

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1827/88

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **A61K 7/021**  
A61K 7/035

(22) Anmeldetag: 15. 7.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1995

(45) Ausgabetag: 25. 3.1996

(30) Priorität:

17. 7.1987 LU 86946 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 2044104A FR 2371917A1 US 3194734A

(73) Patentinhaber:

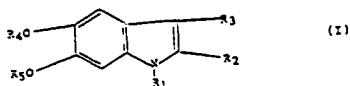
L'OREAL  
F-75008 PARIS (FR).

(72) Erfinder:

GROLLIER JEAN-FRANCOIS  
PARIS (FR).

(54) PUDER, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KOSMETISCHEN PUDERS, SOWIE KOSMETISCHES MITTEL ZUR FÄRBUNG DER HAARE ODER ZUM SCHMINKEN DER HAUT

(57) Das Puder besteht aus inerten mineralischen Teilchen mit einer Korngröße zwischen 0,01 und 20 µm. Die Teilchen weisen auf ihrer Oberfläche ein Melaninpigment auf, das durch Oxidation von mindestens einer Indolverbindung der folgenden Formel erhalten wird:



wobei das Puder wenigstens 0,1 Gew.-% des Indolfarbstoffes enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Puder bestehend aus inerten mineralischen Teilchen mit einer Korngröße von zwischen 0,01 und 20  $\mu\text{m}$ . Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Puders zur Färbung der Haare und zum Schminken von Körperhaaren oder der Haut, und weiters ein kosmetisches Mittel zur Färbung von Haaren oder zum Schminken der Haut, der Wimpern oder der Augengrauen unter Verwendung des vorgenannten Puders.

Die Farbe der Haare, der Haut und der menschlichen Körperhaare rührt im Prinzip von Melaninpigmenten her, die von Melanocyten sekretiert werden. Diese Pigmente natürlichen Ursprungs umfassen insbesondere schwarze und braune Pigmente, die als Eumelanine bezeichnet werden. Die natürliche Biosynthese derselben erfolgt in mehreren Schritten durch Polymerisation der Oxidationsprodukte einer Aminosäure, dem Tyrosin; eines dieser Oxidationsprodukte ist 5,6-Dihydroxyindol, welches seinerseits zu Eumelanin polymerisiert.

Es ist allgemein bekannt, menschliche Haare mit 5,6-Dihydroxyindol zu färben, wobei man entweder dessen Metallsalze, insbesondere die der Übergangsmetalle, oder bestimmte metallische Kupfer-, Kobalt-, Eisen- und Mangankomplexe zu Hilfe nimmt, um das oxidative Polymerisationsverfahren des Indolderivates zu beschleunigen.

Man verwendet in den Mitteln zum Schminken der Haut, der Körperhaare, der Augenwimpern oder Augenbrauen Pigmente auf der Basis metallischer Verbindungen, wie z. B. die schwarzen und braunen Eisenoxide. Dabei wurde die Unschädlichkeit dieser Verbindungen manchmal in Frage gestellt, sodaß der Fachmann nach geeigneten Pigmenten gesucht hat, die bei der kosmetischen Anwendung weniger Probleme ergeben.

Die Anmelderin hat nun gefunden, daß es möglich ist, in vitro ein natürliches, nicht-toxisches, nicht-allergenes Pigment herzustellen, wobei mindestens ein Indolfarbstoff verwendet wird. Dieses Pigment liegt besonders bevorzugt in Form ultrafeiner Teilchen vor, die in den annehmbaren kosmetischen Medien, wie sie üblicherweise zum Färben der Haare, der Körperhaare oder Haut verwendet werden, dispergierbar sind.

Die US 3 194 734 A beschreibt eine wässrige Zusammensetzung und ein Verfahren zum Färben von Keratinstoffen. Diese Druckschrift offenbart wohl die Verwendung von 5,6-Dihydroxyindolen als Farbstoff wie auch Melaninpigmente, lehrt jedoch nicht die Verwendung anorganischer Pulver als Pigmentträger.

Die FR 2 371 917 A1 beschreibt ein Pulver, wie es insbesondere für Trockenshampoos Verwendung finden kann, das gefärbte Adsorptionsstoffe enthält, wie Zellulose. In diesem Fall sind die Teilchen selbst die aktiven Mitteln. Zweck dieses Standes der Technik ist die Färbung des Mittels zur Erhöhung des kosmetischen Effektes von Trockenshampoos. Es wird weder auf ein 5,6-Dihydroxyindol hingewiesen, noch auf die Verwendung des Pulvers zum Haarfärben.

