

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

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
4. September 2014 (04.09.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/131577 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*A61Q 5/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/052011

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Februar 2014 (03.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2013 203 228.5  
27. Februar 2013 (27.02.2013) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];  
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: NEUBA, Constanze; Am Sprenger 14, 41516  
Grevenbroich (DE). JANßEN, Frank; Grünebergstraße  
19, 51103 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: MULTI-TONAL ONE STEP DYES III

(54) Bezeichnung : MULTITONALE EINSCHRITT-FÄRBUNGEN III

(57) Abstract: The invention relates to methods for the oxidative dyeing of keratin fibres, in which a cosmetic agent (A) is applied to said fibres and is left to react for a duration of between 30 seconds to 30 minutes, a cosmetic agent (B) is then applied to the keratin fibres which continues to react with the agent (A) and both agents (A) and (B) are left to react for a duration of between 5 to 45 minutes, the agents (A) and (B) are then removed by rinsing. Said methods enables vivid and natural multi-tonal dyes with highlights or lowlights to be obtained when the agent (A) (a1) does not contain any developer-type oxidation dye precursors, (a2) contains one or more coupler-type oxidation dye precursors, (a3) has a pH-value of between 8.0 to 12.0, and the agent (B) (b1) contains one or more oxidation dye precursors, (b2) contains one or more oxidation agents and (b3) has a pH-value of between 8.0 - 12.0.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, bei denen ein kosmetisches Mittel (A) auf die Fasern appliziert und für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten einwirken gelassen wird, danach ein kosmetisches Mittel (B) auf die keratinischen Fasern, die noch mit dem Mittel (A) beaufschlagt sind appliziert und beide Mittel (A) und (B) für einen Zeitraum von 5 bis 45 Minuten einwirken gelassen werden, wonach die Mittel (A) und (B) ausgespült werden, erlauben lebendige und natürliche multitonale Färbungen mit „highlights“ oder „lowlights“, wenn das Mittel (A) (a1) keine Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp enthält, (a2) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp enthält, (a3) einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 besitzt, und das Mittel (B) (b1) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält, (b2) eine oder mehrere Oxidationsmittel enthält und (b3) einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 besitzt.



WO 2014/131577 A1

### “Multitonale Einschritt-Färbungen III”

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren für die Behandlung keratinischer Fasern, welches es erlaubt, in einem Färbeschritt das Haar zu colorieren und gleichzeitig eine multitonale Färbung mit helleren („highlights“) oder dunkleren („lowlights“) Partien (Strähnchen) zu erzeugen.

Im Laufe der Zeit und insbesondere unter Einwirkung von äußeren Einflüssen wie Licht oder atmosphärischen Schadstoffen verliert oder verändert das Haar seine natürliche Farbe und seinen Glanz bzw. Schimmer. Aus diesem Grund finden Haarfärbemittel breite Anwendung, die entweder im Friseurbereich oder durch die Heimanwendung genutzt werden. Für permanente, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden so genannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, so genannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, die unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander die eigentlichen Farbstoffe ausbilden. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente so genannte direktziehende Farbstoffe („Direktzieher“) enthalten. Neben der Färbung ist das Aufhellen der eigenen Haarfarbe bzw. das Blondieren der ganz spezielle Wunsch vieler Verbraucher, da eine blonde Haarfarbe als attraktiv und in modischer Hinsicht erstrebenswert betrachtet wird. Sollen Substrate aufgehellt oder gar gebleicht werden, werden die das Substrat färbenden Farbstoffe meist oxidativ unter Einsatz von entsprechenden Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxid, entfärbt.

Bei der Haarfärbung – insbesondere bei der Haarfärbung durch die Heimanwendung - tritt das Problem auf, dass natürliche Farbnuancierungen vollständig überdeckt werden, so dass multitonale Färbungen schwer zu realisieren sind.

Um dem Haar ein natürlicheres Aussehen zu verleihen, wird vorgeschlagen, gefärbte Haare durch gezielte Anwendung von Oxidationsmitteln partiell zu entfärben. Die Haarpartien („Strähnchen“), auf die die Oxidationsmittel aufgetragen werden, bleichen dabei mindestens anteilsweise aus, woraus eine multitonale Haarfarbe resultiert. Die Applikation des Oxidationsmittels erfolgt dabei mit einer Bürste oder einem Pinsel, wobei die nicht zu behandelnden Haare gegebenenfalls mit Aluminiumfolie oder einer so genannten „Strähnchenhaube“ vor der Entfärbung geschützt werden.

Diese Applikationsart löst zwar das Problem der möglichst natürlichen Färbung von Haaren, lässt aber nur das Setzen von „highlights“ zu. Für „lowlights“, d.h. dunklere Partien müsste nachgefärbt werden. In jedem der Fälle ist ein zeitaufwendiger zweiter Entfärbe- bzw. Färbeschritt vonnöten, der sich an die ursprüngliche Färbung anschließt. Insbesondere bei der Heimanwendung muss daher zunächst das gesamte Haar coloriert werden, bevor die Anwenderin „highlights“ oder „lowlights“ setzen kann. Von

vielen Verbraucherinnen wird dies als zu zeitaufwendig und auch als frustrierend empfunden, da der wesentliche farbverändernde Schritt anfangs erfolgt und in einem zweiten Schritt „korrigiert“ wird.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das multitonale Färbungen in einem einzelnen Färbeschritt ermöglicht. Dabei sollte die Färbung des Haares mit der Erzeugung von „highlights“ oder „lowlights“ einhergehen, damit nach dem Ausspülen des Färbemittels direkt ein Ergebnis sichtbar ist.

Es wurde nun gefunden, dass eine partielle Vorbehandlung von Faserarealen bzw. Strähnen dazu führt, dass diese Areal bzw. Strähnen später intensiver oder weniger intensiv angefärbt werden. Durch die Vorpenetration einzelner Faserareale bzw. Strähnen färbt das unmittelbar darauf folgend angewendete Färbemittel das Haar multitonal, und die Verbraucherin kann direkt nach dem Färbeschritt ein natürliches Färbeergebnis mit „Highlights“ oder „lowlights“ bewundern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, umfassend die Schritte

- A) Applikation eines kosmetischen Mittels (A) auf die Fasern,
- B) Einwirkenlassen des Mittels (A) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten,
- C) Applikation eines kosmetischen Mittels (B) auf die keratinischen Fasern, die noch mit dem Mittel (A) beaufschlagt sind,
- D) Einwirkenlassen beider Mittel (A) und (B) für einen Zeitraum von 5 bis 45 Minuten,
- E) Ausspülen der Mittel (A) und (B),

dadurch gekennzeichnet, dass

- das Mittel (A)

- (a1) keine Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp enthält,
- (a2) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp enthält,
- (a3) einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 besitzt,

- das Mittel (B)

- (b1) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält,
- (b2) eine oder mehrere Oxidationsmittel enthält und
- (b3) einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 besitzt.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein kosmetisches Mittel (A) auf die Fasern appliziert. Dieses Mittel (A), das nachfolgend auch als Vorbehandlungsmittel oder als Vorpenetrationsmittel bezeichnet wird, wird über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten auf den keratinischen Fasern belassen (Schritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens). Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind durch eher kürzere Einwirkzeiten des Vorbehandlungsmittels gekennzeichnet. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet,

dass das Mittel (A) im Schritt B) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten und besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten auf den Fasern einwirken gelassen wird.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind weiterhin gekennzeichnet durch das

B) Einwirkenlassen des Mittels (A) für einen Zeitraum von 2 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C, bevorzugt von 25 bis 55 °C, weiter bevorzugt von 27 bis 50 °C und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 45 °C.

Um multitonale Färbungen zu erzeugen, sollte das Mittel (A) nicht gleichmäßig auf die keratinischen Fasern appliziert werden. Vorzugsweise werden nur einzelne Bereiche, besonders bevorzugt nur einzelne Strähnen mit dem Mittel (A) beaufschlagt. Alternativ kann die Konzentration des Mittels A auf einzelnen Strähnen variiert werden. Es ist auch möglich, zunächst die gesamten keratinischen Fasern mit dem Mittel (A) gleichmäßig zu beaufschlagen und dann einzelne Bereiche nochmals mit dem Mittel (A) zu behandeln. Auch eine mehrmalige Behandlung einzelner Bereiche/Strähnen mit dem Mittel (A) ist erfindungsgemäß möglich.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die Applikation des kosmetischen Mittels (A) auf die Fasern in Schritt A) nur auf einzelne Strähnen erfolgt.

Im Anschluss an die Einwirkzeit des Vorbehandlungsmittels werden die keratinischen Fasern nicht ausgespült oder abfrottiert. Vielmehr wird in Schritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein kosmetisches Mittel (B) auf die noch mit dem Mittel (A) beaufschlagten Fasern appliziert. Die durch Applikation des Mittels (B) auf den keratinischen Fasern entstandene Mischung aus den Mitteln (A) und (B) wird in Schritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens für einen Zeitraum von 5 bis 45 Minuten einwirken gelassen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind durch eher kürzere Einwirkzeiten der Mischung aus den Mitteln (A) und (B) gekennzeichnet. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel (A) und (B) in Schritt D) für einen Zeitraum von 5 bis 30 Minuten, bevorzugt von 5 bis 20 Minuten, besonders bevorzugt von 5 bis 15 Minuten einwirken gelassen werden.

Die letzt genannten Einwirkzeiten beziehen sich dabei auf die Mischung der Mittel (A) und (B). Da das Mittel (A) in Schritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits einwirkte, haben die Fasern insgesamt zu den Inhaltsstoffen des Mittels (A) längeren Kontakt als zu denen des Mittels (B). Wenn das Mittel (A) nur auf einzelne Strähnen bzw. in einzelnen Arealen abgewendet wurde, konnten die Inhaltsstoffe des Mittels (A) in diesen Bereichen intensiver einwirken und somit die Wirkung der Inhaltsstoffe des Mittels (B) in diesen Bereichen verstärken oder abschwächen, wodurch eine dunklere oder hellere Färbung dieser Bereiche erzielt wird.

Nach dem Ausspülen der Mittel (A) und (B) in Schritt E) des erfindungsgemäßen Verfahrens erlebt die Verbraucherin unmittelbar eine multinales Farberlebnis, ohne einen weiteren Schritt durchführen zu müssen.

Erfindungsgemäß ist das Mittel (A) frei von Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwicklertyp (a1) und enthält ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp (a2).

Erfindungsgemäß enthält das Mittel (A) weiterhin ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp (a2).

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 Kupplerkomponente zusätzlich mindestens eine Entwicklerkomponente zum Einsatz kommt. 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.

Erfindungsgemäße Kupplerkomponenten werden bevorzugt als mindestens eine Verbindung aus einer der folgenden Klassen ausgewählt: m-Aminophenol, o-Aminophenol, m-Diaminobenzol, o-Diaminobenzol und/oder deren Derivate; Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe; Dibeziehungsweise Trihydroxybenzol; Pyridinderivate; Pyrimidinderivate; bestimmte Indol-Derivate und Indolin-Derivate; Pyrazolonderivate (beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on); Morpholinderivate (beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin oder 6-Aminobenzomorpholin); Chinoxalinderivate (beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin), sowie Gemische aus zwei oder mehreren Verbindungen aus einer oder mehreren dieser Klassen.

Bevorzugte m-Aminophenol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe 3-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-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-Diethylaminophenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol und deren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugte m-Diaminobenzol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe 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 deren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugte o-Diaminobenzol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol und deren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugte Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe 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. Bevorzugte Di- beziehungsweise Trihydroxybenzole und deren Derivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol. Bevorzugte Pyridinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe 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 deren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugte Pyrimidinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe 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 deren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugte Indolderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol und deren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugte Indolinderivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin und 7-Hydroxyindolin und deren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten werden ausgewählt unter 3-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, 2-Aminophenol, 3-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 deren physiologisch verträglichen Salzen. Ganz besonders bevorzugt sind Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Aminophenol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 1-Naphthol sowie eines deren physiologisch verträglichen Salze.

Die Kupplerkomponenten werden bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel (A), verwendet.

Es hat sich gezeigt, dass sich bestimmte Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp in bestimmten Mengen besonders gut eignen, um im Vorbehandlungsmittel (A) eingesetzt zu werden und bei dessen Anwendungen zu besonders lebendigen, wasch-, reib-, schweiß- und UV-echten multitonalen Färbungen zu führen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 3-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, 2-Aminophenol und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) - enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 3-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 und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) - enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe Resorcin, 2-Methylresorcin und/oder 4-Chlorresorcin in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) - enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 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 und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) mindestens eine der folgenden Kombinationen enthält: Resorcin/3-Aminophenol; 2-Methylresorcin/3-Aminophenol; 4-Chlorresorcin/3-Aminophenol; Resorcin/5-Amino-2-methylphenol; 2-Methylresorcin/5-Amino-2-methylphenol; 4-Chlorresorcin/5-Amino-2-methylphenol; Resorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; 2-Methylresorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; 4-Chlorresorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; Resorcin/2-Amino-3-hydroxypyridin; 2-Methylresorcin/2-Amino-3-hydroxypyridine; 4-Chlorresorcin/2-Amino-3-hydroxypyridine; Resorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; 2-Methylresorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; 4-Chlorresorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; Resorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin; 2-Methylresorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und/oder 4-Chlorresorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und/oder deren physiologisch verträglichen Salze.

Das Vorbehandlungsmittel (A) besitzt einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 (a3). Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A), einen pH-Wert (a3) von 8,5 bis 11,5, bevorzugt von 8,8 bis 11,0, weiter bevorzugt von 9,0 bis 10,8 und besonders bevorzugt von 9,2 bis 10,5 besitzt.

Zusätzlich zu dem bzw. den Oxidationsfarbstoffvorprodukt(en) vom Entwicklertyp und dem bzw. den Oxidationsfarbstoffvorprodukt(en) vom Kupplertyp kann das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Mittel (A) weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hier haben sich insbesondere Alkalisierungsmittel als besonders geeignet erwiesen.

Erfindungsgemäß einsetzbare, organische Alkalisierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus Alkanolaminen aus primären, sekundären oder tertiären Aminen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus der Gruppe 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 2-Amino-2-methylpropan-1-ol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol. Ein insbesondere bevorzugtes Alkanolamin ist Monoethanolamin. Geeignete basische Aminosäuren sind Lysin, Arginin und Ornithin. Das erfindungsgemäße, anorganische Alkalisierungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A), ein oder mehrere Alkalisierungsmittel aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin und 2-Amino-2-methylpropanol in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 4,5 Gew.-%,

bevorzugt 0,5 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,7 bis 2,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.

Um das Vorpenetrationsmittel (A) sauber und lokal begrenzt applizieren zu können, hat sich eine höhere Viskosität des Mittels als vorteilhaft erwiesen. Dazu ist vorteilhaft, wenn das Mittel nicht als Paste, zähe Creme oder eingedicktes Gel vorliegt, sondern über eine ausreichende Fließfähigkeit verfügt. Weiterhin muss das anwendungsbereite Mittel zwar über rheologische Eigenschaften verfügen, die ein Auftragen auf die zu färbenden Fasern erlauben, aber gleichzeitig ein Verlaufen oder Ausfließen des Mittels vom Wirkort während Anwendungsdauer verhindern. Bevorzugt besitzen die Mittel (A) daher eine Viskosität von 5 bis 100 Pa·s, bevorzugt von 10 bis 50 Pa·s, insbesondere von 10 bis 20 Pa·s und insbesondere bevorzugt von 10 bis 16 Pa·s (Brookfield, 22°C, Spindel #5, 4 rpm).

Eine weitere ganz besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass das Vorpenetrationsmittel (A) eine Viskosität von 5000 bis 12 000 mPas, bevorzugt von 5500 bis 11 000 mPas, weiter bevorzugt von 6000 bis 10 000 mPas und ganz besonders bevorzugt von 6500 bis 9500 mPas (Brookfield, 22°C, Spindel #5, 4 rpm) besitzt.

Hierzu enthalten bevorzugte Mittel (A) mindestens ein Verdickungsmittel und/oder mindestens einen Gelbildner. Entsprechende erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Mittel (A), zusätzlich mindestens ein Verdickungsmittel und/oder mindestens einen Gelbildner enthält, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Besonders bevorzugte Vorpenetrationsmittel (A) sind in einer weiteren Ausführungsform daher dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein anionisches, polymeres Verdickungsmittel enthalten. Bevorzugte anionische polymere Verdickungsmittel sind ausgewählt aus vernetzten oder unvernetzten Copolymeren, die mindestens zwei unterschiedliche Monomere aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure, den C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern der Acrylsäure und/oder den C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern der Methacrylsäure enthalten.

Besonders bevorzugte anionische Copolymere sind Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern, die unter der INCI-Bezeichnung Acrylates Copolymer vertrieben werden. Insbesondere bevorzugt ist die Kombination aus Methacrylsäure und Ethylacrylat sowie gegebenenfalls vernetzenden, multifunktionalen Monomeren. Ein bevorzugtes Handelsprodukt dafür ist beispielsweise Aculyn<sup>®</sup> 33 bzw. 33A, das von der Firma Rohm & Haas angeboten wird.

Als weitere bevorzugte Verdickungsmittel kann das Vorpenetrationsmittel (A) ein oder mehrere anionische, polymere Verdicker aus der Gruppe der Xanthane, Alginate, Carboxyalkylcellulosen und Hyaluronsäuren enthalten.

Xanthan ist ein anionisches Polysaccharid, welches unter anderem aus den Strukturbestandteilen D-Glucose, D-Mannose, D-Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat aufgebaut ist und das auch unter dem INCI Namen Xanthan Gum bekannt ist.

Als Alginat (INCI-Name Algin) werden die Salze der Alginsäure bezeichnet. Alginat sind saure, Carboxy-Gruppen enthaltende Polysaccharide, bestehend aus D-Mannuronsäure und D-Guluronsäure in unterschiedlichen Verhältnissen, welche mit 1-4-glycosidischen Bindungen verknüpft sind. Erfindungsgemäß sind sowohl die Alkali- als auch die Erdalkalisalze der Alginsäuren. Besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von Alginsäure, Natriumalginat, Kaliumalginat, Ammoniumalginat und/oder Calciumalginat in den erfindungsgemäßen Mitteln herausgestellt.

Carboxyalkylcellulosen sind Celluloseether, bei denen die Wasserstoffatome der Hydroxygruppen der Cellulose teilweise oder vollständig durch Carboxyalkylgruppen substituiert sind. Eine bevorzugte Carboxyalkylcellulose ist die Carboxymethylcellulose, die vorzugsweise in Form ihres Natriumsalzes (Natrium-Carboxymethylcellulose) als anionisches Polymer Einsatz finden kann.

Grundbausteine der Hyaluronsäure (INCI Namen Hyaluronic acid, Sodium Hyaluronat) ist ein aus D-Glucuronsäure und N-Acetylglucosamin in 1-3-glycosidischer Bindung aufgebautes Aminodisaccharid, das mit der nächsten Einheit  $\beta$ -1-4-glycosidisch verbunden ist. Natrium- und Kaliumsalze der Hyaluronsäure haben sich im Rahmen der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten als besonders geeignet zur Erzeugung von intensiv färbenden und im Hinblick auf ihre Viskosität optimierten Färbeformulierungen erwiesen.

Eine weitere ganz besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass das Vorpenetrationsmittel (A) ein oder mehrere anionische, polymere Verdickungsmittel aus der Gruppe der Copolymere aus Acrylsäure und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern, der Copolymere aus Methacrylsäure und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern, Xanthan und Carboxymethylcellulose enthält.

Die anionischen polymeren Verdickungsmittel können bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 7,5 Gew.-% eingesetzt werden, wobei sich die Mengen auf das Gesamtgewicht des Vorpenetrationsmittel (A) beziehen.

Um das natürliche und multitonale Färbergebnis am Ende des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich und überraschend hervortreten zu lassen, ist das Vorbehandlungsmittel (A) für sich alleine vorzugsweise nicht in der Lage, als separates Bleich-, Aufhell- oder Färbemittel eingesetzt zu werden. Hierzu ist es von besonderem Vorteil, wenn die applikationsbereiten Mittel (A) frei sind von Oxidationsmitteln, insbesondere frei sind von Wasserstoffperoxid und/oder Persulfaten.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt A) eingesetzte Mittel (A) kein Wasserstoffperoxid enthält.

Dabei bedeutet „frei von“, dass keine intentionell zugesetzten Verbindungen aus den genannten Gruppen in den Mitteln enthalten sind. Gleichwohl können Spuren dieser Verbindungen als Verunreinigung oder Begleitstoff über andere Rohstoffe in die Mittel eingebracht werden. „Frei von“ bedeutet daher konkreter, dass die applikationsbereiten Mittel (A) – bezogen auf ihr Gewicht – weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-%, noch

weiter bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,01 Gew.-% Verbindungen aus den genannten Gruppen enthalten.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt A) eingesetzte Mittel (A) – bezogen auf sein Gewicht – weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-%, noch weiter bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,01 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthält.

Erfindungsgemäß weiter bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt A) eingesetzte Mittel (A) – bezogen auf sein Gewicht – weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-%, noch weiter bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,01 Gew.-% Peroxoverbindungen enthält.

In Schritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein kosmetisches Mittel (B) auf die keratinischen Fasern appliziert, die noch mit dem Mittel (A) beaufschlagt sind. Dieses Mittel (B) enthält ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte (b1) und ein oder mehrere Oxidationsmittel (b2) und weist einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 auf.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt (b1) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp und vom Kupplertyp enthält.

Bevorzugte Mittel (B) enthalten mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp. Entsprechende erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt (b1) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp enthält, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Bevorzugte Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp sind p-Phenylendiaminderivate. Bevorzugte p-Phenylendiamine werden ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe 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-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, N-(2,3-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, 2-(2-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(2-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. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte p-

Phenylendiaminderivate sind ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin sowie deren physiologisch verträglichen Salzen. Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind. Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten werden insbesondere aus mindestens einer der folgenden Verbindungen ausgewählt: N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)ethyldiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(4-(methylamino)phenyl)tetramethyldiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)ethyldiamin, 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. Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten werden ausgewählt unter N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-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 ihrer physiologisch verträglichen Salze. Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Bevorzugte p-Aminophenole sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze. Ganz besonders bevorzugte Verbindungen sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)phenol. Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol. Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie Pyrimidinderivaten, Pyrazolderivaten, Pyrazolopyrimidin- und Pyrazolopyrazol-Derivaten bzw. ihren physiologisch verträglichen Salzen. 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. Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind

insbesondere die Verbindungen, die ausgewählt werden unter 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-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-t-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-t-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-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-(2-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, sowie deren physiologisch verträglichen Salze, insbesondere jedoch 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol. Bevorzugte Pyrazolopyrimidine sind die Verbindungen, die ausgewählt werden unter 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-Dimethylpyrazolo[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-hydroxyethyl)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. Bevorzugtes Pyrazolopyrazol-Derivat ist 2,3-Diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-on.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, N,N'-Bis-(2-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-(1,2-dihydroxyethyl)phenol, 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)phenol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,3-Diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-on sowie deren physiologisch verträglichen Salzen. Ganz besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, und/oder 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Es hat sich gezeigt, dass sich bestimmte Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp in bestimmten Mengen besonders gut eignen, um im Mittel (B) eingesetzt zu werden und bei dessen

Anwendungen zu besonders lebendigen, wasch-, reib-, schweiß- und UV-echten multiotonalen Färbungen zu führen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (B) – enthält.

Weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 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- und Amino-3-methylphenol und/oder deren physiologisch verträgliche Salzen in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (B) – enthält.

Weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,3-Diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-on und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (B) – enthält.

Weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp mindestens eine der folgenden Kombinationen enthält: p-Toluyldiamin/2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin; p-Toluyldiamin/2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin; p-Toluyldiamin/N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin; p-Toluyldiamin/2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin; p-Toluyldiamin/N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin; p-Toluyldiamin/Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan; p-Toluyldiamin/4- und Amino-3-methylphenol; p-Toluyldiamin/4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol; p-Toluyldiamin/2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin /2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin /N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin /2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin; 2-(2-

Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin /N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin /Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin/4-Amino-3-methylphenol; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin /4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin /2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin/2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin /2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin /N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin /2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin /N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin /Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin/4-Amino-3-methylphenol; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin /4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin /2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder 4- und Amino-3-methylphenol/4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol und/oder deren physiologisch verträgliche Salze.

Erfindungsgemäß bevorzugt enthält das Mittel (B) weiterhin ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp.

Geeignete und bevorzugte Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp wurden bereits weiter oben detailliert beschrieben. Die entsprechenden Verbindungen sind auch im Mittel (B) mit Vorzug einsetzbar. Es hat sich gezeigt, dass sich bestimmte Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp in bestimmten Mengen besonders gut eignen, um im Mittel (B) eingesetzt zu werden und bei dessen Anwendungen zu besonders lebendigen, wasch-, reib-, schweiß- und UV-echten multitonalen Färbungen zu führen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 3-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, 2-Aminophenol und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) - enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 3-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 und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und

besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe Resorcin, 2-Methylresorcin und/oder 4-Chlorresorcin in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 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 und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp mindestens eine der folgenden Kombinationen enthält: Resorcin/3-Aminophenol; 2-Methylresorcin/3-Aminophenol; 4-Chlorresorcin/3-Aminophenol; Resorcin/5-Amino-2-methylphenol; 2-Methylresorcin/5-Amino-2-methylphenol; 4-Chlorresorcin/5-Amino-2-methylphenol; Resorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; 2-Methylresorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; 4-Chlorresorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; Resorcin/2-Amino-3-hydroxypyridin; 2-Methylresorcin/2-Amino-3-hydroxypyridine; 4-Chlorresorcin/2-Amino-3-hydroxypyridine; Resorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; 2-Methylresorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; 4-Chlorresorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; Resorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin; 2-Methylresorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und/oder 4-Chlorresorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und/oder deren physiologisch verträglichen Salze.

Wie bereits erwähnt, könne je nach Wunsch, eine multitonale Färbung mit stark oder weniger stark variierenden Nuancierungen bereitzustellen, die in den Mitteln (A) und (B) eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte voneinander abweichen. Für eine sehr natürlich wirkende multitonale Färbung mit weichen Übergängen sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Mittel (A) und (B) gleiche Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp enthalten.

Werden stärkere Kontraste gewünscht, die sich in einem brillanteren multitonalem Erscheinungsbild der Färbung äußern, haben sich erfindungsgemäße Verfahren bewährt, bei denen die Mittel (A) und (B) unterschiedliche Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp enthalten.

Vorzugsweise enthält das Mittel (B) – bezogen auf sein Gewicht – mehr Oxidationsfarbstoffvorprodukte als das Mittel (A) – bezogen auf sein Gewicht – Kuppler enthält.

Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Mengenverhältnis aus der Gesamtmenge aller Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp (a2) im Mittel (A) zur Gesamtmenge aller Oxidationsfarbstoffvorprodukte (b1) im Mittel (B) bei einem Wert  $(a2)/(b1)$  von 1:1 bis 1:10, bevorzugt von 1:2 bis 1:8, weiter bevorzugt von 1:2 bis 1:5 und besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:3 liegt, sind besonders bevorzugt.

Die anwendungsbereiten Mittel (B) enthalten zusätzlich ein oder mehrere Oxidationsmittel (b2). Üblicherweise werden oxidative Färbemittel in Form eines aus zwei Komponenten bestehenden „Kits“ (Mehrkomponenten-Verpackungseinheit) angeboten, wobei die erste Komponente die Oxidationsfarbstoffvorprodukte und ein Alkalisierungsmittel (beispielsweise Ammoniak) und die zweite Komponenten das Oxidationsmittel enthält. Als Oxidationsmittel werden in der Regel Peroxide wie beispielsweise Wasserstoffperoxid eingesetzt.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte (Entwickler und Kuppler) selbst sind nicht gefärbt, sondern die Bildung der eigentlichen Farbstoffe erfolgt erst im Verlauf der Anwendung durch den Kontakt der Oxidationsfarbstoffvorprodukte mit dem Oxidationsmittel (vorzugsweise Wasserstoffperoxid). In chemischer Reaktion werden die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzten Entwickler (wie beispielsweise p-Phenylendiamin-Derivate oder p-Aminophenolderivate) durch Wasserstoffperoxid zunächst oxidativ in eine reaktive Zwischenstufe, auch Chinonimin oder Chinondiimin genannt, überführt, welche dann in einer oxidativen Kupplungsreaktion mit den Kupplern zum jeweiligen Farbstoff reagiert.

Alle vorstehenden Angaben zu Mittel (B) beziehen sich auf die anwendungsbereite Mischung, auch wenn diese erst unmittelbar vor der Anwendung aus mehreren Zubereitungen (B1), (B2) usw. durch Vermischen erhalten wurde.

Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Peroxodisulfate, Chlorite, Hypochlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder und/oder eines seiner festen Anlagerungsprodukte an organische oder anorganische Verbindungen in Frage.

Um eine vorzeitige, unerwünschte Reaktion der Oxidationsfarbstoffvorprodukte durch das Oxidationsmittel zu verhindern, werden Oxidationsfarbstoffvorprodukte und Oxidationsmittel selbst zweckmäßigerweise getrennt voneinander konfektioniert und erst unmittelbar vor der Anwendung in Kontakt gebracht.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel (B) bevorzugt, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen mindestens zweier Zubereitungen hergestellt wird, wobei die mindestens zwei Zubereitungen in mindestens zwei getrennt konfektionierten Containern bereitgestellt werden und wobei ein Container ein Färbemittel (B1), welches in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält, und ein weiterer Container eine Oxidationsmittelzubereitung (B2), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, enthält.

Bevorzugt enthält die Oxidationsmittelzubereitung (B2) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid und/oder eines seiner festen Anlagerungsprodukte an organische oder anorganische Verbindungen, wie Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat.

Solche Oxidationsmittelzubereitungen (B2) sind vorzugsweise wässrige, fließfähige Oxidationsmittelzubereitungen. Dabei sind bevorzugte Zubereitungen (B2) dadurch gekennzeichnet, dass die fließfähige Oxidationsmittelzubereitung (B2) - bezogen auf ihr Gewicht - 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 80 Gew.-%, weiter bevorzugt 60 bis 77,5 Gew.-% und insbesondere 65 bis 75 Gew.-% Wasser enthält.

Bevorzugt beträgt die Menge an Oxidationsmittel im anwendungsbereiten Mittel (B) 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% insbesondere bevorzugt zu 3 bis 6 Gew.-% (berechnet als 100 %-iges  $H_2O_2$ ), jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel (B).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel (B) ein Mittel zum Färben und gegebenenfalls gleichzeitigen Aufhellen keratinischer Fasern, das bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% Wasserstoffperoxid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels (B), enthält.

Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte aktiviert. Solche Katalysatoren sind z. B. bestimmte Enzyme, Iodide, Chinone oder Metallionen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Oxidationsmittelzubereitungen (B2) zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids zusätzlich mindestens einen Stabilisator oder Komplexbildner enthalten. Besonders bevorzugte Stabilisatoren sind insbesondere EDTA und EDDS, und Phosphonate, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) und/oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) und/oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) bzw. deren Natriumsalze.

Zur Erzielung einer verstärkten Aufhell- und Bleichwirkung kann das Mittel (B) weiterhin mindestens ein Peroxo-Salz enthalten. Geeignete Peroxo-Salze sind anorganische Peroxoverbindungen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumperoxodisulfat, Alkalimetallperoxodisulfaten, Ammoniumperoxomonosulfat, Alkalimetallperoxomonosulfaten, Alkalimetallperoxodiphosphaten und Erdalkalimetallperoxiden. Besonders bevorzugt sind Peroxodisulfate, insbesondere Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

Die Persulfate sind jeweils in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels, im Mittel (B) enthalten.

Auch das Mittel (B) kann Alkalisierungsmittel enthalten, dabei hat es sich als besonders bevorzugt erwiesen, wenn Mittel (B) einen niedrigeren pH-Wert besitzt als Mittel (A). Entsprechende

erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Mittel (A) einen höheren pH-Wert besitzt als das Mittel (B), sind aufgrund der höheren Beständigkeiten der Färbungen bevorzugt.

Die anwendungsbereiten Färbemittel (B) können weiterhin zusätzliche Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, um die Färbeleistung zu verbessern und weitere gewünschte Eigenschaften der Mittel einzustellen.

Vorzugsweise werden die anwendungsbereiten Färbemittel als flüssige Zubereitung bereitgestellt und den Mitteln daher zusätzlich eine oberflächenaktive Substanz zugesetzt, wobei solche oberflächenaktive Substanzen je nach Anwendungsgebiet als Tenside oder als Emulgatoren bezeichnet werden: Sie sind bevorzugt aus anionischen, kationischen, zwitterionischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden und Emulgatoren ausgewählt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zusätzlich mindestens ein anionisches Tensid enthält. Bevorzugte anionische Tenside sind Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 16 Glykolethergruppen im Molekül. Die anionischen Tenside werden in Anteilen von 0,1 bis 45 Gew.%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsbereiten Mittels, eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zusätzlich mindestens ein zwitterionisches Tensid enthält. Bevorzugte zwitterionische Tenside sind Betaine, N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zusätzlich mindestens ein amphoterer Tensid enthält. Bevorzugte amphotere Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren. Besonders bevorzugte amphotere Tenside sind N-Kokosalkylaminopropionat, als Kokosacylaminoethylaminopropionat und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Acylsarcosin.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Mittel weitere, nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe, enthalten. Bevorzugte nichtionische Tenside sind beispielsweise Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

Die nichtionischen, zwitterionischen oder amphoteren Tenside werden in Anteilen von 0,1 bis 45 Gew.%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der anwendungsbereiten Mittel, eingesetzt.

Die anwendungsbereiten Färbemittel können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. So hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Mittel mindestens ein Verdickungsmittel enthält. Bezüglich dieser Verdickungsmittel bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Es können sowohl organische als auch rein anorganische Verdickungsmittel zum Einsatz kommen.

Geeignete Verdickungsmittel sind anionische, synthetische Polymere; kationische, synthetische Polymere; natürlich vorkommende Verdickungsmittel, wie nichtionische Guargums, Skleroglucangums oder Xanthangums, Gummi arabicum, Ghatti-Gummi, Karaya-Gummi, Tragant-Gummi, Carrageen-Gummi, Agar-Agar, Johannisbrotkernmehl, Pektine, Alginate, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, sowie Cellulosederivate, wie beispielsweise Methylcellulose, Carboxyalkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen; nichtionische, synthetische Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidinon; sowie anorganische Verdickungsmittel, insbesondere Schichtsilikate wie beispielsweise Bentonit, besonders Smektite, wie Montmorillonit oder Hectorit.

Auch zwitterionische Polymere können in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

Bevorzugte zwitterionische Polymere werden ausgewählt aus der Gruppe der

- Copolymere aus Dimethyl-diallylammoniumsalzen und Acrylsäure, z.B. Polyquaternium-22,
- Copolymere aus Dimethyl-diallylammoniumsalzen und Methacrylsäure,
- Copolymere aus N,N,N-Trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)amino]-1-propanaminiumsalzen und Acrylsäure,
- Copolymere aus N,N,N-Trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)amino]-1-propanaminiumsalzen und Methacrylsäure,
- Copolymere aus N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)amino]-1-ethanaminiumsalzen und Acrylsäure,
- Copolymere aus N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)amino]-1-ethanaminiumsalzen und Methacrylsäure,
- Copolymere aus N,N,N-Trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)amino]-1-propanaminiumsalzen, Acrylsäure und Acrylamid, z.B. Polyquaternium-53
- Copolymere aus N,N,N-Trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)amino]-1-propanaminiumsalzen, Methacrylsäure und Acrylamid,
- Copolymere aus 1-Ethenyl-3-methyl-1H-imidazoliumsalzen, 1-Ethenyl-1H-imidazol, 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon und Methacrylsäure, z.B. Polyquaternium-86,
- Copolymere aus 1-Ethenyl-3-methyl-1H-imidazoliumsalzen, 1-Ethenyl-1H-imidazol, 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon und Acrylsäure.

Auch Gemische der vorgenannten bevorzugten zwitterionischen Polymere (c) können in den erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die erfindungsgemäße Aufgabenstellung insbesondere dann vollständig und in zufriedenstellender Weise gelöst werden kann, wenn die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mittel weitere ausgewählte Formulierungsbestandteile enthalten.

So hat sich herausgestellt, dass die zusätzliche Anwesenheit von bestimmten, höherkettigen Fettalkoholen das farbliche Ergebnis der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch weiter verbessert. Daher ist es bevorzugt, wenn die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mittel zusätzlich einen oder mehrere Fettalkohole aus der Gruppe Arachylalkohol (Eisocan-1-ol), Gadoleylalkohol ((9Z)-Eicos-9-en-1-ol), Arachidonalkohol ((5Z,8Z,11Z,14Z)-Eicosa-5,8,11,14-tetraen-1-ol), Heneicosylalkohol (Heneicosan-1-ol), Behenylalkohol (Docosan-1-ol), Erucylalkohol ((13Z)-Docos-13-en-1-ol) und Brassidylalkohol ((13E)-Docosen-1-ol) enthalten.

Besonders geeignete Mittel enthalten einen oder mehrere höherkettige Alkohole der vorgenannten Gruppe in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 1,4 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,8 bis 6,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2,0 bis 4,0 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztes Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen oder mehrere Fettalkohole aus der Gruppe Arachylalkohol (Eicosan-1-ol), Gadoleylalkohol ((9Z)-Eicos-9-en-1-ol), Arachidonalkohol ((5Z,8Z,11Z,14Z)-Eicosa-5,8,11,14-tetraen-1-ol), Heneicosylalkohol (Heneicosan-1-ol), Behenylalkohol (Docosan-1-ol), Erucylalkohol ((13Z)-Docos-13-en-1-ol) und Brassidylalkohol ((13E)-Docosen-1-ol) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 1,4 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,8 bis 6,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2,0 bis 4,0 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels – enthält.

Es hat sich gezeigt, dass eine Vorbehandlung bei leicht erhöhten Temperaturen die multitonalen Effekte noch lebendiger wirken lässt. Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) in Schritt B) bei einer Temperatur von mindestens 40 °C einwirken gelassen wird.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, umfassend die Schritte
  - A) Applikation eines kosmetischen Mittels (A) auf die Fasern,
  - B) Einwirkenlassen des Mittels (A) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten,
  - C) Applikation eines kosmetischen Mittels (B) auf die keratinischen Fasern, die noch mit dem Mittel (A) beaufschlagt sind,
  - D) Einwirkenlassen beider Mittel (A) und (B) für einen Zeitraum von 5 bis 45 Minuten,
  - E) Ausspülen der Mittel (A) und (B),dadurch gekennzeichnet, dass
  - das Mittel (A)
    - (a1) keine Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp enthält,
    - (a2) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp enthält,
    - (a3) einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 besitzt,
  - das Mittel (B)
    - (b1) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält,
    - (b2) eine oder mehrere Oxidationsmittel enthält und
    - (b3) einen pH-Wert von 8,0 bis 12,0 besitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 3-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, 2-Aminophenol und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 3-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 und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe Resorcin, 2-Methylresorcin und/oder 4-Chlorresorcin in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe 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 und/oder deren physiologisch verträgliche Salze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,4 bis 2,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,6 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (a2) mindestens eine der folgenden Kombinationen enthält: Resorcin/3-Aminophenol; 2-Methylresorcin/3-Aminophenol; 4-Chlorresorcin/3-Aminophenol; Resorcin/5-Amino-2-methylphenol; 2-Methylresorcin/5-Amino-2-methylphenol; 4-Chlorresorcin/5-Amino-2-methylphenol; Resorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; 2-Methylresorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; 4-Chlorresorcin/2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol; Resorcin/2-Amino-3-hydroxypyridin; 2-Methylresorcin/2-Amino-3-hydroxypyridine; 4-Chlorresorcin/2-Amino-3-hydroxypyridine; Resorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; 2-Methylresorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; 4-Chlorresorcin/3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin; Resorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin; 2-Methylresorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und/oder 4-Chlorresorcin/2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und/oder deren physiologisch verträglichen Salze.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A), einen pH-Wert (a3) von 8,5 bis 11,5, bevorzugt von 8,8 bis 11,0, weiter bevorzugt von 9,0 bis 10,8 und besonders bevorzugt von 9,2 bis 10,5 besitzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A), zusätzlich ein oder mehrere Alkalisierungsmittel aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin und 2-Amino-2-methylpropanol in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 4,5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,7

bis 2,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (A) – enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) im Schritt B) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten und besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten auf den Fasern einwirken gelassen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A), zusätzlich mindestens ein Verdickungsmittel und/oder mindestens einen Gelbildner enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (B) als Oxidationsfarbstoffvorprodukt (b1) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp und vom Kupplertyp enthält
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel (A) und (B) gleiche Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp enthalten.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel (A) und (B) unterschiedliche Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp enthalten.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis aus der Gesamtmenge aller Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp (a2) im Mittel (A) zur Gesamtmenge aller Oxidationsfarbstoffvorprodukte (b1) im Mittel (B) bei einem Wert (a2)/(b1) von 1:1 bis 1:10, bevorzugt von 1:2 bis 1:8, weiter bevorzugt von 1:2 bis 1:5 und besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:3 liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel (A) und (B) in Schritt D) für einen Zeitraum von 5 bis 30 Minuten, bevorzugt von 5 bis 20 Minuten, besonders bevorzugt von 5 bis 15 Minuten einwirken gelassen werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (A) einen höheren pH-Wert besitzt als das Mittel (B).

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2014/052011

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. A61Q5/10  
ADD.  
  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
A61Q

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/010883 A2 (OREAL [FR]; DEGEORGE MICHAEL [US]; PUCO JEREMY [US]; ALLARD DELPHINE []) 22 January 2009 (2009-01-22) claims 1-15 -----	1-16
X	US 2005/193501 A1 (CHAN ALEXANDER C [US] ET AL) 8 September 2005 (2005-09-08) claims 1-17 -----	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
  
30 July 2014

Date of mailing of the international search report  
  
07/08/2014

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
Schifferer, Hermann

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/052011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009010883	A2	22-01-2009	
		CN 101980750 A	23-02-2011
		EP 2225003 A2	08-09-2010
		JP 2010532341 A	07-10-2010
		US 2010192969 A1	05-08-2010
		WO 2009010883 A2	22-01-2009
-----			
US 2005193501	A1	08-09-2005	NONE
-----			

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A61Q5/10

ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A61Q

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/010883 A2 (OREAL [FR]; DEGEORGE MICHAEL [US]; PUCO JEREMY [US]; ALLARD DELPHINE []) 22. Januar 2009 (2009-01-22) Ansprüche 1-15 -----	1-16
X	US 2005/193501 A1 (CHAN ALEXANDER C [US] ET AL) 8. September 2005 (2005-09-08) Ansprüche 1-17 -----	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schifferer, Hermann

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009010883 A2	22-01-2009	CN 101980750 A	23-02-2011
		EP 2225003 A2	08-09-2010
		JP 2010532341 A	07-10-2010
		US 2010192969 A1	05-08-2010
		WO 2009010883 A2	22-01-2009
-----			
US 2005193501 A1	08-09-2005	KEINE	
-----			