(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 01 464 T3** 2007.02.01

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 645 999 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 01 464.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR93/00617**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **93 913 170.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1994/000100**
(86) PCT-Anmeldetag: **22.06.1993**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **06.01.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.04.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **31.01.1996**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **27.09.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.02.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***A61Q 5/10*** (2006.01)
A61K 8/22 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9207784 **25.06.1992** **FR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
L'Oréal S.A., Paris, FR

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
SAMAIN, Henri, F-91570 Bievres, FR; DUBIEF, Claude, F-78150 Le Chesnay, FR

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR FAERBUNG VON KERAMISCHEN FASERN MIT INDOL ODER INDOLDERIVATEN, WASSERSTOFFPEROXYD UND EINER PEROXYDASE**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung von Indolderivaten oder Indolinderivaten, Wasserstoffperoxid und einer Peroxidase.

[0002] Die so genannte "dauerhafte" Färbung von Haaren besteht darin, eine Färbung zu bilden, die auf den Haaren während mehreren Wochen zu sehen ist und Haarwäschen übersteht.

[0003] Hierzu werden Vorprodukte von Indolen oder Indolinen verwendet, die in Gegenwart eines Oxidationsmittels oxidiert werden können und so farbige Produkte ergeben, deren chemische Struktur den Haarpigmenten wie Melanin ähnelt.

[0004] Als Oxidationsmittel wird gewöhnlich Wasserstoffperoxid verwendet.

[0005] Die Farbstoffvorprodukte von Oxidationsfarbstoffen, die unter den Indolderivaten oder Indolinderivaten ausgewählt sind, haben den Vorteil, dass sie Färbungen erzeugen, die den natürlichen Farbnuancen ähnlich sind.

[0006] Die Verfahren zum oxidativen Färben des Standes der Technik, die Farbstoffvorprodukte vom Typ der Indole und Indoline und Wasserstoffperoxid als Oxidationssystem verwenden, werden im Allgemeinen in alkalischen Färbemedien durchgeführt, damit ausreichende Färbeeigenschaften erhalten werden. Die Verwendung von alkalischen Medien führt jedoch zur Zersetzung der Haarfasern.

[0007] In der Druckschrift FR-A-2 252 841 wird ein Verfahren zum Färben der Haare beschrieben.

[0008] Die Anmelderin hat überraschend ein neues Verfahren zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis von Indol- oder Indolinderivaten aufgefunden, mit dem nach Oxidation durch Wasserstoffperoxid in Form einer Wasserstoffperoxidlösung oder durch eine natürliche enzymatische Quelle in Gegenwart einer Peroxidase unter milden pH-Bedingungen kräftige, gegenüber Haarwäschen beständige Färbungen erzeugt werden können, ohne dass die Fasern geschädigt werden.

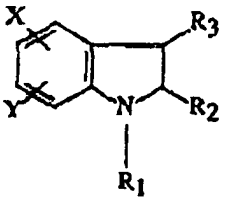
[0009] Die Erfindung bezieht sich daher auf ein neues Verfahren zum Färben unter Verwendung mindestens eines Indol- oder Indolinderivats, Wasserstoffperoxid und einer Peroxidase.

[0010] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen und Vorrichtungen mit mehreren Abteilungen, die im Rahmen dieses Verfahrens verwendet werden.

[0011] Weitere Gegenstände gehen aus der folgenden Beschreibung und den Beispielen hervor.

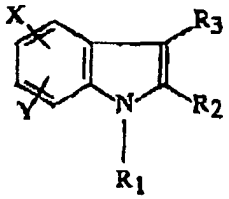
[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben von Keratinfasern und insbesondere zum Färben der Haare ist dadurch gekennzeichnet, dass auf die Fasern zumindest aufgetragen werden:

– eine Komponente (1), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium mindestens ein Indol oder Indolin der folgenden Formel enthält:



(I)

oder



(II),

worin bedeuten:
R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4}-Alkylgruppe;
R_2 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4}-Alkylgruppe oder -COOH;
R_3 ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4}-Alkylgruppe;
X ein Wasserstoffatom, NH_2, OH, C_{1-4}-Alkyl oder C_{1-4}-Alkoxy;
Y OH oder NH_2;
mit der Maßgabe, dass sich X in den Stellungen 5, 6 oder 7 befindet und Y in Bezug auf die Gruppe X in

ortho-Stellung substituiert ist, wenn X OH oder Alkyl bedeutet:
– eine Komponente (2), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium mindestens eine Peroxidase enthält;
– eine Komponente (3), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest Wasserstoffperoxid oder eine enzymatische Wasserstoffperoxidquelle enthält;
wobei die Komponente (1) getrennt von der Komponente (3) zuerst auf die Fasern aufgetragen wird,
wobei in dem Verfahren in einem ersten Schritt eine Zusammensetzung aufgetragen wird, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die Komponente (1) und gegebenenfalls die Komponente (2) enthält, und anschließend aufgebracht werden:
– entweder in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die Komponenten (2) und (3) enthält, wobei die Zusammensetzung, die die Komponente (1) enthält, nicht die Komponente (2) enthält,
– oder in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (2) enthält, und in einem dritten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (3) enthält, wobei die Zusammensetzung, die die Komponente (1) enthält, keine Komponente (2) aufweist,
– oder in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (3) enthält, wenn die in dem ersten Schritt aufgetragene Zusammensetzung die Komponente (2) enthält,
wobei der pH-Wert der verwendeten Zusammensetzungen im Bereich von 4,5 bis 7,5 liegt.

[0013] Von den bevorzugten Indol- oder Indolinvorläufern der Formel (I) oder (III) können angegeben werden: 5,6-Dihydroxyindol, 2-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 3-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 4-Hydroxyindol, 2,3-Dimethyl-5,6-dihydroxyindol, 6-Hydroxy-5-methoxyindol, 6-Hydroxyindol, 5-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 7-Aminoindol, 5-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 4-Aminoindol, 1-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 4-Hydroxy-5-methoxyindolin, 6-Hydroxy-7-methoxyindolin, 6,7-Dihydroxyindolin, 4,5-Dihydroxyindolin, 5-Methoxy-6-hydroxyindolin und deren Salze.

[0014] Die erfindungsgemäß verwendete Peroxidase ist ein Enzym, das nach dem Klassifizierungssystem für Enzyme (Enzyme Nomenclature, 1984, Academic Press Inc.) als 1.11.1 bezeichnet wird.

[0015] Es können beispielsweise Peroxidasen angegeben werden, die aus natürlichen Quellen stammen, wie beispielsweise Meerrettich, Rübe, Feige, Kuhmilch oder Soja. Sie werden erfindungsgemäß in unterschiedlichen Reinheitsgraden und in Mengenanteilen eingesetzt, die in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad schwanken.

[0016] Es werden insbesondere Peroxidasen aus Meerrettich verwendet, wie die Produkte, die von der Firma SIGMA im Handel angeboten werden.

[0017] Die erfindungsgemäßen Peroxidasen werden in Mengenanteilen verwendet, die im Bereich von 100 bis 40 000 katalytischen Einheiten der Peroxidase auf 100 g der Komponenten (1), (2) und (3), wie sie oben definiert wurden, zum Auftragen auf die Haare verwendet; die katalytischen Einheiten werden bei der Oxidation von Pyrogallol mit Wasserstoffperoxid bei pH 6 und 20°C bestimmt (eine katalytische Einheit ermöglicht die Umsetzung von 1 mg Pyrogallol in Purpurogallin in 20 Sekunden).

[0018] Wenn das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid als wässrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet wird, liegen die Mengenanteile der Peroxidase vorzugsweise im Bereich von 1 000 bis 20 000 katalytischen Einheiten.

[0019] Die erfindungsgemäßen enzymatischen Wasserstoffperoxidquellen bestehen aus einem oder mehreren natürlichen Substrat(en) in Kombination mit einem oder mehreren enzymatischen System(en) vom Oxidasetyp, die die Oxidation eines Substratmoleküls durch ein Sauerstoffmolekül durch Übertragung eines einzigen Sauerstoffatoms katalysieren.

[0020] Von den verwendeten natürlichen Substraten können Glucose, Harnsäure, Alkohole, Aminosäuren und Milchsäure angegeben werden. Sie werden in Konzentrationen von vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente(n) (2) und/oder (3) verwendet.

