(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148897 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1282/82

(51) Int.Cl.⁴: A 61 K 7/13

(22) Indleveringsdag: 22 mar 1982

(41) Alm. tilgængelig: 19 okt 1982

(44) Fremlagt: 11 nov 1985

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 18 apr 1981 DE 3115643

(71) Ansøger: *HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Duesseldorf-Holthausen, DE.

(72) Opfinder: David *Rose; DE, Norbert *Maak; DE, Edgar *Lieske; DE.

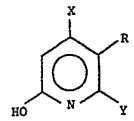
(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Anvendelse af dihydroxypyridiner som koblerkomponenter i oxidationshårfarvestoffer samt hårfarvemiddel

(57) Sammendrag:

1282-82

Dihydroxypyridinerne samt deres salte har den almene formel I



(I)

hvor R er alkyl- eller hydroxyalkyl (C_{1-4}), fortrinsvis methyl, ethyl eller 2-hydroxyethyl, X og Y er -OH eller alkyl (C_{1-4}), fortrinsvis -OH eller $-CH_3$, forudsat at en af resterne X eller Y er en hydroxylgruppe. Hårfarvemidler på basis af oxidationshårfarvestoffer indeholder 0,2 - 5,0 (1 - 3) vægt% fremkalder-kobler-komponent. Ved deres anvendelse giver dihydroxypyridinkoblerne meget intensive farvenuancer, der strækker sig fra gul over oliven til blåbrun.

Særligt gode, overvejende gule farvetoner opnås ved anvendelse af tetraaminopyridiner som fremkalderkomponenter. Desuden kan anvendes andre koblerkomponenter som blå-koblere, fortrinsvis 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol eller dens salte.

DK 148897 B

Den foreliggende opfindelse angår anvendelsen af substituerede dihydroxypyridiner som koblerkomponenter i oxidationshårfarvestoffer. Opfindelsen angår endvidere hidtil ukendte hårfarvemidler på basis af oxidationsfarvestoffer med et indhold af substituerede dihydroxypyridiner som koblerkomponenter samt hårfarvemidler med dihydroxypyridiner som koblerkomponenter og tetraaminopyrimidiner som fremkalderkomponenter.

Til farvning af hår spiller de såkaldte oxidationsfarvestoffer, der opstår ved oxidativ kobling af en fremkalderkomponent og en koblerkomponent,en foretrukken rolle på grund af deres intensive farver, deres under skånsomme reaktionsbetingelser forløbende dannelse og applikation samt deres meget gode ægthedsegenskaber. Som fremkalderstoffer anvendes sædvanligvis nitrogenbaser såsom p-phenylendiaminderivater, diaminopyridiner, 4-amino-pyrazolonderivater eller heterocykliske hydrazoner. Som såkaldte koblerkomponenter skal nævnes phenoler, naphtholer, resorcinderivater og pyrazoloner.

Gode oxidationshårfarvestofkomponenter skal i første række opfylde følgende forudsætninger:

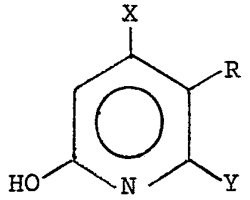
De skal ved den oxidative kobling med de anvendte fremkalderkomponenter eller koblerkomponenter danne de ønskede farvenuancer i tilstrækkelig intensitet. De skal endvidere have en tilstrækkelig til meget god påtrækningsevne på menneskehår, og de skal desuden være uskadelige i toksikologisk og dermatologisk henseende. Desuden er det af betydning, at der på håret, som skal farves, fås kraftigst mulige farvetoner, som vidtgående svarer til de naturlige hårfarvenuancer. Stor betydning har endvidere den almene stabilitet af de dannede farvestoffer samt deres lysægthed, vaskeægthed og termostabilitet for at undgå farveforskydninger fra den oprindelige farvenuance eller endog farveomslag til andre farvetoner. Derudover er der i hårfarveriet stadig inter-

esse for nye oxidationsfarvestofkomponenter, som kan kombineres med de kendte farvestofkomponenter til nye farvenuancer af kosmetisk værdi. Ved søgningen efter nye brugbare oxidationshårfarvestoffer har der derfor været den opgave at finde egnede komponenter, som på optimal måde tilfredsstiller de foran nævnte almene forudsætninger.

Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 26 29 805 kendes dihydroxypyridiner, som er gulkoblere for fremkalderkomponenter af tetraaminopyrimidintypen (TAP). I kombination med typiske blåkoblere for TAP-systemet kan de imidlertid ikke give de gulgrønne til olivengrønne nuancer, som forventes ved kombination af blå- og gulkoblere. De egner sig derfor ikke til frembringelse af naturlige hårfarvninger.

Det er overraskende, at de ifølge opfindelsen anvendte substituerede dihydroxypyridiner ikke udviser denne ulempe, men tværtimod egner sig til frembringelse af naturlige hårfarvninger sammen med sædvanlige blåkoblere for tetraaminopyrimidiner og andre.

Det har nu vist sig, at dihydroxypyridiner, der er ejendommelige ved, at de har den almene formel I



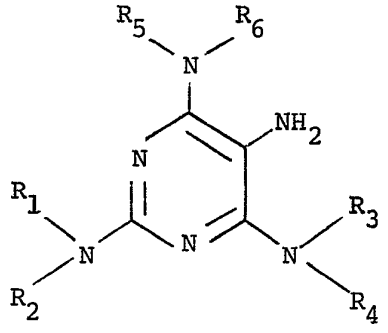
(I)

hvor R er en alkyl- eller hydroxyalkylgruppe med 1 - 4 kulstofatomer, og X henholdsvis Y er hydroxylgrupper eller alkylgrupper med 1 - 4 kulstofatomer, forudsat at en af grupperne X eller Y altid skal være en hydroxylgruppe, som koblerkomponenter i oxidationshårfarver i særlig høj grad tilfredsstiller de stillede krav.

Ved deres anvendelse som koblere ifølge opfindelsen giver dihydroxypyridinerne sammen med de i almindelighed til oxidationshårfarvning anvendte fremkalderstoffer meget intensive fra gul til blåbrun rækkende farvenuancer med meget gode ægthedsegenskaber. Dette gælder i særlig grad for forbindelserne af den almene formel I, når R er en methyl-, ethyl- eller 2-hydroxyethylgruppe, X (eller Y) er en hydroxylgruppe, og Y (eller X) er en methylgruppe.

Anvendelsen ifølge opfindelsen af dihydroxypyridinerne som koblerstoffer i oxidationshårfarver og hårfarvemidler udgør derfor en væsentlig berigelse af de oxidative hårfarvemuligheder.

Særligt brillante, overvejende gule farvetoner giver anvendelsen af dihydroxypyridinerne ved anvendelse som koblerkomponenter i oxidationshårfarver, hvis der som fremkalderkomponent anvendes en forbindelse af typen tetraaminopyri= midinderivater med den almene formel II



(II)

hvor R_1 - R_6 er hydrogen, en alkylgruppe med 1 - 4 kulstofatomer, gruppen $-(CH_2)_n-X$, hvor n = 1-4, og X er en hydroxylgruppe, et halogenatom, en -NR'R"-gruppe, idet R' og R" er hydrogen, alkylgrupper med 1 - 4 kulstofatomer eller en heterocyklisk ring indeholdende nitrogenatomet og eventuelt et yderligere nitrogen- eller oxygenatom, og hvor R_1 og R_2, R_3 og R_4 samt R_5 og R_6 sammen med det pågældende nitrogenatom kan være ringsluttet til en heterocyklisk 5- eller 6-leddet ring,

med 1 eller 2 nitrogenatomer eller et nitrogenatom og et oxygenatom, samt deres uorganiske eller organiske salte.

2,4,5,6-tetraaminopyrimidin og dets derivater er kendt som fremkalderkomponenter i hårfarvemidler fra tysk patent nr. 2.359.399. I hårfarvemidler, som anvender denne fremkaldertype, er de ifølge opfindelsen anvendelige dihydroxypyridiner værdifulde gul-koblere.

I en særlig udførelsesform ifølge opfindelsen anvendes dihydroxypyridinerne sammen med 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin eller dens derivater som fremkalder og 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol som blå-kobler i hårfarvemidler. 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol er en meget værdifuld blå-kobler i hårfarvemidler og basis af 2,4,5,6-tetraaminopyrimidiner som fremkaldere. I kombination med kendte gul-koblere til dette system, f.eks. 2,7-dihydroxynaphthalen, 6-hydroxyguinolin og 8-amino-6-methoxyquinolin, fås dog overvejende blålige farvninger.

