



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

644 014

(21) Gesuchsnummer: 5672/80

(22) Anmeldungsdatum: 24.07.1980

(30) Priorität(en): 10.08.1979 DE 2932489

(24) Patent erteilt: 13.07.1984

 (45) Patentschrift  
 veröffentlicht: 13.07.1984

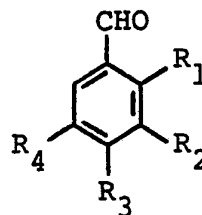
 (73) Inhaber:  
 Hans Schwarzkopf GmbH, Hamburg 50 (DE)

 (72) Erfinder:  
 Dr. Horst Gottschalck, Hamburg 55 (DE)  
 Peter Stachowiak, Hamburg 93 (DE)

 (74) Vertreter:  
 Bovard AG, Bern 25

## (54) Haarfärbemittel.

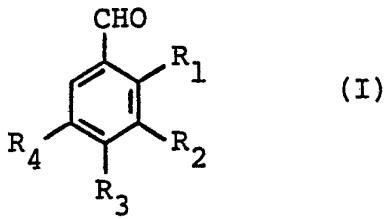
(57) Das Haarfärbemittel enthält in wässriger Lösung mindestens einen Hydroxybenzaldehyd der Formel I, worin R<sub>1</sub> Wasserstoff oder Hydroxy, R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Methoxy, R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy, und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methoxy mit der Massgabe bedeuten, dass nur einer der Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Hydroxy darstellt. Bei der Verwendung des Mittels zum Färben von Humanhaar kann dieses in Gegenwart eines Oxidationsmittels und/oder eines Vorproduktes für Haarfarbstoffe und/oder von direktziehenden Farbstoffen unter Zusatz der üblichen Hilfsmittel zum Einsatz gelangen. Das Mittel ermöglicht Gelb- bis Braunfärbung von Humanhaar ohne Zusatz von Oxidationsmittel und/oder Farbstoffvorprodukten im alkalischen wie auch im sauren Bereich.



(I)

## PATENTANSPRÜCHE

1. Haarfärbemittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Hydroxybenzaldehyd der Formel



worin  $R_1$  Wasserstoff oder Hydroxy,  $R_2$  Wasserstoff oder Methoxy,  $R_3$  Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy, und  $R_4$  Wasserstoff oder Methoxy mit der Massgabe bedeuten, dass nur einer der Substituenten  $R_1$  und  $R_3$  Hydroxy darstellt, in wässriger Lösung enthält.

2. Verwendung von Haarfärbemitteln nach Anspruch 1 zum Färben von Humanhaar.

3. Verwendung nach Anspruch 2 in Gegenwart eines Oxidationsmittels.

4. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3 in Gegenwart eines Vorproduktes für Haarfarbstoffe.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 2 bis 4 in Gegenwart mindestens eines direktziehenden Farbstoffs.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Haarfärbemittel und auf deren Verwendung zum Färben von Humanhaar.

Mittel zur Veränderung der Haarfarbe mittels Bleichen (Blondieren) und Färben sind bekannt und solche sind z. B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 12, Seiten 435–441 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein vielseitiges Mittel zum Färben von Humanhaar zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, Humanhaare hellgelb bis gelb und braun bis rotbraun anzufärben, wobei das Mittel sich durch besondere physiologische Verträglichkeit und toxikologische Unbedenklichkeit auszeichnen soll. Eine weitere Aufgabe besteht darin, dass durch Kombination mit direkt ziehenden Farbstoffen oder durch Kombination mit Farbstoffvorprodukten und Oxidationsmitteln beliebig gewünschte Haarfärbungen hergestellt werden können.

