

(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
11. Juni 2015 (11.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/082184 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/34 (2006.01) A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/41 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/074434

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2014 (13.11.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 225 183.1
6. Dezember 2013 (06.12.2013) DE

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

(72) Erfinder: GEBERT, Antje; Düsseldorf Straße 36,
40545 Düsseldorf (DE). MOCH, Melanie;
Weidenstraßenweg 28, 41542 Dormagen (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, 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, ST,
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: MEANS FOR DYEING HAIR, CONTAINING SPECIFIC COMBINATIONS OF DEVELOPERS AND COUPLERS

(54) Bezeichnung : "MITTEL ZUM FÄRZEN VON HAAREN ENTHALTEND SPEZIELLE KOMBINATIONEN VON
ENTWICKLERN UND KUPPLERN"

(57) Abstract: The invention relates to means for oxidatively dyeing keratin fibres, comprising, in a cosmetic carrier, (A) as developer, 4,5-diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazole and/or one of the physiologically acceptable salts thereof, (B) as developer, at least one pyrimidine derivative from the group consisting of 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine and/or one of the physiologically acceptable salts thereof, (C) as coupler, at least one m-diaminobenzene derivative from the group consisting of 2-(2,4-diaminophenoxy)ethanol, 1-methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzene, 2,6-bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzene and/or one of the physiologically acceptable salts thereof, and (D) as coupler, at least one m-aminophenol derivative from the group consisting of 3-aminophenol, 5-amino-2-methylphenol and/or one of the physiologically acceptable salts thereof.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1 H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze, (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze, (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diamino-phenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.



WO 2015/082184 A1

"Mittel zum oxidativen Färben von Haaren enthaltend spezielle Kombinationen von Entwicklern und Kupplern"

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, insbesondere Haaren, welches eine spezielle Kombination von Oxidationsfarbstoffprodukten enthält. Das erfindungsgemäße Mittel enthält 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol als ersten Entwickler, mindestens ein spezielles Pyrimidinderivat als zweiten Entwickler, mindestens ein spezielles m-Diaminobenzolderivat als ersten Kuppler sowie mindestens ein Derivat des m-Aminophenols als zweiten Kuppler. Weitere Gegenstände der Anmeldung sind eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit umfassend das vorgenannte Mittel sowie die Verwendung des Mittels zur Verbesserung von Lichtechtheit und Waschechtheit von oxidativen Färbungen.

Die Veränderung der Farbe von keratinischen Fasern, insbesondere von Haaren, stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Hierdurch kann das Erscheinungsbild der Haare sowohl aktuellen Modeströmungen als auch den individuellen Wünschen der einzelnen Person angepasst werden. Zur Farbveränderung der Haare kennt der Fachmann verschiedene Möglichkeiten. Durch den Einsatz von direktziehenden Farbstoffen kann die Haarfarbe temporär verändert werden. Hierbei diffundieren bereits fertig ausgebildete Farbstoffe aus dem Färbemittel in die Haarfaser hinein. Die Färbung mit direktziehenden Farbstoffen ist mit einer geringen Haarschädigung verbunden, ein Nachteil ist jedoch die geringe Haltbarkeit und die schnelle Auswaschbarkeit der mit direktziehenden Farbstoffen erhaltenen Färbungen.

Wünscht sich der Verbraucher ein lang anhaltendes Farbergebnis oder eine Nuance, die heller als seine Ausgangshaarfarbe ist, werden üblicherweise oxidative Farbveränderungsmittel eingesetzt. Für permanente, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, die unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln untereinander die eigentlichen Farbstoffe ausbilden. Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch lang anhaltende Färbeergebnisse aus.

Zu oxidativen Färbemitteln existiert bereits umfangreicher Stand der Technik. Insbesondere zur Optimierung der Echtheitseigenschaften der mit diesen Mitteln erzielbaren Färbungen wurden schon viele Versuche unternommen.

Doch trotz der großen Anzahl der bereits durchgeführten Optimierungsversuche besteht bei den Echtheitseigenschaften von oxidativ gefärbten Keratinfasern – insbesondere wenn diese in einer Modenuance im Rotbereich gefärbt wurden – immer noch Verbesserungsbedarf. Vor allem die Waschechtheit und die Lichtechtheit von Rot- Violett- und Kupfernuancen können noch nicht als optimal eingestuft werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von oxidativen Färbemitteln zur Erzielung von Rot- Violett- und Kupfernuancen mit verbesserten Waschechtheiten und verbesserten Lichtechtheiten. Im Fokus der Aufgabe lag hierbei insbesondere die simultane Verbesserung von Waschechtheit und Lichtechtheit.

Unter der Waschechtheit einer Farbnuance wird die farbliche Veränderung der mit dieser Nuance gefärbten Haarsträhne unter dem Einfluss von mehreren Haarwäschen verstanden. Bei dieser farblichen Veränderung kann es sich sowohl um eine Verschiebung der Farbe in Richtung eines anderen Farbtons als auch um das Verblässen der Färbung handeln. Beide Farbänderungen sind vom Anwender gleichermaßen unerwünscht. Farbnuancen mit guter Waschechtheit verändern sich farblich auch nach wiederholten Haarwäschen nicht oder kaum. Die Haarwäsche kann hierbei unter Zuhilfenahme eines Shampoos, eines konditionierenden Shampoos oder auch eines Conditioners erfolgen.

Unter der Lichtechtheit einer Farbnuance wird die farbliche Veränderung der mit dieser Nuance gefärbten Haarsträhne unter dem Einfluss von Tageslicht (d.h. von Sonneneinstrahlung bzw. UV- oder UV/Vis-Strahlung) verstanden. Bei der Bestrahlung mit Tageslicht ist in der Regel ein Verblässen des gefärbten Haares zu beobachten. Nuancen mit guter Lichtechtheit weisen auch nach einer mehrtägigen Bestrahlung mit Sonnenlicht kein sichtbares Verblässen der Färbung auf.

Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, dass auf keratinischen Fasern Färbungen mit hervorragender Waschechtheiten und Lichtechtheiten erzeugt werden können, wenn sie mit Mitteln gefärbt werden, die eine spezielle Kombination aus zwei bestimmten Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwicklertyp und zwei bestimmten Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Kupplertyp enthalten.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

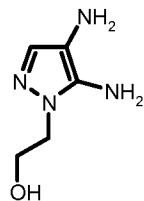
Unter keratinischen Fasern, keratinhaltigen Fasern oder Keratinfasern sind Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Mittel in erster Linie zum Aufhellen und Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten nichts entgegen.

Die Mittel enthalten die erfindungswesentlichen Oxidationsfarbstoffvorprodukte jeweils in einem kosmetischen Träger, bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der oxidativen Farbänderung können solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole, Schaumformulierungen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind, sein. Besonders bevorzugt handelt es sich bei Mitteln zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern um Cremes oder Emulsionen.

Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen Mittel ist ihr Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwicklertyp (A) und (B) sowie ihr Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Kupplertyp (C) und (D).

Unter einem Entwickler wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp verstanden. Unter einem Kuppler wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp verstanden.

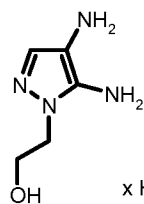
Als erstes Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp (A) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze. Bei 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol handelt es sich um die Verbindung der Formel (I).



(I)

molare Masse = 142,16 g/mol

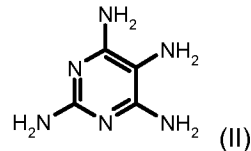
Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄), und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr) der Verbindung. Ganz besonders bevorzugt ist 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol Sulfat (Formel (Ia)).

x H₂SO₄ (Ia)

molare Masse = 240,23 g/mol

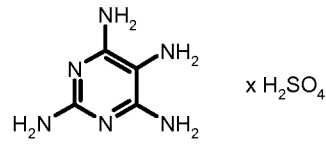
Als zweites Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp (B) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein tetrasubstituiertes Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines der physiologisch verträglichen Salze der vorgenannten Pyrimidinderivate.

Bei 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin handelt es sich um die Verbindung der Formel (II).



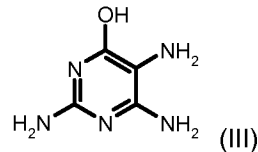
molare Masse = 140,15 g/mol

Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl, Trihydrochlorid x 3 HCl oder Tetrahydrochlorid x 4 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄), und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr, Trihydrochlorid x 3 HCl oder Tetrahydrochlorid x 4 HCl) der Verbindung. Ganz besonders bevorzugt ist 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin Sulfat (Formel (IIa)).



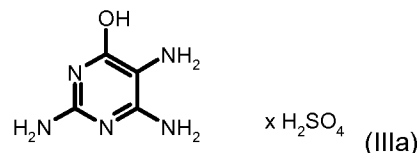
molare Masse = 238,22 g/mol

Bei 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin handelt es sich um die Verbindung der Formel (III).



molare Masse = 141,13 g/mol

Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl, Trihydrochlorid x 3 HCl oder Tetrahydrochlorid x 4 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄), und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr, Trihydrochlorid x 3 HCl oder Tetrahydrochlorid x 4 HCl) der Verbindung. Ganz besonders bevorzugt ist 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin Sulfat (Formel (IIIa)).



molare Masse = 239,20 g/mol

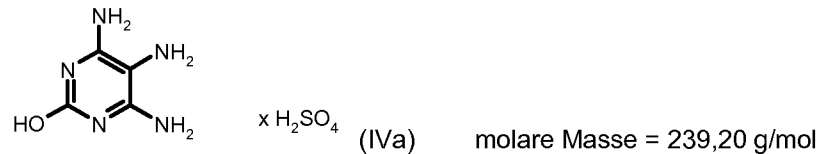
Bei 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin handelt es sich um die Verbindung der Formel (IV).



molare Masse = 141,13 g/mol

Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl, Trihydrochlorid x 3 HCl oder

Tetrahydrochlorid x 4 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄), und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr, Trihydrochlorid x 3 HCl oder Tetrahydrochlorid x 4 HCl) der Verbindung. Ganz besonders bevorzugt ist 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin Sulfat (Formel (IV)).



Als erstes Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (C) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines der physiologisch verträglichen Salze der vorgenannten m-Diaminobenzolderivate.

Bei 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol handelt es sich um die Verbindung der Formel (V).



Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄) und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr) der Verbindung. Besonders bevorzugt wird 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol jedoch nicht in Salzform, sondern in Form der freien Verbindung (d.h. als Verbindung der Formel (V)) eingesetzt.

Bei 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol handelt es sich um die Verbindung der Formel (VI).



Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄), und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr) der Verbindung. Ganz besonders bevorzugt ist 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol (Dihydrochlorid) (Formel (VIa)).

6



Bei 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol handelt es sich um die Verbindung der Formel (VII).



Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄) und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr) der Verbindung. Besonders bevorzugt wird 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol jedoch nicht in Salzform, sondern in Form der freien Verbindung (d.h. als Verbindung der Formel (VII)) eingesetzt.

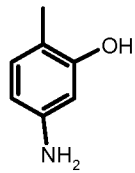
Als zweites Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (D) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol selbst, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines der physiologisch verträglichen Salze diese m-Aminophenolderivate.

Bei 3-Aminophenol handelt es sich um die Verbindung der Formel (VIII).



Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 3-Aminophenol sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄) und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr) der Verbindung. Besonders bevorzugt wird 3-Aminophenol jedoch nicht in Salzform, sondern in Form der freien Verbindung (d.h. als Verbindung der Formel (VIII)) eingesetzt.

Bei 5-Amino-2-methylphenol handelt es sich um die Verbindung der Formel (IX). Ein Alternativname für 5-Amino-2-methylphenol ist auch 4-Amino-2-hydroxytoluol.



(IX)

molare Masse = 123,16 g/mol

Bevorzugte physiologisch verträgliche Salze von 5-Amino-2-methylphenol sind insbesondere die Hydrochloride (Monohydrochlorid x HCl, oder Dihydrochlorid x 2 HCl), das Sulfat (x H₂SO₄) und die Hydrobromide (Monohydrobromid x HBr, oder Dihydrobromid x 2 HBr) der Verbindung. Besonders bevorzugt wird 5-Amino-2-methylphenol nicht in Salzform, sondern in Form der freien Verbindung (d.h. als Verbindung der Formel (IX)) eingesetzt.

Im Zuge der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass der Einsatz einer Kombination der vier verschiedenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte (A), (B), (C) und (D) im Vergleich zu einem Einsatz von nur drei Oxidationsfarbstoffvorprodukten (wie z.B. von (A), (C) und (D), oder von (A), (B) und (C) etc.) in oxidativen Färbemitteln zu einer Verbesserung der Waschechtheit und gleichzeitig auch zu einer Verbesserung der Lichtechtheit führt.

In diesem Zusammenhang hat es sich als besonders bevorzugt erweisen, wenn die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in den Mitteln in speziellen Molverhältnissen zueinander eingesetzt werden.

Die Molmasse (Einheit g/mol) einer Verbindung ist definiert als Masse (Einheit g) pro Stoffmenge (Einheit Mol).

Während des oxidativen Färbeprozesses reagiert jeweils Molekül eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes vom Entwicklertyp mit einem oder mehreren Molekülen des Oxidationsfarbstoffvorproduktes vom Kupplertyp. Es hat sich herausgestellt, dass hohe Farbintensitäten und gute Echtheitseigenschaften erzielt werden können, wenn die Stoffmengen der miteinander reagierenden Farbstoffvorprodukte (d.h. ihre Molmengen) besonders gut aufeinander abgestimmt werden.

Unter der Stoffmenge wird die Quantität einer Stoffportion auf der Grundlage der Anzahl der jeweils darin enthaltenen Teilchen verstanden. Die Einheit der Stoffmenge ist die Basiseinheit Mol (mol bzw. mmol).

Die Molmenge des in einem Färbemittel enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorproduktes kann durch Division der Einsatzmenge durch seine molare Menge erhalten werden. Beispiel:

100 g einer Färbecreme enthalten

(A) 4,80 g 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol Sulfat

molare Masse (4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol Sulfat) = 240,23 g/mol

Die Molmenge des im Mittel (100 g) enthaltenen (4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol Sulfat) beträgt $4,80 \text{ g} / [240,23 \text{ g/mol}] = 0,020 \text{ mol}$ (entsprechend 20,0 mmol).

Vorteilhafte Auswirkungen auf die Lichtechtheit und Waschechtheit der mit diesen Mitteln erzielbaren Färbungen können insbesondere dann beobachtet werden, wenn in den Mitteln die Entwickler aus der

Gruppe (A) in einem molaren Überschuss zu den Entwicklern aus der Gruppe (B) eingesetzt wurden, d.h. wenn das molare Verhältnis (A)/(B) bei einem Wert von mindestens 1 liegt. Bevorzugt liegt das Verhältnis bei einem Wert von mindestens 1,2, weiter bevorzugt von mindestens 1,4, noch weiter bevorzugt von mindestens 1,6 und besonders bevorzugt von mindestens 1,8.

Die Berechnungsgrundlage für die Berechnung des molaren Verhältnisses (A)/(B) ist die molare Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Entwickler der Gruppe (A) (d.h. die Molmenge von 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol zuzüglich der Molmengen von dessen Salzen), die zur molaren Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B) (d.h. der Molmenge aller im Mittel enthaltenen Pyrimidinderivate der Gruppe (B) zuzüglich der Molmengen von deren Salzen) in Relation gesetzt wird.

Ein ganz besonders bevorzugtes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern ist dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von mindestens 1, bevorzugt von mindestens 1,2, weiter bevorzugt von mindestens 1,4, noch weiter bevorzugt von mindestens 1,6 und besonders bevorzugt von mindestens 1,8 liegt.

Die oxidativen Färbemittel, welche die Entwickler aus der Gruppe (A) und die Entwickler aus der Gruppe (B) in einem molaren Verhältnis von 1,8 bis 2,2 enthalten, weisen die besten Echtheitseigenschaften auf. Steigt das molare Verhältnis von (A)/(B) dagegen noch weiter auf Werte von über 3, so zeigt sich wieder eine Tendenz zur Verschlechterung der Waschechtheit und der Lichtechtheit der mit diesen Mitteln erhaltenen Färbungen. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, wenn das molare Verhältnis (A)/(B) Werte von 3 nicht übersteigt.

Ein ganz besonders bevorzugtes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern ist dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von maximal 3, bevorzugt von maximal 2,8, weiter bevorzugt von maximal 2,6, noch weiter bevorzugt von maximal 2,4 und besonders bevorzugt von maximal 2,2 liegt.

Beispiel:

100 g einer Färbecreme enthalten

- (A) 4,80 g 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol Sulfat

Die Molmenge des im Mittel enthaltenen (4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol Sulfat) beträgt $(4,80 \text{ g} / [240,23 \text{ g/mol}]) = 0,020 \text{ mol}$ (entsprechend 20,0 mmol)

- (B) 2,38 g 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin Sulfat

Die Molmenge des im Mittel enthaltenen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin Sulfat beträgt

$(2,39 \text{ g} / [239,20 \text{ g/mol}]) = 0,010 \text{ mol}$ (entsprechend 10,0 mmol).

Das molare Verhältnis (A)/(B) liegt bei einem Wert von $(0,020 \text{ mol}) / (0,010 \text{ mol}) = 2$.

Als zweites Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp (B) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines der physiologisch verträglichen Salze dieser Pyrimidinderivate. Innerhalb dieser Gruppe der Entwickler (B) ist 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin (bzw. ein physiologisch verträgliches Salz hiervon) ganz besonders bevorzugt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von Haaren dadurch gekennzeichnet, dass es

(B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.

Ganz besonders bevorzugt ist demnach ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Als erstes Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (C) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Im Hinblick auf die Verbesserung der Echtheitseigenschaften haben sich insbesondere 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder deren physiologisch verträglichen Salze erwiesen. Oxidative Färbemittel, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (C) 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol und/oder 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol enthielten, führten zu Färbungen mit besonders guten Waschechtheiten und besonders guten Lichtechtheiten.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern daher dadurch gekennzeichnet, dass es

- (C) als Kuppler 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern auch dadurch gekennzeichnet, dass es

- (C) als Kuppler 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.

Ganz besonders bevorzugt ist weiterhin ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
(B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
(C) als Kuppler 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.
(D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugt ist weiterhin ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
(B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
(C) als Kuppler 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.
(D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Als zweites Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (D) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Im Hinblick auf die Optimierung der Echtheitseigenschaften hat sich der der Kuppler 5-Amino-2-methylphenol aus der Gruppe (D) als ganz besonders geeignet erwiesen.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern daher dadurch gekennzeichnet, dass es

- (D) als Kuppler 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.

In einer weiteren Ausführungsform ist es ebenfalls bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Mittel mindestens zwei Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp aus der Gruppe (C) enthalten.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol und 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

In einer weiteren Ausführungsform ist es ebenfalls bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Mittel mindestens zwei Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp aus der Gruppe (D) enthalten.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler 3-Aminophenol und 5-Amino-2-methylphenol.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler 3-Aminophenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,

- (B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler 3-Aminophenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und

- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,

wobei

dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von 1,2 bis 3,0 liegt.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,

wobei

dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von 1,4 bis 2,8 liegt.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,

wobei

dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von 1,6 bis 2,6 liegt.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,

wobei

dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von 1,8 bis 2,4 liegt.

Bevorzugt ist auch ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,

wobei

dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von 1,8 bis 2,2 liegt.

Im Rahmen der Versuche, die für diese Anmeldung durchgeführt wurden, hat sich weiterhin herausgestellt, dass auch das molare Verhältnis der Kuppler aus den Gruppen (C) und (D) zueinander einen großen Einfluss auf die Echtheitseigenschaften nehmen kann. Die beste Waschbarkeit konnte beobachtet werden, wenn die Kuppler aus der Gruppe (C) und die Kuppler aus der Gruppe (D) in ungefähr äquimolarer Menge eingesetzt wurden, d.h. wenn das Verhältnis (C)/(D) bei einem Wert bei oder in der Nähe von 1 lag. Oxidative Färbemittel, welche die Kuppler aus den Gruppen (C) und (D) in einem molaren Verhältnis von ungefähr 1 enthielten, wiesen darüber hinaus auch die besten Lichtechtheiten auf.

Die Berechnungsgrundlage für die Berechnung des molaren Verhältnisses (C)/(D) ist die molare Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Kuppler der Gruppe (C) (d.h. die Molmenge aller im Mittel enthaltenen m-Diaminobenzolderivate der Gruppe (C) zuzüglich der Molmengen von deren Salzen), die zur molaren Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (D) (d.h. die Molmenge aller im Mittel enthaltenen m-Aminophenolderivate der Gruppe (D) zuzüglich der Molmengen von deren Salzen) in Relation gesetzt wird. Hierbei muss jeweils aus der Gruppe (C) und aus der Gruppe (D) mindestens eine der erfindungswesentlichen Kuppler im Mittel enthalten sein.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern daher dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (C) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (D), d.h. das molare Verhältnis (C)/(D), bei einem Wert von mindestens 0,5, bevorzugt von mindestens 0,6, weiter bevorzugt von mindestens 0,7 und besonders bevorzugt von mindestens 0,8 liegt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (C) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (D), d.h. das molare Verhältnis (C)/(D), bei einem Wert von maximal 1,5, bevorzugt von maximal 1,4, weiter bevorzugt von maximal 1,3 und besonders bevorzugt von maximal 1,2 liegt.

Sowohl aus anwendungstechnischen Gründen als auch aus toxikologischen Gründen werden die Kuppler im Verhältnis zu den Entwicklern vorzugsweise in einem geringen molaren Überschuss eingesetzt. Die besten Ergebnisse wurden erhalten, wenn das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern den Gruppen (A) und (B) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppen (C) und (D), d.h. das molare Verhältnis $[(A)+(B)] / [(C)+(D)]$, bei einem Wert von ungefähr 0,75 lag, was bedeutet, dass auf 3 Molanteile Entwickler $[(A) + (B)]$ ungefähr 4 Molanteile Kuppler $[(C) + (D)]$ eingesetzt werden. Ähnlich gute Ergebnisse wurden auch noch innerhalb einer Schwankungsbreite erzielt, d.h. auch wenn das molare Verhältnis $[(A)+(B)] / [(C)+(D)]$ bei Werten zwischen 0,65 und 0,80

lag, waren die Echtheiten ausgezeichnet. Darüber hinaus konnten mit Einhaltung dieser molaren Verhältnisse Hautirritationen vermieden werden.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern daher dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppen (A) und (B) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppen (C) und (D), d.h. das molare Verhältnis $[(A)+(B)] / [(C)+(D)]$, bei einem Wert von mindestens 0,4, bevorzugt von mindestens 0,5, weiter bevorzugt von mindestens 0,6 und besonders bevorzugt von mindestens 0,65 liegt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern daher dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppen (A) und (B) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppen (C) und (D), d.h. das molare Verhältnis $[(A)+(B)] / [(C)+(D)]$, bei einem Wert von maximal 0,95, bevorzugt von maximal 0,90, weiter bevorzugt von maximal 0,85 und besonders bevorzugt von maximal 0,80 liegt.

Die Berechnungsgrundlage für die Berechnung des molaren Verhältnisses $[(A)+(B)] / [(C)+(D)]$, ist analog zu den vorgenannten Berechnungen die molare Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Entwickler aus den Gruppen (A) und (B), die zu der molaren Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Kuppler aus den Gruppen (C) und (D) in Relation gesetzt wird.

Das anwendungsbereite oxidative Färbemittel wird kurz vor der Anwendung durch Vermischen von zwei (oder mehr) verschiedenen Komponenten hergestellt.

Bei der ersten Komponente handelt es sich um die – bevorzugt alkalisch eingestellte – Färbezubereitung (K1), welche die Oxidationsfarbstoffvorprodukte (A), (B), (C) und (D) (sowie gegebenenfalls noch weitere zusätzliche Oxidationsfarbstoffvorprodukte und/oder weitere direktziehende Farbstoffe) enthält. Vor der Anwendung wird diese Färbezubereitung mit einer Oxidationsmittelzubereitung (K2) vermischt. Die Oxidationsmittelzubereitung (K2) ist aus Stabilitätsgründen bevorzugt auf einen sauren pH-Wert eingestellt und enthält das Oxidationsmittel. Bei dem Oxidationsmittel handelt es sich meist um Wasserstoffperoxid, welches in Form seiner wässrigen Lösung eingesetzt wird.

Die Komponenten (K1) und (K2) können in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen von 1:3 bis 3:1 miteinander vermengt werden und ergeben auf diese das anwendungsbereite oxidative Färbemittel.

Bevorzugt werden die Komponenten (K1) und (K2) in einem Mengenverhältnis von 1:1 miteinander vermischt.

Alle Oxidationsfarbstoffvorprodukte sind in der Färbezubereitung (K1) enthalten, daher beziehen sich alle Angaben zu Gewichtsmengen, Gewichtsverhältnissen, Molmengen, Molverhältnissen und Molalitäten der Oxidationsfarbstoffvorprodukte auf die Gesamtmenge der Färbezubereitung (K1).

Es hat sich nun als vorteilhaft herausgestellt, wenn die erfindungsgemäßen Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern die Entwickler der Gruppe (A) bevorzugt in einer bestimmten Gesamtmolalität enthalten.

Unter der Gesamtmolalität wird die Gesamtmolmenge aller im oxidativen Färbemittel enthaltenen Entwickler aus der Gruppe (A) verstanden, wobei sich diese Gesamtmolalität auf die Gesamtmolmenge der Entwickler (A) im Gesamtgewicht der Färzubereitung (K1) bezieht (Einheit: mol Entwickler (A) pro kg der Färzubereitung (K1)).

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern daher dadurch gekennzeichnet, dass es den bzw. die Entwickler der Gruppe (A) in einer Gesamtmolalität von 0,10 bis 0,50 mol/kg, bevorzugt von 0,15 bis 0,45 mol/kg, weiter bevorzugt von 0,16 bis 0,40 mol/kg und besonders bevorzugt von 0,18 bis 0,35 mol/kg – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – enthält.

Da sich alle Oxidationsfarbstoffvorprodukte in der Färzubereitung (K1) befinden, wird unter dem Gesamtgewicht des vorgenannten Mittels das Gesamtgewicht der Färzubereitung (K1) verstanden.

Die Färzubereitung (K1), welche die Entwickler der Gruppe (A) besonders bevorzugt in einer Gesamtmolalität von 0,18 bis 0,35 mol/kg enthält, wird dann vor der Anwendung mit der Oxidationsmittelzubereitung (K2) vermischt. Bei einem Mischungsverhältnis (K1)/(K2) von 1:1 enthält das hierbei entstehende anwendungsbereite oxidative Färbemittel die Entwickler aus der Gruppe (A) demnach in einer Gesamtmolalität von 0,090 bis 0,175 mol/kg.

Die Kuppler der Gruppen (C) und (D) sind ebenfalls besonders bevorzugt in bestimmten Gesamtmolalitäten im erfindungsgemäßen Mittel enthalten. Bei Einsatz der Kuppler innerhalb dieser bevorzugten Mengenbereiche wurden Färbungen mit herausragenden Echtheitseigenschaften erhalten.

Unter der Gesamtmolalität wird die Gesamtmolmenge aller im oxidativen Färbemittel enthaltener Kuppler aus den Gruppen (C) und (D) verstanden, wobei sich die Gesamtmolalität auf die Gesamtmolmenge der Kuppler (C) und (D) im Gesamtgewicht der Färzubereitung (K1) bezieht (Einheit: mol Kuppler [(C) + (D)] pro kg der Färzubereitung (K1)).

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern daher dadurch gekennzeichnet, dass es die Kuppler der Gruppen (C) und (D) in einer Gesamtmolalität von 0,10 bis 1,00 mol/kg, bevorzugt von 0,20 bis 0,90 mol/kg, weiter bevorzugt von 0,30 bis 0,80 mol/kg und besonders bevorzugt von 0,40 bis 0,70 mol/kg – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – enthält.

Da sich alle Oxidationsfarbstoffvorprodukte in der Färzubereitung (K1) befinden, wird unter dem Gesamtgewicht des vorgenannten Mittels das Gesamtgewicht der Färzubereitung (K1) verstanden.

Zur weiteren Nuancierung können die erfindungsgemäßen Mittel (d.h. die Färzubereitung (K1)) zusätzlich auch noch weitere Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp und/oder vom Kuppler-

typ enthalten, die von den Entwicklern und Kupplern aus den Gruppen (A), (B), (C) und (D) verschieden sind.

Bevorzugte zusätzliche Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwickler-Typ können ausgewählt werden aus der Gruppe, die gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol, 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, 2,3-Diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-on sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel jedoch keine weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp.

Bevorzugt ist weiterhin ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze

mit der Maßgabe, dass es außer den Entwicklern aus den Gruppen (A) und (B) keine weiteren Entwickler enthält.

Bevorzugt ist weiterhin ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,

- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze

mit der Maßgabe, dass das Mittel keine Verbindung aus der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, p-Aminophenol und 4-Amino-2-aminomethylphenol enthält.

Bevorzugt ist weiterhin ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger

- (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
- (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
- (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze

mit der Maßgabe, dass das Mittel keine Verbindung aus der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol und 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin enthält.

Kupplerkomponenten, die zusätzlich enthalten sein können, werden bevorzugt ausgewählt aus einer der folgenden Klassen: o-Aminophenol, m-Diaminobenzol, o-Diaminobenzol und/oder deren Derivate; Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe; Trihydroxybenzolderivate; Pyridinderivate; Pyrimidinderivate; 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 zusätzliche m-Aminophenol-Kupplerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe 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-({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 Trihydroxybenzole und deren Derivate werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Gruppe 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 zusätzliche Kupplerkomponenten werden ausgewählt unter Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 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-diamino-

phenyl)propan, 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, 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.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel (d.z. die Färbezubereitung (K1)) ebenfalls mindestens einen direktziehenden Farbstoff aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und/oder kationischen Farbstoffe enthalten.

Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei um einen oder mehrere nichtionische direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe, 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 7, 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, 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-Hydroxyethyl)amino]-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, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 4-Nitro-o-phenylendiamin, 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.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist erfindungsgeäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen oder mehrere nichtionische direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe 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 7, 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, 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-Hydroxyethyl)amino]-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, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 4-Nitro-o-phenylendiamin, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 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 enthält.

Zusätzlich können auch anionische direktziehende Farbstoffe enthalten sein, 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, Acid Black 52, Bromphenolblau und Tetrabromphenolblau bekannten sind.

Geeignete kationische direktziehende Farbstoffe sind kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14, aromatische 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, kationische Anthrachinonfarbstoffe, wie HC Blue 16 (Bluequat B) sowie direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, insbesondere Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51. Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls geeignete kationische direktziehende Farbstoffe.

Die zusätzlichen Oxidationsfarbstoffvorprodukte, d.h. Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, die von den Verbindungen der Gruppen (A), (B), (C) und (D) verschieden sind, sowie die optional zusätzlich enthaltenen direktziehenden Farbstoffe können beispielsweise in einer Menge von 0,0001 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 3,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Färbezubereitung (K1) verwendet werden.

Kurz vor der Anwendung wird das erfindungsgemäße Mittel (entsprechend der Färbezubereitung (K1)) mit einer Oxidationsmittelzubereitung (d.h. mit der Oxidationsmittelkomponente (K2)) vermischt. Auf diese Weise wird das anwendungsbereite oxidative Färbemittel erhalten.

Für eine ausreichende Quellung der Keratinfasern ist das anwendungsbereite oxidative Färbemittel bevorzugt auf einen alkalischen pH-Wert eingestellt. Auch die Färbeprozesse auf Keratinfasern laufen üblicherweise im alkalischen Milieu ab. Um die Keratinfasern und auch die Haut so weit wie möglich zu schonen, ist die Einstellung eines zu hohen pH-Wertes jedoch nicht wünschenswert. Daher ist es bevorzugt, wenn der pH-Wert des anwendungsbereiten Mittels bei einem Wert von 8,0 bis 10,5, weiter bevorzugt von 8,7 bis 10,3, noch weiter bevorzugt von 9,0 bis 10,2 und besonders bevorzugt von 9,2 bis 10,1 liegen. Bei den angegebenen pH-Werten handelt es sich um Werte, die bei einer Temperatur von 22 °C mit einer Glaselektrode gemessen wurden.

Die zur Einstellung des bevorzugten pH-Wertes erfindungsgemäß verwendbaren Alkalisierungsmittel können aus der Gruppe, die gebildet wird aus Ammoniak, Alkanolaminen, basischen Aminosäuren,

sowie anorganischen Alkalisierungsmitteln wie (Erd-)Alkalimetallhydroxiden, (Erd-)Alkalimetallmetasilikaten, (Erd-)Alkalimetallphosphaten und (Erd-)Alkalimetallhydrogenphosphaten, ausgewählt werden. Bevorzugte anorganische Alkalisierungsmittel sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumsilicat und Natriummetasilicat. Erfindungsgemäß einsetzbare, organische Alkalisierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und Triethanolamin. Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, besonders bevorzugt Arginin. Es hat sich aber im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Erfindung herausgestellt, dass weiterhin erfindungsgemäß bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zusätzlich ein organisches Alkalisierungsmittel enthalten. Eine Ausführungsform des ersten Erfindungsgegenstands ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zusätzlich mindestens ein Alkalisierungsmittel enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus Ammoniak, Alkanolaminen und basischen Aminosäuren, insbesondere aus Ammoniak, Monoethanolamin und Arginin oder seinen verträglichen Salzen. Bevorzugt werden das oder die Alkalisierungsmittel zusammen mit den Oxidationsfarbstoffvorprodukten in der Färzubereitung (K1) konfektioniert.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, umfassend zwei getrennt voneinander verpackte Zubereitungen (K1) und (K2), wobei

- es sich bei der Zubereitung (K1) um ein Mittel des ersten Erfindungsgegenstands handelt,
- die Zubereitung (K2) in einem wässrigen kosmetischen Träger Wasserstoffperoxid enthält, und
- die Mischung aus (K1) und (K2) einen pH-Wert von 8,0 bis 10,5, bevorzugt von 8,7 bis 10,3, weiter bevorzugt von 9,0 bis 10,2 und besonders bevorzugt von 9,2 bis 10,1 besitzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Wasserstoffperoxid selbst als wässrige Lösung in der Oxidationsmittelzubereitung (K2) verwendet. Die Konzentration einer Wasserstoffperoxid-Lösung in der Färzubereitung (K2) wird einerseits von den gesetzlichen Vorgaben und andererseits von dem gewünschten Effekt bestimmt; vorzugsweise werden 6 bis 12 Gew.-%ige Lösungen in Wasser verwendet. Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen (K2) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie, 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% Wasserstoffperoxid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Oxidationsmittelzubereitung (K2), enthalten.

Die Färzubereitung (K1) und/oder die Oxidationsmittelzubereitung (K2) können zur Verstärkung der aufhellenden Wirkung weitere Bleichkraftverstärker enthalten, wie beispielsweise Tetraacetylenhydramin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), Tetraacetylglykolluril (TAGU), N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. i-NOBS), Phthalsäureanhydrid, Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie

Carbonatsalze bzw. Hydrogencarbonatsalze, insbesondere Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Dinatriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Dikaliumcarbonat und Calciumcarbonat, und stickstoffhaltige, heterocyclische Bleichkraftverstärker, wie 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, sowie N-Methyl-3,4-dihydroisochinolinium-p-toluolsulfonat.

Zur weiteren Steigerung der Aufhellung können die Färbezubereitung (K1) und/oder die Oxidationsmittelzubereitung (K2) zusätzlich mindestens eine SiO₂-Verbindung, wie Kieselsäure oder Silicate, insbesondere Wassergläser, zugesetzt sein. Die SiO₂-Verbindung kann hierbei in der Färbezubereitung (K1) und/oder in der Oxidationsmittelzubereitung (K2) enthalten sein. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, die SiO₂-Verbindungen in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,15 Gew.-% bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Färbezubereitung (K1) bzw. auf das Gesamtgewicht der Oxidationsmittelzubereitung (K2), einzusetzen. Die Mengenangaben geben dabei jeweils den Gehalt der SiO₂-Verbindungen (ohne deren Wasseranteil) in den Mitteln wieder.

Die oxidativen Farbänderungsmittel (d.h. die Färbezubereitung (K1) und/oder die Oxidationsmittelzubereitung (K2)) können weiterhin zusätzliche Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, um die Färb- bzw. Aufhelleistung zu verbessern und weitere gewünschte Eigenschaften der Mittel einzustellen.

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

Erfindungsgemäß geeignete 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.

Erfindungsgemäß geeignete 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 geeignete 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 Alkylamino-

essigsäuren. Besonders bevorzugte amphotere Tenside sind N-Kokosalkylaminopropionat, as Kokosacylaminoethylaminopropionat und C₁₂-C₁₈-Acylsarcosin.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Mittel weitere, nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe, enthalten. Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside sowie 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 Farbveränderungsmittel können auch mindestens ein Verdickungsmittel enthalten. 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, vollsynthetische Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidinon; sowie anorganische Verdickungsmittel, insbesondere Schichtsilikate wie beispielsweise Bentonit, besonders Smekтите, wie Montmorillonit oder Hectorit.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erweisen, wenn die Färbemittel, insbesondere wenn sie zusätzlich Wasserstoffperoxid enthalten, mindestens einen Stabilisator oder Komplexbildner enthalten. Besonders bevorzugte Stabilisatoren sind Phenacetin, Alkalibenzoate (Natriumbenzoat) und Salicylsäure. Weiterhin können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Erfindungsgemäß bevorzugte Komplexbildner sind stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA und EDDS, und Phosphonate, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) und/oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) und/oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) bzw. deren Natriumsalze.

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidinon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidinon, Vinylpyrrolidinon/Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenglykole und Polysiloxane; zusätzliche Silikone wie flüchtige oder nicht flüchtige, geradkettige, verzweigte oder cyclische, vernetzte oder nicht vernetzte Polyalkylsiloxane (wie Dimethicone oder Cyclomethicone), Polyarylsiloxane und/oder Polyalkylarylsiloxane, insbesondere Polysiloxane mit organofunktionelle Gruppen,

wie substituierten oder unsubstituierten Aminen (Amodimethicone), Carboxyl-, Alkoxy- und/oder Hydroxylgruppen (Dimethiconcopolyole), lineare Polysiloxan(A)-Polyoxyalkylen(B)-Blockcopolymeren, gepfropften Silikonpolymeren; kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinylpyrrolidinon-Copolymere, Vinylpyrrolidinon-Imidazolium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol; zwitterionische und amphotere Polymere; anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren oder vernetzte Polyacrylsäuren; Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecitin und Kephalline; Parfümöle, Dimethylisobornol und Cyclodextrine; faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose; Farbstoffe zum Anfärben des Mittels; Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol; Aminosäuren und Oligopeptide; Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate; pflanzliche Öle; Lichtschutzmittel und UV-Blocker; Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol; Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole; Ceramide oder Pseudoceramide; Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen; Pflanzenextrakte; Fette und Wachse wie Fettalkohole, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine; 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; Pigmente sowie Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft.

Die Auswahl dieser weiteren Stoffe wird der Fachmann gemäß der gewünschten Eigenschaften der Mittel treffen. Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher verwiesen. Die zusätzlichen Wirk- und Hilfsstoffe werden in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von jeweils 0,0001 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Färbezubereitung (K1) und/oder der Oxidationsmittelzubereitung (K2), eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeigen eine außerordentlich gute Eignung zur Färbung von keratinischen Fasern, wobei die gefärbten Fasern sehr gute Waschechtheiten und sehr gute Lichtechtheiten aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines Mittels des ersten Erfindungsgegenstands zur Verbesserung der Lichtechtheit der mit diesem Mittel erhaltenen Färbungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Mittels des zweiten Erfindungsgegenstands zur Verbesserung der Lichtechtheit der mit diesem Mittel erhaltenen Färbungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines Mittels des ersten Erfindungsgegenstands zur Verbesserung der Waschechtheit der mit diesem Mittel erhaltenen Färbungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Mittels des zweiten Erfindungsgegenstands zur Verbesserung der Waschechtheit der mit diesem Mittel erhaltenen Färbungen.

Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Kits und der erfindungsgemäßen Verwendungen gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

Beispiele:

1. Versuchsreihe 1

1.1. Herstellung der Färbemittel

Es wurden die folgenden Farbcremes hergestellt:

Farbcremes (Menge: 100 g)	V1 (Vergleich)	V2 (Vergleich)	E1 (Erfindung)
4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol (Sulfat)	4,80 g 20 mmol	4,80 g 20 mmol	4,80 g 20 mmol
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin (Sulfat)	2,38 g 10 mmol	2,38 g 10 mmol	2,38 g 10 mmol
2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol	---	8,42 g 40 mmol	4,21 g 20 mmol
5-Amino-2-methylphenol	4,93 g 40 mmol	---	2,46 g 20 mmol
Hydrenol D (Cetearylalkohol)	8,5 g	8,5 g	8,5 g
Lorol techn. (C12-C18 Fettalkohole)	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Texapon NSO (Natriumlaurethsulfat, ca. 27,5 Gew.-% Aktivsubstanz)	20,0 g	20,0 g	20,0 g
Dehyton K (Cocoamidopropylbetain, ca. 30 Gew.-% Aktivsubstanz)	12,5 g	12,5 g	12,5 g
Natriumsulfit	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Ammoniumsulfat	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Wasser (dest.)	ad 100 g	ad 100 g	ad 100 g

Die Farbcremes V1, V2 und E1 wurden jeweils im Gewichtsverhältnis 1:1 mit der folgenden Oxidationsmittelzubereitung vermischt.

Oxidationsmittelzubereitung (Menge 100 g)	OX
Dipicolinsäure	0,1 g
Natriumpyrophosphat	0,03 g
Turpinal SL (1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 58 – 61 Gew.-% Aktivsubstanz)	1,50 g
Texapon N28 (Natriumlaurethsulfat, mind. 26,5 Gew.-% Aktivsubstanz)	2,00 g

Aerysol 22 (Acrylates/Steareth-20 Methacrylat Copolymer, Aktivsubstanz 29,5 – 30,5 Gew.-%)	0,60 g
Wasserstoffperoxid (50 %ige wässrige Lösung)	6,0 g
Natronlauge (45 %ige wässrige Lösung)	0,80 g
Wasser (dest.)	ad 100 a

Durch Zugabe einer 25 %igen wässrigen Ammoniaklösung wurde ein pH-Wert von 10,0 eingestellt.

1.2. Applikation

Die auf diese Weise hergestellten anwendungsbereiten oxidativen Färbemittel (V1+OX, V2+OX und E1+OX) wurden auf jeweils drei Haarsträhnen (Kerling, Euronaturhaar weiß) appliziert und für einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur einwirken gelassen. Dann wurden die Strähnen für eine Minute mit lauwarmem Leitungswasser gespült und im kalten Luftstrom getrocknet.

Danach wurde jede Haarsträhne an jeweils vier unterschiedlichen Punkten (zwei auf der Vorderseite der Strähne, zwei auf der Rückseite der Strähne) farbmtrisch vermessen. Aus den 4 Messwerten wurde der Mittelwert gebildet.

1.3. Bestimmung der Waschechtheiten

Zur Bestimmung der Waschbeständigkeit wurde eine 2 %ige Standard-Shampoolösung bis zur oberen Füllmarke in ein Ultraschallbad gefüllt. Darin wurden die zu behandelnden Haarsträhnen vollständig eingetaucht und mit Ultraschall behandelt. Nach dem Zeitraum, der dem Äquivalent einer 12 mal wiederholten manuellen Haarwäsche entspricht, wurden die Strähnen aus dem Ultraschallbad entnommen und im kalten Luftstrom getrocknet.

Danach wurde jede Haarsträhne erneut an jeweils vier unterschiedlichen Punkten (zwei auf der Vorderseite der Strähne, zwei auf der Rückseite der Strähne) farbmtrisch vermessen. Aus den 4 Messwerten wurde der Mittelwert gebildet.

Aus den erhaltenen L*a*b*-Werten wurde mit Hilfe der CIELAB2000-Formel jeweils der Farbabstand (ΔE -Wert) zwischen der ungewaschenen und der definiert gewaschenen Strähne ermittelt. Für die Bewertung der Waschechtheiten wurden die ΔE -Werte herangezogen, wobei die Waschechtheiten als umso schlechter eingestuft werden, je größer die entsprechenden ΔE -Werte sind. Jedes anwendungsbereite oxidative Färbemittel wurde auf drei Strähnen ausgefärbt.

Es wurden die folgenden ΔE -Werte erhalten:

Waschechtheit nach 12 Haarwäschen

	V1+OX	V2+OX	E1+OX
--	-------	-------	-------

ΔE -Werte	7,67	6,65	3,89
-------------------	------	------	------

Die Haarsträhnen, die mit dem erfindungsgemäßen oxidativen Färbemittel (E1+OX) behandelt wurden, wiesen im Vergleich zu den Vergleichsformulierungen (V1+OX und V2+OX) einen kleineren ΔE -Wert und damit eine verbesserte Waschechtheit auf.

2. Versuchsreihe 2

2.1. Herstellung der Färbemittel

Es wurden die folgenden Farbcremes hergestellt:

Farbcremes (Menge: 100 g)	V3 (Vergleich)	V4 (Vergleich)	E2 (Erfindung)
4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol (Sulfat)	4,80 g 20 mmol	---	4,80 g 20 mmol
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin (Sulfat)	2,38 g 10 mmol	7,15 g 30 mmol	2,38 g 10 mmol
2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol (Dihydrochlorid)	9,65 g 40 mmol	4,82 g 20 mmol	4,82 g 20 mmol
5-Amino-2-methylphenol	---	2,46 g 20 mmol	2,46 g 20 mmol
Hydrenol D (Cetearylalkohol)	8,5 g	8,5 g	8,5 g
Lorol techn. (C12-C18 Fettalkohole)	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Texapon NSO (Natriumlaurethsulfat, ca. 27,5 Gew.-% Aktivsubstanz)	20,0 g	20,0 g	20,0 g
Dehyton K (Cocoamidopropylbetain, ca. 30 Gew.-% Aktivsubstanz)	12,5 g	12,5 g	12,5 g
Natriumsulfit	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Ammoniumsulfat	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Wasser (dest.)	ad 100 g	ad 100 g	ad 100 g

Die Farbcremes V3, V4 und E2 wurden jeweils im Gewichtsverhältnis 1:1 mit der folgenden Oxidationsmittelzubereitung vermischt.

Oxidationsmittelzubereitung (Menge 100 g)	OX
--	-----------

Dipicolinsäure	0,1 g
Natriumpyrophosphat	0,03 g
Turpinal SL (1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 58 – 61 Gew.-% Aktivsubstanz)	1,50 g
Texapon N28 (Natriumlaurethsulfat, mind. 26,5 Gew.-% Aktivsubstanz)	2,00 g
Aerysol 22 (Acrylates/Steareth-20 Methacrylat Copolymer, Aktivsubstanz 29,5 – 30,5 Gew.-%)	0,60 g
Wasserstoffperoxid (50 %ige wässrige Lösung)	6,0 g
Natronlauge (45 %ige wässrige Lösung)	0,80 g
Wasser (dest.)	ad 100 a

Durch Zugabe einer 25 %igen wässrigen Ammoniaklösung wurde ein pH-Wert von 10,0 eingestellt.

2.2. Applikation

Die auf diese Weise hergestellten anwendungsbereiten oxidativen Färbemittel (V3+OX, V4+OX und E2+OX) wurden auf jeweils drei Haarsträhnen (Kerling, Euronaturhaar weiß) appliziert und für einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur einwirken gelassen. Dann wurden die Strähnen für eine Minute mit lauwarmem Leitungswasser gespült und im kalten Luftstrom getrocknet.

Danach wurde jede Haarsträhne an jeweils vier unterschiedlichen Punkten (zwei auf der Vorderseite der Strähne, zwei auf der Rückseite der Strähne) farbmetrisch vermessen. Aus den 4 Messwerten wurde der Mittelwert gebildet.

2.3. Bestimmung der Lichtechtheiten

Nach der Färbung und farbmetrischen Vermessung wurden die getrockneten Strähnen in Metallhalter eingespannt und dann in ein UV-Bewitterungsgerät eingelegt. Dann wurden die Strähnen für einen Zeitraum von 98 Stunden definiert mit UV-Licht (50 W/m²) bestrahlt. Anschließend wurden die Strähnen dem Messgerät entnommen und erneut farbmetrisch vermessen.

Aus den erhaltenen L*a*b*-Werten wurde mit Hilfe der CIELAB2000-Formel jeweils der Farbabstand (ΔE -Wert) zwischen den unbelichteten und den definiert belichteten Strähnen ermittelt. Für die Bestimmung der Lichtechtheiten wurden die ΔE -Werte herangezogen, wobei die Lichtechtheiten als umso schlechter eingestuft wurden, je größer die entsprechenden ΔE -Werte sind.

Es wurden die folgenden ΔE -Werte erhalten:

Lichtechtheit nach einer Belichtung von 98 Stunden

	V3+OX	V4+OX	E2+OX
ΔE -Werte	8,87	23,41	7,64

Die Haarsträhnen, die mit dem erfindungsgemäßen oxidativen Färbemittel (E2+OX) behandelt wurden, wiesen im Vergleich zu den Vergleichsformulierungen (V3+OX und V4+OX) einen kleineren ΔE -Wert und damit eine verbesserte Lichtechtheit auf.

Patentansprüche

1. Mittel zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, enthaltend in einem kosmetischen Träger
 - (A) als Entwickler 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
 - (B) als Entwickler mindestens ein Pyrimidinderivat aus der Gruppe 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze,
 - (C) als Kuppler mindestens ein m-Diaminobenzolderivat aus der Gruppe 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze und
 - (D) als Kuppler mindestens ein m-Aminophenolderivat aus der Gruppe 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von mindestens 1, bevorzugt von mindestens 1,2, weiter bevorzugt von mindestens 1,4, noch weiter bevorzugt von mindestens 1,6 und besonders bevorzugt von mindestens 1,8 liegt.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (A) zu allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppe (B), d.h. das molare Verhältnis (A)/(B), bei einem Wert von maximal 3, bevorzugt von maximal 2,8, weiter bevorzugt von maximal 2,6, noch weiter bevorzugt von maximal 2,4 und besonders bevorzugt von maximal 2,2 liegt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es
 - (B) als Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es
 - (C) als Kuppler 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es

- (C) als Kuppler 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es (D) als Kuppler 5-Amino-2-methylphenol und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (C) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (D), d.h. das molare Verhältnis (C)/(D), bei einem Wert von mindestens 0,5, bevorzugt von mindestens 0,6, weiter bevorzugt von mindestens 0,7 und besonders bevorzugt von mindestens 0,8 liegt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (C) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppe (D), d.h. das molare Verhältnis (C)/(D), bei einem Wert von maximal 1,5, bevorzugt von maximal 1,4, weiter bevorzugt von maximal 1,3 und besonders bevorzugt von maximal 1,2 liegt.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppen (A) und (B) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppen (C) und (D), d.h. das molare Verhältnis $[(A)+(B)] / [(C)+(D)]$, bei einem Wert von mindestens 0,4, bevorzugt von mindestens 0,5, weiter bevorzugt von mindestens 0,6 und besonders bevorzugt von mindestens 0,65 liegt.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis aus allen im Mittel enthaltenen Entwicklern der Gruppen (A) und (B) zu allen im Mittel enthaltenen Kupplern der Gruppen (C) und (D), d.h. das molare Verhältnis $[(A)+(B)] / [(C)+(D)]$, bei einem Wert von maximal 0,95, bevorzugt von maximal 0,90, weiter bevorzugt von maximal 0,85 und besonders bevorzugt von maximal 0,80 liegt.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es den bzw. die Entwickler der Gruppe (A) in einer Gesamtmolalität von 0,10 bis 0,50 mol/kg, bevorzugt von 0,15 bis 0,45 mol/kg, weiter bevorzugt von 0,16 bis 0,40 mol/kg und besonders bevorzugt von 0,18 bis 0,35 mol/kg – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – enthält.

13. Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum oxidativen Färben von keratinischen Fasern, umfassend zwei getrennt voneinander verpackte Zubereitungen (K1) und (K2), wobei
- es sich bei der Zubereitung (K1) um ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 handelt,
 - die Zubereitung (K2) in einem wässrigen kosmetischen Träger Wasserstoffperoxid enthält, und
 - die Mischung aus (K1) und (K2) einen pH-Wert von 8,0 bis 10,5, bevorzugt von 8,7 bis 10,3, weiter bevorzugt von 9,0 bis 10,2 und besonders bevorzugt von 9,2 bis 10,1 besitzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/074434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. A61K8/34 A61K8/41 A61K8/49
 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)
 A61K

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.
A	WO 2012/065671 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; RUDOLPH THOMAS [DE]; OBERLE MICHAELA [DE]) 24 May 2012 (2012-05-24) page 20 - page 23 -----	1-13
A	WO 2010/108763 A2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; RATH SUSANNE [DE]; KLEEN ASTRID [DE]) 30 September 2010 (2010-09-30) page 16 - page 18 -----	1-13
A	DE 100 37 158 A1 (WELLA AG [DE]) 7 February 2002 (2002-02-07) examples 1-10 -----	1-13
A	WO 2007/048473 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BOEGE KAI [DE]; DOLHAINE HANS [DE]; HOEPFL HELMUT [D]) 3 May 2007 (2007-05-03) claims 5,6 -----	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 6 March 2015	Date of mailing of the international search report 30/03/2015
---	--

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 Uhl, Martin
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/074434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012065671 A2	24-05-2012	DE 102010051725 A1	24-05-2012
		EP 2640351 A2	25-09-2013
		JP 2013544247 A	12-12-2013
		US 2013228192 A1	05-09-2013
		WO 2012065671 A2	24-05-2012

WO 2010108763 A2	30-09-2010	DE 102009001937 A1	30-09-2010
		EP 2410972 A2	01-02-2012
		RU 2011143315 A	10-05-2013
		US 2012012129 A1	19-01-2012
		WO 2010108763 A2	30-09-2010

DE 10037158 A1	07-02-2002	NONE	

WO 2007048473 A1	03-05-2007	DE 102005052139 A1	03-05-2007
		WO 2007048473 A1	03-05-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/074434

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A61K8/34 A61K8/41 A61K8/49
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A61K

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.
A	WO 2012/065671 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; RUDOLPH THOMAS [DE]; OBERLE MICHAELA [DE]) 24. Mai 2012 (2012-05-24) Seite 20 - Seite 23 -----	1-13
A	WO 2010/108763 A2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; RATH SUSANNE [DE]; KLEEN ASTRID [DE]) 30. September 2010 (2010-09-30) Seite 16 - Seite 18 -----	1-13
A	DE 100 37 158 A1 (WELLA AG [DE]) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Beispiele 1-10 -----	1-13
A	WO 2007/048473 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BOEGE KAI [DE]; DOLHAINE HANS [DE]; HOEPFL HELMUT [D]) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Ansprüche 5,6 -----	1-13

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
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. März 2015	30/03/2015

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 Uhl, Martin
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/074434

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012065671 A2	24-05-2012	DE 102010051725 A1 EP 2640351 A2 JP 2013544247 A US 2013228192 A1 WO 2012065671 A2	24-05-2012 25-09-2013 12-12-2013 05-09-2013 24-05-2012

WO 2010108763 A2	30-09-2010	DE 102009001937 A1 EP 2410972 A2 RU 2011143315 A US 2012012129 A1 WO 2010108763 A2	30-09-2010 01-02-2012 10-05-2013 19-01-2012 30-09-2010

DE 10037158 A1	07-02-2002	KEINE	

WO 2007048473 A1	03-05-2007	DE 102005052139 A1 WO 2007048473 A1	03-05-2007 03-05-2007