[0021] Die enzymatischen Systeme vom Oxidasetyp gemäß der Erfindung werden unter den Oxidasen mit

der Bezeichnung 1.x.3. ausgewählt, die die Oxidation eines Substratmoleküls durch ein Sauerstoffmolekül durch Übertragung nur eines Atoms des Sauerstoffmoleküls katalysieren. Die verwendeten Mengenanteile werden in Abhängigkeit von ihrer Reinheit festgelegt. Sie liegen vorzugsweise im Bereich von 100 bis 20 000 katalytischen Einheiten der Oxidase auf 100 g der Komponenten (1), (2) und (3) zum Auftragen auf die Keratinfasern; die Einheiten werden durch die Oxidation des Substrats an Luft bei pH 5,1 und 37°C ermittelt (eine Oxidaseeinheit ermöglicht die Umwandlung von 1 µg Substrat in 1 Minute).

[0022] Von den Systemen natürliches Substrat/Enzym zur Oxidation des Substrats mit Sauerstoff durch Übertragung nur eines Sauerstoffatoms können angegeben werden:

- Glucose/Glucose-Oxidase
- Galactose/Galactose-Oxidase
- Pyranose/Pyranose-Oxidase
- L-Sorbose/L-Sorbose-Oxidase
- Ethanol/Alkohol-Oxidase (1.1.3.13)
- Isopropanol/Sekundäralkohol-Oxidase (1.1.3.18)
- Brenztraubensäure/Pyruvat-Oxidase
- Oxalsäure/Oxalat-Oxidase
- Asparaginsäure/Aspartat-Oxidase
- Glutaminsäure/L-glutamat-Oxidase
- Harnsäure/Uricase
- Milchsäure/Lactat-Oxidase

oder deren Gemische.

[0023] Eine Ausführungsform der Erfindung besteht darin, auf die Keratinfasern in einem ersten Schritt eine Zusammensetzung (A), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die oben definierte Komponente (1) enthält, und in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung (B) aufzutragen, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die oben definierten Komponenten (2) und (3) enthält.

[0024] Zwischen den beiden Anwendungen kann gespült werden.

[0025] Die Einwirkzeit der ersten Zusammensetzung (A) liegt vorzugsweise im Bereich von 20 Sekunden bis 20 Minuten, wenn die Komponente (3) eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung enthält, oder im Bereich von 1 Minute bis 1 Stunde, wenn die Komponente (3) eine enzymatische Wasserstoffperoxidquelle enthält, und die Einwirkzeit der zweiten Zusammensetzung (B) im Bereich von 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 5 Minuten bis 20 Minuten.

[0026] Eine zweite Ausführungsform der Erfindung besteht darin, auf die Fasern nacheinander eine erste Zusammensetzung (C), die die Komponenten (1) und (2) enthält, und anschließend eine zweite Zusammensetzung (D) aufzutragen, die in einem zum Färben geeigneten Medium die Komponente (3) enthält. Die Einwirkzeit der Zusammensetzung (C) liegt vorzugsweise im Bereich von 20 Sekunden bis 20 Minuten und die Einwirkzeit der Zusammensetzung (D) im Bereich von 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 5 bis 20 Minuten.

[0027] Eine dritte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, nacheinander auf die Fasern eine Zusammensetzung (E), die die Komponente (1) enthält, eine Zusammensetzung (F), die die Komponente (2) enthält, und eine Zusammensetzung (G) aufzubringen, die die Komponente (3) enthält.

[0028] Die Einwirkzeiten dieser Zusammensetzungen (E) und (F) liegen vorzugsweise im Bereich von 20 Sekunden bis 20 Minuten, die Einwirkzeit der Zusammensetzung (G) liegt vorzugsweise im Bereich von 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 5 bis 20 Minuten.

[0029] Bei den verschiedenen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Färbeverfahren kann am Ende der Behandlung gespült und getrocknet werden.

[0030] Die in den Zusammensetzungen verwendbaren Alkalisierungsmitteln können insbesondere Amine sein, wie Alkanolamine, Alkylamine, Alkalihydroxide, Ammoniumhydroxid, Alkalicarbonate oder Ammoniumcarbonat.

