



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 658 384 A5

⑤ Int. Cl.⁴: A 61 K 7/13

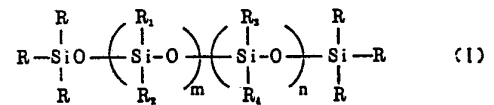
**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑰ Gesuchsnummer: 1564/84</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 28.03.1984</p> <p>㉓ Priorität(en): 11.04.1983 JP 58-63467</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.11.1986</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.11.1986</p>	<p>⑦③ Inhaber: Kao Corporation, Chuo-ku/Tokyo (JP)</p> <p>⑦② Erfinder: Nomura, Tadashi, Sakura-shi/Chiba-ken (JP) Nemoto, Toshiyuki, Hoya-shi/Tokyo (JP) Ikeda, Yasuhiro, Sakura-shi/Chiba-ken (JP)</p> <p>⑦④ Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
--	---

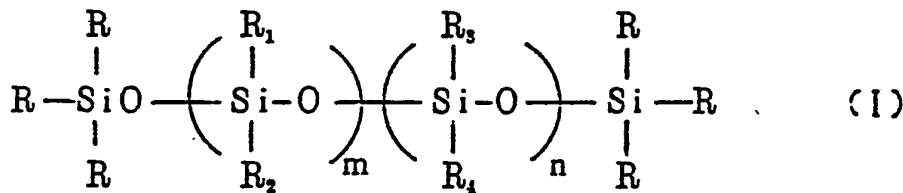
⑤④ **Haarfärbezusammensetzungen.**

⑤⑦ Die Zusammensetzung enthält neben den üblichen Haarfärbesubstraten und Zusatzmitteln mindestens eine Verbindung der Formel I, worin die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Die Zusammensetzungen können in jeder beliebigen der bekannten Formen von Haarfärbemitteln vorliegen. Diese Haarfärbemittel können für temporäre, semipermanente und permanente Färbung von Haaren formuliert sein. Im Vergleich zu bekannten Haarfärbemitteln ergeben die Haarfärbezusammensetzungen Färbungen mit tieferem Farbton ohne Beeinträchtigung des angenehmen Griffs des gefärbten Haares.

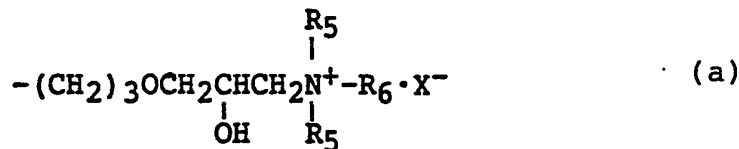


## PATENTANSPRUCH

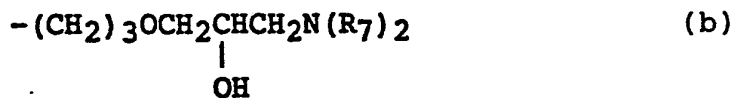
Haarfärbezusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein aminomodifiziertes Siliciumderivat der Formel



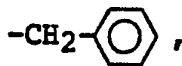
worin R Alkyl mit 1-4C-Atomen oder Aryl, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1-2C-Atomen, R<sub>4</sub> entweder eine Gruppe der Formel



oder der Formel



wobei R<sub>5</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander für Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1-3C-Atomen stehen und R<sub>6</sub> die gleiche Bedeutung hat wie R<sub>5</sub> oder für eine Gruppe der Formel



oder -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> steht, und X Chlor, Brom oder Jod bedeutet, und m für einen mittleren Zahlenwert im Bereich von 0-100 und n für einen mittleren Zahlenwert im Bereich von 1-50 stehen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Haarfärbezusammensetzungen, die einen spezifischen Typ von Siliciumderivaten enthalten und das Färben von Haar in tiefen Farbtönen ermöglichen.

