



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 02 904 T2 2005.03.31

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 261 666 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 02 904.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/02316

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 919 361.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/066646

(86) PCT-Anmeldetag: 01.03.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.09.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 04.12.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 21.04.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 31.03.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C09B 44/16

A61K 7/13

(30) Unionspriorität:

00810197 09.03.2000 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

MÖCKLI, Peter, CH-4124 Schönenbuch, CH

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FÄRBUNG VON HAAREN UNTER VERWENDUNG VON KATIONISCHEN FARBSTOFFEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

**Beschreibung**

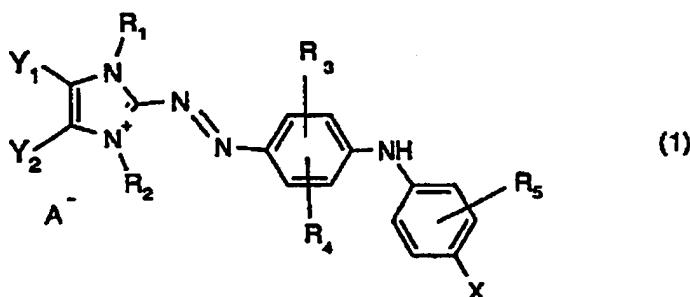
**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben keratinhaltiger Fasern unter Verwendung von kationischen Imidazolfarbstoffen, neue Imidazolfarbstoffe sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

**[0002]** Aus der EP-A-714 954, Beispiel 1, ist bereits ein kationischer Imidazolazofarbstoff bekannt, welcher zum Färben von Haaren geeignet ist und welcher durch Diazotierung von 4-Alkoxyanilin, Kupplung mit Imidazol, anschließendes Alkylieren und Quaternisieren und schließliches Umsetzen mit p-Phenyldiamin erhältlich ist. Zusätzlich werden kationische Imidazolazofarbstoffe in der DE 11 37 815 B beschrieben, beispielsweise in Beispiel 6, worin sie zum Färben von Polyacrylnitril verwendet werden.

**[0003]** Diese Farbstoffe erfüllen jedoch nicht alle Anforderungen, welche in der Praxis an solche Direkthaarfarbstoffe gestellt werden, da insbesondere deren Stabilität in wässriger Lösung unzureichend ist.

**[0004]** Es wurde nun gefunden, dass dieser Nachteil durch Acylieren der freien aromatischen Aminogruppen solcher Farbstoffe oder durch Ersetzen dieser Gruppe durch eine Alkoxygruppe überwunden werden kann. Als ein Ergebnis wird die Stabilität deutlich verbessert, und die Farbstoffe besitzen eine adäquate Lagerungsstabilität ebenso bei relativ hohen pH-Werten, beispielsweise bei pH-Werten von 5 bis 10, was ein entscheidender Vorteil insbesondere für Formulierungen zum Färben von Haar ist.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung betrifft dementsprechend ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, welches die Behandlung mit einem Farbstoff der Formel



umfasst, worin

$Y_1$  und  $Y_2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen sind,

$R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind,

$R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen sind,

$R_5$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen ist,

$X$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy oder eine Gruppe der Formel  $-N(R_6)-CO-R_7$  darstellt, worin  $R_6$  Wasserstoff oder ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist und  $R_7$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $-NH_2$  ist, und

$A^-$  ein Anion ist.

**[0006]** Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Alkylreste im Allgemeinen als offenkettige oder verzweigte Alkylreste verstanden, beispielsweise als Methyl, Ethyl, n- und Isopropyl und n-, sec- und tert-Butyl.

**[0007]** Die Alkylreste können mono- oder polysubstituiert sein, beispielsweise durch Hydroxy, Carboxy, Halogen, Cyano oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy.

**[0008]** Die Alkoxyreste können 1 bis 12 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome, enthalten. Sie sind beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, tert-Butoxy, n-Pentyloxy oder n-Hexyloxy. Die Alkoxygruppen können ebenfalls substituiert sein, beispielsweise durch die Reste, welche als mögliche Substituenten für die Alkylgruppen erwähnt wurden, insbesondere durch Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy.

**[0009]** Als Anion  $A^-$  kommen sowohl anorganische als auch organische Anionen in Frage, beispielsweise Halogenide, wie Chlorid, Bromid oder Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Bortetrafluorid, Aminosulfonat, Perchlorat, Carbonat, Bicarbonat, Phosphat, Nitrat, Benzolsulfonat, Formiat, Acetat, Propionat, Lactat, sowie komplexe Anionen, wie ein Anion eines Zinkchloriddoppelsalzes.

[0010] Das Anion wird im Allgemeinen durch das Herstellungsverfahren bestimmt. Bevorzugt liegen Chloride, Hydrogensulfate, Sulfate, Methylsulfate, Phosphate, Formiate, Lactate und Acetate vor.

[0011] Unter Halogen wird Fluor, Brom oder Iod oder insbesondere Chlor verstanden.

[0012] Ein jedes der  $Y_1$  und  $Y_2$  ist bevorzugt Methyl und insbesondere Wasserstoff.

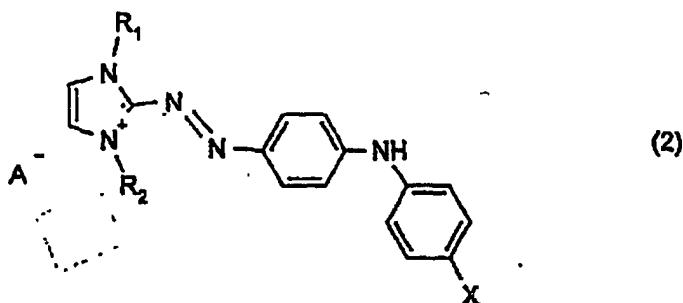
[0013] Ein jedes von  $R_1$  und  $R_2$  ist bevorzugt Ethyl, Hydroxyethyl oder Methyl.

[0014]  $R_3$  und  $R_4$  sind bevorzugt Methoxy, Methyl, Wasserstoff oder Chlor.

[0015] Die bevorzugte Bedeutung von  $R_5$  ist Wasserstoff.

[0016] X ist bevorzugt unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder ein Rest  $-\text{NH}-\text{CO}-R_7$ , worin  $R_7$  insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder  $-\text{NH}_2$  ist.