[0031] Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendbaren Ansäuerungsmitteln können unter Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Citronensäure ausgewählt werden.

[0032] Die oben definierten Farbmittelzusammensetzungen (A), (C) und (E) enthalten die Indol- oder Indolinderivate der Formel (I) oder (II) in Konzentrationen von vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht jeder dieser Zusammensetzungen.

[0033] Sie können ferner ein Colösungsmittel enthalten, das unter den niederen Alkoholen, wie Ethanol oder Isopropanol; Glycolethern, wie Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether oder Ethylenglycolmonobutylether oder Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether oder Diethylenglycolmonobutylether, Propylenglycolmonomethylether und Dipropylenglycolmonomethylether; Glycolestern, wie Ethylenglycolmonomethyletheracetat oder Ethylenglycolmonoethyletheracetat; Glycolen, wie Ethylenglycol, Propylenglycol; und niederen Estern, wie Methyllactat, ausgewählt ist.

[0034] Bevorzugte Lösungsmittel sind Ethylether und Propylenglycol.

[0035] Die Lösungsmittel liegen in Konzentrationen von vorzugsweise 0, 5 bis 75% und insbesondere 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor.

[0036] Die erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen können weitere Farbstoffe enthalten, die gewöhnlich zum Färben von Keratinfasern verwendet werden, insbesondere Direktfarbstoffe, wie nitrierte Benzolderivate, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe und Benzochinonfarbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe vom para- oder ortho-Typ, und/oder Kuppler.

[0037] Die erfindungsgemäßen oxidierenden Zusammensetzungen, wie die Zusammensetzungen (B), (D) und (G), wie sie oben definiert wurden, enthalten Wasserstoffperoxid in Mengenanteilen von 0,03 bis 10% und vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht einer dieser Zusammensetzungen.

[0038] Die in den verschiedenen erfindungsgemäßen Färbeverfahren verwendeten Zusammensetzungen können ferner verschiedene Zusatzstoffe enthalten, wie anionische, kationische, nichtionische, amphotere grenzflächenaktive Stoffe oder deren Gemische, Verdickungsmittel, Parfums, Maskierungsmittel, Stoffe zur Behandlung von Keratinfasern, Dispergiermittel, Konditioniermittel, Quellmittel für Keratinfasern und Konservierungsmittel.

[0039] Die in den verschiedenen Färbeverfahren verwendeten Zusammensetzungen können in Form von mehr oder weniger dickflüssigen Lotionen, Gelen oder Emulsionen vorliegen.

[0040] Für die Durchführung der verschiedenen erfindungsgemäßen Färbeverfahren können die Zusammensetzungen in Vorrichtungen mit mehreren Abteilungen, die auch als Kit oder Necessaire bezeichnet werden, verpackt sein, die alle Komponenten (1), (2) und (3) enthalten, die für eine Färbung auf die Keratinfasern aufgetragen werden sollen.

[0041] Nach einer Ausführungsform enthält das Kit oder Necessaire eine erste Abteilung mit einer oben definierten Zusammensetzung (A) und eine zweite Abteilung mit einer oben definierten Zusammensetzung (B).

[0042] Eine andere Ausführungsform besteht aus einem Kit oder Necessaire zum Färben, das in einer ersten Abteilung eine Zusammensetzung (C) und in einer zweiten Abteilung eine Zusammensetzung (D) enthält, wie sie oben definiert wurden.

[0043] Eine weitere Ausführungsform besteht in einem Kit zum Färben, das drei Abteilungen aufweist, eine mit der Zusammensetzung (E), eine zweite mit einer Zusammensetzung (F) und eine dritte mit einer Zusammensetzung (G).

[0044] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne dass sie einschränkend zu verstehen sind.

Zusammensetzung (A1)

BEISPIEL 1

BEISPIELE FÜR ZUSAMMENSETZUNGEN

- 5,6-Dihydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g
Der pH-Wert der Lösung ist 6,4		

Zusammensetzung (B1)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin	qs pH 5,1	
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0045] Die Zusammensetzung wird auf die Haare aufgetragen und 15 min einwirken gelassen. Man spült und trägt die zweite Zusammensetzung auf, die 15 min einwirken gelassen wird. Man spült. Nach der Haarwäsche ist festzustellen, dass die ursprünglich weißen Haare eine braune Farbe haben. Die erhaltene Färbung ist gegenüber mehreren Haarwäschen gut beständig.

Zusammensetzung (A2)

BEISPIEL 2

- 5,6-Dihydroxyindol		0,5 g
- Ethanol		10 g
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g
Der pH-Wert der Lösung ist 6,5		

Zusammensetzung (B2)

- Meerrettich-Peroxidase		1 300 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		62 g
- Monoethanolamin	qs pH 5,5	
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0046] Es wird wie in Beispiel 1 verfahren. Es ist festzustellen, dass die ursprünglich weißen Haare nach der Haarwäsche eine hellbraune Farbe aufweisen.

Zusammensetzung (C3)

BEISPIEL 3

- 5,6-Dihydroxyindol		1,5 g
- Meerrettich-Peroxidase		3 000 Einheiten
- Ethanol		10 g
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g
Der pH-Wert der Lösung ist 6,5		

Zusammensetzung (D3)

- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		12 g
- Monoethanolamin qs pH 6		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0047] Die erste Zusammensetzung wird auf die Haare aufgetragen und 5 Minuten einwirken gelassen. Ohne Spülen wird die zweite Zusammensetzung aufgebracht und 20 min einwirken gelassen. Man stellt fest, dass die Haare, die ursprünglich weiß waren, nach der Haarwäsche braun gefärbt sind.

Zusammensetzung (F4)

BEISPIEL 4

- 5,6-Dihydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g
Der pH-Wert der Lösung ist 6,5		

Zusammensetzung (F4)

- Meerrettich-Peroxidase		3 000 Einheiten
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (G4)

- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 6		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0048] Die erste Zusammensetzung wird auf die Haare aufgetragen und 5 Minuten einwirken gelassen. Die Haare werden gespült. Die zweite Zusammensetzung wird auf die Haare aufgebracht und 5 Minuten einwirken

gelassen. Die dritte Zusammensetzung wird aufgetragen und 15 Minuten einwirken gelassen. Man spült. Nach der Haarwäsche sind die ursprünglich weißen Haare braun gefärbt.

Zusammensetzung (A5)

BEISPIEL 5

- 2-Methyl-5,6-dihydroxyindol-Hydrobromid		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B5)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Triethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0049] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind hellbraun gefärbt.

Zusammensetzung (A6)

BEISPIEL 6

- 3-Methyl-5,6-dihydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Konservierungsmittel	qs	
- Triethanolamin qs pH 6,8		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B6)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0050] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind braun gefärbt.

Zusammensetzung (A7)

BEISPIEL 7

- 4-Hydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Ammoniak von 20 % qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B7)

- Meerrettich-Peroxidase		1 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0051] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind braun gefärbt.

Zusammensetzung (A8)

BEISPIEL 8

- 2,3-Dimethyl-5,6-dihydroxyindol-Hydrobromid		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B8)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0052] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind hellbraun gefärbt.

Zusammensetzung (A9)

BEISPIEL 9

- 6-Hydroxy-5-methoxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B9)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0053] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind hellbraun gefärbt.

Zusammensetzung (A10)

BEISPIEL 10

- 6-Hydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B10)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0054] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind braun gefärbt.

Zusammensetzung (A11)

BEISPIEL 11

- 5-Hydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 6,8		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B11)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0055] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind dunkelblond gefärbt.

Zusammensetzung (A12)

BEISPIEL 12

- 7-Hydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B12)

- Meerrettich-Peroxidase		3 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0056] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind irisierend braun gefärbt.

Zusammensetzung (A13)

BEISPIEL 13

- 7-Aminoindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 5,6		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B13)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0057] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind hellbraun gefärbt.

Zusammensetzung (A14)

BEISPIEL 14

- 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B14)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0058] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind hellbraun gefärbt.