Haarfärbemittel werden breit gefasst in zwei Kategorien unterteilt, nämlich sogenannte «Grauhaarfärben», die zum Schwarz- oder Braunfärben von ergrautem Haar verwendet werden und «Haarfärben», die zum Färben von schwarzen Haaren in hellbraunen oder ähnlichen Farbtönen verwendet werden. In beiden Fällen werden diese Färbemittel zur Schönheitspflege eingesetzt. Von diesen Haarfärbemitteln wird verlangt, dass sie das zu färbende Haar fehlerlos deckend anfärben, ohne den Gesamteindruck nachteilig zu beeinflussen. Bekannte Haarfärbemittel sind jedoch unvorteilhaft, indem (1) als färbendes Substrat verwendete Farbstoffe oder Pigmente in der Art unterschiedlich sind von der im Haar selbst vorhandenen, färbenden Komponente Melanin, (2) der Gehalt an Farbstoffen oder Pigmenten in der Haarfärbezusammensetzung so gering ist, dass das Haar nicht in tiefem Farbton angefärbt wird. Dies führt zu geringer Deckwirkung und Färbekraft und damit einhergehend zum Nachteil, dass das Haar nicht in natürlichem Farbton gefärbt werden kann, was zu beanstanden ist.

Zur Behebung dieser Nachteile gibt es eine bekannte Methode, nach welcher der Gehalt bzw. die Konzentration von Farbstoff oder Pigment in der Haarfärbezusammensetzung erhöht wird. Hinsichtlich Oxydationshaarfärbemitteln gibt

es beispielsweise eine Reihe von Berichten, in denen Zweifel betreffend die Unschädlichkeit von darin enthaltenen Oxydationsfarbstoffen und Kupplern zum Ausdruck kommen.

30 In fortschrittlichen Ländern gibt es Vorschriften in bezug auf die Verwendung einer zunehmenden Anzahl von Oxydationsfarbstoffen und Kupplern. Unter diesen Umständen ist es nicht vorteilhaft, diese Substanzen unter Erhöhung von deren Konzentration einzusetzen.

35 Ebenfalls bekannt sind temporäre Haarfärbemittel. Diese sind jedoch insofern nachteilig, indem bei Dispersion von Farbstoffen oder Pigmenten in hoher Konzentration in einem Dispersionsmedium, wie Alkohol oder Wasser, die erhaltene Dispersion zu Phasentrennung neigt, so dass es schwierig ist, derartige Produkte langfristig lagerbeständig und stabil zu halten. Ausserdem verlangen hohe Konzentrationen an Farbstoffen oder Pigmenten in Haarfärbemitteln grössere Mengenanteile von polymeren Harzen, Trägern und dgl., um das Auskreiden von Farbstoff oder Pigment nach dem Färben zu verhindern. Dies macht gefärbtes Haar steif und hart und beeinträchtigt glattes Kämmen und Bürsten des Haars und führt zu schlechtem Griff des Haars und Haarschädigungen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Haarfärbemittelzubereitungen aufzuzeigen, die ohne Erhöhung der Konzentration von Farbstoff oder Pigment hervorragende Deck- und Färbekraft aufweisen und eine Färbung des Haars in tiefen Farbtönen ermöglicht.

50 Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemässe, im Patentanspruch definierte Haarfärbezusammensetzung gelöst.

Die Verbindungen der Formel I können in der erfindungsgemässen Haarfärbezusammensetzung einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel I können nach bekannten Methoden, beispielsweise nach dem in der US-PS 3 389 160 beschriebenen Verfahren, hergestellt werden.

Der Mengenanteil einer oder mehrerer Verbindung(en) der Formel I in der erfindungsgemässen Haarfärbezusammensetzung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1-10 Gew.%, im nachstehenden der Einfachheit halber als «%» angegeben, vorzugsweise von 0,2-5%, insbesondere von 0,5-3%. Mengenanteile unterhalb 0,1% sind unvorteilhaft, da sie keine Färbung in tiefem Farbton ermöglichen, woge-

gen Mengenanteile oberhalb 10% zu Problemen führt, indem das gefärbte Haar schlecht trocknet und klebrig ist und dadurch einen unangenehmen Griff aufweist.

Erfindungsgemäße Haarfärbezusammensetzungen können in beliebiger Form eines sogenannten Permanent-Haarfärbemittels vom Oxydationstyp und sogenannten permanenten, semipermanenten oder temporären Haarfärbemitteln vom Nicht-Oxydationstyp vorliegen. Neben den genannten Siliciumderivaten der Formel I kann die erfindungsgemäße Haarfärbezusammensetzung in Abhängigkeit der Zustandsform und des Typs des jeweiligen Haarfärbemittels beliebige der bekannten Haarfärbesubstrate oder Bestandteile enthalten.

#### (1) Haarfärbemittel vom Oxydationstyp:

Dieser Typ Haarfärbemittel enthält ein Farbstoffzwischenprodukt, das mit einem Oxydationsmittel unter Bildung einer färbenden Substanz oder eines Pigments, mit welchem das Haar angefärbt wird, oxydiert wird. Kuppler oder Modifizierungsmittel ergeben einzeln oxydiert keine färbende Substanz, bilden jedoch eine solche, wenn sie in Gegenwart eines Farbstoff-Zwischenprodukts oxydiert werden. Demzufolge enthält ein Haarfärbemittel vom Oxydationstyp Farbstoff-Zwischenprodukte, Oxydationsmittel und reaktive Verbindungen, die, nötigenfalls in Kombination eingesetzt, als Kuppler oder Modifizierungsmittel wirken. Farbstoff-Zwischenprodukte sind beispielsweise para- und ortho-Verbindungen, wie p-Phenylendiamin, Toluol-2,5-diamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin, p-Aminophenol, p-Methylaminophenol, o-Phenylendiamin, Toluol-3,4-diamin, o-Aminophenol, p-Chlor-o-phenylendiamin, p-Amino-o-cresol, o-Chlor-p-phenylendiamin, Phloroglucin, Pyrogallol, 3,3'-Iminodiphenyl, Diphenylamin, 2,6-Diaminopyridin, p-Aminophenylsulfamidssäure und dgl. Kuppler oder Modifizierungsmittel sind beispielsweise Metaverbindungen und Phenole, wie m-Phenylendiamin, Toluol-2,4-diamin, p-Methoxy-m-phenylendiamin, m-Aminophenol, Alphanaphthol, Resorcin, Hydrochinon, Catechin und dgl. Oxydationsmittel sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Natriumperborat, Harnstoffperoxid, Natriumpercarbonat, Natrium-peroxytripolyphosphat, Natrium-peroxyphosphat, Natrium-peroxy-o-phosphat, Natriumsilicat/Wasserstoffperoxid-Addukt, Natriumsulfat/Natriumchlorid/Wasserstoffperoxid/Addukt und dgl.

Das Haarfärbesubstrat vom Oxydationstyp kann neben den vorstehend genannten Bestandteilen ausserdem Farbstoffe enthalten, die an der Färbesubstanz bildenden Reaktion nicht teilnehmen, jedoch einen Einfluss auf den Farbton des Haars ausüben, um die Qualität des Haarfärbemittels aufrecht zu erhalten und dessen Nützlichkeit zu erhöhen. Beispiele derartiger Farbstoffe sind Nitrofarbstoffe, wie Nitro-p-phenylendiamin, p-Nitro-o-phenylendiamin, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-5-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol und dgl.; und Direktfarbstoffe, wie Pikramin- und Pikrinsäure, 1,4-Diaminoantrachinon und dgl. Ausserdem kann das Haarfärbemittel folgende Zusatzmittel enthalten: oberflächenaktive Mittel, wie nichtionogene, anionaktive, amphotere und kationaktive oberflächenaktive Mittel; Lösungsvermittler, wie Propylenglykol, Glycerin, Harnstoff und dgl.; niedere Alkohole, wie Ethyl-, Isopropylalkohol und dgl.; Verdickungsmittel, wie Hydroxyethyl- und Methylzellulose, kationaktive polymere Verbindungen, höhere Alkohole und dgl.; pH-Regulierungsmittel zur Einstellung des pH-Wertes einer Färbelösung im Bereich von 7–11, vorzugsweise 8–10, bei welchem eine Haarfärbebehandlung ausgeführt wird; sowie Färbemittel, UV-Absorber, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Mittel zur Erzielung eines perlmuttartigen Aussehens, Lotionierungsmittel, Stabilisato-

ren, osmotische Mittel, Feuchthaltemittel, Haartonic, Duftstoffe, Vaseline, Lösungsmittel wie flüssiges Paraffin, und ähnliche Substanzen.

Haarfärbemittel vom Oxydationstyp können in Form einer Einkomponentenzubereitung zum Einsatz gelangen, die erhalten wird durch Mischen eines Haarfärbesubstrats vom Oxydationstyp mit mindestens einem Siliciumderivat der Formel I und übliche Verarbeitung zu einem Pulver oder einer Creme. Für den praktischen Gebrauch wird dieser Zubereitung in Form eines Pulvers oder einer Creme Wasser oder ein Shampoonierungsmittel zugesetzt. Alternativ können ein Farbstoff-Zwischenprodukt und ein Oxydationsmittel getrennt voneinander zu Zubereitungen in Form eines Pulvers, einer Creme oder Flüssigkeit verarbeitet und diese beiden getrennten Zubereitungen dann vor dem Gebrauch vermischt werden. Als weitere Alternative kann das Haarfärbemittel in Form einer Einkomponentenzubereitung welcher Pyrogallol und ein Eisen(II)-salz beigemischt wurden.

#### (2) Permanent- oder Semipermanent-Haarfärbemittel vom Nicht-Oxydationstyp:

Typische derartige Haarfärbemittel sind pflanzliche und metallische Haarfärbemittel. Die pflanzlichen Haarfärbemittel basieren auf Extrakten von Henna, Walnüssen und Sojabohnen als Färbesubstrat. Die färbenden Bestandteile im Extrakt wirken als Färbemittel für das Haarkeratin. Bei metallischen Haarfärbemitteln werden chemische Reaktionen von Metallen, wobei unlösliche Metallsalze gebildet werden, ausgenutzt. Als Substrat verwendete Metalle sind beispielsweise Eisen, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel, Cadmium und dgl., wovon Eisen bevorzugt wird.

Neben den haarfärbenden Substraten und Siliciumderivaten der Formel I können Haarfärbemittel dieses Typs beliebige der vorstehend unter (1) angeführten Zusatzmittel enthalten und auch die dort beschriebenen Zubereitungsformen aufweisen.

#### (3) Temporär-Haarfärbemittel vom Nicht-Oxydationstyp:

Derartige Haarfärbemittel werden zum temporären Färben von Haaren verwendet, wobei ein Haarfärbesubstrat, beispielsweise ein Oxydationsfarbstoff oder ein Pigment, direkt vom Haar adsorbiert oder das Haar mit einem ein derartiges Färbesubstrat enthaltenden Harz umhüllt wird. In derartigen Färbesubstraten verwendete Farbstoffe oder Pigmente unterliegen keinen spezifischen Einschränkungen und umfassen beispielsweise Pigmente, wie Titandioxid, Russ und dgl.; und Teerfarbstoffe, wie Triphenylmethan-, Azo-, Chinolin-, Xanthen-, Akridin-, Azin-, Oxazin-, Indigoid-, Anthrachinon-, Stylen-, Thiazolfarbstoffe und dgl.

In derartigen Färbesubstraten verwendbare Harze sind beispielsweise Copolymere von Acryl- und Methacrylestern und dgl., Copolymere von Monochloressigsäure/Aminsalzmodifizierten Produkten von N,N'-Dimethylaminoethylmetacrylat und -metacrylsäureestern; Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und dgl.

Solche Temporär-Haarfärbemittel können neben dem Färbesubstrat und Siliciumderivaten der Formel I beliebige der bekannten Zusatzmittel enthalten, z. B. Dispersionsmedien, die zur Lösung oder Dispergierung des Färbesubstrats und der Siliciumderivate dienen, wie Wasser, Amylalkohol, Isopropanol, Ethanol, Aceton und dgl.; oberflächenaktive Mittel, wie anionaktive, kationaktive, amphotere und nichtionogene oberflächenaktive Mittel; mehrwertige Alkohole, wie Propylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykol und dgl.; höhere Alkohole, wie Isostearyl- und Oleylalkohol und dgl.; Fettsäuren, wie Lanolin- und Kokosnussfettsäure und dgl.; Ester, wie Isopropylmyristat; Kohlenwasserstoffe, wie flüssiges Paraffin; sowie kationaktive polymere Verbindungen; Amine und Duftstoffe.