Das Mittel soll ferner sehr vielseitig anwendbar sein und gestatten

1. Humanhaare direkt gelb bis braun anzufärben, ohne dabei Oxidationsmittel und/oder Farbstoffvorprodukte zu benötigen, wobei es erwünscht ist, dass die Haarfärbung sowohl im alkalischen Bereich bis pH-Wert 11 und im sauren Bereich bis pH-Wert 5 durchführbar sein sollte. Ferner ist zur Erzielung weiterer Färbungsmöglichkeiten die Kombinationsmöglichkeit mit direktziehenden Haarfarbstoffen erwünscht, um beliebige gewünschte Haarfärbungen herzustellen.

2. Das Mittel soll mit den üblichen Oxidationsmitteln auf der Basis von Wasserstoffperoxid kombinierbar sein, um braune Haarfärbungen zu erzielen.

3. Das Mittel soll mit Farbstoffvorprodukten und Wasserstoffperoxid kombinierbar sein, um beliebig gewünschte Färbungen herstellen zu können, und zwar sowohl im Vergleich zum Ausgangszustand dunklere als auch hellere Farbtöne.

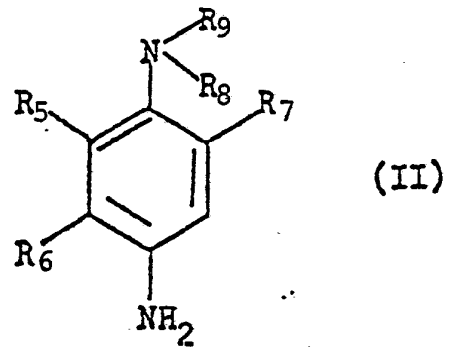
In der DE-AS 1 106 925 ist ein Verfahren zum Färben

von Humanhaaren beschrieben, bei dem ein Mittel verwendet wird, welches als Wirkstoff eine ortho-Dihydroxybenzolverbindung enthält, wobei als Wirkstoff dort Protocatechualdehyd bevorzugt wird (vgl. a. a. O. Sp. 2, Zeilen 49–52, Sp. 5, Beispiel 6) und die Färbung durch Alkali- und bzw. oder Ammoniumperjodat und/oder Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel bewirkt wird. In der DE-AS 1 106 925 wird die Verwendungsmöglichkeit von 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd oder 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd allein oder von 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd sowie 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd in Kombination mit einem Oxidationsmittel zur Erzielung von Färbungen auf Humanhaaren nicht vorbeschrieben und auch nicht nahegelegt.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Haarfärbemittel, das im Patentanspruch 1 definiert ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des beschriebenen Mittels zum Färben von Humanhaar, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels und/oder eines Vorproduktes für Haarfarbstoffe und/oder mindestens eines direktziehenden Farbstoffes und üblicher Zusätze.

Für Haarfarbstoffe bekannte Farbstoffvorprodukte sind beispielsweise aromatische di- oder polyfunktionelle Amine mit mindestens einer primären Aminogruppe sowie einer weiteren funktionellen Gruppe in m-, o- oder p-Stellung oder heterocyclische Aminoverbindungen oder di- oder polyfunktionelle Phenole, z. B. ein p-Phenylendiamin der Formel



und/oder mindestens ein Säureadditionssalz dieser Verbindungen, wobei in der Formel  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeuten, sowie  $R_8$  und  $R_9$  gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl- (wobei der Alkoxyrest 1 oder 2 Kohlenstoffatome aufweist), Carbamylalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Acetylaminalkyl-, Ureidoalkyl- oder Carbäthoxyaminoalkylrest (wobei die Alkylreste in  $R_8$  und  $R_9$  1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen), darstellen, mit der Massgabe, dass  $R_5$  oder  $R_7$  ein Wasserstoffatom ist, wenn  $R_8$  und  $R_9$  keine Wasserstoffatome darstellen.

Als solche p-Phenylendiamine seien genannt: p-Phenylendiamin, p-Tolylendiamin, 2-Methyl-5-methoxy-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-3-methoxy-p-phenylendiamin, 4-(N-Methoxyäthylamino)-anilin, 4-(N-Äthyl-N-carbamylmethylamino)-anilin und/oder 4-N,N-Di- $\beta$ -hydroxyäthylamino)-anilin.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Mittels enthält 2-Aminophenol und/oder 2,5-Diaminotoluol als Farbstoffvorprodukt.

