur. Med ammoniakk innstilles på pH 9,5 og oppfylles med H_2O til 100 vektdeler. Med denne krem får man på naturgrått hår i løpet av 20 minutter ved 25°C en kraftig klar rødfargning av meget god vaskeekthet.

Eksempel 2.

28,4 vektdeler 1,4-diamino-5-nitroantrakinon oppløses i 150 vektdeler dimetylformamid, blandes med 10,8 vektdeler 4-pikolyllamin og 4,4 vektdeler NaOH-pulver og utrøres i 12 timer ved en badtemperatur på 100°C . Oppløsningsmidlet avdestilleres i vakuum, residue innrøres i H_2O , nøytraliseres med fortynnet eddiksyre og suges fra. Man får etter tørkning 24,8 vektdeler av et blått fargestoff med smeltepunkt $185 - 186^{\circ}\text{C}$ og med formel

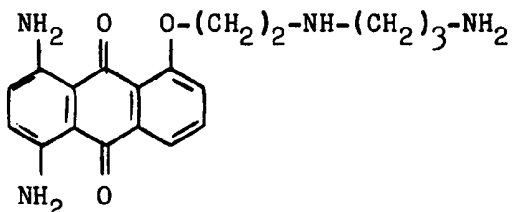


1 vektdel av dette fargestoff innarbeides i en krem, idet man oppvarmer 5 vektdeler cetyl- og 5 vektdeler stearylalkohol, 2 vektdeler ullfett og 12 vektdeler fettalkoholsulfat (karbonkjedelengde C_{16} til C_{18}) ved 98°C , tilsetter fargestoffet, emulgerer med vann til 95 vektdeler og avkjøler under omrøring til værelsetemperatur. Etter innstilling av pH-verdien på 7 oppfylles det med vann til 100 vektdeler. Med denne krem farges naturgrått hår i løpet av 20 min. ved 25°C kraftig blått.

116772

Eksempel 3.

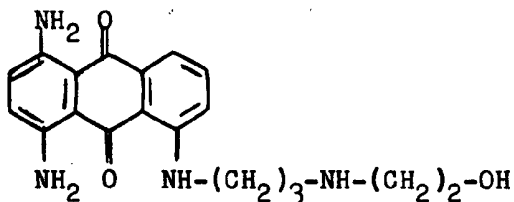
14,2 vektdele 1,4-diamino-5-nitroantrakinon omsettes med 100 vektdele N- β -oksetylpropandiamin-(1,3) og 2,2 vektdele NaOH-pulver i 24 timer ved 50°C. Reaksjonsblandingen helles under omrøring i 1200 vektdele vann og suges fra. Man får etter tørkning ved 50°C i vakuum 12 vektdele av et blått pulver med følgende konstitusjon:



1 vektdele av dette fargestoff innarbeides i en vaskemiddelkrem som angitt i eksempel 2, idet imidlertid pH-verdien ble innstillet på 8 med ammoniakk. Behandler man med denne krem grått hår ved værelsetemperatur, så får man en sterk blåfarge med lett røddaktig tone.

Eksempel 4.

34 vektdele 1,4-diamino-5-nitroantrakinon og 135 vektdele N- β -oksetylpropandiamin-(1,3) blir i motsetning til eksempel 3 omsatt uten tilsetning av NaOH i 15 timer ved 30°C og hensatt i 48 timer ved værelsetemperatur. Etter innhelling i 500 vektdele isvann, frasuging og tørking fås 33 vektdele av et blått pulver med følgende formel:



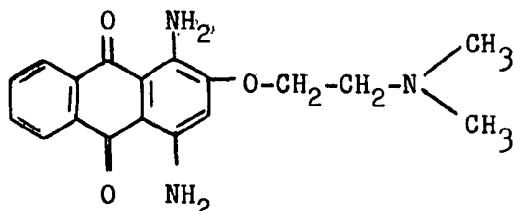
1 vektdele av dette fargestoff blir som beskrevet i eksempel 1 innarbeidet i en vaskemiddelkrem og med denne krem farges naturgrått hår. Man får en blå farging.

Eksempel 5.

13,6 vektdele 1,4-diamino-2-klorantrakinon oppvarmes med 50 vektdele N,N- β -dimetylaminoetanol og 2,2 vektdele NaOH-pulver i 8 timer ved 100°C og 16 timer ved 130°C badtemperatur. Deretter avdestilleres overskytende dimetylaminoetanol i vakuum, residuet utrøres

116772

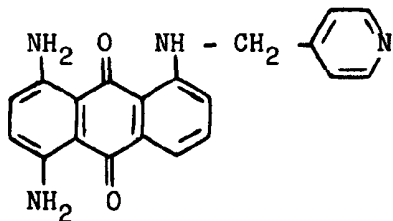
med 200 vektdeler H_2O i 15 minutter, suges fra og tørkes. Det fåes 10,5 vektdeler av et blålig-rødt fargestoff med formel



Ved behandling av naturgrått hår med en vaskemiddelkrem ifølge eksempel 1, som inneholder dette fargestoff får man i løpet av 20 minutter ved 25°C en klar og kraftig rødfargning.

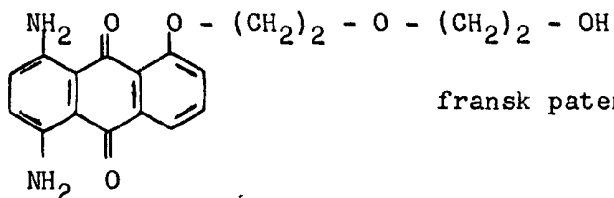
Det er også allerede kjent å farge menneskelig hår med antrakinsonfargestoffer som i kjernen er fri for sure grupper og minst inneholder en over et heteroatom med antrakinsonresten forbundet og med heteroatomer en eller flere ganger avbrutt alifatisk rest. Overfor denne kjente arbeidsmåte har midlet ifølge oppfinnelsen den fordel at man herved oppnår betraktelig mer intense farger.

Antrakinsonfargestoffer av den angjeldende type benyttes i praksis spesielt for hårtoning og fargespyling. Ved slike behandlinger er det for praksis viktig at fargestoffene ikke har for høye vaskeektheter, for at ved gjentatt toning addisjonen av fargeeffektene, spesielt i hårspissene i forhold til det ettervaskede førstegangs tonede hår, ikke faller for sterkt i vekt. Av denne grunn ble det gjennomført undersøkelser med hensyn til vaskeektheten ved to karakteristiske forbindelser på den ene side fra det franske patent nr. 1.326.406 og på den annen side i henhold til oppfinnelsen. Mer detaljert ble det benyttet forbindelsene I og II.



ifølge oppfinnelsen (eksempel 2) II

116772



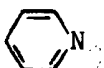
fransk patent nr. 1.326.406 (I)

Det dreier seg således i begge tilfeller om 1,4-diaminoantrakinonfargestoffer som i femstilling har en for hvert tilfelle karakteristisk gruppe.

For sammenlikningsfargninger ble grått ubehandlet hår behandlet i 20 minutter ved værelsetemperatur med en handelsvanlig fargekrem, som bare adskilte seg med de anvendte fargestoffer I resp. II. Hårstråene ble utspytt jevnt og tørket. Deretter ble prøvene I og II oppdelt (Ia, Ib; IIa, IIb) og hver gang den ene halvdel (Ia, IIa) vasket intenst med en hårshampo (fettalkoholetersulfatopløsning) under praksisliknende betingelser og tørket. Deretter ble det av alle fire prøver hver 0,5 g behandlet i en time med 50 ml oppløsningsmiddel (iseddik) ved 80°C og derved fargestoffet ekstrahert fra håret.

Deretter ble fargeintensiteten av oppløsningen av den uvaskede prøve Ia sammenliknet med intensiteten av de vaskede prøver Ib såvel som intensiteten av den uvaskede prøve IIa med intensiteten av den vaskede prøve IIb. For dette formål ble ved fortykning av ekstraktene Ia resp. IIa med oppløsningsmidlene prøvene Ia og Ib såvel som prøvene IIa og IIb innstilt fargelikt. Herved viste det seg at for innstilling av Ia på intensiteten av Ib var det nødvendig med et fortykningsforhold 1 : 4, ved innstilling av IIa til IIb imidlertid et forhold på ca. 1 : 7. Dette resultat viser en tydelig forbedret utvaskbarhet av forbindelsen ifølge oppfinnelsen.

P a t e n t k r a v.

Hårfargemiddel, k a r a k t e r i s e r t ved et innhold av aminoantrakinonfargestoffer som i kjernen er fri for sure grupper og som inneholder en over et oksygen- eller nitrogenatom med antrakinonresten forbundet hydrokarbonrest med formel $-(\text{CH}_2)_n \cdot \text{X}$, og $n = 1-4$ og X betyr en av gruppene , $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ eller $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$, idet fargestoffene fortrinnsvis er innarbeidet i en krem som inneholder fukteog/eller vaskemiddel.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1.326.406