



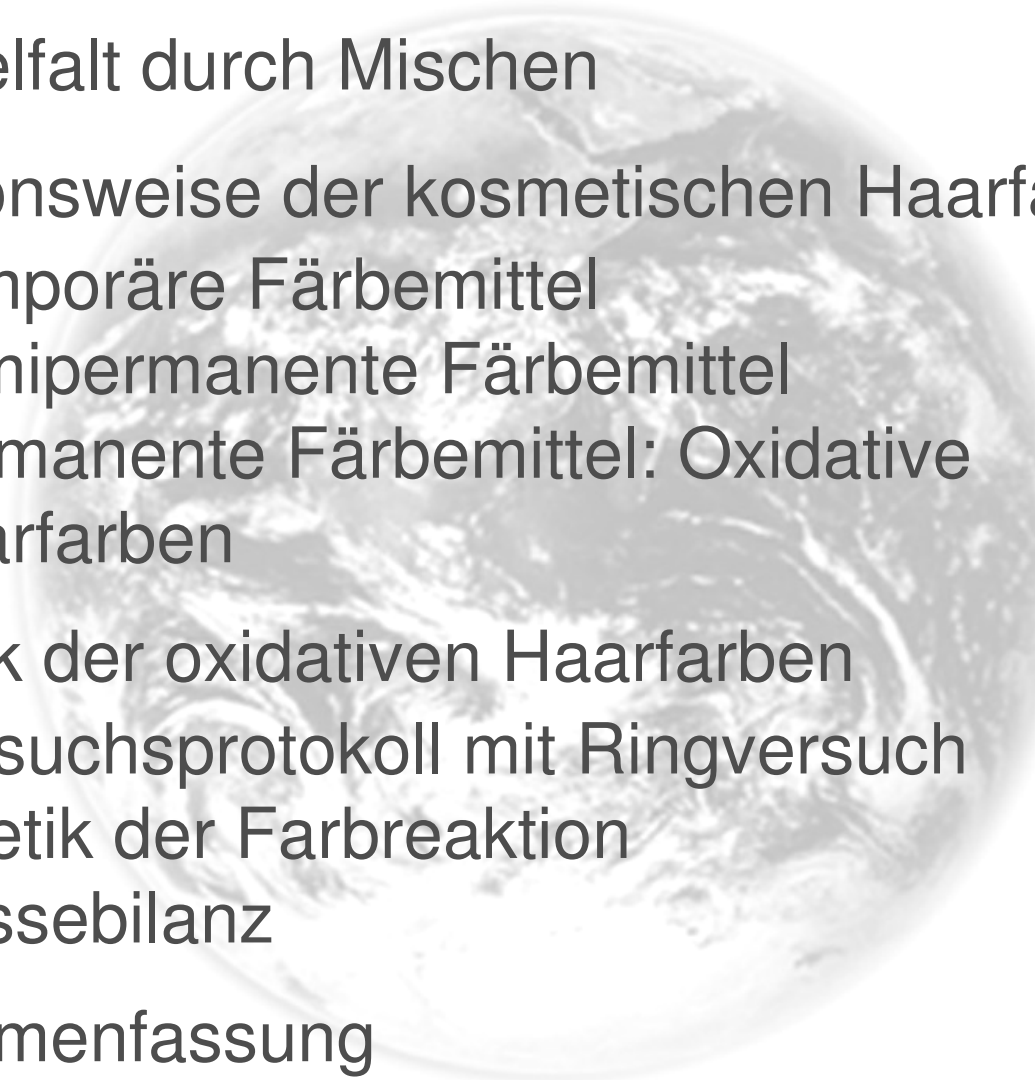
Die Chemie

der Haarfarben

BfR- Haarfarben-Symposium Oktober 2009

Dr. Thomas Clausen, Wella AG

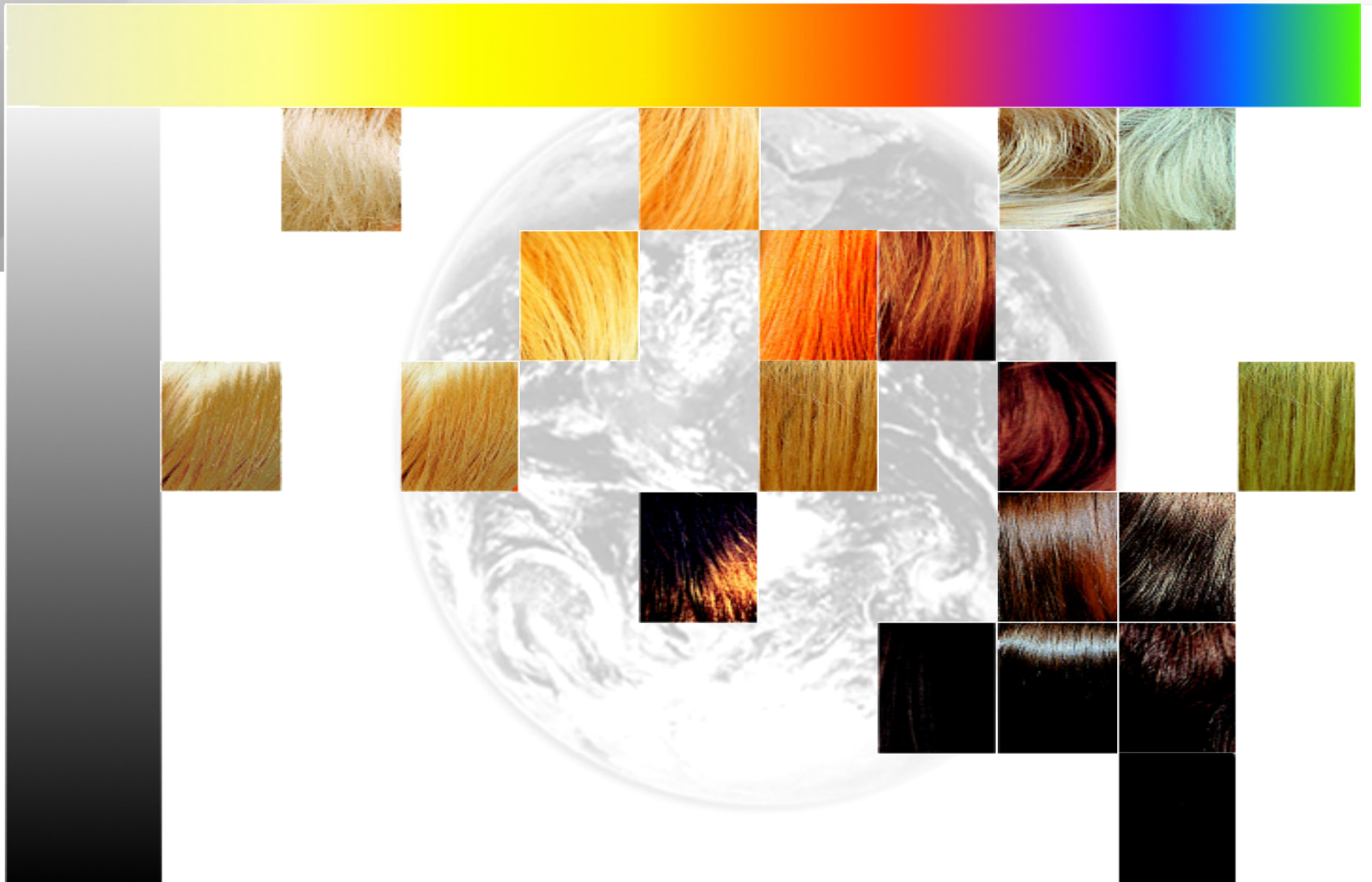
Agenda

- Farbvielfalt durch Mischen
 - Funktionsweise der kosmetischen Haarfarben
 - Temporäre Färbemittel
 - Semipermanente Färbemittel
 - Permanente Färbemittel: Oxidative Haarfarben
 - Analytik der oxidativen Haarfarben
 - Versuchsprotokoll mit Ringversuch
 - Kinetik der Farbreaktion
 - Massebilanz
 - Zusammenfassung
- 

Farbvielfalt durch Mischung von Grundfarben



Farbtiefe und Farbrichtung: Vielfalt mit System





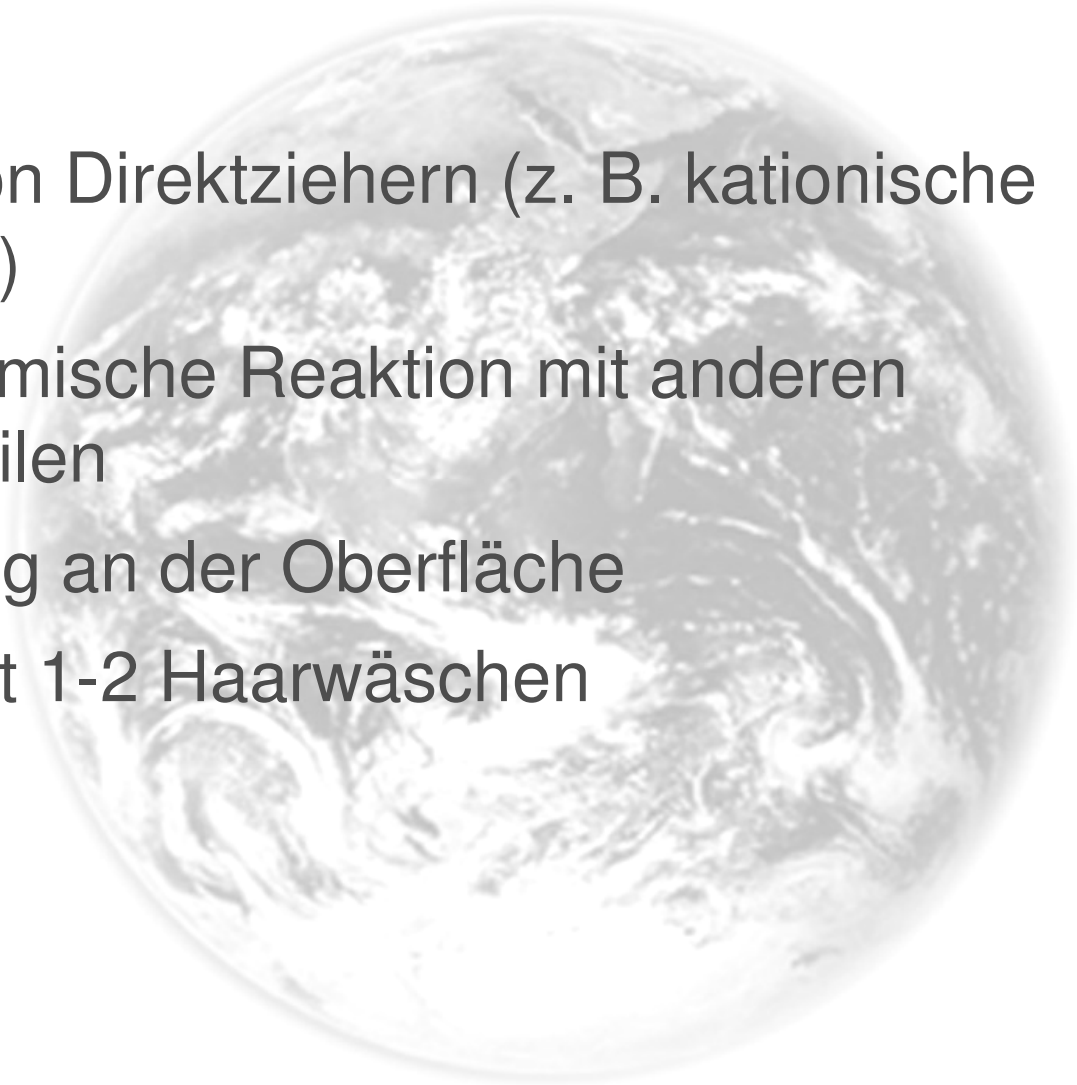
**Wie funktionieren
kosmetische Haarfarben?**

Agenda

- Farbvielfalt durch Mischen
 - Funktionsweise der kosmetischen Haarfarben
 - Temporäre Färbemittel
 - Semipermanente Färbemittel
 - Permanente Färbemittel: Oxidative Haarfarben
 - Analytik der oxidativen Haarfarben
 - Versuchsprotokoll mit Ringversuch
 - Kinetik der Farbreaktion
 - Massebilanz
 - Zusammenfassung
- 

Temporäre Färbemittel (Tönungen)

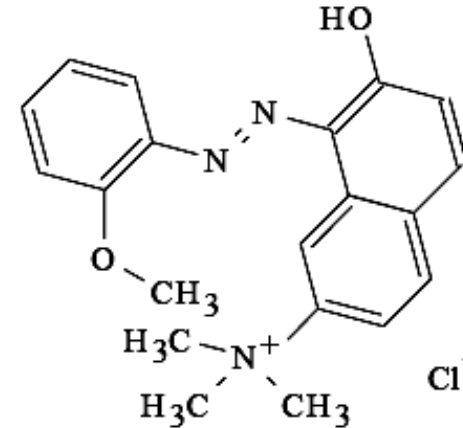
- Einsatz von Direktziehern (z. B. kationische Farbstoffe)
- Keine chemische Reaktion mit anderen Bestandteilen
- Anlagerung an der Oberfläche
- Haltbarkeit 1-2 Haarwäschen



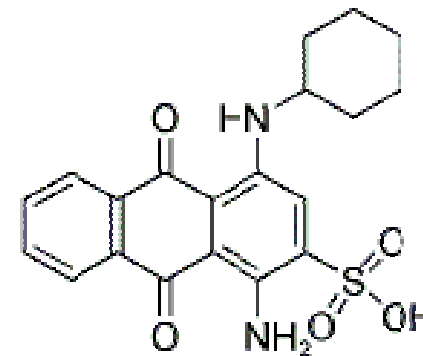
Temporäre Färbemittel – Tönungsfestiger

→ Farbstofftyp und Anwendungsprinzip:

- Kationaktive Farbstoffe, z.T. auch andere Typen
- im wesentlichen Anfärbung des Festigerfilms



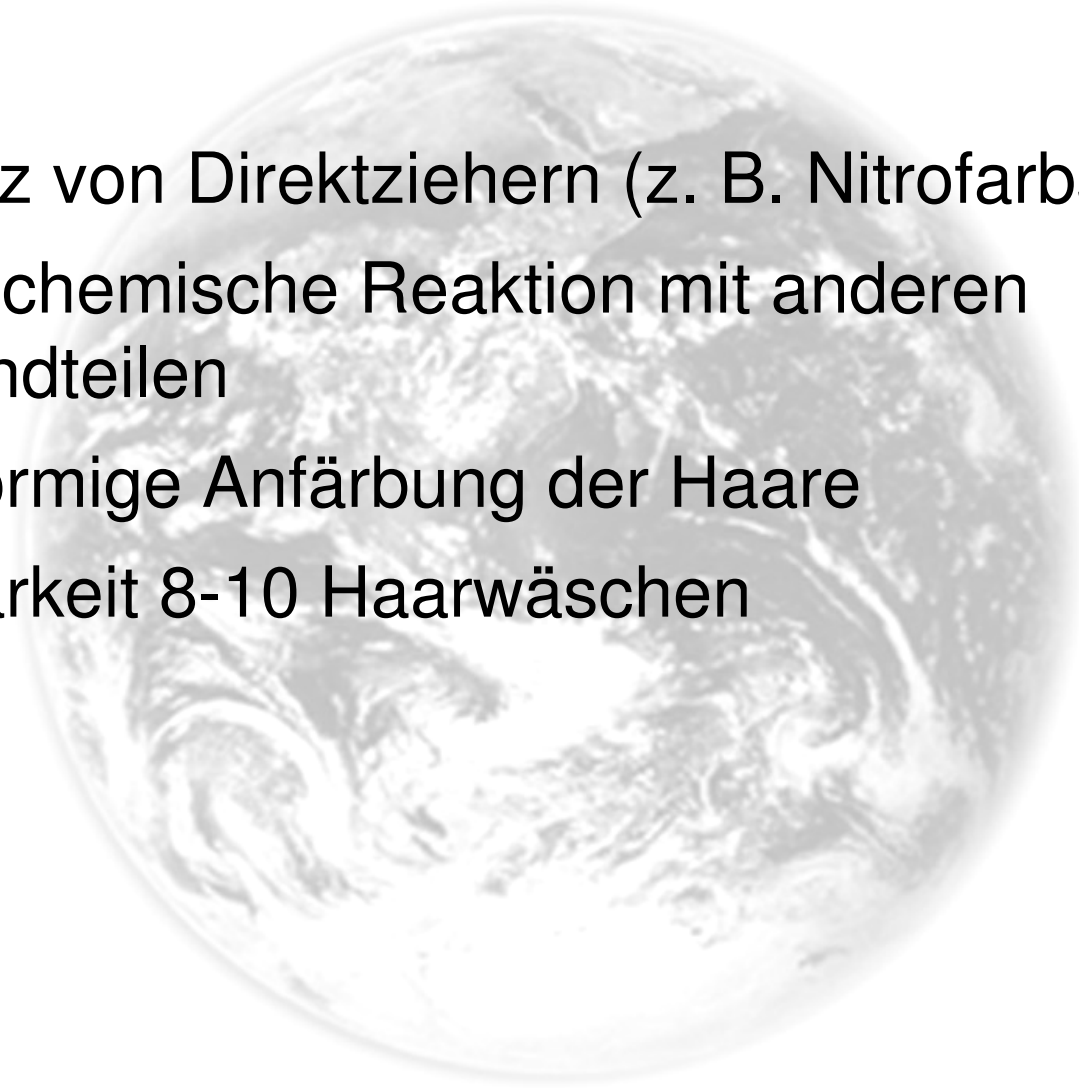
Basic Red 56, Arianor Madder Red



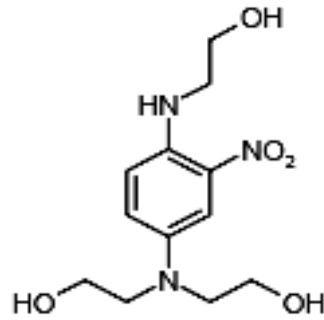
Acid Blue 62

Semipermanente Färbemittel (Tönungen)

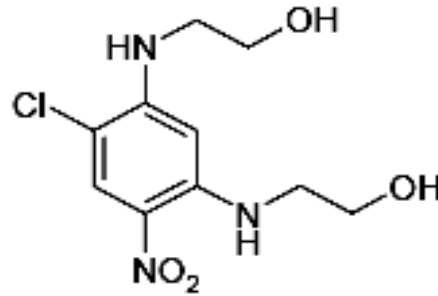
- Einsatz von Direktziehern (z. B. Nitrofarbstoffe)
- Keine chemische Reaktion mit anderen Bestandteilen
- Ringförmige Anfärbung der Haare
- Haltbarkeit 8-10 Haarwäschen



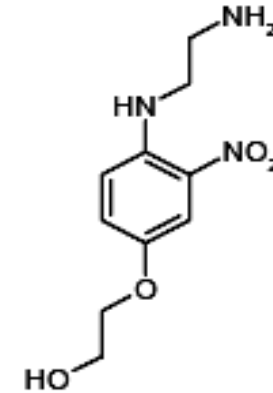
Semipermanente Färbemittel (Tönungen)



HC Blue 2, blau



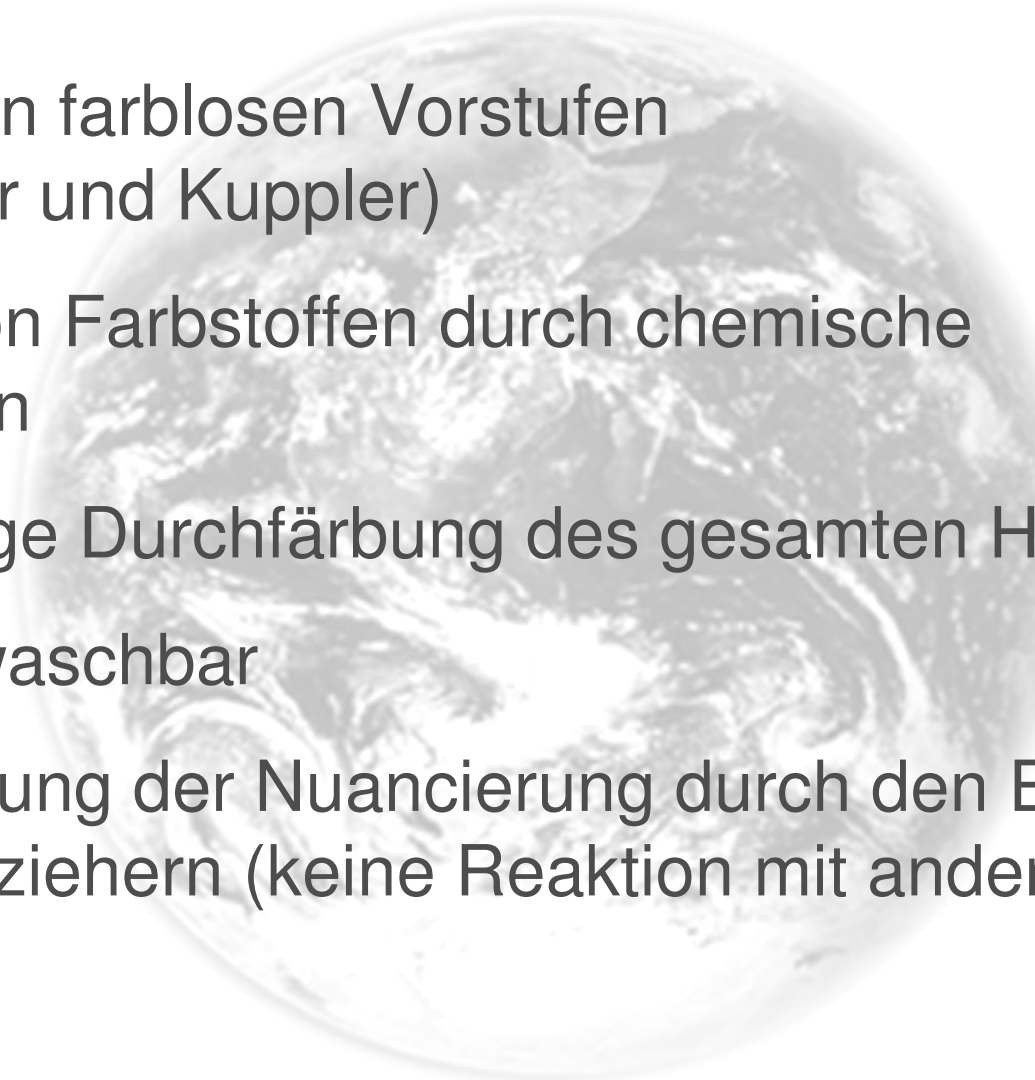
HC Yellow 10, gelb



HC Orange 2, orange

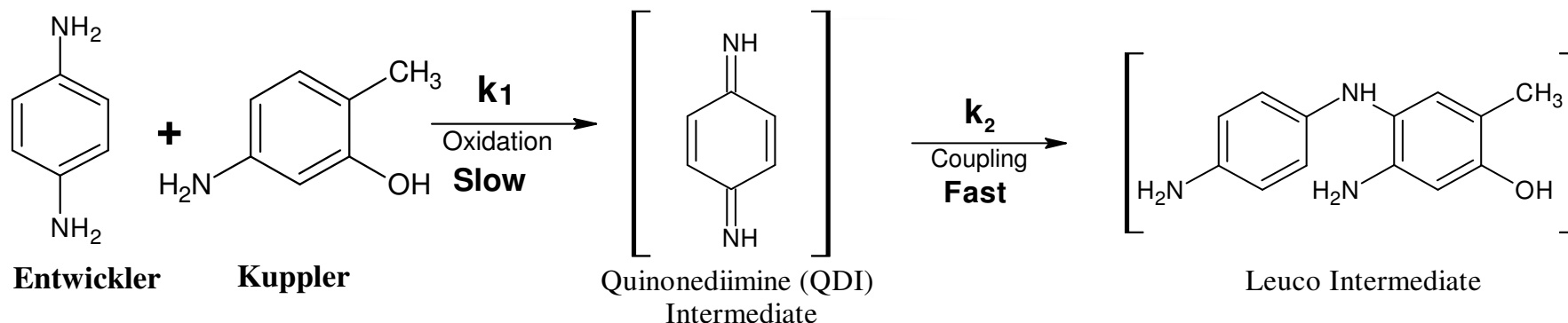
- geringe Molekülgröße: Diffusion in das Haar
- aber nicht durch Ladung gebunden - auswaschbar
- physikal. Eigenschaften unterschiedlich
- Kein Grünblau, schmale Adsorptionsbanden: Naturtöne problematisch

Permanente Färbemittel („Haarfarben“)

- Einsatz von farblosen Vorstufen (Entwickler und Kuppler)
 - Bildung von Farbstoffen durch chemische Reaktionen
 - Vollständige Durchfärbung des gesamten Haares
 - nicht auswaschbar
 - Unterstützung der Nuancierung durch den Einsatz von Direktziehern (keine Reaktion mit anderen Vorstufen)
- 

Permanente Färbemittel – Oxidationshaarfärben

Schematische Darstellung des Prinzips anhand der Grundstrukturen:

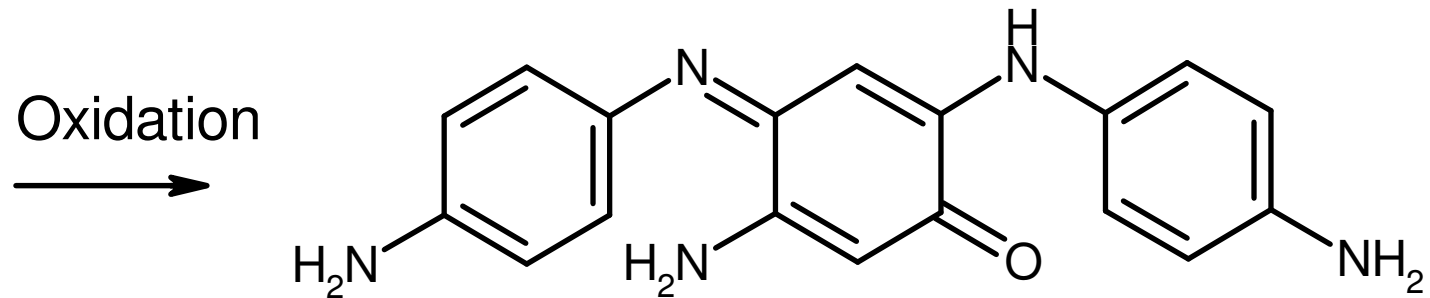
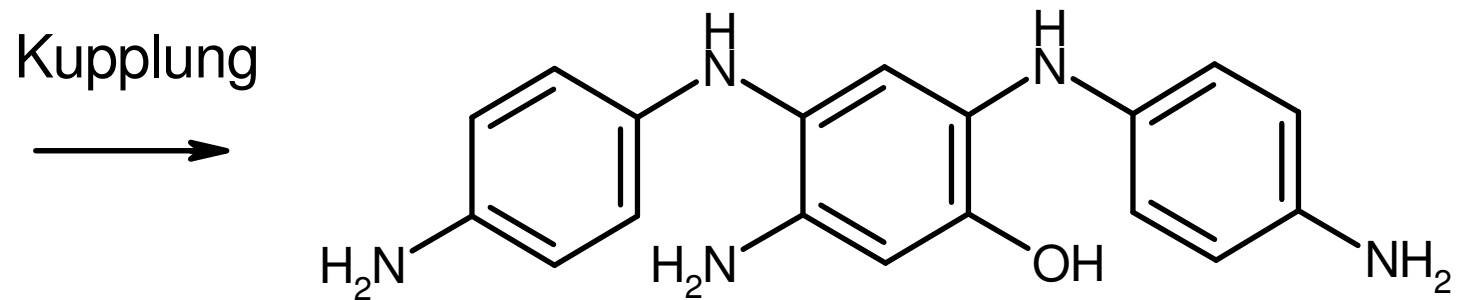
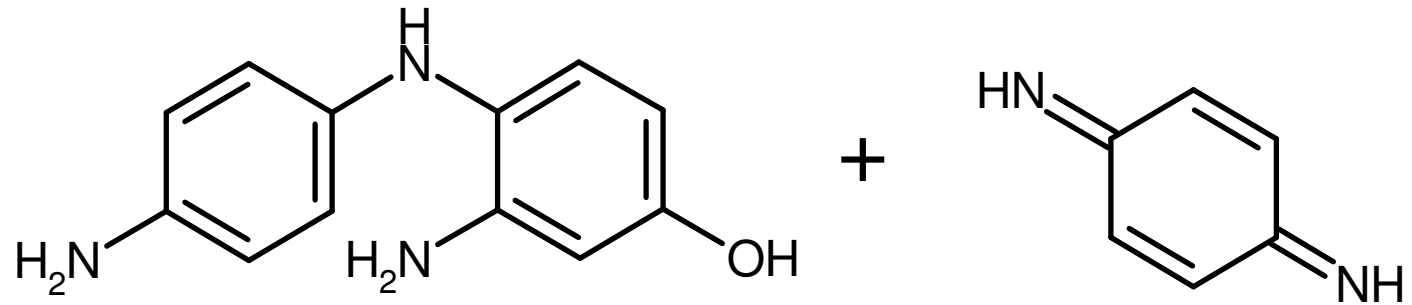


- Mitverwendung von Base (Haarquellung)
- und Oxidationsmittel (Farbstoffbildung im Haar)
- Fixierung im Haar durch
 - Größe
 - Ladung

where $k_1 \ll k_2 < k_3$

Weiterreaktion: trimere Kupplungsprodukte

Schematische Darstellung des Prinzips anhand der Grundstrukturen:



Permanente Färbemittel – Oxidationshaarfärben

Anwendungsprinzip auf Basis der Grundstrukturen

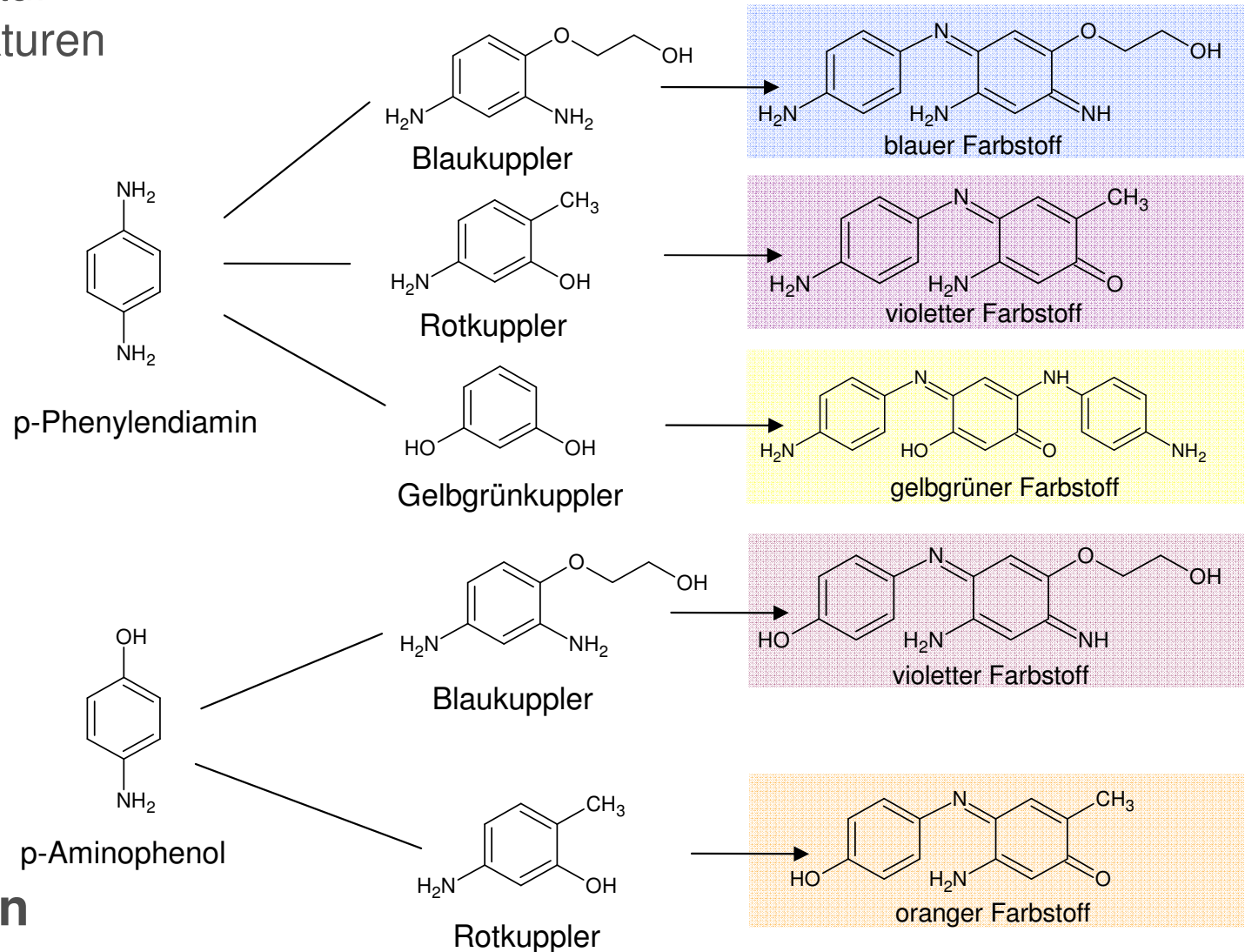
2 Arten Vorstufen

- Entwickler
- Kuppler

Verschiedene Kuppler + Entwickler:



Vielfalt an Nuancen

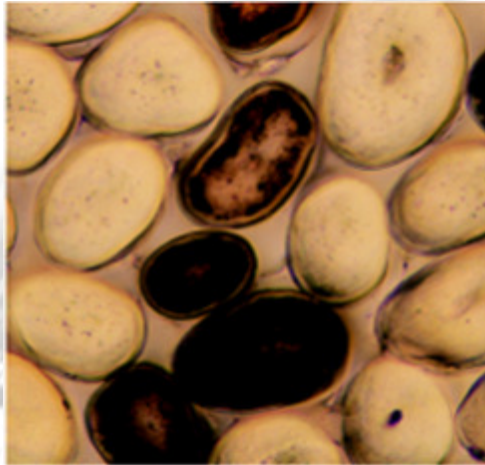


Basiskomponenten einer Farbe

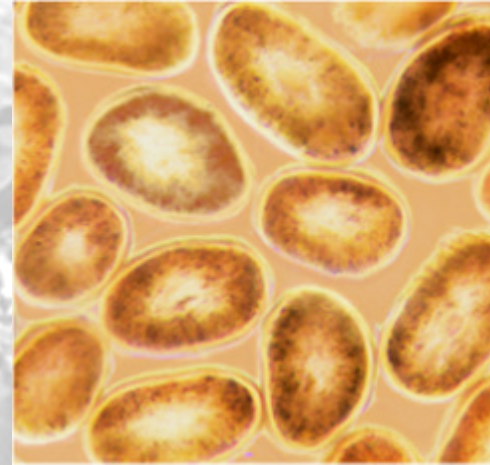
- Farbstoffvorstufen (Entwickler und Kuppler)
- direktziehende Farbstoffe
- Alkalisierungsmittel (Ammoniak oder Alternativen)
- Antioxidantien zur Stabilisierung der Farbstoffvorstufen
- Komplexbildner zum Abfangen von Schwermetallen
- Duftstoffe
- Pflege-Komponenten
- Konsistenzgeber
- Trägermasse (Creme, Gel, flüssig, ...)
- waschaktive Substanzen



Farbergebnis

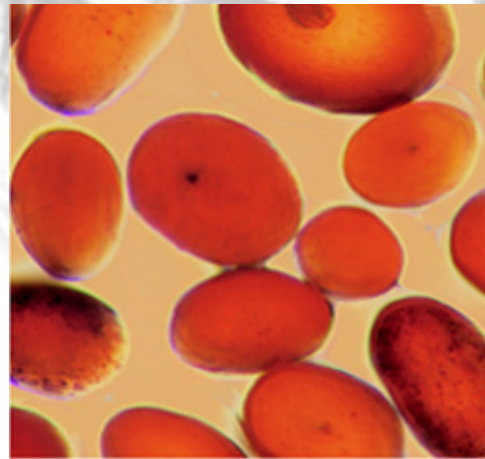


Graue Haare vorher

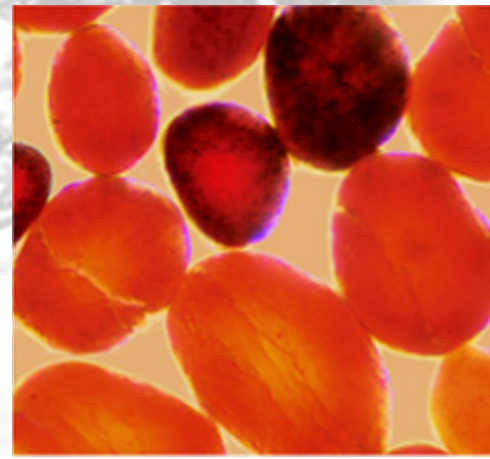


Blonde Haare vorher

Haare werden
über den
gesamten
Querschnitt
durchgefärbt



Nachher

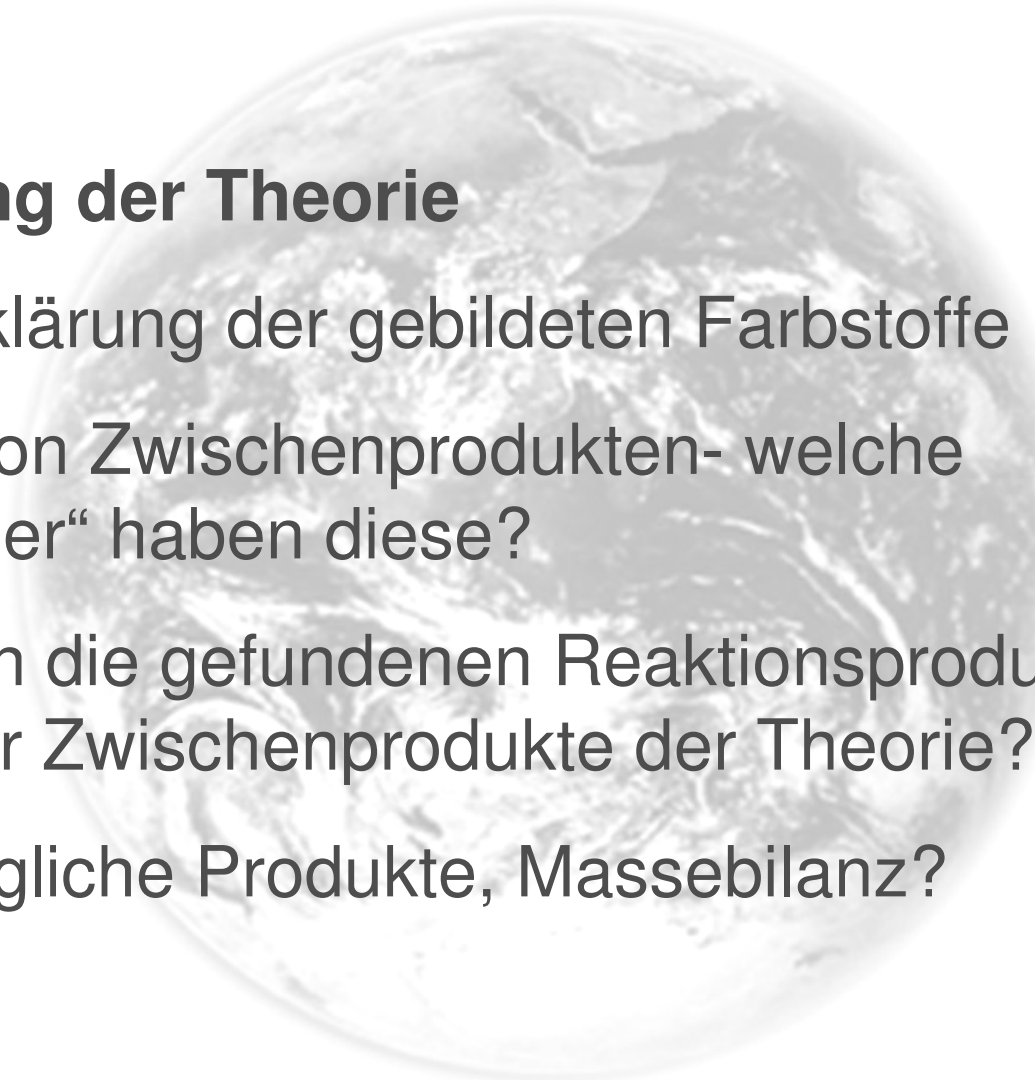


Nachher

Agenda

- Farbvielfalt durch Mischen
 - Funktionsweise der kosmetischen Haarfarben
 - Temporäre Färbemittel
 - Semipermanente Färbemittel
 - Permanente Färbemittel: Oxidative Haarfarben
 - Analytik der oxidativen Haarfarben
 - Versuchsprotokoll mit Ringversuch
 - Kinetik der Farbreaktion
 - Massebilanz
 - Zusammenfassung
- 

Kinetik der Farbstoffbildung

- **Überprüfung der Theorie**
 - Strukturaufklärung der gebildeten Farbstoffe
 - Nachweis von Zwischenprodukten- welche „Lebensdauer“ haben diese?
 - Entsprechen die gefundenen Reaktionsprodukte inklusive der Zwischenprodukte der Theorie?
 - Weitere mögliche Produkte, Massebilanz?
- 


Aktivitäten zur analytischen Untersuchung der Kupplungsreaktionen

- Abstimmung eines Protokolls zur Durchführung der Untersuchungen
- Durchführung eines Ringtestes zur Validierung des Protokolls (A005/A27)
- Herstellung von Kupplungsprodukten
- Untersuchung von binären Gemischen verschiedener Entwickler/Kuppler
- Untersuchung komplexer Gemische aus mehreren Entwicklern/Kupplern

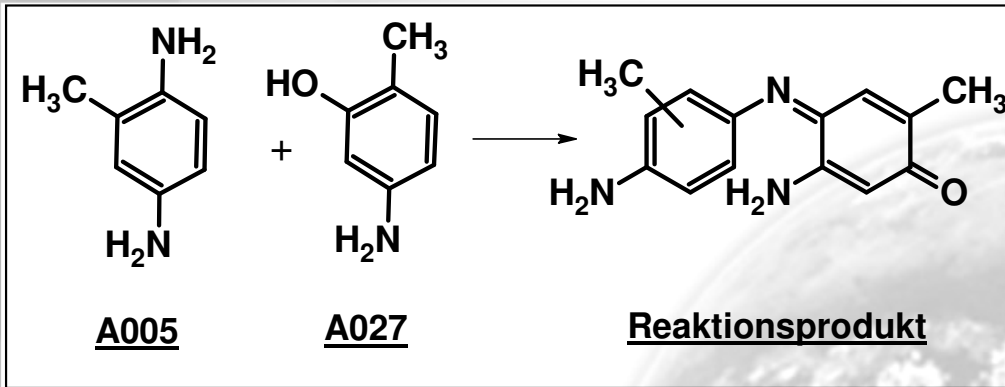
Protokoll zur Durchführung der Untersuchungen

- Festlegung einer standardisierten Cremeformulierung
- Farbstoffkonzentrationen 0.125 Mol (2.75 % A005 bzw. 1.5 % A027)
- Mischung mit H₂O₂-Lösung 6% im Verhältnis 1:1
- Reaktionstemperatur 30 °C
- Reaktionszeiten 5, 15 und 30 Minuten
- Abspülen der Haarsträhnen und Messung der Farbstoffe in der verbleibenden Formulierung

Protokoll zur Durchführung der Untersuchungen

- Priorisierung basierend auf Exposition - auf Basis
 - der von der Industrie verwendeten Tonnage
 - der Häufigkeit von Kombinationen in Produkten
 - der Eckpunkte im Hinblick auf Strukturen
 - In der Zwischenzeit Synthese aller wichtigen Kombinationen
 - 25 Reaktionsprodukte synthetisiert
- 

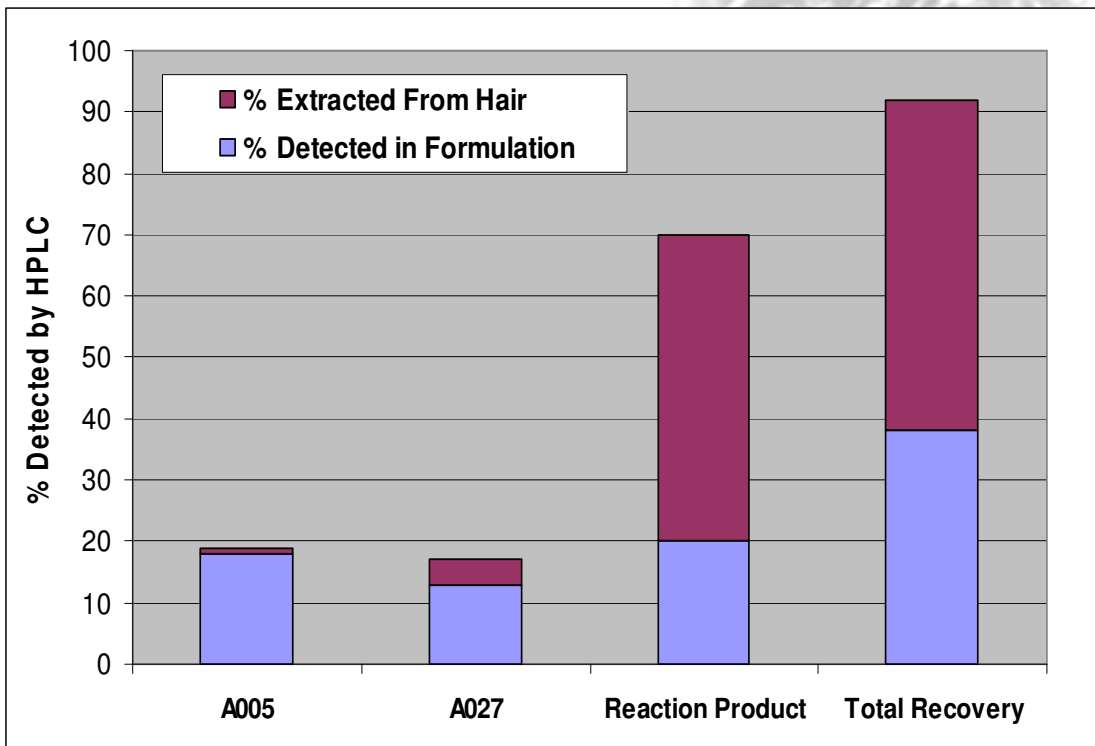
Protokoll und Massebilanz der Reaktion von A005 mit A027



Protokoll

- Reaktion in Standard- Cremeformulierung
- Farbstoffkonzentration 0.125mol
- Mischung 1:1 mit 6% H₂O₂ Lotion
- Reaktionstemp 30 °C
- Reaktionszeit 30mins
- Gefärbt auf menschlichem Haar
- Konzentrationen von Vorstufen gemessen in der Formulierung durch HPLC
- Gefärbtes Haar extrahiert und Farbstoffmenge bestimmt

Massebilanz (Recovery)



Ergebnisse

- ~ 15% Vorstufen in der Formulierung
- ~ 20% Reaktionsprodukt in der Form.
- ~ 4% Vorstufen extrahiert aus dem Haar
- ~ 55% Reaktionsprodukte extrahiert aus dem Haar

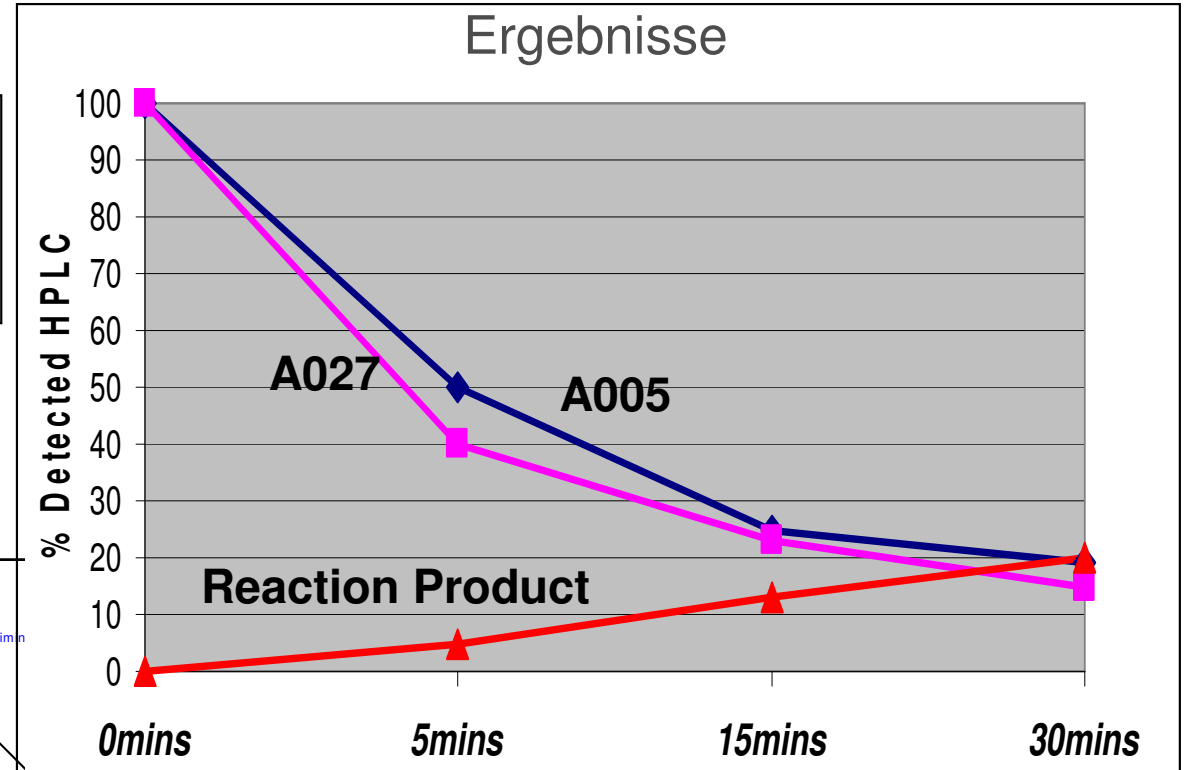
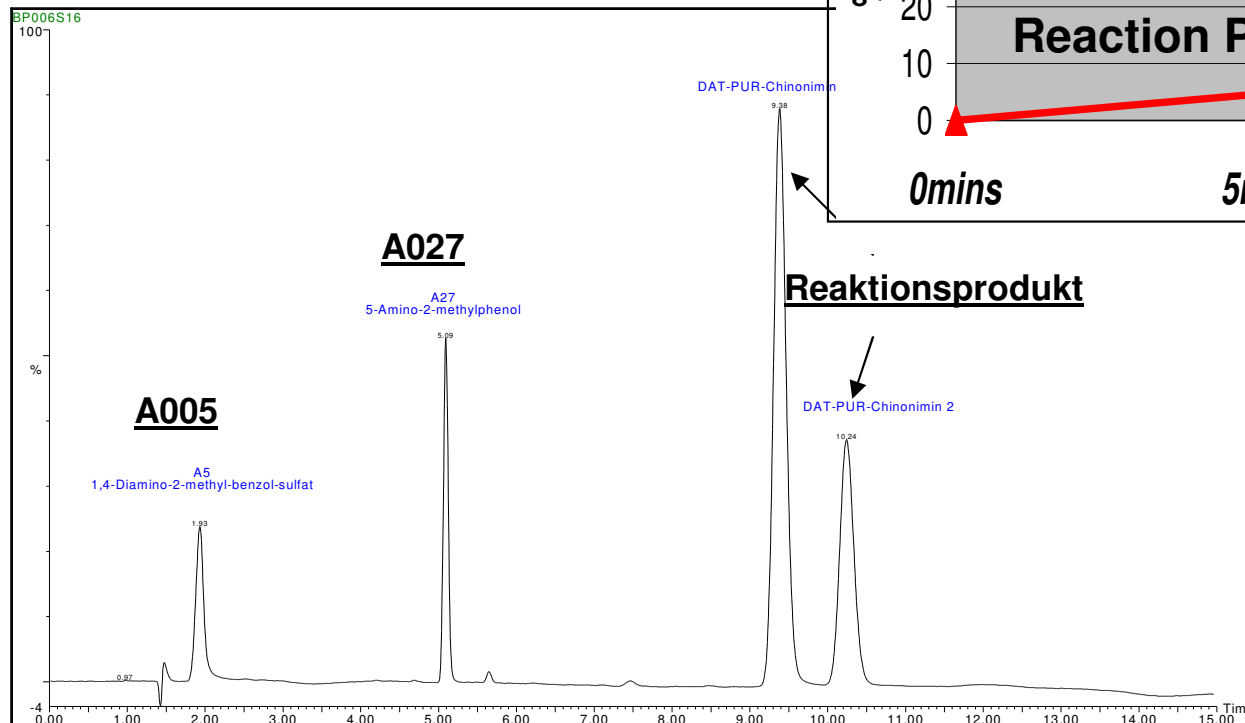
Total Recovery 90-95%

C14- Experimente: ~10% bleibt in dem Haar

Massebilanz der Reaktion von A005 mit A027

- **Anwendungsnahes Protokoll**
- **Chemie entspricht Theorie und Erwartung**

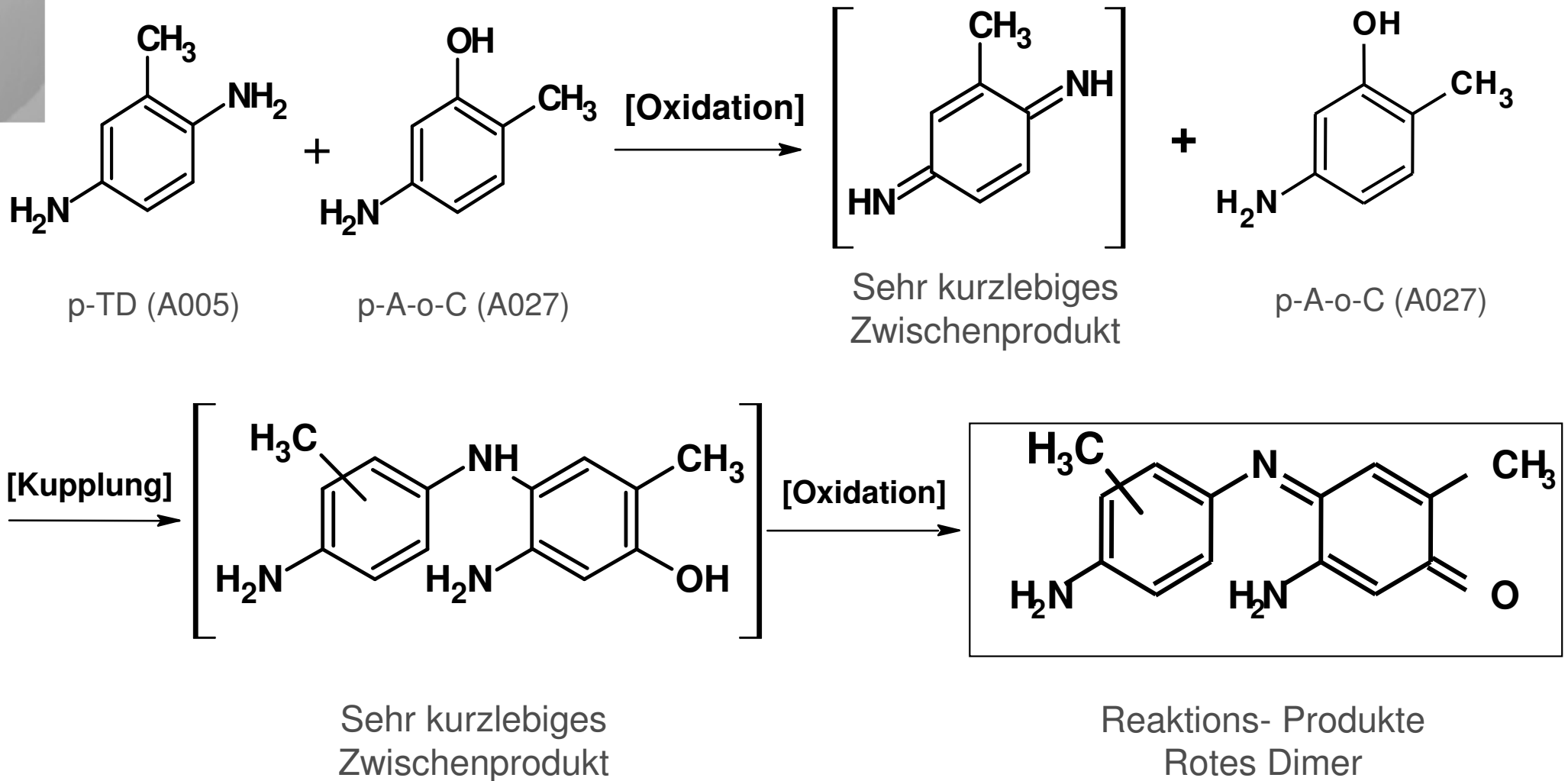
HPLC Spektrum nach 30 min



- **Eindeutige Reaktionsprodukte**
- **Wiederfindungsrate 90-95%**
- **Keine weiteren Reaktionsprodukte nachweisbar**

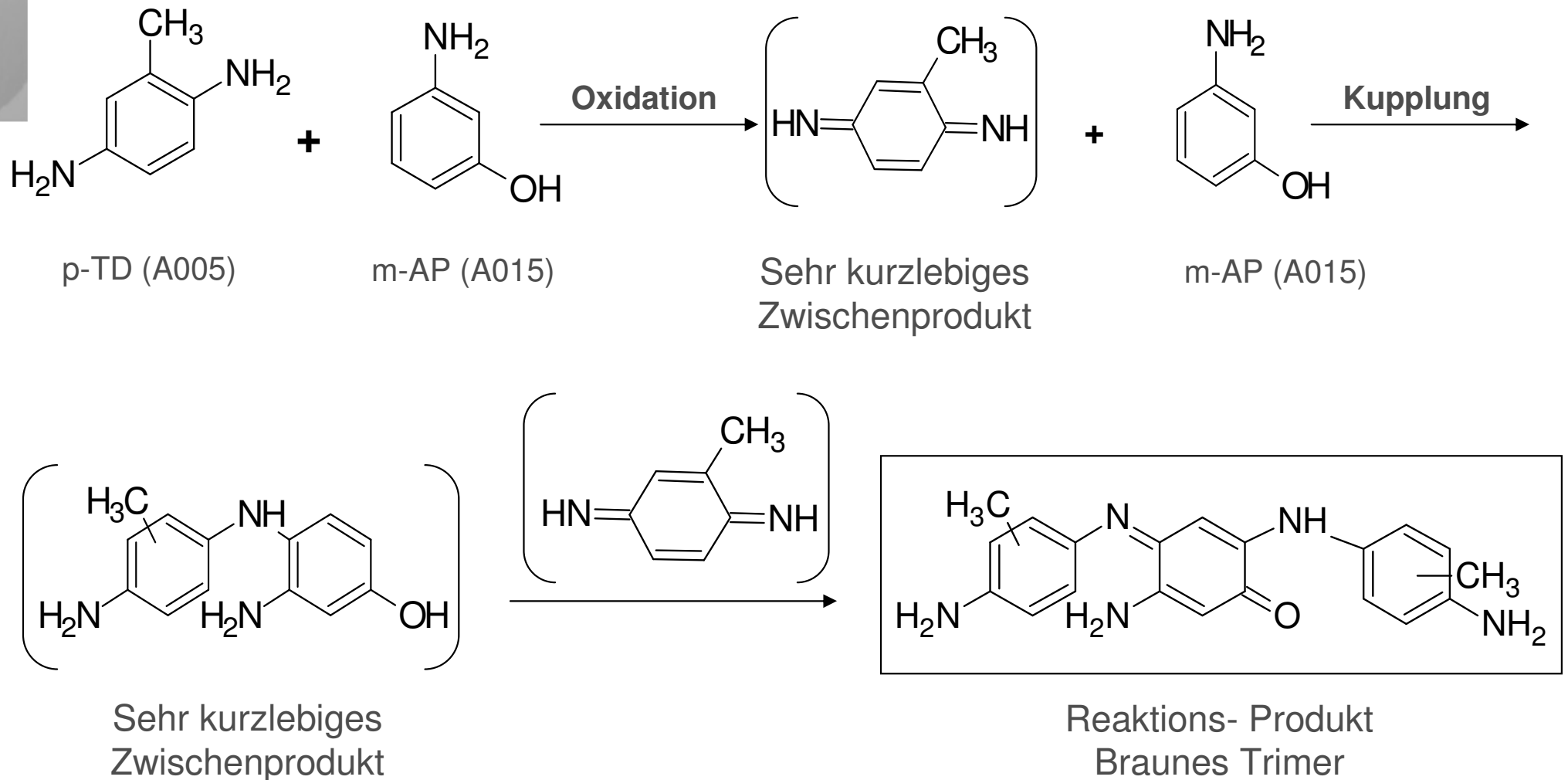
Bildung isomerer Kupplungsprodukte

Entwickler (pTD - A005) wird oxidiert mit alkalischem H₂O₂, anschließend Kupplung mit p-AoC (A027) zu gefärbten Dimeren

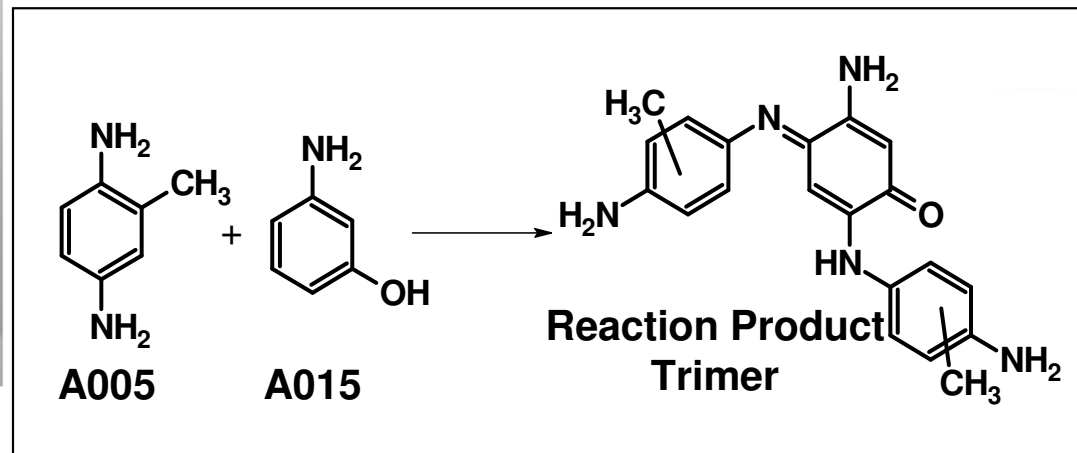


Bildung von Trimeren

Entwickler (pTD - A005) wird oxidiert mit alkalischem H₂O₂, anschließend Kupplung mit m-AP (A015) zu gefärbten Dimeren und Trimeren

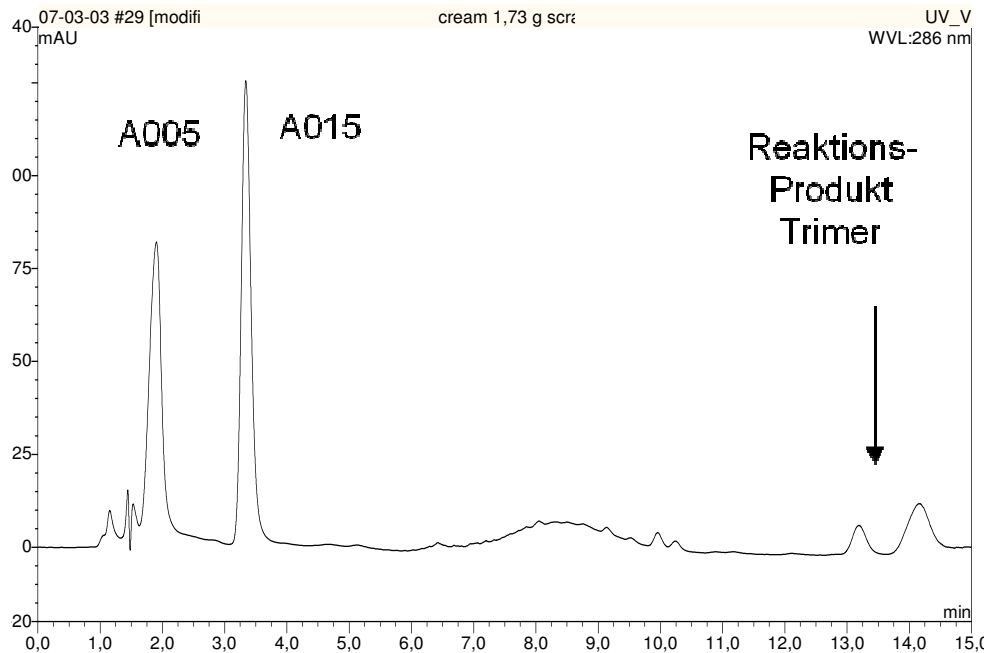


Bildung von Trimeren

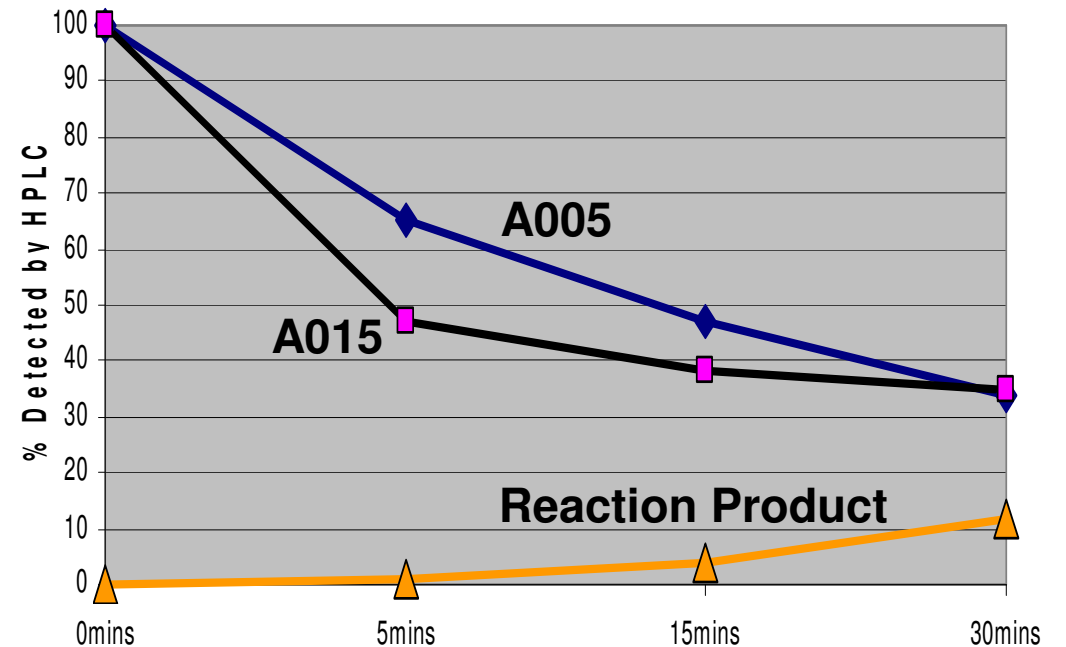


- Chemie wie theoretisch erwartet
- Keine weiteren Reaktionsprodukte
- Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als in Beispiel 1

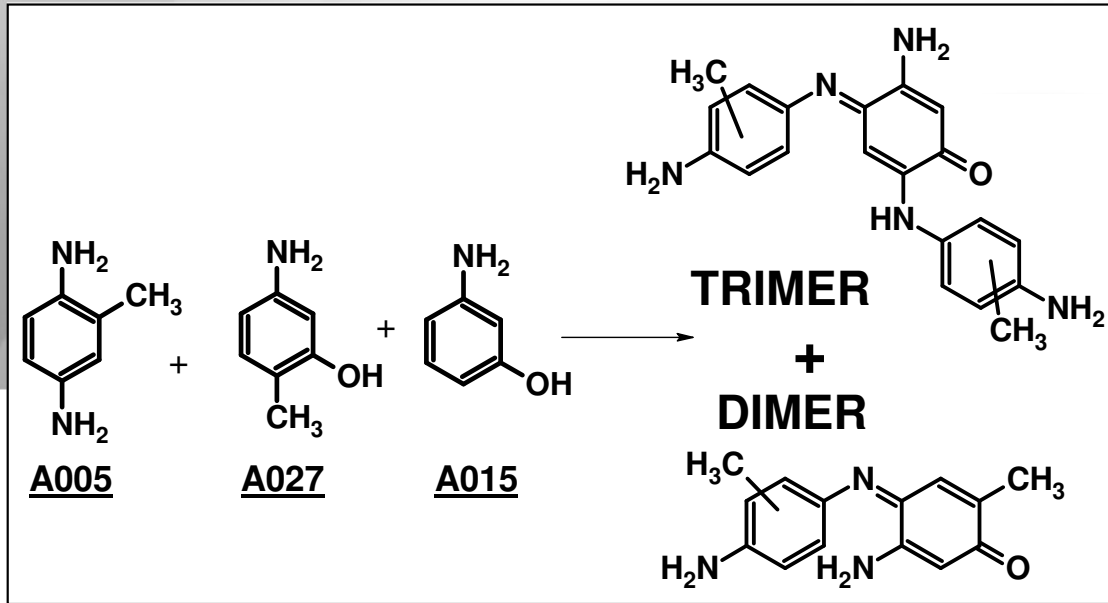
HPLC Spektrum nach 30 min



Ergebnisse

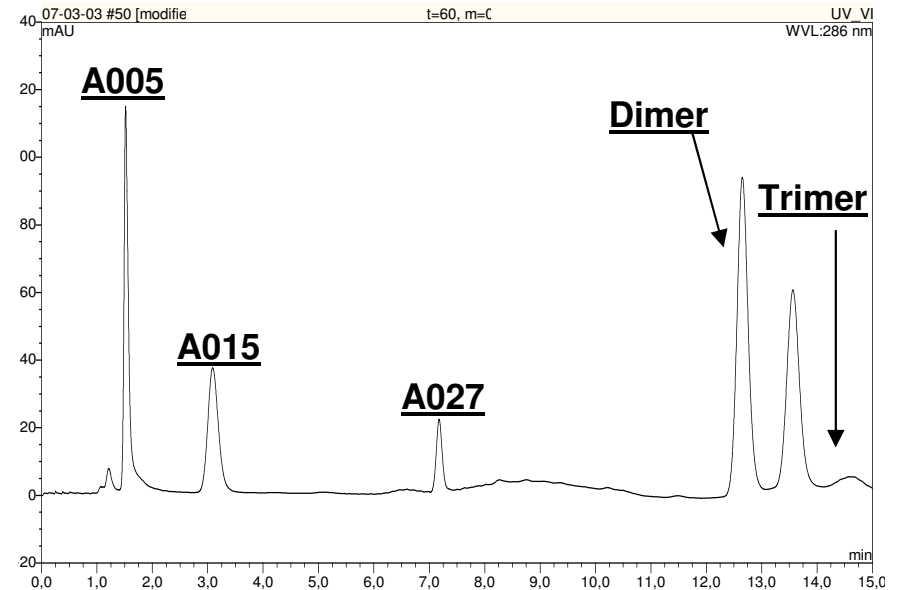
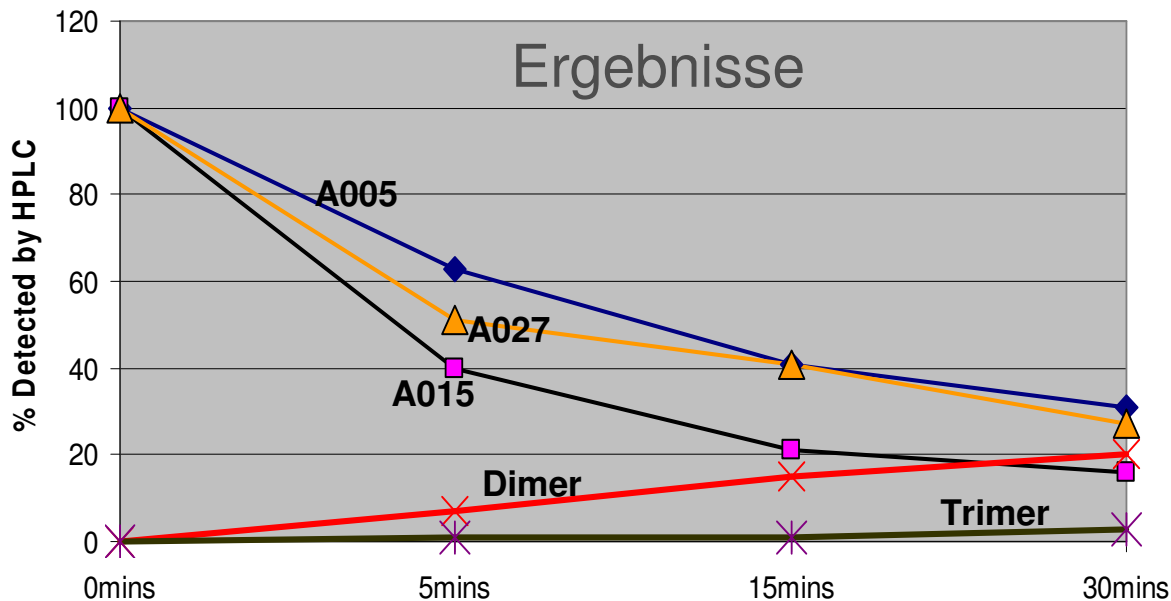


Reaktionen bei Mischungen von Kupplern

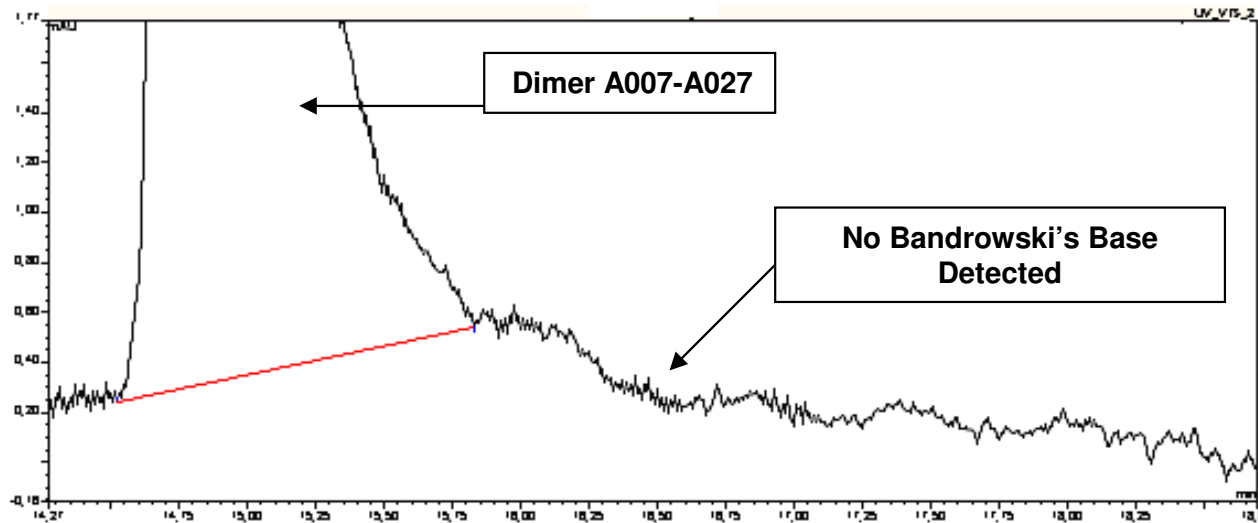
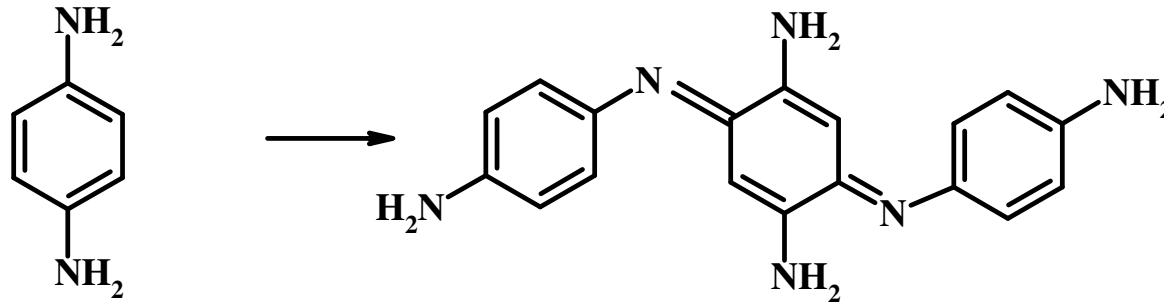


- Chemie wie aus binären Beispielen erwartet
- Keine zusätzlichen Nebenreaktionen
- Produktbildung abhängig von der Kinetik der Einzelreaktionen

HPLC Spektrum nach 30 min



Selbstkupplung von p-Phenylendiamin: Bildung der Bandrowski-Base



- Keine Bildung in Gegenwart von Kupplern

Agenda


- Farbvielfalt durch Mischen
 - Funktionsweise der kosmetischen Haarfarben
 - Temporäre Färbemittel
 - Semipermanente Färbemittel
 - Permanente Färbemittel: Oxidative Haarfarben
 - Analytik der oxidativen Haarfarben
 - Versuchsprotokoll mit Ringversuch
 - Kinetik der Farbreaktion
 - Massebilanz
 - Zusammenfassung
- 

Zusammenfassung der Ergebnisse der Ringstudie

- Die experimentellen Daten bestätigen die Theorie
- Jedes Paar von Vorstufen bildet nur eine kleine Zahl definierter Reaktionsprodukte (in relevanten / nachweisbaren Mengen)
- Kein Nachweis anderer Reaktionsprodukte in signifikanten Mengen
- Keine isolierbaren Zwischenprodukte
- Alle Reaktionsprodukte können vorhergesagt werden aus dem Verständnis der binären Kombinationen, auch für komplexe Mischungen (mehrere Entwickler und mehrere Kuppler)



Zusammenfassung der Ergebnisse der Ringstudie

- Hohe Wiederfindungsrate für die Vorstufen/ Produkte mit dem beschriebenen Protokoll
 - 25% Reaktionsprodukt aus der Formulierung
 - 50-55% Reaktionsprodukt aus dem Haar (Extraktion)
 - 20% Vorstufen aus der Formulierung
 - Die chemische Synthese ist präparativ sehr aufwendig, aber für relevante Reaktionsprodukte möglich
- 

Untersuchungsplan für Entwickler/ Kuppler-Kombinationen

Precursor Class Coupler Class	p-Phenylenediamines	p-Aminophenols	Heterocyclic Diamines
Resorcinols	✓ 4 examples	very slow	✓ 2 examples
m-Aminophenols	✓ 5 examples	✓ 3 examples	✓ 2 examples
m-Phenylenediamines	✓ 1 example	✓ 1 example	✓ 1 example
Pyridines	✓ 1 example	✓ 1 example	✓ 1 example
Naphthols	✓ 1 example	✓ 1 example	✓ 2 examples

Kombination X kann 1 bis 2 Reaktionsprodukte ergeben

- Die experimentellen Messungen stehen im Einklang mit der Theorie.
- Es wurden keine weiteren Reaktionsprodukte gefunden.



Gute Datenbasis für die Penetrationsuntersuchungen