Weitere spezielle Farbstoffvorprodukte und Verbindungen sind des Typs 4-Hydroxy-4'-aminodiphenylamin und/

oder 4,4'-Dihydroxydiphenylamin und/oder deren Derivate, insbesondere

2-Acetamido-3,5-dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylamin,  
2-Acetamido-3,5-dimethyl-4,4'-dihydroxy-2-chlorodiphenylamin,  
2-Acetamido-5-methyl-4,4'-dihydroxy-2'-chlorodiphenylamin,  
2-Ureido-3,5-dimethyl-4,4'-dihydroxy-2'-chlorodiphenylamin,  
2-Ureido-4-hydroxy-4'-aminodiphenylamin,  
2-Acetamido-4-hydroxy-4'-aminodiphenylamin,  
2,5-Dihydroxy-4,4'-di[bis(2-hydroxyäthyl)amino]diphenylamin,  
2-Methoxy-4-amino-2',  
5'-dihydroxy-4'-(2-hydroxyäthyl)aminodiphenylamin,  
2-Acetamido-4-hydroxy-5,3',  
5'-trimethyl-4'-aminodiphenylamin,  
2-Acetamido-4,4'-dihydroxy-5-methoxy-2'-chlorodiphenylamin,  
2-Ureido-4,4'-dihydroxy-5-methoxy-2'-chlorodiphenylamin,  
2-Ureido-4,4'-dihydroxy-5-methoxy-2'-chlorodiphenylamin,  
2-Ureido-4-hydroxy-5-methyl-4'-chloro-3'-methylaminodiphenylamin,  
2-Ureido-4-hydroxy-5-methyl-4'-N-äthyl-N-ureidoaminodiphenylamin.

Als Farbstoffvorprodukte seien ferner genannt:

Resorcin, m-Aminophenol, 2-Methyl-5-aminophenol, Methyl-5-(n-β-hydroxyäthylamino)-phenol, 6-Hydroxybenzomopholin, 2,6-Dimethyl-5-acetylaminophenol, 2-Methyl-5-carbäthoxyaminophenol, 2-Methoxy-5-carbäthoxyaminophenol und/oder 2-Methyl-5-ureidophenol.

Als Farbstoffvorprodukt kann auch ein Polyaminophenol, Monoaminodiphenol, Diaminodiphenol und/oder Polyphenol, vorzugsweise Trihydroxybenzol, eingesetzt werden.

Das Haarfärbemittel kann als direktziehende Farbstoffe Nitrofarbstoffe enthalten, z. B.

2,4-Dinitronaphthol(1)sulfonsäure-(7)dinatriumsalz,  
2,4-Dinitro-4'-hydroxy-diphenylamin,  
4-Nitro-4'-aminoazobenzol,  
2,4-Dinitro-3'-sulfo-4'-phenylaminodiphenylamin-Na-Salz,  
2-Methyl-4-bis(2-hydroxyäthyl)amino-4'-nitroazobenzol,  
2-Hydroxy-5-nitrophenyl-1-azo-3-butan-2-on-1-säureanilid,  
1,2-Diamino-4-nitrobenzol,  
1,4-Diamino-2-nitrobenzol,  
1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzol,  
1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzol,  
1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol,  
1-Hydroxy-2-nitro-4-aminobenzol,  
1-Amino-2-nitro-4-(bis(2-hydroxyäthyl)aminobenzol,  
1-Amino-2-nitro-4-methylaminobenzol,  
2-Nitro-4-aminodiphenylamin,  
1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzol.