[0017] Besondere Präferenz wird gemäß der Erfindung der Verwendung von Farbstoffen der Formel



gegeben, worin

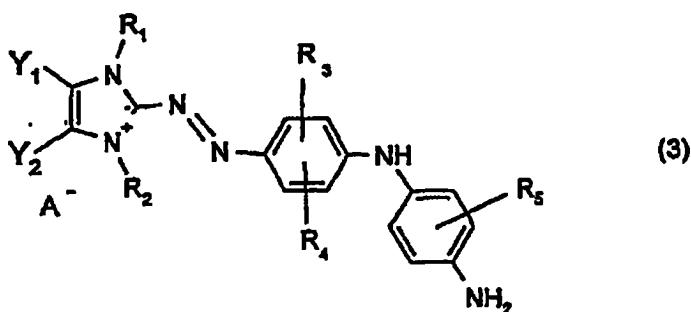
$R_1$  und  $R_2$  jeweils Methyl oder Ethyl sind,

$X$  unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder ein Rest  $-\text{NH}-\text{CO}-R_7$  darstellt, worin  $R_7$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder  $-\text{NH}_2$  ist und

$A^-$  ein Anion ist.

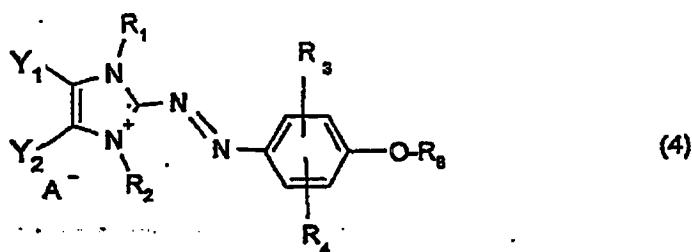
[0018] Die Farbstoffe der Formel (2) sind neu. Somit betrifft die Erfindung ebenso diese.

[0019] Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) werden beispielsweise durch Acylieren der freien Aminogruppe in einer Verbindung der Formel



hergestellt, worin  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $A^-$  wie bei Formel (1) definiert sind, in einer per se bekannten Weise. Dieses wird beispielsweise durch Umsetzen mit einer geeigneten Säure, beispielsweise Ameisensäure oder Essigsäure, einem Anhydrid, beispielsweise Essigsäureanhydrid, oder  $\text{KOCN}$  durchgeführt.

[0020] Die Verbindungen der Formeln (1) und (2), worin X eine Alkoxygruppe darstellt, werden beispielsweise durch Umsetzen einer Verbindung der Formel



erhalten, worin  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , wie für Formel (1) definiert sind und  $R_8$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellt, mit einem p-Alkoxyanilin unter per se bekannten Reaktionsbedingungen.

**[0021]** Die Verbindungen der Formeln (3) und (4) sind bekannt oder können in einer per se bekannten Weise erhalten werden.

**[0022]** Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) sind zum Färben von keratinhaltigen Fasern geeignet. "Keratinhaltige Fasern" werden als Wolle, Fell beziehungsweise Pelz, Federn und insbesondere als menschliches Haar verstanden.

**[0023]** Die vorliegende Erfindung betrifft ebenso Zusammensetzungen, welche solche Farbstoffe zum Färben keratinhaltiger Fasern umfassen.

**[0024]** Die Verbindungen der Formeln (1) und (2) liegen in den Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt in einer Menge von 0,001% bis 5%, insbesondere von 0,01 bis 1%, auf der Basis der gesamten Färbezusammensetzung vor.

**[0025]** Die Multiplizität der Schattierungen beziehungsweise Farbnuancen und die Farbfestigkeit der Farbstoffe der Formeln (1) und (2), welche gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, kann durch Kombination mit anderen Farbstoffen, welche auf dem Gebiet der haarfärbenden Zusammensetzungen verwendet werden, erhöht werden. Sie können sehr leicht mit Oxidationsfarbstoffen und mit Direktfarbstoffen kombiniert werden, wobei es für die letzteren möglich ist, von kationischer Natur oder ebenso ungeladen zu sein. Nur in dem Fall von anionischen Direktfarbstoffen ist ein bestimmter Grad an Vorsicht erforderlich, da es unter bestimmten Umständen zu einem Ausfallen aus der Formulierung kommen kann.

**[0026]** In allen Färbezusammensetzungen ist die gemeinsame Verwendung einer Vielzahl verschiedener Färbesubstanzen ebenso möglich; ähnlich möglich ist die gemeinsame Verwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Oxidationsfärbevorstufen aus der Gruppe der Entwickler und Kupplungsverbindungen, beispielsweise der aromatischen Verbindungen mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, der stickstoffhaltigen Heterocyclen, der aromatischen Hydroxyverbindungen oder Aminosäuren, wie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 19 717 224.5, insbesondere auf Seite 3, Zeile 31 bis Seite 5, Zeile 8, beschrieben.

**[0027]** Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) gemäß der vorliegenden Erfindung bilden Farbnuancierungen in dem Bereich von rötlich-violett bis violett, und die Haltbarkeits- beziehungsweise Festigkeitseigenschaften sind ausgezeichnet. Die Aufmerksamkeit wird auf die Eigenschaft gelenkt, welche es bereits in seiner Farbe dunklem Haar erlaubt, dennoch deutlich in seiner Nuancierung geändert zu werden.

**[0028]** Zum Färben von Haaren werden bevorzugt Farbstoffe der Formel (1) in Mischung mit ein oder mehreren weiteren kationischen Farbstoffen, vorzugsweise mit jenen, welche insbesondere auf den Seiten 11 bis 27 der WO 95/01772 beschrieben sind, verwendet. Besonders geeignet sind Farbstoffmischungen, welche einen Farbstoff der Formel (1) und ebenso den gelben Farbstoff gemäß Beispiel 1 und/oder den roten Farbstoff gemäß Beispiel 4 und/oder den orangefarbenen Farbstoff gemäß Beispiel 46 der WO 95/1772 enthalten.

**[0029]** In einer weiteren Ausführungsform umfassen die Färbezusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung zum Zwecke der weiteren Modifikation der Farbnuancierungen zusätzlich zu den Farbstoffen der Formel (1) gemäß der Erfindung herkömmliche Direktfarbstoffe, beispielsweise aus der Gruppe der Nitroaniline, Nitrophenylen diamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone, Indophenole, Phenazine, Phenothiazine, Methine oder der Verbindungen, welche als Arianore bekannt sind, wie beispielsweise die Verbindungen, welche unter den internationalen Namen oder Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Basic Yellow 9, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, Basic Red 2, Basic Violet 14, Basic Blue 3, Basic Blue 6, Basic Blue 7, Basic Blue 9, Basic Blue 12, Basic Blue 26, HC Blue 2, HC Blue 7, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black

9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannt sind, und ebenso Pikraminsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophe-  
nol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,  
4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-Hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxye-  
thyl)-aminobenzol.