Zusammensetzung (A15)

BEISPIEL 15

- 5-Aminoindol		1 g
- Ethanol		10 g
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B15)

- Meerrettich-Peroxidase		3 000 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,8		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0059] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind braun gefärbt.

Zusammensetzung (A16)

BEISPIEL 16

- 4-Aminoindol		0,5 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 6,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B16)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 6		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0060] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind braun gefärbt.

Zusammensetzung (A17)

BEISPIEL 17

- 1-Methyl-5,6-dihydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B17)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina		2,5 g
(mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		
- Monoethanolamin qs pH 5,9		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0061] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind braun gefärbt.

BEISPIEL 18

[0062] Eine frische Meerrettichknolle wird in einem Mixer, einem Gerät, das als Haushaltsgerät im Handel erhältlich ist, fein zerkleinert. Die zerkleinerte Masse wird in diesem Beispiel bei der Herstellung der zweiten Zusammensetzung verwendet.

Zusammensetzung (A18)

- 5,6-Dihydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g
Der pH-Wert der Lösung ist 6,4.		

Zusammensetzung (B18)

- zerkleinerte Masse von frischem Meerrettich		10 g
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina		2,5 g
(mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		
- Monoethanolamin qs pH 5,5		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0063] Die erste Zusammensetzung wird auf die ursprünglich weißen Haare aufgetragen und 15 Minuten einwirken gelassen. Man spült. Die zweite Zusammensetzung wird aufgebracht und 15 Minuten einwirken gelassen. Man spült. Nach der Haarwäsche sind die Haare braun gefärbt.

Zusammensetzung (A19)

BEISPIEL 19

- 5,6-Dihydroxyindol		1 g
- Ethanol		10 g
- Triethanolamin qs pH 7		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B19)

- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- Wasserstoffperoxidlösung von 20 Volumina (mit Orthophosphorsäure auf pH 2 angesäuert)		2,5 g
- Monoethanolamin qs pH 5,9		
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

[0064] Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Die ursprünglich weißen Haare sind braun gefärbt.

Zusammensetzung (A20)

BEISPIEL 20

- 5,6-Dihydroxyindol		1,5 g
- Triethanolamin qs pH 6,5		
- Ethanol		10 g
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g

Zusammensetzung (B20)

- Glucose		10 g
- Glucose-Oxidase		15 000 Einheiten
- Meerrettich-Peroxidase		2 600 Einheiten
- entmineralisiertes Wasser	qsp	100 g
Der pH-Wert dieser Zusammensetzung beträgt 6,8.		

[0065] Die erste Zusammensetzung wird auf die ursprünglich weißen Haare aufgetragen und 15 Minuten einwirken gelassen. Man spült. Die zweite Zusammensetzung wird aufgebracht und 15 Minuten einwirken gelassen. Danach spült man nochmals und trocknet. Man erhält eine hellbraune Färbung.

BEISPIEL 21

Zusammensetzung (A21)

[0066] Identisch mit der Zusammensetzung (A20) des Beispiels 20.

Zusammensetzung (B21)

- Gemisch (80/20) von Cetylstearylalkoholen und mit 33 mol Ethylenoxid ethoxylierten Cetylstearylalkoholen, unter dem Handelsnamen LANOL CTO von der Firma SEPPIC im Handel	2 g 0,4 g
- Glycerin	10 g
- Glucose	15 000 Einheiten
- Glucose-Oxidase	2 600 Einheiten
- Meerrettich-Peroxidase	
- Orthophosphorsäure ps pH 7	
- entmineralisiertes Wasser	qsp 100 g

[0067] Die erste Zusammensetzung wird auf eine ursprünglich weiße Haarsträhne aufgetragen und 15 Minuten einwirken gelassen. Man spült. Die zweite Zusammensetzung wird aufgebracht und 15 Minuten einwirken gelassen. Am Ende dieses Arbeitsgangs wird nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine braune Färbung.

BEISPIEL 22

Zusammensetzung (A22)

[0068] Entspricht der Zusammensetzung (A20) von Beispiel 20

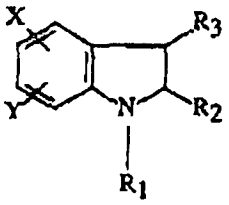
Zusammensetzung (B22)

- Milchsäure	5 g
- Lactat-Oxidase	200 Einheiten
- Meerrettich-Peroxidase	2 600 Einheiten
- Monoethanolamin qs pH 7,5	
- entmineralisiertes Wasser	qsp 100 g

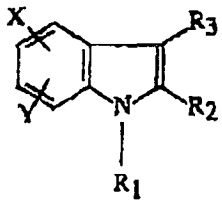
[0069] Die erste Zusammensetzung wird auf die ursprünglich weißen Haare aufgetragen und 15 Minuten einwirken gelassen. Man spült, die zweite Zusammensetzung wird aufgebracht und 45 Minuten einwirken gelassen. Am Ende schließen ein Spülschritt und eine Trocknungsschritt den Vorgang ab. Die erhaltene Färbung ist dunkelblond.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf die Fasern zumindest aufgetragen wird:
– eine Komponente (1), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium mindestens ein Indol oder Indolin der folgenden Formel enthält:



oder



(I) (II),

worin bedeuten:
R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4}-Alkylgruppe;
R_2 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4}-Alkylgruppe oder -COOH;
R_3 ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4}-Alkylgruppe;
X ein Wasserstoffatom, NH_2, OH, C_{1-4}-Alkyl oder C_{1-4}-Alkoxy;
Y OH oder NH_2;
mit der Maßgabe, dass sich X in den Stellungen 5, 6 oder 7 befindet und Y in Bezug auf die Gruppe X in ortho-Stellung substituiert ist, wenn X OH oder Alkyl bedeutet:
– eine Komponente (2), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium mindestens eine Peroxidase enthält;
– eine Komponente (3), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest Wasserstoffperoxid oder eine enzymatische Wasserstoffperoxidquelle enthält;
wobei die Komponente (1) getrennt von der Komponente (3) zuerst auf die Fasern aufgetragen wird,
wobei in dem Verfahren in einem ersten Schritt eine Zusammensetzung aufgetragen wird, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium mindestens die Komponente (1) und gegebenenfalls die Komponente (2) enthält, und anschließend
– entweder in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die Komponenten (2) und (3) enthält, wobei die Zusammensetzung, die die Komponente (1) enthält, nicht die Komponente (2) enthält,
– oder in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (2) enthält, und in einem dritten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (3) enthält, wobei die Zusammensetzung, die die Komponente (1) enthält, keine Komponente (2) aufweist,
– oder in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (3) enthält, wenn die in dem ersten Schritt aufgetragene Zusammensetzung die Komponente (2) aufweist,
wobei der pH-Wert der verwendeten Zusammensetzungen im Bereich von 4,5 bis 7,5 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (1) ein Indol oder Indolin enthält, das unter 5,6-Dihydroxyindol, 2-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 3-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 4-Hydroxyindol, 2,3-Dimethyl-5,6-dihydroxyindol, 6-Hydroxy-5-methoxyindol, 6-Hydroxyindol, 5-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 7-Aminoindol, 5-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 4-Aminoindol, 1-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 4-Hydroxy-5-methoxyindolin, 6-Hydroxy-7-methoxyindolin, 6,7-Dihydroxyindolin, 4,5-Dihydroxyindolin, 5-Methoxy-6-hydroxyindolin und deren Salzen ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Peroxidase in Mengenanteilen von 100 bis 40 000 Einheiten auf 100 g der auf die Fasern aufzubringenden Komponenten (1), (2) und (3) verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die enzymatische Wasserstoffperoxidquelle aus einem oder mehreren natürlichen Substraten in Kombination mit einem (oder mehreren) enzymatischen System(en) von Oxidase(n) besteht, wobei die Oxidation eines Substratmoleküls durch ein Sauerstoffmolekül durch Übertragung nur eines Sauerstoffatoms katalysiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das System aus Substrat und Enzym für die Oxidation des Substrats mit Sauerstoff durch Transfer nur eines Sauerstoffatoms unter den folgenden Systemen ausgewählt ist:
– Glucose/Glucose-Oxidase
– Galactose/Galactose-Oxidase