In einer Ausführungsform enthält das Mittel mindestens einen Hilfsstoff aus der Gruppe bestehend aus Penetriermitteln, Schäummitteln, Verdickungsmitteln, Antioxidantien, Alkalien oder Säuren (zur pH-Einstellung), Parfumes, Sequestriermitteln und Filmbildnern.

Bei einer speziellen Ausführungsform des Mittels liegt sein pH-Wert im Bereich von 8 bis 11,5, vorzugsweise von 9 bis 10.

Als Alkali kann mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak, den Alkylaminen, Alkanolaminen, Ammoniumderivaten, Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Natrium- und Kaliumcarbonat verwendet werden.

Ferner kann man dem erfindungsgemässen Mittel waserlösliche anionaktive, kationaktive, nicht-ionogene oder

amphotere oberflächenaktive Substanzen einverleiben. Beispiele für besonders gut geeignete oberflächenaktive Substanzen sind Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten, Alkyl-naphthalinsulfonaten, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholäthersulfaten, Alkylsulfonaten, quaternären Ammoniumsalzen, vorzugsweise Trimethylcetylammmoniumbromid oder Cetylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, Diäthanolamiden von Fettsäuren, polyäthoxylierten Säuren und Alkoholen sowie polyäthoxylierten Alkylphenolen. Die oberflächenaktiven Substanzen sind im erfindungsgemässen Mittel vorzugsweise in einem Anteil von 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 25 Gew.-%, enthalten.

Weiterhin kann man dem erfindungsgemässen Mittel organische Lösungsmittel zur Solubilisierung der nicht genügend wasserlöslichen Verbindungen zusetzen. Beispiele für vorteilhafte Lösungsmittel sind Äthanol, Isopropanol, Glycerin, Glykole wie Butylglykol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykolmonäthyläther oder -monoethyläther und analoge Verbindungen. Die Lösungsmittel können im erfindungsgemässen Färbemittel mit Vorteil in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, enthalten sein.

Beispiele für vorteilhafte Verdickungsmittel, welche dem erfindungsgemässen Färbemittel einverleibt werden können, sind Natriumalginat, Gummi arabicum, Cellulosederivate, wie Methylcellulose oder das Natriumsalz von Carboxymethylcellulose, und Acrylsäurepolymere; man kann ebenso auch mineralische Verdickungsmittel, wie Bentonit, verwenden. Der Anteil der Verdickungsmittel beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Beispiele für Antioxidantien sind Kaliummetabisulfit, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Thioglykolsäure, Natriumbisulfit und Ascorbinsäure. Der Anteil der Antioxidantien kann 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels, ausmachen.

Bei der Verwendung des erfindungsgemässen Mittels zum Färben von Humanhaar können Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid oder Persalze, z. B. Ammoniumpersulfat, verwendet werden. Als Oxidationsmittel findet vorteilhaft die wässrige Lösung, die im allgemeinen 3-10 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthält, oder Harnstoffperoxid oder Natriumperborat Verwendung.

Die Verbindungen der Formel (I) sind im erfindungsgemässen Färbemittel im allgemeinen in einem Anteil von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels, enthalten. Zu den Verbindungen mit der Formel (I) gehören 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd.

Das Färbemittel der Erfindung kann als Lösung, Paste, Creme oder Gelee oder in Form eines beliebigen anderen Präparates vorliegen, das sich zum Färben von Humanhaaren eignet und z. B. als Haarfärbemittel, Haartönungsmittel, Tönungsfestiger und Farbspülmittel im Handel erhältlich ist.

Um zu zeigen, dass verdünnte Lösungen der Verbindungen mit der Formel (I) auch in der Abwesenheit von Oxidationsmitteln gestatten Humanhaare zu färben, wurden die folgenden Tests ausgeführt, wobei besonders bemerkenswert ist, dass hierbei die Färbungen im pH-Bereich von etwa 5 bis etwa 11 (mit Ausnahme von 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd und 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd) durchgeführt werden können.