**[0030]** Ebenso äußerst geeignet zur Kombination mit den Farbstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung sind kationisierte Nitroanilin- und Anthrachinonfarbstoffe, beispielsweise jene, welche in den folgenden Patentspezifikationen beschrieben sind: US-5,298,029, insbesondere in Spalte 2, Zeile 33 bis Spalte 5, Zeile 38; US-5,360,930, insbesondere in Spalte 2, Zeile 38 bis Spalte 5, Zeile 49; US-5,169,403, insbesondere in Spalte 2, Zeile 30 bis Spalte 5, Zeile 38; US-5,256,823, insbesondere in Spalte 4, Zeile 23 bis Spalte 5, Zeile 15; US-5,135,543, insbesondere in Spalte 4, Zeile 24 bis Spalte 5, Zeile 16; EP-A-818 193, insbesondere auf Seite 2, Zeile 40 bis Seite 3, Zeile 26; US-5,486,629, insbesondere in Spalte 2, Zeile 34 bis Spalte 5, Zeile 29; und EP-A-758 547, insbesondere auf Seite 7, Zeile 48 bis Seite 8, Zeile 19.

**[0031]** Ebenso können kationische Azofarbstoffe, z. B. gemäß der GB-A-2,319,776, sowie die Oxazinfarbstoffe, welche in der DE-A-299 12 372 beschrieben sind, sowie Mischungen davon mit den anderen Direktfarbstoffen, welche darin erwähnt sind, in ähnlicher Weise leicht kombiniert werden.

**[0032]** Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gemäß dieser Ausführungsform enthalten die Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% auf der Basis der Gesamtfärbezusammensetzung.

**[0033]** Zusätzlich können die Färbezusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung ebenso natürlich auftretende Farbstoffe, wie beispielsweise Hennarot, Hennaneutral, Hennaschwarz, Kamillenblüten, Sandelbaum, schwarzen Tee, Rhamnus-Frangula-Rinde, Salbei, Campecheholz, Krappwurzel, Katechu, Zedernholz und Alkanawurzeln, enthalten. Solche Färbemethoden sind beispielsweise in der EP-A-404 868, insbesondere auf Seite 3, Zeile 55 bis Seite 4, Zeile 9, beschrieben.

**[0034]** In Hinblick auf weitere herkömmliche Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Vol. 7, Ch. Zviak, "The Science of Hair Care", Kapitel 7, Seiten 248–250 (Direktfarbstoffe) und Kapitel 8, Seiten 264–276 (Oxidationsfarbstoffe), und auf "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, veröffentlicht von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform von dem Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

**[0035]** Es ist nicht notwendig, dass die Oxidationsfarbstoffvorstufen, welche wahlweise vorliegen, oder die Farbstoffe jeweils einzelnen Verbindungen sind. Vielmehr können in den Färbezusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung zusätzlich in geringeren Mengen weitere Komponenten vorliegen, welche mit den Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe in Verbindung stehen, unter der Voraussetzung, dass solche Komponenten keine nachteiligen Effekte auf das Färbeergebnis aufweisen oder aus anderen, beispielsweise toxikologischen Gründen ausgeschlossen werden müssen.

**[0036]** Die Farbstoffe der Formel (1) gemäß der vorliegenden Erfindung können ebenso leicht in Kombination mit anderen Farbstoffen und/oder Hilfsmitteln, welche bei der Färbung von Haaren verwendet werden, eingesetzt werden, beispielsweise mit

- Oxidationsmitteln zum Erreichen einer hellen Färbung, wie beschrieben in der WO 97/20545, insbesondere auf Seite 9, Zeilen 5 bis 9,
- Oxidationsmitteln in der Form von Dauerwellenfixierlösungen, wie beschrieben in der DE-A-197 13 698, insbesondere auf Seite 4, Zeile 52–55, oder in der EP-A-1 062 940, insbesondere auf Seite 6, Zeilen 41 bis 47, (und in der äquivalenten WO 99/40895),
- Oxidationsfärbezusammensetzungen, wie beschrieben in der EP-A-850636, insbesondere auf Seite 5, Zeile 41 bis Seite 7, Zeile 52, der EP-A-850637, insbesondere auf Seite 6, Zeile 50 bis Seite 8, Zeile 44, der EP-A-850638, insbesondere auf Seite 7, Zeile 20 bis Seite 9, Zeile 26, und der EP-A-852135, insbesondere auf Seite 4, Zeile 54 bis Seite 6, Zeile 53,
- Oxidationsfärbezusammensetzungen mit kationischen Kupplungsmitteln, wie beschrieben in der WO 99/48856, insbesondere auf Seite 9, Zeile 16 bis Seite 13, Zeile 8, und der WO 99/48875, insbesondere auf Seite 11, Zeile 20 bis Seite 12, Zeile 13,
- Oxidationsfarbstoffe in Gegenwart von Oxidoreduktaseenzymen, wie beschrieben in der WO 99/17730, insbesondere auf Seite 4, Zeile 11 bis Seite 13, Zeile 28, und der WO 99/36034, insbesondere auf Seite 3 bis 15,
- autooxidierbaren Oxidationsfarbstoffen, wie beschrieben in der WO 99/20234, insbesondere auf Seite 26,

Zeilen 16 bis Seite 28, Zeile 15, oder

- Nitrobenzolderivaten, wie beschrieben in der WO 99/20235, insbesondere auf Seite 26, Zeile 7 bis Seite 30, Zeile 15,
- Polyolen oder Polyethern, wie beschrieben in der EP-A-962219, insbesondere auf Seite 27, Zeilen 14 bis 38,
- Verdickungspolymeren, wie beschrieben in der EP-A-970684, insbesondere auf Seite 48, Zeile 16 bis Seite 51, Zeile 4,
- zuckerhaltigen Polymeren, wie beschrieben in der EP-A-970687, insbesondere auf Seite 28, Zeile 17 bis Seite 29, Zeile 23,
- quaternären Ammoniumsalzen, wie beschrieben in der WO 00/10517, insbesondere auf Seite 44, Zeile 16 bis Seite 46, Zeile 23,
- anionischen Tensiden, wie beschrieben in der WO 00/10518, insbesondere auf Seite 45, Zeile 11 bis Seite 48, Zeile 3,
- nichtionischen Tensiden, wie beschrieben in der WO 00/10519, insbesondere auf Seite 45, Zeile 11 bis Seite 50, Zeile 12, oder
- Siliconen, wie beschrieben in der WO 00/12057, insbesondere auf Seite 45, Zeile 9 bis Seite 55, Zeile 2.

