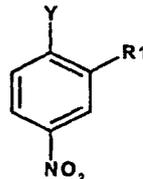
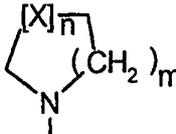


**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>A61K 7/13</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/21496</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06601</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. September 1999 (08.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 47 192.0                      13. Oktober 1998 (13.10.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kappellacker 10 D, CH-3182 Überstorf (CH). SEMADENI, Pascal, André [CH/CH]; Spielacker, CH-1792 Cordast (CH).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: AGENT AND METHOD FOR DYEING FIBRES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUR FÄRBUNG VON FASERN</p>		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(II)</p> </div> </div>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The present invention relates to an agent for dyeing fibres, containing compounds of formula (I), whereby said compounds represent, independently from each other, the following: R1 is hydrogen or a straight-chain or branched chain alkyl group with 1-4 carbon atoms and Y is a heterocyclic ring of formula (II) wherein X is nitrogen or oxygen and m is the same as 1, 2, 3 and n is the same as 0 or 1, a cycloalkyl group with 1-6 carbon atoms, a (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>OR<sup>4</sup> group wherein z is 1, 2, 3, 4, 5 or 6 and R<sub>4</sub> is a straight-chain or branched chain alkyl group with 1-4 carbon atoms, or an amino group NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> wherein R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> represent, independently from each other, hydrogen (whereby R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> cannot simultaneously represent hydrogen). The invention also relates to a method for dyeing fibres, using said agent.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Färbung von Fasern mit einem Gehalt an Verbindungen der Formel (I), worin unabhängig voneinander R<sub>1</sub> gleich Wasserstoff oder einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und Y einen heterozyklischen Ring der Formel (II), mit X gleich Stickstoff oder Sauerstoff und m gleich 1, 2 oder 3 und n gleich 0 oder 1, eine Cycloalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>OR<sup>4</sup>-Gruppe mit z gleich 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und R<sub>4</sub> gleich einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Aminogruppe NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> mit R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander gleich Wasserstoff (wobei R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten) bedeutet; sowie ein Verfahren zur Färbung von Fasern unter Verwendung dieses Mittels.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Mittel und Verfahren zur Färbung von Fasern**

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere keratinischen Fasern, mit einem Gehalt an Nitrophenylaminen sowie ein Verfahren zum Färben von Haaren unter Verwendung dieses Mittels.

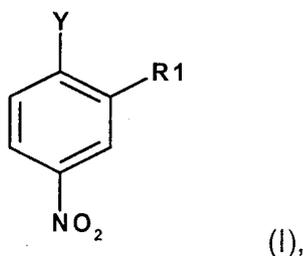
Insbesondere für die Haarfärbung haben Nitrofarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Sie sind in Oxidationshaarfärbemitteln ein wichtiger Bestandteil zur Abrundung des Farbergebnisses und zur Erzeugung von modischen Farbnuancen. Durch Kombination von gelben, roten und blauen Nitrofarbstoffen lassen sich jedoch auch Färbemittel herstellen, die ohne Zusatz von Oxidationsmitteln Haare in natürlichen bis modischen Tönen zu färben vermögen.

Von besonderer Bedeutung sind hierbei direktziehende gelbe Nitrofarbstoffe, welche das Haar in einem intensiven Zitronengelb einfärben, das möglichst frei von Rotanteilen sein soll. Weiterhin müssen Nitrofarbstoffe noch eine ganze Reihe von zusätzlichen Anforderungen erfüllen. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Außerdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit, Reibeechtheit, Dauerwellechtheit und Schweißechtheit gefordert.

Andererseits dürfen die Farbstoffe bei der Nachbehandlung oder bei der Haarwäsche nicht zu leicht wieder ausgewaschen werden. Ihre Verwendung in Oxidationshaarfärbemitteln setzt weiter voraus, daß sie in Anwesenheit von Reduktionsmitteln und Oxidationsmitteln, insbesondere in alkalischer Lösung, stabil sind.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bestimmte 4-Nitro-phenylamine eine gute Wasserlöslichkeit besitzen und eine intensiv leuchtend gelbe Färbung ermöglichen sowie eine hervorragende Lichtechtheit, Reibeechtheit, Dauerwellechtheit und Schweißechtheit aufweisen.

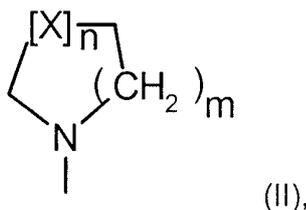
Die vorliegende Erfindung betrifft daher Mittel zum Färben von Fasern, insbesondere Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel (I),



worin unabhängig voneinander

**R1** gleich Wasserstoff oder einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und

**Y** einen heterozyklischen Ring der Formel (II)



mit X gleich Stickstoff oder Sauerstoff und m gleich 1, 2 oder 3 und n gleich 0 oder 1, eine Cycloalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine  $(\text{CH}_2)_z\text{OR}^4$ -Gruppe mit z gleich 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und R4 gleich einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Aminogruppe  $\text{NR}_2\text{R}_3$ , mit R2 und R3 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff (wobei R2 und R3 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten) bedeutet, enthalten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind vorzugsweise ausgewählt aus N-(2-Methoxyethyl)-4-nitro-phenylamin, N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin, 4-(4-Nitro-phenyl)-morpholin, N-(3-Methoxypropyl)-4-nitro-phenylamin, N-(3-Methoxypropyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin, 4-(2-Methyl-4-nitro-phenyl)-morpholin, N-Cyclopropyl-4-nitro-phenylamin, 4-Nitro-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-N-(tetrahydrofuran-2-yl-methyl)-phenylamin und N-Cyclopropyl-2-methyl-4-nitro-phenylamin.

Die Farbstoffe der Formel (I) werden in den erfindungsgemäßen Färbemitteln vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, eingesetzt.

Die Farbstoffe der Formel (I) sind aus verfügbaren Vorstufen leicht herstellbar und besitzen nicht nur eine gute Wasserlöslichkeit, sondern auch ein sehr gutes Aufziehverhalten aus anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen Trägermassen. Die erhaltenen Färbungen besitzen eine hohe Beständigkeit gegenüber Auswaschen, Schweiß und Lichtbestrahlung sowie gegenüber Basen wie Ammoniak

und Säuren wie Phosphorsäure, oder Reduktionsmitteln wie Ascorbinsäure oder Natriumsulfit, wodurch ein Einsatz in oxidativen Färbemitteln erheblich erleichtert wird. Die erfindungsgemäßen Färbemittel weisen zudem eine hohe Lagerstabilität auf und ermöglichen intensiv leuchtende gelbe Farbtöne, mit Variationsmöglichkeiten in allen Abstufungen und Nuancen von einem helle Zitronengelb bis zu einem intensiven Dunkelgelb..

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können sowohl ohne als auch unter Zugabe eines Oxidationsmittels angewendet werden wobei im letzteren Fall übliche Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen zugesetzt werden.

Wird das Färbemittel ohne Oxidationsmittelzugabe angewendet, so kann es neben den Farbstoffen der Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen, alleine oder im Gemisch miteinander, enthalten.

Beispiele für geeignete direktziehende Farbstoffe sind 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-

hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow

No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methylbenzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-

chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzo-  
pyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10),  
Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510;  
Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-  
methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-  
(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16),  
1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid  
(Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-  
(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17),  
3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic  
Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-  
triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-  
methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245;  
Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-  
trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11),  
3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-  
chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Bis[4-(diethylamino)-  
phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No.  
1), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol  
(CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-  
hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-  
[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-  
naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3),  
2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow  
No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-sulfonsäure  
(CI47005; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-  
sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz

(CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)-

phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

Die vorstehend genannten direktziehenden Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Triphenylmethanfarbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an nicht-oxidativen Farbstoffen vorzugsweise etwa 0,01 bis 8 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels auf der Basis von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sowie gegebenenfalls direktfärbenden Farbstoffen kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrig-alkoholische Lösung sein. Bevorzugte Zubereitungsformen sind weiterhin Cremes, Gele oder Emulsionen. Ebenfalls ist es möglich, diese Mittel mit Hilfe eines Zerstäubers beziehungsweise anderer geeigneter Pumpvorrichtungen oder Sprühhvorrichtungen oder im Gemisch mit üblichen unter Druck verflüssigten Treibmitteln als Aerosolspray oder Aerosolschaum aus einem Druckbehälter zu entnehmen.

Der pH-Wert dieses Färbemittels liegt im Bereich von 3 bis 12, insbesondere bei einem pH-Wert von 8 bis 11,5, wobei die Einstellung des gewünschten alkalischen pH-Wertes vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt, jedoch auch mit organischen Aminen wie beispielsweise Monoethanolamin oder Triethanolamin vorgenommen werden kann, während für die Einstellung eines sauren pH-Wertes je nach gewünschten pH-Wert verdünnte organische oder anorganische Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ascorbinsäure oder Milchsäure, verwendet werden.

Die Anwendung dieses Färbemittels zu Haarfärbung erfolgt in üblicher Weise durch Aufbringen einer für die Färbung ausreichenden Menge des Mittels auf die Haare, mit denen es eine Zeit lang, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, in Kontakt bleibt. Anschließend wird das Haar mit Wasser, sodann gegebenenfalls noch mit einer wässrigen Lösung einer schwachen organischen Säure gespült und abschließend getrocknet. Als schwache organische Säure können beispielsweise Essigsäure, Zitronensäure oder Weinsäure in Form einer verdünnten wässrigen Lösung Verwendung finden.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel ohne Oxidationsmittelzugabe kann weiterhin für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkoholen beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Mittel in der für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt etwa 6 bis 9.

Die Anwendung des Haarfärbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Selbstverständlich kann das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel ohne Oxidationsmittelzugabe gegebenenfalls weitere für Haarfärbemittel übliche Zusätze, wie zum Beispiel Pflegestoffe, Netzmittel, Verdicker, Weichmacher, Konservierungsstoffe und Parfümöle sowie auch andere, nachstehend für Oxidationshaarfärbemittel aufgeführte übliche Zusätze enthalten.

Zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gehören auch, wie bereits erwähnt, Haarfärbemittel, bei denen die Zugabe eines Oxidationsmittels erforderlich ist. Diese Färbemittel enthalten außer den Farbstoffen der allgemeinen Formel (I), sowie gegebenenfalls weiteren üblichen direkt auf das Haar aufziehenden Farbstoffen aus der Gruppe bestehend aus Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen, zusätzlich bekannte Oxidationsfarbstoff-Vorstufen, die einer oxidativen Behandlung bedürfen (Entwickler-substanzen und Kupplersubstanzen).

Beispiele für Entwickler sind 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Aminosalicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol. Die genannten Entwicklerelemente können sowohl einzeln als auch im Gemisch miteinander verwendet werden.

Beispiele für Kuppler sind 5-((2-Hydroxyethyl)amino)-2-methoxyanilin, N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-

dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-

dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion. Die genannten Kupplersubstanzen können sowohl einzeln als auch im Gemisch miteinander verwendet werden.

Als besonders bevorzugte Verbindungen kommen vor allem 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-Pyrazol, 4-Chlorresorcin, 3-Aminophenol, 5-Hydroxy-1,3-benzodioxol, 5-Amino-1,3-benzodioxol, 5-((2'-Hydroxyethyl)-amino)-1,3-benzodioxol, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 5-Amino-2-methylphenol, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 5-((2-Hydroxyethyl)amino)-2-methoxyanilin und 5-((3-Hydroxypropyl)amino)-2-methylphenol in Betracht.

Weitere für die Haarfärbung bekannte und übliche Oxidationsfarbstoffe werden unter anderem in dem Buch von E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology" (1957), Interscience Publishers Inc., New York, Seiten 503 ff, sowie in dem Buch von H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe, Band 3" (1973), Seite 388 bis 397, beschrieben.

Mit Kombinationen aus Oxidationsfarbstoffen und den Farbstoffen der Formel (I) lassen sich sehr gut natürliche Blondtöne und Brauntöne, aber auch modische Nuancen herstellen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel (I) sind in dem Färbemittel mit Oxidationsmittel-Zugabe vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis 4,0 Gewichtsprozent, insbesondere 0,02 bis 2,0 Gewichtsprozent, enthalten, wobei der Gesamtgehalt an nicht-oxidativen Farbstoffen vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent beträgt.

Die Gesamtkonzentration an Oxidationsfarbstoff-Vorstufen beträgt in dem erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel etwa 0,1 und 10 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von 0,2 bis 2 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Das Oxidationsfärbemittel kann sowohl sauer oder neutral als auch basisch (pH = 3 bis 12) eingestellt sein, wobei ein pH-Wert von 6 bis 12, insbesondere ein pH-Wert von etwa 8,0 bis 11,5, bevorzugt ist. Die Einstellung des gewünschten alkalischen pH-Wertes erfolgt hierbei in der Regel mit Ammoniak; es können aber auch andere organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin oder Triethanolamin, oder anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid verwendet werden, während die Einstellung eines sauren pH-Wertes mit organischen Säuren, wie zum Beispiel Citronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure oder Weinsäure, erfolgt.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Färbung kommen in erster Linie Wasserstoffperoxid und dessen Additionsverbindungen in Betracht. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittels kann die gleiche wie bei dem erfindungsgemäßen nicht-oxidativen Färbemittel sein, wobei das Oxidationsfärbemittel vorzugsweise in Form einer Creme oder eines Gels vorliegt.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische einwertige oder mehrwertige Alkohole, deren Ester und Ether, beispielsweise Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Butanol, Isobutanol, zweiwertige und dreiwertige Alkohole, insbesondere solche mit 2 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Polyalkylenglycole, wie Triethylenglycol, Polyethylenglycol, Tripropylenglycol, Polypropylenglycol, niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglycolmonomethylether oder Ethylenglycolmonoethylether oder Ethylenglycolmonopropylether oder Ethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether oder Diethylenglycolmonoethylether, Triethylenglycolmonomethylether oder Triethylenglycolmonoethylether, Ketone und Ketoalkohole, insbesondere solche mit 3 bis 7 C-Atomen, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylphenylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon und Diacetonalkohol, Ether, wie z.B. Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Ester wie zum Beispiel Ethylformiat, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Propylenacetat, Butylacetat, Phenylacetat, Ethylenglycolmonoethyletheracetat und Essigsäurehydroxyethylester, Amide wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, sowie Harnstoff, Tetramethylharnstoff und Thiodiglycol.

Weiterhin können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen,

amphoteren, nichtionogenen oder zwitterionischen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamine, oxethylierte Fettsäureester, Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Alkylpolyglucoside, Verdickungsmittel wie höhere Fettalkohole, Stärke, Alginate, Bentonite, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren, wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummiarten, Guargummi, Xanthangummi, Johannisbrotkernmehl, Pektin, Dextran, Agar-Agar, Amylose, Amylopektin, Dextrine, Tone oder vollsynthetische Hydrokolloide wie Polyvinylalkohol, außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure, wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Provitamine, Vitamine, Pflanzenextrakte, Zucker und Betain, Hilfsstoffe wie Feuchthaltmittel, Elektrolyte, Antioxidantien, Fettamide, Sequestrierungsmittel, filmbildende Agentien und Konservierungsmittel, enthalten sein. Neben Wasser kann auch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch derartiger Lösungsmittel sowie ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch verwendet werden.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch

mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 g, dieses Gemisches auf das Haar auf. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melanin oder Natriumborat in Form der 3- bis 12%igen, vorzugsweise 6%igen wäßrigen Lösungen, in Betracht.

Wird eine 6%ige Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Färbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Färbemittel oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet.

Man läßt die Färbelösung bei 20 bis 50 °C etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 40 °C bei 40 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel führt - insbesondere bei Haarfärbungen - zu Färbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Schweißechtheit anbetrifft. Bemerkenswert ist die große Farbtintensität und die Farbreinheit der erzielbaren Färbungen auch nach dreimonatiger Lagerung. Schließlich ist mit Hilfe des beschriebenen Färbemittels auch eine Anfärbung von ergrautem und chemisch nicht

vorgeschädigtem Haar problemlos und mit guter Deckkraft möglich. Die dabei erhaltenen Färbungen sind, unabhängig von der unterschiedlichen Struktur des Haares, gleichmäßig und sehr gut reproduzierbar. Hierbei werden die Haarfärbemittel je nach Zusammensetzung entweder in Verbindung mit oder auch ohne Oxidationsmittel angewandt.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel auf der Basis von Verbindungen der Formel (I) sind besonders gut zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen oder Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, geeignet; es ist jedoch auch ohne weiteres möglich, mit diesen Färbemitteln andere Naturfasern, wie zum Beispiel Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierte Naturfasern, wie zum Beispiel Regeneratcellulose, Nitrocellulose, Alkylcellulose, Hydroxyalkylcellulose oder Acetylcellulose, oder synthetische Fasern, wie zum Beispiel Polyamidfasern, Polyurethanfasern und Polyesterfasern, zu färben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

## Beispiele

### Synthesebeispiele

#### **Beispiel 1:** Synthese von N-(2-Methoxyethyl)-4-nitro-phenylamin

28,2 g (0,2 mol) 1-Fluor-4-nitrobenzol werden mit 87,1 g (1,16 mol) 1-Amino-2-methoxyethan unter Rückfluß 5 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle; Essigsäureethylester) wird das Reaktionsprodukt auf 500 g Eis/Wasser gegossen. Es fällt ein gelber Farbstoff aus. Umkristallisation aus Ethanol ergibt feine gelbe Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 85-87 °C.

Ausbeute: 97% der Theorie.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 1,13 (t, CH<sub>3</sub>, 3H); 3,34 (s, CH, 1H);  
3,93 (q, CH<sub>2</sub>, 2H); 7,55 (d, H-(C6), 1H); 7,95 (dxd, H-C(5), 1H);  
8,27 (d, H-C(3), 1H)

IR-Spektrum (Film): 3110 w, 2987 m, 2250 w, 1749 vs, 1610 s, 1542 s,  
1468 s, 1350 s, 1261 s, 1216 s, 1026 s

MS (m/z, rel. Intensität): 196 (50, M<sup>+</sup>), 180 (14, CH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 151 (63, -NO<sub>2</sub>),  
135 (9), 119 (6), 105 (77), 104 (13)

DC (Hexan/ Ethylacetat 3:1): R<sub>f</sub> = 0,38.

Elementaranalyse: C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (MG = 196,21):

	C	H	N
berechnet:	55,08	6,17	14,28
gefunden:	55,21	6,14	14,33

**Beispiel 2:** Synthese von N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin

26 g (0,17 mol) 1-Fluor-2-methyl-4-nitrobenzol werden mit 73 g (1 mol) 1-Amino-2-methoxyethan unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt auf 500 g Eis/Wasser gegossen. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es werden kleine gelbe Prismen mit einem Schmelzpunkt von 97-100 °C erhalten.

Ausbeute: 74% der Theorie

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 1,13 (t, CH<sub>3</sub>, 3H); 3,34 (s, CH, 1H);  
3,93 (q, CH<sub>2</sub>, 2H); 7,55 (d, H-(C6), 1H); 7,95 (dxd, H-C(5), 1H);  
8,27 (d, H-C(3), 1H)

IR-Spektrum (Film): 3110 w, 2987 m, 2250 w, 1749 vs, 1610 s, 1542 s,  
1468 s, 1350 s, 1261 s, 1216 s, 1026 s

MS (m/z, rel. Intensität): 210 (30, M<sup>+</sup>), 165 (100, -NO<sub>2</sub>), 119 (45, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>),  
118 (10), 107 (5), 104 (8), 89 (9)

Elementaranalyse: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (210,23):

	C	H	N
berechnet:	57,12	6,72	13,33
gefunden:	57,16	6,71	13,40

**Beispiel 3:** Synthese von N-(3-Methoxypropyl)-4-nitro-phenylamin

10 g (70,8 mmol) 1-Fluor-4-nitrobenzol werden mit 36,5 g (410 mmol) 3-Methoxy-propylamin unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird

das Reaktionsprodukt auf 400 g Eis/Wasser gegossen und der Farbstoff abfiltriert. Es wird ein gelber Farbstoff mit einem Schmelzpunkt von 57-59 °C erhalten.

Ausbeute: 98% der Theorie

**Beispiel 4:** Synthese von 4-(4-Nitro-phenyl)-morpholin

10 g (70,9 mmol) 1-Fluor-4-nitrobenzol werden mit 35,7 g (0,41 mol) Morpholin unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt auf 400 g Eis/Wasser gegossen und der Feststoff abfiltriert wird. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird ein dunkelgelber, fein pulverisierter Farbstoff vom Schmelzpunkt 152-154 °C erhalten.

Ausbeute: 98% der Theorie

**Beispiel 5:** Synthese von N-(3-Methoxypropyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin

10 g (0,07 mol) 1-Fluor-2-methyl-4-nitrobenzol werden mit 36,5 g (0,4 mol) 1-Amino-2-methoxypropan unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt auf 350 g Eis/Wasser gegossen und der Farbstoff abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird ein gelbes kristallines Pulver mit einem Schmelzpunkt von 26-28 °C erhalten.

Ausbeute: 60% der Theorie.

**Beispiel 6:** Synthese von 4-(2-Methyl-4-nitro-phenyl)-morpholin

10 g (0,07 mol) 1-Fluor-2-methyl-4-nitrobenzol werden mit 35,7 g (0,4 mol) 1-Amino-2-methoxyethan unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt auf 350 g Eis/Wasser gegossen und der Farbstoff abfiltriert. Umkristallisation aus Ethanol ergibt ein gelbes kristallines Pulver mit einem Schmelzpunkt von 147-150 °C

Ausbeute: 70% der Theorie

**Beispiel 7:** Synthese von N-Cyclopropyl-4-nitro-phenylamin

3,5 g (24,8 mmol) 1-Fluor-4-nitrobenzol werden mit 8,1 g (0,14 mol) Cyclopropylamin unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt auf 250 g Eis/Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird ein gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 126-128 °C erhalten.

Ausbeute: 75% der Theorie

**Beispiel 8:** Synthese von 4-Nitro-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-phenylamin

10 g (70,9 mmol) 1-Fluor-4-nitrobenzol werden mit 41,5 g (0,41 mol) Tetrahydrofurfurylamin unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt auf 400 g Eis/Wasser gegossen und der erhaltene Feststoff aus Wasser umkristallisiert wird. Es wird ein dunkelgelber grobkörniger Farbstoff mit einem Schmelzpunkt von 65-67 °C erhalten.

Ausbeute: 100% der Theorie

**Beispiel 9:** Synthese von 2-Methyl-4-nitro-N-(tetrahydro-furan-2-yl-methyl)-phenylamin

11 g (70,9 mmol) 1-Fluor-2-methyl-4-nitrobenzol werden mit 41,5 g (0,41 mol) Tetrahydrofurfurylamin unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt auf 400 g Eis/Wasser gegossen und der Feststoff abfiltriert. Umkristallisation aus Ethanol/ Wasser ergibt einen gelben körnigen Farbstoff mit einem Schmelzpunkt von 56-58 °C.

Ausbeute: 80% der Theorie.

**Beispiel 10:** Synthese von N-Cyclopropyl-2-methyl-4-nitro-phenylamin

3,7 g (24,8 mmol) 1-Fluor-2-methyl-4-nitrobenzol werden mit 8,1 g (0,14 mol) Cyclopropylamin unter Rückfluß 5 Stunden lang erhitzt. Danach wird

das Reaktionsprodukt auf 250 g Eis/Wasser gegossen und der erhaltene Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. es wird ein gelber Feststoff vom Schmelzpunkt 35-37 °C erhalten.