## 1. Stufe

In einen 300 ml Destillationskolben wurden 220 g (0,3 mol) der Verbindung der Formel II, 37,1 g (0,33 mol) der Verbindung der Formel III und 39 mg einer Lösung von Isopropylalkohol, enthaltend 10 Gew.-%  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  ( $9 \times 10^{-6}$  mol als  $H_2PtCl_6$ ) eingefüllt und graduell erwärmt mit anschließender Reaktion bei 110 °C während 4 h. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Reaktionssystem zur Entfernung von unreaktierter Verbindung der Formel III unter vermindertem Druck erwärmt. Der Platinkatalysator wurde folgendermassen entfernt: Das Reaktionsgemisch wurde mit Aktivkohle versetzt, ausreichend geschüttelt und dann filtriert. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde IR-, NMR- und ähnlichen Analysen unterzogen und als Verbindung der Formel IV identifiziert. Von dieser Verbindung wurden mit einer Ausbeute von 60% 153 g erhalten.

## 2. Stufe

In einen 300 ml Destillationskolben wurden 85 g (0,10 mol) der erhaltenen Verbindung der Formel IV und 100 g Ethanol eingefüllt und auf 70 °C erwärmt. Danach wurde das Gemisch graduell mit 15 g (0,21 mol)  $HN(C_2H_5)_2$  versetzt und dann während 2 h auf Rückflusstemperatur erwärmt. Nach Abschluss der Reaktion wurden Ethanol und unreaktiertes  $HN(C_2H_5)_2$  unter vermindertem Druck von 0,4 mbar bei 40 °C abdestilliert. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde IR-, NMR- und ähnlichen Analysen unterzogen und als Verbindung der Formel Ia identifiziert. Von dieser Verbindung wurden mit 97% Ausbeute 89 g erhalten.

## Beispiel 1

Ein Permanent-Haarfärbemittel vom Oxydationstyp der nachstehend angeführten Formulierung wurde hergestellt und zum Färben von Haar verwendet. Der Farbton des gefärbten Haars wurde ausgewertet und die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 angeführt.

## Formulierung in Gew.-%:

## 1. Lotion

p-Phenylendiamin	1,0
Propylenglykol	10,0
Natrium-edetat	0,3
Natriumsulfit	0,5
Parfum	0,1
Additive (Tabelle 1)	1,0
Polyoxyethylen(6)-stearylether	1,0
Wasser	ad 100

Der pH-Wert wurde mittels Ammoniaklösung auf 10,0 gestellt.

## 2. Lotion

Wasserstoffperoxid	6,0
Wasser	94,0

## Ausführung der Haarfärbebehandlung:

Haar wurde während 30 min in ein Gemisch von gleichen Volumenteilen der 1. und 2. Lotion eingetaucht und danach mit einer 1 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung von Natrium-Dodecylsulfat gewaschen und dann mit fließendem Wasser gespült und luftgetrocknet.

## Auswertung:

## (1) Kolorimetrie

Zur Bestimmung der Helligkeit des gefärbten Haars wurde der Kolorimeter und Farbdifferenzcomputer ND-1010C von Nippon Denshoku Ind. Co., Ltd. verwendet. Die gemessene Helligkeit, ausgedrückt als L-Wert ist in Tabelle 1 angeführt, wobei abnehmende Werte zunehmende Farbtiefe bedeuten.