**[0037]** Die Färbezusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung ergeben intensive Färbungen beziehungsweise Kolorierungen sogar bei physiologisch annehmbaren Temperaturen von weniger als 45°C. Sie sind demnach insbesondere zum Färben von menschlichem Haar geeignet. Für die Verwendung auf menschlichem Haar können die Färbezusammensetzungen gewöhnlich in einen wässrigen kosmetischen Träger eingefügt werden. Geeignete wässrige kosmetische Träger umfassen beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele und ebenso tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, welche zur Verwendung auf keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Solche Verwendungsformen sind detailliert in "Research Disclosure 42448" (August 1999) beschrieben. Wenn notwendig ist es ebenso möglich, die Färbezusammensetzungen in wasserfreie Träger einzufügen, wie sie beispielsweise in der US-3,369,970, insbesondere in Spalte 1, Zeile 70 bis Spalte 3, Zeile 55 beschrieben sind. Die Färbezusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind ebenso ausgezeichnet geeignet für die Färbemethode, welche in der DE-A-38 29 870 unter Verwendung eines Färbekamms oder einer Färbebürste beziehungsweise -quaste beschrieben ist.

**[0038]** Die Färbezusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können darüber hinaus jegliche Wirkstoffbestandteile, Additive oder Hilfsmittel umfassen, welche für solche Zubereitungen bekannt sind. Die Färbezusammensetzungen umfassen in vielen Fällen mindestens ein Tensid, wobei im Prinzip anionische und ebenso zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen und nichtionischen Tensiden auszuwählen.

**[0039]** Anionische Tenside, welche zur Verwendung in den Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen alle anionischen oberflächenaktiven Substanzen, welche zur Verwendung auf dem menschlichen Körper geeignet sind. Solche Substanzen sind gekennzeichnet durch eine anionische Gruppe, welche Wasserlöslichkeit verleiht, beispielsweise eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphatgruppe, und eine lipophile Alkylgruppe mit ungefähr 10 bis 22 Kohlenstoffatomen. Zusätzlich können Glykol- oder Polyglykolethergruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen und ebenso Hydroxygruppen in dem Molekül vorliegen. Die folgenden sind Beispiele geeigneter anionischer Tenside, jeweils in Form des Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes oder der Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Alkanolgruppe:

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, worin R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt und x = 0 ist oder von 1 bis 16 reicht,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe,
- Acylisothionate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremonoalkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- lineare α-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- α-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R'-O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>H, worin R' bevorzugt eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt und x' = 0 ist oder von 1 bis 12 reicht,

- Mischungen von oberflächenaktiven Hydroxysulfonaten gemäß der DE-A-37 25 030, insbesondere auf Seite 3, Zeilen 40 bis 55,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß der DE-A-37 23 354, insbesondere auf Seite 4, Zeilen 42 bis 62,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß der DE-A-39 26 344, insbesondere auf Seite 2, Zeilen 36 bis 54,
- Ester von Weinsäure und Citronensäure mit Alkoholen, welche Additionsprodukte von ungefähr 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen.

**[0040]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen in dem Molekül, und ebenso besonders Salze gesättigter und insbesondere ungesättigter  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

**[0041]** Oberflächenaktive Verbindungen, welche mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^-$  oder  $-SO_3^-$ -Gruppe in dem Molekül enthalten, werden als zwitterionische Tenside bezeichnet. Zwitterionische Tenside, welche besonders geeignet sind, stellen die sogenannten Betaine dar, wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise Cocoalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise Cocoacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- oder Acylgruppe und ebenso Cocoacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das Fettsäureamidderivat, welches unter dem CTFA-Namen Cocoamidopropylbетain bekannt ist.

**[0042]** Ampholytische Tenside sollen in der Bedeutung von oberflächenaktiven Verbindungen verstanden werden, welche zusätzlich zu einer  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $COO^-$ - oder  $-SO_3^-$ -Gruppe in dem Molekül enthalten und zum Bilden von inneren Salzen in der Lage sind. Beispiele geeigneter ampholytischer Tenside umfassen N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylaminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren, jeweils mit ungefähr 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. Ampholytische Tenside, denen ein besonderer Vorzug verliehen wird, sind N-Cocoalkylaminopropionat, Cocoacylaminooethylaminopropionat und  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Acylsarcosin.

**[0043]** Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe beispielsweise eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination von Polyol- und Polyglykolethergruppen.

**[0044]** Solche Verbindungen sind beispielsweise:

- Additionsprodukte von 2 bis 30 Molen Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Molen Propylenoxid mit linearen Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und mit Alkylphenolen mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Additionsprodukten von 1 bis 30 Molen Ethylenoxid mit Glycerin,
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglykoside und ethoxylierte Analoga davon,
- Additionsprodukte von 5 bis 60 Molen Ethylenoxid mit Rizinusöl und hydriertem Rizinusöl,
- Additionsprodukte von Ethylenoxid mit Sorbitanfettsäureestern,
- Additionsprodukte von Ethylenoxid mit Fettsäurealkanolamiden.

**[0045]** Beispiele für kationische Tenside, welche in den Haarbehandlungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen. Vorzug wird den Ammoniumhalogeniden, wie Alkyltrimethylammoniumchloriden, den Dialkyldimethylammoniumchloriden und Trialkylmethylammoniumchloriden, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, gegeben. Weitere kationische Tenside, welche gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind quaternisierte Proteinhydrolylate.

**[0046]** Ebenso gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind kationische Siliconöle, wie beispielsweise die kommerziell erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylmodimeticon), Dow Corning 929 Emulsion (umfassend ein Hydroxylamino-modifiziertes Silicon, welches ebenso als Amodimeticon bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric) SLM-55067 (Hersteller: Wacker) und ebenso Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

**[0047]** Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine, wie das Stearylaminodopropyldimethylamin, erhältlich unter dem Namen Tego Amid® 18, sind nicht nur durch ihre ausgezeichnete Konditionierwirkung, sondern ebenso insbesondere durch ihre gute Bioabbaubarkeit hervorzuheben.

**[0048]** Quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate, vertrieben unter dem Handelsnamen Stepantex®, sind ebenso besonders leicht biologisch abbaubar.

**[0049]** Ein Beispiel eines quaternären Zuckerderivats, welches als kationisches Tensid verwendet werden kann, ist das kommerzielle Produkt Glucquat® 100, gemäß der CTFA-Nomklatur ein "Laurylmethylgluceth-10-hydroxypropyldimoniumchlorid".

**[0050]** Die alkylgruppenhaltigen Verbindungen, welche als Tenside verwendet werden, können einzelne Substanzen darstellen, allerdings ist die Verwendung von natürlichen Rohmaterialien pflanzlichen oder tierischen Ursprungs im Allgemeinen in der Herstellung solcher Substanzen bevorzugt, mit dem Ergebnis, dass die erhaltenen Substanzmischungen unterschiedliche Alkylkettenlängen gemäß der bestimmten Ausgangsmaterialien aufweisen.

**[0051]** Die Tenside, welche Additionsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid mit Fettalkoholen oder Derivate solcher Additionsprodukte sind, können entweder Produkte mit einer "normalen" Homologverteilung sein oder Produkte mit einer begrenzten Homologverteilung darstellen. Unter "normaler" Homologverteilung werden Mischungen von Homologen verstanden, welche in der Umsetzung von Fettalkoholen und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhalten werden. Begrenzte Homologverteilungen werden auf der anderen Seite erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Alkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Alkalimetalloxide, Hydroxide oder Alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit begrenzter Homologverteilung können bevorzugt sein.

**[0052]** Beispiele für weitere Wirkstoffbestandteile, Hilfsmittel und Additive lauten wie folgt:

- nichtionische Polymere, beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon- und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Kationische Polymere, wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethylidiallylammoniumchlorid-Polymere, Copolymere von Dimethylidiallylammoniumchlorid und Acrylsäure, wie kommerziell erhältlich unter dem Namen Merquat® 280, dessen Verwendung bei der Haarfärbung beispielsweise in der DE-A-44 21 031, insbesondere auf Seite 2, Zeilen 20 bis 49, oder in der EP-A-953 334, insbesondere auf Seite 27, Zeile 17 bis Seite 30, Zeile 11, beschrieben wird, Acrylamid/Dimethylidiallylammoniumchlorid-Copolymere, Diethylsulfat-quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Imidazoliniummethochlorid-Copolymere,
- quaternisierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere, wie beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere, wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Croton-säure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacetat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamidterpolymere,
- Verdickungsmittel, wie Agar, Guarkautschuk, Alginate, Xanthankautschuk, Gummiarabikum, Karayakautschuk, Johanniskernmehl, Leinsamenkautschuke, Dextrane, Cellulosederivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärkefraktionen und Derivate, wie Amylose, Amylopectin und Dextrine, Tone, z. B. Bentonit, oder vollständig synthetische Hydrokolloide, wie beispielsweise Polyvinylalkohol,
- Strukturierungsmittel, wie Glucose und Maleinsäure,
- Haarkonditionierverbindungen, wie Phospholipide, beispielsweise Soyalecithin, Eilecithin und Cephaline, Siliconöle, und ebenso Konditionierungsverbindungen, wie beispielsweise in der DE-A-197 29 080, insbesondere auf Seite 2, Zeilen 20 bis 49, der EP-A-834303, insbesondere auf Seite 2, Zeile 18 bis Seite 3, Zeile 2 oder in der EP-A-312343, insbesondere auf Seite 2, Zeile 59 bis Seite 3, Zeile 11, beschrieben,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin, Kollagen, Keratin, Milchprotein, Sojaprotein und Weizenproteinhydrolysate, Kondensationsprodukte davon mit Fettsäuren und ebenso quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Duftstofföle, Dimethylisosorbit und Cyclodextrine,
- Solubilisatoren, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,

- Antischuppenwirkstoffbestandteile, wie Piroctone, Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zum Einstellen des pH Werts,
- Wirkstoffbestandteile, wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und Salze davon, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtstabilisatoren und UV-Absorber, wie beispielsweise beschrieben in der EP-A-819 422, insbesondere auf Seite 4, Zeilen 34 bis 37,
- Konsistenzregulatoren, wie Zuckerester, Polyolester und Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Spermaceti, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettalkanolamide,
- Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 150 bis 50000, beispielsweise jene, welche in der EP-A-801 942, insbesondere auf Seite 3, Zeilen 44 bis 55, beschrieben sind,
- Komplexierungsmittel, wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationssubstanzen, wie Polyole und Polyolether, wie sie ausgiebig beispielsweise in der EP-A-962 219, insbesondere auf Seite 27, Zeilen 18 bis 38, beschrieben sind, beispielsweise Glycerin, Propylenglykol, Propylenglykolmonoethylether, Butylglykol, Benzylalkohol, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe und ebenso primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol, – Trübungsmittel, wie Latex,
- Perlmutt glanz verleihende Mittel, wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel, wie Propan-Butan-Mischungen, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft und ebenso
- Antioxidationsmittel.

**[0053]** Die Bestandteile der wässrigen Träger werden in der Zubereitung der Färbezusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung in den zu diesem Zweck gängigen Mengen verwendet; beispielsweise werden Emulgatoren in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% der Gesamtfärbezusammensetzung verwendet.

**[0054]** Der pH Wert der zur Verwendung fertigen Färbezubereitungen reicht gewöhnlich von 2 bis 11, bevorzugt von 5 bis 10.

**[0055]** Auf die farbigen keratinhaltigen Fasern, insbesondere auf farbiges menschliches Haar, werden die Färbezusammensetzungen gewöhnlich auf das Haar in einer Menge von 50 bis 100 g in der Form des wässrigen kosmetischen Trägers aufgetragen, ungefähr 30 Minuten dort belassen und anschließend abgespült oder mit einem kommerziell erhältlichen Haarshampoo ausgewaschen.

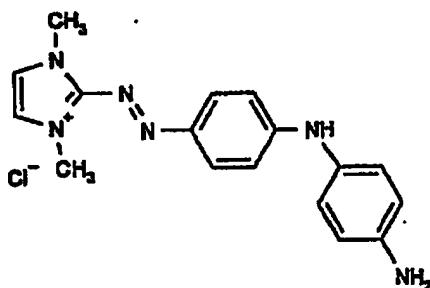
**[0056]** Die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Farbstoffe und die wahlweise verwendeten Oxi-dationsfarbstoffvorstufen können auf die keratinhaltigen Fasern entweder gleichzeitig oder nacheinander aufgetragen werden, wobei die Reihenfolge, in der sie aufgetragen werden, unwichtig ist.

**[0057]** Die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Farbstoffe und die wahlweise verwendeten Oxi-dationsfarbstoffvorstufen der Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastenähnlichen Zubereitung (wässrig oder nicht wässrig) oder in der Form eines Trockenpulvers. Wenn die Komponenten zusammen in einer flüssigen Zubereitung gelagert werden, sollte die Zubereitung im wesentlichen wasserfrei sein, um die Reaktion der Komponenten zu reduzieren. Wenn sie getrennt gelagert werden, werden die reaktiven Komponenten miteinander nur direkt vor der Verwendung intensiv vermischt. In dem Fall der Trockenlagerung wird vor der Verwendung gewöhnlich eine definierte Menge an heißem (von 50 bis 80°C) Wasser zugesetzt und eine homogene Mischung hergestellt.

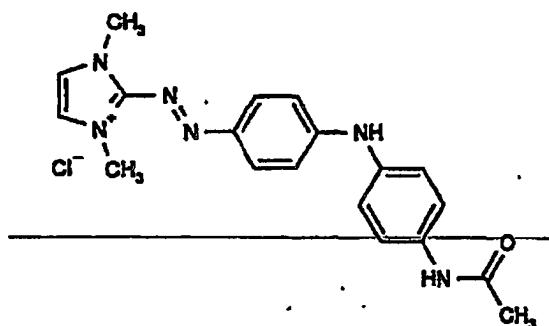
**[0058]** Die folgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung und nicht zur Begrenzung derselben. Solange nichts anderes angegeben ist, beziehen sich Teile und Prozentangaben auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

**[0059]** 16 g der Verbindung der Formel



werden in 65 g Essigsäureanhydrid gegeben und zwei Stunden lang bei einer Badtemperatur von ungefähr 75°C gerührt. Danach waren sämtliche Ausgangsmaterialien verschwunden. Nach dem Abkühlen wird filtriert und anschließend mit Essigsäureanhydrid gewaschen. Um das Essigsäureanhydrid zu entfernen, wird der Filterkuchen in 200 ml Isopropanol suspendiert, und die Suspension wird zwei Stunden lang gerührt und wiederum filtriert sowie mit Isopropanol gewaschen. Es werden 17,8 g der Verbindung der Formel



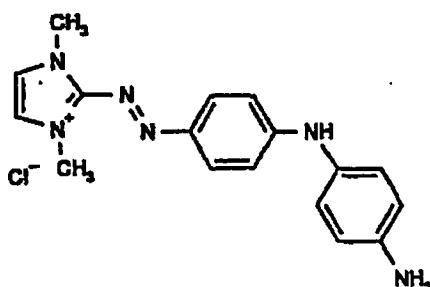
in äußerst reiner Form erhalten. In wässriger Lösung färbt die Verbindung gebleichtes Yakhaar mit einem brillanten rotstichigen Violett.

**[0060]** Die Acetylierung kann ebenso in Lösungsmitteln durchgeführt werden, beispielsweise in Wasser:

**[0061]** Es werden 110 g der oben beschriebenen Ausgangsverbindung in 300 ml Wasser suspendiert, und bei einer Temperatur von ungefähr 70°C werden insgesamt 61,4 g Essigsäureanhydrid (= 100% Überschuß) innerhalb einer Zeitdauer von einer Stunde zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren abgekühlt, anschließend filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen werden 122,5 g acetylierte Verbindung erhalten, worin nur Spuren des Ausgangsmaterials noch vorlagen.

### Beispiel 2

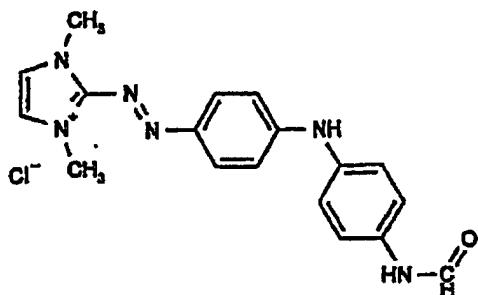
**[0062]** Unter Rühren werden 15 g der Verbindung der Formel



langsam zu 30 g Ameisensäure (98%) zugesetzt und 3 Stunden lang bei 65°C erwärmt. Es werden 100 ml Isopropanol tropfenweise zu der heißen Lösung zugegeben, welche anschließend solange gerührt wird, bis sie kalt ist.

**[0063]** Es wird eine Filtration gefolgt von sorgfältigem Waschen mit Isopropanol vorgenommen. Der feuchte Filterkuchen wird zuerst in 65 ml Methanol annähernd bei Rückfluß gerührt und anschließend bei 45° filtriert, gefolgt von Waschen mit Methanol. Der Filterkuchen wird anschließend heiß in 1,5 l Methanol aufgelöst, die Lösung wird geklärt, und die Mutterlauge wird auf ungefähr 85 g unter Verwendung eines Rotationsverdampfers aufkonzentriert, wobei im Verlauf bereits ein teilweises Ausfällen des Farbstoffs erfolgt. Nach Abkühlen

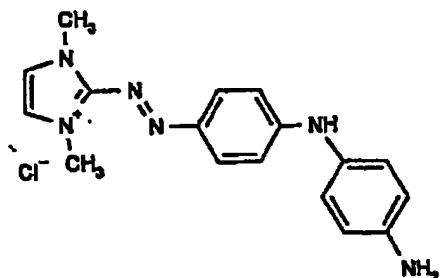
wird eine Filtration unter Vakuum durchgeführt, gefolgt von Waschen mit einer geringen Menge Methanol und Trocknen. Ungefähr 9 g des Farbstoffs der Formel



werden erhalten. In wässriger Lösung färbt der Farbstoff gebleichtes Yakhaar in einem brilliant rotstichigen Violett.

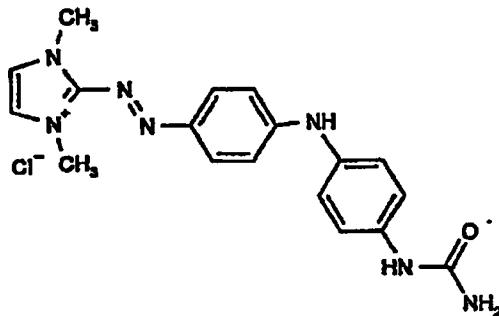
#### Beispiel 3

**[0064]** Es werden 10,3 g der Verbindung der Formel



in 33 ml ein 1 N-Chlorwasserstoffsäure in einem eisgekühlten Apparat gelöst. Es werden 30 g Eis zugesetzt zu der Reaktionslösung, und anschließend werden innerhalb einer Zeitspanne von einer halben Stunde 2,4 g Kaliumcyanat in Portionen zugegeben. Gegen Ende bildet sich ein honigartiger Rückstand, welcher gelegentlich den Rührer blockieren kann. Nach Stehenlassen für ungefähr 1 bis 2 Stunden in einem Eisbad änderte sich der Rückstand in eine brüchige Masse, welche unter Verwendung eines Glasstabs leicht zerstoßen werden kann. Die Suspension, wiederum leicht rührbar, enthält weiterhin deutliche Mengen an Ausgangsmaterial, und daher werden weitere 9 ml HCl (1 N) und 1,2 g KOONa zugesetzt. Das Eisbad wird anschließend entfernt, und man filtriert bei Raumtemperatur. Der Rückstand wird wiederum in Wasser suspendiert und zwei Stunden lang bei 75°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit Wasser gewaschen.

**[0065]** Zum Reinigen wird der Rückstand in 12 l Methanol heiß gelöst, und die Lösung wird mittels eines vorwärmten unter Druck stehenden Saugfilters geklärt. Das Filtrat wird auf ungefähr 2 l unter Verwendung eines Rotationsverdampfers aufkonzentriert, wobei der Farbstoff in reiner Form ausfällt. Es folgt Abkühlen, Filtration und Waschen mit Methanol, wobei 24 g des Farbstoffs der Formel

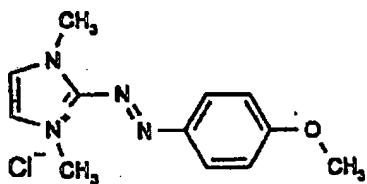


erhalten werden. In wässriger Lösung färbt der Farbstoff gebleichtes Yakhaar in einem brillanten Violett, wobei die Nuancierung leicht weniger rotstichig ist als die des Formyl-substituierten Farbstoffs des Beispiels 2.

#### Beispiel 4

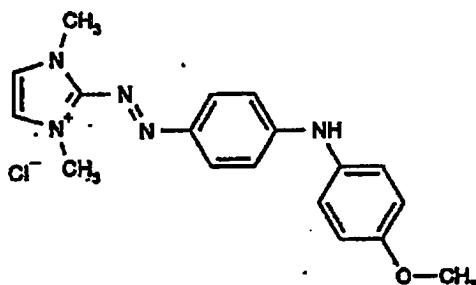
**[0066]** Es werden 13 g p-Anisidin bei ungefähr 50°C in 45 g Dimethylformamid in einem geeigneten Rührapparat

parat gelöst. Anschließend werden unter Rühren 26,7 g der Verbindung der Formel



portionsweise zugesetzt, und die Mischung wird 80 Stunden lang bei einer Badtemperatur von 90°C unter Stickstoff gerührt. Während sie noch heiß ist, wird die Reaktionsmischung mit weiteren 50 g Dimethylformamid verdünnt, man lässt langsam abkühlen und filtriert bei ungefähr 40°C. Der kristalline Filterkuchen wird mit weiteren 50 g DMF portionsweise gewaschen und schließlich sorgfältig unter Vakuum trockenfiltriert.

**[0067]** Um geringe Anteile an Ausgangsmaterial, welche weiterhin vorliegen, zu entfernen, wird der Filterkuchen in 80 g Wasser suspendiert und 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 70 bis 75°C gerührt. Nach Abkühlen unter Rühren wird filtriert, gefolgt von Waschen mit insgesamt 50 g Wasser (portionsweise) und Trocknen. Es werden 22 g des Farbstoffs der Formel



erhalten. In wässriger Lösung färbt der Farbstoff gebleichtes Yakhaar in einem brillanten rotstichigen Violett.

#### Beispiel 5

**[0068]** Eine 10%ige Lösung eines nichtionischen Tensids (Plantaren® 2000 [Henkel]) wird auf pH 9 unter Verwendung von Citronensäure eingestellt. Es werden 0,06% des Farbstoffs der Formel 1 darin gelöst. Ein 1 g-Strang von unbeschädigtem menschlichen Haar ("Italian white virgin" Imhair Ltd) wird 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit 2 g der Farbstofflösung behandelt und anschließend ausgespült und shampooniert. Es wird eine äußerst attraktive violette Färbung erhalten, welche sogar nach dem achtmaligen Waschen noch deutlich erkennbar ist. Die Beständigkeit der Färbung gegenüber Licht ist ausgezeichnet.

#### Beispiel 6

**[0069]** Eine 10%ige Lösung eines nichtionischen Tensids (Plantaren® 2000 [Henkel]) wird auf pH 5,5 unter Verwendung von Citronensäure eingestellt. Die folgenden Farbstoffe werden in 100 g dieser Lösung gelöst: 0,20 g des gelben Farbstoffs nach Beispiel 1 in der WO 95/01772  
0,05 g des Farbstoffs gemäß der Erfindung aus Beispiel 4 der vorliegenden Anmeldung.

**[0070]** Ein 1 g-Strang von unbeschädigtem menschlichem Haar ("Italian white virgin", Imhair Ltd) wird 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit 2 g der obigen Farbstofflösung behandelt und anschließend ausgespült und shampooniert. Es wird eine äußerst attraktive Kupferfarbe mit ausgezeichneter Beständigkeit gegenüber Waschen, Reibung und Licht erhalten.

#### Beispiel 7

**[0071]** Eine 10%ige Lösung eines nichtionischen Tensids (Plantaren® 2000 [Henkel]) wird unter Verwendung von Citronensäure auf pH 5,5 eingestellt. Die folgenden Farbstoffe werden in 100 g dieser Lösung gelöst: 0,25 g des gelben Farbstoffs gelöst Beispiel 1 der WO 95/01772  
0,08 g der orangenen Farbe gemäß Beispiel 46 in der WO 95/01772  
0,06 g des Farbstoffs gemäß der Erfindung aus Beispiel 2 der vorliegenden Anmeldung  
0,11 g des blauen Farbstoffs gemäß Beispiel 6 in der WO 95/01772.

**[0072]** Ein Strang von gebleichtem menschlichem Haar wird 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit der

doppelten Menge der obigen Färbelösungen behandelt und anschließend ausgespült und einmal shampooniert. Eine schwarze Färbung mit guter Festigkeit gegenüber Waschen und Reibung wird erhalten.

Beispiel 8

**[0073]** Die folgende kationische Emulsionsgrundlage wird hergestellt:

3,8 g Behensäuretrimoniumchlorid (Genamin KDM-P [Hoechst])

4,0 g Cetylalkohol (Lanette 16 [Henkel])

0,5 g Phenoxyethanol (Uniphen P23 [Induchem])

0,1 g Duftstoff (PÖ Cinque 226482 [drom])

Wasser auf 100

**[0074]** Es werden 0,06 g des Farbstoffs nach Beispiel 4 der vorliegenden Anmeldung in der obigen Grundierung gelöst, und der pH wird eingestellt unter Verwendung von Monoethanolamin. Ein 1 g-Strang von unbeschädigtem mittelbraunem menschlichem Haar ("virgin medium-brown hair", Imhair Ltd.) wird 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit 2 g der obigen Färbeemulsion behandelt und anschließend ausgespült und einmal shampooniert. Das Haar erlangt eine äußerst attraktive intensive Aubergine-Farbtönung mit ausgezeichneten Beständigkeitseigenschaften.

Beispiel 9

**[0075]** Eine 10%ige Lösung eines nichtionischen Tensids (Plantaren® 2000 [Henkel]) wird unter Verwendung von Citronensäure auf pH 5,5 eingestellt. Die folgenden Farbstoffe werden in 100 g dieser Lösung gelöst:

0,06 g des gelben Farbstoffs gemäß Beispiel 1 in der WO 95/01772

0,09 g des orangefarbenen Farbstoffs gemäß Beispiel 46 in der WO 95/01772

0,03 g des Farbstoffs gemäß der Erfindung aus Beispiel 4 der vorliegenden Anmeldung

0,07 g des blauen Farbstoffs gemäß Beispiel 6 in der WO 95/01772

**[0076]** Ein Strang von gebleichtem menschlichem Haar und ein Strang von unbeschädigtem weißen menschlichem Haar werden jeweils bei 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit der doppelten Menge der obigen Färbelösung behandelt und anschließend ausgespült und einmal shampooniert. In beiden Fällen ist das Ergebnis eine dunkelbraune Färbung mit einem deutlichen, äußerst attraktiven violetten Stich.

