

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>4</sup> :</b>  <b>A61K 7/09, 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 03474</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 18. Juni 1987 (18.06.87)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP86/00682 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. November 1986 (26.11.86)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 35 43 453.8 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 9. Dezember 1985 (09.12.85) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-6100 Darmstadt (DE).  <b>(72) Erfinder;und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> WAJAROFF, Theodor [DE/DE]; Erbacher Str. 56 B, D-6100 Darmstadt (DE). HARTMANN, Peter [DE/DE]; Hoffmannstrasse 6, D-6100 Darmstadt (DE). KUBO, Kohei [JP/JP]; 4-26-29 Kitazawa, Setagaya-ku, Tokio (JP).		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-6100 Darmstadt (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, JP, US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR SIMULTANEOUS DYEING AND PERMANENT FORMING OF HAIR  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUM GLEICHZEITIGEN FÄRBEN UND DAUERHAFTEN VERFORMEN VON HAAREN  <b>(57) Abstract</b>  Process for simultaneous dyeing and permanent forming of white and grey hair in which the hair is first treated with a forming agent, then rinsed with water after which it is treated with a fixing agent. The process is characterized by the fact that a forming agent is used which has a content of at least one red-violet tinting xanthene dye and a fixing agent with a content of at least one blue tinting anthrachinon dye. The process according to the invention offers the advantage that the undesired yellow tinge present in white and grey hair when subjected to forming is permanently eliminated without additional dyeing.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verfahren zum gleichzeitigen Färben und dauerhaften Verformen von weissem und grauem Haar, bei dem das Haar zuerst mit einem Verformungsmittel behandelt wird, dann mit Wasser gespült wird, und anschliessend mit einem Fixiermittel behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Verformungsmittel mit einem Gehalt an mindestens einem rotviolett-färbenden Xanthenfarbstoff und ein Fixiermittel mit einem Gehalt an mindestens einem blau-färbenden Anthrachinonfarbstoff verwendet. Das erfindungsgemässe Verfahren bietet den Vorteil, dass der bei weissem und grauem Haar unerwünschte Gelbton bei der Haarverformungsbehandlung ohne eine zusätzliche Färbebehandlung dauerhaft beseitigt wird.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

<b>AT</b> Österreich	<b>FR</b> Frankreich	<b>MR</b> Mauritien
<b>AU</b> Australien	<b>GA</b> Gabun	<b>MW</b> Malawi
<b>BB</b> Barbados	<b>GB</b> Vereinigtes Königreich	<b>NL</b> Niederlande
<b>BE</b> Belgien	<b>HU</b> Ungarn	<b>NO</b> Norwegen
<b>BG</b> Bulgarien	<b>IT</b> Italien	<b>RO</b> Rumänien
<b>BJ</b> Benin	<b>JP</b> Japan	<b>SD</b> Sudan
<b>BR</b> Brasilien	<b>KP</b> Demokratische Volksrepublik Korea	<b>SE</b> Schweden
<b>CF</b> Zentrale Afrikanische Republik	<b>KR</b> Republik Korea	<b>SN</b> Senegal
<b>CG</b> Kongo	<b>LI</b> Liechtenstein	<b>SU</b> Soviet Union
<b>CH</b> Schweiz	<b>LK</b> Sri Lanka	<b>TD</b> Tschad
<b>CM</b> Kamerun	<b>LU</b> Luxemburg	<b>TG</b> Togo
<b>DE</b> Deutschland, Bundesrepublik	<b>MC</b> Monaco	<b>US</b> Vereinigte Staaten von Amerika
<b>DK</b> Dänemark	<b>MG</b> Madagaskar	
<b>FI</b> Finnland	<b>ML</b> Mali	

Beschreibung

Verfahren zum gleichzeitigen Färben und dauerhaften Verformen von Haaren

5

---

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von weißem und grauem Haar, welches eine gleichzeitige Färbung der Haare bewirkt.

10

Die dauerhafte Haarverformung erfolgt bei den zur Zeit üblichen Verfahren in zwei Stufen. Zunächst werden durch die Einwirkung eines geeigneten Reduktionsmittels die Disulfidbrücken des Haarkeratins gespalten.

Das Haar wird sodann in seine neue Form gebracht und anschließend 15 durch die Behandlung mit einem geeigneten Oxidationsmittel, unter Wiederverknüpfung der gespaltenen Disulfidbindungen, in der neuen Form fixiert.

Die zur Durchführung der ersten, reduzierenden Verfahrensstufe verwendeten Mittel enthalten als verformungswirksame, haarkeratinreduzierende Substanz Sulfit, Bisulfit oder bestimmte Mercaptoverbindungen, insbesondere Thioglykolsäure und Thiomilchsäure, auch 20 in Form ihrer Ester oder Alkali- oder Ammoniumsalze.

25 Diese Mittel sind entweder sauer (Sulfit, Bisulfit und Mercaptocarbonsäureester) oder alkalisch (Alkali- und Ammoniumsalze von Mercaptocarbonsäuren) eingestellt. Im Falle von alkalisch eingestellten Verformungsmitteln wird die erforderliche Alkalität vor allem durch Zusatz von Ammoniak, organischen Aminen, Ammonium- oder Alkalicarbonat 30 und Ammonium- oder Alkalihydrogencarbonat erreicht.

Die Durchführung der dauerhaften Verformung von menschlichen Haaren erfolgt im allgemeinen, indem man das gewaschene und handtuchtrockene Haar zunächst in mehrere Partien aufteilt und diese Partien sodann 35 auf Wickler wickelt. Nach Beendigung des Wickelvorganges werden die Wickler mit der erforderlichen Menge des Dauerverformungsmittels



gründlich durchfeuchtet. Die für eine Dauerwelling verwendeten Wickler haben einen Durchmesser von etwa 5 bis 13 Millimetern, während für eine Haarentkräuslung Wickler mit einem Durchmesser von über 13 Millimetern erforderlich sind. Bei der Haarentkräuslung kann auf  
5 die Verwendung von Wicklern auch verzichtet werden, wenn das Haar durch Kämmen während der Einwirkungszeit des keratinreduzierenden Mittels gestreckt wird.

Die Einwirkungszeit des Verformungsmittels auf das Haar beträgt,  
10 sowohl bei der Dauerwelling als auch bei der dauerhaften Entkräuslung, je nach Haarbeschaffenheit und dem gewünschten Grad der Umformung etwa 5 bis 30 Minuten. Durch Wärmezufuhr, beispielsweise unter Verwendung eines Wärmestrahlers oder einer Trockenhaube, läßt sich diese Einwirkungszeit verkürzen.

15 Nach Ablauf der erforderlichen Einwirkungszeit des Verformungsmittels wird das Haar mit Wasser gespült und mit einem Fixiermittel, zum Beispiel einer wäßrigen Lösung von Hydrogenperoxid oder Kaliumbromat, behandelt. Die Einwirkungszeit des Fixiermittels beträgt hierbei  
20 üblicherweise etwa 10 bis 15 Minuten. Anschließend werden die Wickler entfernt, gegebenenfalls das Haar nochmals einige Minuten mit dem Fixiermittel nachbehandelt und sodann gründlich mit Wasser ausgespült, zur Frisur gelegt und getrocknet.

25 Häufig, insbesondere bei weißem oder grauem Haar, wird aber nicht nur eine Haarverformung, sondern zusätzlich auch eine Färbung oder Tönung des Haares gewünscht. Hierbei ist es dann erforderlich, vor oder nach der Verformungsbehandlung eine gesonderte Färbebehandlung durchzuführen. Dies führt zu einer übermäßigen Beanspruchung des  
30 Haares, da jede Färbung oder Haarverformung einen schwerwiegenden Eingriff in die Haarstruktur darstellt.

Eine Verringerung dieser Beanspruchung der Haare kann durch eine gleichzeitige Durchführung von Haarverformungs- und Färbebehandlung  
35 erreicht werden. Eine derartige Kombination der beiden Behandlungen ist zudem auch zeitsparend.

Aus diesem Grunde wurde bereits mehrfach versucht, die Verformung und Färbung von Haaren in einem Arbeitsgang durchzuführen. So ist zum Beispiel aus der DE-AS 1 129 261 sowie der GB-PS 876 663 ein Verfahren bekannt, das eine gleichzeitige Dauerwellung und Färbung von Haaren, unter anderem auch von weißem und grauem Haar, ermöglicht. Dieses Verfahren basiert auf einem Verformungsmittel, welches aus einer wäßrigen Lösung eines keratinreduzierenden Wirkstoffes und eines geeigneten basischen Farbstoffes besteht. Die verwendeten Farbstoffe, wie zum Beispiel Kristallviolett, Methylenblau, Fuchsin oder Malachitgrün, liegen in Form der stabileren Leukoverbindungen vor und werden erst bei der anschließenden oxidativen Fixierung in den eigentlichen Farbstoff umgewandelt. Weiterhin wird in der deutschen Patentanmeldung A 16 016 sowie der GB-PS 721 831 vorgeschlagen, bestimmte saure wasserlösliche Azofarbstoffe, wie zum Beispiel Resorcinbraun, Orange I und Tartrazin, den Haarverformungsmitteln zuzusetzen, um so gleichzeitig mit der Verformungsbehandlung eine Haartönung zu erreichen. Für den gleichen Zweck werden in der FR-PS 1 129 112 Nitroverbindungen der allgemeinen Formel  $(NO_2)_x RX_y(NHR')_z$  empfohlen, wobei R eine aromatische Gruppe bedeutet, X gleich einer Amino- oder Hydroxygruppe ist, und R' einen aliphatischen Rest mit mindestens einer Hydroxygruppe darstellt. Abschließend sei auf den Übersichtsartikel "Dauerwellen und Haarfärben in einem Arbeitsgang" von R. Heilingötter, Kosmetik-Parfüm-Drogen Rundschau 3/4 (1965), Seiten 35 und 36, hingewiesen, in dem die Möglichkeit einer gleichzeitigen Tönung und Verformung der Haare durch Zusatz von Oxidationsfarbstoffen (in Form ihrer Vorstufen) zu einer alkalischen Thioglykolatlösung diskutiert wird.

Alle bisher beschriebenen Verfahren zur dauerhaften Verformung und gleichzeitigen Färbung oder Tönung der Haare weisen jedoch Nachteile auf, so daß die erzielten Ergebnisse nicht immer zufriedenstellend sind. So sind einige der verwendeten Farbstoffe, wie beispielsweise bestimmte Oxidationshaarfärbstoffe oder die in der FR-PS 1 129 112 beschriebenen Nitrofarbstoffe, gegenüber der stark reduzierend wirkenden, alkalischen Thioglykolatlösung unbeständig. Sie werden bei längerer Lagerung reaktiv angegriffen und lassen in ihrer Färbekraft nach, so daß die Herstellung gebrauchsfertiger Zubereitungen unmöglich ist. Weiterhin besitzen die in der FR-PS 1 129 112 verwendeten Nitro-

farbstoffe den Nachteil, daß sie nur gelbe, orange und rote Farbtöne umfassen. Die für weißes und graues Haar besonders benötigten Blau- und Violett-Töne sind mit diesen Nitrofarbstoffen nicht erhältlich. Andere zur gleichzeitigen Haarfärbung bei der Verformungsbehandlung verwendeten Farbstoffe, wie beispielsweise die in der DE-AS 1 129 261 und der GB-PS 876 663 beschriebenen Farbstoffe, besitzen nur eine mäßige Lichtechtheit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es besser als bisher ermöglicht, graues oder weißes Haar bei der Verformungsbehandlung gleichzeitig zu färben und so den unerwünschten gelben Ton des Haares zu entfernen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß der störende Gelbton bei weißem oder grauem Haar während der Verformungsbehandlung in besonders vorteilhafter Weise dauerhaft beseitigt wird, wenn dem Verformungsmittel bestimmte rotviolette Farbstoffe und dem Fixiermittel bestimmte blaue Farbstoffe zugesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum gleichzeitigen Färben und dauerhaften Verformen von weißem und grauem Haar, bei dem man das Haar zuerst mit einem Verformungsmittel behandelt, mit Wasser spült, und sodann mit einem Fixiermittel behandelt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Verformungsmittel mit einem Gehalt an mindestens einem rotviolett-färbenden Xanthenfarbstoff und ein Fixiermittel mit einem Gehalt an mindestens einem blau-färbenden Anthrachinonfarbstoff verwendet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird weißes oder graues Haar gewaschen, mit einem Handtuch frottiert, gegebenenfalls mit einem Teil des Haarverformungsmittels vorgefeuchtet, in einzelne Strähnen aufgeteilt und auf Wickler gewickelt. Der Durchmesser der Wickler beträgt hierbei, je nachdem ob eine Dauerwellung oder eine Haarentkräuselung gewünscht wird, entweder etwa 5 bis 13 Millimeter oder etwa 15 bis 35 Millimeter. Auf das aufgewickelte Haar wird anschließend eine für die Haarverformung ausreichende Menge des Verformungsmittels, im allgemeinen etwa 80 g, aufgetragen.

Die bei dem hier beschriebenen Verfahren verwendbaren Verformungs-  
mittel sind solche auf der Basis üblicher haarkeratinreduzierender  
Stoffe, wie zum Beispiel Salze der schwefeligen Säure oder bestimmte  
Mercaptoverbindungen, insbesondere Salze oder Ester von Mercaptocar-  
5 bonsäuren. Diese Verformungsmittel enthalten die reduzierenden Verbin-  
dungen in den für die Haarverformung üblichen Mengen, beispielsweise  
die Ammoniumsalze der Thioglykol- oder Thiomilchsäure, in einer Konzen-  
tration von etwa 2 bis 12 Gewichtsprozent. Der pH-Wert der alkalischen  
Verformungsmittel liegt im allgemeinen bei 7 bis 10, wobei die Einstel-  
10 lung vorzugsweise mit Ammoniak, Monoethanolamin, Ammoniumcarbonat  
oder Ammoniumhydrogencarbonat erfolgt. Bei sauer (zum Beispiel auf  
pH = 6,5 bis 6,9) eingestellten Verformungsmitteln werden vorzugsweise  
Ester von Mercaptocarbonsäuren, wie beispielsweise Monothioglykolsäure-  
glykolester oder -glycerinester, in einer Konzentration von 2 bis  
15 14 Gewichtsprozent sowie Salze der schwefeligen Säure, zum Beispiel  
Natrium-, Ammonium- oder Monoethanolammoniumsulfid, in einer Konzen-  
tration von 3 bis 8 Gewichtsprozent (berechnet als  $\text{SO}_2$ ) verwendet.

Zur Wirkungssteigerung können diesen Verformungsmitteln Quell- und  
20 Penetrationsstoffe, wie beispielsweise Harnstoff, Melamin, Alkali-  
oder Ammoniumthiocyanat, Isopropanol, Imidazolidin-2-on, 2-Pyrrolidon  
und 1-Methyl-2-pyrrolidon, in einer Konzentration von etwa 0,5 bis  
50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 30 Gewichtsprozent, zugesetzt  
werden.

25 Zusätzlich enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten  
Verformungsmittel mindestens einen rotviolett-färbenden Xanthenfarbstoff  
in einer Konzentration von 0,00002 bis 0,012 Gewichtsprozent, vorzugs-  
weise 0,0001 bis 0,005 Gewichtsprozent.

30 Dieser Xanthenfarbstoff ist ausgewählt aus im Colour-Index,  
Volume 4, Third Edition, The Society of Dyers and Colourists, Bradford  
and London 1971, Seite 4417 ff, aufgeführten Farbstoffen mit den  
folgenden Colour-Index-Nummern: C. I. 45 410 (D & C Red. No. 27 und  
35 28, Acid Red 218, C. I. Solvent Red 48, C. I. Acid Red 92, C. I.  
Pigment Red 174), C. I. 45 190 (Ext. D & C Red No. 3, Red 401,  
C. I. Acid Violet 9, C. I. Solvent Violet 10) und C. I. 45 170

(D & C Red No. 19 und 37, C-ext. Rot 27, C. J. Basic Violet 10, C. I. Solvent Red 49, C. I. Pigment Red 173, C. I. Pigment Violet 1, Red 213, Red 215).

- 5 Nach einer für die dauerhafte Verformung des Haares ausreichenden Einwirkungszeit, welche je nach Haarbeschaffenheit, dem pH-Wert und der Verformungswirksamkeit des Verformungsmittels sowie in Abhängigkeit von der Anwendungstemperatur etwa 5 bis 30 Minuten beträgt, wird das Verformungsmittel mit Wasser ausgespült und das Haar oxidativ  
10 fixiert. Das Fixiermittel wird, je nach Haarfülle, in einer Menge von etwa 80 bis 100 g verwendet.

Für die Fixierung kann jedes beliebige, bisher in Fixiermitteln verwendete Oxidationsmittel angewendet werden. Beispiele für solche Oxidations-  
15 mittel sind Kaliumbromat, Natriumbromat, Natriumperborat, Hydrogenperoxid und Harnstoffperoxid. Die Konzentration der Oxidationsmittel ist in Abhängigkeit von Anwendungszeit (in der Regel 5 bis 15 Minuten) und Anwendungstemperatur unterschiedlich. Normalerweise werden in den wäßrigen Fixiermitteln die Oxidationsmittel in einer Konzentration  
20 von etwa 0,5 bis 10,0 Gewichtsprozent verwendet. Das Fixiermittel kann selbstverständlich weitere Stoffe, wie zum Beispiel schwache Säuren oder Peroxidstabilisatoren, enthalten.

Zusätzlich enthalten diese Fixiermittel mindestens einen der im Colour-  
25 Index, Volume 4, Third Edition, The Society of Dyers and Colourists, Bradford and London 1971, Seite 4511 ff., unter den folgenden Colour-Index Nummern beschriebenen Anthrachinonfarbstoffe: C. I. 69 825 (D & C Blue No. 9, Blue 204, C. I. Vat Blue 6, C. I. Pigment Blue 64), C. I. 60 725 (D & C Violet No. 2, Violet 201, C. I. Solvent  
30 Violet 13) und C. I. 60 730 (Ext. D & C Violet No. 2, Violet 401, C. I. Acid Violet 43).

Der Gehalt an diesen Anthrachinonfarbstoffen in den Fixiermitteln beträgt 0,00002 bis 0,012 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,0001 bis  
35 0,01 Gewichtsprozent.

Sowohl die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Verformungs-



mittel als auch die Fixiermittel können in Form einer wäßrigen Lösung oder einer Emulsion sowie in verdickter Form auf wäßriger Basis, insbesondere als Creme, Gel oder Paste, vorliegen. Ebenfalls ist es möglich, diese Mittel unter Druck in Aerosoldosen abzufüllen und  
5 daraus als Aerosolschaum zu entnehmen.

Selbstverständlich können sowohl die Fixiermittel als auch die Verformungsmittel alle für derartige Mittel üblichen und bekannten Zusatzstoffe, zum Beispiel Verdickungsmittel, wie beispielsweise Kaolin,  
10 Bentonit, Fettsäuren, höhere Fettalkohole, Stärke, Polyacrylsäure, Cellulosederivate, Alginat, Vaseline oder Paraffinöl, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, ampho-  
teren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen, beispielsweise Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfate, quartäre Ammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole,  
15 oxethylierte Alkylphenole, Fettsäurealkanamide oder oxethylierte Fettsäureester, ferner Trübungsmittel, wie zum Beispiel Polyethylenglykolester, oder Alkohole, wie beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Glycerin, Lösungsvermittler, Stabilisatoren, Puffer-  
20 substanzien, Parfümöle, Haarkonditionierungsmittel sowie haarpflegende Bestandteile, wie zum Beispiel Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothen-säure oder Betain, enthalten. Ferner können diesen Mitteln optische Aufheller in Form von Cumarin-, Stilben-, Naphthalimid-, Benzoxazol- oder Styrylderivaten zugesetzt werden. Die erwähnten Bestandteile  
25 werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,2 bis 30 Gewichtsprozent, während die Verdickungsmittel in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent in diesen Mitteln enthalten sein können.

30

Anschließend werden die Wickler entfernt, das Fixiermittel mit Wasser aus dem Haar ausgespült und das Haar in üblicher Weise weiterbehandelt. In der Regel wird das Haar im Anschluß an eine Dauerverformung zur Wasserwelle gelegt. Im Falle einer Haarentkräuselung kann auch so  
35 verfahren werden, daß man das Fixiermittel bei gewickeltem Haar abspült und das Haar anschließend, ohne abzuwickeln, direkt am Wickler trocknet. Weiterhin ist es auch möglich, das entkräuselte Haar nach dem Entfernen

der Wickler und dem Abspülen des Fixiermittels unmittelbar trocken zu fönen.

Das auf diese Weise dauerverformte Haar besitzt eine ansprechende,  
5 klare, leuchtend weiße Farbe, welche frei von Gelbtönen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß eine Verformung des Haares und eine Beseitigung des bei weißem und grauem Haar häufig auftretenden, unerwünschten Gelbtöns in einem Arbeitsgang erreicht  
10 wird. Hierdurch wird eine schonende und zugleich zeitsparende Behandlung des Haares ermöglicht.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die einfache Unterscheidung von Verformungsmitteln und Fixiermittel anhand der  
15 unterschiedlichen Farbe dieser beiden Mittel (Fixiermittel = blau; Verformungsmittel = rotviolett), wodurch eine sichere Durchführung des Verfahrens gewährleistet wird.

20 Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung, ohne diese hierauf zu beschränken.

### Beispiele

25

Beispiel 1 Verfahren zur Dauerwellung und gleichzeitigen Färbung von weißem und grauem Haar

Zu 50 Prozent ergrautes, weißes Haar wird mit einem milden Shampoo  
30 gewaschen. Anschließend wird das handtuchrockene Haar auf Wickler mit einem Durchmesser von 7 bis 10 Millimetern gewickelt und mit einer Dauerwellflüssigkeit der folgenden Zusammensetzung

23,700 g	Ammoniumthioglykolat, 50-prozentige wäßrige Lösung
35. 3,000 g	Ammoniumcarbonat
5,000 g	Ammoniumhydrogencarbonat
2,000 g	Isooctylphenol, mit 10 Mol Ethylenoxid oxethyliert
0,200 g	Parfümöl

0,001 g	C. I. Acid Violet 9 (C. I. 45 190)
66,099 g	Wasser

---

5 100,000 g

mehrmals gut durchfeuchtet. Der pH-Wert der verwendeten Dauerwellflüssigkeit ist 8,8.

- 10 Nach einer Einwirkungszeit von 15 Minuten wird das gewickelte Haar gründlich mit warmem Wasser gespült und anschließend mit einem Fixiermittel der folgenden Zusammensetzung

9,200 g	Natriumbromat
15 1,000 g	1-Carboxymethyl-2-heptadecyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazoliniumchlorid (Miranol <sup>®</sup> DM)
1,000 g	Isooctylphenol, mit 10 Mol Ethylenoxid oxethyliert
0,100 g	Parfümöl
0,002 g	C. I. Vat Blue 6 (C. I. 69 825)
20 88,698 g	Wasser

---

100,000 g

und einem pH-Wert von 6,8 behandelt.

25

Nach einer Einwirkungszeit von 5 Minuten werden die gewickelten Haare mit Wasser gespült und die Wickler aus den Haaren entfernt. Anschließend wird das Haar zur Wasserwelle gelegt und unter einer Trockenhaube getrocknet.

30

Als Ergebnis dieser Behandlung wird ein dauergewelltes Haar erhalten, dessen Weißanteil eine strahlend weiße, von Gelbtönen freie, Farbe besitzt. Diese Färbung ist sehr beständig und bleibt auch nach mehrmaliger Haarwäsche erhalten.

35

Beispiel 2 Verfahren zur dauerhaften Verformung und gleichzeitigen Färbung von weißem und grauem Haar

Ein zu etwa 75 Prozent ergrautes, weißes Haar, welches einen deutlichen Gelbschimmer besitzt, wird gewaschen und mit einem Handtuch frottiert. Anschließend wird das Haar mit der Hälfte eines Verformungsmittels der Zusammensetzung

5	17,3000 g	Ammoniumsulfid, 34-prozentige wäßrige Lösung
	13,5000 g	Schweflige Säure (wäßrige Lösung mit 5 Gewichtsprozent SO <sub>2</sub> -Gehalt)
	7,5000 g	Imidazolidin-2-on
10	3,5000 g	Isopropanol
	0,5000 g	Octylphenol, mit 20 Mol Ethylenoxid oxethyliert
	0,2000 g	Parfümöl
	0,0002 g	C. I. Acid Red 92 (C. I. 45 410)
	57,4998 g	Wasser
15	<hr/>	
	100,0000 g	

und einem pH-Wert von 6,7 vorgefeuchtet und auf Wickler (Durchmesser 5 bis 7 Millimeter für eine Dauerwellung und 15 bis 35 Millimeter für eine Haarentkräuslung) gewickelt. Danach wird die restliche Verformungsflüssigkeit auf das gewickelte Haar verteilt. Nach einer zehnmütigen Einwirkungszeit unter zusätzlicher Wärmeeinwirkung wird das Verformungsergebnis kontrolliert und die Verformungsbehandlung gegebenenfalls um 5 Minuten verlängert.

25

Das Haar wird sodann mit warmem Wasser gründlich gespült und anschließend mit einem Fixiermittel der folgenden Zusammensetzung

	4,000 g	Hydrogenperoxid, 50-prozentige wäßrige Lösung
30	1,000 g	Natriumlaurylsulfat
	0,600 g	Orthophosphorsäure, 85-prozentige wäßrige Lösung
	0,200 g	Ethylendiamintetraessigsäure
	0,200 g	Parfümöl
	0,050 g	Hippursäure
35	0,004 g	C. I. Solvent Violet 13 (C. I. 60 725)
	93,946 g	Wasser
	<hr/>	
	100,000 g	

behandelt. Der pH-Wert des Fixiermittels beträgt 2,3.

Man verfährt weiter wie in Beispiel 1 beschrieben und erhält ein ausgezeichnet verformtes Haar, dessen Weißanteil eine reine weiße Färbung besitzt, die frei von unerwünschten Gelbtönen ist.

Beispiel 3 Verfahren zur Dauerwellung und gleichzeitigen Färbung von weißem Haar

10 Weißes, glattes Haar wird wie üblich gewaschen und frottiert. Das Haar wird auf Wickler (Durchmesser 5 bis 10 Millimeter) gewickelt und anschließend mit einem aus einer Mischung der beiden Komponenten A und B bestehenden Dauerwellmittel mehrmals gut durchfeuchtet.

15	A.	5,0000 g	Harnstoff
		0,5000 g	Cetylstearylalkohol
		0,6000 g	Stearylalkohol, mit 10 Mol Ethylenoxyd oxethyliert
		0,1000 g	Natriumlaurylsulfat
		0,5000 g	Ammoniumdihydrogenphosphat
20		2,0000 g	Glycerindiacetat
		0,3000 g	Parfümöl
		0,0001 g	C. I. Basic Violet 10 (C. I. 45 170)
		90,9999 g	Wasser
		<hr/>	
25		100,0000 g	

B. 16,0000 g Monothioglykolsäureglycerinester

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Mischung von A und B beträgt 5,3.

30

Das gewickelte Haar wird mit einer Plastikhaube abgedeckt und 15 Minuten mit einem Wärmestrahler erwärmt.

Anschließend wird das Haar mit warmem Wasser gespült und mit einem Fixiermittel vom pH 2,6 und der folgenden Zusammensetzung

35

	5,0000 g	Hydrogenperoxid, 50-prozentige wäßrige Lösung
	0,5000 g	Octylphenol, mit 20 Mol Ethylenoxid oxethyliert
	0,2000 g	Orthophosphorsäure, 85-prozentige wäßrige Lösung
	0,0500 g	Acetanilid
5	0,2000 g	Parfümöl
	0,0002 g	C.I. Acid Violet 43 (C.I. 60 730)
	94,0498 g	Wasser

---

100,0000 g

10

behandelt, indem man 60 g des Fixiermittels gleichmäßig auf das gewickelte Haar aufträgt, nach 7 Minuten die Wickler entfernt und das abgewickelte Haar mit den restlichen 40 g des Fixiermittels 3 Minuten lang nachbehandelt. Das Haar wird anschließend mit Wasser gespült, zur Wasserwelle gelegt und getrocknet.

Das so erhaltene dauergewellte Haar besitzt eine beständige, klare, leuchtend weiße Farbe.

20 Beispiel 4 Verfahren zur Entkräuselung und gleichzeitigen Färbung von weißem und grauem Haar

Eine alkalische (pH = 9,6) Haarentkräuselungscreme der folgenden Zusammensetzung

25

	18,7000 g	Ammoniumthiolactat, 50-prozentige wäßrige Lösung
	4,2000 g	Ammoniak, 25-prozentige wäßrige Lösung
	3,0000 g	Stearylalkohol
	3,2000 g	Stearylalkohol, mit 20 Mol Ethylenoxid oxethyliert
30	1,6000 g	Vaseline
	0,4000 g	Parfümöl
	2,0000 g	Harnstoff
	0,0003 g	C. I. Acid Violet 9 (C. I. 45 190)
	0,0002 g	C. I. Acid Red 92 (C. I. 45 410)
35	66,8995 g	Wasser

---

100,0000 g

wird auf weißes (10 Prozent Grauanteil), stark gekraustes Haar partienweise gleichmäßig aufgetragen. Während der Einwirkungszeit des Entkräuselungsmittels (10 bis 15 Minuten) wird das Haar mehrmals glattgekämmt.

5

Anschließend wird mit warmem Wasser gespült und mit einer unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellten Lösung von

	9,79 g	Natriumbromat
10	0,20 g	Natriumlaurylsulfat
	0,01 g	C.I. Solvent Violet 13 (C.I. 60 725)
	<hr/>	
	10,00 g	

15 in 90 Millilitern warmem Wasser oxidativ fixiert. Der pH-Wert dieses Fixiermittels beträgt 6,9.

Nach einer Einwirkungszeit von 10 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült und anschließend trockengefönt.

20

Das Haar wird auf diese Weise geglättet und gleichzeitig wird der störende Gelbton dauerhaft entfernt.

25 Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen Gewichtsprozent dar.

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum gleichzeitigen Färben und dauerhaften Verformen von weißem und grauem Haar, bei dem man das Haar zuerst mit einem Verformungsmittel behandelt, mit Wasser spült, und sodann mit einem Fixiermittel behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Verformungsmittel mit einem Gehalt an mindestens einem rotviolett-färbenden Xanthenfarbstoff und ein Fixiermittel mit einem Gehalt an mindestens einem blau-färbenden Anthrachinonfarbstoff verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff in dem Verformungsmittel und dem Fixiermittel jeweils in einer Menge von 0,00002 bis 0,012 Gewichtsprozent verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Xanthenfarbstoff ausgewählt ist aus Farbstoffen mit der Colour-Index-Nummer C. I. 45 170, C. I. 45 190 und C. I. 45 410.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anthrachinonfarbstoff ausgewählt ist aus Farbstoffen mit der Colour-Index-Nummer C. I. 60 725, C. I. 60 730 und C. I. 69 825.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verformungsmittel eine wäßrige Zubereitung auf der Basis eines haarkeratinreduzierenden Stoffes verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der haarkeratinreduzierende Stoff ein Salz der schwefeligen Säure oder ein Salz oder Ester einer Mercaptocarbonsäure ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den haarkeratinreduzierenden Stoff in dem Verformungsmittel in einer Menge von 2 bis 14 Gewichtsprozent verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Verformungsmittel mindestens einen Quell- und Penetrationsstoff zusetzt.



9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Quell- und Penetrationsstoff ausgewählt ist aus Harnstoff, Melamin, Alkali- oder Ammoniumthiocyanat, Isopropanol, Imidazolidin-2-on, 2-Pyrrolidon und 1-Methyl-2-pyrrolidon.

5

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel eine wäßrige Zubereitung mit einem Gehalt an einem Oxidationsmittel verwendet.

10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Hydrogenperoxid, Natrium- oder Kaliumbromat, Natriumperborat und Harnstoffperoxid.

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP86/00682

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>4</sup> : A 61 K 7/09; A 61 K 7/13		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>4</sup>	A 61 K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	FR,A,2551973 (SHISEIDO) 22 March 1985, see the whole document --	1,6-8,10-11
A	GB,A,876663 (N.V. INDUSTRIELE ONDERNEMING W.H. BRASKAMP) 06 September 1961, see the whole document cited in the application --	1,2,6-8,10-11
A	GB,A,1077758 (HOYU K.K.) 02 August 1967, see the whole document --	1,6-8,10-11
A	US,A,3396736 (SHANSKY) 13 August 1968, see the whole document -----	1,6-8,10-11
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
27 February 1987 (27.02.87)	02 April 1987 (02.04.87)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00682 (SA 15400)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 10/03/87

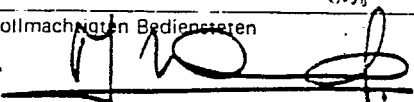
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 2551973	22/03/85	JP-A- 60064912 DE-A- 3433648 US-A- 4560554	13/04/85 28/03/85 24/12/85
GB-A- 876663		None	
GB-A- 1077758		None	
US-A- 3396736		None	

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 86/00682**

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. <sup>4</sup>	A 61 K 7/09; A 61 K 7/13	
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. <sup>4</sup>	A 61 K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	FR, A, 2551973 (SHISEIDO) 22. März 1985 siehe das ganze Dokument --	1,6-8,10-11
A	GB, A, 876663 (N.V. INDUSTRIELE ONDERNEMING W.H. BRASKAMP) 6. September 1961 siehe das ganze Dokument in der Anmeldung erwähnt --	1,2,6-8,10-11
A	GB, A, 1077758 (HOYU K.K.) 2. August 1967 siehe das ganze Dokument --	1,6-8,10-11
A	US, A, 3396736 (SHANSKY) 13. August 1968 siehe das ganze Dokument -----	1,6-8,10-11
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>.</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Februar 1987		- 2 APR 1987
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		M. VAN MOL 

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00682 (SA 15400)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 10/03/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

---

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A- 2551973	22/03/85	JP-A- 60064912 DE-A- 3433648 US-A- 4560554	13/04/85 28/03/85 24/12/85
GB-A- 876663		Keine	
GB-A- 1077758		Keine	
US-A- 3396736		Keine	

---

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :  
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82