Ausbeute: 75% der Theorie

### **Beispiele für Färbemittel**

#### **Beispiel 11: Haarfärbemittel mit N-(2-Methoxyethyl)-4-nitro-phenylamin**

	0,49 g	N-(2-Methoxyethyl)-4-nitro-phenylamin
	10,00 g	Isopropanol
	10,00 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad	100,00 g	Wasser

Die vorstehende Farbträgermasse wird unmittelbar vor Gebrauch zum gebrauchsfertigen Haarfärbemittel vermischt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln ( einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet. Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine intensive zitronengelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu

fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 12:** Haarfärbemittel mit N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin

0,525 g	N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin
10,000 g	Isopropanol
10,000 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad 100,000 g	Wasser

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Vermischen der übrigen Bestandteile mit Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln (einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine intensive maisgelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 13:** Haarfärbemittel mit N-(3-Methoxy-propyl)-4-nitro-phenylamin

	0,525 g	N-(3-Methoxy-propyl)-4-nitro-phenylamin
	10,000 g	Isopropanol
	10,000 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad	100,000 g	Wasser

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Vermischen der übrigen Bestandteile mit Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln ( einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine intensive gelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 14:** Haarfärbemittel mit 4-(4-Nitro-phenyl)-morpholin

	0,52 g	4-(4-Nitro-phenyl)-morpholin
	10,00 g	Isopropanol
	10,00 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad	100,00 g	Wasser

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Vermischen der übrigen Bestandteile mit Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln ( einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine dunkelgelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 15:** Haarfärbemittel mit N-(3-Methoxypropyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin

	0,56 g	N-(3-Methoxypropyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin
	10,00 g	Isopropanol
	10,00 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad	100,00 g	Wasser

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Vermischen der übrigen Bestandteile mit Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte

Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln ( einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine intensive gelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 16:** Färbemittel mit 4-(2-Methyl-4-nitro-phenyl)-morpholin

0,555 g	4-(2-Methyl-4-nitro-phenyl)-morpholin
10,000 g	Isopropanol
10,000 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad 100,000 g	Wasser

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Vermischen der übrigen Bestandteile mit Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare bzw. Wolle oder Baumwolle werden sodann jeweils 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Färbemitteln ( einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Fasern mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung jeweils eine eigelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf

Wäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 17: Haarfärbemittel mit N-Cyclopropyl-4-nitro-phenylamin**

0,445 g	N-Cyclopropyl-(4-nitro-phenyl)-amin
10,000 g	Isopropanol
10,000 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad 100,000 g	Wasser

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Vermischen der übrigen Bestandteile mit Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln ( einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine intensive signalgelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 18: Färbemittel mit 4-Nitro-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-phenylamin**

	0,48 g	4-Nitro-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-phenylamin
	10,00 g	Isopropanol
	10,00 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad	10,000 g	Wasser

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Vermischen der übrigen Bestandteile mit Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare bzw. Wolle oder Baumwolle werden sodann jeweils 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Färbemitteln (einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Fasern mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung jeweils eine intensive dunkelgelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Wäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 19: Haarfärbemittel mit 2-Methyl-4-nitro-N-(tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-phenylamin**

0,59 g	2-Methyl-4-nitro-N-(tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-phenylamin
10,00 g	Isopropanol
10,00 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad 100,00 g	Wasser

Der pH-Wert des Haarfärbemittels wird einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8) eingestellt. Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln (einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine senfgelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 20:** Haarfärbemittel mit N-Cyclopropyl-2-methyl-4-nitro-phenylamin

	0,48 g	N-Cyclopropyl-2-methyl-4-nitro-phenylamin
	10,00 g	Isopropanol
	10,00 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad	100,00 g	Wasser

Der pH-Wert des Haarfärbemittels wird einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8) eingestellt. Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit den beiden Haarfärbemitteln (einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet.

Es resultiert sowohl nach saurer als auch basischer Behandlung eine intensive gelbe Färbung. Die erhaltene Färbung übersteht bis zu fünf Haarwäschen oder eine dreiwöchige Exposition unter Sonnenlicht ohne merklichen Intensitätsverlust.

**Beispiel 21:** Oxidationshaarfärbemittel in Cremeform

	0,2 g	N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin
	15,0 g	Cetylalkohol
	3,5 g	Laurylalkohol-diglykoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
	0,4 g	Natriumsulfit

0,1 g	3-Aminophenol
0,2 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,4 g	1,4-Diamino-2-methyl-benzol
40,0 g	Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%ige wäßrige Lösung) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei wird das Haar mit Wasser gespült, schamponiert und getrocknet.

Das Haar erhält eine braune Färbung.

**Beispiel 22:** Oxidationshaarfärbemittel in Cremeform

0,03 g	N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin
23,00 g	Cetylalkohol
10,00 g	Laurylalkohol-diglykoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wäßrige Lösung)
0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
0,03 g	3-Aminophenol
0,29 g	1,3-Dihydroxybenzol
0,03 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,60 g	1,4-Diamino-2-methyl-benzol
0.01 g	Natriumhydroxid
0,40 g	Isopropylalkohol

7,60 g Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)  
ad 100,00 g Wasser, vollentsalzt

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%ige wäßrige Lösung) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, schamponiert und getrocknet.

Das so behandelte Haar erhält eine natürliche hellbraune Färbung

**Beispiel 23:** Oxidationshaarfärbemittel in Cremeform

0,03 g N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin  
23,00 g Cetylalkohol  
10,00 g Laurylalkohol-diglykolethersulfat-Natriumsalz  
(28%ige wäßrige Lösung)  
0,30 g Ascorbinsäure  
0,40 g Natriumsulfit  
0,02 g 4-Amino-3-methylphenol  
0,03 g 1,4-Diamino-2-(hydroxyethyl)benzol-sulfat (1:1)  
0,01 g 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan tetrahydrochlorid  
0,01 g 5-Amino-2-methylphenol  
0,02 g 5-((2-Hydroxyethyl)amino)-2-methoxyanilin-sulfat (1:1)  
0,01 g 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol  
0,01 g 4-Amino-2-(aminomethyl)phenol-dihydrochlorid  
0,02 g 5-Amino-2-methylphenol  
0,03 g 3-Aminophenol

0,29 g	1,3-Dihydroxybenzol
0.03 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,60 g	1,4-Diamino-2-methyl-benzol
0,01 g	Natriumhydroxid
0,40 g	Isopropylalkohol
7,60 g	Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)
ad 100,00 g	Wasser, vollentsalzt

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%ige wäßrige Lösung) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei wird das Haar mit Wasser gespült, schamponiert und getrocknet.

Es wird eine braune Färbung erhalten.

**Beispiel 24:** Oxidationshaarfärbemittel in Cremeform

0,03 g	N-(2-Methoxyethyl)-4-nitro-phenylamin
23,00 g	Cetylalkohol
10,00 g	Laurylalkohol-diglykoethersulfat-Natriumsalz (28%ige wäßrige Lösung)
0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
0,03 g	1,4-Diamino-2-(hydroxyethyl)benzol-sulfat (1:1)
0,01 g	1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan tetrahydrochlorid
0,02 g	5-((2-Hydroxyethyl)amino)-2-methoxyanilin-sulfat (1:1))
0,01 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol

0,01 g	4-Amino-2-(aminomethyl)phenol-dihydrochlorid
0,01 g	2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol
0,01 g	4-Amino-2-(((2-hydroxyethyl)-amino)-methyl)-phenol
0,01 g	2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzolsulfat-hydrat
0,03 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,01 g	Natriumhydroxid
0,40 g	Isopropylalkohol
7,60 g	Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)
ad 100,00 g	Wasser, vollentsalzt

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6%ige wäßrige Lösung) vermischt und auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei wird das Haar mit Wasser gespült, schamponiert und getrocknet.

Das Haar wird in einem intensiven Brauntönen gefärbt.

**Beispiel 25:** Haarfärbemittel mit Direktfarbstoffen

0,525 g	N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin
0,380 g	4-(Di-(2-hydroxyethyl)-amino)-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
0,358 g	4-(Ethyl-(2-hydroxyethyl)-amino)-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
0,0740 g	4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitroanilin-hydrochlorid
10,000 g	Isopropanol
10,000 g	Laurylalkohol-diglycolethersulfat-Natriumsalz

(28%ige wässrige Lösung)

ad 100,000 g Wasser

Die vorstehende Farbträgermasse wird unmittelbar vor Gebrauch zum gebrauchsfertigen Haarfärbemittel vermischt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt einmal mit Milchsäure (sauer: pH=5) und einmal mit verdünnter Ammoniaklösung (alkalisch: pH=8). Gebleichte Haare werden sodann 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit dem Haarfärbemittel (einmal sauer und einmal basisch eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Haare mit Wasser gespült und getrocknet. Das so behandelte Haar erhält eine dunkelbraune Färbung.

**Beispiel 26:** Färbemittel mit Direktfarbstoffen

0,490 g	N-(2-Methoxyethyl)-4-nitro-phenylamin
0,709 g	4-(Ethyl-(2-hydroxyethyl)-amino)-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
0,064 g	5-Chlor-4-((2,3-dihydroxypropyl)-amino)-2-nitroanilin
0,088 g	1-((4-aminophenyl)-azo)-2-hydroxy-7-(trimethylammonium)-naphthalin
10,000 g	Isopropanol
10,000 g	Laurylalkohol-diglycoethersulfat-natriumsalz (28%ige wässrige Lösung)
ad 100,00 g	Wasser

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt a) mit Milchsäure oder b) mit verdünnter Ammoniaklösung. Gebleichte Haare bzw. Baumwolle oder

Wolle werden mit dem vorstehend beschriebenen Färbemittel 40 Minuten bei einer Temperatur von 40° C mit dem Haarfärbemittel (einmal sauer: pH=5 und einmal basisch: pH=8 eingestellt) behandelt. Anschließend werden die Fasern mit Wasser gespült und getrocknet.

Die so behandelten Fasern erhalten jeweils eine intensive dunkelbraune Färbung.

### **Vergleichsversuche:**

#### a) Überprüfung des Auswaschverhaltens

Die Farbmeßwerte von 5 gefärbten Haarsträhnen werden bestimmt. Anschließend werden die Haarsträhnen jeweils 5mal hintereinander mit einem neutralen Shampoo 1 Minute lang shampooiert, sodann mit Wasser gespült und getrocknet. Im Anschluß an diese Behandlung werden die Farbmeßwerte der einzelnen Strähnen erneut bestimmt und die Differenz der Farbmeßwerte vor und nach der Behandlung ermittelt. Der Mittelwert der Ergebnisse der 5 Haarsträhnen ist in Tabelle 1 aufgelistet.

#### b) Überprüfung der Schweißbeständigkeit

Die Farbmeßwerte von 5 gefärbten Haarsträhnen werden bestimmt. Anschließend werden die Haarsträhnen jeweils in die nachfolgend aufgeführte Lösung von Syntheschweiß aus

10,00 g	Natriumchlorid
1,00 g	di-Kaliumphosphat
0,25 g	DL-Histidin
ad pH 3,2	Milchsäure

ad 100,00 g Wasser  
eingetaucht und zweimal für jeweils 24 Stunden bei 37°C in dieser Lösung  
belassen.

Sodann werden die Haarsträhnen mit Wasser ausgespült und getrocknet.  
Im Anschluß an diese Behandlung werden die Farbmeßwerte der  
einzelnen Strähnen erneut bestimmt und die Differenz der Farbmeßwerte  
vor und nach der Behandlung ermittelt.

Der Mittelwert der Ergebnisse der 5 Haarsträhnen ist in Tabelle 1  
aufgelistet.

#### c) Überprüfung der Lichtechtheit

Die Farbmeßwerte von 5 gefärbten Haarsträhnen werden bestimmt.  
Anschließend werden die gefärbten Haarsträhnen mit einem  
Schnellbelichtungsgerät der Marke „Atlas Suntest CPS+“, mit einer Xenon  
Bogenentladungslampe 1,5 kW bestrahlt. Die Lichtechtheit wird bewertet,  
indem man die Änderung der Farbmeßwerte mit der der Typfärbungen  
des Lichtechtheitsmaßstabes vergleicht. Im Anschluß an diese  
Behandlung werden die Farbmeßwerte der einzelnen Strähnen erneut  
bestimmt und die Differenz der Farbmeßwerte vor und nach der  
Behandlung ermittelt. Der Mittelwert der Ergebnisse der 5 Haarsträhnen  
ist in Tabelle 1 aufgelistet.

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen L\*a\*b\*-Farbmeßwerte  
wurden mit einem Farbmeßgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II,  
ermittelt. Die Gesamtfarbabstände ( $\Delta E$ -Farbmeßwerte) sind gemäß dem  
CIE -Farbsystem L\*a\*b\* angegeben. Hierbei steht der L-Wert für die

Helligkeit (je geringer der L-Wert desto dunkler ist die Probe und je höher der L-Wert desto heller ist die Probe), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil bzw. Grünanteil ist (je größer bzw. positiver der a-Wert ist umso größer ist der Rotanteil und je kleiner bzw. negativer der a-Wert ist desto größer ist der Grünanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil bzw. Gelbanteil (je größer bzw. positiver der b-Wert ist umso größer ist der Gelbanteil und je kleiner bzw. negativer der b-Wert ist desto größer ist der Blauanteil). Der  $\Delta E$ -Wert ist ein Maß für die Farbänderung, wobei der Intensitätsverlust der Färbung umso größer ist je größer der  $\Delta E$ -Wert ist.

