

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/26202 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/13** [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf (DE). **OBERKOBUSCH, Doris** [DE/DE]; Aufm Rott 81, 40591 Düsseldorf (DE). **ERKENS, Udo** [DE/DE]; Herzogstrasse 31, 41468 Neuss (DE). **MEINIGKE, Bernd** [DE/DE]; Wuppertalerstrasse 84b, 51381 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10858
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
20. September 2001 (20.09.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 48 751.3 29. September 2000 (29.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÖFFKES, Horst**
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OXIDATION DYES WITH 2-AMINO-5-METHYLPHENOL

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL MIT 2-AMINO-5-METHYLPHENOL

(57) Abstract: The invention relates to agents for dyeing keratinous fibres, containing the following: A) 2-amino-5-methylphenol and B) at least one binuclear developer component; in a cosmetically acceptable medium, as an intermediate product. The inventive dyes produce particularly intensive colours with excellent fastness properties and are also characterised by their extremely good toxicological properties.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Medium als Farbstoffvorprodukt: A) 2-Amino-5-methylphenol und B) mindestens eine zweikernige Entwicklerkomponente. Die erfindungsgemässen Mittel ermöglichen besonders intensive Färbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften und zeichnen sich darüber hinaus durch ihre ausserordentlich guten toxikologischen Eigenschaften aus.



WO 02/26202 A2

„Oxidationsfärbemittel mit 2-Amino-5-methylphenol“

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum Färben keratinischer Fasern, die 2-Amino-5-methylphenol in Kombination mit 2-kernigen Entwicklerkomponenten enthalten, ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern mit diesen Mitteln sowie die Verwendung dieser Farbstoffkombination zur Färbung keratinischer Fasern.

Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel empfindlich, so daß eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintreten kann.

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren

Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte sollen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Schweiß, Wärme, Reibung und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z.B. Dauerwellenflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin soll die erzielte Färbung durch Blondierung leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll.

Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwicklerkombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwickler- und/oder Kupplerkomponenten eingesetzt. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoffkomponenten.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, daß besonders intensive Färbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften und außerordentlich guten toxikologischen Eigenschaften erhalten werden können, wenn Färbemittel eingesetzt werden, die 2-Amino-5-methylphenol und zweikernige Entwicklerkomponenten enthalten.

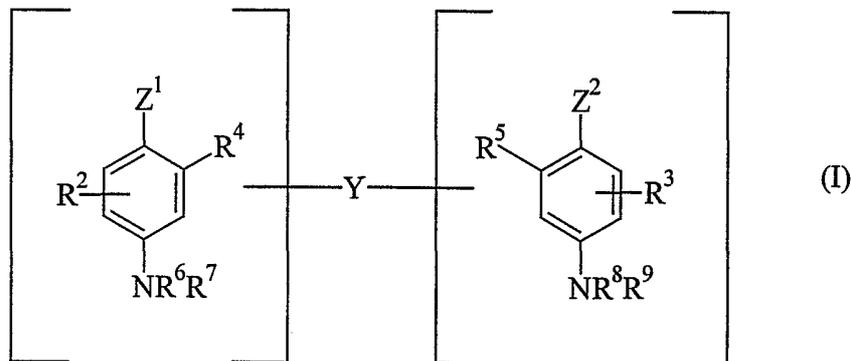
Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Medium

- (A) 2-Amino-5-methylphenol und
- (B) mindestens eine zweikernige Entwicklerkomponente.

Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Unter zweikernigen Entwicklerkomponenten werden erfindungsgemäß Verbindungen verstanden, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Amino- und/oder Hydroxylgruppen tragen, die in para- und/oder ortho-Stellung zueinander stehen.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (I)



wobei:

- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für ein Hydroxyl- oder  $\text{NH}_2$ -Radikal, das gegebenenfalls durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylradikal und/oder durch eine Verbrückung  $Y$  substituiert ist oder gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung  $Y$  steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylkette oder einen Alkylring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch ein oder mehrere Hydroxyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxyradikale substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung
- $R^2$  und  $R^3$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -

Polyhydroxyalkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylradikal oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,

- R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal,

mit den Maßgaben

- die Verbindungen der Formel (I) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (I) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) mit der Maßgabe, daß

