

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 154185 B



(21) Patentansøgning nr.: 3706/77
(22) Indleveringsdag: 19 aug 1977
(41) Alm. tilgængelig: 21 feb 1978
(44) Fremlagt: 24 okt 1988
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 20 aug 1976 FR 7625386

(51) Int.Cl.⁴ A 61 K 7/13
// C 07 C 93/04

(71) Ansøger: *LOREAL S.A.; 14; rue Royale; 75008 Paris, FR
(72) Opfinder: Andree *Bugaut; FR, Patrick *Andrillon; FR

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

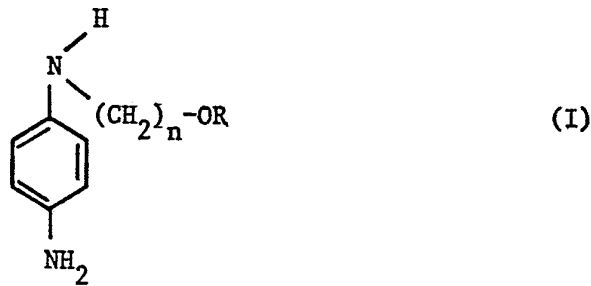
(54) Farvemiddel for keratinfibre

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 1932901, B 430334
Andre publikationer. C. A. 70, 8117 j

DK 154185 B

Den foreliggende opfindelse angår et farvemiddel for keratinfibre og navnlig for menneskehår, bestående af en vandig alkalisk opløsning af en p-phenylen-diamin med sekundær aminogruppe og/eller et syresalt deraf og eventuelt en yderligere oxidationsbase, et koblingsmiddel, et direktfarvestof, et leucoderivat af en indoanilin eller af en indophenol, en polyaminophenol, en monoaminodiphenol, en diaminodiphenol, en polyhydroxybenzen, et overfladeaktivt middel, et organisk opløsningsmiddel, et fortykningsmiddel, en antioxidant og sædvanlige hjælpestoffer, hvilket farvemiddel er ejendommeligt ved, at p-phenylendiaminen med sekundær aminogruppe er en forbindelse med den almene formel I:



hvor R er en methyl- eller ethylgruppe, og n er 2 eller 3.

Det er kendt, at paraphenylendiaminer spiller en betydelig rolle ved oxidationsfarvning af keratinfibre, navnlig hår, uanset om de anvendes alene eller i kombination med metaphenylendiaminer, metaaminophenoler eller metadiphenoler. For at et oxidationsfarvemiddel, og navnlig en paraphenylendiamin, kan vælges til kapillarfarvninger, er det nødvendigt, at det under anvendelsen i et hårfarvemiddel viser høj grad af uskadelighed, og det er ligeledes nødvendigt, at de nuancer, der bibringes håret under anvendelsen i oxiderende alkalisk medium, er tidsmæssigt stabile og navnlig er modstandsdygtige over for lys, ugunstigt vejr og hårvask over det tidsrum, der normalt forløber mellem to hårfarvninger.

Farvemidlet ifølge opfindelsen udmærker sig ved at udvise denne ønskede kombination af høj grad af uskadelighed og god tidsmæssig stabilitet for den med farvemidlet tilvejebragte farvenuance.

I Chemical Abstracts 70:8117j er omtalt en af forbindelserne med ovennævnte formel (I), nemlig ethoxyethyl-p-phenylendiamin, til anvendelse inden for det fotografiske område. Heri ligger imidlertid ingen oplysninger om forbindelsens egnetted på hårfarvningsområdet, hvor de primært nødvendige egenskaber er sådanne, der er uden interesse på det fotografiske område, navnlig evnen til at kunne påføres på hår og stabilitet over for hårvask og vejrlig.

I US patentskrift B 430 334 er beskrevet orthophenylendiaminer til anvendelse ved hårfarvning og herunder sådanne, der er stillingsisomere med de til farvningmidlet ifølge opfindelsen anvendte p-phenylendiaminer med formlen (I). Disse kendte orthophenylendiaminer viser en dårlig lysstabilitet.

Yderligere har det overraskende vist sig, at der ved hårfarvning med de indbyrdes stillingsisomere o- og p-phenylendiaminer til stadighed opnås en mørkere farve med paraforbindelsen end med ortho-forbindelsen. Opnåelsen af disse mørkere farver med p-phenylendiaminerne med formlen (I) er af væsentlig interesse, fordi der dermed kan tilvejebringes, hvad der betegnes "bundfarve", der navnlig dækker tilstedeværende hvide hår. De kendte o-phenylendiaminer har ikke denne effektive dækkeevne for hvidt hår.

Eksempelvis er det påvist, at der med det til farvemidlet ifølge opfindelsen anvendelige dihydrochlorid af N-(2-methoxyethyl)paraphenylendiamin, anvendt

alene uden koblingsmiddel, opnås en anden farvning og en mørkere nuance, end det opnås med den tilsvarende kendte o-phenylendiamin. Denne opnåelse af en mørkere nuance foreligger også, når anvendelsen sker i kombination med et koblingsmiddel og uanset hvilket koblingsmiddel, der er tale om, men den opnåede farve varierer med arten af det anvendte koblingsmiddel.