Tabelle 1

Zusammensetzung Nr.	Zusatz	Helligkeit (L-Wert)
Erfindungsgemässe Haarfärbezusammensetzungen		
1	Amino-modifiziertes Siliziumderivat der Formel I, worin $R$ , $R_1$ , $R_2$ und $R_3$ Methyl und $R_4$ die Formel (b) bedeuten, wobei $R_7$ für $C_2H_5$ , m für 3 und n für 1,5 stehen. (Hergestellt nach dem im Synthesebeispiel beschriebenen Vorgehen)	13,0
2	Amino-modifiziertes Siliziumderivat der Formel I, worin $R$ , $R_1$ , $R_2$ und $R_3$ Methyl und $R_4$ die Formel (a) bedeuten, wobei $R_5$ für $CH_3$ , m für 28 und n für 8 stehen. (Hergestellt nach dem im Synthesebeispiel beschriebenen Vorgehen)	13,1
3	Amino-modifiziertes Siliziumderivat der Formel I, worin $R$ Methyl, $R_1$ , $R_2$ und $R_3$ Methoxy und $R_4$ die Formel (b) bedeuten, wobei $R_7$ für $C_2H_4OH$ , m für 30 und n für 8 stehen. (Hergestellt nach dem im Synthesebeispiel beschriebenen Vorgehen)	13,1
Vergleichs-Haarfärbemittel		
4	Amino-modifiziertes Silicon DC 536 von Toray Industries, Inc.	14,0
5	Isopropyl-methacrylat	15,5
6	Butyl-acrylat	15,4
7	Isobutyl-methacrylat	15,4
8	Ohne Zusatz	15,5

Tabelle 2

Beurteilung	Vergleich zwischen der Färbung mit der erfindungsgemässen Haarfärbezusammensetzung Nr. 1 und dem Vergleichs-Haarfärbemittel Nr. 4	
	Vergleichs-Haarfärbemittel Nr. 4	Vergleichs-Haarfärbemittel Nr. 5
Prüfexperten		
Erfindungsgemässe Färbung tieferer Farbton	11	18
Erfindungsgemässe Färbung geringfügig tieferer Farbton	6	2
kein Unterschied	3	0
Vergleichsfärbung geringfügig tieferer Farbton	0	0
Vergleichsfärbung tieferer Farbton	0	0

## (2) Visuelle Beurteilung

Von zwanzig weiblichen Prüfexperten wurden paarweise Färbungen von Haar verglichen, wobei von jedem Paar von Färbungen das eine Haarmuster mit der erfindungsgemässen Haarfärbezusammensetzung Nr. 1 und das andere Haarmuster mit einem Vergleichs-Haarfärbemittel Nr. 4 bzw. 5 gefärbt war. Die vergleichende Beurteilung der beiden schwarz gefärbten Haarmuster erfolgte hinsichtlich der Farbtiefe der Färbung. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 angeführt.

## Beispiel 2

Die nachstehenden drei Ausführungsformen der erfindungsgemässen Haarfärbezusammensetzung wurden aus den angegebenen Komponenten in den in Gew. % ausgedrückten Mengenteilen hergestellt. Mit jeder dieser drei Zusammensetzungen wurde Haare gefärbt und es wurden dabei in allen Fällen Färbungen hervorragender Farbtiefe erhalten.

## (1) Sprayzubereitung (temporäre Haarfärbung)

Polymerharz «Plascize L»	1,8
Russ	0,3
Amino-modifiziertes Siliciumderivat	
Nr. 3 gemäss Tabelle 1	0,5
Ethanol	37,4
40/60 Gasgemisch von «Flon» 11/12	60

6

## (2) Haarfärbemittel vom schnell-brechenden Schaumtyp

Polymerharz «Plascize L»	1,8
Russ	0,3
Amino-modifiziertes Siliciumderivat	
Nr. 2 gemäss Tabelle 1	0,8
Selbstemulgierendes Wachs aus 80% Cetostearylalkohol und 20% Polyethylen- glykol(1000)-monostearat	1,5
Ethanol	30,6
Polyoxyethylenglykol	5,0
40/60 Gasgemisch von «Flon» 11/12	60

## (5) Haarfärbelotion (temporäre Haarfärbung) unter Verwendung eines Oxydationsfarbstoffs

Schwarz 401 (Natrium-8-amino-7-p-nitrophenylazo- 2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfonat)	0,5
Amino-modifiziertes Siliciumderivat	
Nr. 1 gemäss Tabelle 1	1,0
Polyoxyethylen-stearylether	1,0
Ethanol	3,0
Wasser	ad 100

Der pH-Wert wurde mittels Zitronensäure auf 2,0–3,0 gestellt.

30

35

40

45

50

55

60

65