– Pyranose/Pyranose-Oxidase
– L-Sorbose/L-Sorbose-Oxidase
– Ethanol/Alkohol-Oxidase (1.1.3.13)
– Isopropanol/Sekundäralkohol-Oxidase (1.1.3.18)
– Brenztraubensäure/Pyruvat-Oxidase
– Oxalsäure/Oxalat-Oxidase
– Asparaginsäure/Aspartat-Oxidase
– Glutaminsäure/L-glutamat-Oxidase
– Harnsäure/Uricase
– Milchsäure/Lactat-Oxidase
oder deren Gemische.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die enzymatischen Oxidasesysteme in Mengen von 100 bis 20 000 katalytischen Einheiten der Oxidase auf 100 g der auf die Keratinfasern aufzubringenden Komponenten (1), (2) und (3) verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Keratinfasern in einem Schritt eine Zusammensetzung (A), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die Komponente (1) enthält, und anschließend in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung (B) aufgetragen wird, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die Komponenten (2) und (3) enthält, wobei zwischen den beiden Schritten gegebenenfalls gespült wird, wobei der pH-Wert der Zusammensetzungen im Bereich von 4, 5 bis 7, 5 liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Einwirkzeit der Komponente (A) 20 Sekunden bis 20 Minuten beträgt, wenn die Komponente (3) Wasserstoffperoxid enthält, oder 1 Minute bis 1 Stunde, wenn die Komponente (3) eine enzymatische Wasserstoffperoxidquelle enthält, und dadurch, dass die Einwirkzeit der Zusammensetzung (B) im Bereich von 1 Minute bis 1 Stunde liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Fasern in einem ersten Schritt eine Zusammensetzung (C), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die Komponenten (1) und (2) enthält, und in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung (D) aufgetragen wird, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (3) enthält, wobei der pH-Wert der Zusammensetzungen im Bereich von 4, 5 bis 7, 5 liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Einwirkzeit der Zusammensetzung (C) im Bereich von 20 Sekunden bis 20 Minuten liegt, und dadurch, dass die Einwirkzeit der Zusammensetzung (D) im Bereich von 1 Minute bis 1 Stunde liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Fasern in einem ersten Schritt eine Zusammensetzung (E), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium zumindest die Komponente (1) enthält, in einem zweiten Schritt eine Zusammensetzung (F), die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (2) enthält, und anschließend in einem dritten Schritt eine Zusammensetzung (G) aufgetragen wird, die in einem zum Färben geeigneten wässrigen Medium die Komponente (3) enthält, wobei der pH-Wert der Zusammensetzungen im Bereich von 4,5 bis 7,5 liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Einwirkzeit der Zusammensetzungen (E) und (F) im Bereich von 20 Sekunden bis 20 Minuten liegt, und dadurch, dass die Einwirkzeit der Zusammensetzung (G) im Bereich von 1 Minute bis 1 Stunde liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es am Ende einen Schritt umfasst, in dem gespült und getrocknet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die in Anspruch 1 definierte Verbindung der Formel (I) oder (II) in Mengenanteilen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (A), (C) oder (E) verwendet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoffperoxid in Mengenanteilen von 0,03 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (B), (D) oder (G) verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das natürliche Substrat in Mengenanteilen von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente(n) (2) und/oder (3), vorliegt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (A), (C) oder (E) ferner einen Oxidationsfarbstoff vom para-Typ und/oder ortho-Typ und/oder Kuppler und/oder einen Direktfarbstoff, der unten den nitrierten Benzolderivaten, Anthrachinonen, Naphthochinonen, Benzochinonen und Azofarbstoffen ausgewählt ist, enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (A), (C) oder (E) ferner ein Lösungsmittel enthält, das unter den niederen Alkoholen, Glycolethern, Glycolestern, Glycolen oder niederen Estern ausgewählt ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Zusammensetzungen (A) bis (G) Zusatzstoffe enthält, die unter den anionischen, kationischen, nichtionischen, amphoteren grenzflächenaktiven Stoffen oder deren Gemischen, Verdickungsmitteln, Parfums, Maskierungsmitteln, Behandlungsmitteln, Dispergiermitteln, Konditioniermitteln, Konservierungsmitteln, Quellmitteln für Keratinfasern oder deren Gemischen ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen