



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 033 091 A1** 2009.01.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 033 091.1**

(22) Anmeldetag: **13.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **15.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 8/19** (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Terrier, Janie, 22589 Hamburg, DE; Höpfner, Stefan, 22525 Hamburg, DE; Kleen, Astrid, Dr., 22763 Hamburg, DE; Wolff, Wolfgang, 22941 Bargteheide, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mittel mit anti-irritierendem Wirkstoff**

(57) Zusammenfassung: Es werden Mittel zur Farb- und/oder dauerhaften Formveränderung keratinischer Fasern vorgeschlagen, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger mindestens einen Wirkstoff, der die Farbe und/oder dauerhaft die Form der keratinischen Fasern verändert, und weiterhin mindestens ein bioaktives Glas enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel sind stabil, hinsichtlich ihrer Farb- und/oder Formveränderung zufriedenstellend und verursachen gleichzeitig eine geringere Kopfhautirritation. Darüber hinaus weisen die mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelten Fasern einen bessere Pflegezustand auf.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft farb- und/oder formverändernde Mittel für keratinische Fasern, die mindestens ein bioaktives Glas enthalten.

[0002] Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle.

[0003] Die Veränderung von Form und Farbe der Haare stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Dadurch kann das Erscheinungsbild der Haare sowohl aktuellen Modeströmungen als auch den individuellen Wünschen der einzelnen Person angepasst werden. Dabei können Dauerwell- und andere die Haarform verändernde Verfahren nahezu unabhängig vom Typ der zu behandelnden Haare eingesetzt werden. Dagegen sind Färbe- und Blondierverfahren auf bestimmte Ausgangshaarfarben begrenzt. Die Grundlagen der Blondierverfahren sind dem Fachmann bekannt und können in einschlägigen Monographien, z. B. von Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, 1989, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, oder W. Umbach (Hrg.), Kosmetik, 2. Auflage, 1995, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, nachgelesen werden.

[0004] Gleichzeitig besteht aber auch vielfach der Wunsch, die Haarfarbe zu ändern und zusammen mit der Haarfärbung auch eine Aufhellung des zu färbenden Haares zu erreichen.

[0005] Konventionelle Haarfärbemittel enthalten als farbverändernde Wirkstoffe in der Regel mindestens eine Entwickler- und/oder mindestens eine Kupplerkomponenten und gegebenenfalls noch direktziehende Farbstoffe als Nuanceure. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

[0006] Vor ihrer Anwendung auf menschliches Haar werden üblicherweise Haarfärbe- und/oder – aufhellungsmittel in fester oder pastöser Form mit einer verdünnten wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung vermischt. Die resultierende Mischung wird dann auf das Haar aufgebracht und nach einer bestimmten Einwirkzeit wieder ausgespült. Die Einwirkungsdauer auf dem Haar zur Erzielung einer vollständigen Ausfärbung bzw. Aufhellung liegt zwischen etwa 30 und 40 Minuten. Es ist nahe liegend, dass bei den Benutzern dieser Haarfarben oder Blondiermittel ein Bedürfnis besteht, diese Einwirkungszeit zu verringern.

[0007] Um eine ausreichenden Färbe- und/oder Blondierwirkung zu erzielen, sind derartige Mittel üblicherweise stark alkalisch eingestellt, der pH-Wert liegt dabei zwischen 8 und 10,5. Derart hohe pH-Werte sind erforderlich, um eine Öffnung der äußeren Schuppenschicht (Cuticula) zu gewährleisten und somit eine Penetration der aktiven Spezies (Wasserstoffperoxid) ins Haar zu ermöglichen.

[0008] Weder die pastenförmigen noch die pulverförmigen Färbe- und/oder Blondiermittel, die heute auf dem Markt sind, können als optimal angesehen werden. Während die Färbe- und/oder Blondierwirkung auf dem Haar als auf die Verbraucherbedürfnisse zugeschnitten bezeichnet werden kann, bestehen doch noch eine Reihe von Nachteilen und Problemen sowohl bei Herstellung als auch bei der Handhabung dieser Mittel.

[0009] Aufgrund der stark alkalischen Bedingungen sowie des Einsatzes von Wasserstoffperoxid kann es im Zusammenhang mit dem farbverändernden Vorgang zu Reizungen der Kopfhaut kommen. Diese sind sowohl während der Einwirkung des farbverändernden Mittels als auch im Anschluss an die Behandlung zu beobachten.

[0010] Die dauerhafte Verformung von Keratinfasern wird üblicherweise so durchgeführt, dass man die Faser mechanisch verformt und die Verformung durch geeignete Hilfsmittel festlegt. Vor und/oder nach dieser Verformung behandelt man die Faser mit der wässrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz und spült nach einer Einwirkungszeit mit Wasser oder einer wässrigen Lösung. In einem zweiten Schritt behandelt man dann die Faser mit der wässrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels. Nach einer Einwirkungszeit wird auch dieses ausgespült und die Faser von den mechanischen Verformungshilfsmitteln (Wickler, Papilloten) befreit.

[0011] Die wässrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz ist üblicherweise alkalisch eingestellt,

damit zum einen genügender Anteil der Thiolfunktionen deprotoniert vorliegt und zum anderen die Faser quillt und auf diese Weise ein tiefes Eindringen der keratinreduzierenden Substanz in die Faser ermöglicht wird. Die keratinreduzierende Substanz spaltet einen Teil der Disulfid-Bindungen des Keratins zu -SH-Gruppen, so dass es zu einer Lockerung der Peptidvernetzung und infolge der Spannung der Faser durch die mechanische Verformung zu einer Neuorientierung des Keratingefüges kommt. Unter dem Einfluss des Oxidationsmittels werden erneut Disulfid-Bindungen geknüpft, und auf diese Weise wird das Keratingefüge in der vorgegebenen Verformung neu fixiert. Ein bekanntes derartiges Verfahren stellt die Dauerwell-Behandlung menschlicher Haare dar. Dieses kann sowohl zur Erzeugung von Locken und Wellen in glattem Haar als auch zur Glättung von gekräuselten Haaren angewendet werden.

[0012] Auch bei der Dauerwellbehandlung werden die Fasern aggressiven Medien ausgesetzt, so dass auch in diesem Bereich ein Bedürfnis bestand, die Mittel hinsichtlich ihrer pflegenden Eigenschaften weiter zu verbessern.

[0013] Daher hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die farb- und/oder form verändernden Mittel hinsichtlich ihrer Kopfhautverträglichkeit zu optimieren. Dabei wurden sowohl Methoden vorgeschlagen, bei denen die Kopfhaut vorab mit einer schützenden Zubereitung vorbehandelt wurde, als auch Methoden, bei denen die farb- und/oder formverändernden Mittel selber Wirkstoffe enthalten, die die Kopfhautirritationen minimieren sollen. Dennoch konnten die Mittel des Standes der Technik die bestehenden Anforderungen bisher nicht vollständig erfüllen.

[0014] Die im Rahmen dieser Methoden einsetzbaren Wirkstoffe müssen insbesondere hinsichtlich ihrer Stabilität hohen Ansprüchen genügen, da die Färbecremes üblicherweise einen hohen pH-Wert und die Oxidationsmittelzubereitungen einen niedrigen pH-Wert aufweisen. Auch müssen diese Wirkstoffe gegenüber den reduzierenden Bedingungen der Wellmittel stabil sein. Ferner sind Unverträglichkeiten der verschiedenen Wirkstoffe untereinander und somit eine geringe Lagerstabilität zu vermeiden.

[0015] Es bestand daher weiterhin Bedarf an Wirkstoffen, die unter den Bedingungen der oxidativen Farbveränderung sowie der Dauerwellbehandlung keratinischer Fasern die Irritationen der Kopfhaut, die sich in Form von Kribbeln, Jucken und/oder Rötungen äußern können, herabsetzen können und zusätzlich antimikrobiell, entzündungshemmend und/oder antioxidierend wirken können. Ferner besteht ein Interesse an Wirkstoffen, die einen Aufbau der natürlichen Mineralien unterstützen („mineral building“).

[0016] Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, dass farb- und/oder formverändernde Mittel, die neben dem Wirkstoff, der die Farbe und/oder dauerhaft die Form der keratinischen Fasern verändert, mindestens ein bioaktives Glas enthalten, stabil sind, hinsichtlich ihrer Farb- und/oder Formveränderung zufrieden stellen und gleichzeitig eine geringere Kopfhautirritation verursachen. Darüber hinaus weisen die mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelten Fasern einen besseren Pflegezustand auf.

[0017] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Mittel zur Farb- und/oder dauerhaften Formveränderung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger mindestens einen Wirkstoff, der die Farbe und/oder dauerhaft die Form der keratinischen Fasern verändert, das weiterhin mindestens ein bioaktives Glas enthält.

[0018] Unter „keratinischen Fasern“ sind dabei erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen.

[0019] Als wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel beziehungsweise Dauerwellmittel mindestens ein bioaktives Glas.

[0020] Der Begriff „bioaktive Gläser“ umfaßt im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Gläser, welche biologisch wirksam und/oder biologisch aktiv sind. Die biologische Wirksamkeit eines Glases kann sich beispielsweise in dessen antimikrobiellen Eigenschaften zeigen, biologisch aktives Glas unterscheidet sich von herkömmlichen Kalk-Natrium-Silicat-Gläsern dadurch, dass es lebendes Gewebe bindet. Als biologisch aktives Glas bezeichnet dabei beispielsweise ein Glas, das eine feste Bindung mit Körpergewebe eingeht, wobei eine Hydroxyl-Apatitschicht ausgebildet wird. Unter bioaktivem Glas wird auch ein Glas verstanden, das antimikrobielle und/oder entzündungshemmende Wirkung zeigt. Die Glaspulver zeigen gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide bzw. eine biostatische Wirkung; sind im Kontakt mit dem Menschen hautverträglich, toxikologisch unbedenklich und insbesondere auch zum Verzehr geeignet.

[0021] Die erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten bioaktives Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Kompositmaterialien, welche ein solches bioaktives Glas umfassen. Unter Glaspulvern werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch Granulate und Glaskügelchen verstanden.

[0022] Aufgrund der Anforderungen an die toxikologische Unbedenklichkeit des Glases soll das Glaspulver vorzugsweise besonders rein sein. Die Belastung durch Schwermetalle ist vorzugsweise gering. So beträgt die Maximalkonzentration im Bereich der kosmetischen Formulierungen vorzugsweise für Pb < 20 ppm, Cd < 5 ppm, As < 5 ppm, Sb < 10 ppm, Hg < 1 ppm, Ni < 10 ppm.

[0023] Das unkeramisierte Ausgangsglas, das direkt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten oder gegebenenfalls für die Herstellung einer erfindungsgemäß einsetzbaren Glaskeramik verwandt wird, enthält SiO₂ als Netzwerkbildner, vorzugsweise zwischen 35–80 Gew.%. Bei niedrigeren Konzentrationen nimmt die spontane Kristallisationsneigung stark zu und die chemische Beständigkeit stark ab. Bei höheren SiO₂-Werten kann die Kristallisationsstabilität abnehmen, und die Verarbeitungstemperatur wird deutlich erhöht, so daß sich die Heißformgebungseigenschaften verschlechtern. Na₂O wird als Flußmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5% wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst. Natrium ist Bestandteil der sich bei der Keramisierung bildenden Phasen und muß, sofern hohe kristalline Phasenanteile durch die Keramisierung eingestellt werden sollen, in entsprechend hohen Konzentrationen im Glas enthalten sein. K₂O wirkt als Flußmittel beim Schmelzen des Glases. Außerdem wird Kalium in wässrigen Systemen abgegeben. Liegen hohe Kaliumkonzentrationen im Glas vor, werden kaliumhaltige Phasen wie Kalzium-Silicaten ebenfalls ausgeschieden. Über den P₂O₅-Gehalt kann bei silikatischen Gläsern, Glaskeramiken oder Kompositen die chemische Beständigkeit des Glases und damit die Ionenabgabe in wässrigen Medien eingestellt werden. Bei Phosphahtgläsern ist P₂O₅ Netzwerkbildner. Der P₂O₅-Gehalt liegt vorzugsweise zwischen 0 und 80 Gew.-%. Um die Schmelzbarkeit zu verbessern, kann das Glas bis zu 25 Gew.-% B₂O₃ enthalten. Al₂O₃ wird genutzt, um die chemische Beständigkeit des Glases einzustellen.

[0024] Zur Verstärkung der antimikrobiellen, insbesondere der antibakteriellen Eigenschaften der Glaskeramik können antimikrobiell wirkende Ionen wie z. B. Ag, Au, I, Ce, Cu, Zn in Konzentrationen kleiner 5 Gew.-% enthalten sein.

[0025] Farbgebende Ionen wie z. B. Mn, Cu, Fe, Cr, Co, V, können einzeln oder kombiniert, vorzugsweise in einer Gesamtkonzentration kleiner 1 Gew.-%, enthalten sein. Üblicherweise wird das Glas bzw. die Glaskeramik in Pulverform eingesetzt. Die Keramisierung kann entweder mit einem Glasblock bzw. Glasribbons erfolgen oder aber mit Glaspulver. Nach der Keramisierung müssen die Glaskeramikblöcke oder Ribbons zu Pulver gemahlen werden. Wurde das Pulver keramisiert, muß gegebenenfalls auch erneut gemahlen werden, um Agglomerate, die während des Keramisierungsschrittes entstanden sind, zu entfernen. Die Mahlungen können sowohl trocken als auch in wässrigen oder nicht wässrigen Mahlmedien durchgeführt werden. Üblicherweise liegen die Partikelgrößen kleiner 500 µm. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen < 100 µm bzw. < 20 µm erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen < 10 µm sowie kleiner 5 µm sowie kleiner 2 µm, siehe weiter unten.

[0026] Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen bioaktiven Gläser bzw. Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Komposit-Zusammensetzungen umfassen Gläser, die bevorzugt nachfolgende Komponenten umfassen: SiO₂: 35–80 Gew.-%, Na₂O: 0–35 Gew.-%, P₂O₅: 0–80 Gew.-%, MgO: 0–5 Gew.-%, Ag₂O: 0–0,5 Gew.-%, AgJ: 0–0,5 Gew.-%, NaJ: 0–5 Gew.-%, TiO₂: 0–5 Gew.-%, K₂O: 0–35 Gew.-%, ZnO: 0–10 Gew.-%, Al₂O₃: 0–25 Gew.-% und B₂O₃: 0–25 Gew.-%.

[0027] Weiterhin können dem Grundglas gemäß obiger Zusammensetzung zur Erzielung weiterer Effekte wie beispielsweise Farbigkeit oder UV-Filterung Ionen wie Fe, Co, Cr, V, Ce, Cu, Mn, Ni, Bi, Sn, Ag, Au, J einzeln oder in Summe bis zu 10 Gew.-% zugegeben werden. Eine weitere Glaszusammensetzung kann wie folgt sein: SiO₂: 35–80 Gew.-%, Na₂O: 0–35 Gew.-%, P₂O₅: 0–80 Gew.-%, MgO: 0–5 Gew.-%, Ag₂O: 0–0,5 Gew.-%, AgJ: 0–0,5 Gew.-%, NaJ: 0–5 Gew.-%, TiO₂: 0–5 Gew.-%, K₂O: 0–35 Gew.-%, ZnO: 0–10 Gew.-%, Al₂O₃: 0–25 Gew.-%, B₂O₃: 0–25 Gew.-%, SnO: 0–5 Gew.-%, CeO₂: 0–3 Gew.-% und Au: 0,001–0,1 Gew.-%.

[0028] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das bioaktive Glas – bezogen auf sein Gewicht – folgende Zusammensetzung aufweist:

SiO ₂	35 bis 60 Gew.-%,	vorzugsweise	40 bis 60 Gew.-%,
Na ₂ O	0 bis 35 Gew.-%,	vorzugsweise	5 bis 30 Gew.-%,
K ₂ O	0 bis 35 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 20 Gew.-%,
P ₂ O ₅	0 bis 10 Gew.-%,	vorzugsweise	2 bis 10 Gew.-%,
MgO	0 bis 10 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 5 Gew.-%,
CaO	0 bis 35 Gew.-%,	vorzugsweise	5 bis 30 Gew.-%,
Al ₂ O ₃	0 bis 25 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 5 Gew.-%,
B ₂ O ₃	0 bis 25 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 5 Gew.-%,
TiO ₂	0 bis 10 Gew.-%,	vorzugsweise	0,1 bis 5 Gew.-%.

[0029] Dabei haben sich derartige Gläser als besonders geeignet erwiesen, die eine Mischung der Oxide von Silizium, Calcium, Natrium und Phosphor darstellen. Derartige Gläser sind unter der INCI-Bezeichnung Calcium Sodium Phosphosilicate im Handel erhältlich.

[0030] Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn diese Gläser in einer Abmischung mit dem unter der INCI-Bezeichnung bekannten Mica eingesetzt werden. Eine Mischung aus 94–97 Gew.-% Calcium Sodium Phosphosilicate und 3–6 Gew.-% Mica hat sich erfindungsgemäß als ganz besonders bevorzugt erwiesen. Eine derartige Mischung wird beispielsweise unter der Bezeichnung Actysse® Premiere BG von der Firma Engelhard vertrieben.

[0031] Wie bereits weiter oben erwähnt, wird das bioaktive Glas vorzugsweise in partikulärer Form eingesetzt. Hier sind besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel dadurch gekennzeichnet, daß das antimikrobielle Glas Teilchengrößen < 10 µm, vorzugsweise von 0,5 bis 4 µm, besonders bevorzugt von 1 bis 2 µm, aufweist.

[0032] In den Mitteln ist das bioaktive Glas vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,01 bis zu 20 Gew.-% enthalten. Bevorzugt werden Mengen des bioaktiven Glases von 0,01 bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zusammensetzung verwendet.

[0033] Als weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil enthalten die Färbemittel mindestens einen farbverändernden Wirkstoff.

[0034] Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem farbverändernden Wirkstoff um ein Farbstoffvorprodukt.

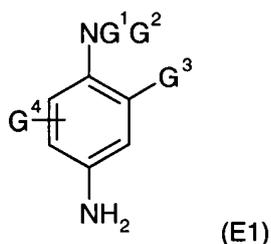
[0035] Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Färbemitteln einsetzbaren Farbstoffvorprodukte unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können als Farbstoffvorprodukte

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und/oder Kuppler-Typ, und
- Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate,

sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

[0036] Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein Farbstoffvorprodukt vom Entwickler- und/oder Kupplertyp.

[0037] Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

G¹ steht für ein Wasserstoffatom, einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylrest, einen (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest

oder einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;

– G² steht für ein Wasserstoffatom, einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylrest, einen (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylrest oder einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;

– G³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylrest, einen (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Hydroxyalkoxyrest, einen (C₁ bis C₄)-Acetylaminoalkoxyrest, einen Mesylamino-(C₁ bis C₄)-alkoxyrest oder einen (C₁ bis C₄)-Carbamoylaminoalkoxyrest;

– G⁴ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest oder

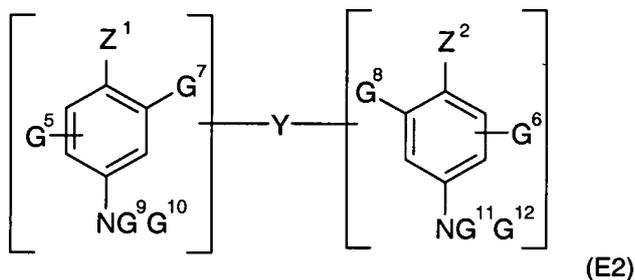
– wenn G³ und G⁴ in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

[0038] Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) werden ausgewählt aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe, die gebildet wird, aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

[0039] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

[0040] Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

[0041] Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

– Z¹ und Z² stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH₂-Rest, der gegebenenfalls durch einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, durch einen (C₁ bis C₄)-Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,

– die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder (C₁ bis C₈)-Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,

– G⁵ und G⁶ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen (C₁ bis C₄)-Al-

kylrest, einen (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylrest, einen (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
 – G⁷, G⁸, G⁹, G¹⁰, G¹¹ und G¹² stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest,

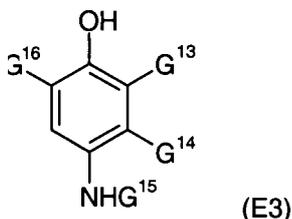
mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten.

[0042] Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

[0043] Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) werden insbesondere aus mindestens einer der folgenden Verbindungen ausgewählt: N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-(methylamino)phenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0044] Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) werden ausgewählt unter N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen.

[0045] Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

- G¹³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylrest, einen (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C₁ bis C₄)-alkylaminorest, einen (C₁ bis C₄)-Hydroxyalkoxyrest, einen (C₁ bis C₄)-Hydroxyalkyl-(C₁ bis C₄)-aminoalkylrest oder einen (Di-[(C₁ bis C₄)-alkyl]amino)-(C₁ bis C₄)-alkylrest, und
- G¹⁴ steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylrest, einen (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Aminoalkylrest oder einen (C₁ bis C₄)-Cyanoalkylrest,
- G¹⁵ steht für Wasserstoff, einen (C₁ bis C₄)-Alkylrest, einen (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylrest, einen (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G¹⁶ steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

[0046] Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

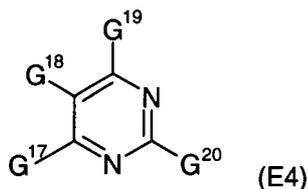
[0047] Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(α,β-dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0048] Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol.

[0049] Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

[0050] Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise aus Pyrimidinderivaten, Pyrazolderivaten, Pyrazolopyrimidin-Derivaten bzw. ihren physiologisch verträglichen Salzen.

[0051] Bevorzugte Pyrimidin-Derivate werden erfindungsgemäß ausgewählt aus Verbindungen gemäß Formel (E4) bzw. deren physiologisch verträglichen Salzen,



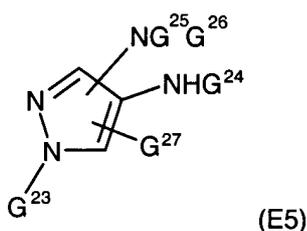
worin

- G^{17} , G^{18} und G^{19} unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine (C_1 bis C_4)-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe steht und
- G^{20} für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe $-NG^{21}G^{22}$ steht, worin G^{21} und G^{22} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe,

mit der Maßgabe, dass maximal zwei der Gruppen aus G^{17} , G^{18} , G^{19} und G^{20} eine Hydroxygruppe bedeuten und höchstens zwei der Reste G^{17} , G^{18} und G^{19} für ein Wasserstoffatom stehen. Dabei ist es wiederum bevorzugt, wenn gemäß Formel (E4) mindestens zwei Gruppen aus G^{17} , G^{18} , G^{19} und G^{20} für eine Gruppe $-NG^{21}G^{22}$ stehen und höchstens zwei Gruppen aus G^{17} , G^{18} , G^{19} und G^{20} für eine Hydroxygruppe stehen.

[0052] Besonders bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

[0053] Bevorzugte Pyrazol-Derivate werden erfindungsgemäß ausgewählt aus Verbindungen gemäß Formel (E5),



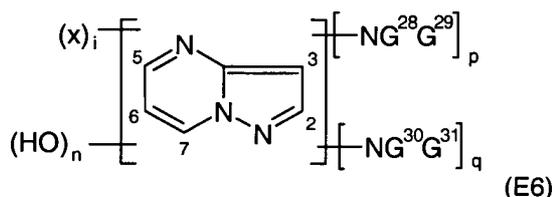
worin

- G^{23} , G^{24} , G^{25} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl-(C_1 bis C_4)-alkylgruppe, mit der Maßgabe dass, wenn G^{25} für ein Wasserstoffatom steht, G^{26} neben den vorgenannten Gruppen zusätzlich für eine Gruppe $-NH_2$ stehen kann,
- G^{26} steht für ein Wasserstoffatom, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe oder eine (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylgruppe und
- G^{27} steht für ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe oder eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe, insbesondere für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

[0054] Bevorzugt bindet in Formel (E5) der Rest $-NG^{25}G^{26}$ an die 5 Position und der Rest G^{27} an die 3-Position des Pyrazolzyklus.

[0055] Besonders bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die ausgewählt werden unter 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(β -aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

[0056] Bevorzugte Pyrazolopyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der folgenden Formel (E6) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:

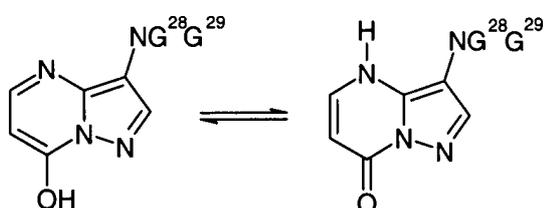


wobei:

- G^{28} , G^{29} und G^{30} , G^{31} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen (C_1 bis C_4)-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylrest, einen (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 bis C_4)-Alkoxy-(C_1 bis C_4)-alkylrest, einen (C_1 bis C_4)-Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen (C_1 bis C_4)-Alkylamino-(C_1 bis C_4)-alkylrest, einen Di-[(C_1 bis C_4)-alkyl]-(C_1 bis C_4)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkyl- oder einen Di[(C_1 bis C_4)-Hydroxyalkyl]-(C_1 bis C_4)-aminoalkylrest,
 - die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen (C_1 bis C_4)-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylrest, einen (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 bis C_4)-Aminoalkylrest, einen (C_1 bis C_4)-Alkylamino-(C_1 bis C_4)-alkylrest, einen Di-[(C_1 bis C_4)-alkyl]-(C_1 bis C_4)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen (C_1 bis C_4)-Hydroxyalkyl- oder einen Di-[(C_1 bis C_4)-hydroxyalkyl]amino-(C_1 bis C_4)-alkylrest, einen Aminorest, einen (C_1 bis C_4)-Alkyl- oder Di-[(C_1 bis C_4)-hydroxyalkyl]aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,
 - i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
 - p hat den Wert 0 oder 1,
 - q hat den Wert 0 oder 1 und
 - n hat den Wert 0 oder 1,
- mit der Maßgabe, dass
- die Summe aus $p + q$ ungleich 0 ist,
 - wenn $p + q$ gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen $NG^{28}G^{29}$ und $NG^{30}G^{31}$ belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
 - wenn $p + q$ gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen $NG^{28}G^{29}$ (oder $NG^{30}G^{31}$) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

[0057] Die in Formel (E7) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

[0058] Wenn das Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der obenstehenden Formel (E6) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazolo[1,5-a]pyrimidinen der obenstehenden Formel (E7) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomeres Gleichgewicht vorhanden ist.

[0059] Die Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine der obenstehenden Formel (E6) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

[0060] Ganz besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten werden ausgewählt, aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

[0061] Im Folgenden werden Beispiele für die als Substituenten der Verbindungen der Formeln (E1) bis (E6) genannten Reste aufgezählt:

Beispiele für (C_1 bis C_4)-Alkylreste sind die Gruppen $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_3$.

Erfindungsgemäße Beispiele für (C_1 bis C_4)-Alkoxyreste sind $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, $-OCH_2CH_2CH_3$, $-OCH(CH_3)_2$, $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$, $-OCH_2CH(CH_3)_2$, $-OCH(CH_3)CH_2CH_3$, $-OC(CH_3)_3$, insbesondere eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe.

[0062] Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe $-CH_2OH$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2CH_2OH$, $-CHCH(OH)CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, wobei die Gruppe $-CH_2CH_2OH$ bevorzugt ist.

[0063] Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe.

[0064] Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugte Beispiele.

[0065] Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen sind insbesondere $-NH_2$, (C_1 bis C_4)-Monoalkylaminogruppen, (C_1 bis C_4)-Dialkylaminogruppen, (C_1 bis C_4)-Trialkylammoniumgruppen, (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolium und $-NH_3^+$.

[0066] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Monoalkylaminogruppen sind $-NHCH_3$, $-NHCH_2CH_3$, $-NHCH_2CH_2CH_3$, $-NHCH(CH_3)_2$.

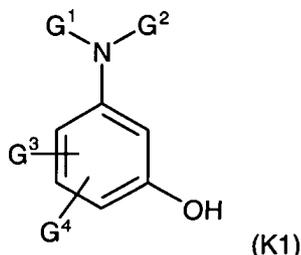
[0067] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Dialkylaminogruppe sind $-N(CH_3)_2$, $-N(CH_2CH_3)_2$.

[0068] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Trialkylammoniumgruppen sind $-N^+(CH_3)_3$, $-N^+(CH_3)_2(CH_2CH_3)$, $-N^+(CH_3)(CH_2CH_3)_2$.