Die DE 2 044 104 A beschreibt die Herstellung unlöslicher und unschädlicher Farbpigmente. Die Druckschrift betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente, wobei Farbstoffe der Familie der Anthrachinone, Indigo oder Phtalocyanine, zu denen ein Reduktionsmittel zugefügt wird, um eine Leukobase zu bilden kolloidal dispergiert werden. Das anorganische Substrat wird dann zugegeben und einer Oxidation unterworfen. Das resultierende gefärbte Pigment kann für verschiedenste Zwecke verwendet werden. Die DE 2 044 104 A gibt aber keine Anregung für die Lösung des Problems, zu kosmetischen Zwecken Pigmente zu erhalten, die eine natürliche Färbung ergeben. Dies deshalb, weil die Druckschrift sich auf ein gefärbtes Pulver bezieht, das sehr allgemein in verschiedenen Gebieten verwendet werden kann, um eine synthetische Färbung zu erzielen. Die in dieser Druckschrift beschriebenen gefärbten Pigmente und das gemäß vorliegender Erfindung vorgesehene Pulver, das aus Teilchen besteht, die von einem Melaninpigment bedeckt sind, sind nicht vergleichbar.

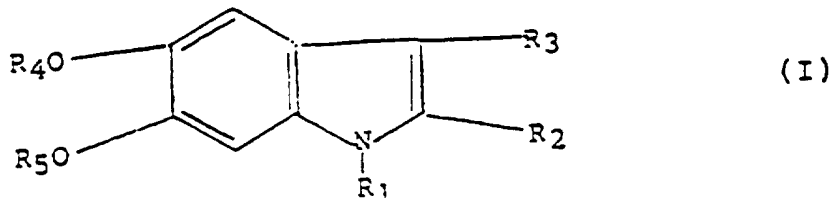
Weiters gibt die Druckschrift keine Anregung dazu, ein ultrafeines Pulver mit einem Gehalt an Melaninpigmenten zu erhalten, da die gemäß Stand der Technik verwendeten Farbstoffe "Fett-Farbstoffe" sind, nämlich Farbstoffe der Familie der Anthrachinone, des Indigos und des Phtalocyanins, die bereits zum Färben inerter Materialien wie Textilien bekannt sind. Grundsätzlich besteht hier eine große Distanz zu der Aufgabe, die gewünschten natürlichen Farbstoffe zu schaffen. Weiters weisen diese bekannten Farbstoffe einen völlig verschiedenen Färbemechanismus auf, verglichen mit der gegenständlichen Bildung des Melaninpigments auf den ultrafeinen Teilchen.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen ultrafeinen Puder zur Verfügung zu stellen, der Melaninpigmente aufweist.

Eine weitere Aufgabe gemäß der Erfindung besteht in der Herstellung dieses Puders. Es dient bei der Kosmetischen Anwendung, insbesondere zur Färbung der Haare und zum Schminken der Haut und von Körperhaaren wie der Augenwimpern und Augenbrauen.

Weitere Aufgaben gemäß der Erfindung ergeben sich beim Studium der Beschreibung und der folgenden Beispiele.

Der Puder gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen auf ihrer Oberfläche ein Melaninpigment aufweisen, welches erhalten wird durch Oxidation von mindestens einer Indolverbindung der Formel:

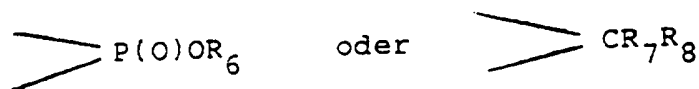


15 worin bedeuten:

R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe oder eine Gruppe -SiR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>;

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Niedrigalkoxycarbonylgruppe oder eine Gruppe -COOSiR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>;

20 R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub>, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Formylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Acylgruppe, eine lineare oder verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe eine Gruppe -SiR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, eine Gruppe -P(O)(OR<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, eine Gruppe R<sub>6</sub>OSO<sub>2</sub> oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> bilden zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Ring, der gegebenenfalls eine Carbonylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe, eine Thiocarbonylgruppe oder eine Gruppe:



30

enthält;

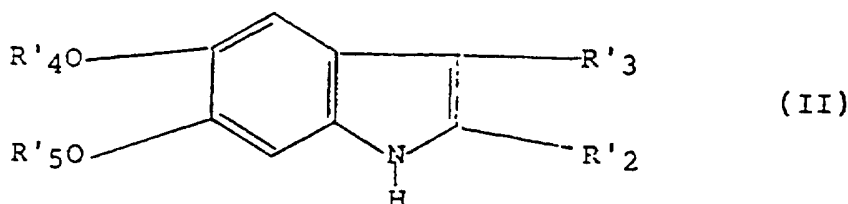
wobei R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe darstellen; R<sub>8</sub> eine Niedrigalkoxygruppe oder eine Mono- oder Dialkylaminogruppe bedeutet; R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub>, die gleich oder verschieden sind, lineare oder verzweigte Niedrigalkylgruppen bedeuten; und den Additionssalzen mit anorganischen oder organischen Säuren sowie den Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen oder entsprechenden Aminen, wobei das Puder wenigstens 0,1 Gew.-% des Indolfarbstoffes enthält.

Das auf diese Weise gebildete Pigment stellt im Falle von 5,6-Dihydroxyindol ein Melaninpigment dar.

40 Aus Gründen der Analogie und zur Vereinfachung wird im folgenden das durch Oxidation einer jeden Verbindung der Formel (I) gebildete Pigment ebenfalls als "Melaninpigment" bezeichnet.

Die am besten geeigneten Teilchen stellen Calciumcarbonteilchen oder SiO<sub>2</sub>-Teilchen mit der vorstehend definierten Korngröße dar.

Die bevorzugten Verbindungen der Indolreihe gemäß Formel (I) entsprechen der folgenden Formel:



55 worin R'<sub>2</sub> und R'<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eine Carboxylgruppe, eine Niedrigalkoxycarbonylgruppe, deren Alkoxygruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Gruppe darstellt, bedeuten; R'<sub>4</sub> und R'<sub>5</sub>, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eine lineare Acylgruppe mit C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, eine Trimethylsilylgruppe darstellen, oder R'<sub>4</sub> und R'<sub>5</sub>

bilden zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Methylenedioxyring oder einen Carbonyldioxyring.

Die am meisten geeigneten Farbstoffe werden ausgewählt aus 5,6-Dihydroxyindol, 5-Methoxy-6-hydroxyindol, 3-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 2-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Di(trimethylsilyloxy)indol,

5 5,6-[(1-Ethoxy-ethyl)-1,1-dioxy]indol,

5,6-(Methylenedioxy)indol, 5-Acetoxy-6-hydroxyindol,

2-Ethoxycarbonyl-5,6-dihydroxyindol, 5-Hydroxy-6-methoxyindol, 5,6-Carbonyldioxyindol,

2-Carboxy-5,6-dihydroxyindol,

2,3-Dimethyl-5,6-dihydroxyindol und deren Salze.

10 Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man 5,6-Dihydroxyindol.

Das Verfahren zur Herstellung des Puders gemäß der Erfindung darin, daß man in einem wäßrigen Medium einen Indolfarbstoff, wie er in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, und einen Füllstoff inerte mineralischer Teilchen mit einer Korngröße von weniger also 20 µm vermischt und anschließend auf der Oberfläche des Füllstoffes durch Oxidation ein Pigment bildet.

15 Die Bildung des "Melaninpigmentes" erfolgt in wäßrigem Medium entweder an Luft, vorzugsweise bei alkalischem pH, oder durch Zugabe eines Oxidationsmittels, wie z.B. von Peroxiden und insbesondere von Wasserstoffperoxid, Perjodsäure und deren wasserlöslichen Salzen, Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat, Natriumhypochlorit, Kaliumferricyanid, Ammoniumpersulfat, Silberoxid, Ferrichlorid, Blei-IV-oxid, Cer-IV-sulfat, oder durch Zugabe eines Alkalimetalljodids, Erdalkalimetalljodids oder Ammoniumjodid und

20 Wasserstoffperoxid.

Das bevorzugte wasserlösliche Perjodat ist das Natriumsalz.

Das Melaninpigment bildet sich an Luft langsam; unter Anwendung eines alkalischen pH wird die Reaktion aktiviert.

Bei Verwendung eines Oxidationsmittels, kann der pH beliebig sein, vorzugsweise liegt er jedoch im alkalischen Bereich, im Falle des Systems Jodid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, was eine Aktivierung der Reaktion erlaubt.

Das besonders bevorzugte Verfahren sieht die Verwendung von Alkalijodid, Erdalkalijodid oder Ammoniumjodid und Wasserstoffperoxid bei saurem oder alkalischem pH vor.

Bei diesem Verfahren verwendet man vorzugsweise den Indolfarbstoff der Formel (I) in gewichtsmäßigen Anteilen zwischen 0,1 und 10 %, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 %, wobei der teilchenförmige inerte mineralische Füllstoff 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-% darstellt. Der Rest der

30 Präparation besteht im allgemeinen aus einem wäßrigen Medium.

Das wäßrige Medium kann gegebenenfalls Lösungsmittel in ausreichenden Mengen enthalten, um den Indolfarbstoff der Formel (I) schnell zu solubilisieren. Als besonders geeignetes Lösungsmittel ist Ethylalkohol zu nennen.

35 Wenn man Jodidionen zur Bildung des Melaninpigmentes verwendet, so werden diese vorzugsweise in Anteilen von 0,07 bis 4 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,7 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, eingesetzt, wobei man ein Verhältnis von Indolfarbstoff/I<sup>-</sup> zwischen 0,6 und 5, besonders bevorzugt bei ungefähr 3 bis 4, einhält.

Das auf diese Weise hergestellte Pigment kann zu klassischen kosmetischen Trägern in einer Konzentration zwischen 1 und 35 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, zugegeben werden, um Haarfärbemittel oder Schminkprodukte, insbesondere für die Augenwimpern, die Augenbrauen oder die Haut, z. B. Augenlidschminke, Wangenschminke, Lidschattenstifte, die auch als "eye-liner" bezeichnet werden, Tusche für die Wimpern und die Augenbrauen, zu erhalten. Diese kosmetischen Träger sind als solche bekannt.

40 Die kosmetischen Mittel können in Form einer Lotion, einer verdickten Lotion, eines Gels, einer Creme, eines Puders, eines Stiftes vorliegen und gegebenenfalls als Aerosol konditioniert sein.

Die zum Schminken der Haut, der Augenwimpern und Augenbrauen verwendeten Mittel können insbesondere in fester oder pastöser, wasserfreier oder wäßriger Form vorliegen; in letzterem Falle handelt es sich um Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Wasser-in-Öl-Emulsionen, die auch als Suspensionen bezeichnet werden.

Die Mittel gemäß der Erfindung weisen den Vorteil auf, daß sie stabil sind, daß man sie schnell bei Raumtemperatur herstellen kann und daß sie sich als unschädlich erweisen. Die erhaltenen Schminken weisen eine gute Beständigkeit gegenüber Wasser auf.

Wenn die Mittel in Form von Emulsionen verwendet werden, so können sie außerdem oberflächenaktive Stoffe enthalten, die im Stand der Technik bekannt sind, und die unter anionischen, nicht-ionischen, kationischen oder amphoteren oberflächenaktiven Mitteln ausgewählt werden.

Die Schminkprodukte können insbesondere enthalten: Fettkörper, organische Lösungsmittel, Silikone, Verdickungsmittel, lindernde Mittel, Sonnenschutzmittel, Parfüme, Konservierungsmittel, Antioxidanzien,

Füllstoffe, Sequestrierungsmittel, anionische, kationische, nicht-ionische und amphotere Polymere sowie deren Gemische, alkalisierende oder ansäuernde Agenzien.

Die Fettkörper können aus einem Öl oder einem Wachs oder einem Gemisch derselben bestehen.

Die Öle werden bevorzugt ausgewählt unter tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Ölen und stellen insbesondere hydriertes Palmöl, hydriertes Rizinusöl, Vaselineöl, Paraffinöl und Purcellinöl

Die Wachse werden ausgewählt unter tierischen, fossilen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Wachsen, wobei zu nennen sind: Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Wachs vom Zuckerrohr, Japanwachs, Ozokerite, Montanwachs, mikrokristalline Wachse, Paraffine.

Die Mittel können außer den ultrafeinen Partikeln, die Melaninpigmente aufweisen, weitere Pigmente enthalten, die im allgemeinen in der Kosmetik verwendet werden, insbesondere perlmutt-schimmernde Pigmente, die es im weiteren erlauben, die zu erhaltenden Färbungen zu variieren.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne diese zu beschränken.

#### Beispiele 1, 2, 3, 4, 5

Man löst in einem Becherglas unter Rühren mit einem magnetischen Rührer 4 g 5,6-Dihydroxyindol in 10 g Ethylalkohol auf. Dann gibt man nacheinander bei Raumtemperatur Wasser in erforderlicher Menge, um 100 g Gesamtgemisch zu erhalten, 20 g Wasserstoffperoxid mit 20 Volumen, variable Mengen an Calciumcarbonat (Socal N von SOLVAY), mittlere Dimension  $< 3 \mu\text{m}$ , wie sie in der folgenden Tabelle A

wiedergegeben sind, und schließlich zum Abschluß 1,5 g Kaliumjodid zu. Es bildet sich rasch ein schwarzer Niederschlag. Man läßt 1 h lang ausreagieren. Dann trennt man das unlösliche schwarze Pigment durch Filtration ab. Man wäscht es mit Wasser und nimmt den Niederschlag in Alkohol auf. Dann filtriert man von neuem und läßt an der Luft trocknen. Man erhält ein schwarzes Melaninpigment, dessen mittlere Dimension der Teilchengröße in der nachfolgenden Tabelle A aufgezeigt ist.

Beispiel Nr.	Calciumcarbonat (in g)	Durchmesser der der Partikel (in Mikron)
1	4,0	5
2	2,0	5
3	0,8	5
4	0,4	5
5	0,2	5

#### Beispiel 6

In ein Becherglas gibt man nacheinander 1,6 g mikronisiertes Siliziumdioxid (SYLOBLOC 46, erhältlich durch die Firma GRACE), 1,6 g 5,6-Dihydroxyindol, 16 g Ethylalkohol und 64 g Wasser zu.

Man vermischt das erhaltene Mittel bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren. Dann gibt man 0,8 g Kaliumjodid und zuletzt 16 g Wasserstoffperoxid mit 20 Volumen zu.

Man führt im folgenden eine Abtrennung des gebildeten schwarzen Niederschlages durch, wie es in dem Verfahren zu den Beispielen 1 bis 5 beschrieben wurde.

Das Melaninpigment weist eine Teilchengröße von ca  $5 \mu\text{m}$  auf.

#### Beispiel 7

In ein Becherglas gibt man nacheinander unter magnetischem Rühren 1,8 g pyrogenisiertes Siliziumdioxid (AEROSIL 300, erhältlich durch die Firma DEGUSSA), 0,9 g 5,6-Dihydroxyindol, 0,5 g Ammoniumjodid, 1,8 g Ethylalkohol, 84,2 g Wasser und schließlich 10,8 g Wasserstoffperoxid mit 20 Volumen.

Der gebildete schwarze Niederschlag wird entsprechend dem Verfahren, wie es in den vorstehenden Beispielen beschrieben ist, abgetrennt.

Das Melaninpigment weist eine Teilchengröße von ca.  $3 \mu\text{m}$  auf.

Beispiel 8

In ein Becherglas gibt man nacheinander unter magnetischem Rühren 2,2 g pyrogenisiertes Siliziumdioxid (AEROSIL R 972, erhältlich durch die Firma DEGUSSA), 2,0 g Ammoniumjodid, 1,0 g 5,6-Dihydroxyindol, 29 g Ethylalkohol, 46 g Wasser und schließlich 21 g Wasserstoffperoxid mit 20 Volumen.

Man trennt den gebildeten schwarzen Niederschlag entsprechend den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Verfahren ab.

Das Melaninpigment weist eine Teilchengröße von ca. 3 µm auf.

10 Beispiel 9

In ein Becherglas gibt man nacheinander unter magnetischem Rühren 2,8 g pyrogenisiertes Siliziumdioxid (AEROSIL 200, erhältlich durch die Firma DEGUSSA), 1,8 g Natriumjodid, 0,9 g 5,6-Dihydroxyindol, 6,5 g Ethylalkohol, 79 g Wasser und zum Abschluß 9 g Wasserstoffperoxid mit 20 Volumen.

15 Man trennt den gebildeten schwarzen Niederschlag entsprechend dem Verfahren, wie es in den vorstehenden Beispielen beschrieben ist, ab.

Das Melaninpigment weist eine Teilchengröße von ca. 3 µm auf.

Beispiel 10

20

In ein Becherglas gibt man nacheinander 0,58 g 5,6-Dihydroxyindol, 23,3 g Ethylalkohol, 45,9 g Wasser und dann 6,97 g Calciumcarbonat (SOCAL N, erhältlich durch die Firma SOLVAY), wobei man mit einem magnetischen Rührer rührt.

Nach Zugabe von 0,58 g Natriumperjodat (Wirkstoff) (23,25 g wäßrige perjodatlösung mit 2,5 % Wirkstoff) läßt man die Reaktion innerhalb einiger Minuten zum Ende kommen.

Man erhält nach Filtration, Waschen mit Wasser und dann mit Ethylalkohol, ein schwarzes Melaninpigment.

Beispiel 11

30

In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

2,77 g 2-Methyl-5,6-dihydroxyindol-hydrobromid

13,9 g Ethylalkohol

66,7 g Wasser, und dann

35 9,25 g wäßrige Wasserstoffperoxidlösung mit 20 Volumen

4,60 g pyrogenisiertes Siliziumdioxid (AEROSIL 200, erhältlich durch die Firma DEGUSSA)

2,78 g Kaliumjodid

Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet, man filtriert dann, wäscht mit Wasser und Ethylalkohol, wobei man ein bläulich-schwarzes Melaninpigment erhält.

40

Beispiel 12

In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

4,45 g 2,3-Dimethyl-5,6-dihydroxyindol-hydrobromid

45 40 g Ethylalkohol

38,9 g Wasser, und dann

11,1 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung mit 20 Volumen

2,78 g pyrogenisiertes Siliziumdioxid (AEROSIL 200, erhältlich durch die Firma DEGUSSA) und schließlich

2,78 g Kaliumjodid.

50 Nach Filtration, Waschen mit Wasser und dann mit Ethylalkohol erhält man ein schwarzes Melaninpigment mit Mahagonischimmer.

Beispiel 13

55 In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

4,4 g 5-Methoxy-6-hydroxyindol

36,3 g Ethylalkohol

36,3 g Wasser, und dann

## AT 400 806 B

1,4 g Kaliumjodid  
3,6 g Calciumcarbonat (SOCAL N, erhältlich durch die Firma SOLVAY) und schließlich  
18 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung mit 20 Volumen.

Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und dann mit Alkohol erhält man ein schwarzes Pigment mit  
5 grauem Schimmer.

### Beispiel 14

In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

10 4,4 g 5-Acetoxy-6-hydroxyindol  
29,4 g Ethylalkohol  
29,4 g Wasser und dann  
5,9 g Calciumcarbonat (SOCAL N, erhältlich durch die Firma SOLVAY)  
1,5 g Kaliumjodid, und schließlich  
15 29,4 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung mit 20 Volumen.

Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und dann mit Ethylalkohol erhält man ein roséfarbendes,  
hellbeiges Melaninpigment.

### Beispiel 15

20 In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:  
1,83 g 3-Methyl-5,6-dihydroxyindol

26,2 g Ethylalkohol

37,4 g Wasser

25 0,52 g Kaliumjodid, und dann  
7,85 g Kalziumcarbonat (SOCAL N, erhältlich durch die Firma SOLVAY) und schließlich  
26,2 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung mit 20 Volumen.

Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und schließlich mit Alkohol erhält man ein nachtblaues  
Melaninpigment.

30

### Beispiel 16

In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

2,4 g 5-Methoxy-6-hydroxyindol

35 26,6 g Ethylalkohol

40 g Wasser

4,3 g Kalziumcarbonat (SOCAL N, erhältlich durch die Firma SOLVAY) und schließlich

26,7 g einer wäßrigen Lösung Natriumperjodat mit 15 % (i. e. 4 g Wirkstoff)

Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und schließlich mit Alkohol erhält man ein schwarzes Melanin-  
40 pigment.

### Beispiel 17

In ein Becherglas gibt man unter magnetischen Rühren nacheinander:

45 0,6 g 2-Carboxy-5,6-dihydroxyindol

29,8 g Ethylalkohol

29,3 g Wasser, und dann

4,5 g Kalziumcarbonat (SOCAL N, erhältlich durch die Firma SOLVAY) und schließlich

12 g Ammoniumpersulfat in wäßriger Lösung (10 %ig), i.e. 1,2 g Wirkstoff.

50 Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und schließlich Alkohol, erhält man ein schwarzes Melanin-  
pigment.

### Beispiel 18

55 In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

0,5 g 5,6-Dihydroxyindol

42,1 g Ethylalkohol

10 g Wasser, und dann

## AT 400 806 B

5,3 g Kalziumcarbonat (SOCAL N, erhältlich von der Firma SOLVAY) und schließlich  
42,1 g einer wäßrigen Kaliumpermanganatlösung mit 1,5 %, i.e. 0,63 g Wirkstoff.

Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser und Alkohol erhält man ein mittelgraues Melaninpigment.

### 5 Beispiel 19

In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

0,7 g 5,6-[(1-Ethoxy-ethyl)1,1-dioxy]indol

46,3 g Ethylalkohol

10 14,7 g Wasser, und dann

4,3 g Kalziumcarbonat (SOCAL N von der Firm SOLVAY) und schließlich

43 g einer wäßrigen Kaliumdichromatlösung mit 10 %, i. e. 3,4 g Wirkstoff.

Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und schließlich mit Alkohol erhält man ein hellbraunes Melaninpigment.

15

### Beispiel 20

In ein Becherglas gibt man unter magnetischem Rühren nacheinander:

0,3 g 5,6-Carbonyldioxyindol

20 25 g Ethylalkohol

34,7 g Wasser, und dann

4 g Kalziumcarbonat (SOCAL N, erhältlich durch die Fa. SOLVAY) und schließlich

20 g einer wäßrigen Ammoniumpersulfatlösung mit 10 %, i. e. 2 g Wirkstoff.

Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und schließlich mit Alkohol erhält man ein mittelgraues  
25 Melaninpigment.

### Beispiel 21

Man gibt 2 g des gemäß Beispiel 5 erhaltenen Puders zu 90 g eines Gels der folgenden Zusammensetzung:  
30

Hydroxyethylcellulose/Diallyldimethylammoniumchlorid-Copolymer (Celquat L 200)	1,0 g
Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymer 50/50	1,0 g
Ethylalkohol mit 96 Vol.-%	8,5 g
35 Parfüm, Konservierungsmittel in ausreichender Menge Wasser bis auf	100 g

Man bringt das auf diese Weise erhaltene Gel auf zu 90 % weiße Haare auf und läßt das Mittel 15 bis  
20 min einwirken. Dann spült man mit Wasser.

40 Nach dem Trocknen sind die Haare stark grau bis nahezu schwarz gefärbt.

Man kann in diesem Beispiel den in Beispiel 5 erhaltenen Puder durch den von Beispiel 10 ersetzen.

45

50

55



## AT 400 806 B

### Beispiel 22

Man stellt eine Öl-in-Wasser-Emulsion folgender Zusammensetzung her:

5	Stearylsäure	10,0 g
	Candelillawachs (PF 66/71 ° C)	3,0 g
	Bienenwachs (PF 61/65 ° C)	5,0 g
	Mikrokristallines Wachs (PF 89 ° C)	10,0 g
10	Triethanolamin	3,0 g
	Guargummi	3,0 g
	Methylcellulose	0,2 g
	Methyl-parahydroxybenzoat	0,1 g
	Propyl-parahydroxybenzoat	0,1 g
15	Pigment auf der Grundlage von 5,6-Dihydroxyindol auf Kalziumcarbonat 50/50	20,0 g
	Hydroxyethylcellulose	2,0 g
	steriles Austauscherwasser bis auf	100,0 g

Dieses Mittel wird als Wimperntusche verwendet.

20 Man kann in diesem Beispiel das Pigment durch das in Beispiel 15 erhaltene ersetzen.

### Beispiel 23

Es wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

25	Stearylsäure	1,0 g
	Carnaubawachs (PF 83/86 ° C)	1,0 g
	hydriertes Rizinusöl	3,0 g
	Triethanolamin	0,4 g
30	Methyl-hydroxypropyl-cellulose	2,5 g
	Polyethylenglykol 1500	12,0 g
	Methyl-parahydroxybenzoat	0,1 g
	Propyl-parahydroxybenzoat	0,1 g
	Ethyl-parahydroxybenzoat	0,1 g
35	Magnesiumsilikat	0,5 g
	Pigment auf der Grundlage von 5,6-dihydroxyindol auf Kalziumcarbonat 50/50	17,0 g
	steriles Austauscherwasser bis auf	100,0 g

40 Dieses Mittel wird verwendet, um die Augenränder nachzuziehen; es wird üblicherweise als "eye-liner" bezeichnet.

Man kann das vorstehend genannte Pigment durch das Pigment von Beispiel 16 ersetzen.

45

50

55

## Beispiel 24

Man stellt die folgende Emulsion her:

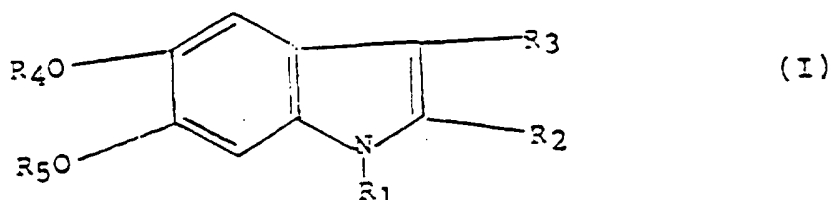
5	Stearylsäure	3,0 g
	Mikrokristallines Wachs	1,0 g
	Hydriertes Palmöl	2,0 g
	Triethanolamin	1,2 g
10	Polyethylenglykol 1500	15,0 g
	Magnesiumsilikat	0,6 g
	Propyl-parahydroxybenzoat	0,1 g
	Methyl-parahydroxybenzoat	0,1 g
	Imidazolidinharnstoff	0,3 g
15	Titandioxid	3,0 g
	Micatitan	15,0 g
	Pigment auf der Grundlage von 5,6-Dihydroxyindol auf Kalziumcarbonat 50/50	4,0 g
	Darvan 7 (Natriumpolymethacrylat)	0,5 g
	steriles Austauschharz bis auf	100,0 g

Dieses Mittel wird als Augenlidschminke verwendet.

Man kann das vorstehend genannte Pigment durch das Pigment von Beispiel 19 oder 20 ersetzen.

## Patentansprüche

1. Puder bestehend aus inerten mineralischen Teilchen mit einer Korngröße von zwischen 0,01 und 20  $\mu\text{m}$ , **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen auf ihrer Oberfläche ein Melaninpigment aufweisen, welches erhalten wird durch Oxidation von mindestens einer Indolverbindung der Formel :

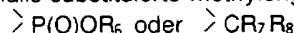


worin bedeuten:

$R_1$  ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe oder eine Gruppe  $-\text{SiR}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ ;

$R_2$  und  $R_3$ , die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Niedrigalkoxycarbonylgruppe oder eine Gruppe  $-\text{COOSiR}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ ;

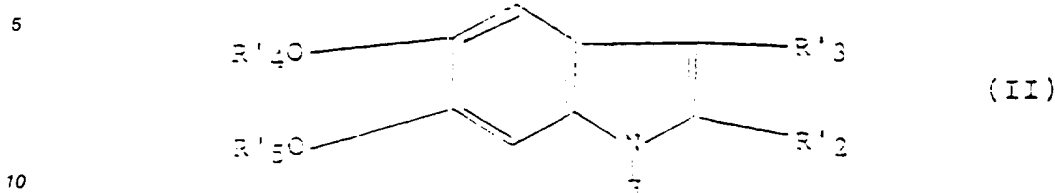
$R_4$  und  $R_5$ , die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Formylgruppe, eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Acygruppe, eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenylgruppe, eine Gruppe  $-\text{SiR}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ , eine Gruppe  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_6)_2$ , eine Gruppe  $\text{R}_6\text{OSO}_2$ , oder  $R_4$  und  $R_5$  bilden zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Ring, der gegebenenfalls eine Carbonylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe, eine Thiocarbonylgruppe oder eine Gruppe:



enthält;

wobei  $R_6$  und  $R_7$  ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe darstellen;  $R_8$  eine Niedrigalkoxygruppe oder eine Mono- oder Dialkylaminogruppe bedeutet;  $R_9$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$ , die gleich oder verschieden sind, lineare oder verzweigte Niedrigalkylgruppen bedeuten, und den Additionssalzen mit anorganischen oder organischen Säuren sowie den Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen oder entsprechenden Aminen, wobei das Puder wenigstens 0,1 Gew.-% des Indolfarbstoffes enthält.

2. Puder nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Indolfarbstoff der folgenden Formel entspricht:



15 worin R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eine Carboxylgruppe, eine Niedrigalkoxycarbonylgruppe, deren Alkoxygruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Gruppe darstellt, bedeuten; R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub>, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eine lineare Acylgruppe mit C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, eine Trimethylsilylgruppe darstellen, oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Methylendioxyring oder Carbonyldioxyring bilden.

- 20 3. Puder nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Indolfarbstoff ausgewählt wird aus 5,6-Dihydroxyindol, 5-Methoxy-6-hydroxyindol, 3-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 2-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Di(trimethylsilyloxy)-indol, 5,6-((1-ethoxy-ethyl)-1,1-dioxy)indol, 5,6-(Methylendioxy)indol, 5-Acetoxy-6-hydroxyindol, 2-Ethoxycarbonyl-5,6-dihydroxyindol, 5-Hydroxy-6-methoxyindol, 5,6-Carbonyldioxyindol, 2-Carboxy-5,6-dihydroxyindol, 2,3-Dimethyl-5,6-dihydroxyindol und deren Salze.

- 25 4. Puder, bestehend aus inerten mineralischen Teilchen mit einer Korngröße von weniger als 20 Mikron, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Teilchen auf ihrer Oberfläche ein Melaninpigment aufweisen, das erhalten wird durch Oxidation von 5,6-Dihydroxyindol.

- 30 5. Puder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen eine Korngröße von weniger als 10 µm aufweisen, vorzugsweise von weniger oder annähernd 5 µm.

- 35 6. Puder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen aus Calciumcarbonat oder Siliziumdioxid bestehen.

7. Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Puders zur Färbung der Haare und zum Schminken von Körperhaaren oder der Haut, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einen wäßrigen Medium einen Indolfarbstoff, wie er in einen oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, und einen Füllstoff inerten mineralischer Teilchen mit einer Korngröße von weniger als 20 Mikron vermischt und anschließend auf der Oberfläche des Füllstoffes durch Oxidation ein Pigment bildet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation an Luft bei alkalischem pH erfolgt.

- 45 9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation durch Zugabe eines Oxidationsmittels, bestehend aus einem Peroxid, erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation durch Zugabe von Alkalijodid, Erdalkalijodid oder Ammoniumjodid und Wasserstoffperoxid erfolgt.

- 50 11. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation mit Hilfe eines Oxidationsmittels, ausgewählt aus Perjodsäure, deren wasserlöslichen Salzen, von Perjodsäure abgeleiteten Verbindungen, die in Lösung im Gleichgewicht miteinander vorliegen, Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat, Natriumhypochlorit, Kaliumferricyanid, Ammoniumpersulfat, Silberoxid, Ferrichlorid, Blei-IV-oxid, Cer-IV-sulfat, erfolgt.

- 55 12. Verfahren nach einen oder mehreren der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Indolfarbstoff und 0,05 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 6

## AT 400 806 B

Gew.-% inerten teilchenförmigen mineralischen Füllstoff verwendet.

- 5      13. Verfahren nach einen oder mehreren der Ansprüche 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wäßrige Medium Lösungsmittel in ausreichenden Anteilen enthält, um den Indolfarbstoff schnell aufzulösen.
- 10      14. Kosmetisches Mittel zur Färbung von Haaren oder zum Schminken der Haut, der Wimpern oder der Augenbrauen, unter Verwendung des Puders gemäß einen der Ansprüche 1 bis 6 oder 7 bis 13, wobei das Mittel gegebenenfalls anionische, nicht-ionische, kationische oder amphotere oberflächenaktive Mittel oder deren Gemische, Fettkörper, Silikone, organische Lösungsmittel, Verdickungsmittel, lindern-
- 15      de Mittel, Sonnenschutzmittel, Parfüme, Konservierungsmittel, antioxidierende Agenzien, Füllstoffe, Sequestrierungsmittel, anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Polymere oder deren Gemische, alkalisierende oder ansäurende Mittel, enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Puder in einen Anteil von 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% enthalten ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55