



Republik
Österreich
Patentamt

(19)

(11) Nummer:

390 187 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3492/81

(51) Int.Cl.⁵ : **A61K 7/13**

(22) Anmeldetag: 7. 8.1981

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1984

(45) Ausgabetag: 26. 3.1990

(30) Priorität:

8. 8.1980 FR 8017616 beansprucht.
16. 6.1981 FR 8111872 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 196564 AT-PS 200263 AT-PS 275048 AT-PS 276636
CH-PS 330680 CH-PS 524370 DE-AS1017750 DE-AS1467776
DE-AS1467777 DE-OS1492207 DE-OS2717766 DE-OS2913808

(73) Patentinhaber:

L'OREAL
F-75008 PARIS (FR).

(72) Erfinder:

METTRIE ROLAND DE LA
ASNIERES (FR).
CANIVET PATRICK
PARIS (FR).

(54) WÄSSRIGE FÄRBEMITTEL ZUR DIREKTFÄRBUNG MENSCHLICHER HAARE

AT 390 187 B

Die Erfindung betrifft wäßrige Färbemittel mit einer Kombination aus direktziehenden violetten N-hydroxyalkylsubstituierten 2-NO₂-1,4-phenylendiaminen und gelben substituierten o- oder p-NO₂-Anilinen, sowie gegebenenfalls weiteren direkt aufziehenden Farbstoffen, neben bei Haarfärbemitteln üblichen Bestandteilen zur Direktfärbung menschlicher Haare.

5 Man verwendet häufig bei der Färbung von Haaren Farbstoffkombinationen, welche es ermöglichen, variierende Nuancen zu erhalten. So hat man, um natürliche Färbungen zu erhalten, kapillare Färbemittel verwendet, welche violette Nitro-Direktfarbstoffe in Verbindung mit gelben Nitro-Direktfarbstoffen enthalten.

10 Eine Schwierigkeit tritt dann auf, wenn solche Farbstoffkombinationen auf Haaren angewendet werden, deren Empfindlichkeit bei der Kapillarfärbung sich von der Wurzel bis zur Spitze unterscheidet. Dabei handelt es sich insbesondere um Haare, deren Wurzeln natürlich sind, deren Spitzen jedoch schon verschiedenen Behandlungen, wie Entfärbungen oder Dauerwellbehandlungen, unterworfen worden sind. In diesem Fall ist sehr schwierig, eine gute einheitliche Färbung von der Wurzel bis zur Haarspitze zu erhalten, welche zeitlich stabil ist, wenn man zwei oder mehrere Farbstoffe in Kombination verwendet. In der Tat stellt man in diesem Fall verschiedene Färbungen gemäß dem Empfindlichkeitsgrad der Haare fest.

15 Die DE-OS 1 492 207 (Unilever) beschreibt ein Direktfärbemittel, welches auf teilweise dauergewellte Haare aufgetragen werden kann. Diese Zusammensetzung weist als Violettfarbstoff monosubstituierte 2-Nitro-1,4-phenylendiamin-N-hydroxyalkyl und als gelbe Farbstoffe Nitro-o-phenylendiamine auf, die eine nicht-substituierte Aminogruppe und eine durch Hydroxyalkyl disubstituierte Aminogruppe aufweisen. Wie später noch genauer beschrieben, sind die gemäß vorliegender Erfindung eingesetzten Violettfarbstoffe verschieden, da sie eine von zwei Aminogruppen tragen, welche disubstituiert ist, und die gelben Farbstoffe gemäß Erfindung sind völlig verschieden, da sie o- oder p-Nitroaniline sind, die eine einzige Aminogruppe aufweisen. Zum Vergleich wurde ein Färbetest mit Färbemitteln gemäß der DE-OS 1 492 207 und gemäß vorliegender Erfindung durchgeführt, der weiter unten beschrieben ist.

25 Die DE-AS 1 017 750 (Kleinol) und die AT-PS 200 263 sowie auch die CH-PS 330 680 beschreiben die Kombination von violetten und gelben Nitrofarbstoffen. Als Direktfärbemittel können gemäß diesen Patentschriften als violette Farbstoffe ein trisubstituiertes 2-Nitro-paraphenylendiamin-hydroxyalkyl wie z. B. 1-(di-β-äthylolamino)-4-(β-äthylolamino)-3-nitrobenzol in Kombination mit einem gelben Nitrofarbstoff vorliegen. Es handelt sich tatsächlich um Nitro-m-aminophenole oder Nitro-m-phenylendiamine.

30 Die CH-PS 524 370 beschreibt Direktfärbemittel mit einem Gehalt an 2-Nitro-p-phenylendiamin und kann auch andere Nitrofarbstoffe enthalten, wie Nitro-o-phenylendiamin oder Nitro-p-phenylendiamin sowie deren alkoylierte oder hydroxyalkoylierte Derivate. Diese Druckschrift offenbart keinesfalls die Kombination von violetten und gelben Farbstoffen.

35 Die AT-PS 276 636 beschreibt ein Verfahren zum Haarfärben unter Verwendung von 2-Nitro-p-phenylendiaminen, unter denen sich auch der violette Farbstoff des vorgenannten Patentes, wie das 1-Äthylamino-2-nitro-4-N,N-methyl,β-hydroxyäthyl-aminobenzol befindet. Gelbe Farbstoffe sind darin nicht erwähnt.

Endlich beschreibt die AT-PS 196 564 Farbzusammensetzungen, die stabile Farbstoffe enthalten, die durch Nitro-o- oder p-phenylendiamine gebildet sind, von denen eine einzelne Aminogruppe substituiert ist. Daher weisen diese Farbstoffe keinesfalls violette Farbstoffe auf.

40 Es wurde nun gefunden, daß man auf Haaren, deren Empfindlichkeitsgrad von der Wurzel bis zur Spitze variiert, eine natürliche Färbung erzielen kann, deren Farbnuance im wesentlichen von der Wurzel bis zur Haarspitze dieselbe ist, indem man ein Färbemittel verwendet, welches mindestens einen violetten Nitrofarbstoff und mindestens einen gelben Nitrofarbstoff, welche aus bestimmten Gruppen ausgewählt werden, enthält, und zwar insbesondere auf die Weise, daß sich der violette Farbstoff und der gelbe Farbstoff vollkommen neutralisieren, eine im wesentlichen gleiche Selektivität aufweisen und im wesentlichen die gleiche Beständigkeit gegenüber Licht, Shampooierungen und Transpiration besitzen.

45 Man bezeichnet als Selektivität eines Farbstoffes die Differenz des Aufziehens derselben auf die Kapillarfaser, je nach dem, ob dieselbe mehr oder weniger durch eine Behandlung, wie z. B. eine Dauerwelle, sensibilisiert ist.

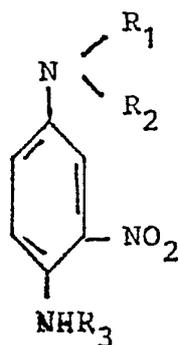
50 Es wurde festgestellt, daß, wenn man in einem Färbemittel Farbstoffe mit einer nahezu gleichen Selektivität und Stabilität verwendet, sich diese auf den von der Wurzel bis zur Spitze verschiedenen sensibilisierten Haaren unter Einwirkung von Licht, Waschungen und Transpiration gleich verhalten, und daß man so eine Färbung mit einer Nuance erhält, deren Intensität durch spätere Einwirkungen vermindert werden kann, aber deren Schimmer (reflet) von der Wurzel bis zur Haarspitze gleich bleibt, ungeachtet der Unterschiede in der Sensibilisierung des Haares bei der Färbung, wenn man von der Wurzel bis zur Haarspitze übergeht.

55 So werden sich z. B. ein violetter Farbstoff und ein gelber Farbstoff von nahezu analoger Selektivität und Beständigkeit, welche z. B. beide stärker auf die Haarspitzen aufziehen, welche einer Dauewellbehandlung unterzogen wurden, auf die gleiche Weise durch Licht, Waschungen oder Transpiration abschwächen, sodaß der Schimmer der Farbnuance von der Wurzel bis zur Haarspitze erhalten bleiben wird, da sich die beiden Farbstoffe gleich verhalten werden.

60 Das erfindungsgemäße Färbemittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen violetten Nitrofarbstoff mit einer Farbnuance nach Munsell von 7,5 P bis 10 PB, ausgewählt unter den N-substituierten 2-Nitro-p-phenylendiaminen der folgenden Formel

5

10



(I)

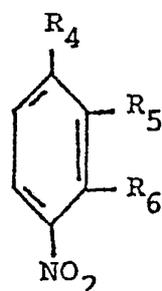
15

worin R_1 die β -Hydroxyäthylgruppe, R_2 eine β -Hydroxyäthyl- oder Methylgruppe, R_3 eine β -Hydroxyäthyl- oder Methylgruppe bedeuten oder R_3 eine β -Aminoäthylgruppe darstellt, wenn R_2 eine β -Hydroxyäthylgruppe ist, und mindestens einen gelben Nitrofarbstoff mit einer Farbnuance von Munsell von 10 Y bis 2,5 Y, ausgewählt unter den o- oder p-Nitroanilinen gemäß der folgenden Formel

20

25

30



(II)

35

40

45

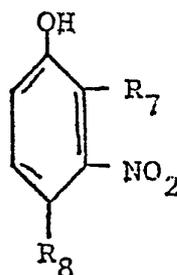
worin R_4 Wasserstoff bedeutet, R_5 eine Isopropylgruppe und R_6 eine Aminogruppe darstellen, oder R_4 die β -Hydroxyäthylloxygruppe bedeutet, R_5 Wasserstoff und R_6 die Methylaminogruppe oder die β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellen, oder wenn R_4 die β ,Gamma-Dihydroxypropyloxygruppe darstellt, R_5 Wasserstoff und R_6 eine Amino-, Methylamino- oder β -Hydroxyäthylaminogruppe bedeuten, oder wenn R_4 eine β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellt, R_5 eine Methoxygruppe und R_6 Wasserstoff bedeuten, oder wenn R_4 eine Methoxygruppe darstellt, R_5 Wasserstoff und R_6 eine β -Hydroxyäthylaminogruppe, β -Hydroxypropylaminogruppe oder β ,Gamma-Dihydroxypropylaminogruppe bedeuten, umfaßt, wobei der violette und der gelbe Farbstoff jeweils in einem Verhältnis der Gewichtskonzentrationen von 1:1 bis 3:1 bei einer Gesamtkonzentration von 0,04 Masse-% bis 2,5 Masse-% vorgesehen sind, und die Farbstoffe in einem solchen Verhältnis vorliegen, daß deren Selektivitätskoeffizienten praktisch ident sind und dieselben einen Wert von 3 bis 8, bestimmt bei einer Konzentration zwischen 0,1 und 0,6 Masse-%, aufweisen, wobei gegebenenfalls als weitere direktaufziehende Farbstoffe andere Nitroaminobenzol-Farbstoffe mit einer niedrigeren Selektivität als die der obligaten violetten und gelben Nitrofarbstoffe, sowie organische Lösungsmittel und oberflächenaktive Substanzen enthalten sind, wobei das Färbemittel einen pH-Wert zwischen 6 und 11 aufweist.

Nach einem weiteren Kennzeichen der Erfindung sind als andere Nitroaminobenzolfarbstoffe ein oder mehrere Farbstoffe aus der Familie der 3-Nitroaminophenole gemäß nachstehender Formel enthalten:

50

55

60

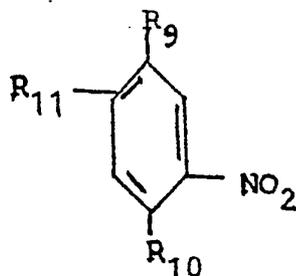


(III)

worin R_7 Wasserstoff bedeutet und R_8 eine Aminogruppe oder eine β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellt, oder R_7 eine Aminogruppe darstellt und R_8 Wasserstoff bedeutet. Weiters können als andere Nitroaminobenzolfarbstoffe ein oder mehrere Farbstoffe aus der Familie der Nitro-aminobenzole gemäß folgender Formel enthalten sein:

5

10



(IV)

15

20

worin R_9 eine Hydroxygruppe darstellt, R_{10} Wasserstoff und R_{11} eine N- β -Hydroxyäthylaminogruppe bedeuten, oder R_9 eine β -Hydroxyäthoxygruppe oder β , γ -Dihydroxypropyloxygruppe darstellt, R_{10} eine N- β -Hydroxyäthylaminogruppe und R_{11} Wasserstoff bedeuten. Die anderen Farbstoffe gemäß den Formeln (III) und/oder (IV) können in einer Konzentration von 0,001 bis 2,5 Masse-% enthalten sein. Als organische Lösungsmittel können Alkohole, Glykole oder Glykoläther in Konzentrationen zwischen 0,5 und 20 Masse-%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Masse-%, in einem wäßrigen Vehikel enthalten sein. Weiters können als oberflächenaktive Substanzen anionische, kationische, amphotere oder nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen oder deren Gemisch in Konzentrationen zwischen 0,05 und 50 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Masse-% insbesondere Fettamide in Konzentrationen zwischen 0,05 und 10 Masse-% vorgesehen sein. Gemäß einem weiteren Kennzeichen der Erfindung kann das Mittel Verdickungsmittel in Konzentrationen zwischen 0,5 und 15 Masse-% umfassen.

25

30

Es ist bekannt, daß nach der Beziehung von Munsell eine Farbe durch die folgende Formel definiert wird:

HV/C

35

worin die drei Parameter jeweils die Nuance oder "hue" (H), die Intensität oder "value" (V) und die Reinheit oder "chromaticité" (C) bedeuten, wobei der Schrägstrich auf einem einfachen Übereinkommen beruht,

Die Nuance H kann durch eine Zahl ausgedrückt werden, der ein oder zwei Buchstaben folgen, welche die Farbe charakterisieren, wobei P z. B. violett, B blau und Y gelb bedeuten.

40

Im Hinblick auf die Beziehung von Munsell wird auf eine Veröffentlichung in "Official Digest", April 1964, Seite 375, Fig. 2, hingewiesen.

(ASTDM - 1535 - 62).

45

Da die Selektivität einer Farbe mit ihrer Konzentration variiert, ist es für einen bestimmten Farbstoff rationeller, dessen Selektivitätskoeffizienten bei einer gegebenen Konzentration zu bestimmen. Dieser Koeffizient erlaubt es, verschiedene Farbstoffe untereinander zu vergleichen.

Der Selektivitätskoeffizient eines Farbstoffes kann auf die folgende Weise bestimmt werden:

Man färbt eine natürliche, nicht sensibilisierte Haarsträhne, d. h. eine Haarsträhne, welche nicht einer Dauerwellbehandlung unterworfen wurde, mit Hilfe eines Färbemittels, welches den Farbstoff X in einer Gewichtskonzentration C_0 enthält, unter konstanten Färbebedingungen im Hinblick auf den verwendeten Träger, den pH-Wert, die Temperatur etc. Man erhält eine Intensität V_0 .

50

Dann färbt man eine sensibilisierte Haarsträhne, d. h. eine Haarsträhne, welche einer Dauerwellbehandlung unterworfen wurde, unter den gleichen Färbebedingungen, wobei jedoch die Färbemittel abnehmende Gewichtskonzentrationen an Farbstoff X, C_1, C_2, \dots, C_n enthalten.

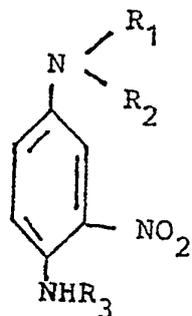
55

Man ermittelt die Konzentration C_n , für welche man die gleiche Intensität auf der sensibilisierten Haarsträhne erhält, wie auf der nicht sensibilisierten mit der Konzentration C_0 an Farbstoff X.

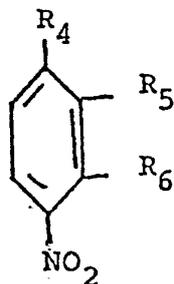
Der Selektivitätskoeffizient des Farbstoffes X bei der Konzentration C_0 in dem gegebenen Träger wird dann entsprechend folgender Beziehung definiert:

$$S_{Co} = C_0/C_n$$

Selektivitätskoeffizienten sind als praktisch ident anzusehen, wenn sie sich nicht um mehr als ungefähr ± 1 Einheit unterscheiden. Gemäß Erfindung werden - wie bereits gesagt - als violette Farbstoffe N-substituierte 2-Nitro-p-phenylendiamine der folgenden Formel eingesetzt:



worin R_1 den β -Hydroxyäthylrest bedeutet, R_2 den β -Hydroxyäthylrest oder Methyl darstellt und R_3 einen β -Hydroxyäthyl- oder Methylrest oder den β -Aminoäthylrest bedeutet, wenn R_2 den β -Hydroxyäthylrest darstellt. Als gelbe Farbstoffe werden o- oder p-Nitroaniline entsprechend der nachfolgenden Formel verwendet:



worin R_4 Wasserstoff bedeutet, R_5 die Isopropylgruppe und R_6 die Aminogruppe darstellt, oder wenn R_4 die β -Hydroxyäthoxygruppe bedeutet, R_5 Wasserstoff ist und R_6 die Methylamino- oder β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellt, oder wenn R_4 die β ,Gamma-Dihydroxypropyloxygruppe darstellt, R_5 Wasserstoff ist und R_6 eine Aminogruppe, Methylaminogruppe oder β -Hydroxyäthylaminogruppe bedeutet, oder wenn R_4 die β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellt, R_5 die Methoxygruppe und R_6 Wasserstoff bedeutet, oder wenn R_4 die Methoxygruppe darstellt, R_5 Wasserstoff ist und R_6 die β -Hydroxyäthylaminogruppe, β -Hydroxypropylaminogruppe oder β ,Gamma-Dihydroxypropylaminogruppe bedeutet.

Es wurde nun festgestellt, daß die vorstehend genannten Farbstoffe, wenn sie in Kombination in einem Färbemittel verwendet werden, es nicht nur ermöglichen, neutrale und natürliche Färbungen zu erhalten, deren Schimmer beibehalten wird, wenn man von den nicht sensibilisierten zu den sensibilisierten Haarpartien übergeht und nur gemindert wird, ohne durch Licht, Schampooierungen und Transpiration modifiziert zu werden, sondern daß diese Farbstoffe auch diesbezüglich eine sehr interessante Eigenschaft aufweisen, daß sie nicht mutagen oder nur sehr schwach mutagen sind.

In der vorliegenden Beschreibung wurde der nicht mutagene Charakter der Farbstoffe durch den Ames-Test an Salmonella Typhimurium ohne oder mit S9-Mixtur, aktiviert oder nicht aktiviert mit Arochlor (vorherige Behandlung der Ratten mit Arochlor) und zwar an den 5 Stämmen TA 1535, TA 1537, TA 100, TA 1538 und TA 98 ermittelt.

Der Ames-Test wird insbesondere in den nachfolgenden Veröffentlichungen beschrieben:

-Ames B. N.; Kammen H. O.; Yamasaki E. "Cyes are mutagenic; Identification of a variety of mutagenic Ingredients" Proc. Nat. Acad. Sci. USA, Band 72, Nr. 6, Seiten 2423 - 2427 (Juni 1975).

-Ames B. N.; J. Mc Cann und E. Yamasaki, "Methodes for detecting carcinogens and mutagens with Salmonella mammlian microsome mutagenicity test", Mutation Res.; 31 (1975), Seiten 347 - 364.

5 Eine Verbindung ist dann als sehr schwach mutagen zu bezeichnen, wenn die Zahl der Revertanten der Verbindung des getesteten Produktes bei einer Konzentration von 500 µg kleiner ist als das Zweifache der Zahl der Revertanten der Vergleichsverbindung. Ein solcher Test von B. N. Ames, J. Mc Cann und E. Yamasaki im oben genannten Artikel beschrieben, wird von diesen Autoren als negativ angesehen.

10 Gemäß Erfindung beträgt die Summe der Konzentrationen der violetten Farbstoffe und der gelben Farbstoffe in den Färbemitteln 0,04 bis 2,5 Masse-%, wie dies bereits weiter oben angeführt wurde.

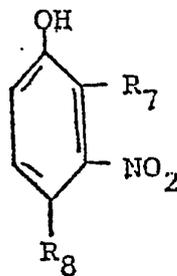
Die Färbemittel gemäß der Erfindung können außer den vorstehend angegebenen violetten Farbstoffen und gelben Farbstoffen als Zusatzfarbstoffe andere Nitrofarbstoffe, wie oben angegeben, enthalten, welche es ermöglichen, mehr oder weniger rote und mehr oder weniger goldene oder kupferfarbene Nuancen, mit verschiedenem ästhetischen und natürlichem Schimmer zu erhalten. Diese Farbstoffe müssen stets eine niedrigere Selektivität als die der violetten und gelben Farbstoffe gemäß Formel (I) und (II) aufweisen.

15 Besonders geeignete Farbstoffe zur Verwendung in Verbindung mit den vorstehend genannten violetten und gelben Farbstoffen stellen die 3-Nitro-aminophenole der folgenden Formel dar:

20

25

30



(III)

35

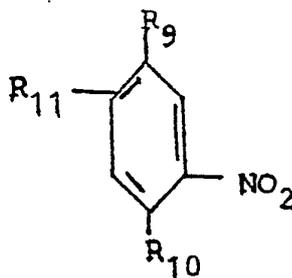
worin R₇ Wasserstoff bedeutet und R₈ eine Aminogruppe oder eine β-Hydroxyäthylaminogruppe darstellt, oder R₇ eine Aminogruppe und R₈ Wasserstoff bedeutet.

Weitere hierzu besonders geeignete Farbstoffe sind die orangefarbenen bis gelben Nitro-aminobenzole entsprechend der folgenden Formel:

40

45

50



(IV)

55 worin R₉ eine Hydroxygruppe bedeutet, R₁₀ Wasserstoff darstellt und R₁₁ die Gruppe N-β-Hydroxyäthylamino bedeutet, oder R₉ die Gruppe β-Hydroxyäthoxy oder β,γ-Dihydroxypropoxy darstellt, R₁₀ eine N-β-Hydroxyäthylaminogruppe und R₁₁ Wasserstoff bedeutet.

Es wurde im übrigen festgestellt, daß die Farbstoffe gemäß der vorstehend genannten Formeln (III) und (IV) den Vorteil aufweisen, daß sie im Ames-Test sich als nicht mutagen oder sehr schwach mutagen erweisen.

60 Die Färbemittel gemäß der Erfindung können 0,001 bis 2,5 Masse-%, vorzugsweise 0,005 bis 1,5 Masse-%, eines Farbstoffes oder mehrerer Farbstoffe der vorstehenden Formeln (III) und/oder (IV) enthalten.

Die Färbemittel gemäß der Erfindung können in einem wässrigen Vehikel außer den vorstehend definierten Nitro-Direktfarbstoffen ein Lösungsmittel, z. B. einen Alkohol, wie Äthylalkohol, Isopropylalkohol oder Benzylalkohol oder ein Glykol oder einen Glykoläther, wie z. B. Butylglykol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Äthylcellosolve, Carbitol oder Butylcarbitol, in Konzentrationen zwischen 0,5 und 20 Masse-%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Masse-%, enthalten.

Sie können außerdem anionische, kationische, amphotere oder nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen oder deren Gemisch in Konzentrationen von im allgemeinen zwischen 0,05 und 50 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Masse-%, enthalten.

Als Beispiele sind unter den anionischen oberflächenaktiven Substanzen, welche allein oder im Gemisch verwendet werden, die Alkalisalze, die Magnesiumsalze, die Ammoniumsalze, die Aminsalze und die Alkanolaminsalze der folgenden Verbindungen zu nennen:

- Alkylsulfate, Alkyläthersulfate, Alkylamidsulfate, gegebenenfalls äthoxyliert,
- Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, Alpha-Olefinsulfonate,
- Alkylsulfoacetate,

wobei die Alkylreste dieser Verbindungen eine lineare Kette mit 12 bis 18 C-Atomen aufweisen,

- Fettsäuren, wie Laurylsäure, Myristinsäure, Oleinsäure, Rizinolsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Säuren von Copraöl oder hydriertem Copraöl, Carbonsäuren von Polyglykoläthern.

Unter den kationischen oberflächenaktiven Substanzen, welche allein oder im Gemisch verwendet werden können, sind insbesondere zu nennen:

- Salze von Fettaminen,
- quaternäre Ammoniumsalze, wie die Chloride und Bromide von Alkyldimethylbenzylammonium, Alkyltrimethylammonium, Alkyldimethylhydroxyäthylammonium, Dimethyldistearylammonium,
- Alkylpyridiniumsalze,
- Imidazolinderivate.

Außerdem sind die Verbindungen mit kationischem Charakter zu nennen, wie die Aminoxide.

Unter den amphoteren oberflächenaktiven Substanzen, welche verwendet werden können, sind insbesondere zu nennen:

- Alkylamino- mono- und -dipropionate,
- Betaine, wie Alkylbetaine, N-Alkyl-sulfo-betaine, N-Alkylamino-betaine, wobei die Alkylreste von 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen,
- Cycloimidinium-Verbindungen, wie Alkylimidazoline.

Unter den nicht-ionischen oberflächenaktiven Substanzen, welche gegebenenfalls im Gemisch mit den vorstehenden anionischen und/oder kationischen oberflächenaktiven Verbindungen verwendet werden können, sind zu nennen:

- Kondensationsprodukte eines Monoalkohols, eines Alpha-Diols, eines Alkylphenols oder eines Amids mit Glycidol, z. B. den Verbindungen der Formel $R-CHOH-CH_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2)_{n_2}-H$, worin R einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen bedeutet, und deren Gemische, wobei die aliphatische Kette Äther-, Thioäther- und Hydroxymethylengruppen aufweisen kann und n_2 eine ganze Zahl, wie $1 \leq n_2 \leq 10$ bedeutet; Verbindungen der Formel $RO-[C_2H_3O(CH_2OH)]_{n_3}-H$, worin R einen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, und im weiteren gilt $1 \leq n_3 \leq 10$;

- polyäthoxylierte oder polyglycerolierte Alkohole, Alkylphenole oder Fettsäuren mit einer linearen Fettkette von C_8 bis C_{18} ,

- Kondensate von Äthylen- oder Propylenoxid mit Fettalkoholen,

- polyäthoxylierte Fettsäureamide,
- polyäthoxylierte Fettamine.

Die Färbemittel gemäß der Erfindung können außerdem Fettsäureamide enthalten, wie Mono- und Di-äthanolamide der Säurederivate von Copra, von Laurylsäure oder Oleinsäure in Konzentrationen zwischen 0,05 und 10 Masse-%.

Die Färbemittel gemäß der Erfindung können außerdem Verdickungssubstanzen enthalten, wie Natriumalginat und Gummi arabicum oder Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropylcellulose, in Konzentrationen zwischen 0,5 und 15 Masse-%.

Außer den vorstehend genannten Bestandteilen können sie Hilfstoffe aufweisen, wie Parfume, Konservierungsmittel und Sequestrierungsmittel.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Färbemittel liegt zwischen 6 und 11, vorzugsweise zwischen 8 und 10.

Der pH-Wert wird mit einem Alkalisierungsmittel eingestellt, wie Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Ammoniak, Ammonium-, Kalium- oder Natriumcarbonat, Natriumhydroxid; oder er wird mit einem Säuerungsmittel eingestellt, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Weinsäure, Essigsäure, Milchsäure oder Zitronensäure.

Die Färbemittel gemäß der Erfindung können in verschiedenen üblichen Formen vorliegen, wie z. B. als verdickte Flüssigkeiten, schäumende Flüssigkeiten, Aerosolschäume, etc..

Sie können auf natürliche, natürliche dauergewellte oder auf stark oder leicht entfärbte, gegebenenfalls dauergewellte Haare aufgetragen werden.

5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform unterwirft man die Haare einer aufhellenden Behandlung entweder mit Hilfe von ammoniakalischer oder alkalischer Agentien, wie aliphatische Amine oder aliphatische Hydroxyverbindungen enthaltender Wasserstoffperoxidlösung, oder mittels einer ammoniakalischen Lösung von Peroxiden oder alkalischen Persalzen, wie Natriumperoxid, Kaliumperoxid, Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxid oder Additionsverbindungen von Wasserstoffperoxid und organischen Verbindungen, wie
10 Melaninperhydrat, wobei diese Aufzählung nicht beschränkend ist.

Man trägt diese aufhellende Lösung auf die Haare auf, läßt 5 bis 30 Minuten lang je nach der Art der gewünschten Aufhellung einwirken, spült anschließend mit Wasser und trägt das Färbemittel gemäß der Erfindung auf, läßt dieses 10 bis 30 Minuten lang bei Raumtemperatur einwirken; die Haare werden daraufhin gespült und getrocknet. Nach einer anderen Variante trägt man gleichzeitig auf das Haar die Aufhellungslösung und das Färbemittel gemäß der Erfindung auf. Nach einer 15- bis 30-minütigen Einwirkungszeit spült man die
15 Haare und trocknet sie.

Die Färbemittel gemäß der Erfindung erlauben es, in allen Fällen auf dauergewellten Haaren eine einheitliche Färbung in einer Farbnuance zu erzielen, deren Schimmer von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten wird, ohne durch Licht, Waschungen oder Transpiration modifiziert zu werden.

20

Vergleichsversuch

Im folgenden werden die Nuancen und Selektivität von Färbemitteln, die mit Direktfarbstoffen gemäß der DE-OS 1 492 207 (Unilever) erkalten werden, diskutiert.

Als Farbstoffe dienen:

25 Violetter Farbstoff (A): 1-Nitro-2,5-di-(beta-Hydroxyäthylamino)-benzol oder 1,4-di-(beta-Hydroxyäthylamino)-2-nitrobenzol.

Gelber Farbstoff (B): N,N-(beta Hydroxyäthyl)amino-2 nitro-5-anilin oder 1-bis-(beta-Hydroxyäthyl)-amino-2-amino-4-nitrobenzol

30 I. Nuancen auf entfärbten Haaren

Die Färbungen wurden auf entfärbten Haaren mit den gemäß Anmeldung Minimal- und Maximalkonzentrationen von 0,03 % und 1,25 % durchgeführt.

A. Zusammensetzung der Färbemittel:

35

Lösung 1:

- Farbstoff A0,03 g
 - Laurylsäureamid1,00 g
 - Laurylsäure1,00 g
 40 - Butylglykol6,00 g
 - Hydroxyäthylzellulose5,00 g
 - Äthanolamin so viel wie notwendig auf pH = 9
 - Wasser so viel wie notwendig auf 100 g

45

Lösung 2:

Gleich wie Lösung 1, wobei jedoch Farbstoff B eingesetzt wird.

Lösung 3:

50 Wie Lösung 1, jedoch mit 1,25 g Farbstoff A.

Lösung 4:

Wie Lösung 3, jedoch mit Farbstoff B.

B. Färbungen:

55 Die Färbungen wurden auf Haarlocken von etwa 1 g Gewicht und mit Hilfe von 2 g Färbelösung durchgeführt. Nach einer Einwirkungszeit von etwa 20 min bei Umgebungstemperatur wurden die Haare gespült, шампוניert, nochmals gespült und getrocknet.

Erhaltene Nuancen: Die Nuancen der Locken wurden nach dem System Munsell bewertet:

60

Locke 1: 6,85 YR 6,2/2,6 (Farbstoff violett A)
 Locke 2: 2,3 Y 7,1/4,0 (Farbstoff gelb B)
 Locke 3: 0,4 RP 2,7/4,4 (Farbstoff violett A)
 Locke 4: 10 YR 6,1/8,6 (Farbstoff gelb B)

Man kann feststellen, daß die mit den Zusammensetzungen A und B erhaltenen Nuancen, nämlich 6,85 YR und 0,4 RP für den violetten Farbstoff sowie 2,3 Y und 10 YR für den gelben Farbstoff nicht innerhalb der Grenzen gemäß der vorliegenden Erfindung liegen, welche Konzentrationen auch immer eingesetzt werden, wobei diese Grenzen im anhängenden Kreis nach Munsell eingezeichnet sind.

II. Untersuchung der Selektivität

Es wurden auf der unteren Hälfte dauergewellte Locken aus grauem Haar mit einem 90 %-Anteil weißer Haare gefärbt, um eventuelle Unterschiede in der Färbung auf den sensibilisierten und auf den natürlich belassenen Stellen festzustellen.

Färbelösung: Entsprechend der genannten Lösung 1, wobei jedoch 0,5 g Farbstoff A und 0,5 g Farbstoff B enthalten waren.

Die Anwendung des Färbemittels und die Entwicklung der Nuancen entsprachen dem Abschnitt I.

Der Farbunterschied zwischen dem nicht-sensibilisierten und dem dauergewellten Abschnitt wird durch die folgende Formel von Nickerson angegeben:

$$\Delta E = 0,4 Co dH + 6 dV + 3 dC$$

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

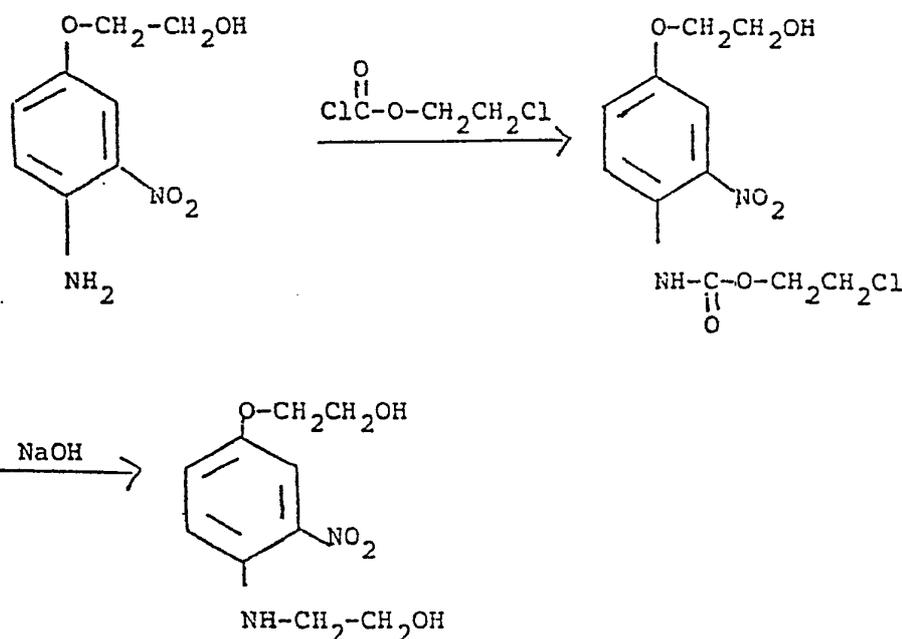
Naturbelassener Abschnitt	Sensibilisierter Abschnitt	dH	dV	dC	ΔE
1,15 YR 3,8/1,8	5,45 R 2,7/2,1	5,7	1,1	0,3	11,6

Der aufgezeigte Farbunterschied ΔE von 11,6 gemäß dem System Nickerson ist beträchtlich und es läßt sich aufgrund der Nuancenverschiedenheiten ("Hue") feststellen, daß die Färbemittel gemäß der DE-OS 1 492 207 selektiv sind, was bedeutet, daß sie auf den sensibilisierten Abschnitten und auf den naturbelassenen Abschnitten verschieden haften.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden durch die Beispiele näher erläutert, wobei Herstellungsvorschriften für Fakultativzusätze vorangestellt sind.

Herstellungsbeispiel 1

Herstellung von (3-Nitro-4-N- β -hydroxyäthylamino-phenoxy)-äthanol



1. Schritt

Herstellung von [(2-Nitro-4-β-hydroxyäthoxy)phenyl] β-chloräthylcarbamat

Als Ausgangsmaterial wird (3-Nitro-4-amino-phenoxy)-äthanol verwendet, welches in Beispiel 1 der FR-PS 2 290 186 beschrieben ist.

5 Man löst 4 Mol (792 g) (3-Nitro-4-amino-phenoxy)-äthanol in 1600 ml Dioxan. Dann gibt man 2,4 Mol (240 g) Calciumcarbonat zu. Man erhöht die Temperatur auf ca. 90 °C und gibt dann unter Rühren allmählich 4,8 Mol (686 g) β-Chloräthylchloroformiat zu. Nach Beendigung der Zugabe setzt man die Erwärmung auf 90 °C weitere 30 Minuten lang fort. Man filtriert das warme Reaktionsgemisch. Das abgekühlte Filtrat wird mit Petroläther verdünnt, um das gesuchte Produkt auszufällen, welches nach Umkristallisierung mit Hilfe von
10 Dioxan und Trocknen im Vakuum bei 119 °C schmilzt.

2. Schritt

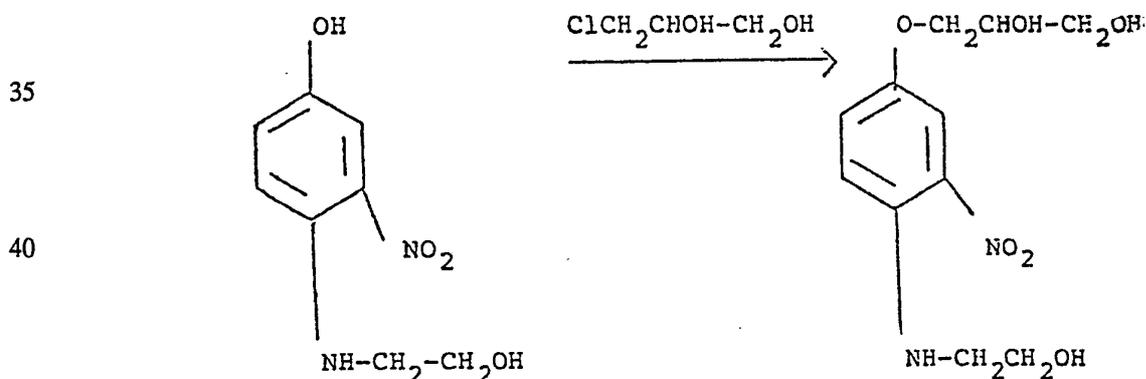
Herstellung von (3-Nitro-4-N-β-hydroxyäthylamino)phenoxy- äthanol

15 Man gibt 0,1 Mol (30,45 g) β-Chloräthyl [2-nitro-4-β-hydroxyäthoxy- phenyl] carbamat in 62 ml Wasser, dann gibt man innerhalb einiger Minuten unter Rühren langsam 10 ml 10 N Natriumhydroxidlösung zu. Die Temperatur steigt auf ca. 60 °C. Man erhöht daraufhin die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 70 °C und gibt dann unter Rühren 22 ml 10 N Natriumhydroxid zu. Man setzt das Rühren 15 Minuten lang bei 70 °C fort. Nach dem Abkühlen zentrifugiert man das gesuchte Produkt, welches nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkristallisieren in Methanol bei
20 82 °C schmilzt.

	<u>Analyse</u>	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₅ N ₂	Gefunden
25	C %	49,58	49,72
	H %	5,33	5,82
	N %	11,57	11,62
	O %	33,03	33,00

Herstellungsbeispiel 2

30 Herstellung von (3-Nitro-4-N-β-hydroxyäthylamino-phenyl)-β-Gamma-dihydroxypropyläther



Man löst 0,2 Mol (39,6 g) 3-Nitro-4-N,β-hydroxyäthylamino-phenol in 125 ml 2 N Natriumhydroxidlösung. Zu dieser, zuvor auf ca. 90 °C erwärmten Lösung gibt man 0,25 Mol (27,5 g) 1-Chloro-2,3-propandiol. Man setzt das Erwärmen weitere 2 h lang fort. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches, wird letzteres mittels Äthylacetat extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bis zur Trockne erhält man 29 g des gesuchten
50 Produktes in Form orangefarbener Kristalle.

Nach Umkristallisieren in Isopropanol und Trocknen im Vakuum schmilzt das Produkt bei 102 °C.

	<u>Analyse</u>	Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₆	Gefunden
55	C %	48,52	48,53
	H %	5,92	5,88
	N %	10,29	10,29
	O %	35,26	35,15

Beispiel 1

Vorbehandlung:

Es wird eine Aufhellungslösung hergestellt, indem man 30 g Wasserstoffperoxid zu 6 Masse-% H₂O₂ mit 10 g einer wässrigen Lösung mischt, welche 3,5 % Ammoniak und 4 % Hydroxyäthylcellulose enthält. Man trägt diese Lösung auf Haare auf, welche man einige Zeit vorher einer Dauerwellbehandlung unterzogen hat, welche man als Haare mit dauergewellten Spitzen bezeichnet.

Man läßt 15 Minuten lang einwirken und spült dann mit Wasser.

Es wird folgendes erfindungsgemäßes Färbemittel hergestellt:

10	N ¹ -Methyl, N ⁴ , N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-2-nitro- p-phenylendiamin (violett)	2,5 g
	[(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol] (gelb)	1,1 g
	(3-Nitro-4-N-β-hydroxyäthylamino-phenoxy)-äthanol	0,15 g
15	3-Nitro 4-β-hydroxyäthylamino-phenol	0,18 g
	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
20	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

Dieses Mittel wird auf Haare mit dauergewellten Spitzen aufgetragen, wobei die Haare der vorstehend beschriebenen aufhellenden Vorbehandlung unterzogen worden waren. Dieses Mittel verleiht nach 30-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser den Haaren eine perlmutt-schimmernde goldblonde Färbung. Der Schimmer der Farbnuance wird von der Wurzel bis zur Spitze beibehalten, ohne infolge von Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

Beispiel 2

Man trägt auf Haare mit dauergewellten Spitzen die Aufhellungslösung von Beispiel 1 sowie gleichzeitig das folgende Färbemittel auf:

35	N ¹ -Methyl, N ⁴ , N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-2-nitro- p-phenylendiamin (violett)	2,5 g
	(4-Nitro -3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	1 g
	3-Nitro-2-amino phenol	1,75 g
	(3-Nitro-4-β-hydroxyäthylamino phenol	5 g
	(3-Nitro-6-N-β-hydroxyäthylamino)phenol	1,5 g
40	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
45	Wasser bis auf	1000 g

Dieses Mittel verleiht den Haaren nach 30-minütiger Einwirkung bei Raumtemperatur und anschließender Spülung eine intensive kupferrote Färbung. Man stellt fest, daß diese Färbung an den Spitzen intensiver ist, aber der Schimmer der Nuance wird von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten. Er wird vermindert, ohne daß er infolge von Licht oder Schweiß modifiziert wird.

Beispiel 3

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

55	N ¹ -Methyl, N ⁴ , N ⁴ bis-(β-hydroxyäthyl) 2-nitro- p-phenylendiamin (violett)	2,5 g
	(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	1 g
	(3-Nitro-4-N-β-hydroxyäthylamino-phenyl)- β-Gamma-dihydroxypropyläther	2 g
60	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g

	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
5	Wasser bis auf	1000 g

Wenn dieses Mittel 30 Minuten lang auf natürliches Haar mit dauergewellten Spitzen aufgetragen wird, so verleiht es diesem nach dem Spülen und Trocknen eine kupfer-mahagoni-hellblonde Färbung.

Die gleichen Beobachtungen, wie im vorstehenden Beispiel werden hinsichtlich des Farbschimmers gemacht.

10 Beispiel 4

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
15	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -tri(β-hydroxyäthyl)-2-nitro-	
	p-phenylendiamin (violett)	7,0 g
	2-Isopropyl o-nitroanilin (gelb)	3,8 g
20	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

Man trägt dieses Mittel auf Haare auf, welche der aufhellenden Vorbehandlung von Beispiel 1 unterzogen wurden. Nach 30-minütiger Einwirkungszeit bei Raumtemperatur spült man die Haare und trocknet sie. Diese Lösung verleiht den Haaren eine sehr einheitliche natürliche Färbung. Man stellt fest, daß diese Färbung an den dauergewellten Partien, d. h. an den Spitzen, wesentlich intensiver ist, daß jedoch der Schimmer der Farbnuance von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten wird. Er wird gemindert, ohne durch Licht oder Transpiration modifiziert zu werden.

30 Beispiel 5

Man trägt auf an den Spitzen dauergewellten Haaren die Aufhellungslösung von Beispiel 1 und gleichzeitig folgendes Färbemittel auf:

	Laurylamid	15 g
35	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-	
	2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	0,5 g
40	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	0,3 g
	Monoäthanolamin bis auf	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

45 Dieses Mittel verleiht nach 20-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche natürliche Farbe. Man stellt fest, daß man im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erhält, wie in Beispiel 1.

Beispiel 6

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

50	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
55	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-	
	2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	2,0 g
	(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	0,8 g
	Monoäthanolamin bis auf	pH 9
60	Wasser bis auf	1000 g

Man trägt dieses Mittel auf natürliches, einige Wochen zuvor dauergewelltes Haar auf, läßt 15 Minuten bei Raumtemperatur einwirken und spült. Diese Lösung verleiht eine einheitliche natürliche Farbe; man beobachtet im übrigen die gleichen Resultate wie vorher.

5 Beispiel 7

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
10	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	1,4 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	0,9 g
15	3-Nitro-4-amino-phenol	0,15 g
	Monoäthanoamin bis auf	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

20 Man trägt das vorstehende Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches der aufhellenden Behandlung von Beispiel 1 unterzogen wurde, läßt 15 Minuten bei Raumtemperatur einwirken, spült dann die Haare und trocknet sie. Diese Lösung verleiht den Haaren eine sehr einheitliche natürliche Blondfärbung. Man stellt dieselben Ergebnisse fest, wie in Beispiel 1.

Beispiel 8

25 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
30	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro p-phenylendiamin (violett)	4,6 g
	3-Nitro-4-amino-phenol	0,3 g
	3-Nitro-4-(β-hydroxyäthyl)amino-phenol	0,36 g
35	(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	2,3 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

40 Man trägt dieses Mittel auf natürliches, an den Spitzen dauergewelltes Haar auf. Diese Lösung verleiht nach 20-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche dunkel-goldblonde Färbung. Der Schimmer der Farbnuance wird gleichmäßig von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten.

Beispiel 9

45 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
50	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro p-phenylendiamin (violett)	4,0 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	3,5 g
	3-Nitro 4-(β-hydroxyäthyl)amino-phenol	3,0 g
	Monoäthanolamin bis auf	pH 9
55	Wasser bis auf	1000 g

60 Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches vorher der aufhellenden Vorbehandlung von Beispiel 1 unterzogen wurde. Diese Lösung verleiht nach 20-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche, irisierende, dunkle Rotblondfärbung. Die Ergebnisse sind im übrigen identisch mit den vorstehend erhaltenen.

Beispiel 10

Man trägt auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar die aufhellende Lösung gemäß Beispiel 1 und gleichzeitig folgendes Färbemittel auf:

5	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
10	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro p-phenylendiamin (violett)	1,1 g
	(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	0,5 g
	3-Nitro-4-amino-phenol	0,06 g
15	Monoäthanolamin bis auf	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

Diese Lösung verleiht nach 25-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche natürliche hellblonde Färbung. Im übrigen stellt man die gleichen Ergebnisse wie vorher fest.

20 Beispiel 11

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
25	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro p-phenylendiamin (violett)	2,6 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	2,6 g
30	3-Nitro-4-amino-phenol	0,25 g
	3-Nitro-4-(β-hydroxyäthyl) amino-phenol	0,2 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

35 Man trägt dieses Mittel auf ein natürliches, an den Spitzen dauergewelltes Haar auf; diese Lösung verleiht nach 30-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche goldblonde Färbung. Im übrigen werden die gleichen Ergebnisse erhalten wie vorher beschrieben.

40 Beispiel 12

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
45	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	3-Nitro-4-(β-hydroxyäthyl) amino-phenol	3,5 g
	(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	2,5 g
	N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -tri(β-Hydroxyäthyl)- 2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	4,5 g
50	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

55 Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches der aufhellenden Vorbehandlung von Beispiel 1 unterzogen worden war. Diese Lösung verleiht nach 30-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche mahagoni-kastanienbraune Färbung. Im übrigen stellt man die gleichen Ergebnisse fest, wie sie vorstehend erhalten wurden.

60

Beispiel 13

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

5	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -tri(β-Hydroxyäthyl)-	
10	2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	4 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	4 g
	3-Nitro 4-(β-hydroxyäthyl) amino-phenol	4 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

15 Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches der aufhellenden Vorbehandlung von Beispiel 1 unterzogen worden war, läßt 25 Minuten lang bei Raumtemperatur einwirken, spült die Haare und trocknet sie. Diese Lösung verleiht den Haaren eine sehr einheitliche mahagonie-kastanienbraune Färbung. Man stellt außerdem im wesentlichen die gleichen Ergebnisse fest, wie sie vorstehend erhalten wurden.

Beispiel 14

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

25	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	(4-Nitro 3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	0,85 g
30	N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -tri(β-Hydroxyäthyl)-	
	2-nitro p-phenylendiamin (violett)	2,5 g
	3-Nitro 4-amino phenol	0,1 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

35 Man trägt dieses Mittel auf gemäß Beispiel 1 schwach entfärbte, an den Spitzen dauergewellte Haare auf. Diese Lösung verleiht den Haaren nach 30-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche hellblonde Färbung. Der Schimmer der Farbnuance wird von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten. Er vermindert sich, ohne durch Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

Beispiel 15

40 Man trägt auf ein vor einigen Wochen dauergewelltes Haar die aufhellende Lösung von Beispiel 1 und gleichzeitig die folgende Färbelösung auf:

45	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -tri(β-Hydroxyäthyl)-	
50	2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	1,05 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	0,55 g
	3-Nitro-4-amino-phenol	0,10 g
	3-Nitro-4-(β-hydroxyäthyl)-aminophenol	0,05 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
55	Wasser bis auf	1000 g

60 Diese Lösung verleiht nach 25-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche hellgoldblonde Färbung. Im übrigen erhält man die gleichen Ergebnisse wie vorher.

Beispiel 16

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

5	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	0,65 g
10	3-Nitro-4-amino phenol	0,10 g
	N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -tri(β-Hydroxyäthyl)- 2-nitro p-phenylendiamin (violett)	1,15 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

Man trägt dieses Mittel auf ein gemäß Beispiel 1 schwach entfärbtes, an den Spitzen dauergewelltes Haar auf. Diese Lösung verleiht nach 30-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche hellkastanienbraune Färbung. Im übrigen erhält man die gleichen Ergebnisse wie vorher.

20 Beispiel 17

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
25	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)2-nitro- p-phenylendiamin (violett)	1,4 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	1,0 g
30	3-Nitro 4-amino phenol	0,12 g
	(4-Nitro 3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	0,6
	N ¹ ,N ⁴ ,N ⁴ -tri(β-hydroxyäthyl) 2-nitro- p-phenylendiamin (violett)	1,45 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
35	Wasser bis auf	1000 g

Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches vorher der aufhellenden Vorbehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen worden war. Diese Lösung verleiht nach 20-minütigem Einwirken bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche dunkelblonde Färbung. Im übrigen stellt man die gleichen Ergebnisse fest wie vorher.

40

Beispiel 18

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

45	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -(β-Hydroxyäthyl)-N ⁴ -methyl-N ⁴ (β- hydroxyäthyl)-2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	3 g
50	(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	1,3 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

55 Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches der aufhellenden Vorbehandlung gemäß Beispiel 1 unterzogen wurde.

Nach 15-minütiger Einwirkungszeit bei Raumtemperatur und Waschen mit Wasser erhält man eine sehr einheitliche natürliche Färbung. Man stellt fest, daß die Färbung an den dauergewellten Partien intensiver ist, daß aber der Schimmer der Farbnuance beibehalten wird. Er vermindert sich, ohne durch Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

60

Beispiel 19

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

5	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
10	N ¹ -Methyl,N ⁴ -methyl,N ⁴ -(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	3 g
	(4-Nitro-3-methylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	1,5 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

15 Man trägt dieses Mittel auf ein natürliches, an den Spitzen dauergewelltes Haar auf. Nach 20-minütiger Einwirkungszeit bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser erhält man eine sehr einheitliche natürliche Färbung. Im übrigen werden die gleichen Ergebnisse wie in dem vorstehenden Beispiel erhalten.

Beispiel 20

20 Man trägt auf ein vor einigen Wochen dauergewelltes Haar die aufhellende Lösung von Beispiel 1 und gleichzeitig die folgende Lösung auf:

25	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
30	N ¹ -Methyl,N ⁴ -methyl,N ⁴ -(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro p-phenylendiamin (violett)	3 g
	4-Nitro-2-methoxy-β-hydroxyäthylanilin (gelb)	0,7 g
	(3-Methylamino-4-nitro-phenyl),β,γ-dihydroxy- propyläther (gelb)	0,5 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

35 Man erhält nach 20-minütigem Einwirken und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche natürliche Färbung; im übrigen stellt man die gleichen Ergebnisse fest, wie sie vorstehend erhalten wurden.

Beispiel 21

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

40	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
45	N ¹ -(β-Aminoäthyl)-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxy- äthyl)-2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	2 g
	2-Isopropyl-o-nitroanilin (gelb)	1,6 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
50	Wasser bis auf	1000 g

55 Man trägt dieses Mittel auf ein natürliches, an den Spitzen dauergewelltes Haar auf. Man erhält nach 30-minütiger Einwirkungszeit bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche, natürliche Färbung. Der Schimmer der Farbnuance wird von der Wurzel bis zur Spitze beibehalten, ohne dabei durch Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

Beispiel 22

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

60	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g

	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	2 g
5	(3-Methylamino-4-nitro-phenyl)-β,γ-Dihydroxypropyläther (gelb)	1,1 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

10 Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches vorher der aufhellenden Vorbehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen wurde. Man erhält nach 25-minütiger Einwirkungszeit und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche, natürliche Färbung. Im übrigen stellt man die gleichen Ergebnisse wie vorher fest.

Beispiel 23

15 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
20	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	(4-Nitro-3-β-hydroxyäthylamino-phenoxy)-äthanol (gelb)	1,8 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-2-nitro- p-phenylenamin	2,8 g
	3-Nitro-4-aminophenol	0,15 g
25	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis zu	1000 g

Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar, welches zuvor gemäß Beispiel 1 entfärbt worden war, auf.

30 Nach 20-minütiger Einwirkungszeit und Spülen mit Wasser erhält man eine sehr einheitliche, natürliche Blondfärbung. Der Schimmer der Farbnuance wird von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten, ohne infolge von Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

Beispiel 24

35 Man stellt das folgende Färbemittel her:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
40	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)- 2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	2,6 g
	(3-β-Hydroxyäthylamino-4-nitro-phenyl)- β,γ-Dihydroxypropyläther (gelb)	2,1 g
45	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

50 Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches vorher der aufhellenden Vorbehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen wurde. Nach 20-minütiger Einwirkungszeit und Spülen mit Wasser erhält man eine sehr einheitliche, natürliche Färbung. Im übrigen stellt man die gleichen Ergebnisse wie vorher fest.

Beispiel 25

55 Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
60	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-2-nitro-	

p-phenylendiamin (violett)	3 g
3-β-Hydroxypropylamino-4-nitro-anisol (gelb)	1,8 g
Monoäthanolamin bis zu	pH 9
Wasser bis auf	1000 g

5

Man trägt dieses Mittel auf natürliches, an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, Nach 25-minütiger Einwirkungszeit und Spülen mit Wasser erhält man eine sehr einheitliche, natürliche Färbung. Der Farbreflex wird von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten, ohne infolge von Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

10

Beispiel 26

Man trägt auf ein vor einigen Wochen dauergewelltes Haar die aufhellende Lösung gemäß Beispiel 1 und gleichzeitig die folgende Färbelösung auf:

15	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
20	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	3 g
	3-β-Gamma-Dihydroxypropylamino-4-nitro-anisol (gelb)	2 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

25 Man erhält nach 15-minütiger Einwirkungszeit und Spülen mit Wasser eine sehr einheitliche natürliche Färbung. Im übrigen stellt man die gleichen Ergebnisse wie vorher fest.

Beispiel 27

Man stellt folgendes Färbemittel her:

30

	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
35	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis-(β-hydroxyäthyl)-2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	3 g
	3-β-Hydroxyäthylamino-4-nitro-anisol (gelb)	1,3 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
	Wasser bis auf	1000 g

40

Man trägt dieses Mittel auf ein an den Spitzen dauergewelltes Haar auf, welches vorher der aufhellenden Vorbehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen wurde. Nach 20-minütiger Einwirkungszeit und Spülen mit Wasser erhält man eine sehr einheitliche, natürliche Färbung. Es ist festzustellen, daß diese Färbung in den dauergewellten Partien intensiver ist, daß jedoch der Farbreflex von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten wird. Er wird abgeschwächt, ohne infolge von Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

45

Beispiel 28

Es wird folgendes Färbemittel hergestellt:

50	N ¹ -Methyl-N ⁴ ,N ⁴ -bis(β-hydroxyäthyl)-2-nitro-p-phenylendiamin (violett)	2 g
	(3-Amino-4-nitro-phenyl)-β,Gamma-dihydroxypropyläther (gelb)	1,7 g
	3-Nitro 4-amino phenol	0,15 g
55	Laurylamid	15 g
	Laurylsäure	10 g
	Butylglykol	60 g
	Hydroxyäthylcellulose	50 g
	Monoäthanolamin bis zu	pH 9
60	Wasser bis auf	1000 g

Man trägt dieses Mittel auf ein natürlich graues, an den Spitzen dauergewelltes Haar auf. Dieses Mittel verleiht nach 25-minütiger Einwirkungszeit bei Raumtemperatur und Spülen mit Wasser eine natürliche Blondfärbung. Der Farbreflex wird von der Wurzel bis zur Haarspitze beibehalten, ohne von Licht oder Schweiß modifiziert zu werden.

5 Die Kenndaten der in den oben angeführten Beispielen eingesetzten Farbstoffe sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

10	Beispiel Nr.	Farbstoff	Konzentration Masse-%	Konzentrations- verhalten V/J	Nuance Munsell	Selektivitätskoeffizient
	1	violett	0,25	2,3	5 P	4
		gelb	0,11		10 Y	3
15	2	violett	0,25	2,5	5 P	4
		gelb	0,1		10 Y	3
	3	violett	0,25	2,5	5 P	4
		gelb	0,1		10 Y	3
20	4	violett	0,7	1,8	5 P	6
		gelb	0,38		7,5 Y	5
	5	violett	0,05	1,7	5 P	3
		gelb	0,03		7,5 Y	3
25	6	violett	0,2	2,5	5 P	4
		gelb	0,08		10 Y	3
	7	violett	0,14	1,3	5 P	4
		gelb	0,09		7,5 Y	4
	8	violett	0,46	2	5 P	5
		gelb	0,23		10 Y	4
30	9	violett	0,4	1,1	5 P	5
		gelb	0,35		7,5 Y	4,5
	10	violett	0,11	2,2	5 P	4
		gelb	0,05		10 Y	3
	11	violett	0,26	1	5 P	4
		gelb	0,26		7,5 Y	4
35	12	violett	0,45	1,8	5 P	5,5
		gelb	0,25		10 Y	4,5
	13	violett	0,4	1	5 P	5,5
		gelb	0,4		7,5 Y	5
40	14	violett	0,25	2,9	5 P	5
		gelb	0,085		10 Y	4
	15	violett	0,105	1,9	5 P	5
		gelb	0,055		7,5 Y	4
	16	violett	0,115	1,8	5 P	5
		gelb	0,065		7,5 Y	4
45	17	violett	0,14	1,8	5 P	4
		violett	0,145		5 P	5
		gelb	0,1		7,5 Y	4
		gelb	0,06		10 Y	4
50	18	violett	0,3	2,3	7,5 P	5
		gelb	0,13		10 Y	4
	19	violett	0,3	2	7,5 P	3
		gelb	0,15		10 Y	4
	20	violett	0,3	2,5	7,5 P	3
		gelb	0,07		10 Y	3
55		gelb	0,05		7,5 Y	3,5
	21	violett	0,2	1,25	7,5 P	4
		gelb	0,16		7,5 Y	4
	22	violett	0,2	1,8	5 P	4
		gelb	0,11		7,5 Y	3,4
60	23	violett	0,28	1,6	5 P	4
		gelb	0,18		9 Y	4,5

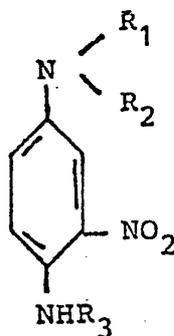
Beispiel Nr.	Farbstoff	Konzentration Masse-%	Konzentrations- verhältnis V/J	Nuance Munsell	Selektivitätskoeffizient	
5	24	violett gelb	0,26 0,21	1,2	5 P 7,5 Y	4 3,5
	25	violett gelb	0,3 0,18	1,7	5 P 7,5 Y	4 3,6
10	26	violett gelb	0,3 0,2	1,5	5 P 7,5 Y	4 4,2
	27	violett gelb	0,3 0,13	2,3	5 P 7,5 Y	4 3,4
15	28	violett gelb	0,2 0,17	1,2	5 P 10 Y	4 3

PATENTANSPRÜCHE

20

1. Wäßrige Färbemittel mit einer Kombination aus direktziehenden violetten N-hydroxyalkylsubstituierten 2-NO₂-1,4-phenylendiaminen und gelben substituierten o- oder p-NO₂-Anilinen, sowie gegebenenfalls weiteren direkt aufziehenden Farbstoffen, neben bei Haarfärbemitteln üblichen Bestandteilen zur Direktfärbung menschlicher Haare, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen violetten Nitrofarbstoff mit einer Farbnuance nach Munsell von 7,5 P bis 10 PB, ausgewählt unter den N-substituierten 2-Nitro-p-phenylendiaminen der folgenden Formel

30



(I)

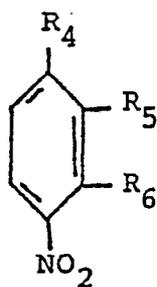
35

40

worin R₁ die β-Hydroxyäthylgruppe, R₂ eine β-Hydroxyäthyl- oder Methylgruppe, R₃ eine β-Hydroxyäthyl- oder Methylgruppe bedeuten oder eine β-Aminoäthylgruppe darstellt, wenn R₂ eine β-Hydroxyäthylgruppe ist, und mindestens einen gelben Nitrofarbstoff mit einer Farbnuance von Munsell von 10 Y bis 2,5 Y, ausgewählt unter den o- oder p-Nitroanilinen gemäß der folgenden Formel

45

50

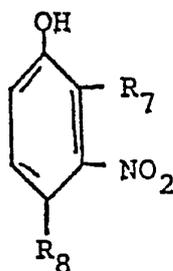


(II)

55

worin R_4 Wasserstoff bedeutet, R_5 eine Isopropylgruppe und R_6 eine Aminogruppe darstellen, oder R_4 die β -Hydroxyäthoxygruppe bedeutet, R_5 Wasserstoff und R_6 die Methylaminogruppe oder die β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellen, oder wenn R_4 die β , γ -Dihydroxypropyloxygruppe darstellt, R_5 Wasserstoff und R_6 eine Amino-, Methylamino- oder β -Hydroxyäthylaminogruppe bedeuten, oder wenn R_4 eine β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellt, R_5 eine Methoxygruppe und R_6 Wasserstoff bedeuten, oder wenn R_4 eine Methoxygruppe darstellt, R_5 Wasserstoff und R_6 eine β -Hydroxyäthylaminogruppe, β -Hydroxypropylaminogruppe oder β , γ -Dihydroxypropylaminogruppe bedeuten, umfaßt, wobei der violette und der gelbe Farbstoff jeweils in einem Verhältnis der Gewichtskonzentration von 1:1 bis 3:1 bei einer Gesamtkonzentration von 0,04 Masse-% bis 2,5 Masse-% vorgesehen sind, und die Farbstoffe in einem solchen Verhältnis vorliegen, daß deren Selektivitätskoeffizienten praktisch ident sind und dieselben einen Wert von 3 bis 8, bestimmt bei einer Konzentration zwischen 0,1 und 0,6 Masse-%, aufweisen, wobei gegebenenfalls als weitere direktaufziehende Farbstoffe andere Nitroaminobenzol-Farbstoffe mit einer niedrigeren Selektivität als die der obligaten violetten und gelben Nitrofarbstoffe, sowie organische Lösungsmittel und oberflächenaktive Substanzen enthalten sind, wobei das Färbemittel einen pH-Wert zwischen 6 und 11 aufweist.

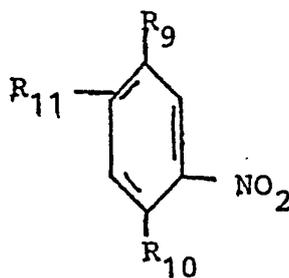
2. Färbemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als andere Nitroaminobenzolfarbstoffe ein oder mehrere Farbstoffe aus der Familie der 3-Nitroaminophenole gemäß nachstehender Formel enthalten sind:



(III)

worin R_7 Wasserstoff bedeutet und R_8 eine Aminogruppe oder eine β -Hydroxyäthylaminogruppe darstellt, oder R_7 eine Aminogruppe darstellt und R_8 Wasserstoff bedeutet.

3. Färbemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als andere Nitroaminobenzolfarbstoffe ein oder mehrere Farbstoffe aus der Familie der Nitro-aminobenzole gemäß folgender Formel enthalten sind:



(IV)

worin R_9 eine Hydroxygruppe darstellt, R_{10} Wasserstoff und R_{11} eine N- β -Hydroxyäthylaminogruppe bedeuten, oder R_9 eine β -Hydroxyäthoxygruppe oder β , γ -Dihydroxypropyloxygruppe darstellt, R_{10} eine N- β -Hydroxyäthylaminogruppe und R_{11} Wasserstoff bedeuten.

4. Färbemittel gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anderen Farbstoffe gemäß den Formeln (III) und/oder (IV) in einer Konzentration von 0,001 bis 2,5 Masse-% enthalten sind.

5. Färbemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Lösungsmittel Alkohole, Glykole oder Glykoläther in Konzentrationen zwischen 0,5 und 20 Masse-%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Masse-%, in einem wäßrigen Vehikel enthalten sind.

5 6. Färbemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als oberflächenaktive Substanzen anionische, kationische, amphotere oder nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen oder deren Gemisch in Konzentrationen zwischen 0,05 und 50 Masse-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Masse-%, vorgesehen sind.

10 7. Färbemittel gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als oberflächenaktive Substanzen Fettsäureamide in Konzentrationen zwischen 0,05 und 10 Masse-% enthalten sind.

8. Färbemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Verdickungsmittel in Konzentrationen zwischen 0,5 und 15 Masse-% umfaßt.

15

20

25

30

35

40