- [0069]** Beispiele für (C₁ bis C₄)-Hydroxyalkylaminoreste sind -NH-CH₂CH₂OH, -NH-CH₂CH₂OH, -NH-CH₂CH₂CH₂OH, -NH-CH₂CH₂CH₂OH.
- [0070]** Beispiele für (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylgruppen sind die Gruppen -CH₂CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -CH₂CH₂-O-CH(CH₃), -CH₂CH₂CH₂-O-CH(CH₃).
- [0071]** Beispiele für Hydroxy-(C₁ bis C₄)-alkoxyreste sind -O-CH₂OH, -O-CH₂CH₂OH, -O-CH₂CH₂CH₂OH, -O-CHCH(OH)CH₃, -O-CH₂CH₂CH₂CH₂OH.
- [0072]** Beispiele für (C₁ bis C₄)-Acetylaminoalkoxyreste sind -O-CH₂NHC(O)CH₃, -O-CH₂CH₂NHC(O)CH₃, -O-CH₂CH₂CH₂NHC(O)CH₃, -O-CH₂CH(NHC(O)CH₃)CH₃, -O-CH₂CH₂CH₂CH₂NHC(O)CH₃.
- [0073]** Beispiele für (C₁ bis C₄)-Carbamoylaminoalkoxyreste sind -O-CH₂CH₂-NH-C(O)-NH₂, -O-CH₂CH₂CH₂-NH-C(O)-NH₂, -O-CH₂CH₂CH₂CH₂-NH-C(O)-NH₂.
- [0074]** Beispiele für (C₁ bis C₄)-Aminoalkylreste sind -CH₂NH₂, -CH₂CH₂NH₂, -CH₂CH₂CH₂NH₂, -CH₂CH(NH₂)CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₂NH₂.
- [0075]** Beispiele für (C₁ bis C₄)-Cyanoalkylreste sind -CH₂CN, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂CH₂CN.
- [0076]** Beispiele für (C₁ bis C₄)-Hydroxyalkylamino-(C₁ bis C₄)-alkylreste sind -CH₂CH₂NH-CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₂NH-CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂NH-CH₂CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₂NH-CH₂CH₂CH₂OH.
- [0077]** Beispiele für Di[(C₁ bis C₄)-Hydroxyalkyl]amino-(C₁ bis C₄)-alkylreste sind -CH₂CH₂N(CH₂CH₂OH)₂, -CH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂OH)₂, -CH₂CH₂N(CH₂CH₂CH₂OH)₂, -CH₂CH₂CH₂N(CH₂CH₂CH₂OH)₂.
- [0078]** Ein Beispiel für Arylgruppen ist die Phenylgruppe.
- [0079]** Beispiele für Aryl-(C₁ bis C₄)-alkylgruppen sind die Benzylgruppe und die 2-Phenylethylgruppe.
- [0080]** Kupplerkomponenten bilden im Rahmen der oxidativen Färbung allein keine signifikante Färbung aus, sondern benötigen stets die Gegenwart von Entwicklerkomponenten. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass bei Verwendung mindestens einer Entwicklerkomponente zusätzlich mindestens eine Kupplerkomponente zum Einsatz kommt.
- [0081]** Kupplerkomponenten im Sinne der Erfindung erlauben mindestens eine Substitution eines chemischen Restes des Kupplers durch die oxidierte Form der Entwicklerkomponente. Dabei bildet sich eine kovalente Bindung zwischen Kuppler- und Entwicklerkomponente aus. Kuppler sind bevorzugt zyklische Verbindungen, die am Zyklus mindestens zwei Gruppen tragen, ausgewählt aus (i) gegebenenfalls substituierten Aminogruppen und/oder (ii) Hydroxygruppen. Wenn die zyklische Verbindung ein Sechsring (bevorzugt aromatisch) ist, so befinden sich die besagten Gruppen bevorzugt in ortho-Position oder meta-Position zueinander.
- [0082]** Erfindungsgemäße Kupplerkomponenten werden bevorzugt als mindestens eine Verbindung aus einer der folgenden Klassen ausgewählt:
- m-Aminophenol und/oder dessen Derivate,
 - m-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
 - o-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
 - o-Aminophenolderivate, wie beispielsweise o-Aminophenol,
 - Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe,
 - Di-beziehungsweise Trihydroxybenzol und/oder deren Derivate,
 - Pyridinderivate,
 - Pyrimidinderivate,
 - Monohydroxyindol-Derivate und/oder Monoaminoindol-Derivate,
 - Monohydroxyindolin-Derivate und/oder Monoaminoindolin-Derivate,
 - Pyrazolonderivate, wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
 - Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin oder 6-Aminobenzomorpholin,
 - Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Gemische aus zwei oder mehrer Verbindungen aus einer oder mehrerer dieser Klassen sind im Rahmen die-

ser Ausführungsform ebenso erfindungsgemäß.

[0083] Die erfindungsgemäß verwendbaren m-Aminophenole bzw. deren Derivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K1) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K1),

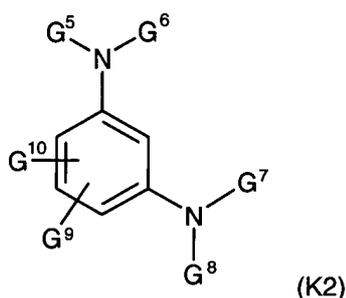


worin

- G¹ und G² unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe, eine (C₃ bis C₆)-Cycloalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Alkenylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Perfluoracylgruppe, eine Aryl-(C₁ bis C₆)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁ bis C₆)-alkylgruppe, eine (C₁ bis C₆)-Dialkylamino-(C₁ bis C₆)-alkylgruppe oder eine (C₁ bis C₆)-Alkoxy-(C₁ bis C₆)-alkylgruppe, wobei G¹ und G² gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen, sechsgliedrigen oder siebengliedrigen Ring bilden können,
- G³ und G⁴ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁ bis C₄)-alkoxygruppe, eine (C₁ bis C₆)-Alkoxy-(C₂ bis C₆)-alkoxygruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe.

[0084] Besonders bevorzugte m-Aminophenol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus m-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol und den physiologisch verträglichen Salzen aller vorstehend genannten Verbindungen.

[0085] Die erfindungsgemäß verwendbaren m-Diaminobenzole bzw. deren Derivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K2) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K2),

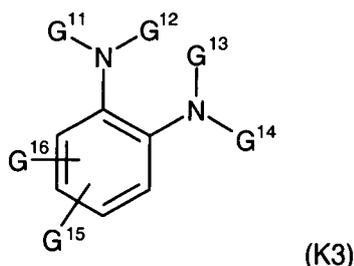


worin

- G⁵, G⁶, G⁷ und G⁸ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe, eine (C₃ bis C₆)-Cycloalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Alkenylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine Aryl-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine Heteroaryl-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Perfluoracylgruppe, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden
- G⁹ und G¹⁰ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe, eine ω-(2,4-Diaminophenyl)-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine ω-(2,4-Diaminophenoxy)-(C₁ bis C₄)-alkoxygruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₂ bis C₄)-alkoxygruppe, eine Arylgruppe, eine Heteroarylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁ bis C₄)-alkoxygruppe.

[0086] Besonders bevorzugte m-Diaminobenzol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus m-Phenylendiamin, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenyl)propan, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl]amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol und den physiologisch verträglichen Salzen aller vorstehend genannten Verbindungen.

[0087] Die erfindungsgemäß verwendbaren o-Diaminobenzole bzw. deren Derivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K3) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K3),



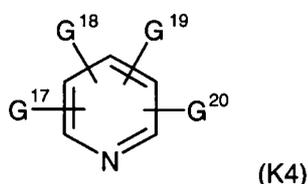
worin

- G¹¹, G¹², G¹³ und G¹⁴ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe, eine (C₃ bis C₆)-Cycloalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Alkenylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine Aryl-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine Heteroaryl-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Perfluoracylgruppe, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden
- G¹⁵ und G¹⁶ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁ bis C₄)-alkoxygruppe.

[0088] Besonders bevorzugte o-Diaminobenzol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus 3,4-Diaminobenzoesäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol und den physiologisch verträglichen Salzen aller vorstehend genannten Verbindungen.

[0089] Bevorzugte Di- beziehungsweise Trihydroxybenzole und deren Derivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol.

[0090] Die erfindungsgemäß verwendbaren Pyridinderivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K4) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K4),



worin

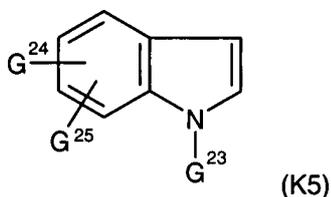
- G¹⁷ und G¹⁸ stehen unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -NG²¹G²², worin G²¹ und G²² unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe, eine (C₃ bis C₆)-Cycloalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine (C₁ bis C₄)-Alkoxy-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine Aryl-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe, eine Heteroaryl-(C₁ bis C₄)-alkylgruppe,
- G¹⁹ und G²⁰ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C₁ bis C₄)-Alkylgruppe oder eine (C₁ bis C₄)-Alkoxygruppe.

[0091] Es ist bevorzugt, wenn gemäß Formel (K4) die Reste G^{17} und G^{18} in ortho-Position oder in meta-Position zueinander stehen.

[0092] Besonders bevorzugte Pyridinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 3,4-Diaminopyridin, 2-(2-Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxypyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)amino-3-aminopyridin, und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

[0093] Bevorzugte Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,3-Dihydroxynaphthalin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin.

[0094] Die erfindungsgemäß verwendbaren Indolderivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K5) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K5),

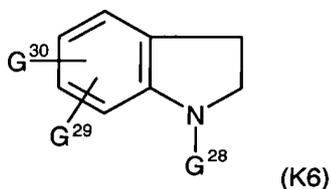


worin

- G^{23} steht für ein Wasserstoffatom, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, eine (C_3 bis C_6)-Cycloalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Alkenylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Aryl-(C_1 bis C_4)-alkylgruppe,
- G^{24} steht für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe- $NG^{26}G^{27}$, worin G^{26} und G^{27} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, eine (C_3 bis C_6)-Cycloalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Alkenylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylgruppe,
- G^{25} Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, mit der Maßgabe, dass G^{24} in meta-Position oder ortho-Position zum Strukturfragment NG^{23} der Formel bindet.

[0095] Besonders bevorzugte Indolderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

[0096] Die erfindungsgemäß verwendbaren Indolinderivate werden bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (K6) und/oder aus mindestens einem physiologisch verträglichen Salz einer Verbindung gemäß Formel (K6),



worin

- G^{28} steht für ein Wasserstoffatom, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, eine (C_3 bis C_6)-Cycloalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Alkenylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Aryl-(C_1 bis C_4)-alkylgruppe,
- G^{29} steht für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe- $NG^{31}G^{32}$, worin G^{31} und G^{32} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, eine (C_3 bis C_6)-Cycloalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Alkenylgruppe, eine (C_1 bis C_4)-Monohydroxyalkylgruppe, eine (C_2 bis C_4)-Polyhydroxyalkylgruppe,
- G^{30} ein Halogenatom oder eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe,

mit der Maßgabe, dass G²⁹ in meta-Position oder ortho-Position zum Strukturfragment NG²⁸ der Formel bindet.

[0097] Besonders bevorzugte Indolinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin und 7-Hydroxyindolin und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

[0098] Bevorzugte Pyrimidinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe, die gebildet wird aus 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin und den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

[0099] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten werden ausgewählt unter m-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, o-Aminophenol, m-Phenylendiamin, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenyl)propan, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl]amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 7-Hydroxyindolin oder Gemischen dieser Verbindungen oder den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

[0100] Die Kupplerkomponenten werden bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Oxidationsfärbemittel, verwendet.

[0101] Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im Allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuss einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so dass Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2, stehen können.

[0102] Im Folgenden werden Beispiele für die als Substituenten der Verbindungen der Formeln (K1) bis (K6) genannten Reste aufgezählt:

Beispiele für (C₁ bis C₄)-Alkylreste sind die Gruppen -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃.

[0103] Erfindungsgemäße Beispiele für (C₃ bis C₆)-Cycloalkylgruppen sind die Cyclopropyl, die Cyclopentyl und die Cyclohexylgruppe.

[0104] Erfindungsgemäße Beispiele für (C₁ bis C₄)-Alkoxyreste sind -OCH₃, -OCH₂CH₃, -OCH₂CH₂CH₃, -OCH(CH₃)₂, -OCH₂CH₂CH₂CH₃, -OCH₂CH(CH₃)₂, -OCH(CH₃)CH₂CH₃, -OC(CH₃)₃, insbesondere eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe.

[0105] Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylgruppe -CH₂OH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₂OH, -CH₂CH(OH)CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₂OH genannt werden, wobei die Gruppe -CH₂CH₂OH bevorzugt ist.

[0106] Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer (C₂ bis C₄)-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe.

[0107] Beispiele für Halogenatome sind F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugte Beispiele.

[0108] Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen sind insbesondere -NH₂, (C₁ bis C₄)-Monoalkylaminogruppen, (C₁ bis C₄)-Dialkylaminogruppen, (C₁ bis C₄)-Trialkylammoniumgruppen, (C₁ bis C₄)-Monohydroxyalkylamino-

gruppen, Imidazolium und $-\text{NH}_3^+$.

[0109] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Monoalkylaminogruppen sind $-\text{NHCH}_3$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$.

[0110] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Dialkylaminogruppe sind $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.

[0111] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Alkoxy-(C_1 bis C_4)-alkylgruppen sind die Gruppen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

[0112] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Alkoxy-(C_1 bis C_4)-alkoxygruppen sind die Gruppen $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{OH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

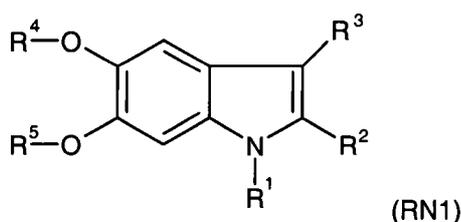
[0113] Beispiele für Hydroxy-(C_1 bis C_4)-alkoxyreste sind $-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

[0114] Beispiele für (C_1 bis C_4)-Aminoalkylreste sind $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

[0115] Ein Beispiel für Arylgruppen ist die Phenylgruppe, die auch substituiert sein kann. Beispiele für Aryl-(C_1 bis C_4)-alkylgruppen sind die Benzylgruppe und die 2-Phenylethylgruppe.

[0116] Als Farbstoffvorstufen naturalogener Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens zwei Gruppen ausgewählt aus Hydroxy- und/oder Aminogruppen, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. In einer weiteren Ausführungsform enthalten die Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Vorstufen naturalogener Farbstoffe enthalten, werden bevorzugt als luftoxidative Färbemittel verwendet. In dieser Ausführungsform werden die besagten Zusammensetzungen folglich nicht mit einem zusätzlichen Oxidationsmittel versetzt.