Endvidere har det vist sig, at et hårfarvemiddel indeholdende en kombination af ovennævnte p-phenylendiamin med formlen (I) med en metaphenylendiamin (m-diaminoanisol) kan tilvejebringe en kraftig blå farve, hvorimod kombinationen af den tilsvarende o-phenylendiamin med samme koblingsmiddel under samme betingelser giver en helt anden farve, nemlig gul. Denne overraskende opnåelse af en blå farve ved anvendelse af paraforbindelsen er af særlig interesse ikke blot for opnåelse af sorte og grå farver, men også for opnåelsen af kastaniebrune farver og navnlig de askeblonde.

Endelig opfører de fra nævnte US patentskrift B 430 334 kendte orthophenylendiaminer sig ikke som baser, idet de kobler med sig selv under tilvejebringelse af altid næsten samme farvning, hvorimod paraphenylendiaminerne med formlen (I) er farveprecursorer, der fører til sande koblinger, hvorved der kan tilvejebringes et bredt spektrum af farver.

US patentskrift 1.932.901 beskriver en fremgangsmåde til farvning af blandt andet hår ved anvendelse af et bad indeholdende et oxidationsmiddel og for eksempel en paraphenylendiamin, der afviger fra formlen (I) ved at indeholde en OH-gruppe i stedet for en methoxy- eller ethoxygruppe. De ved denne kendte hårfarvning opnåede farver viser imidlertid væsentligt dårligere stabilitet ved vask, end tilfældet er for de med farvemidler indeholdende paraphenylendiaminerne med formlen (I) opnåede farvninger.

Ifølge en foretrukket udførelsesform indeholder farvemidlet ifølge opfindelsen fra 0,001 til 6 vægtprocent af forbindelsen med formlen (I) baseret på den totale vægt af farvemidlet.

pH-Værdien for farvemidlet ifølge opfindelsen er et basisk pH beliggende for eksempel mellem 8 og 11,5. Der foretrækkes en pH-værdi mellem 9 og 10. Blandt de alkaliseringsmidler, der kan anvendes, kan nævnes ammoniak, alkylaminer, såsom ethylamin eller triethylamin, alkanolaminer, såsom mono-, di- eller triethanolamin, ammoniumderivater, hydroxider af natrium eller kalium og carbonater af natrium eller kalium.

Farvemidlerne ifølge opfindelsen kan indeholde én eller flere forbindelser med formlen (I). De kan også indeholde andre paraphenylendiaminer end de, der er defineret ved formlen (I), såsom paraphenylendiamin, 2-methyl-5-methoxy-paraphenylendiamin, 2,6-dimethyl-3-methoxy-paraphenylendiamin, 2,6-dime-

thyl-paraphenylendiamin, 4-(N,N-dihydroxyethylamino)-anilin eller 4-(N-ethyl-N-carbamylmethyl-amino)-anilin. De kan også indeholde paraaminophenoler, såsom paraaminophenol, 2-methyl-4-amino-phenol eller 3-chlor-4-amino-phenol.

Farvemidlerne ifølge opfindelsen kan ligeledes indeholde koblingsmidler, dvs. forbindelser, der i kombination med paraphenylendiaminerne og paraaminophenolerne, i alkalisk oxiderende medium, fører til farvede indaminer, indoaniliner og indophenoler. De kan for eksempel indeholde:

- a) metaphenylendiaminer, såsom 2,4-diamino-anisol, 2,6-dimethyl-metaphenylendiamin, 2,6-diamino-pyridin, (2,4-diamino)phenoxyethanol, (2-amino-4-N-methylamino)phenoxyethanol, (2,4-diamino)phenyl- β -methoxyethylether, (2,4-diamino)phenyl-mesylaminoethylether eller 2-(N-carbamylmethylamino)-4-amino-anisol,
- b) metaaminophenoler, såsom metaaminophenol, 2-methyl-5-amino-phenol eller 2-methyl-5-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol,
- c) metadiphenoler, såsom resorcin eller orcin,
- d) metaacetylaminophenoler, såsom 2,6-dimethyl-5-acetyl-amino-phenol,
- e) 5-metacarbalkoxyamino-phenoler, såsom 2-methoxy-5-carbethoxyamino-phenol,
- f) metaureidophenoler, såsom 2-methyl-5-ureido-phenol,
- g) 6-hydroxy-phenomorpholin,
- h) 3-amino-4-methoxy-phenol.

Farvemidlerne ifølge opfindelsen kan ligeledes indeholde direktfarvestoffer og navnlig nitrofarvestoffer fra benzen-rækken, såsom 1-(N,N-dihydroxyethylamino)-3-nitro-4-(N'-methylamino)-benzen, 1-(N-methyl-N- β -hydroxyethyl-amino)-3-nitro-4-(N'- β -hydroxyethylamino)-benzen, 1-(N-methyl-N- β -hydroxyethyl-amino)-3-nitro-4-(N-methylamino)-benzen, 3-nitro-4-(N- β -hydroxyethylamino)-anisol, 3-nitro-4-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol, (3-nitro-4-amino)phenoxyethanol, (3-nitro-4-N-methylamino)phenoxyethanol, 2- β -hydroxyethylamino-5-nitro-anisol eller 2-methyl-4-nitro-anilin.

Farvemidlerne ifølge opfindelsen kan ligeledes indeholde leucoderivater af indoaniliner og indophenoler, såsom 4,4'-dihydroxy-2-amino-5-methyl-diphenylamin, 4,4'-dihydroxy-2-(N- β -hydroxyethylamino)-5-methyl-2'-chlor-diphenylamin eller 2,4'-diamino-4-hydroxy-5-methyl-diphenylamin. De kan ligeledes indeholde polyaminophenoler, monoaminodiphenoler, diaminodiphenoler og polyhydroxybenzener, såsom trihydroxybenzen.

Der kan også til farvemidlet ifølge opfindelsen sættes vandopløselige, anioniske, kationiske, ikke-ioniske eller amfotere overfladeaktive midler. Blandt de særligt anvendelige overfladeaktive midler kan nævnes alkylbenzensulfonater, alkyl-naphthalensulfonater, sulfater, ether-sulfater og sulfonater af fede alkoholer.

ler, kvaternære ammoniumsalte, såsom triethylcetylammmoniumbromid eller cetylpyridiniumbromid, diethanolamider af fede syrer, polyoxyethylenerede syrer og alkoholer og polyoxyethylenerede alkylphenoler. De overfladeaktive produkter er fortrinsvis tilstede i farvemidlerne ifølge opfindelsen i en mængde beliggende mellem 0,5 og 30 vægtprocent, fortrinsvis mellem 4 og 25 vægtprocent baseret på farvemidlets totale vægt.

Til farvemidlerne ifølge opfindelsen kan der også sættes organiske opløsningsmidler for at opløseliggøre sådanne forbindelser, der ikke er tilstrækkeligt opløselige i vand. Blandt de opløsningsmidler, der med fordel kan anvendes, kan eksempelvis nævnes ethanol, isopropanol, glycerol, glycoler, såsom butylglycol, ethylenglycol eller propylenglycol, monoethylether og monomethylether af diethylenglycol og analoge produkter. Opløsningsmidlerne kan med fordel foreligge i farvemidlet i en mængde på fra 1 til 40 vægtprocent, fortrinsvis fra 5 til 30 vægtprocent baseret på farvemidlets totale vægt.

De fortykningsmidler, der kan sættes til farvemidlet ifølge opfindelsen, kan med fordel tages fra gruppen bestående af natriumalginat, gummi arabicum, cellulosederivater, såsom methylcellulose, hydroxyethylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose eller natriumsaltet af carboxymethylcellulose, og acrylsyrepolymerer. Der kan også anvendes mineralske fortykningsmidler, såsom bentonit. Fortykningsmidlerne er fortrinsvis til stede i en mængde beliggende mellem 0,5 og 5 vægtprocent, fortrinsvis mellem 0,5 og 3 vægtprocent baseret på farvemidlets totale vægt.

Til farvemidlerne ifølge opfindelsen kan der også sættes antioxidantmidler. Disse midler kan med fordel være fra gruppen bestående af natriumsulfit, thioglycolsyre, natriumbisulfit, ascorbinsyre og hydroquinon. Disse antioxidantmidler kan med fordel foreligge i farvemidlet i en mængde på fra 0,05 til 1 vægtprocent baseret på farvemidlets totale vægt.

Farvemidlerne ifølge opfindelsen kan ligeledes indeholde forskellige inden for kosmetikken sædvanligt anvendte tilsætningsstoffer, såsom indtrængningsmidler, sekvestrantmidler og parfumer.

Som ovenfor anført, er anvendelsen af forbindelserne med formlen (I) i hårfarvemidler navnlig interessant på grund af de særlige nuancer, som disse forbindelser gør det muligt at frembringe.

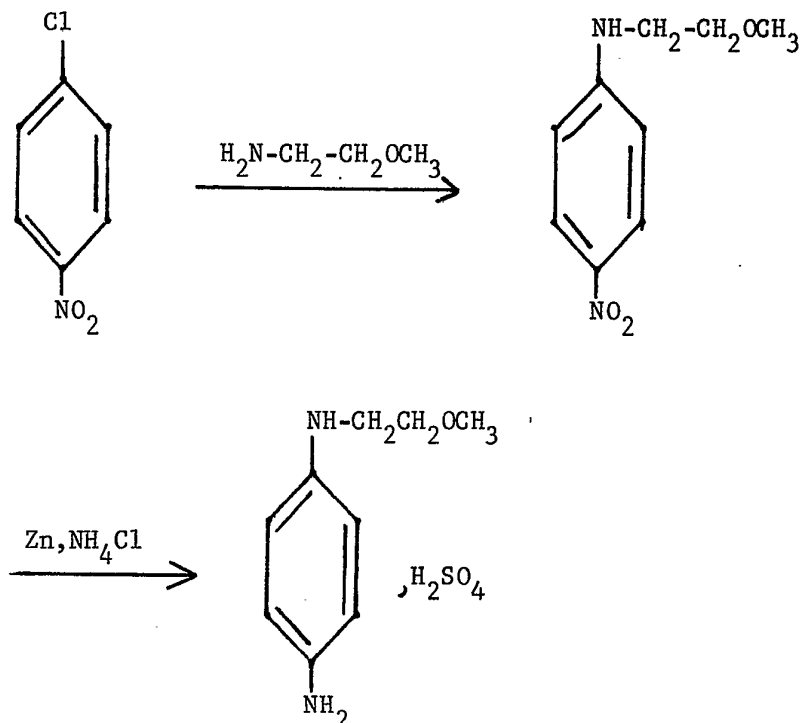
Forbindelserne med formlen (I) er særligt interessante til mørke farvninger: brune, undertiden let nuancerede med violet ved koncentrationer af størrelsesordenen 3-6 vægtprocent, og grå-beige ved koncentrationer af størrelsesordenen 1-2 vægtprocent. Disse farvninger frembragt på keratinfibre i oxiderende alkalisk medium med forbindelserne med formlen (I) anvendt alene, er tidsmæssigt stabile og gør det muligt at opnå, hvad fagmanden betegner som "bundfarve".

Opnåelsen af en sådan "bundfarve" spiller en særligt vigtig rolle ved sammensætningen af farvemidler for mørke nuancer. Endvidere vil forbindelser med formlen (I), når de i oxiderende alkalisk medium kombineres med metaphenylendiamin- eller metaaminophenol-koblingsmidler, bibringe keratinfibre stabile nuancer med stærkt spil, hvilke nuancer er tidsmæssigt stabile over for lys, ugunstigt vejr og hårvask. Når koblingsmidlerne er metaphenylendiaminer, såsom 2,4-diamino-anisol, (2,4-diamino)phenoxyethanol, (2-amino-4-N-methylamino)phenoxyethanol, (2,4-diamino)phenyl- β -methoxyethylether, (2,4-diamino)phenyl-mesyaminoethylether eller 2-(N-carbamylmethylamino)-4-amino-anisol, fører forbindelserne med formlen (I), og navnlig 4-(N-methoxyethylamino)-anilin, på de med farvemidlet behandlede keratinfibre, in situ til dannelse af blå indaminer, der ikke let ringsluttes til røde aziner, som hurtigt nedbrydes i lys. Det er således muligt at opnå en kraftig og stabil blåfarvning, hvilket er særligt vigtigt ved sammensætningen af farvemidler, ikke blot for opnåelse af sorte og grå farver, men også for opnåelsen af kastaniefarver. Når de koblingsmidler, der anvendes sammen med forbindelserne med formlen (I), er metaaminophenoler, såsom metaaminophenol, 2-methyl-5-amino-phenol, 2-methyl-5-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol eller 2,6-diamino-3-amino-phenol, fremkommer der indoaniliner, der bibringer keratinfibre mere eller mindre purpurfarvede violette nuancer af god kvalitet. Når det anvendte koblingsmiddel er 6-hydroxy-benzomorpholin, opnås med forbindelserne med formlen (I) en meget stabil grøn farvning.

Forbindelserne med formlen (I) og deres salte vindes ved sædvanligt benyttede fremstillingsmetoder.

Opfindelsen skal beskrives nærmere gennem følgende eksempler på fremstilling af forbindelser med formlen (I) og på anvendelsen af disse forbindelser i hårfarvemidler.

Eksempel 1

Fremstilling af 4-(β -methoxyethylamino)-anilin.Første trin: Fremstilling af 4-nitro-N- β -methoxyethylanilin.

I 15 timer blev der under tilbagesvaling opvarmet 0,3 mol parachloronitrobenzen (47,35 g) i opløsning i 150 ml β -methoxyethylamin. Den afkølede reaktionsblanding blev derefter hældt i 300 g knust is. Det forventede produkt udfældede først i form af en rød olie, der hurtigt krystalliserede. Efter omkrystallisation af ethanol og tørring i vakuum havde produktet smp. 86°C . Analyse gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	Fundet
C %	55,09	55,29
H %	6,17	6,39
N %	14,28	14,08

Andet trin: Fremstilling af sulfat af 4-(N- β -methoxyethylamino)-anilin.

Til 115 ml vand/alkohol-opløsning (10% vand, 90% alkohol) blev der sat 2 g ammoniumchlorid og 30 g zinkpulver. Denne blanding blev bragt til tilbagesvaling under omrøring, hvorefter der lidt efter lidt blev tilsat 0,1 mol (19,6 g)

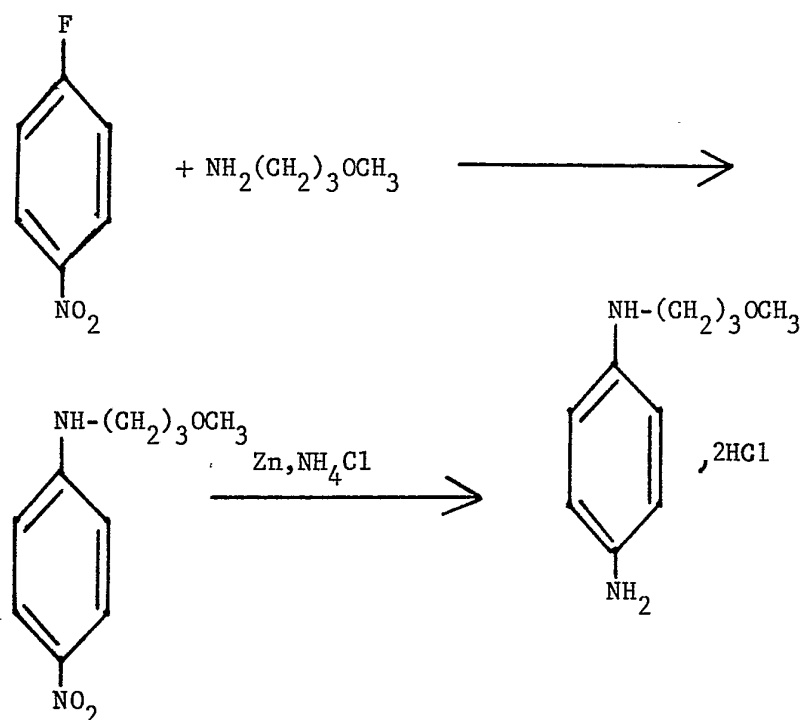
4-nitro-N- β -methoxyethylanilin, idet tilsætningen blev reguleret således, at tilbagesvaling blev opretholdt uden opvarmning. Efter endt tilsætning af det nitrerede derivat blev reaktionsblandingen affarvet. Den blev filtreret, idet filtratet blev opsamlet i en lille flaske indeholdende 6,1 ml kold 96%'s svovlsyre. Det forventede produkt udfældede i form af sulfat. Sulfatet blev lufttørret, vasket med acetone og omkrystalliseret af en vand/alkohol-opløsning (70% alkohol, 30% vand). Efter tørring i vakuum smeltede produktet under dekomponering ved 201°C.

Analyse gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_9H_{14}N_2O_4H_2SO_4$	Fundet
S %	12,13	11,95 - 12,16

Eksempel 2

Fremstilling af dihydrochlorid af 4- δ -methoxypropylamino-anilin.



Første trin: Fremstilling af 4-nitro-N- δ -methoxypropylanilin.

I 5 timer blev der under tilbagesvaling opvarmet 0,2 mol (28,2 g) para-fluoronitrobenzen i 102 ml δ -methoxypropylamin. Den afkølede reaktionsblanding blev derefter hældt i 200 g knust is. Det forventede produkt udfældede først i form af en olie, der hurtigt krystalliserede. Efter omkrystallisation af methanol og tørring i vakuum havde produktet smp. 56°C. Analyse gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_{10}H_{14}N_2O_3$	Fundet
C %	57,13	57,25
H %	6,71	6,66
N %	13,33	13,57

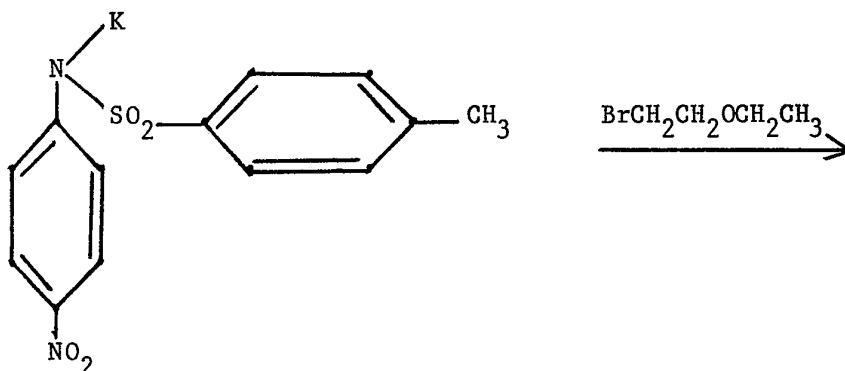
Andet trin: Fremstilling af dihydrochlorid af 4-(N- γ -methoxypropylamino)-anilin.

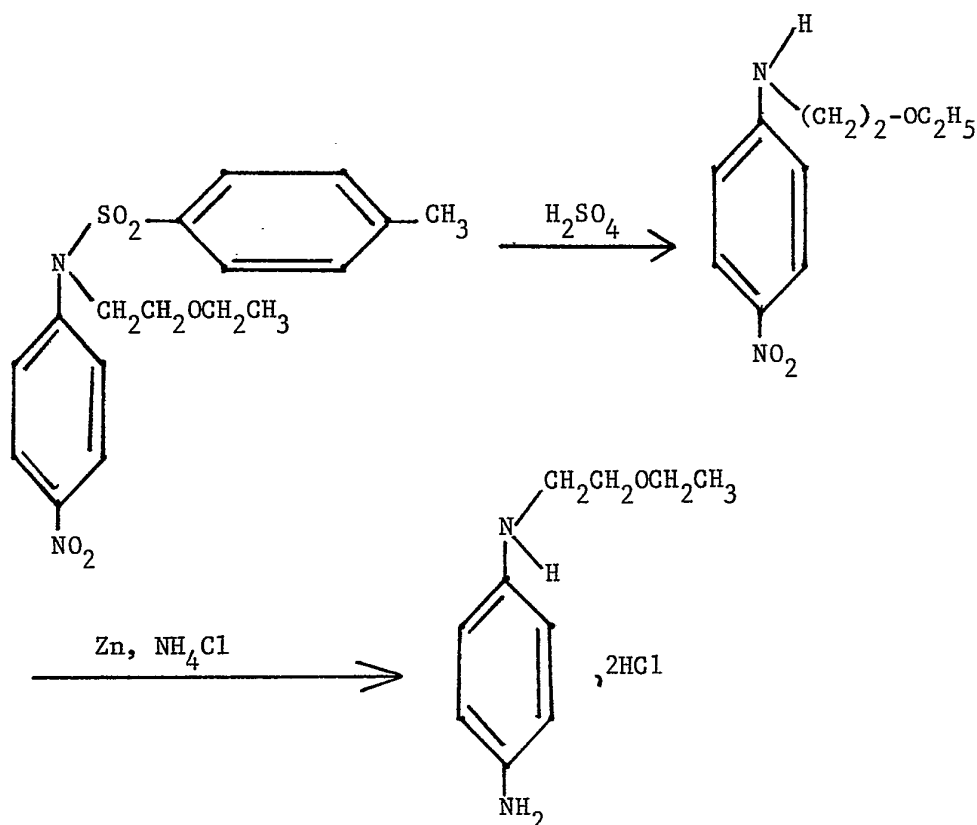
Til 55 ml af en vand/alkohol-opløsning (10% vand, 90% alkohol) blev der sat 1 g ammoniumchlorid og 25 g zinkpulver. Blandingen blev bragt til tilbagesvaling under omrøring, og derefter blev der tilsat 0,05 mol (10,5 g) 4-nitro-N- γ -methoxypropylanilin, idet tilsætningen blev reguleret således, at tilbagesvalingen blev opretholdt uden opvarmning. Efter endt tilsætning af det nitrerede derivat blev reaktionsblandingen affarvet. Den blev i kogende tilstand filtreret ned i en lille flaske indeholdende 10,2 ml 36%'s saltsyre. Det forventede produkt udfældede i form af dihydrochlorid. Efter tørring i vakuum ved 55°C smeltede produktet under dekomponering ved 190°C. Analyse gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_{10}H_{16}N_2O, 2HCl$	Fundet
C %	47,44	47,22
H %	7,17	7,31
N %	11,06	11,00
Cl %	28,01	27,91

Eksempel 3

Fremstilling af dihydrochlorid af 4-(N- β -ethoxyethylamino)-anilin.





Første trin: Fremstilling af 1-(N-paratoluensulfonyl-N- β -ethoxyethyl-amino)-4-nitro-benzen.

Der indførtes 0,05 mol (16,5 g) kaliumsalt af 1-(N-paratoluensulfonyl-amino)-4-nitro-benzen i 40 ml dimethylformamid. Blandingen blev opvarmet på kogende vandbad, hvorefter der indførtes 0,06 mol (9,2 g) teknisk 2-brom-ethoxyethan. Opvarmning blev opretholdt i 9 timer på kogende vandbad under omrøring. Den afkølede reaktionsblanding blev derefter hældt i 200 g knust is. Det forventede produkt udfældede i krystalliseret form. Det blev lufttørret, vasket med vand og omkrystalliseret af alkohol. Efter tørring i vakuum havde produktet smp. 70°C .

Andet trin: Fremstilling af 1-(N- β -ethoxyethylamino)-4-nitro-benzen.

Til 40 ml 96%'s svovlsyre, der var afkølet til 0°C , blev der lidt efter lidt under omrøring sat 0,035 mol (12,75 g) 1-(N-paratoluensulfonyl-N- β -ethoxyethyl-amino)-4-nitro-benzen. Da alt var opløst, blev reaktionsblandingen henstillet 3 timer ved stuetemperatur, hvorefter den blev hældt i 300 g knust is. Det forventede produkt udfældede i form af en olie, der hurtigt krystalliserede. Produktet blev lufttørret, vasket med vand, tørret og omkrystalliseret af en benzen/hexan-blanding.

Efter tørring havde produktet smp. 46°C . Analyse gav følgende resultater:

Analyse	Beregnet for $C_{10}H_{14}N_2O_3$	Fundet
C %	57,13	57,06
H %	6,71	6,82
N %	13,33	13,15

Tredie trin: Fremstilling af dihydrochlorid af 4-(N- β -ethoxyethylamino)anilin.

Til 10 ml 96° alkohol blev der sat 1 ml vand, 0,2 g ammoniumchlorid og 5 g zinkpulver. Denne blanding blev bragt til tilbagesvaling, og der blev lidt efter lidt under omrøring tilsat 0,02 mol (2,1 g) 1-(N- β -ethoxyethylamino)-4-nitro-benzen. Efter endt tilsætning blev tilbagesvalingen opretholdt nogle minutter indtil total affarvning af reaktionsblandingen, hvorefter reaktionsblandingen blev filtreret kogende ned i en lille flaske indeholdende 2,05 ml 36%'s saltsyre. Ved afkøling udfældede det forventede produkt i form af dihydrochlorid. Efter omkrystallisation af ethanol og tørring i vakuum havde produktet smp. 155°C (dek.). Den beregnede molekylvægt for ($C_{10}H_{16}N_2O_2 \cdot 2HCl$) er 253. Den ved potentiometrisk bestemmelse ved hjælp af en 0,1 natriumcarbonatopløsning fundne molekylvægt var 256.

Eksempel 4

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-(N-methoxyethylamino)-anilin (0,00015 mol)	0,04	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenoxyethanol (0,00015 mol)	0,036	g
propylenglycol	6,6	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 2 mol ethylenoxid	3,3	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 4 mol ethylenoxid	4,95	g
ammoniak, 22° B	12	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en meget lysende frisk blå farve.

Eksempel 5

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-(N-methoxyethylamino)-anilin (0,0025 mol)	0,66	g
2-methyl-5-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol (0,0025 mol)	0,407	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol	20	g
Produkt kendt under handelsnavnet "Trilon B"	0,2	g

ammoniak, 22° B		10	g
natriumbisulfit, 40%		1	g
vand	til	100	g

pH-Værdien var 10,7. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne komposition, anvendt på affarvet hår i 20 minutter ved 28°C, frembragte efter skylning og vask en intens purpur-violet farve.

Eksempel 6

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-(N-methoxyethylamino)-anilin (0,00088 mol)	0,232	g
2-methyl-5-amino-phenol (0,00088 mol)	0,10	g
oleylalkohol oxyethylenret med 2 mol ethylenoxid	3,3	g
oleylalkohol oxyethylenret med 4 mol ethylenoxid	4,9	g
propylenglycol	6,6	g
ammoniak, 22° B	10	g

pH-Værdien var 10,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 70 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt på affarvet hår i 20 minutter ved 25°C, frembragte efter skylning og vask en intens meget lysende lyslilla farve.

Eksempel 7

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-(N-methoxyethylamino)-anilin	0,4	g	
6-hydroxy-benzomorpholin	0,23	g	
ammoniumalkylsulfat med 12 og 14 C-atomer (70% med C ₁₂ , 30% med C ₁₄)	15	g	
laurylalkohol med 10,5 mol ethylenoxid	5	g	
ammoniak, 22° B	10	g	
vand	til	100	g

pH-Værdien var 10,1. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 85 cm³ hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en intens gyldengrøn farve.

Eksempel 8

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,00125	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenoxy-β-methoxyethylether	0,0012	g
butylglycol	7,5	g
ammoniak, 22° B	7	g
produkt kendt under handelsnavnet "Carbopol 534" (polymer af acrylsyre, molvægt = 2-3 millioner, fremstillet af "GOODRICH CHEMICAL CO.")	3,37	g

vand til 100 g

pH-Værdien var 8. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 20 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 20°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en klar sølvgrå farve.

Eksempel 9

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,66	g
dihydrochlorid af 2,4-diamino-anisol	0,527	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol	20	g
produkt kendt under handelsnavnet "Trilon B"	0,2	g
ammoniak, 22° B	10	g
natriumbisulfit, 40%	1	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,8. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 70 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 20°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en intens frisk blå farve.

Eksempel 10

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-(N-methoxyethylamino)-anilin	1,5	g
butylglycol	20	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 2 mol ethylenoxid	2,59	g
aoeylalkohol oxyethyleneret med 4 mol ethylenoxid	3,85	g
propylenglycol	5,18	g
ammoniak, 22° B	10	g
vand	til 100	g

På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 25 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en mørk beige-grå farve.

Eksempel 11

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	4	g
butylglycol	10	g
ammoniak, 22° B	10	g
carboxymethylcellulose	3,25	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 9,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 25 minutter ved 20°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en meget mørk brun farve med violette reflekser.

Eksempel 12

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-(N-methoxyethylamino)-anilin	3	g
propylenglycol	6,6	g
oleylalkohol oxyethylenret med 2 mol ethylenoxid	3,3	g
oleylalkohol oxyethylenret med 4 mol ethylenoxid	4,95	g
ammoniak, 22° B	12	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 9,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en brunsort farve med violbål reflekser.

Eksempel 13

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-(N-methoxyethylamino)-anilin	3,3	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenoxyethanol	0,036	g
propylenglycol	6,6	g
oleylalkohol oxyethylenret med 2 mol ethylenoxid	3,3	g
oleylalkohol oxyethylenret med 4 mol ethylenoxid	4,95	g
ammoniak, 22° B	12	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 9,15. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en ravn sort farve.

Dette eksempel illustrerer betydningen af N-methoxyethylamino-anilin anvendt i stort overskud i forhold til metaphenylendiaminen til opnåelse af meget mørke nuancer.

Eksempel 14

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	3,43	g
trihydroxybenzen	1,61	g
butylglycol	4,5	g
laurylalkohol oxyethylenret med 10,5 mol ethylenoxid	4,5	g
triethanolamin	11	g
natriumbisulfit	0,5	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 8,1. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 80 g

hydrogenperoxid (20 vol.),

Denne blanding, anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en anthracit-farve.

Eksempel 15

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,3	g
2-methyl-5-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol	0,05	g
paraaminophenol	0,03	g
2,6-dimethyl-5-acetylamino-phenol	0,2	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol	20	g
produkt kendt under handelsnavnet "Trilon B"	0,2	g
ammoniak, 22° B	10	g
natriumbisulfit, 40%	1	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 20°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en sølvgrå farve.

Eksempel 16

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,15	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenylmesylaminoethylether	0,05	g
metaaminophenol	0,05	g
dihydrochlorid af 2,6-diamino-hydroquinon	0,1	g
sulfat af 4-(N-methylamino)-phenol	0,05	g
2,4'-diamino-4-hydroxy-5-methyl-diphenylamin	0,08	g
(3-nitro-4-amino)phenoxyethanol	0,15	g
2-(N- β -hydroxyethylamino)-5-nitro-anisol	0,04	g
(3-nitro-4-N-methylamino)phenoxyethanol	0,02	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethyleneret udgangsalkohol	20	g
produkt kendt under handelsnavnet "Trilon B"	0,2	g
ammoniak, 22° B	10	g
natriumbisulfit, 40%	1	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en meget klar gylden kastanjebrun farve.

Eksempel 17

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,15	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenylmesylaminoethylether	0,05	g
metaaminophenol	0,05	g
2-methyl-5-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol	0,02	g
(3-nitro-4-amino)phenoxyethanol	0,15	g
dihydrochlorid af 2,6-diamino-hydroquinon	0,1	g
sulfat af 4-(N-methylamino)-phenol	0,057	g
2-(N- β -hydroxyethylamino)-5-nitro-anisol	0,06	g
2,4'-diamino-4-hydroxy-5-methyl-diphenylamin	0,08	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethylenereget udgangsalkohol	20	g
produkt kendt under handelsnavnet "Trilon B"	0,2	g
ammoniak, 22° B	10	g
natriumbisulfit, 40%	1	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en gylden sandfarve.

Eksempel 18

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,36	g
dihydrochlorid af 2,6-diamino-3-methoxy-paraphenylendiamin	0,17	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenoxyethanol	0,05	g
2-methyl-5-amino-phenol	0,07	g
6-hydroxy-benzomorpholin	0,07	g
3-nitro-4-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol	0,02	g
(3-nitro-4-amino)phenoxyethanol	0,035	g
monomethylether af diethylenglycol	9	g
ammoniak, 22° B	10	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en metalgrå farve.

Eksempel 19

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,16	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenoxyethanol	0,10	g
paraaminophenol	0,30	g
metaaminophenol	0,22	g

(3-nitro-4-amino)phenoxyethanol	0,13	g
natriumlaurylsulfat med 19% oxyethylenere udgangsalkohol	20	g
produkt kendt under handelsnavnet "Trilon B"	0,2	g
ammoniak, 22° B	10	g
natriumbisulfit, 40%	1	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 25 minutter ved 20°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en klar kobberrød kastanjefarve.

Eksempel 20

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Sulfat af 4-methoxyethylamino-anilin	0,004	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenyl- β -methoxyethylether	0,0008	g
2-methyl-5-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol	0,0008	g
ammoniumalkylsulfat med 12 og 14 C-atomer (70% med C ₁₂ , 30% med C ₁₄)	15	g
laurylalkohol med 10,5 mol ethylenoxid	5	g
ammoniak, 22° B	10	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,3. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 10 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 30 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en let blålig klar sølvgrå farve.

Eksempel 21

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Dihydrochlorid af 4- δ -methoxypropylamino-anilin	3	g
butylglycol	5	g
laurylalkohol oxyethylenere med 10,5 mol ethylenoxid	5	g
ammoniak, 22° B	10	g
vand	til 100	g

Den endelige pH-værdi var 9,7. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 20 minutter ved 25°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en mørk kastanjebrun farve.

Eksempel 22

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Dihydrochlorid af 4- β -ethoxyethylamino-anilin	3	g
butylglycol	5	g
laurylalkohol oxyethylenere med 10,5 mol ethylenoxid	5	g
ammoniak, 22° B	10	g

vand til 100 g

Den endelige pH-værdi var 9,6. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 100 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt på affarvet hår i 20 minutter ved 20°C, frembragte efter skylning og vask en let purpurviolet mørk kastanjefarve.

Eksempel 23

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Dihydrochlorid af 4- β -ethoxyethylamino-anilin	0,85	g
dihydrochlorid af (2,4-diamino)phenoxyethanol	0,05	g
laurylalkohol med 10,5 mol ethylenoxid	4,5	g
ammoniak, 22°B	10	g
vand	til 100	g

pH-Værdien var 10,7. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 80 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt i 25 minutter ved 20°C på affarvet hår, frembragte efter skylning og vask en blågrå farve med metalreflekser.

Eksempel 24

Der blev fremstillet følgende farvemiddel:

Dihydrochlorid af 4-(N- γ -methoxypropylamino)-anilin	0,3	g
paraaminophenol	0,12	g
2-methyl-5-(N- β -hydroxyethylamino)-phenol	0,095	g
2,6-dimethyl-5-acetylamino-phenol	0,1	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 2 mol ethylenoxid	4,5	g
oleylalkohol oxyethyleneret med 4 mol ethylenoxid	9	g
propylenglycol	9	g
ammoniak, 22° B	10	g
vand	til 100	g

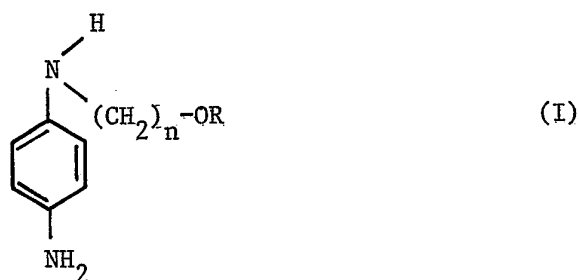
pH-Værdien var 10,5. På anvendelsestidspunktet blev der tilsat 85 g hydrogenperoxid (20 vol.).

Denne blanding, anvendt på affarvet hår i 30 minutter ved 25°C, frembragte efter skylning og vask en askeblond farve.

P A T E N T K R A V

1. Farvemiddel for keratinfibre og navnlig for menneskehår, bestående af en vandig alkalisk opløsning af en p-phenylendiamin med sekundær aminogruppe og/eller et syresalt deraf og eventuelt en yderligere oxidationsbase, et koblingsmiddel, et direktfarvestof, et leucoderivat af en indoanilin eller af en indophenol, en polyaminophenol, en monoaminodiphenol, en diaminodiphenol, en

polyhydroxybenzen, et overfladeaktivt middel, et organisk opløsningsmiddel, et fortykningsmiddel, en antioxidant og sædvanlige hjælpestoffer, kendt ved, at p-phenylendiaminen med sekundær aminogruppe er en forbindelse med den almene formel I:



hvor R er en methyl- eller ethylgruppe, og n er 2 eller 3.

2. Middel ifølge krav 1, kendt ved, at det indeholder fra 0,001 til 6 vægt% af forbindelsen med formelen I baseret på midlets totale vægt.

3. Middel ifølge krav 1 eller 2, kendt ved, at det som yderligere oxidationsbase indeholder en forbindelse valgt blandt p-phenylendiaminer og p-amino-phenoler.

4. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, kendt ved, at det som koblingsmiddel indeholder en forbindelse valgt blandt m-phenylen-diaminer, m-aminophenoler, 6-hydroxy-benzomorpholin og 2,6-dimethyl-3-acetylaminophenol.

5. Middel ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, kendt ved, at det som direktfarvestof indeholder et nitrofarvestof fra benzenrækken.