- wenn Z<sup>1</sup> beziehungsweise Z<sup>2</sup> für eine Hydroxygruppe steht, dann muß einer der Reste R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> beziehungsweise R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikale sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylradikale. Erfindungsgemäß bevorzugte C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxyradikale sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (I) sind insbesondere die Aminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trialkylammoniumgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus N,N'-bis-(β-Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-bis-(β-Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-bis-(4-Aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-bis-(β-Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-

amino-phenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(4-Methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(Ethyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, 1,8-bis-(2',5'-Diaminophenoxy)-3,5-dioxaoktan, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Die Verbindungen N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder einem ihrer physiologisch verträglichen Salze sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

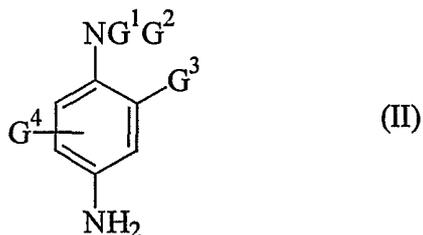
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel mindestens ein weiteres Farbstoffvorprodukt.

Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Farbstoffvorprodukte unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen Mittel können als Farbstoffvorprodukte

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und Kuppler-Typ, und
- Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (II)



wobei

- $G^1$  steht für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein 4'-Aminophenylradikal oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- $G^2$  steht für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- $G^3$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom, Jod- oder Fluoratom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkoxyradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Acetylaminoalkoxyradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Mesylaminoalkoxyradikal oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Carbamoylaminoalkoxyradikal;
- $G^4$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal oder
- wenn  $G^3$  und  $G^4$  in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende  $\alpha,\omega$ -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise einen Ethylendioxygruppe bilden.

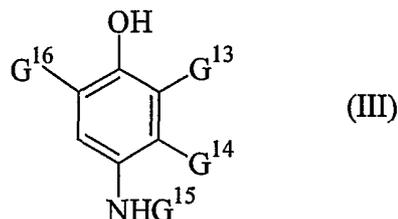
Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikale sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylradikale. Erfindungsgemäß bevorzugte  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxyradikale sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-

Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (II) sind insbesondere die Aminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trialkylammoniumgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (II) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-bis-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-bis-(β-Hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-bis-(β-Hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (II) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (III)



wobei:

- $G^{13}$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, ein Hydroxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylaminoradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkoxyradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl-( $C_1$ -bis  $C_4$ )-aminoalkylradikal oder ein (Di- $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylamino)-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, und
- $G^{14}$  steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Cyanoalkylradikal,
- $G^{15}$  steht für Wasserstoff, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein Phenylradikal oder ein Benzylradikal, und
- $G^{16}$  steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (III) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (III) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-Aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-( $\beta$ -hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

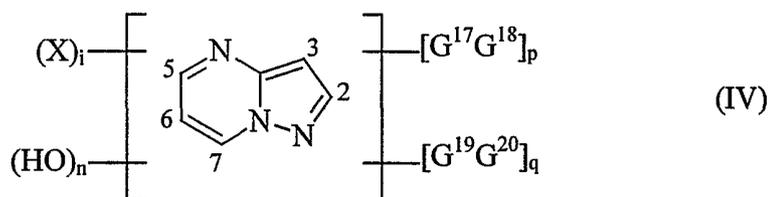
Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-( $\beta$ -Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-

ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (IV) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomerisches Gleichgewicht besteht:



wobei:

- $G^{17}$ ,  $G^{18}$ ,  $G^{19}$  und  $G^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, das gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder Sulfonyl-Radikal geschützt sein kann, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkylamino-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein Di-[( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkyl]-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder ein Di-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-[Hydroxyalkyl]-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylradikal,
- die X-Radikale stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkylamino-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein Di-[( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkyl]- ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder ein Di-( $C_1$ - bis  $C_4$ -hydroxyalkyl)-aminoalkylradikal, ein Aminoradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl-

oder Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)-aminoradikal, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,

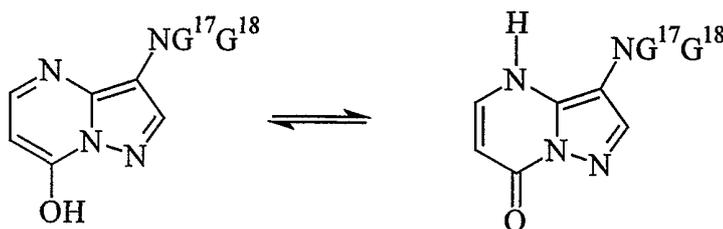
- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
- p hat den Wert 0 oder 1,
- q hat den Wert 0 oder 1 und
- n hat den Wert 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß

- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
- wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG<sup>17</sup>G<sup>18</sup> und NG<sup>19</sup>G<sup>20</sup> belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG<sup>17</sup>G<sup>18</sup> (oder NG<sup>19</sup>G<sup>20</sup>) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (IV) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (IV) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (IV) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-(1,5-a)-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;

- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5, N7, N7-Tetramethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomerisches Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (IV) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind:

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-

- Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
  - m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
  - o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
  - Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
  - Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
  - Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
  - Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
  - Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
  - Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
  - Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
  - Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin,

- 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol,

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2,5-Dimethylresorcin.

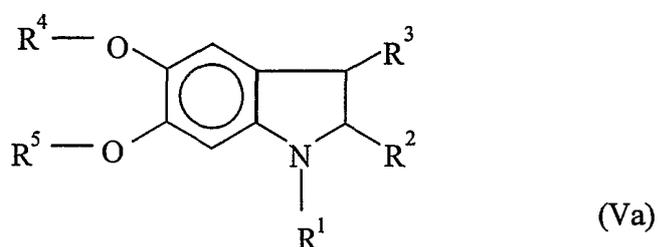
Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (Va),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxy-alkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und

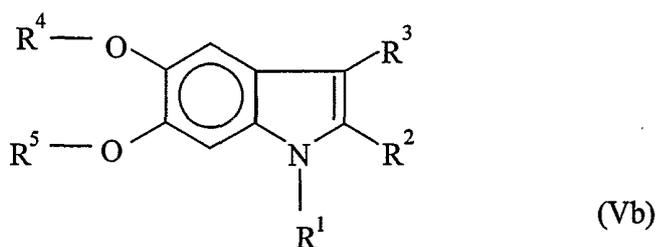
$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Vb),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und

$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Insbesondere bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Alkalisierungsmittel eine Aminosäure und/oder ein Oligopeptid einzusetzen.

Neben den Farbstoffvorprodukten können die erfindungsgemäßen Mittel zur weiteren Nuancierung direktziehende Farbstoffe enthalten. Diese sind üblicherweise ausgewählt aus Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Basic Violet 2, Basic Violet 14, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 52, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte,

Sandelholz, schwarzer Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Farbstoffvorprodukte bevorzugt in einem geeigneten wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch Tablettenförmige Formulierung zu integrieren.

Unter wäßrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wäßrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

Die eigentliche oxidative Färbung der Fasern kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbat-Oxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Das eigentliche Haarfärbemittel wird zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung der Zubereitung des Oxidationsmittels mit der Zubereitung, enthaltend die Farbstoffvorprodukte, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten diese Mittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,

- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O-(Z)<sub>x</sub>. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R<sup>1</sup> enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R<sup>1</sup> enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R<sup>1</sup>

- im wesentlichen aus C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose,

Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-\text{COO}^{(-)}$ - oder  $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Amino-

gruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> und Armocare<sup>®</sup> vertrieben. Die Produkte Armocare<sup>®</sup> VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart<sup>®</sup> F-75 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid<sup>®</sup> S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat<sup>®</sup>100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und

Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat<sup>®</sup> und Polymer JR<sup>®</sup> im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat<sup>®</sup> H 100, Celquat<sup>®</sup> L 200 und Polymer JR<sup>®</sup>400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure sowie Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat<sup>®</sup>100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)), Merquat<sup>®</sup>550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) und Merquat<sup>®</sup>280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Copolymer im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat<sup>®</sup>734 und Gafquat<sup>®</sup>755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat<sup>®</sup> angeboten werden.

- quaternierter Polyvinylalkohol  
sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning<sup>®</sup> 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,

- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft,
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Farbstoffkombination aus

- (A) 2-Amino-5-methylphenol und
- (B) mindestens eine zweikernigen Entwicklerkomponente

zur Färbung keratinischer Fasern

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung verdeutlichen ohne in jedoch hierauf zu beschränken.

### Ausführungsbeispiele

Die Mengenangaben in den Beispielen verstehen sich in Gewichtsprozent, sofern keine anderen Angaben gemacht werden.

#### 1. Herstellung der Färbecreme

Hydrenol® D <sup>1</sup>	8,5
Lorol® techn. <sup>2</sup>	2,0
Eumulgin® B2 <sup>3</sup>	0,75
Texapon® NSO <sup>4</sup>	20,0
Dehyton® K <sup>5</sup>	12,5
Natriumsulfit	0,5
Ammoniumsulfat	0,4
Farbstoffvorprodukte	siehe Tabelle I
Ammoniak (25%ige Lösung)	ad pH=10,0
Propylenglykol	2,0
Wasser	ad 100

<sup>1</sup> C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (Cognis)

<sup>2</sup> C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (Cognis)

<sup>3</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (Cognis)

<sup>4</sup> Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (Cognis)

<sup>5</sup> N,N-Dimethyl-N-(C<sub>8-18</sub>-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (Cognis)

Die Substanzen Hydrenol® D, Lorol® und Eumulgin® B2 wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißem Wasser, enthaltend Texapon® NSO und Dehyton® K, vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt. Das 2-Amino-5-methylphenol wurde um Überschuss

Propylenglykol und Wasser bei ca. 70°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden Natriumsulfit, Ammoniumsulfat gegeben. Die zweikernigen Entwicklerkomponenten wurden separat in Wasser gelöst. Die beiden Farbstofflösungen wurden nacheinander in die Färbecreme eingearbeitet. Anschließend wurde der pH-Wert mit Ammoniak auf pH=10 eingestellt und die Zubereitung mit Wasser auf 100Gew.-% aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt.

## 2. Färbung der keratinischen Fasern

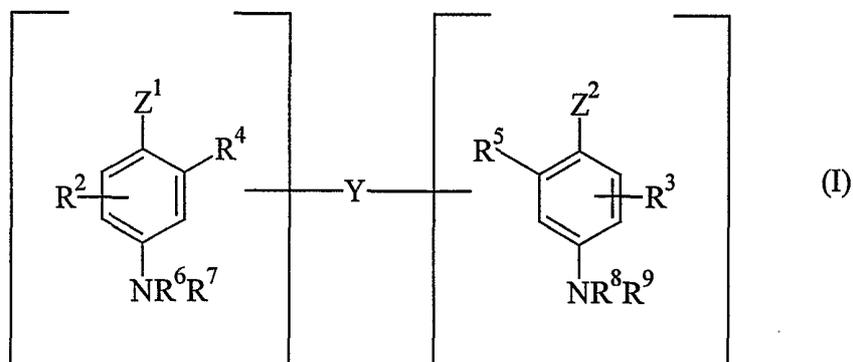
Die so erhaltene Färbecreme wurde im Verhältnis 1:1 mit einer 3%-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vermischt und auf 5cm lange Strähnen standardisierten, naturweißem, nicht besonders vorbehandelten Menschenhaar (Kerling) aufgetragen (Mengenverhältnis Farbstoffmischung : Haar betrug 5 : 1). Nach 30min Einwirkzeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die Färbeergebnisse gemäß Deutschem Farbatlas sind Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3
2-Amino-5-methylphenol	0,37	0,37	0,37
1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan-tetrachlorid	1,28	--	--
Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methandihydrochlorid	--	0,91	--
1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan	--	--	1,58
Ausfärbung	tiefgrün	braun	dunkelgrün

### Patentansprüche

1. Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Medium als Farbstoffvorprodukt
  - (A) 2-Amino-5-methylphenol und
  - (B) mindestens eine zweikernige Entwicklerkomponente.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweikernige Entwicklerkomponenten eine Verbindung der Formel (I) ist



wobei:

- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für ein Hydroxyl- oder  $\text{NH}_2$ -Radikal, das gegebenenfalls durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylradikal und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch ein oder mehrere Hydroxyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxyradikale substituiert sein kann,
- $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -

Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>- Polyhydroxyalkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylradikal oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,  
- R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal,

mit den Maßgaben, daß

- die Verbindungen der Formel (I) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (I) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus N,N'-bis-(β-Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-bis-(β-Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-bis-(4-Aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(β-Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-amino-phenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(4-Methylaminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(Ethyl)-N,N'-bis(4'-amino, 3'-methylphenyl)-ethylendiamin, 1,8-bis-(2',5'-Diaminophenoxy)-3,5-dioxaoktan, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihren physiologisch verträglichen Salzen.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus N,N'-bis-(β-Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder einem ihrer physiologisch verträglichen Salze.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine weiteres Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwickler- oder Kupplertyp enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin mindestens ein Farbstoffvorprodukt vom Indol- oder Indolintyp enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
8. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird.
9. Verwendung einer Farbstoffkombination aus
  - (A) 2-Amino-5-methylphenol und
  - (B) mindestens eine zweikernigen Entwicklerkomponente zur Färbung keratinischer Fasern.