[0117] Besonders gut als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (RN1),



in der unabhängig voneinander

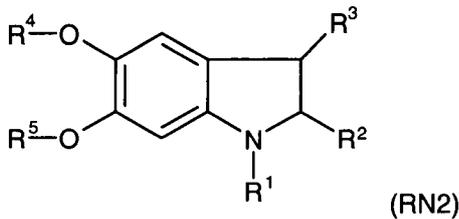
- R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxy-alkylgruppe,
- R^2 steht für Wasserstoff oder eine $-\text{COOH}$ -Gruppe, wobei die $-\text{COOH}$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,
- R^4 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-\text{CO}-\text{R}^6$, in der R^6 steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und
- R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

[0118] Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin sowie 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure.

[0119] Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere

das 5,6-Dihydroxyindolin.

[0120] Als Vorstufen naturalogener Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (RN2),



in der unabhängig voneinander

- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und
- R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

[0121] Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure.

[0122] Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

[0123] Weiterhin können die Mittel anstelle oder zusätzlich zu den Farbstoffvorprodukten mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthalten. Dabei handelt sich um Farbstoffe, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole.

[0124] Die direktziehenden Farbstoffe werden jeweils bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, eingesetzt. Die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen beträgt vorzugsweise höchstens 20 Gew.-%.

[0125] Direktziehende Farbstoffe können in anionische, kationische und nichtionische direktziehende Farbstoffe unterteilt werden.

Anionische direktziehende Farbstoffe:

[0126] Als anionische direktziehende Farbstoffe eignen sich insbesondere 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäuredinatriumsalz (C. I. 15,985; Food Yellow No. 3; FD & C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 10,316; Acid Yellow 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (C. I. 47,005; D & C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow 3, Yellow 10), 4-[(4-Amino-3-sulfophenyl)azo]benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 13,015, Acid Yellow 9), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (C. I. 19,140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow 23), 3-[(4-Phenylamino)phenyl]azobenzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 13,065; Ki406; Acid Yellow 36), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (C. I. 45,350; Acid Yellow 73; D & C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylaminobenzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 10,385; Acid Orange 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 14,270; Acid Orange 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 15,510; Acid Orange 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 20,170; Acid Orange 24), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxyphenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 14,710; Acid Red 4), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 14,720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (C. I. 16,255; Ponceau 4R; Acid Red 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfon-

säure-trinatriumsalz (C. I. 16,185; Acid Red 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 17,200; Acid Red 33; Red 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 18,065; Acid Red 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (C. I. 45,430; Acid Red 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 45,100; Acid Red 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 27,290; Acid Red 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (C. I. 45,380; Acid Red 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (C. I. 45,410; Acid Red 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (C. I. 45,425; Acid Red 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-natriumsalz (C. I. 15,685; Acid Red 184), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red 195), 3-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)azo]-2-naphthalincarbonsäure-calciumsalz (C. I. 15,850:1; Pigment Red 57:1), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 14,700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD & C Red No. 4), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (C. I. 61,570; Acid Green 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 44,090; Food Green No. 4; Acid Green 50), Bis[4-(diethylamino)-phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (C. I. 42,045; Food Blue No. 3; Acid Blue 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)-carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (C. I. 42,051; Acid Blue 3), N-[4-[(2,4-Disulfophenyl)[4-(ethyl(phenylmethyl)amino)phenyl]methylen]-2,5-cyclohexadien-1-yliden]-N-ethylbenzolmethanaminium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 42,080; Acid Blue 7), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain (C. I. 42,090; Acid Blue 9; FD & C Blue No. 1), 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (C. I. 62,055; Acid Blue 25), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (C. I. 62,045; Acid Blue 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 73,015; Acid Blue 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, Natriumsalz (C. I. 45,190; Acid Violet 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (C. I. 60,730; D & C Violet No. 2; Acid Violet 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (C. I. 10,410; Acid Brown 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (C. I. 20,470; Acid Black 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (C. I. 15,711; Acid Black 52), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetratriumsalz (C. I. 28,440; Food Black No. 1), 3',3'',5',5''-Tetrabromphenolsulfonphthalein (Bromphenolblau).

[0127] Bevorzugte anionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen Acid Yellow 1, Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 52, Pigment Red 57:1, Acid Blue 7, Acid Green 50, Acid Violet 43, Acid Black 1 und Acid Black 52 bekannten Verbindungen.

Kationische direktziehende Farbstoffe:

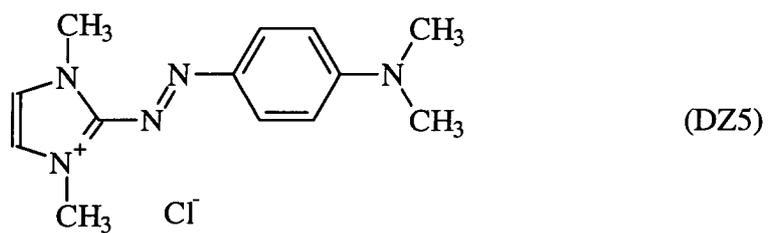
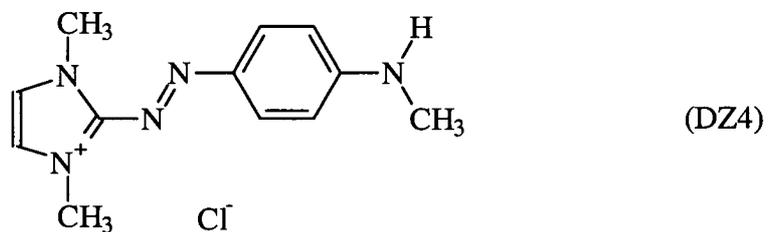
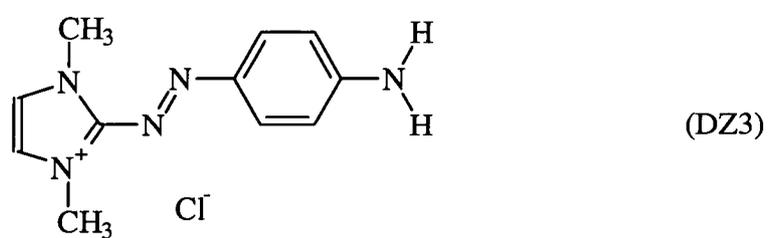
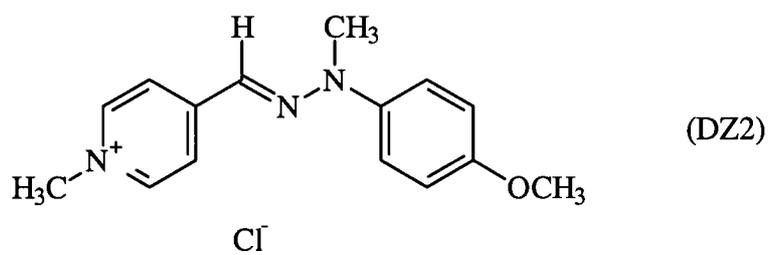
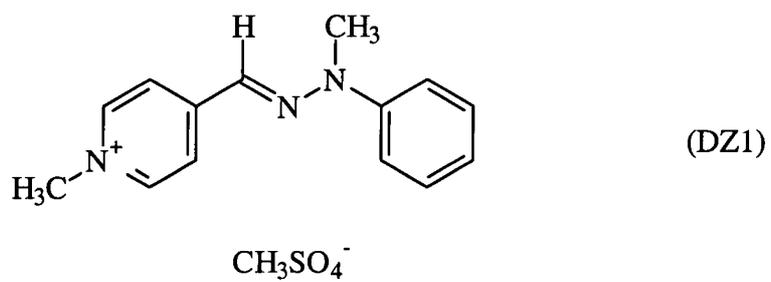
[0128] Als kationische direktziehende Farbstoffe eignen sich insbesondere 9-(Dimethylamino)benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (C. I. 51,175; Basic Blue 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (C. I. 42,595; Basic Blue 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)-naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (C. I. 42,563; Basic Blue 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (C. I. 52,015 Basic Blue 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl] carbenium-chlorid (C. I. 44,045; Basic Blue 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (C. I. 11,154; Basic Blue 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (C. I. 56,059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (C. I. 42,535; Basic Violet 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (C. I. 42,520; Basic Violet 2), Tri[4-(dimethylamino)-phenyl]carbenium-chlorid (C. I. 42,555; Basic Violet 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (C. I. 45,170; Basic Violet 10), Di(4-amino-phenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbeniumchlorid (C. I. 42,510 Basic Violet 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (C. I. 21,010; Basic Brown 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (C. I. 12,250; Basic Brown 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphtholchlorid, 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (C. I. 12,251; Basic Brown 17), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaniniumchlorid (C. I. 12,605; Basic Orange 69), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (C. I. 50,240; Basic Red 2), 1,4-Di-

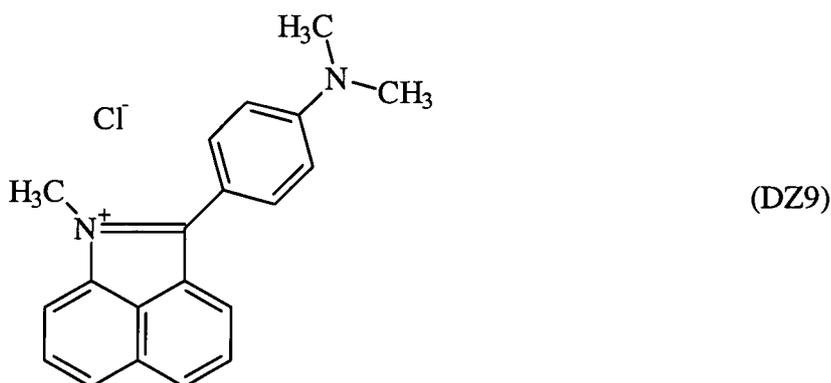
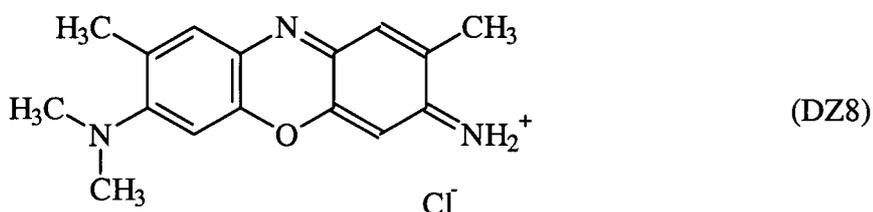
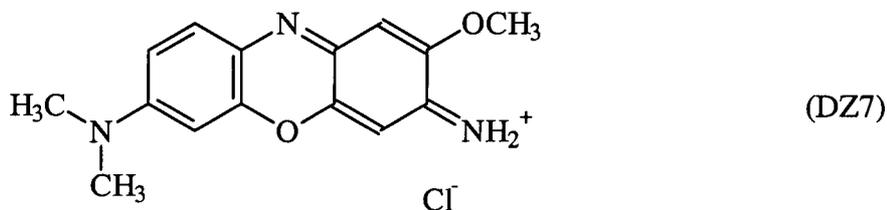
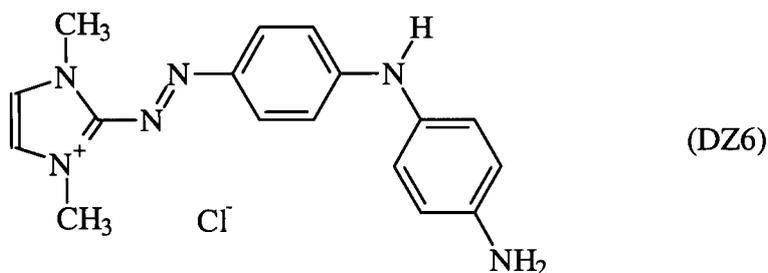
methyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C. I. 11,055; Basic Red 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (C. I. 12,245; Basic Red 76), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethan-hydrochlorid (C. I. 41,000; Basic Yellow 2), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (C. I. 48,055; Basic Yellow 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (C. I. 12,719; Basic Yellow 57), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (C. I. 42,040; Basic Green 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (C. I. 42,000; Basic Green 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethylpropylaminium)-propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid und direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist.

[0129] Bevorzugte kationische direktziehenden Farbstoffe sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

[0130] Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:





[0131] Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5), die auch unter den Bezeichnungen Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51 bekannt sind, sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c).

[0132] Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

Nichtionische direktziehende Farbstoffe:

[0133] Als nichtionische direktziehende Farbstoffe eignen sich insbesondere nichtionische Nitro- und Chinonfarbstoffe und neutrale Azofarbstoffe.

[0134] Geeignete blaue Nitrofarbstoffe sind insbesondere:

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue 6), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue 9), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue 10), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue 11), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue 12), 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue 13), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet 1), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet 2), 1-(2-Amino-

ethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol.

[0135] Geeignete rote Nitrofarbstoffe sind insbesondere:

1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 7), 2-Amino-4,6-dinitrophenol (Pikraminsäure) und deren Salze, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (C. I. 76,070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 3), 4-[(2-Hydroxyethyl)methylamino]-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-[(prop-2-en-1-yl)-amino]-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol (HC Red BN), 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 3-Amino-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red 14).

[0136] Geeignete gelbe Nitrofarbstoffe sind insbesondere:

1,2-Diamino-4-nitrobenzol (C. I. 76,020), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow 2), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow 4), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow 5), 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow 6), 2-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow 9), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow 10), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow 11), 1-[(2'-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 1-Amino-4-[(2-aminoethyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow 15) 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-1-nitrobenzol.

[0137] Geeignete Chinonfarbstoffe sind insbesondere:

1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (C. I. 61,545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (C. I. 61,505, Disperse Blue 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (C. I. 60,710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (C. I. 75,470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue 8), 1-[(3-Aminopropyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Red 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (C. I. 62,015, Disperse Red 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (C. I. 62,500, Disperse Blue 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (C. I. 61,100, Disperse Violet 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (C. I. 61,105, Disperse Violet 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-{6-[(3-Chlor-4-(methylamino)phenylimino]-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl]}harnstoff (HC Red 9), 2-[[4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]amino]-5-[(2-hydroxyethyl)amino]-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (C. I. 75,500, Natural Brown 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (C. I. 75,480, Natural Orange 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (C. I. 73,000), 4-[[5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl]imino]-4,5-dihydro-5-[(2-hydroxyethyl)-imino]-1-methyl-1H-Pyrazol-sulfat(1:1), Hydrat(1:1).

[0138] Geeignete neutrale Azofarbstoffe sind insbesondere:

1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (C. I. 11,210, Disperse Red 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (Disperse Black 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin,

2-[[4-(Acetylamino)phenyl]azo]-4-methylphenol (C. I. 11855; Disperse Yellow 3), 4-[(4-Nitrophenyl)azo]-anilin (C. I. 11,005; Disperse Orange 3).

[0139] Bevorzugte nichtionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9 bekannten Verbindungen, sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethylamino)-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

[0140] Es ist nicht erforderlich, dass die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

[0141] Weiterhin können als direktziehende Farbstoffe auch in der Natur vorkommende Farbstoffe eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind.

[0142] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

[0143] Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

[0144] Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, Kapitel 7 (Seiten 248–250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264–267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

[0145] In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Mittel als farbverändernden Wirkstoff mindestens eine Peroxoverbindung. Diese Mittel werden üblicherweise Blondiermittel genannt.

[0146] Zum Blondieren menschlicher Haare – insbesondere für die Strähnenapplikation- werden üblicherweise feste oder pastenförmige Zubereitungen mit festen Peroxoverbindungen unmittelbar vor der Anwendung mit einer verdünnten Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Diese Mischung wird dann auf das Haar gebracht und nach einer bestimmten Einwirkzeit wieder ausgespült.

[0147] Die festen Peroxoverbindungen stellen in der Regel keine Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxid an andere Komponenten dar. Die Auswahl dieser Peroxoverbindung unterliegt prinzipiell keinen Beschränkungen; übliche, dem Fachmann bekannte Peroxoverbindungen sind beispielsweise Ammoniumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumperoxidphosphat, Percarbonate wie Magnesiumpercarbonat und Peroxide wie Bariumperoxid. Unter diesen Peroxoverbindungen, die auch in Kombination eingesetzt werden können, sind erfindungsgemäß die anorganischen Verbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Peroxidisulfate, insbesondere Ammoniumperoxidisulfat.

[0148] Die Peroxoverbindungen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 5–30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 8–20 Gew.-%, enthalten.

[0149] Als weitere wichtige Komponente enthalten Blondiermittel ein Alkalisierungsmittel, das zur Einstellung des alkalischen pH-Wertes der Anwendungsmischung dient. Erfindungsgemäß können die dem Fachmann ebenfalls für Blondiermittel bekannten, üblichen Alkalisierungsmittel wie Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydroxycarbonate, -silikate, insbesondere -metasilikate, sowie Alkaliphosphate verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Blondiermittel mindestens zwei unterschiedliche Alkalisierungsmittel. Dabei können Mischungen beispielsweise aus einem Metasilikat und einem Hydroxycarbonat bevorzugt sein.

[0150] Blondiermittel enthalten Alkalisierungsmittel bevorzugt in Mengen von 5–25 Gew.-%, insbesondere 10–20 Gew.-%.

[0151] Blondiermittel enthalten üblicherweise als weitere wichtige Komponente Wasserstoffperoxid oder eine feste Anlagerungsverbindung von Wasserstoffperoxid an anorganische oder organische Verbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Natriumpercarbamid, Polyvinylpyrrolidon, Harnstoffperoxid und Melaminperoxid.

[0152] Die Konzentration dieser Wasserstoffperoxid-Lösung wird einerseits von den gesetzlichen Vorgaben und andererseits von dem gewünschten Effekt bestimmt; in der Regel werden 6- bis 12-prozentige Lösungen in Wasser verwendet. Die Mengenverhältnisse von der Komponente, die die Peroxoverbindung enthält zur Wasserstoffperoxid-Lösung liegt dabei üblicherweise im Bereich 1:1 bis 1:2, wobei ein Überschuss an Wasserstoffperoxid-Lösung insbesondere dann gewählt wird, wenn keine zu ausgeprägte Blondierwirkung erwünscht ist.

[0153] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mittel um dauerhaft Form-verändernde Mittel. Diese Mittel bestehen üblicherweise aus zwei beziehungsweise drei Zubereitungen, die nacheinander auf die Fasern aufgebracht werden. Im Weiteren werden folgende Bezeichnungen verwendet:

- "Wellmittel" für die wässrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz,
- "Zwischenspülung" für die erste Spülung und
- "Fixiermittel" für die wässrige Zubereitung des Oxidationsmittels.

[0154] Obwohl die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination prinzipiell in jeder der genannten Zubereitungen eingesetzt werden kann, hat es sich als erfindungsgemäß besonders bevorzugt erwiesen, wenn die Wirkstoffkombination im Wellmittel enthalten ist.

[0155] Die erfindungsgemäßen Wellmittel enthalten zwingend mindestens ein keratinreduzierende Substanz, vorzugsweise Mercaptane. Solche Verbindungen sind beispielsweise Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Thioäpfelsäure, Mercaptoethansulfonsäure sowie deren Salze und Ester, Cysteamin, Cystein, Bunte Salze und Salze der schwefligen Säure. Bevorzugt geeignet sind die Alkali- oder Ammoniumsalze der Thioglykolsäure und/oder der Thiomilchsäure sowie die freien Säuren. Diese werden in den Wellmitteln bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 mol/kg bei einem pH-Wert von 5 bis 12, insbesondere von 7 bis 9,5, eingesetzt. Zur Einstellung dieses pH-Wertes enthalten die erfindungsgemäßen Wellmittel üblicherweise Alkalisierungsmittel wie Ammoniak, Alkali- und Ammonium-carbonate und -hydrogencarbonate oder organische Amine wie Monoethanolamin.

[0156] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Welllotionen wellkraftverstärkende Komponenten enthalten, wie beispielsweise

- heterocyclische Verbindungen wie Imidazol, Pyrrolidin, Piperidin, Dioxolan, Dioxan, Morpholin und Piperazin sowie Derivate dieser Verbindungen wie beispielsweise die C₁₋₄-Alkyl-Derivate, C₁₋₄-Hydroxyalkyl-Derivate und C₁₋₄-Aminoalkyl-Derivate. Bevorzugte Substituenten, die sowohl an Kohlenstoffatomen als auch an Stickstoffatomen der heterocyclischen Ringsysteme positioniert sein können, sind Methyl-, Ethyl-, β-Hydroxyethyl- und β-Aminoethyl-Gruppen. Erfindungsgemäß bevorzugte Derivate heterocyclischer Verbindungen sind beispielsweise 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 4(5)-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Isopropylimidazol, N-Methylpyrrolidon, 1-Methylpiperidin, 4-Methylpiperidin, 2-Ethylpiperidin, 4-Methylmorpholin, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 1-Ethylpiperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin. Weiterhin erfindungsgemäß bevorzugte Imidazolderivate sind Biotin, Hydantoin und Benzimidazol. Ganz besonders bevorzugt ist das Imidazol.
- Aminosäuren wie insbesondere Arginin, Citrullin, Histidin, Ornithin und Lysin. Die Aminosäuren können sowohl als freie Aminosäure als auch als Salze, z. B. als Hydrochloride, eingesetzt werden. Weiterhin haben sich auch Oligopeptide aus durchschnittlich 2–3 Aminosäuren, die einen hohen Anteil (> 50%, insbe-

sondere > 70%) an den genannten Aminosäuren haben, als erfindungsgemäß einsetzbar erwiesen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Arginin sowie dessen Salze und argininreiche Oligopeptide.

- Dirole wie beispielsweise 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propan-diol, Neopentylglykol und Ethylenglykol. 1,3-Diole, insbesondere 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 1,3-Butandiol, haben sich als besonders gut geeignet erwiesen.

[0157] Bezüglich näherer Informationen zu solchen wellkraftverstärkenden Komponenten wird auf die Druckschriften DE-OS 44 36 065 und EP-B1-363 057 verwiesen, auf deren Inhalt ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0158] Die wellkraftverstärkenden Verbindungen können in den erfindungsgemäßen Welllotionen in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Welllotion, enthalten sein. Mengen von 1 bis 4 Gew.-%, im Falle der Dirole von 0,5 bis 3 Gew.-%, haben sich als ausreichend erwiesen, weshalb diese Mengen besonders bevorzugt sind.

[0159] Zwingender Bestandteil der erfindungsgemäßen Fixiermittel sind Oxidationsmittel, z. B. Natriumbromat, Kaliumbromat, Wasserstoffperoxid, und die zur Stabilisierung wässriger Wasserstoffperoxidzubereitungen üblichen Stabilisatoren. Der pH-Wert solcher wässriger H₂O₂-Zubereitungen, die üblicherweise etwa 0,5 bis 15 Gew.-%, gebrauchsfertig in der Regel etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, H₂O₂ enthalten, liegt bevorzugt bei 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4; er wird durch anorganische Säuren, bevorzugt Phosphorsäure, eingestellt. Fixiermittel auf Bromat-Basis enthalten die Bromate üblicherweise in Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt und der pH-Wert der Lösungen wird auf 4 bis 7 eingestellt. Gleichfalls geeignet sind Fixiermittel auf enzymatischer Basis (z. B. Peroxidasen), die keine oder nur geringe Mengen an Oxidationsmitteln, insbesondere H₂O₂, enthalten.

[0160] Die erfindungsgemäßen Wellmittel beziehungsweise Fixiermittel sind üblicherweise einphasig formuliert, eingeschlossen von diesem Begriff sind dabei Systeme, die eine kontinuierliche Phase aufweisen, wie beispielsweise reine Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen.

[0161] Es hat sich gezeigt, das erfindungsgemäß auch Zwei- und Mehrphasensysteme bevorzugt sind. Dies sind Systeme, bei denen mindestens zwei separate, kontinuierliche Phasen vorliegen. Beispiele für solche Systeme sind Zubereitungen, die folgende Phasen aufweisen:

- eine wässrige Phase und eine nichtwässrige Phase, die separat voneinander vorliegen
- eine wässrige Phase und zwei nichtwässrige, miteinander nicht mischbare Phasen, die jeweils separat vorliegen
- eine Öl-in-Wasser-Emulsion und eine davon separiert vorliegende nichtwässrige Phase
- eine Wasser-in-Öl-Emulsion und eine davon separiert vorliegende wässrige Phase.

[0162] Es hat sich erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen, wenn die Mittel der vorliegenden Erfindung neben dem bioaktiven Glas einen weiteren Wirkstoff enthalten, der pflegende, entzündungshemmende, anti-irritierende und/oder hautberuhigende Eigenschaften aufweist.

[0163] Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße farbverändernde Mittel als Pflegestoff mindestens ein kationisches Tensid.

[0164] Erfindungsgemäß bevorzugt sind kationische Tenside vom Typ der quarternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

[0165] Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex[®], Dehyquart[®] und Armocare[®] vertrieben. Die Produkte Armocare[®] VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehy-

quart® F-75, Dehyquart®C-4046, Dehyquart®180 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

[0166] Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

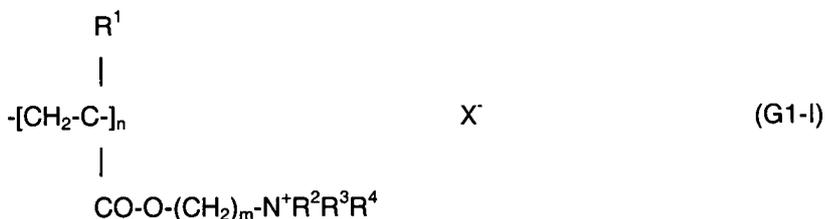
[0167] Weitere erfindungsgemäß geeignete kationische Tenside sind die unter den INCI-Bezeichnungen Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate und Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate bekannten Substanzen. Diese werden beispielsweise von der Firma Mona unter den Handelsbezeichnungen Phospholipid EFA®, Phospholipid PTC® sowie Phospholipid SV® vertrieben.

[0168] Die kationischen Tenside sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

[0169] Im Rahmen einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die farbverändernden Mittel als Pflegestoff mindestens ein pflegendes Polymer.

[0170] Eine erste Gruppe der pflegenden Polymere sind die kationischen Polymere. Unter kationischen Polymeren sind erfindungsgemäß Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette eine Gruppe aufweisen, welche „temporär“ oder „permanent“ kationisch sein kann. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C₁₋₄-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

[0171] Homopolymere der allgemeinen Formel (G1-I),



in der R¹= -H oder -CH₃ ist, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁₋₄-Alkyl, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X⁻ ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (G1-I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

R¹ steht für eine Methylgruppe

R², R³ und R⁴ stehen für Methylgruppen

m hat den Wert 2.

[0172] Als physiologisch verträgliches Gegenionen X⁻ kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

[0173] Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsgagens.

[0174] Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare[®] SC 95 (ca. 50% Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare[®] SC 96 (ca. 50% Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecylpolyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

[0175] Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (G1-I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C₁₋₄-alkylester und Methacrylsäure-C₁₋₄-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50%ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare[®] SC 92 erhältlich.

[0176] Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat[®] und Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 und Polymer JR[®]400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate,
- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat[®] 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia[®]Guar und Jaguar[®] vertriebenen Produkte,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt), diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amidgruppen von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat[®]100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat[®]550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat[®]734 und Gafquat[®]755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat[®] FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

[0177] Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft[®] LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix[®] VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat[®]ASCP 1011, Gafquat[®]HS 110, Luviquat[®]8155 und Luviquat[®] MS 370 erhältlich sind.

[0178] Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten "temporär kationischen" Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen[®] CMF, Hydagen[®] HCMF, Kytamer[®] PC und Chitolam[®] NB/101 im Handel frei verfügbar sind.

[0179] Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind kationische Cellulose-Derivate und Chitosan und dessen Derivate, insbesondere die Handelsprodukte Polymer[®]JR 400, Hydagen[®] HCMF und Kytamer[®] PC, kationische Guar-Derivate, kationische Honig-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Honeyquat[®] 50, kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686 und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

[0180] Weiterhin sind kationisierte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Kerstin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quarternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI-Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N. W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Kerstin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Kerstin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Kerstin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Kerstin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Kerstin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Kerstin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein.

[0181] Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

[0182] Weitere erfindungsgemäß einsetzbare pflegende Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten amphoteren Verbindungen.

[0183] Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

(a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (II),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

(b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (III),



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

[0184] Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R³, R⁴ und R⁶ Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und A⁽⁻⁾ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

[0185] Die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel enthalten die kationischen Polymere bevorzugter Weise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

[0186] Im Rahmen einer dritten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel mindestens einen UV-Filter. Die erfindungsgemäß geeigneten UV-Filter unterliegen hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften keinen generellen Einschränkungen. Vielmehr eignen sich alle im Kosmetikbereich einsetzbaren UV-Filter, deren Absorptionsmaximum im UVA(315–400 nm)-, im UVB(280–315nm)- oder im UVC(< 280 nm)-Bereich liegt. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

[0187] Die erfindungsgemäß bevorzugten UV-Filter können beispielsweise ausgewählt werden aus substituierten Benzophenonen, p-Aminobenzoessäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen und o-Aminobenzoessäureestern.

[0188] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbar UV-Filter sind 4-Amino-benzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat (Homosalate), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Benzophenone-3; Uvinul[®]M 40, Uvasorb[®]MET, Neo Heliopan[®]BB, Eusolex[®]4360), 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (Phenylbenzimidazole sulfonic acid; Parsol[®]HS; Neo Heliopan[®]Hydro), 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Butyl methoxydibenzoylmethane; Parsol[®]1789, Eusolex[®]9020), α-(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester (PEG-25 PABA; Uvinul[®]P 25), 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb[®]DMO, Escalol[®]507, Eusolex[®]6007), Salicylsäure-2-ethylhexylester (Octyl Salicylat; Escalol[®]587, Neo Heliopan[®]OS, Uvinul[®]O18), 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan[®]E 1000), 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol[®]MCX, Escalol[®]557, Neo Heliopan[®]AV), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz (Benzophenone-4; Uvinul[®]MS 40; Uvasorb[®]S 5), 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol[®]5000, Eusolex[®]6300), 3-Benzyliden-campher (3-Benzylidene camphor), 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Trianiolino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamids, 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenone-1; Uvasorb[®]20 H, Uvinul[®]400), 1,1'-Diphenylacrylonitrilsäure-2-ethylhexyl-ester (Octocrylene; Eusolex[®]OCR, Neo Heliopan[®]Type 303, Uvinul[®]N 539 SG), o-Aminobenzoessäure-menthylester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan[®]MA), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenone-2; Uvinul[®]D-50), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenone-6), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5-natrium-sulfonat und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester. Bevorzugt sind 4-Amino-benzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, α-(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher, 3-Benzyliden-campher, 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Trianiolino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamid. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 4-Methoxyzimtsäu-

re-2-ethylhexyl-ester und 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher.

[0189] Bevorzugt sind solche UV-Filter, deren molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

[0190] Weiterhin wurde gefunden, dass bei strukturell ähnlichen UV-Filtern in vielen Fällen die wasserunlösliche Verbindung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die höhere Wirkung gegenüber solchen wasserlöslichen Verbindungen aufweist, die sich von ihr durch eine oder mehrere zusätzlich ionische Gruppen unterscheiden. Als wasserunlöslich sind im Rahmen der Erfindung solche UV-Filter zu verstehen, die sich bei 20°C zu nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 0,1 Gew.-%, in Wasser lösen. Weiterhin sollten diese Verbindungen in üblichen kosmetischen Ölkomponenten bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1, insbesondere zu mindestens 1 Gew.-% löslich sein). Die Verwendung wasserunlöslicher UV-Filter kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein.

[0191] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind solche UV-Filter bevorzugt, die eine kationische Gruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe, aufweisen.

[0192] Diese UV-Filter weisen die allgemeine Struktur U–Q auf.

[0193] Der Strukturteil U steht dabei für eine UV-Strahlen absorbierende Gruppe. Diese Gruppe kann sich im Prinzip von den bekannten, im Kosmetikbereich einsetzbaren, oben genannten UV-Filtern ableiten, in dem eine Gruppe, in der Regel ein Wasserstoffatom, des UV-Filters durch eine kationische Gruppe Q, insbesondere mit einer quartären Aminofunktion, ersetzt wird.

[0194] Verbindungen, von denen sich der Strukturteil U ableiten kann, sind beispielsweise

- substituierte Benzophenone,
- p-Aminobenzoessäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,
- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoessäureester.

[0195] Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylamino-benzoessäureamid ableiten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0196] Die Strukturteile U können prinzipiell so gewählt werden, daß das Absorptionsmaximum der UV-Filter sowohl im UVA(315–400 nm)-, als auch im UVB(280–315nm)- oder im UVC(< 280 nm)-Bereich liegen kann. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

[0197] Weiterhin wird der Strukturteil U, auch in Abhängigkeit von Strukturteil Q, bevorzugt so gewählt, daß der molare Extinktionskoeffizient des UV-Filters am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

[0198] Der Strukturteil Q enthält als kationische Gruppe bevorzugt eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese quartäre Ammoniumgruppe kann prinzipiell direkt mit dem Strukturteil U verbunden sein, so daß der Strukturteil U einen der vier Substituenten des positiv geladenen Stickstoffatoms darstellt. Bevorzugt ist jedoch einer der vier Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom eine Gruppe, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die als Verbindung zwischen dem Strukturteil U und dem positiv geladenen Stickstoffatom fungiert.

[0199] Vorteilhafterweise hat die Gruppe Q die allgemeine Struktur $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3 X^-$, in der x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4, R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für C_{1-4} -Alkylgruppen, R^3 steht für eine C_{1-22} -Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe und X^- für ein physiologisch verträgliches Anion. Im Rahmen dieser allgemeinen Struktur steht x bevorzugt für die die Zahl 3, R^1 und R^2 jeweils für eine Methylgruppe und R^3 entweder für eine Methylgruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 18, Kohlenstoffatomen.

[0200] Physiologisch verträgliche Anionen sind beispielsweise anorganische Anionen wie Halogenide, insbe-

sondere Chlorid, Bromid und Fluorid, Sulfationen und Phosphationen sowie organische Anionen wie Lactat, Citrat, Acetat, Tartrat, Methosulfat und Tosylat.

[0201] Zwei bevorzugte UV-Filter mit kationischen Gruppen sind die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen Zimtsäureamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (Incroquat®UV-283) und Dodecyldimethylammoniumbenzamidopropyl-dimethylammoniumtosylat (Escalol® HP 610).

[0202] Selbstverständlich umfasst die erfindungsgemäße Lehre auch die Verwendung einer Kombination von mehreren UV-Filtern. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist die Kombination mindestens eines wasserunlöslichen UV-Filtern mit mindestens einem UV-Filter mit einer kationischen Gruppe bevorzugt.

[0203] Die UV-Filter sind in den erfindungsgemäßen Mitteln üblicherweise in Mengen 0,01–5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten. Mengen von 0,1–2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

[0204] Im Rahmen einer vierten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel als Pflegestoff mindestens ein Vitamin, ein Provitamin, eine Vitaminvorstufe sowie eines derer Derivate.

[0205] Dabei sind erfindungsgemäß solche Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt, die üblicherweise den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

[0206] Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A₁) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A₂). Das β-Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A-Alkohol sowie dessen Ester wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05–1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

[0207] Zur Vitamin B-Gruppe oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin B₁ (Thiamin)
- Vitamin B₂ (Riboflavin)
- Vitamin B₃. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten ist.
- Vitamin B₅ (Pantothenensäure, Panthenol und Pantolacton). Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol und/oder Pantolacton eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B₅-Typs sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05–10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten. Mengen von 0,1–5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.
- Vitamin B₆ (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal). Die genannten Verbindungen des Vitamin B₆-Typs sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01–5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten. Mengen von 0,05–1 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

[0208] Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung eingesetzt.

[0209] Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls bevorzugt sein.

[0210] Vitamin E (Tocopherole, insbesondere α-Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05–1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten.

[0211] Vitamin F. Unter dem Begriff „Vitamin F“ werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

[0212] Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3aS,4S,6aR)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-d]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber inzwischen der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 0,01 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung enthalten.

[0213] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, C, E und H.

[0214] Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

[0215] Im Rahmen einer fünften bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel mindestens einen Pflanzenextrakt.

[0216] Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

[0217] Hinsichtlich der erfindungsgemäß bevorzugten Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e. V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

[0218] Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Moringa Olifeira, Grünem Tee, Eichenrinde, Brennnessel, Hamamelis, Hopfen, Henna, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roskastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuss, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

[0219] Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Moringa Olifeira, Grünem Tee, Eichenrinde, Brennnessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuss, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

[0220] Ganz besonders geeignet sind die Extrakte aus Moringa Olifeira, Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuss, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

[0221] Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

[0222] Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2–80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

[0223] Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen farbverändernden Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

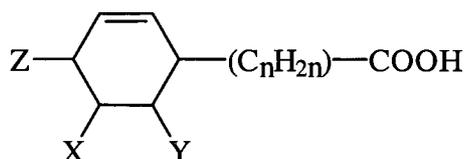
[0224] Im Rahmen einer sechsten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel als Pflegestoff mindestens eine Carbonsäure.

[0225] Vorteilhaft im Sinne der Erfindung können insbesondere kurzkettige Carbonsäuren sein. Unter kurzkettigen Carbonsäuren und deren Derivaten im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können und ein Molekulargewicht kleiner 750 aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung können gesättigte oder ungesättigte geradkettige oder verzweigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 16 C-Atomen in der Kette sein, ganz besonders bevorzugt sind solche mit einer Kettenlänge von 1 bis

zu 12 C-Atomen in der Kette.

[0226] Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Carbonsäuren mit mehreren Carboxygruppen, insbesondere Di- und Tricarbonsäuren. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydroxam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim, Nitril, Phosphon- oder Phosphatester vorliegen. Die erfindungsgemäßen Carbonsäuren können selbstverständlich entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts substituiert sein. Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C₁-C₈-Alkyl-, C₂-C₈-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C₂-C₈-Hydroxyalkyl-, C₂-C₈-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C₂-C₈-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C₁-C₈-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen. Besonders bevorzugt sind Substituenten in α -Stellung. Ganz besonders bevorzugte Substituenten sind Hydroxy-, Alkoxy- und Aminogruppen, wobei die Aminofunktion gegebenenfalls durch Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und/oder Alkenylreste weiter substituiert sein kann. Weiterhin sind ebenfalls bevorzugte Carbonsäurederivate die Phosphon- und Phosphatester.

[0227] Als Beispiele für erfindungsgemäße Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Mucosäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoessäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, eine Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (N-I),



(N-I)

in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (N-I), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.

[0228] Dicarbonsäuren der Formel (N-I) sind in der Literatur bekannt. So ist beispielsweise der US-Patentschrift 3,753,968 ein Herstellungsverfahren zu entnehmen.

[0229] Die Dicarbonsäuren der Formel (N-I) können beispielsweise durch Umsetzung von mehrfach ungesättigten Dicarbonsäuren mit ungesättigten Monocarbonsäuren in Form einer Diels-Alder-Cyclisierung hergestellt werden. Üblicherweise wird man von einer mehrfach ungesättigten Fettsäure als Dicarbonsäurekomponente ausgehen. Bevorzugt ist die aus natürlichen Fetten und Ölen zugängliche Linolsäure. Als Monocarbonsäurekomponente sind insbesondere Acrylsäure, aber auch z. B. Methacrylsäure und Crotonsäure bevorzugt. Üblicherweise entstehen bei Reaktionen nach Diels-Alder Isomerengemische, bei denen eine Komponente im Überschuß vorliegt. Diese Isomerengemische können erfindungsgemäß ebenso wie die reinen Verbindungen eingesetzt werden.

[0230] Erfindungsgemäß einsetzbar neben den bevorzugten Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) sind auch solche Dicarbonsäuren, die sich von den Verbindungen gemäß Formel (N-I) durch 1 bis 3 Methyl- oder Ethyl-Substituenten am Cyclohexylring unterscheiden oder aus diesen Verbindungen formal durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung des Cyclohexenrings gebildet werden.

[0231] Als erfindungsgemäß besonders wirksam hat sich die Dicarbonsäure(-mischung) erwiesen, die durch Umsetzung von Linolsäure mit Acrylsäure entsteht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus 5- und 6-Carboxy-4-hexyl-2-cyclohexen-1-octansäure. Solche Verbindungen sind kommerziell unter den Bezeichnungen Westvaco Diacid® 1550 und Westvaco Diacid®1595 (Hersteller: Westvaco) erhältlich.

[0232] Neben den zuvor beispielhaft aufgeführten erfindungsgemäßen kurzkettigen Carbonsäuren selbst können auch deren physiologisch verträgliche Salze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele für solche Salze sind die Alkali-, Erdalkali-, Zinksalze sowie Ammoniumsalze, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch die Mono-, Di- und Trimethyl-, -ethyl- und -hydroxyethyl-Ammoniumsalze zu verstehen sind. Ganz besonders bevorzugt können im Rahmen der Erfindung jedoch mit alkalisch reagierenden Aminosäuren, wie beispielsweise Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, neutralisierte Säuren eingesetzt werden. Weiterhin kann es aus Formulierungsgründen bevorzugt sein, die Carbonsäure aus den wasserlöslichen Vertretern, insbesondere den wasserlöslichen Salzen, auszuwählen.

[0233] Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure und deren Derivate als Carbonsäure einzusetzen. Besonders bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, bei denen das Ammoniumion neben Wasserstoff eine bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen trägt. Das Natriumsalz ist ganz besonders bevorzugt. Die eingesetzten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln betragen 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, besonders bevorzugt 0,1 bis 5, und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

[0234] Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, Hydroxycarbonsäuren und hierbei wiederum insbesondere die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren sowie die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxy- di-, tri- und polycarbonsäuren einzusetzen. Hierbei hat sich gezeigt, dass neben den Hydroxycarbonsäuren auch die Hydroxycarbonsäureester sowie die Mischungen aus Hydroxycarbonsäuren und deren Estern als auch polymere Hydroxycarbonsäuren und deren Ester ganz besonders bevorzugt sein können. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind beispielsweise Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der β -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, der Zuckersäure, der Schleimsäure oder der Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8–22 C-Atomen, also z. B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C₁₂-C₁₅-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z. B. unter dem Warenzeichen Cosmacol® der EniChem, Augusts Industriale. Besonders bevorzugte Polyhydroxypolycarbonsäuren sind Polymilchsäure und Polyweinsäure sowie deren Ester.

[0235] Im Rahmen einer siebten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel als Pflegestoff mindestens ein Proteinhydrolysat und eines seiner Derivate.

[0236] Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Unter dem Begriff Proteinhydrolysate werden erfindungsgemäß auch Totalhydrolysate sowie einzelne Aminosäuren und deren Derivate sowie Gemische aus verschiedenen Aminosäuren verstanden. Weiterhin werden erfindungsgemäß aus Aminosäuren und Aminosäurederivaten aufgebaute Polymere unter dem Begriff Proteinhydrolysate verstanden. Zu letzteren sind beispielsweise Polyalanin, Polyasparagin, Polyserin etc. zu zählen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind L-Alanyl-L-prolin, Polyglycin, Glycyl-L-glutamin oder D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch β -Aminosäuren und deren Derivate wie β -Alanin, Anthranilsäure oder Hippursäure eingesetzt werden. Das Molgewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinhydrolysate liegt zwischen 75, dem Molgewicht für Glycin, und 200000, bevorzugt beträgt das Molgewicht 75 bis 50000 und ganz besonders bevorzugt 75 bis 20000 Dalton.

[0237] Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen oder marinen oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden.

[0238] Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milchweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapuron® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Innlex), Sericin (Pentapharm) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

[0239] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z.

Asparagin, Arginin, Asparaginsäure, Glutamin, Glutaminsäure, β -Alanin, γ -Aminobutyrat, N_ϵ -Acetyllysin, N_δ -Acetylmethionin, N_γ -Acetyldiaminobutyrat, N_α -Acetyldiaminobutyrat, Histidin, Isoleucin, Leucin, Methionin, Phenylalanin, Serin, Threonin und Tyrosin. L-Aminosäuren sind bevorzugt. Aminosäurereste leiten sich von den entsprechenden Aminosäuren ab. Die folgenden Aminosäurereste sind bevorzugt: Gly, Ala, Ser, Thr, Val, β -Ala, γ -Aminobutyrat, Asp, Glu, Asn, Aln, N_ϵ -Acetyllysin, N_δ -Acetylmethionin, N_γ -Acetyldiaminobutyrat, N_α -Acetyldiaminobutyrat.

[0249] Die Kurzschreibweise der Aminosäuren erfolgte nach der allgemein üblichen Schreibweise. Die Di- oder Tripeptidreste sind in ihrer chemischen Natur nach Säureamide und zerfallen bei der Hydrolyse in 2 oder 3 Aminosäuren. Die Aminosäuren in dem Di- oder Tripeptidrest sind durch Amidbindungen miteinander verbunden.

[0250] Bezüglich der Herstellung der Di- und Tripeptidreste wird ausdrücklich auf die EP 0 671 161 A1 der Firma Marbert verwiesen. Auch Beispiele für Di- und Tripeptidreste sind der Offenbarung der EP 0 671 161 A1 zu entnehmen.

[0251] Beispiele für C_1 - C_4 -Alkylgruppen in den erfindungsgemäßen Verbindungen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl, Methyl ist eine besonders bevorzugte Alkylgruppe. Bevorzugte C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen sind die Gruppen 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl; 2-Hydroxyethyl ist eine besonders bevorzugte Hydroxyalkylgruppe.

[0252] Die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel enthalten diese Wirkstoffe bevorzugt in Mengen von 0,001 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

[0253] Im Rahmen einer neunten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel als Pflegestoff mindestens ein Mono- bzw. Oligosaccharid.

[0254] Es können sowohl Monosaccharide als auch Oligosaccharide, wie beispielweise Rohrzucker, Milchzucker und Raffinose, eingesetzt werden. Die Verwendung von Monosacchariden ist erfindungsgemäß bevorzugt. Unter den Monosacchariden sind wiederum solche Verbindungen bevorzugt, die 5 oder 6 Kohlenstoffatome enthalten.

[0255] Geeignete Pentosen und Hexosen sind beispielsweise Ribose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Glucose, Mannose, Gulose, Idose, Galactose, Talose, Fucose und Fructose. Arabinose, Glucose, Galactose und Fructose sind bevorzugt eingesetzte Kohlenhydrate; Ganz besonders bevorzugt eingesetzt wird Glucose, die sowohl in der D-(+)- oder L-(-)-Konfiguration oder als Racemat geeignet ist.

[0256] Weiterhin können auch Derivate dieser Pentosen und Hexosen, wie die entsprechenden On- und Uronsäuren (Zuckersäuren), Zuckeralkohole und Glykoside, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugte Zuckersäuren sind die Gluconsäure, die Glucuronsäure, die Zuckersäure, die Mannozuckersäure und die Schleimsäure. Bevorzugte Zuckeralkohole sind Sorbit, Mannit und Dulcitol. Bevorzugte Glykoside sind die Methylglucoside.

[0257] Da die eingesetzten Mono- bzw. Oligosaccharide üblicherweise aus natürlichen Rohstoffen wie Stärke gewonnen werden, weisen sie in der Regel die diesen Rohstoffen entsprechenden Konfigurationen auf (z. B. D-Glucose, D-Fructose und D-Galactose).

[0258] Die Mono- bzw. Oligosaccharide sind in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, enthalten.

[0259] Im Rahmen einer zehnten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zubereitung (B) als Pflegestoff mindestens ein Silikonöl und/oder ein Silikongum.

[0260] Erfindungsgemäß geeignete Silikone oder Silikongums sind insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenyl-polysiloxan, sowie deren alkoxylierte, quaternierte oder auch anionische Derivate.

[0261] Beispiele für solche Silikone sind:

- Oligomere Polydimethylcyclsiloxane (INCI-Bezeichnung: Cyclomethicone), insbesondere die tetramere und die pentamere Verbindung, die als Handelsprodukte DC 344 bzw. DC 345 von Dow Corning vertrieben werden,
- Hexamethyl-Disiloxan (INCI-Bezeichnung: Hexamethyldisiloxane), z. B. das unter der Bezeichnung Abil® K 520 vertriebenen Produkt,
- Polymere Polydimethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Dimethicone), Z. B. die unter der Bezeichnung DC 200 von Dow Corning vertriebenen Produkte,
- Polyphenylmethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Phenyl Trimethicone), z. B. das Handelsprodukt DC 556 Fluid von Dow Corning,
- Silicon-Glykol-Copolymere (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol), z. B. die Handelsprodukte DC 190 und DC 193 von Dow Corning,
- Ester sowie Partialester der Silicon-Glykol-Copolymere, wie sie beispielsweise von der Firma Fanning unter der Handelsbezeichnung Fancorsil® LIM (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol Meadowfoamate) vertrieben werden,
- Dimethylsiloxane mit Hydroxy-Endgruppen (INCI-Bezeichnung: Dimethiconol), z. B. die Handelsprodukte DC 1401 und Q2-1403 von Dow Corning,
- aminofunktionelle Polydimethylsiloxane und hydroxylaminomodifizierte Silicone (INCI-Bezeichnung: u. a. Amodimethicone und Quaternium-80), wie die Handelsprodukte XF42-B1989 (Hersteller GE Toshiba Silicones) Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 939 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt),
- anionische Silikonöle, wie beispielsweise das Produkt Dow Corning®1784
- aminomodifizierte Organosilicone, wie beispielsweise das Produkt Abil Soft A843 (Hersteller Osi Specialities).

[0262] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine Kombination aus einem flüchtigen und einem nichtflüchtigen Silikon. Flüchtig im Sinne der Erfindung sind solche Silikone, die eine Flüchtigkeit aufweisen, die gleich oder größer als die Flüchtigkeit des cyclischen, pentameren Dimethylsiloxans ist. Solche Kombinationen sind auch als Handelsprodukte (z. B. Dow Corning®1401, Dow Corning®1403 und Dow Corning®1501, jeweils Mischungen aus einem Cyclomethicone und einem Dimethiconol) erhältlich.

[0263] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente (A) ein Dialkylpolysiloxan oder eines seiner Derivate eingesetzt. Bevorzugt sind die Alkylgruppen Methyl, Ethyl, i-Propyl und n-Propyl. Dimethylpolysiloxan oder eines seiner Derivate wird besonders bevorzugt eingesetzt. Bevorzugte sind die Derivate des Dimethylpolysiloxans, die aminofunktionell sind. Ein ganz besonders bevorzugtes Derivat ist unter der INCI-Bezeichnung Amodimethicone im Handel erhältlich.

[0264] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten die Silikone bevorzugt in Mengen von 0,01–10 Gew.-%, insbesondere 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

[0265] Im Rahmen einer elften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel mindestens ein Lipid als Pflegestoff.

[0266] Erfindungsgemäß geeignete Lipide sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaleine sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate und Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate bekannten Substanzen. Diese werden beispielsweise von der Firma Mona unter den Handelsbezeichnungen Phospholipid EFA®, Phospholipid PTC® sowie Phospholipid SV® vertrieben.

[0267] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten die Lipide bevorzugt in Mengen von 0,01–10 Gew.-%, insbesondere 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

[0268] Im Rahmen einer zwölften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel mindestens ein Ölkörper als Pflegestoff.

[0269] Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern sind beispielsweise zu zählen:
 – pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber

auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.

– flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol®OE) können bevorzugt sein.

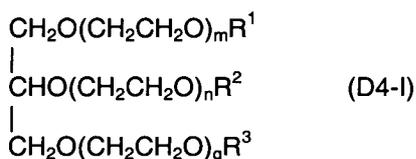
– Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von C₆-C₃₀-Fettsäuren mit C₂-C₃₀-Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäurenanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit® IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft® 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol®868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkoholcaprinat/-caprylat (Cetiol® LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol® J 600), Isopropylpalmitat (Rilanit® IPP), Oleyl Oleate (Cetiol®), Laurinsäurehexylester (Cetiol® A), Di-n-butyladipat (Cetiol® B), Myristylmyristat (Cetiol® MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol® SN), Ölsäuredecylester (Cetiol® V).

– Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,

– symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol® CC),

– Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin,

– Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (D4-I),



in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, dass mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe (m + n + q) steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder 5 bis 25. Bevorzugt steht R¹ für einen Acylrest und R² und R³ für Wasserstoff und die Summe (m + n + q) ist 0. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

[0270] Die Einsatzmenge der natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörper in den erfindungsgemäßen farbverändernden Mitteln beträgt üblicherweise 0,1–30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, bevorzugt 0,1–20 Gew.-%, und insbesondere 0,1–15 Gew.-%.

[0271] Im Rahmen einer dreizehnten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen ein Enzym als Pflegestoff. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Enzyme sind ausgewählt aus einer Gruppe, die gebildet wird aus Proteasen, Lipasen, Transglutaminase, Oxidasen und Peroxidasen.

[0272] Obwohl jeder der in den verschiedenen Ausführungsformen genannten Pflegestoffe für sich alleine bereits ein zufriedenstellendes Resultat ergibt, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch alle Ausführungsformen umfasst, in denen die farbverändernden Mittel mehrere Pflegestoffe auch aus verschiedenen Gruppen enthalten.

[0273] Besonders bevorzugte Pflegestoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Ubiquinone, Panthenol und seine Derivate, Ectoin, Kamillenextrakt, Bisabolol, Olivenöl, Royal Gelee, Mung Bean Extrakt und Moringa Olifeira-Extrakt.

[0274] Die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel können neben den erfindungswesentlichen Komponenten weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten.

[0275] In vielen Fällen enthalten die farbverändernden Mittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Hinsichtlich der kationischen Tenside sei an dieser Stelle auf die obigen Ausführungen verwiesen.

[0276] Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

[0277] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8-C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure und Palmitinsäure.

[0278] Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15

C-Atomen in der Alkylgruppe,

- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

[0279] Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R¹O-(Z)_x. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

[0280] Der Alkylrest R¹ enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0281] Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R¹ enthalten. üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

[0282] Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R¹

- im wesentlichen aus C₈- und C₁₀-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₁₂- und C₁₄-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₈- bis C₁₆-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C₁₂- bis C₁₆-Alkylgruppen besteht.

[0283] Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

[0284] Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

[0285] Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, dass eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

[0286] Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

[0287] Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

[0288] Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylamino-

essigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

[0289] Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

[0290] Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

[0291] Ferner können die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-tri-methylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephalline,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Ölamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere

- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Konservierungsmittel,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien,

enthalten.

[0292] Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

[0293] Die farbverändernden Mittel enthalten die erfindungswesentlichen Komponenten erfindungsgemäß bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

[0294] Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

[0295] Weiterhin können die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel ein Reduktionsmittel enthalten. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Reduktionsmittel sind Natriumsulfit, Ascorbinsäure, Thioglykolsäure und deren Derivate, Natriumthionit, Alkalimetallcitrate und N-Acetyl-L-Cystein. Ganz besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Alkalimetallcitrate, insbesondere Natriumcitrat, und N-Acetyl-L-Cystein. N-Acetyl-L-Cystein ist ein ganz besonders bevorzugtes Reduktionsmittel.

[0296] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine, enthalten. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von ω -Aminosäuren wie ω -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

[0297] Häufig werden in Färbemittel Perlglanzpigmente eingesetzt. Erfindungsgemäß bevorzugte Perlglanzpigmente sind natürliche Perlglanzpigmente wie z. B. Fischsilber (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) oder Perlmutter (aus vermahlenden Muschelschalen), monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismutoxychlorid, sowie Perlglanzpigmente auf Basis von Glimmer oder Glimmer/Metalloxid. Letztgenannte Perlglanzpigmente werden mit einem Metalloxidcoating versehen. Durch den Einsatz der Perlglanzpigmente werden Glanz und gegebenenfalls zusätzlich Farbeffekte in den erfindungsgemäßen Mitteln erzielt. Die Farbgebung durch die in den Mitteln verwendeten Perlglanzpigmente beeinflusst das Farbergebnis der Färbung der Keratinfasern jedoch nicht.

[0298] Perlglanzpigmente auf Glimmer-Basis und auf Glimmer/Metalloxid-Basis sind erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt. Glimmer gehören zu den Schicht-Silicaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Silicate sind Muscovit, Phlogopit, Paragonit, Biotit, Lepidolith und Margarit. Zur Herstellung der Perlglanzpigmente in Verbindung mit Metalloxiden wird der Glimmer, überwiegend Muscovit oder Phlogopit, mit einem Metalloxid beschichtet. Geeignete Metalloxide sind u. a. TiO₂, Cr₂O₃ und Fe₂O₃. Durch entsprechende Beschichtung werden Interferenzpigmente sowie Farbglanzpigmente als erfindungsgemäße Perlglanzpigmente erhalten. Diese Perlglanzpigmentarten weisen neben einem glitzernden optischen Effekt zusätzlich Farbeffekte auf. Desweiteren können die erfindungsgemäß verwendbaren Perlglanzpigmente weiterhin ein Farbpigment enthalten, welches sich nicht von einem Metalloxid ableitet.

[0299] Die Korngröße der bevorzugt verwendeten Perlglanzpigmente liegt bevorzugt zwischen 1.0 und 100 μ m, besonders bevorzugt zwischen 5.0 und 60.0 μ m.

[0300] Besonders bevorzugte Perlglanzpigmente sind Pigmente, die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Colorona[®] vermarktet werden, wobei die Pigmente Colorona[®] red-brown (47–57 Gew.-% Muscovit Mica (KH₂(AlSiO₄)₃), 43–50 Gew.-% Fe₂O₃ (INCI: Iron Oxides CI 77491), < 3 Gew.-% TiO₂ (INCI: Titanium Dioxide CI 77891), Colorona[®] Blackstar Blue (39–47 Gew.-% Muscovit Mica (KH₂(AlSiO₄)₃), 53–61 Gew.-% Fe₃O₄ (INCI: Iron Oxides CI 77499)), Colorona[®] Siena Fine (35–45 Gew.-% Muscovit Mica (KH₂(AlSiO₄)₃), 55–65 Gew.-% Fe₂O₃ (INCI: Iron Oxides CI 77491)), Colorona[®] Aborigine Amber (50–62 Gew.-% Muscovit Mica (KH₂(AlSiO₄)₃), 36–44 Gew.-% Fe₃O₄ (INCI: Iron Oxides CI 77499), 2–6 Gew.-% TiO₂ (INCI: Titanium Dioxide CI 77891)), Colorona[®] Patagonian Purple (42–54 Gew.-% Muscovit Mica (KH₂(AlSiO₄)₃), 26–32 Gew.-% Fe₂O₃ (INCI: Iron Oxides CI 77491), 18–22 Gew.-% TiO₂ (INCI: Titanium Dioxide CI 77891), 2–4 Gew.-% Preussisch Blau (INCI: Ferric Ferrocyanide CI 77510)), Colorona[®] Chameleon (40–50 Gew.-% Muscovit Mica (KH₂(AlSiO₄)₃), 50–60 Gew.-% Fe₂O₃ (INCI: Iron Oxides CI 77491)) und Silk[®] Mica (> 98 Gew.-% Muscovit Mica (KH₂(AlSiO₄)₃)).

[0301] Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Perlglanzpigmente wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographien Inorganic Pigments, Chemical technology review Nr. 166, 1980, Seiten 161–173 (ISBN 0-8155-0811-5) und Industrial inorganic Pigments, 2. Auflage, Weinheim, VCH, 1998, Seiten 211–231, Bezug genommen.

[0302] Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn das bioaktive Glas auch die Rolle des Perlglanzmittels übernimmt. In diesen Fällen enthält das Farbmittel vorzugsweise neben dem bioaktiven Glas, beziehungsweise neben dem Compound enthaltend dieses, keine weiteren Perlglanzpigmente.

[0303] Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Färbung im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z. B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z. B. Metallionen, Iodide, Chinine oder bestimmte Enzyme.

[0304] Geeignete Metallionen sind beispielsweise Zn²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn⁴⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ und Al³⁺. Besonders geeignet sind dabei Zn²⁺, Cu²⁺ und Mn²⁺. Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes oder in Form einer Komplexverbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

[0305] Geeignete Enzyme sind z. B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff die Oxidationsfarbstoff-vorprodukte direkt oxidieren, wie beispielsweise die Laccasen, oder in situ geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoff-vorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z. B.

- Pyranose-Oxidase und z. B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,
- Glycerin-Oxidase und Glycerin,
- Pyruvat-Oxidase und Benztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

[0306] Das eigentliche oxidative Färbemittel wird zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung der Zubereitung des Oxidationsmittels mit der Zubereitung, enthaltend die Farbstoffvorprodukte, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbpräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Be-

reich von 5 bis 14, insbesondere von 7 bis 12, aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

[0307] Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten aber auch ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann – gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung – die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

[0308] Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Farbveränderung keratinischer Fasern, bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel mit einer Oxidationsmittelzubereitung vermischt wird, die Anwendungszubereitung auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

[0309] Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Farbveränderung keratinischer Fasern, bei dem in einem ersten Schritt ein Mittel, enthaltend mindestens ein bioaktives Glas, auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkzeit ein zweites Mittel, enthaltend mindestens einen farbverändernden Wirkstoff, auf die Fasern aufgetragen wird und in einem dritten Schritt die Mittel nach einer weiteren Einwirkzeit abgespült werden.

[0310] Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die erste Einwirkzeit von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 1 bis 15 Minuten, insbesondere 1 bis 5 Minuten und die zweite Einwirkzeit von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 30 bis 45 Minuten betragen.

[0311] Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Verfahren zur Farbveränderung keratinischer Fasern, bei dem in einem ersten Schritt ein Mittel, enthaltend mindestens einen farbverändernden Wirkstoff, auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkzeit ein zweites Mittel, enthaltend mindestens ein bioaktives Glas, auf die Fasern aufgetragen wird und in einem dritten Schritt die Mittel nach einer weiteren Einwirkzeit abgespült werden.

[0312] Im Rahmen des vierten Gegenstandes der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die erste Einwirkzeit von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 1 bis 15 Minuten, insbesondere 1 bis 5 Minuten, und die zweite Einwirkzeit von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 30 bis 45 Minuten, betragen.

[0313] Ein fünfter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung mindestens eines bioaktiven Glases zur Vermeidung von Kopfhautirritationen im Zusammenhang mit oxidativen Färbungen keratinischer Fasern.

[0314] Ein sechster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung mindestens eines bioaktiven Glases zur Verbesserung des Pflegezustandes der Fasern im Zusammenhang mit oxidativen Färbungen keratinischer Fasern.

[0315] Bezüglich bevorzugter Einsatzkonzentrationen, bevorzugter weiterer Inhaltsstoffe der jeweiligen verwendeten Mittel und weitere bevorzugter Ausführungsformen des zweiten bis sechsten Gegenstandes gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

[0316] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung verdeutlichen ohne ihn in irgendeiner Weise zu beschränken.

Beispiele

[0317] Die Mengenangaben verstehen sich, soweit nichts anderes vermerkt ist, jeweils in Gewichtsprozent.

[0318] Es wurde das folgenden Haarfärbemittel hergestellt.

Rohstoff	Menge
Wässrige Ammoniumcarbomer-Lsg. 1,0%ig	15,0
Fettalkoholsulfat-Na-Salz, C ₁₆₋₁₈ Pulver	0,7
Natriumlaurylethersulfat (27%ig)	4,4
Wässrige Kaliummoleinseifenlsg. 12,5%	3,0
Cutina® GMS SE	2,0
Cutina® AGS	2,0
Eutanol®G	2,0
Cetearyl Alcohol	12,0
Eumulgin® B	3,0
Actysee® Premiere BG	0,5
Defensil®	2,0
Kieselsäure, Pyrogen, Gep	0,3
p-Toluylendiaminsulfat	0,9
Resorcin	0,2
m-Aminophenol	0,1
4-Chlorresorcin	0,2
Kaliumhydroxid 50%	0,7
Phospholipid EFA®	0,1
EDTA-Na ₄ Pulver 87%	0,2
Merquat Plus® 3330	1,5
Ascorbinsäure	0,05
Natriumsulfit wasserfrei	0,2
Ammoniak 25%	6,0
Puricare® LS 9658	1,0
Parfum	0,4
Wasser	ad 100

[0319] Es wurden ferner die folgenden Oxidationsmittelzubereitungen hergestellt.

Rohstoff	Variante I	Variante II	Variante III	Variante IV
Natriumbenzoat	0,04	0,04	0,04	0,04
2,6-Dicarboxypyridin	0,10	0,10	0,10	0,10
Dinatriumpyrophosphat	0,10	0,10	0,10	0,10
Kaliumhydroxid	0,19	0,19	0,19	0,19
Propylenglykol	1,50	1,50	1,50	1,50
Etidronsäure	0,25	0,25	0,25	0,25
Paraffinum Liquidum	0,30	0,30	0,30	0,30
Stearyltrimethylammoniumchlorid	0,39	0,39	0,39	0,39
Cetearylalcohol	3,40	3,40	3,40	3,40
Ceteareth-20	1,00	1,00	1,00	1,00
Wasserstoffperoxid	6,20	12,20	18,20	24,30
Parfum	0,10	0,10	0,10	0,10
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

[0320] Unmittelbar vor der Anwendung auf Haarfasern wurde die oben beschriebene Farbcreme im Verhältnis 1:1 oder 1:2 mit einer der oben beschriebenen Oxidationsmittellösungen (je nach Grad der gewünschten Aufhellung) vermischt, und die resultierende Anwendungszubereitung nach einer Einwirkzeit von 30–60 Minuten bei Raumtemperatur wieder ausgespült.

[0321] Das so behandelte Haar fühlte sich glatt und geschmeidig an, und zeichnete sich durch einen angenehmen Griff aus

[0322] Die im Rahmen der Beispiele eingesetzten Handelsprodukte haben die folgenden Bedeutungen:

Actysse® Premiere BG	Mischung aus ca. 95,5 Gew.-% bioaktives Glas und ca. 4,5 Gew.-% Mica (INCI-Bezeichnung: Calcium Sodium Phosphosilicate Glass and Mica) (Fa. Engelhard)
Cutina® AGS	Ethylenglykoldistearat (INCI-Bezeichnung: Glycol Distearate) (Cognis)
Cutina® GMS-SE	INCI-Bezeichnung: Glyceryl Stearate SE (Cognis)
Defensil®	INCI-Bezeichnung: Octyldodecanol and Cardiospermum Halicacabum Flower/Leaf/Vine Extract and Echium Plantagineum Seed Oil and Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil Unsaponifiables; (Rahn)
Eumulgin® B2	Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (Cognis)
Eutanol® G	2-Octyldodecylalkohol (INCI-Bezeichnung: Octyldodecanol) (Cognis)
Merquat® Plus 3330	Dimethyldiallylammoniumchlorid Acrylsäure Acrylamid Terpolymer (ca. 9,5% Festkörper in Wasser; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-39) (Ondeo-Nalco)
Phopholipid® EFA	(ca. 30% Festkörper in Wasser/Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Lino-leamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate) (Uniqema)
Puricare® LS 9658	Moringa Pterygosperma Extrakt, in Wasser/Glycerin (INCI-Bezeichnung: Water, Glycerine, Moringa Pterygosperma Seed Extract) (Cognis)

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 998908 A2 [\[0129\]](#)
- DE 4436065 [\[0157\]](#)
- EP 363057 B1 [\[0157\]](#)
- DE 4413686 [\[0176, 0179\]](#)
- GB 2104091 [\[0182\]](#)
- EP 47714 [\[0182\]](#)
- EP 217274 [\[0182\]](#)
- EP 283817 [\[0182\]](#)
- DE 2817369 [\[0182\]](#)
- DE 3929973 A [\[0184\]](#)
- WO 92/13829 [\[0207\]](#)
- US 3753968 [\[0228\]](#)
- EP 0671161 A1 [\[0250, 0250\]](#)
- DE 19756454 [\[0269\]](#)
- DE 3725030 A [\[0276\]](#)
- DE 3723354 A [\[0276\]](#)
- DE 3926344 A [\[0276\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, 1989, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, oder W. Umbach (Hrg.), Kosmetik, 2. Auflage, 1995, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, [\[0003\]](#)
- Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248–250; direktziehende Farbstoffe) [\[0144\]](#)
- Kapitel 8, Seiten 264–267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte) [\[0144\]](#)
- "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, [\[0144\]](#)
- "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toilet, and Fragrance Association 1101 17th Street, N. W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) [\[0180\]](#)
- Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, [\[0292\]](#)
- Inorganic Pigments, Chemical technology review Nr. 166, 1980, Seiten 161–173 (ISBN 0-8155-0811-5) und Industrial inorganic Pigments, 2. Auflage, Weinheim, VCH, 1998, Seiten 211–231, [\[0301\]](#)

Patentansprüche

1. Mittel zur Farb- und/oder dauerhaften Formveränderung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger mindestens einen Wirkstoff, der die Farbe und/oder dauerhaft die Form der keratinischen Fasern verändert, **dadurch gekennzeichnet**, dass es weiterhin mindestens ein bioaktives Glas enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als farbverändernder Wirkstoff mindestens ein Farbstoffvorprodukt enthalten ist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffvorprodukt mindestens eine Entwickler- oder Kupplerkomponente enthalten ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffvorprodukt mindestens ein Indol- und/oder Indolderivat enthalten ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als farbverändernden Wirkstoff mindestens eine Peroxoverbindung enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen weiteren Pflegestoff enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das bioaktive Glas – bezogen auf sein Gewicht – folgende Zusammensetzung aufweist:

– SiO ₂	35 bis 60 Gew.-%,	vorzugsweise	40 bis 60 Gew.-%,
– Na ₂ O	0 bis 35 Gew.-%,	vorzugsweise	5 bis 30 Gew.-%,
– K ₂ O	0 bis 35 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 20 Gew.-%,
– P ₂ O ₅	0 bis 10 Gew.-%,	vorzugsweise	2 bis 10 Gew.-%,
– MgO	0 bis 10 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 5 Gew.-%,
– CaO	0 bis 35 Gew.-%,	vorzugsweise	5 bis 30 Gew.-%,
– Al ₂ O ₃	0 bis 25 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 5 Gew.-%,
– B ₂ O ₃	0 bis 25 Gew.-%,	vorzugsweise	0 bis 5 Gew.-%,
– TiO ₂	0 bis 10 Gew.-%,	vorzugsweise	0,1 bis 5 Gew.-%.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das bioaktive Glas Teilchengrößen < 10 µm, vorzugsweise von 0,5 bis 4 µm, besonders bevorzugt von 1 bis 2 µm, aufweist.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als dauerhaft Form-verändernden Wirkstoff eine keratinreduzierende Substanz enthält.

12. Verfahren zur Farbveränderung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer Oxidationsmittelzubereitung vermischt wird, die Anwendungszubereitung auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

13. Verfahren zur Farbveränderung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt ein Mittel, enthaltend mindestens ein bioaktives Glas, auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkzeit ein zweites Mittel, enthaltend mindestens einen farbverändernden Wirkstoff, auf die Fasern aufgetragen wird und in einem dritten Schritt die Mittel nach einer weiteren Einwirkzeit abgespült werden.

14. Verfahren zur Farbveränderung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt ein Mittel, enthaltend mindestens einen farbverändernden Wirkstoff, auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkzeit ein zweites Mittel, enthaltend mindestens ein bioaktives Glas, auf die Fasern aufgetragen wird und in einem dritten Schritt die Mittel nach einer weiteren Einwirkzeit abgespült werden.

15. Verwendung mindestens eines zur Vermeidung von Kopfhautirritationen im Zusammenhang mit oxidativen Färbungen keratinischer Fasern.

16. Verwendung mindestens eines bioaktiven Glases als bioaktives Quellmittel für verdickende Polymere, wie beispielsweise Polyacrylsäure und deren Derivate, in Mitteln zur oxidativen Färbungen keratinischer Fasern.

17. Verwendung mindestens eines bioaktiven Glases zur Verbesserung des Pflegezustandes der Fasern im Zusammenhang mit oxidativen Färbungen keratinischer Fasern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen