



F1000100021B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 100021 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 29.08.97

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

A 61K 7/13

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 925241

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 18.11.92

(24) Alkupaivä - Löpdag 10.05.91

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 18.11.92

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/EP91/00874

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

19.05.90 DE 4016177 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf 13, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Konrad, Günther, Feuerbachweg 12, 4010 Hilden, Germany, (DE)
2. Matzik, Iduna, Auf der Gathe 20, 4300 Essen 15, Germany, (DE)
3. Lieske, Edgar, Hunsrückenstrasse 40, 4000 Düsseldorf, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Borenus & Co Oy Ab, Kansakoulukuja 3, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

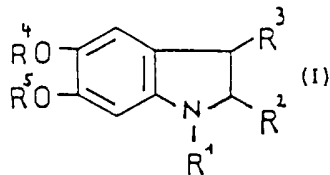
Keratiinikuitujen hapetusväriaineet
Oxidationsfärgämnen för keratinfibrer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4013404 (D 06P 1/32)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

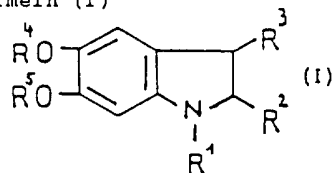
Keksinnön mukaan käytetään kaavan (I):



missä R¹, R², R³, R⁴ ja R⁵ tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä tai 1-4 C-atomia käsittävää alkyyliryhmää, tai R⁴ ja R⁵ tarkoittavat yhdessä niiden happiatomien, joihin ne ovat sitoutuneet, kanssa 1-4 C-atomia käsittävää alkyleenidioksiiryhmää, mukaisia indoliineja tai niiden suoloja hapetusvärjäysaineiden esiasteina, jolloin päästään luonnollisiin ruskeisiin hiusväreihin. Kaavan (I) mukaisia indoliineja voidaan käyttää myös kytkijöinä hiuksia varten tarkoitetuissa hapetusvärjäysaineissa, jotka sisältävät tavanomaisia kehittäkomponentteja. Tällöin ne saavat aikaan muutoksia kehittimellä saavutettavissa värisävyissä. Käyttö tapahtuu tavanomaisissa kantajissa, jotka ovat esimerkiksi geeleinä tai emulsioina, joihin sekoitetaan

edullisesti ennen hiuksiin levittämistä tai vasta hiuksissa hapetinta väriaineen kehittämiseksi.

Enligt uppfinningen används indoliner enligt formeln (I)



där R^1 , R^2 , R^3 , R^4 och R^5 oberoende av varandra betecknar väte eller alkylgrupper med 1-4 C-atomer, eller R^4 och R^5 betecknar tillsammans med de syreatomer till vilka de är bundna en alkylendioxi-grupp med 1-4 C-atomer, eller deras salter som förprodukter för oxidationsfärgningsmedel, varvid man erhåller naturliga bruna hårfärger. Indolinerna enligt formel (I) lämpar sig även som kopplingsmedel i oxidationshårfärgningsmedel som innehåller vanliga framkallningsföreningar. Härvid åstadkommer de en modifikation av de med framkallningsmedlet erhållna färgtonen. Användningen sker i vanliga bärare, t. ex. i form av geler eller emulsioner vilka företrädesvis före användningen eller i håret blandas med ett oxidationsmedel för framkallning av färgämnet.

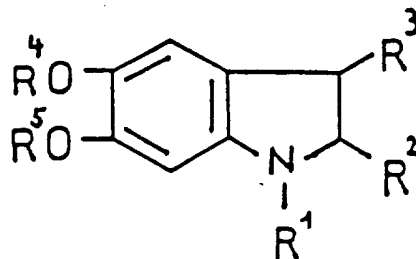
Keratiinikuitujen hapetusväriaineet
Oxidationsfärgämnen för keratinfibrer

Keksinnön kohteena on indoliinijohdannaisten, erityisesti 5,6-dihydroksi-indoliinien käyttö hapetusväriaineen esiasteena keratiinikuituja, erityisesti ihmishiuksia varten tarkoitettujen hapetusvärjäysaineiden valmistamiseksi.

Hiusten luonnolliset väriaineet, niinkutsutut melaniinit, muodostuvat biosynteesinsä aikana 5,6-dihydroksi-indolin hapettuvalla polymeroitumisella. Tästä syystä alalla on jo tehty lukuisia yrityksiä käyttää 5,6-dihydroksi-indolia väriaineen reaktiivisena esiasteena hiuksia värjättäessä. 5,6-dihydroksi-indoli on valitettavasti vesiliuoksessa sekä vapaana että suolanaan erittäin pysymätöntä ja muodostaa ilman hapen läsnäollessa hyvin nopeasti liukenemattomia värillisiä hapettumis- ja polymeroitumistuotteita, joita ei voida enää kiinnittää hiuksiin. Näin ollen kaikki yritykset käyttää itse 5,6-dihydroksi-indolia tai sen suoloja värjäysvalmisteissa ovat johtaneet epätydyttäviin ja kaupallisesti käyttökelvottomiin hiustenvärjäysaineisiin.

Nyt on kuitenkin löydetty uusi ja yllättävä mahdollisuus toteuttaa hiusten luonnollinen värjäminen melaniiniväreillä "in situ"-muodostuvan 5,6-dihydroksi-indolin avulla ilman 5,6-dihydroksi-indoliin liittyviä tunnettuja stabiilisuusongelmia.

Keksinnön kohteena on kaavan I mukaisten indoliinien:



missä kaavassa R¹, R², R³, R⁴ ja R⁵ tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä tai 1-4 C-atomia käsittävää alkyyliryhmää,

tai R^4 ja R^5 tarkoittavat yhdessä niiden happiatomien, joihin ne ovat sitoutuneet, kanssa 1-4 C-atomia käsittävää alkyleeni-dioksiryhmää, tai niiden suolojen käyttö hapetusväriaineiden esiasteina hapetusvärjäytymisen aikaansaamiseksi.

Edullinen on 5,6-dihydroksi-indoliini, eli sellainen kaavan I mukainen indoliini johdannainen, jossa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 ovat vety, koska se muodostaa hapettuessaan 5,6-dihydroksi-indolia ja edelleen melaniiniväriä. Tunnettua on kuitenkin se, että myös 5,6-dihydroksi-indolin johdannaiset muodostavat hapettavissa olosuhteissa melaniinin kaltaisia väriaineita. Vastaavasti, kaavan I mukaisia, alkyylisubstituoituneita indoliineja, edullisesti sellaisia, joissa jokin ryhmistä R^1 , R^2 tai R^3 on metyyli-ryhmä, muiden ollessa vety, voidaan käyttää hapetusväriaineiden esiasteina varastointia kestävien värjäysvalmisteiden tuottamiseksi.

Keksinnön mukaisesti käytetyistä indoliineista syntyvien melaniiniväriaineiden ja luonnollisen melaniinivärin välisestä kemiallisesta analogiasta johtuen on odotettavaa, että näistä melaniiniväriaineista valmistetuilla värjäysvalmisteilla on edulliset toksikologiset ja dermatologiset ominaisuudet. Ennen kaikkea niillä päästään erityisen luonnollisiin värisävyihin vaaleanruskeasta keskiruskeaan ulottuvalla värialueella, näiden värisävyjen kestäessä hyvin valoa, mekaanista hankausta, kemiallista käsittelyä esim. pelkistävällä kylmäpermanenttivalmisteella sekä pesua tensidiliuoksilla.

5,6-dimetoksi-indoliini ja 5,6-dihydroksi-indoliini tunnetaan kirjallisuudesta, ja niiden valmistus on kuvattu esimerkiksi julkaisussa J. Chem. Soc. (C), 1967, sivuilla 1424-1427. Kaavan I mukaiset, alkyylisubstituoituneet indoliinit voidaan valmistaa analogisesti vastaavalla tavalla substituotuneista 5,6-dihydroksi-indoleista tai alkoksi-indoleista katalyyttisellä hydrauksella. Eräs toinen menetelmä 5,6-dihydroksi-indoliinien valmistamiseksi 5,6-dimetoksi-indoleista pelkistämällä natriumsyanoboorihydridillä ja irrottamalla metoksiryhmät

väkevässä suolahapossa on kuvattu julkaisussa Journal of Medicinal Chemistry, 1978, vol. 21, no. 6, sivulla 553.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä, kaavan I mukaisia indoliineja käytetään edullisesti ainoana hapetusväriaineen esiasteina. Tällöin niitä voidaan käyttää vapaassa muodossa tai suolanaan, edullisesti hydroklorideina, hydrobromideina, sulfaatteina, fosfaatteina, asetaatteina, propionaatteina, laktaatteina tai sitraatteina.

Keksinnön puitteissa voidaan kuitenkin myös käyttää muita tunnettuja hapetusväriaineiden esiasteita ja mahdollisesti myös tunnettuja, suoraan värjääviä väriaineita yhdessä kaavan I mukaisten indoliinien kanssa värisävyjen muuntamiseksi.

Erityisesti todettiin, että kaavan I mukaisia indoliineja sekä niiden suoloja voidaan käyttää hyvin myös kytkijäkomponentteina hiuksia varten tarkoitetuissa hapetusvärjäysaineissa, jotka sisältävät tavanomaisia kehitynyhdisteitä.

Näin ollen keksinnön muuna kohteena ovat hiustenvärjäysaineet, jotka sisältävät hapetusväriaineen esiastetta kantajassa, ja joiden tunnusomaisena piirteenä on se, että ne sisältävät kytkijäkomponentteina kaavan I mukaisia indoliineja tai niiden suoloja sekä hiuksia varten tarkoitetuissa hapetusvärjäysaineissa tavanomaisia kehitynyhdisteitä. Kaavan I mukaiset indoliinit muuttavat tällöin pelkillä kehitynyhdisteillä, niiden itsekytkeytymisen avulla saavutettavaa värjäytymistä ja johtavat voimakkaisiin kirkkaisiin, tummanruskeista sinimustiin ulottuviin sävyihin.

Tällaiset hiustenvärjäysaineet sisältävät edullisesti heikosti emäksisen kantajan.

Tavanomaisina kehitynyhdisteinä voidaan käyttää kaikkia tähän tarkoitukseen tunnettuja yhdisteitä. Edullisia niistä ovat aromaattisten tai heterosyklisten aminoyhdisteiden tyyppiset yhdisteet. Esimerkkeinä sopivista kehitynyhdisteistä

voidaan mainita p-fenyleenidiamiini, p-toluyleenidiamiini, 2-kloori-p-fenyleenidiamiini, N-metyyli-p-fenyleenidiamiini, N,N-dietyyli-p-fenyleenidiamiini, N-(β -hydroksietyyli)-p-fenyleenidiamiini, N,N-dimetyyli-p-fenyleenidiamiini, N,N-bis-(β -hydroksietyyli)-p-fenyleenidiamiini, 2,5-diaminobentsyylialkoholi ja muut tämänkaltaiset yhdisteet, jotka voivat lisäksi sisältää yhden tai useamman NH_2 -ryhmän, NHR -ryhmän tai NR_2 -ryhmän, joissa R tarkoittaa 1-4 C-atomia käsittäviä alkyyliryhmiä tai 2-4 C-atomia käsittäviä hydroksialkyyliryhmiä, sekä p-aminofenolit, 1-amino-4-naftoli tai tetra-aminopyrimidiini, esim. 2,4,5,6-tetra-aminopyrimidiini tai 2-dimetyyliamino-4,5,6-tri-aminopyrimidiini, diaminopyrimidiinit tai 1-fenyyli-3-karboksi-amido-4-amino-pyratsoloni-5.

Kun kaavan I mukaisia indoliineja käytetään kytkijänä mainituilla kehitynyhdisteillä saadun sävyn muuttamiseksi, niin tällöin sitä käytetään määränä, joka on alueella 0,1-10 millimoolia hiustenvärjäysaineen 100 grammaa kohden. Tällöin niitä käytetään tavallisesti suurin piirtein molaarisina määrinä käytettyihin kehitynyhdisteisiin verrattuna. Vaikka molaarinen määrä onkin osoittautunut tarkoituksenmukaiseksi, niin yksittäisten hapetusväriaineiden esiasteiden ylimäärä ei ole kuitenkaan haitallinen.

Välttämätöntä ei ole se, että kaavan I mukaiset indolit olisivat yhdenmukaisia kemiallisia yhdisteitä, vaan ne voivat olla myös keksinnön mukaisesti käytettävien ja kaavan I mukaisten indolien tai niiden suolojen seoksia.

Hapetusvärjäysaineiden valmistamiseksi hapetusväriaineen esiasteet sekoitetaan sopivaan kantajaan. Tällaisia kantajia ovat esim. voiteet, emulsiot, geelit tai myöskin tensidejä sisältävät, vaahtoavat liuokset (hiustenpesuaineet), vaahto-aerosolit tai muut tällaiset valmisteet, joita voidaan käyttää hiuksissa. Nämä kantajat sisältävät viimeistelyn ja värjäyksen apuaineita, jotka parantavat valmisteiden stabiilisuutta sekä värjäystulosta. Nämä lisäaineet ovat ensisijaisesti pinta-aktiivisia aineita, kuten

- saippuonia, erityisesti lineaaristen C_{12} - C_{18} -rasvahappojen, erityisesti öljyhapon alkali- tai alkanoliamiinisaippuonia,
- anionisia tensidejä, esim. rasva-alkoholisulfaatteja ja rasva-alkoholipolyglykolieetterisulfaatteja, alkaanisulfoonaatteja, alfa-olefiinisulfoonaatteja tai öljyhapposulfoonaatteja, jotka ovat edullisesti alkali-, ammonium- tai alkanoliammoniumsuolana,
- kationisia tensidejä, esim. alkyyli(C_{12} - C_{18})-trimetyyli-ammoniumkloridia, alkyyli(C_{12} - C_{18})-dimetyyli-bentsyyli-ammoniumsuoloja, setyylipyridiniumkloridia, 2-hydroksidodekyylihydroksietyyli-dimetyyliammoniumkloridia,
- kahtaisionisia tensidejä, kuten alkyyli(C_{12} - C_{18})-dimetyyli-ammonium-glysinaattia, kookosasyyliaminopropyli-dimetyyli-ammonium-glysinaattia tai imidatsoliniumbetaainia,
- amfoteerisiä tensidejä, kuten esim. N-dodekyyliaminoetikahappoa, N-setyyli-aminopropionihappoa, gamma-lauryyliamino-voihappoa ja
- ei-ionisia tensidejä, erityisesti additiotuotteita, jotka ovat syntyneet siten, että 5-30 moolia etyleenioksidia on liittynyt rasva-alkoholeihin, alkyylifenoleihin, rasvahappoihin, rasvahappoalkanoliamideihin, rasvahapon osittaisglyserideihin, rasvahappo-sorbitaaniosittaisestereihin tai rasvahappo-metyyli-glukosidi-osittaisestereihin, lisäksi alkyyliglukosideja, aminoksideja ja rasvahappo-polyglyseriinieste-reitä.

Muita viimeistelyn apuaineita ovat

- vesiliukoiset, paksuntavat polymeerit (hydrokolloidit), esim. selluloosaetterit kuten karboksimeetyliselluloosa, hydroksietyyliselluloosa, metyyli-selluloosa, metyyli-hyd-

roksipropyyliselluloosa, tärkkelys ja tärkkelyseetteri, kasvikumit, guaarikumi, agar-agar, alginaatti, ksantaanikumi tai synteettiset vesiliukoiset polymeerit.

- antioksidantit kuten askorbiinihappo, Na_2SO_3 ,
- puskuroivat aineet kuten ammoniumkloridi ja ammoniumsulfatit,
- kompleksinmuodostajat kuten 1-hydroksietaani-1,1-difosfonihappo, nitrilotrietikkahappo tai etyleenidiamiinitetraetikkahappo tai niiden suolat,
- hiuskosmeettiset apuaineet kuten vesiliukoiset kationiset polymeerit, proteiini johdannaiset, glukoosi, D-pantenoli, kolesteroli, vitamiinit tai kasviuutteet,
- värjäytymistulosta tasoittavat apuaineet kuten uratsoli, heksahydropyrimidin-2-oni, imidatsoli, 1,2,4-triatsoli tai jodidit kuten natrium- tai kaliumjodidi.

Keksinnön mukaisia hiustenvärjäysaineita voidaan käyttää heikosti happamalla, neutraalilla tai heikosti alkalisella pH-alueella.

Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon muodostavat hapetusväriaineiden esiasteita kantajassa sisältävät hiustenvärjäysaineet, jotka sisältävät hapetusväriaineiden esiasteina kaavan I mukaisia indoliineja tai niiden suoloja 0,1-20 millimoolia 100 g:ssa hiustenvärjäysainetta, ja kantajana geeliä, joka sisältää 1-20 p-% saippuaa tai öljy-vedessä-emulsiota, joka emulsio sisältää 1-25 p-% rasvakomponenttia ja 0,5-30 p-% emulgointiainetta, joka on valittu anionisten, ei-ionisten, kationisten, kahtaisionisten tai amfolyyttisten tensidien joukosta.

Värjäysvalmisteen neutraaleiksi tai heikosti happamiksi kantajiksi soveltuvat hyvin öljy-vedessä-voide-emulsiot, jotka sisältävät 12-22 C-atomia käsittäviä rasva-alkoholeja, edulli-

sesti setyyli- ja stearyylialkoholia rasvakomponenttina ja ei-ionogeenisia kahtaisionisia tai kationisia emulgaattoreita, edullisesti additiotuotteita, jotka on saatu, kun 10-30 moolia etyleenioksidia on liittynyt setyyli- ja stearyylialkoholiin, joiden pH on mahdollisesti asetettu arvoon 2,5-4 lisäämällä sitruunahappoa tai muita heikkoja happoja.

Keksinnön mukaisesti käytettävää, kaavan I mukaista indoliinia lisätään tähän emulsioon 2-20 millimoolia jokaista 100 g:aa kohden.

Värjäysvalmisteiden heikosti emäksisiksi kantajiksi soveltuvat edullisesti geelit tai öljy-vedessä-emulsiot. Sopivat geelit sisältävät pinta-aktiivisina aineina 1-20 p-% saippuaa, edullisesti ammoniumoleaattia, edullisesti lisäksi 1-10 p-% ei-ionista emulgaattoria ja rasvakomponenttina 5-20 p-% 12-22 C-atomia käsittävää rasva-alkoholia. Sopivat öljy-vedessä-emulsiot sisältävät 1-25 p-% rasvakomponenttia, edullisesti 12-22 C-atomia käsittävää rasva-alkoholia, sekä 0,5-30 p-% emulgointiainetta, edullisesti 1-20 p-% anionista, ei-ionista, kahtais-ionista tai amfolyyttistä tensidiä.

Värin kehitys hapettamalla voidaan toteuttaa periaatteessa ilman hapen avulla. Edullista on kuitenkin käyttää kemiallista hapetinta, erityisesti silloin, kun hiuksia halutaan kirkastaa värjäyksen ohella.

Hapetus voidaan joko käynnistää välittömästi ennen värjäysvalmisteiden käyttöä sekoittamalla siihen hapettavaa ainetta tai toteuttaa vasta hiuksissa. Ensiksi mainitussa tapauksessa värjäysvalmisteeseen sekoitetaan hapettavaa ainetta, edullisesti vetyperoksidiliuoksia tai vetyperoksidin ja urean, melamiinin tai natriumboraatin välisiä additiotuotteita, ja sitten värjäysvalmiste levitetään hiuksiin lyhyen vaikutusjakson jälkeen, jolloin hapettumisprosessi ja väriaineen kehittyminen etenevät loppuun hiusten pinnalla vaikutusjakson aikana. Tällainen käyttö on sangen yksinkertaista ja soveltuu erityisesti kotikäyttöön.

Syvempään ja kirkkaampaan värjäytymiseen päästään siten, että värjäysvalmiste levitetään ensin hiuksiin, jossa sen annetaan vaikuttaa 10-30 minuuttia, minkä jälkeen vasta hiuksiin levitetään hapetinvalmiste. Edullisia käyttökelpoisia hapettimia ovat vetyperoksidiliuokset tai kalium- tai ammoniumperoksidisulfaatin dispersiot tai vesiliukoiset perjodaatit. Näiden dispersioiden koostumus voi olla samankaltainen kuin edellä neutraalien tai heikosti happamien värjäysvalmisteiden yhteydessä kuvatut, voide-emulsiona olevat kantajat. Hapettimen levittäminen erikseen hiuksiin edellyttää suurempaa huolellisuutta ja taitoa, joten sitä käytetään edullisesti ammattisovellutuksissa kampaamoissa.

15-30 minuutin pituisen vaikutusajan jälkeen liiallinen värjäysaine ja hapetin pestään pois hiuksista. Tähän tarkoitukseen käytetään edullisesti kaupallista anionista hiustenpesuainetta. Mikäli värjäyskoostumus sisältää itsessään riittävää tensidejä, niin hiukset voidaan pestä myös pelkällä vedellä.

Keksinnön kohdetta kuvataan seuraavilla esimerkeillä sitä kuitenkaan millään tavalla rajoittamatta.

Esimerkit

1. Heikosti hapan värjäysmenetelmä, hapetus hiuksissa

Ensin valmistettiin värjäysvoide-emulsio, jolla oli seuraava koostumus:

Setyyli-/stearyylialkoholi (30:70)	6 g
Kookosrasva-alkoholi (C ₁₂ -C ₁₈)	2 g
Setyyli-/stearyylialkoholi-polyglykolieetteri (20 EO)	2 g
5,6-dihydroksi-indoliini-hydrobromidi	1 g
Vettä	89 g

Sitten valmistettiin hapetindispersio, jolla oli seuraava koostumus:

Setyyli-/stearyylialkoholi (30:70)	6 g
Kookosrasva-alkoholi (C ₁₂ -C ₁₈)	2 g
Setyyli-/stearyylialkoholi-polyglykolieetteri (20 EO)	2 g
Ammoniumperoksidisulfaatti	5 g
Vesi	85 g

Hiusten värjääminen

Värivoidetta levitettiin hiussuortuviin, joiden pituus oli 15 cm ja paino noin 2 g, ja jotka oli saatu esikäsittelemättömistä, standardisoiduista, 80 %:sesti harmaantuneista ihmishiuksista, ja voiteen annettiin vaikuttaa 20 minuuttia 25 °C:n lämpötilassa.

Näitä hiussuortuvia välillä huuhtelematta niille levitettiin hapetindispersiota, jonka annettiin vaikuttaa 20 minuutin ajan. Sitten hiussuortuvat pestiin tavanomaisella shampoolla, huuhdottiin vedellä ja kuivattiin.

Tällä tavalla saatiin aikaan keskiruskea värisävy, joka peitti erittäin hyvin kokeessa käytettyjen hiussuortuvien harmauden. Aikaansaatu väri kesti erittäin hyvin valoa, hankausta sekä permanenttikäsittelyä.

2. Heikosti alkalinen värjäysmenetelmä, hapetus ennen hiuksiin levittämistä

Ensin valmistettiin värjäysvoide-emulsio, jolla oli seuraava koostumus:

Lauryyli-/Myristyylialkoholi (70:30)	10 g
Rasva-alkoholi (C _{12/14})-eetterisulfaatti (2 EO)	
natriumsuola, 28-%:nen liuos vedessä	25 g
Vesi	60 g
Na ₂ SO ₃	1 g
Ammoniumsulfaatti	1 g
5,6-dihydroksi-indoliini-hydrobromidi	1 g
Väkevä ammoniakki-liuos, siten, että pH-arvoksi saadaan	9,5
Vettä siten, että kokonaismääräksi saadaan	100 g

Aineosat sekoitettiin toisiinsa tässä järjestyksessä. 5,6-dihydroksi-indoliinin ja ammoniumsulfaatin (puskuri) lisäyksen jälkeen emulsion pH asetettiin ensin arvoon 9,5 väkevällä ammoniakki-liuoksella, minkä jälkeen kokonaismäärä asetettiin 100 g:ksi vedellä.

Värin kehittäminen hapettamalla toteutettiin käyttäen hapettimena 3 % vetyperoksidiliuosta. Tätä tarkoitusta varten 100 g:aan emulsiota lisättiin 50 g vetyperoksidiliuosta (3-prosenttinen) ja sekoitettiin.

Tätä värjäysvoidetta levitettiin hiussuortuviin, joiden pituus oli noin 5 cm, ja jotka oli saatu 90-%:sesti harmaantuneista ihmishiuksista, joita ei oltu esikäsitelty millään erityisellä tavalla. Voiteen annettiin vaikuttaa hiuksissa 30 minuuttia 27 °C:n lämpötilassa. Värjäystoimenpiteen päätyttyä hiukset huuhdottiin, pestiin tavallisella hiustenpesuaineella ja kuivatettiin tämän jälkeen.

Tuloksena oli kirkas, voimakas, tummanruskean alueella oleva sävy.

Värisävyn tunnusomaisena piirteenä oli erittäin hyvä kestävyys (esim. valon-, hankauksen-, kylmäpermanentti-, pesunkesto).

3. Käyttö kytkijäkomponenttina yhdessä tunnettujen kehitinkomponenttien kanssa

Ensin valmistettiin hiustenvärjäysaine hiuksia varten tarkoitettuna värjäysvoide-emulsiona, jolla oli seuraava koostumus:

Rasva-alkoholi C ₁₂ -C ₁₈	10 g
Rasva-alkoholi(C ₁₂ -C ₁₄)-eetterisulfaatti (2 EO) natriumsuola, 28-% vesiliuos	25 g
Vesi	60 g
Na ₂ SO ₃	1 g
(NH ₄) ₂ SO ₄	1 g
5, 6-dihydroksi-indoliini-hydrobromidi	1,74 g
Kehitin (komponentti E)	7,5 moolia
Väkevää ammoniakiliuosta siten, että pH saadaan arvoon 9,5	
Vettä siten, että kokonaismääräksi saadaan	100 g

Voide-emulsion, hapettava kehitys ja hiussuortuvien värjäys toteutettiin analogisesti esimerkissä 2 kuvatulla tavalla.

Kehittimenä (komponenttina E) käytettiin peräkkäin seuraavia yhdisteitä:

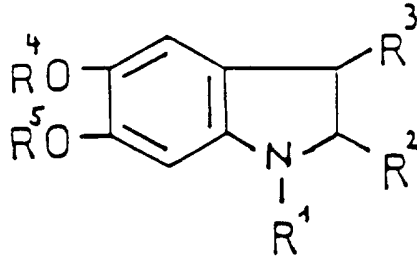
- E1: p-toluyleenidiamiini
- E2: 2-kloori-p-fenyleenidiamiini
- E3: N-metyyli-p-fenyleenidiamiini
- E4: N,N-dietyyli-p-fenyleenidiamiini
- E5: N-(β-hydroksietyyli)-p-fenyleenidiamiini
- E6: N,N-dimetyyli-p-fenyleenidiamiini
- E7: N,N-bis-(β-hydroksietyyli)-p-fenyleenidiamiini
- E8: 2,5-diaminobentsyylialkoholi
- E9: p-aminofenyylä
- E10: 1-amino-4-naftoli
- E11: 2,4,5,6-tetra-aminopyrimidiini

Hiustenvärjäyskokeista saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa:

<u>Hiusten-</u> <u>värjäysaine</u>	<u>Kehitin-</u> <u>komponentti E</u>	<u>Saatu värisävy</u>
3. 1	E1	musta
3. 2	E2	tummanvioletti
3. 3	E3	mustavioletti
3. 4	E4	mustansininen
3. 5	E5	mustansininen
3. 6	E6	sinimusta
3. 7	E7	sinimusta
3. 8	E8	tummanvioletti
3. 9	E9	tummanruskea
3. 10	E10	tummanruskea
3. 11	E11	ruskeanmusta

Patenttivaatimukset

1. Kaavan I:



missä R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä tai 1-4 C-atomia käsittävää alkyliryhmää, tai R^4 ja R^5 tarkoittavat yhdessä niiden happiatomien, joihin ne ovat sitoutuneet, kanssa 1-4 C-atomia käsittävää alkyleenidioksiryhmää, mukaisten indoliinien tai niiden suoalojen käyttö hapetusväriaineiden esiasteina hapetusvärjäytymisen aikaansaamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 ovat vety tai mahdollisesti jokin ryhmistä R^1 , R^2 tai R^3 on metyyliiryhmä, muiden ollessa vety.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että kaavan I mukaisia indoliineja tai niiden suoaloja on läsnä kytkijäkomponentteina hiuksia varten tarkoitetuissa hapetusvärjäysaineissa, jotka sisältävät tavanomaisia kehitynyhdisteitä.

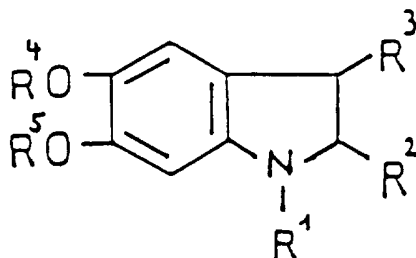
4. Hapetusväriaineiden esiasteita kantajassa sisältävät hiustenvärjäysaineet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät hapetusväriaineiden esiasteina patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia indoliineja, joilla on kaava I, tai niiden suoaloja 0,1-20 millimoolia 100 g:ssa hiustenvärjäysainetta, ja kantajana geeliä, joka sisältää 1-20 p-% saippuaa tai öljy-vedessä-emulsiota, joka emulsio sisältää 1-25 p-% rasvakomponenttia ja 0,5-30 p-% emulgointiainetta, joka on valittu anionisten, ei-ionisten, kationisten tai amfolyyttisten tensidien joukosta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukaiset hiustenvärjäysaineet, t u n -
n e t t u siitä, että ne sisältävät kytkijäkomponentteina
patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia indoliineja, joilla on
kaava I, tai niiden suoloja, sekä hapetusvärjäysaineissa taval-
lisesti käytettyjä kehitinyhdisteitä.



Patentkrav

1. Användning av indoliner med formeln I:



där R^1 , R^2 , R^3 , R^4 och R^5 oberoende av varandra betyder väte eller en alkylgrupp med 1-4 C-atomer, eller R^4 och R^5 tillsammans med de syreatomer, vid vilka de är bundna, betyder en alkylendioxi-grupp med 1-4 C-atomer, eller deras salter som förstadier till oxidationsfärgmedel för att åstadkomma oxidationsfärgning.

2. Användning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln I grupperna R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 är väte eller eventuellt någon av grupperna R^1 , R^2 eller R^3 är en metylgrupp medan de övriga är väte.

3. Användning enligt patentkrav 1 eller 2 k ä n n e t e c k n a d därav, att indoliner enligt formeln I eller deras salter är närvarande som kopplarkomponenter i för hår avsedda oxidationsfärgningsmedel, vilka innehåller allmänt använda framkallande föreningar.

4. Hårfärgningsmedel innehållande förstadier till oxidationsfärgningsmedel i en bärare, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de som förstadier till oxidationsfärgningsmedlen innehåller indoliner enligt patentkrav 1 eller 2, vilka har formeln I, eller deras salter i en mängd av 0,1-20 millimol per 100 g hårfärgningsmedel och som bärare en gel, vilken innehåller 1-20 vikt-% tvål eller en olja-i-vatten emulsion, som innehåller 1-25 vikt-% av en fettkomponent och 0,5-30 vikt-% av ett emulgerande medel, vilket är valt bland gruppen anjoniska, icke-joniska, kationiska eller amfolytiska tensider.

5. Hårfärgningsmedel enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k -
n a d e därav, att de som kopplarkomponenter innehåller indo-
liner enligt patentkrav 1 eller 2, vilka har formeln I, eller
deras salter samt i oxidationsfärgningsmedel allmänt använda
framkallnande föreningar.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100