Tabelle 1:

Färbemittel gemäß	Auswaschverhalten $\Delta E$ -Werte *)	Schweissbeständigkeit $\Delta E$ -Werte *)	Lichtechtheit $\Delta E$ -Werte *)
<b>Beispiel 1</b>	26,7	35,0	42,7
<b>Beispiel 2</b>	16,2	31,2	38,8
<b>Vergleichsversuch:</b> (Färbemittel gemäß Beispiel 1, in dem das erfindungsgemäße N-(2-Methoxyethyl)-4-nitrophenylamin durch einen üblichen direktziehenden Farbstoff [N-(2-Hydroxyethyl)-4-nitrophenylamin] ersetzt wurde)	30,9	46,5	42,1

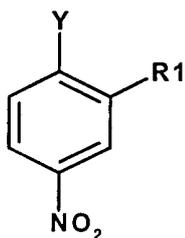
<sup>\*)</sup> gemittelt über 5 Haarsträhnen

Wie sich aus den Meßwerten ersehen läßt, besitzen die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel (Beispiel 1 + 2) eine gegenüber einem üblichen Haarfärbemittel höhere Stabilität der Färbungen gegenüber Auswaschen sowie dem Einfluß von Schweiß und Lichtbestrahlung.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

## Patentansprüche

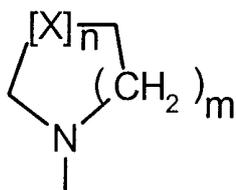
1. Mittel zum Färben von Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel (I),



worin unabhängig voneinander

**R1** gleich Wasserstoff oder einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und

**Y** einen heterozyklischen Ring der Formel (II)



mit **X** gleich Stickstoff oder Sauerstoff und **m** gleich 1, 2 oder 3 und **n** gleich 0 oder 1, eine Cycloalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine  $(\text{CH}_2)_z\text{OR}^4$ -Gruppe mit **z** gleich 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und **R4** gleich einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Aminogruppe  $\text{NR}_2\text{R}_3$  mit **R2** und **R3** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff (wobei **R2** und **R3** nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten) bedeutet, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus N-(2-Methoxyethyl) -4-nitro-

phenylamin, N-(2-Methoxyethyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin, 4-(4-Nitro-phenyl)-morpholin, N-(3-Methoxypropyl)-4-nitro-phenylamin, N-(3-Methoxypropyl)-2-methyl-4-nitro-phenylamin, 4-(2-Methyl-4-nitro-phenyl)-morpholin, N-Cyclopropyl-4-nitro-phenylamin, 4-Nitro-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-N-(tetrahydro-furan-2-yl-methyl)-phenylamin und N-Cyclopropyl-2-methyl-4-nitro-phenylamin.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 0,01 und 10 Gewichtsprozent enthalten ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 3 bis 12 aufweist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Oxidationsfarbstoff-Vorstufen, welche einer oxidativen Behandlung bedürfen (Entwickler-substanzen und Kupplersubstanzen), enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,01 bis 4 Gewichtsprozent eines direktziehenden Farbstoffes aus der Gruppe bestehend aus Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 1 bis 5 Gewichtsprozent eines natürlichen oder synthetischen Polymers beziehungsweise eines

modifizierten Polymers natürlichen Ursprungs enthält und einen pH-Wert von 6 bis 9 aufweist.

8. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine für die Färbung ausreichenden Menge eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 6 oder 7 auf die Haare aufgetragen wird, nach einer Einwirkungszeit von 15 bis 30 Minuten das Haar mit Wasser ausgespült und getrocknet wird.

9. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine für die Färbung ausreichenden Menge eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel vermischt wird, eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge des erhaltenen gebrauchsfertigen Oxidationsfärbemittels auf das Haar aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit von 10 bis 45 Minuten bei 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser ausgespült und getrocknet wird.

10. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Färbung von Haaren.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06601

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 135 543 A (A. CHAN ET AL) 4 August 1992 (1992-08-04) claim 1; example 5 ---	1
X	FR 1 506 945 A (CLAIROL) 6 March 1968 (1968-03-06) column 6 -column 7; claim 1 ---	1,8
X	FR 1 584 965 A (L'OREAL) 9 January 1970 (1970-01-09) page 6, right-hand column, last paragraph; claims 1,2 ---	1,8
A	FR 2 211 210 A (BRISTOL-MYERS) 19 July 1974 (1974-07-19) claim 1; example 4 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2000

Date of mailing of the international search report

14/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No PCT/EP 99/06601
--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 27 658 A (L'OREAL) 18 January 1979 (1979-01-18) claim 1 -----	1
A	DE 44 04 563 A (HENKEL) 17 August 1995 (1995-08-17) claims 1,3 -----	1,10
A	DE 27 37 291 A (L'OREAL) 9 March 1978 (1978-03-09) claim 1 -----	1
A	DE 42 05 329 A (HENKEL) 26 August 1993 (1993-08-26) claims 1,5 -----	1,10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06601

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5135543	A	04-08-1992	US 5256823 A	26-10-1993
FR 1506945	A	06-03-1968	CH 456810 A DE 1619395 A GB 1136659 A SE 304975 B	03-06-1971 14-10-1968
FR 1584965	A	09-01-1970	LU 51804 A CH 468188 A DE 1617709 A GB 1174816 A IT 943031 B LU 50461 A NL 6702299 A US 3578387 A	25-03-1968 14-10-1971 17-12-1969 02-04-1973 16-08-1967 16-08-1967 11-05-1971
FR 2211210	A	19-07-1974	US 3950127 A AT 337322 B AT 387475 A AT 332560 B AT 1078373 A BE 808596 A CA 1034046 A CA 1034145 A CH 591241 A DE 2364114 A DK 490575 A, B, DK 143886 B ES 421720 A FI 56769 B GB 1458829 A IE 39325 B IT 1048294 B JP 1185499 C JP 49096854 A JP 58011844 B NL 7317593 A, B, NO 139075 B NO 139126 B NZ 172647 A PH 10820 A SE 408613 B SE 427028 B SE 7705870 A US 4021486 A ZA 7309654 A	13-04-1976 27-06-1977 15-10-1976 11-10-1976 15-01-1976 13-06-1974 04-07-1978 04-07-1978 15-09-1977 27-06-1974 30-10-1975 26-10-1981 01-09-1976 31-12-1979 15-12-1976 13-09-1978 20-11-1980 20-01-1984 13-09-1974 04-03-1983 28-06-1974 25-09-1978 02-10-1978 14-12-1984 08-09-1977 25-06-1979 28-02-1983 17-05-1977 03-05-1977 27-11-1974
DE 2827658	A	18-01-1979	FR 2395021 A GB 1601187 A JP 54011241 A US 4149848 A	19-01-1979 28-10-1981 27-01-1979 17-04-1979
DE 4404563	A	17-08-1995	NONE	
DE 2737291	A	09-03-1978	FR 2362112 A AR 216090 A AT 352885 B AT 599877 A	17-03-1978 30-11-1979 10-10-1979 15-03-1979

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No
PCT/EP 99/06601

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2737291 A		AU 513955 B AU 2759677 A BE 857939 A BR 7705523 A CA 1102701 A CH 623228 A DK 370677 A,B, ES 461761 A GB 1583599 A IT 1082290 B JP 1247144 C JP 53034933 A JP 59025764 B NL 7709220 A,B, US 4277244 A	15-01-1981 08-02-1979 20-02-1978 25-04-1978 09-06-1981 29-05-1981 21-02-1978 01-05-1978 28-01-1981 21-05-1985 16-01-1985 31-03-1978 21-06-1984 22-02-1978 07-07-1981
DE 4205329 A	26-08-1993	WO 9316679 A	02-09-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06601

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 135 543 A (A. CHAN ET AL) 4. August 1992 (1992-08-04) Anspruch 1; Beispiel 5 ---	1
X	FR 1 506 945 A (CLAIROL) 6. März 1968 (1968-03-06) Spalte 6 -Spalte 7; Anspruch 1 ---	1,8
X	FR 1 584 965 A (L'OREAL) 9. Januar 1970 (1970-01-09) Seite 6, rechte Spalte, letzter Absatz; Ansprüche 1,2 ---	1,8
A	FR 2 211 210 A (BRISTOL-MYERS) 19. Juli 1974 (1974-07-19) Anspruch 1; Beispiel 4 ---	1
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06601

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 27 658 A (L'OREAL) 18. Januar 1979 (1979-01-18) Anspruch 1 ---	1
A	DE 44 04 563 A (HENKEL) 17. August 1995 (1995-08-17) Ansprüche 1,3 ---	1,10
A	DE 27 37 291 A (L'OREAL) 9. März 1978 (1978-03-09) Anspruch 1 ---	1
A	DE 42 05 329 A (HENKEL) 26. August 1993 (1993-08-26) Ansprüche 1,5 -----	1,10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06601

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5135543	A	04-08-1992	US 5256823	A	26-10-1993
FR 1506945	A	06-03-1968	CH 456810	A	
			DE 1619395	A	03-06-1971
			GB 1136659	A	
			SE 304975	B	14-10-1968
FR 1584965	A	09-01-1970	LU 51804	A	25-03-1968
			CH 468188	A	
			DE 1617709	A	14-10-1971
			GB 1174816	A	17-12-1969
			IT 943031	B	02-04-1973
			LU 50461	A	16-08-1967
			NL 6702299	A	16-08-1967
			US 3578387	A	11-05-1971
FR 2211210	A	19-07-1974	US 3950127	A	13-04-1976
			AT 337322	B	27-06-1977
			AT 387475	A	15-10-1976
			AT 332560	B	11-10-1976
			AT 1078373	A	15-01-1976
			BE 808596	A	13-06-1974
			CA 1034046	A	04-07-1978
			CA 1034145	A	04-07-1978
			CH 591241	A	15-09-1977
			DE 2364114	A	27-06-1974
			DK 490575	A, B,	30-10-1975
			DK 143886	B	26-10-1981
			ES 421720	A	01-09-1976
			FI 56769	B	31-12-1979
			GB 1458829	A	15-12-1976
			IE 39325	B	13-09-1978
			IT 1048294	B	20-11-1980
			JP 1185499	C	20-01-1984
			JP 49096854	A	13-09-1974
			JP 58011844	B	04-03-1983
			NL 7317593	A, B,	28-06-1974
			NO 139075	B	25-09-1978
			NO 139126	B	02-10-1978
			NZ 172647	A	14-12-1984
			PH 10820	A	08-09-1977
			SE 408613	B	25-06-1979
			SE 427028	B	28-02-1983
			SE 7705870	A	17-05-1977
			US 4021486	A	03-05-1977
			ZA 7309654	A	27-11-1974
DE 2827658	A	18-01-1979	FR 2395021	A	19-01-1979
			GB 1601187	A	28-10-1981
			JP 54011241	A	27-01-1979
			US 4149848	A	17-04-1979
DE 4404563	A	17-08-1995	KEINE		
DE 2737291	A	09-03-1978	FR 2362112	A	17-03-1978
			AR 216090	A	30-11-1979
			AT 352885	B	10-10-1979
			AT 599877	A	15-03-1979

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

int ionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06601

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2737291 A		AU 513955 B	15-01-1981
		AU 2759677 A	08-02-1979
		BE 857939 A	20-02-1978
		BR 7705523 A	25-04-1978
		CA 1102701 A	09-06-1981
		CH 623228 A	29-05-1981
		DK 370677 A, B,	21-02-1978
		ES 461761 A	01-05-1978
		GB 1583599 A	28-01-1981
		IT 1082290 B	21-05-1985
		JP 1247144 C	16-01-1985
		JP 53034933 A	31-03-1978
		JP 59025764 B	21-06-1984
		NL 7709220 A, B,	22-02-1978
		US 4277244 A	07-07-1981
<hr/>			
DE 4205329 A	26-08-1993	WO 9316679 A	02-09-1993
<hr/>			