Test 1 für Humanhaarsträhnenausfärbungen mit 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd

2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd wurde in verschiedenen Konzentrationen in einer Lösung aus 47 Gew.-% Wasser, 47 Gew.-% 2-Propanol, 6 Gew.-% NH<sub>3</sub> (25%ig) gelöst und die Humanhaarsträhne jeweils bei Zimmertemperatur 30 Minuten lang damit behandelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben:

Tabelle I

Konzentration an 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd	Färbungsergebnis (in Abwesenheit eines Oxidationsmittels)
0,1 Gew.-%	schwach gelb
0,2 Gew.-%	etwas mehr schwach gelb
0,5 Gew.-%	stärker gelb
1,0 Gew.-%	gut gelb
2,0 Gew.-%	gelb
5,0 Gew.-%	gelb (wie 2gewichtprozentige Lösung)

Mit 2 Gew.-% 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd in der verwendeten Lösung ist die optimale Sättigungsgrenze der Färbung erreicht. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Verwendung von 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd bzw. 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd erhalten.

Die nachfolgenden Tests zeigen, dass verdünnte Lösungen von 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd oder 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd auch in Kombination mit Oxidationsmitteln zur Färbung der Humanhaare geeignet sind.

Test 2 für Humansträhnenausfärbungen mit 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd und Wasserstoffperoxid:

Es wurde wie beim Test 1 angegeben, gearbeitet, jedoch enthielt die Lösung zusätzlich 3 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II dargestellt:

Tabelle II

Konzentration an 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd	Färbungsergebnis (in Anwesenheit eines Oxidationsmittels)
0,1 Gew.-%	zart braun
0,2 Gew.-%	stärker braun
0,5 Gew.-%	stärker braun
1,0 Gew.-%	hellbraun
2,0 Gew.-%	hellmittelbraun
5,0 Gew.-%	mittelbraun

Wurde im Test 2 der 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd durch 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd bzw. 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd ausgetauscht, so wurden ähnliche Färbungsergebnisse erhalten.

Test 3 für Humansträhnenfärbungen mit 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Aminophenol und Wasserstoffperoxid:

Es wurde wie im Test 1 angegeben, gearbeitet, jedoch enthielt die Lösung noch zusätzlich die nachfolgende in der

Tabelle III angegebene Menge 2-Aminophenol sowie 3 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III dargestellt:

Tabelle III

Konzentration an 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd	Konzentration an 2-Aminophenol	Färbungsergebnis (mit Oxidationsmittel)
1 Gew.-%	1 Gew.-%	kupfergoldbraun

Um den Nachweis zu führen, dass 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd mit weiteren Farbstoffvorprodukten in Gegenwart von Oxidationsmitteln zum Färben von Humanhaaren Verwendung finden kann, wurde Test 4 durchgeführt.

Test 4 für Humansträhnenausfärbungen mit 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, verschiedenen Farbstoffvorprodukten in Gegenwart von Oxidationsmitteln:

Es wurde wie im Test 1 angegeben, gearbeitet, jedoch wurde die 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehydkonzentration auf 1,0 Gew.-% eingestellt. Der Wasserstoffperoxidgehalt betrug 3 Gew.-%.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV dargestellt:

Tabelle IV

Farbstoffvorprodukt + Wasserstoffperoxid + 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd	Färbungsergebnis
2,5-Diaminotoluolsulfat	gelbgrau
2,4-Diaminophenol-hydrochlorid	hellbraun
2,4-Diaminoanisolsulfat	gelb
1,2,4-Triamino-dihydrochlorid	grüngrau
2-Hydroxy-1,4-naphthochinon	hellbraun
2-Aminoresorcin-hydrochlorid	goldbraun
8-Aminochinolin	rotbraun
4-Amino-diphenylamin	mittelblond
2-Aminophenol	hellbraun
3-Aminophenol	mittelbraun
4-Aminophenol	rotbraun
Pyrogallol	mittelbraun

Test 5 für Humansträhnenausfärbungen mit 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd mit verschiedenen Farbstoffvorprodukten in Gegenwart eines Oxidationsmittels:

Es wurde wie im Test 4 angegeben gearbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengefasst angegeben:

Tabelle V

Farbstoffvorprodukt + 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd + Wasserstoffperoxid	Färbungsergebnis
2,5-Diaminotoluolsulfat	braun
2-Aminophenol	hellbraun
3-Aminophenol	hellbraun
4-Aminophenol	rotbraun
4-Aminodiphenylamin	mittelblond

Test 6 für Humansträhnenausfärbungen mit 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd mit verschiedenen Farbstoffvorprodukten in Gegenwart von Oxidationsmittel:

Es wurde wie im Test 4 angegeben, gearbeitet, jedoch wurde die 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehydkonzentration auf 1,0 Gew.-% eingestellt. Die Konzentration des Farbstoffvorproduktes betrug jeweils 1,0 Gew.-%.

Die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VI wiedergegeben:

Tabelle VI

Farbstoffvorprodukt + Wasserstoffperoxid + 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd	Färbungsergebnis
2,5-Diaminotoluolsulfat	grau
2,4-Diaminotoluol	hellbraun
2,4-Diaminoanisolsulfat	mittelbraun
2-Aminophenol	hellbraun
3-Aminophenol	hellbraun
4-Aminophenol	mittelbraun
Brenzkatechin	hellbraun
Resorcin	hellbraun
Pyrogallol	gelbbraun
4-Aminodiphenylamin	mittelblond

Test 7 für Humansträhnenausfärbungen mit 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd bzw.

2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd im sauren Medium. Jeweils ein 2-Hydroxy-methoxy-benzaldehyd der vorgenannten Art wurde als 1%ige Lösung in einem Gemisch aus 50 Gew.-% Wasser, 49 Gew.-% 2-Propanol und 1 Gew.-% Essigsäure (100%ig) gelöst, und die Humanhaarsträhne wurde jeweils bei Raumtemperatur 30 Minuten lang damit behandelt. Es wurden in jedem Falle gelb gefärbte Haarsträhnen erhalten.

Nachdem die mit dem erfindungsgemässen Mittel erzielbaren Effekte durch die vorstehenden Teste nachgewiesen worden sind, wird die Erfindung weiter durch die folgenden Beispiele verdeutlicht.

## Beispiel 1

- A Es wird eine Haarfärbecreme hergestellt. Ein Gemisch, bestehend aus
- |                              |         |
|------------------------------|---------|
| Cetyl-Stearylalkohol-Gemisch | 27,00 g |
| Natriumlaurylsulfat          | 11,40 g |
| Wasser                       | 11,60 g |
- wird zu einer Creme emulgiert und homogenisiert.
- B In die erhaltene Creme werden eingearbeitet:
- |                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd | 1,0 g   |
| 2-Aminophenol                   | 1,0 g   |
| 2,5-Diaminotoluolsulfat         | 1,5 g   |
| 2-Propanol                      | 15,00 g |
| Wasser                          | 13,80 g |
- C In den nächsten Beschreibungsstufen werden in den vorstehend erhaltenen Ansatz
- |                    |        |
|--------------------|--------|
| Kaliummetabisulfit | 0,50 g |
| Wasser             | 5,00 g |
- eingearbeitet.
- D Dann werden
- |                          |        |
|--------------------------|--------|
| Ammoniumhydroxid (25%ig) | 6,00 g |
|--------------------------|--------|
- eingearbeitet.
- E Das Ganze wird mit Wasser auf 100,00 g ergänzt und der pH-Wert auf 10,5 bis 11,0 eingestellt. Die erhaltene Haarfärbecreme wird in Tuben abgefüllt.

- F Die Haarfärbecreme wird mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung (6%ig) im Gewichtsverhältnis 1 : 1 gemischt und auf das zu 95% ergraute Haar aufgetragen. Einwirkzeit bei 20 °C: 30 Minuten. Die Haare werden dann gespült, schamponiert und getrocknet. Die Haare liegen dunkelbraun vor.

## Beispiel 2

Es wird wie im Beispiel 1 angegeben, gearbeitet, jedoch werden verwendet:

- |                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| A Cetyl-Stearylalkohol-Gemisch    | 27,00 g  |
| Natriumlaurylsulfat               | 11,40 g  |
| Wasser                            | 11,60 g  |
| B 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd | 1,00 g   |
| 2-Aminophenol                     | 1,00 g   |
| 2,5-Diaminotoluol-sulfat          | 1,50 g   |
| 2-Propanol                        | 15,00 g  |
| Wasser                            | 11,50 g  |
| C Kaliummetabisulfit              | 0,50 g   |
| Wasser                            | 5,00 g   |
| D Ammoniumhydroxid (25%ig)        | 6,00 g   |
| E Ergänzt mit Wasser auf          | 100,00 g |
- Der pH-Wert wird auf 10,5 bis 11,0 eingestellt. Die Haare liegen dunkelbraun nach der Behandlung vor. Die Ausgangshaare lagen zu 95% ergraut vor.

## Beispiel 3

- |                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| A Cetyl-Stearylalkohol-Gemisch    | 27,00 g  |
| Natriumlaurylsulfat               | 11,40 g  |
| Wasser                            | 11,60 g  |
| B 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd | 1,00 g   |
| 2-Aminophenol                     | 1,00 g   |
| 2-Propanol                        | 15,00 g  |
| Wasser                            | 14,50 g  |
| C Kaliummetabisulfit              | 0,50 g   |
| Wasser                            | 5,00 g   |
| D Ammoniumhydroxid (25%ig)        | 6,00 g   |
| ergänzt mit Wasser auf            | 100,00 g |
- Der pH-Wert wird auf 10,5 bis 11,0 eingestellt. Die Haare liegen Kupfergold nach der Behandlung vor. Die Ausgangshaare lagen hellblond vor.

## Beispiel 4

Es wird ein Tönungsfestiger gemäss dem folgenden Ansatz als flüssige Zubereitung hergestellt:

- |   |                  |
|---|------------------|
| Isopropylalkohol                                  | 30,000 g         |
| Copolymerisat von Vinylpyrrolidon und Vinylacetat | 2,000 g          |
| Polyäthylenglycol MG 1400-1600                    | 0,200 g          |
| Laurylpyridiniumchlorid                           | 0,200 g          |
| Parfum  | 0,300 g          |
| entsalztes Wasser                                 | 67,165 g         |
| Basic Blue 99 (Color Index 56059)                 | 0,025 g          |
| Basic Red 22 (Color Index 11055)                  | 0,010 g          |
| 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd                   | 0,100 g          |
|   | <u>100,000 g</u> |

Der pH-Wert wird auf 5,5 eingestellt.

Nach dem Schamponieren und Spülen des Haares werden dann 15 bis 20 ml des Tönungsfestigers auf das handtuchfeuchte Haar gegeben. Dann werden die Haare – je nach gewünschter Frisur – auf Wasserwellwickler gerollt. Die Haare werden 30 Minuten unter der Trockenhaube getrocknet und danach frisiert.

Die Haare liegen dann mittelbraun getönt vor.

## Beispiel 5

Es wird ein Tönungsmittel aus dem folgenden Ansatz hergestellt:

2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd	0,70 g
Basic Blue 99 (Color Index 56059)	0,20 g
Basic Brown 16 (Color Index 12250)	0,50 g
Basic Red 22 (Color Index 11055)	0,10 g
2-Propanol	10,00 g
Hydroxyäthylcellulose	1,00 g
Glycerin DAB 7	3,00 g
Monoäthanolamin	1,00 g
Kalilauge (51%ig)	2,00 g
Parufm	0,30 g
entsalztes Wasser	81,20 g

Der pH-Wert wird auf 8,0 bis 8,5 eingestellt.

Das vorstehende Tönungsmittel kann in bekannter Weise in Aerosoldosen unter Verwendung eines Treibmittels abgefüllt werden. Zum Gebrauch wird das Tönungsmittel auf die Haare gesprüht, wodurch diese rotbraun getönt werden.

#### Beispiel 6

Es wird ein Tönungsmittel aus dem folgenden Ansatz hergestellt:

2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd	0,70 g
Basic Blue 99 (Color Index 56059)	0,20 g
2-Propanol	10,00 g
Hydroxyäthylcellulose	1,00 g
Glycerin DAB 7	3,00 g
Monoäthanolamin	1,00 g
Kalilauge (51%ig)	2,00 g
Parfum	0,30 g
entsalztes Wasser	81,80 g
	100,00 g

Der pH-Wert wird auf 8,0 bis 8,5 eingestellt.

Das Tönungsmittel kann, wie im Beispiel 5 angegeben, abgefüllt und angewendet werden. Hierdurch werden die Haare grünblond getönt, so dass das Tönungsmittel als Antitrotmittel wirkt.

#### Beispiel 7

Es wird ein Tönungsmittel aus folgendem Ansatz hergestellt:

2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd	0,70 g
Basic Brown 16 (Color Index 12250)	0,50 g
Basic Blue 99 (Color Index 56059)	0,10 g
2-Propanol	10,00 g
Hydroxyäthylcellulose («Natrosol» 250 HR)	1,00 g
Glycerin DAB 7	3,00 g
Monoäthanolamin	1,00 g
Kalilauge (51%ig)	2,00 g
Parfum	0,30 g
entsalztes Wasser	81,40 g

15 100,00 g UZr

Der pH-Wert wird auf 8,0 bis 8,5 eingestellt.

Das Tönungsmittel kann wie im Beispiel 5 angegeben, abgefüllt und angewendet werden. Die Haare liegen dann hellblond getönt vor.

20

Es ist überraschend, dass bei der vorliegenden Erfindung ohne Oxidationsmittel eine Gelbfärbung mit 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd und 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd auf Humanhaaren erzeugt werden kann, während Protocatechualdehyd nach dem genannten Stand der Technik unter diesen Bedingungen keine Anfärbung bewirkt. Noch überraschender ist es, dass Protocatechualdehyd in Anwesenheit von Oxidationsmitteln nur unter ganz speziellen Bedingungen (Oxydationsmittel und pH-Wert) rotbraune bzw. mittelbraune Haarfärbungen liefert; unter diesen für den Protocatechualdehyd erforderlichen Bedingungen können jedoch mit 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd bzw. 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd keine braunen Haarfärbungen erzielt werden.

Die folgende Tabelle soll die überraschenden Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen verdeutlichen.

#### Vergleichsuntersuchungen durch Anfärbversuche an Humanhaaren zum Nachweis des erzielten technischen Fortschrittes unter Berücksichtigung der DE-AS 1 106 925

Nr.	Konzentration der Lösung in %	Zusatz an Oxydationsmittel	pH-Wert	Wirkstoff gemäß Erfindung 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd	Wirkstoff gemäß DE-AS 1 106 925 Protocatechualdehyd
1	1	ohne	4	gelb	keine Anfärbung
2	0,5	Natriumjodat 3%ig	4	gelb	rotbraun
3	1	ohne	10	gelb	keine Anfärbung
4	0,5	Natriumjodat 3%ig	10	gelb	keine Anfärbung
5	0,5	Ammoniumperoxidisulfat 3%ig	4	blaßgelb oder hellgelb	keine Anfärbung
6	0,5	Ammoniumperoxidisulfat 3%ig	10	dunkelgelb	mittelbraun
7	0,5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3%ig	4	gelb	keine Anfärbung
8	0,5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3%ig	10	hellbraun	keine Anfärbung