Gennem anvendelsen ifølge opfindelsen af dihydroxypyridinerne som gul-koblere i kombination med 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol som blå-koblere fås i hårfarvemidler på basis af 2,4,5,6-tetraaminopyrimidinderivater som fremkaldere brillante gulgrønne og olivenfarvede nuancer uden blålig tone.

De ifølge opfindelsen som koblerkomponenter anvendelige dihydroxypyridiner kan anvendes enten som sådanne eller i form af deres salte med uorganiske eller organiske syrer, f.eks. som chlorider, sulfater, phosphater, acetater, propionater, lactater eller citrater. Desuden kan dihydroxypyridinerne også anvendes sammen med andre kendte koblerkomponenter i hårfarvemidler. Eksempler på sådanne kendte koblere er f.eks. resorcin, 2-methylresorcin, 4-chlorresorcin og 2,4-dichlor-3-aminophenol.

Dihydroxypyridinerne, der ifølge opfindelsen skal anvendes som koblerkomponenter, er i og for sig kendte forbindelser og kan fremstilles ved fremgangsmåder kendt fra litteraturen. Således er f.eks. fremstillingen af 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylpyridin samt af 2,4-dihydroxy-5,6-dimethylpyridin beskrevet i Rec.trav.chim. 63 (1944), side 231, fremstillingen af 2,6-dihydroxy-3-ethyl-4-methylpyridin i Helv.chim. acta 2 (1918), side 338, og fremstillingen af 2,6-dihydroxy-3-β-hydroxyethyl-4-methylpyridin i Austral.J.Chem. 9 (1956), side 244. Anvendelsen ifølge opfindelsen af dihydroxypyridinerne som komponenter i hårfarvemidler er hidtil ukendt og kan ikke udledes af trykskrifter om teknikkens standpunkt.

Som eksempler på fremkalderkomponenter, der kan anvendes i hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen, skal nævnes primære aromatiske aminer med en yderligere i p-stilling værende funktionel gruppe såsom p-phenylendiamin, p-toluylendiamin, p-aminophenol, N-methyl-p-phenylendiamin, N,N-dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-diethyl-2-methyl-p-phenylendiamin, N-ethyl-N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, chlor-p-phenylendiamin, N,N-bis-hydroxyethylamino-p-phenylendiamin, methoxy-p-phenylendiamin, 2,6-dichlor-p-phenylendiamin, 2-chlor-6-brom-p-phenylendiamin, 2,5-diaminoanisol, 2-chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 6-methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, andre forbindelser af den nævnte art, der endvidere indeholder en eller flere funktionelle grupper såsom OH-grupper, NH_2-grupper, NHR-grupper, NR_2-grupper, hvor R er en alkyl- eller hydroxyalkylgruppe med 1 - 4 kulstofatomer, endvidere diaminopyridinderivater, heterocykliske hydrazonderivater såsom 1-methylpyrrolidon-(2)-hydrazon, 4-aminopyrazolonderivater såsom 4-amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5, N-butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendiamin.

De førnævnte fremkaldere af tetraaminopyrimidintypen med den almene formel II kan anvendes som sådanne eller i form af deres salte med uorganiske eller organiske syrer, f.eks. som chlorider, sulfater, phosphater, acetater, propionater, lactater eller citrater.

I hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen anvendes koblerkomponenterne i almindelighed i ca. molære mængder, beregnet på de anvendte fremkalderstoffer. Selv om den molære anvendelse har vist sig hensigtsmæssig, er det dog ikke en ulempe, hvis koblerkomponenten kommer til anvendelse i et vist overskud eller underskud.

Det er endvidere ikke nødvendigt, at fremkalderkomponenten og koblerstoffet udgør enkelte produkter; tværtimod kan fremkalderkomponenten være blandinger af de ifølge opfindelsen anvendelige fremkalderforbindelser,og koblerstoffet kan være blandinger af de ifølge opfindelsen anvendelige di= hydroxypyridiner.

Derudover kan hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen eventuelt indeholde sædvanlige direkte påtrækkende farvestoffer i blanding, hvis dette er nødvendigt for at opnå visse farvenuancer.

Den oxidative kobling, d.v.s. fremkaldelsen af farvningen, kan i princippet ske som med andre oxidationshårfarvestoffer også ved hjælp af luftens oxygen. Hensigtsmæssigt anvendes dog kemiske oxidationsmidler. Som sådanne kan der især være tale om hydrogenperoxid eller dets tillejringsprodukter til urinstof, melamin og natriumborat samt blandinger af sådanne hydrogenperoxid-tillejringsforbindelser med kaliumperoxodisulfat.

Som fremkalderkomponenter har tetraaminopyrimidinerne herved den fordel, at de allerede ved oxidativ kobling ved hjælp af luftens oxygen giver helt tilfredsstillende farveresultater, og at en hårbeskadigelse som følge af det ellers til den oxidative kobling anvendte oxidationsmiddel kan undgås. Hvis der imidlertid samtidig med farvningen ønskes en blegning af håret,er med-anvendelse af oxidationsmidler nødvendig.

Hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen bliver med henblik på anvendelsen indarbejdet i passende kosmetiske præparater såsom cremer, emulsioner, geler eller simple opløsninger, og umiddelbart før anvendelsen på håret tilsættes et af de nævnte oxidationsmidler. Koncentrationen i sådanne farvepræparater af kobler-fremkalder-kombination er 0,2 - 5 vægt%, fortrinsvis 1 - 3 vægt%. Til fremstilling af cremer, emulsioner eller geler bliver farvestofkomponenterne blandet med de til sådanne præparater sædvanlige andre bestanddele. Som sådanne yderligere bestanddele skal nævnes f.eks. befugtnings- eller emulgeringsmidler af anionisk eller ikke-ionisk type såsom alkylbenzolsulfonater, fedtalkoholsulfater, alkylsulfonater, fedtsyrealkanolamider, tillejringsprodukter af ethylenoxid til fedtalkoholer, fortykkelsesmidler såsom methylcellulose, stivelse, højere fedtalkoholer, paraffinolie, fedtsyrer og desuden parfumeolier og hårplejemidler såsom pantothensyre og cholesterin. De nævnte tilsætningsstoffer anvendes i de til disse formål sædvanlige mængder, som f.eks. befugtnings- og emulgeringsmidler i koncentrationer på 0,5 - 30 vægt% og fortykkelsesmidler i koncentrationer på 0,1 - 25 vægt%, hver især beregnet på det samlede præparat.

Anvendelsen af hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen kan, uafhængigt af om det drejer sig om en opløsning, en emulsion, en creme eller en gel, ske i svagt surt,neutralt eller især alkalisk medium ved en pH-værdi på 8 - 10. Anvendelsestemperaturerne ligger i området fra 15 til 40°C. Efter en indvirkningstid på ca. 30 minutter fjernes hårfarvemidlet fra håret ved skylning. Derefter bliver håret eftervasket med mild shampoo og tørret.

De følgende eksempler belyser nærmere opfindelsen uden dog at begrænse denne.

EKSEMPLER.

Som koblerkomponenter, der kan anvendes ifølge opfindelsen, blev anvendt de følgende som eksempler i oxidationshårfarver eller hårfarvemidler:

K 1: 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.
K 2: 2,4-dihydroxy-5,6-dimethylpyridin.
K 3: 2,6-dihydroxy-3-ethyl-4-methylpyridin.
K 4: 2,6-dihydroxy-3-(2-hydroxyethyl)-4-methylpyridin.

Som fremkalderkomponenter tjente følgende stoffer:

E 1: p-toluylendiamin.
E 2: p-phenylendiamin.
E 3: 2-chlor-p-phenylendiamin.
E 4: 2,5-diaminoanisol.
E 5: N,N-bis-2-hydroxyethyl-p-phenylendiamin.
E 6: N-2-methoxyethyl-p-phenylendiamin.
E 7: N-2-hydroxyethyl-p-phenylendiamin.
E 8: N-2-hydroxypropyl-p-phenylendiamin.
E 9: N-methyl-p-phenylendiamin.
E 10: N-butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendiamin.
E 11: 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin.
E 12: 2-piperidino-4,5,6-triaminopyrimidin.
E 13: 2-morpholino-4,5,6-triaminopyrimidin.

Hårfarvemidlerne ifølge opfindelsen blev anvendt i form af en creme-emulsion. Til dette formål blev der i en emulsion af

10 vægtdele fedtalkohol med kædelængden C_{12}-C_{18},
10 vægtdele fedtalkoholsulfat (natriumsalt) med kædelængden C_{12}-C_{18} og
75 vægtdele vand

indarbejdet 0,01 mol af de i følgende tabel 1 anførte fremkalderstoffer og 0,01 mol af de anførte koblerstoffer. Derefter blev pH-værdien af emulsionen ved hjælp af ammoniak indstillet til 9,5, og emulsionen blev fyldt op til 100 vægtdele med vand. Den oxidative kobling blev udført med 3%-ig hydrogenperoxidopløsning som oxidationsmiddel, idet der til 100 vægtdele af emulsionen blev sat 10 vægtdele hydrogen=peroxid-opløsning.

Efter tilsætning af oxidationsmidlet blev den pågældende farvecreme påført på standardiseret, indtil 90% grånet,

ikke særligt forbehandlet menneskehår og efterladt hèr i 30 minutter ved omgivelsernes temperatur. Efter endt farveproces blev håret vasket med et i handelen værende hårvaskemiddel og derefter tørret. De derved fremkomne farvninger fremgår af tabel 1.

TABEL 1.

Eksempel	Fremkalder	Kobler	Farvetone af det farvede hår efter oxidation med 3%-ig H_2O_2-opløsning
1	E 1	K 1	violetbrun
2	E 2	K 1	violetgrå
3	E 3	K 1	rødbrun
4	E 4	K 1	nutria
5	E 5	K 1	blågrå
6	E 6	K 1	olivengrå
7	E 7	K 1	grøngrå
8	E 8	K 1	oliven
9	E 9	K 1	grøngrå
10	E 10	K 1	grøngrå
11	E 11	K 1	gul
12	E 12	K 1	gul
13	E 13	K 1	gul
14	E 11	K 2	sandgul
15	E 11	K 3	kanariegul
16	E 11	K 4	gul
17	E 1	K 2	aubergine

Den særlige egnethed af anvendelsen ifølge opfindelsen af dihydroxypyridiner som gul-koblerkomponenter i oxidationshårfarvemidler med 2,4,5,6-tetraaminopyrimidinderivater som fremkalderkomponenter fremgår af eksemplerne 11 - 16.

Den særlige egnethed af anvendelse ifølge opfindelsen af dihydroxypyridiner som gul-koblerkomponenter sammen med 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol-hydrochlorid (K 8) som blå-kobler i oxidationshårfarvemidler med 2,4,5,6-tetra= aminopyrimidinderivater som fremkalderkomponenter vises af følgende eksempler 18 - 29 i tabel 2.

2-chlor-6-methyl-3-aminophenol-hydrochlorid (K 8) fremkom på følgende måde:

14 g 2-chlor-6-methyl-3-nitrophenol, der var fremstillet efter angivelserne i Annalen der Chemie 417 (1918), side 246, blev hydreret katalytisk i 50 ml ethanol i nærværelse af Raney-nikkel. Efter endt hydrogen-optagelse blev katalysatoren frafiltreret. Opløsningen blev syrnet med saltsyre og inddampet til tørhed. Derved fremkom 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol-hydrochlorid i form af hvide krystaller med smeltepunkt 163°C.

Til sammenligningsformål blev anvendt følgende alment kendte koblerkomponenter, som med 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin som fremkalder gav gule farvninger:

K 5: 2,7-dihydroxynaphthalen.
K 6: 6-hydroxyquinolin.
K 7: 8-amino-6-methoxyquinolin.

Sammenligningsforsøgene blev udført med en farvecreme-emulsion af følgende sammensætning:

10,2	g	talgfedtalkohol med kædelængden C_{16}-C_{18},
2,4	g	kokosfedtalkohol med kædelængden C_{12}-C_{18},
30,6	g	fedtalkohol C_{12-14}-diglycolethersulfat, natriumsalt (28%-ig opløsning, Texapon N 25® Henkel KGaA),

0,0025 mol 2,4,5,6-tetraaminopyrimidinsulfat,
0,0025 mol koblerkombination (se tabel 2),
57 g vand og ammoniak til pH 9,5.

Fremstillingen af farvecremen, den oxidative kobling med 3%-ig hydrogenperoxid-opløsning samt farvningen af standardiseret, indtil 90% gråret hår og vaskningen af håret med et i handelen værende hårvaskemiddel skete som beskrevet i eksemplerne 1 - 17.

Som koblerkombination blev anvendt blandinger af 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol-hydrochlorid (K 8) og de kendte gul-koblere K 5 - K 7 samt den nye gul-kobler K 1 i forskellige molære blandingsforhold.

TABEL 2.

Eksempel	Koblerkombination	Molært blandingsforhold	Farvetone af det farvede hår efter oxidation med 3%-ig H_2O_2-opløsning
18	K 8 : K 5	7 : 3	blå
19	K 8 : K 5	5 : 5	blå
20	K 8 : K 5	3 : 7	blågrå
21	K 8 : K 6	7 : 3	blå
22	K 8 : K 6	5 : 5	blå
23	K 8 : K 6	3 : 7	blågrå
24	K 8 : K 7	7 : 3	blå
25	K 8 : K 7	5 : 5	blå
26	K 8 : K 7	3 : 7	olivengrå
27	K 8 : K 1	7 : 3	turkis
28	K 8 : K 1	5 : 5	oliven
29	K 8 : K 1	3 : 7	gulgrøn

Sammenlignende afprøvning af de ifølge opfindelsen anvendte koblere af dihydroxypyridintypen og dihydroxypyridiner, der kendes fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 26 29 805:

Der blev fremstillet en farvecreme med følgende sammensætning:

Talgfedtalkohol C_{16}-C_{18}		10,2 g
Kokosfedtalkohol C_{12}-C_{18}		2,4 g
Fedtalkohol C_{12}-C_{14}-diglycolethersulfat, Na-salt, 28 vægt% opløsning		30,6 g
2,4,5,6-tetraaminopyrimidinsulfat		0,0025 mol
2-chlor-6-methyl-3-aminophenol-hydrochlorid (blåkobler)	)	0,0025 mol
Dihydroxypyridin (gulkobler)	)	
Na_2SO_3		1,0 g
$(NH_4)_2SO_4$		1,0 g
Hydroxyethandiphosphonsyre, Na-salt		0,2 g
Ammmoniakopløsning	til pH	9,5
Vand	ad	100 g

Som gulkoblere blev anvendt:

Forsøg 1: 2,6-dihydroxy-3-hydroxyethyl-4-methylpyridin (opfindelsen).
Forsøg 2: 2,6-dihydroxy-4-methylpyridin (DE-OS 26 29 805).
Forsøg 3: 2,4-dihydroxypyridin (DE-OS 26 29 805).

Molforholdet mellem blåkobler og gulkobler blev varieret i forholdene 7:3, 5:5 og 3:7.

Fremstilling af farvecremen:

I emulsionen af fedtalkoholer og fedtalkohol-C_{12}-C_{14}-diglycolethersulfat blev indarbejdet fremkalder- og koblerstofferne samt de øvrige komponenter. Derefter blev emulsionens pH-værdi

ved hjælp af ammoniakopløsning indstillet på 9,5, og emulsionen blev fyldt op til 100 vægtdele med vand. Den oxidative kobling blev udført med 3% hydrogenperoxidopløsning, idet der til 100 vægtdele emulsion blev sat 10 vægtdele hydrogenperoxidopløsning.

Farveforsøg:

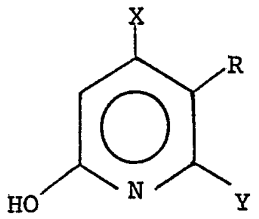
Efter tilsætning af oxidationsmidlet blev farvecremen påført på standardiseret 90% gråt,ikke særligt forbehandlet menneskehår og efterladt der i 30 minutter ved omgivelsernes temperatur. Efter endt farveproces blev håret vasket med et i handelen værende hårvaskemiddel og derefter tørret. De derved fremkomne farvninger fremgår af tabellen:

	Molforhold	
Forsøg	Blåkobler:Gulkobler	Nuance
1a	7 : 3	Mørk turkis
1b	5 : 5	Oliven
1c	3 : 7	Olivengul
2a	7 : 3	Blå
2b	5 : 5	Blå/turkis-plettet
2c	3 : 7	Blågrå/plettet
3a	7 : 3	Blå
3b	5 : 5	Blå
3c	3 : 7	Blå/turkis-plettet

Man kan altså konstatere, at ved anvendelse af 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin som fremkalder og 2-chlor-6-methyl-3-aminophenolhydrochlorid som blåkobler fører kun de ifølge opfindelsen anvendelige dihydroxypyridiner til grønne nuancer. Anvendelse af de fra DE-OS nr. 26 29 805 kendte gulkoblere fører altid til nuancer, hvori blåt dominerer, også selv om gulkobleren anvendes i overskud.

P a t e n t k r a v .

1. Anvendelse af dihydroxypyridiner med den almene formel I



(I)

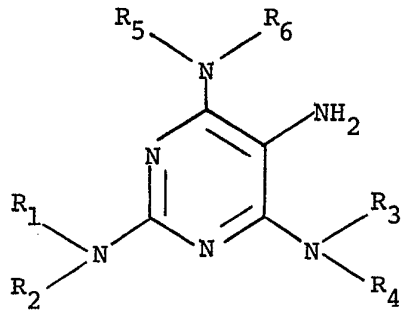
hvor R er en alkyl- eller hydroxyalkylgruppe med 1 - 4 kulstofatomer, og X henholdsvis Y er en hydroxylgruppe eller en alkylgruppe med 1 - 4 kulstofatomer, forudsat at en af grupperne X eller Y, skal være en hydroxylgruppe, samt deres salte med uorganiske eller organiske syrer som koblerkomponenter i oxidationshårfarvestoffer.

2. Anvendelse af dihydroxypyridiner af den almene formel I, hvori R er en methyl-, ethyl- eller 2-hydroxyethylgruppe, og X og Y er en hydroxylgruppe eller en methylgruppe, forudsat at en af grupperne, X eller Y, skal være en hydroxylgruppe, samt deres salte med uorganiske eller organiske syrer som koblerkomponenter i oxidationshårfarvestoffer.

3. Hårfarvemiddel på basis af oxidationsfarvestoffer med et indhold af dihydroxypyridiner ifølge krav 1 og 2 som koblerkomponenter samt eventuelt andre sædvanlige koblerstoffer og de i oxidationsfarver sædvanlige fremkalderkomponenter samt eventuelt sædvanlige direkte påtrækkende farvestoffer.

4. Hårfarvemiddel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at der som fremkalderkomponent anvendes tetraaminopyrimidi=

ner med den almene formel II



(II)

hvor R_1 - R_6 er hydrogen, en alkylgruppe med 1 - 4 kulstofatomer, gruppen $-(CH_2)_n-X$, hvor n = 1 - 4, og X er en hydroxylgruppe, et halogenatom, en -NR'R"-gruppe, hvor R' og R" er hydrogen eller alkylgrupper med 1 - 4 kulstofatomer eller sammen med nitrogenatomet kan danne en heterocyklisk ring, der eventuelt indeholder et yderligere nitrogenatom eller oxygenatom, eller R_1 og R_2 henholdsvis R_3 og R_4 henholdsvis R_5 og R_6 sammen med det pågældende nitrogenatom kan danne en heterocyklisk 5- eller 6-leddet ring med 1 eller 2 nitrogenatomer eller et nitrogenatom og et oxygenatom, samt deres salte med uorganiske eller organiske syrer.

5. Hårfarvemiddel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det som yderligere koblerkomponent indeholder 2-chlor-6-methyl-3-aminophenol eller dens uorganiske eller organiske salt.

6. Hårfarvemiddel ifølge krav 3 - 5, k e n d e t e g n e t ved et indhold af kombination af fremkalder og kobler på 0,2 - 5,0 vægt%, fortrinsvis 1 - 3 vægt%, beregnet på det samlede hårfarvemiddel.

Fremdragne publikationer:
DE offentliggørelsesskrift nr. 2629805.