Beispiel 10

**[0077]** Die folgenden Farbstoffe werden in 100 g einer Lösung eines nichtionischen Tensids, wie in Beispiel 5 beschrieben, (pH 9,5) gelöst:

0,14 g Basic Red 76 (Arianor® Madder Red),

0,14 g des Farbstoffs gemäß der Erfindung aus Beispiel 4,

0,28 g Basic Blue 99 (Arianor® Steel Blue),

0,28 g HC Yellow 2 und

0,14 g des gelben Farbstoffs gemäß Beispiel 1 in der WO 95/01772.

**[0078]** Ein Strang von weißem unbeschädigtem Haar wird 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit der obigen Lösung behandelt. Das Ergebnis stellt eine hellbraune Färbung mit einem attraktiven Kupferstich dar.

Beispiel 11

**[0079]** Das Verfahren verläuft wie in Beispiel 10, außer dass die angegebenen Farbstoffe ersetzt werden durch

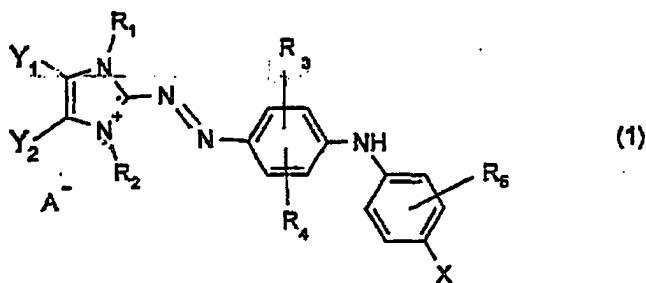
0,4 g des roten Farbstoffs gemäß Beispiel 3 in der WO 95/01772 und

0,1 g des Farbstoffs gemäß der Erfindung aus Beispiel 4.

**[0080]** Das Ergebnis auf weißem Haar ist eine äußerst attraktive intensiv rubinrote Färbung mit ausgezeichneten Beständigkeitseigenschaften.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, welches die Behandlung der Fasern mit einem Farbstoff der Forme



umfasst, worin

$Y_1$  und  $Y_2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen sind,

$R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind,

$R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen sind,

$R_5$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen ist,

$X$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy oder eine Gruppe der Formel  $-N(R_6)-CO-R_7$  darstellt, worin  $R_6$  Wasserstoff oder ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist und  $R_7$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $-NH_2$  ist, und

$A^-$  ein Anion ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin  $Y_1$  und  $Y_2$  jeweils unabhängig voneinander Methyl oder insbesondere Wasserstoff sind.

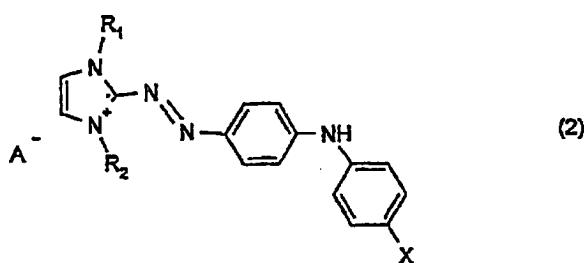
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig voneinander Ethyl, Hydroxyethyl oder Methyl sind.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, worin  $R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig voneinander Methoxy, Methyl, Wasserstoff oder Chlor sind.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, worin  $R_5$  Wasserstoff ist.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, worin  $X$  unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder ein Rest  $-NH-CO-R_7$  ist, worin  $R_7$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder  $-NH_2$  ist.

7. Farbstoff der Formel



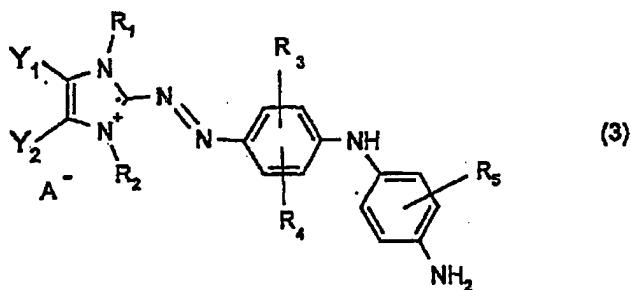
worin

$R_1$  und  $R_2$  jeweils Methyl oder Ethyl sind,

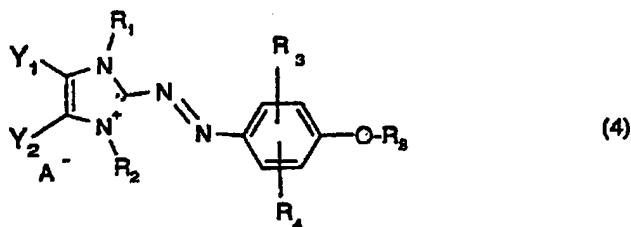
$X$  unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder ein Rest  $-NH-CO-R_7$  darstellt, worin  $R_7$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder  $-NH_2$  ist, und

$A^-$  ein Anion ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs der Formel (1), welches die Acylierung der freien Aminogruppe in einer Verbindung der Formel

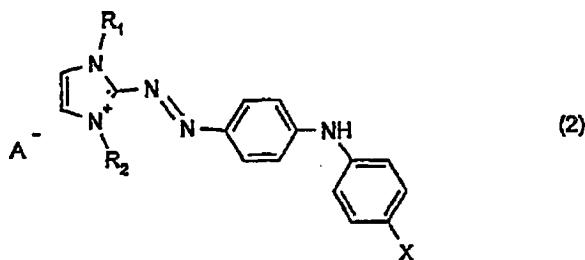


umfasst, worin  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $A^-$  wie oben für Formel (1) definiert sind, in einer per se bekannten Weise, oder das Umsetzen einer Verbindung der Formel



umfasst, worin  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  wie für Formel (1) definiert sind und  $R_8$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellt, mit einem p-Alkoxyanilin unter per se bekannten Reaktionsbedingungen.

9. Zusammensetzung zum Färben von keratinhaltigen Fasern, welche einen Farbstoff der Formel (2)



umfasst, worin

$R_1$  und  $R_2$  jeweils Methyl oder Ethyl sind,

$X$  unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder ein Rest  $-NH-CO-R_7$  darstellt, worin  $R_7$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder  $-NH_2$  ist, und

$A^-$  ein Anion ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen