

(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  
28. Mai 2009 (28.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2009/065632 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/37 (2006.01) A61K 8/92 (2006.01)  
A61K 8/49 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/060959

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. August 2008 (21.08.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 056 934.5  
23. November 2007 (23.11.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL AG & Co. KGaA [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SÜNGER, Georg [DE/DE]; Joachimstr. 63, 40547 Düsseldorf (DE).  
KOLONKO, Claudia [DE/DE]; Adam-Stegerwald-Str. 31, 42857 Remscheid (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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):

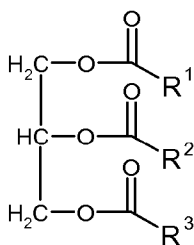
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: OXIDATION DYE FOR DYEING KERATIN-CONTAINING FIBRES WITH ATMOSPHERIC OXYGEN AS THE SOLE OXIDISING AGENT

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL ZUR FÄRBUNG KERATINHALTIGER FASERN MIT LUFTSAUERSTOFF ALS EINZIGEM OXIDATIONSMITTEL



(I)

(57) Abstract: The invention relates to means for dyeing keratin-containing fibres comprising at least one dye precursor for a natural dye analogue selected from the group of indole or indoline derivatives, at least one triglyceride of formula (I), where at least two of the groups R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> independently = pentadec-8-enyl, heptadec-8-enyl, heptadeca-8, 11-dienyl, heptadeca-8, 11, 14-trienyl, tricos-14-enyl or hencos-11-enyl and at most one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> = at least one (C<sub>11</sub> to C<sub>25</sub>) alkyl, (C<sub>11</sub> to C<sub>25</sub>) alkenyl, (C<sub>11</sub> to C<sub>25</sub>) alkanedienyl, or (C<sub>11</sub> to C<sub>25</sub>) alkanetrienyl group, free of additional oxidising agents which have an improved dyeing power, in particular, of grey hair.

(57) Zusammenfassung: Mittel zur Färbung keratinhaltiger Fasern, die mindestens einen Farbstoffvorläufer für einen naturanalogen Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe der Indol- bzw. Indolin-Derivate, mindestens ein Triglyzerid der Formel (I) worin mindestens zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> stehen unabhängig voneinander für Pentadec-8-enyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8, 11-dienyl, Heptadeca-8, 11, 14-trienyl, Tricos-14-enyl oder Hencos-11-enyl und höchstens ein Rest der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> steht für mindestens eine (C<sub>11</sub> bis C<sub>25</sub>)-Alkylgruppe, C<sub>11</sub> bis C<sub>25</sub>-Alkenylgruppe, (C<sub>11</sub> bis C<sub>25</sub>)-Alkanedienyl-gruppe oder (C<sub>11</sub> bis C<sub>25</sub>)-Alkanetrienylgruppe, enthalten und frei sind von zusätzlichen Oxidationsmitteln, weisen ein gesteigertes Färbevermögen, insbesondere von ergrautem Haar, auf.

WO 2009/065632 A1

Oxidationsfärbemittel zur Färbung keratinhaltiger Fasern mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Färbung keratinhaltiger Fasern sowie deren Verwendung und ein entsprechendes Haarfärbeverfahren. Die Mittel enthalten mindestens einen Farbstoffvorläufer für einen naturalogenen Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe der Indol- bzw. Indolin-Derivate, mindestens ein spezielles Triglyzerid und sind frei von zusätzlichen Oxidationsmitteln.

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

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampoonieren in der Regel empfindlich, so dass eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintreten kann.

Eine weitere Möglichkeit keratinhaltige Fasern zu färben, bietet die Verwendung von Färbemitteln, die eine Kombination aus Komponente

- A reaktive Carbonylverbindungen, d.h. Verbindungen, mit mindestens einer reaktiven Carbonylgruppe, und Komponente
- B Verbindungen, ausgewählt aus (a) CH-aciden Verbindungen, (b) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, (c) Aminosäuren, (d) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden

enthalten. Die vorgenannten Komponenten A und B sind im Allgemeinen selbst keine Farbstoffe, und eignen sich daher jede für sich genommen allein nicht zur Färbung keratinhaltiger Fasern. In Kombination bilden sie in einem nichtoxidativen Prozess Farbstoffe aus. Unter Verbindungen der Komponente B können allerdings auch entsprechende Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und/oder Kupplertyp mit oder ohne Einsatz eines Oxidationsmittels Verwendung finden. Somit lässt sich diese Färbemethode (im Folgenden Oxofärbung genannt) ohne weiteres

mit dem oxidativen Färbesystem kombinieren. Die Komponenten A und B werden im Folgenden als Oxofarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Oniumaldehyde und -ketone, insbesondere von 2- bzw. 4-Formyl-1-methylchinolinium-Verbindungen, zum Färben keratinhaltiger Fasern werden beispielsweise in Kombination mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder CH-aciden Verbindungen eingesetzt.

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, vom sogenannten Entwickler-Typ (Entwicklerkomponente) und Kuppler-Typ (Kupplerkomponente). Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus.

Schließlich hat ein weiteres Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so dass auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muss.

Vorzugsweise erfolgt die Ausfärbung schonend mit Luftsauerstoff. Die dabei üblicherweise verwendeten Farbstoffvorprodukte auf Indol- bzw. Indolin-Basis werden zu diesem Zweck in einen kosmetischen Träger eingearbeitet, der bevorzugt einen basischen pH-Wert aufweist. Die Ausfärbung gemäß dieser Methode resultiert in eine natürliche Schwarz-, Braun- bzw. Blondfärbung der keratinhaltigen Faser, welche jedoch insbesondere im Braun- und Blondbereich eine leichte rötliche, bläuliche oder violette Farbnuance aufweist. Finden zusätzliche Oxidationsmittel in den Färbemitteln Verwendung, treten diese Farbverschiebungen in vernachlässigbarem Maße bis gar nicht auf.

Färbemittel auf Basis der naturalogenen Farbstoffe sprechen denjenigen Verbraucher an, der auf schonendem Wege seinem ergrautem Haar eine natürliche Haarfarbe zurückverleihen möchte. Die zuvor erwähnte Farbverschiebung ist insbesondere für diesen Verbraucher unerwünscht. Daher ist die Färbung mit naturalogenen Farbstoffen in dieser Hinsicht verbesserungswürdig.

Desweiteren wurde festgestellt, dass die Färbekraft der Färbemittel mit naturanalogen Farbstoffen über eine längere Lagerzeit abnimmt.

Aus der Druckschrift EP-B1-1 098 627 sind Haarfärbemittel auf Basis von Farbstoffvorprodukten vom Indol- bzw. Indolin-Typ bekannt, die zur Verbesserung der Färbungen auf ergrautem Haar zusätzlich mindestens eine Aminosäure oder ein Oligopeptid enthalten. Die erzielten Färbungen besitzen auf blondem Haar allesamt einen unerwünschten Rot- oder Blaustich.

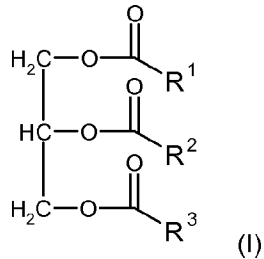
Aus der Druckschrift EP-B1-613 366 sind Haarfärbemittel bekannt, die neben einem Farbstoffvorprodukt vom Indolin-Typ, 0.05 bis 5 Gew.% mindestens eines Oxidationsfarbstoffvorprodukts vom Entwicklertyp sowie 0.05 bis 5 Gew.% mindestens eines Oxidationsfarbstoffvorprodukts vom Kupplertyp enthalten. Es wurde gefunden, dass die Indolinderivate die Färbereigenschaften der herkömmlichen Oxidationsfärbemittel auf Entwickler- und Kupplerbasis verbessern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Färbemittel auf Basis von naturanalogen Farbstoffen bereitzustellen, welches unter Luftoxidation - insbesondere ergrauten - keratinhaltigen Fasern, farbintensive natürliche Blond-, Braun- oder Schwarztöne verleiht. Die Färbungen fallen dabei bevorzugt ohne unerwünschte rötliche, bläuliche oder violette Farbverschiebungen aus. Ferner sollten die Färbungen langlebig sein und sich rasch entwickeln.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Färbemittel auf Basis von Indol- bzw. Indolinderivaten unter Luftoxidation auch nach längeren Lagerungszeiten zu intensiven Färbungen führen, wenn zusätzlich mindestens ein spezielles Triglyzerid in diesem Mittel enthalten ist und die Mittel frei sind von zusätzlichen Oxidationsmitteln.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind daher Mittel zur durch Luftsauerstoff induzierten Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger

- (a) als Farbstoffvorprodukt eines naturanalogen Farbstoffs mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat und
- (b) mindestens ein Triglyzerid der Formel (I) enthalten,



worin

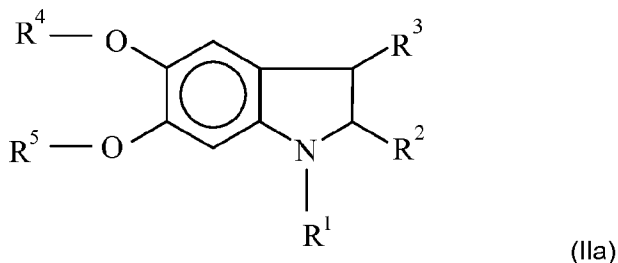
mindestens zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  stehen unabhängig voneinander für Pentadec-8-enyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8,11-dienyl, Heptadeca-8,11,14-trienyl, Tricos-14-enyl oder Hencos-11-enyl und

höchstens ein Rest der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  steht für mindestens eine ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkylgruppe, ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkenylgruppe, ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkandienylgruppe oder ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkantrienylgruppe,

mit der Maßgabe, dass kein zusätzliches Oxidationsmittel für die farbbildenden Komponenten enthalten ist.

Unter keratinhaltigen Fasern sind dabei erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Färbemittel in erster Linie zum Färben von keratinischen Fasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten der Färbung nichts entgegen, solange dabei die der Erfindung zugrundeliegende technische Aufgabe gelöst wird.

Als Indolinderivate des Merkmals (a) des erfindungsgemäßen Mittels sind bevorzugt Verbindungen gemäß Formel (IIa) und/oder deren physiologisch verträglichen Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten,



worin

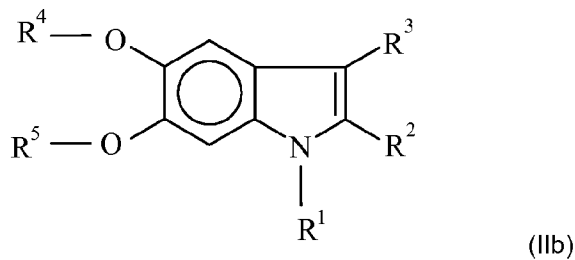
- $R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxy-alkylgruppe,
- $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,
- $R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO- $R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und
- $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht  $R^2$  in Formel (IIa) für ein Wasserstoffatom.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbon-säure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe gemäß Merkmal (a) des erfindungsgemäßen Mittels geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIb) bzw. deren physiologisch verträglichen Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure,



worin

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

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht  $R^2$  in Formel (IIb) für ein Wasserstoffatom.

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

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Die Vorstufen naturalogener Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in einer Menge von 0.01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0.1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Färbemittels, enthalten.

Die in den erfindungsgemäß eingesetzten Triglyzeride werden bevorzugt aus solchen Triglyzeriden der Formel (I) ausgewählt, bei denen die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gemäß Formel (I) unabhängig voneinander stehen für Pentadec-8-enyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8,11-dienyl, Heptadeca-8,11,14-trienyl, Tricos-14-enyl oder Hencos-11-enyl.

Dabei ist es wiederum besonders bevorzugt die Triglyzeride der Formel (I) auszuwählen aus mindestens einem Vertreter der Gruppe, die gebildet wird aus 1,2,3-Tri((1-oxo-octadec-9-enyl)oxy)propan (auch bezeichnet als: Triolein), 1,2,3-Tri((1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy)propan (auch bezeichnet als: Trilinolein), 1,2,3-Tri((1-oxo-octadec-9,12,15-trienyl)oxy)propan, 1,2-Di(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy-3-(1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy)propan, 1,2-Di(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy-3-(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy)propan, 1,3-Di(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy-2-(1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy)propan, 1,3-Di(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy-2-(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy)propan, 1,2-Di(1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy-3-(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy)propan, 1,2-Di(1-oxo-octadeca-9,12-enyl)oxy-3-(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy)propan, 1,3-Di(1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy-2-(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy)propan, 1,3-Di(1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy-2-(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy)propan, 1,2-Di(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy-3-(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy)propan, 1,2-Di(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy-3-(1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy)propan, 1,3-Di(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy-2-(1-oxo-octadec-9-enyl)oxy)propan und 1,3-Di(1-oxo-octadeca-9,12,15-trienyl)oxy-2-(1-oxo-octadeca-9,12-dienyl)oxy)propan.

Es hat sich herausgestellt, dass sich neben synthetisch hergestellten Glyzeriden der Formel (I) auch natürliche Quellen von besagten Triglyzeriden der Formel (I) zur Lösung des erfindungsgemäßen Problems eignen. Daher sind im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform solche Mittel bevorzugt, die als Quelle der Verbindungen der Formel (I) mindestens ein Fruchtkernöl, insbesondere Aprikosenkernöl (INCI-Bezeichnung: Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil, z.B.: CAS-No.: 72869-69-3), Mandelöl (INCI-Bezeichnung: Prunus Amygdalus Dulcis (Sweet Almond) Oil, z.B.: CAS-No.: 8007-69-0), Traubenkernöl (INCI-Bezeichnung: Vitis Vinifera (Grape) Seed Oil; z.B.: CAS-No.: 8024-22-4) oder Hagebuttenkernöl

(aus dem Samen der Hagebutte; INCI-Bezeichnung: Rosa Canina Fruit Oil; z.B.: CAS-No.: 84603-93-0), enthalten. Dabei ist wiederum der Einsatz von Aprikosenkernöl und/oder Traubenkernöl bevorzugt.

Die erfindungsgemäß Mittel enthalten die Triglyzeride der Formel (I) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten zusätzlich bevorzugt mindestens ein Alkalisierungsmittel. Dabei werden die Alkalisierungsmittel erfindungsgemäß besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird, aus Ammoniak, basischen Aminosäuren, Alkalihydroxiden, Alkanolaminen, Alkalimetallmetasilikaten, Alkaliphosphaten und Alkalihydrogenphosphaten. Als Alkalimetallionen dienen bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium, insbesondere Natrium oder Kalium.

Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus L-Arginin, D-Arginin, D,L-Arginin, L-Histidin, D-Histidin, D,L-Histidin, L-Lysin, D-Lysin, D,L-Lysin, besonders bevorzugt L-Arginin, D-Arginin, D,L-Arginin als ein Alkalisierungsmittel im Sinne der Erfindung eingesetzt.

Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren Alkalihydroxide werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren Alkanolamine werden bevorzugt ausgewählt aus primären Aminen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Besonders bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird, aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus der Gruppe 2-Aminoethan-1-ol, 2-Amino-2-methylpropan-1-ol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten in einer weiteren Ausführungsform zur Steigerung der erfindungsgemäßen Effekte zusätzlich mindestens ein pH-Puffersystem.

Als pH-Puffersystem werden erfindungsgemäß solche chemische Verbindungen bzw. eine Kombination aus chemischen Verbindungen angesehen, die in einer Lösung bewirken, dass sich der pH-Wert der Lösung bei Zugabe einer kleinen Menge Säure oder Lauge zu einem Volumen des kosmetischen Trägers nur geringfügig ändert. Diese Änderung ist weniger ausgeprägt, als dies bei einer Zugabe der gleichen Menge an Säure oder Lauge zu einem gleichen Volumen des kosmetischen Trägers ohne pH-Puffersystem der Fall ist.

Solche pH-Puffersysteme sind bevorzugt ausgewählt aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe, die gebildet wird aus Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydrogencarbonat/Carbonat, Genußsäure (insbesondere Citronensäure)/Monohydrogenphosphat, Genußsäure (insbesondere Citronensäure)/Dihydrogenphosphat, Tris(hydroxymethyl)aminomethan/Maleinsäure, Monohydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Monohydrogenphosphat/Dihydrogenphosphat, Borat, Borat/Halogenid (insbesondere Chlorid), Puffersystem nach Theorell und Stenhagen, Puffersystem nach McIlvaine, Kaliumchlorid und Glycin. Besonders bevorzugte pH-Puffersysteme werden ausgewählt aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe, die gebildet wird, aus Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydrogencarbonat/Carbonat, Citronensäure/Monohydrogenphosphat, Citronensäure/Dihydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Monohydrogenphosphat/Dihydrogenphosphat. Ganz besonders bevorzugt ist Hydrogencarbonat/Carbonat, insbesondere in einem Molverhältnis von 0.5 zu 1 bis 1 zu 0.5.

Die mit dem Schrägstrich gekennzeichneten pH-Puffersysteme aus obiger Liste stellen Gemische dieser durch den Schrägstrich getrennten Verbindungen dar. Die in der Liste angegebenen anionischen Verbindungen werden in Form deren Salze mit einem korrespondierenden ein- oder mehrwertigen Kation eingesetzt. Bevorzugte Kationen sind Alkalimetallkationen (insbesondere Natrium oder Kalium) und Ammoniumionen.

Erfindungsgemäß verwendbare Genußsäuren sind beispielsweise Citronensäure, Weinsäure oder Äpfelsäure bzw. deren Gemische.

Das pH-Puffersystem ist bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

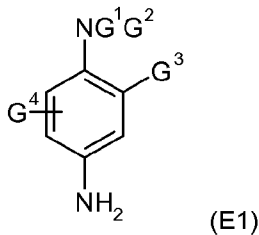
Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert zwischen pH 5,5 und pH 12, besonders bevorzugt zwischen pH 7 und pH 11,5.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp umfassen, die wiederum bevorzugt in einer Menge von 0.01 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0.1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Färbemittels, enthalten sind.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Entwicklerkomponenten aus der Gruppe auszuwählen, die gebildet wird, aus p-Phenylendiaminderivaten, zweikernigen Entwicklerkomponenten, p-Aminophenol und seinen Derivaten, Pyrimidinderivaten, Pyrazolderivaten sowie Pyrazolopyrimidinderivaten und den physiologisch verträglichen Salzen

dieser Verbindungen. Im folgenden werden erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten genannt.

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



wobei

- G<sup>1</sup> steht für ein Wasserstoffatom, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylrest, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylrest, einen (C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G<sup>2</sup> steht für ein Wasserstoffatom, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylrest, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylrest, einen (C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylrest oder einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G<sup>3</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylrest, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylrest, einen (C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>)-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkoxyrest, einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Acetylaminoalkoxyrest, einen Mesylamino-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkoxyrest oder einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G<sup>4</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylrest oder
- wenn G<sup>3</sup> und G<sup>4</sup> in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

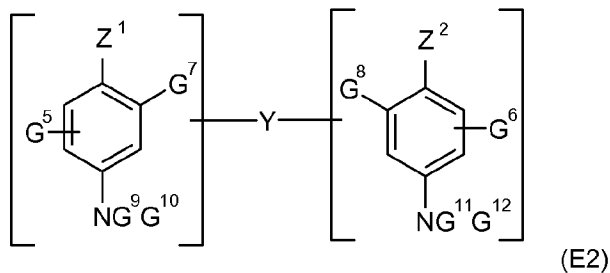
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) werden ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe, die gebildet wird, aus p-Phenylendiamin, p-Tolylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-

Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

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

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

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



wobei:

- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder  $\text{NH}_2$ -Rest, der gegebenenfalls durch einen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ )-Alkylrest, durch einen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ )-Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylkette oder einen Alkylring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_3$ )-Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- $G^5$  und  $G^6$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ )-Alkylrest, einen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ )-Monohydroxyalkylrest, einen ( $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_4$ )-Polyhydroxyalkylrest, einen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ )-Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- $G^7$ ,  $G^8$ ,  $G^9$ ,  $G^{10}$ ,  $G^{11}$  und  $G^{12}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ )-Alkylrest,

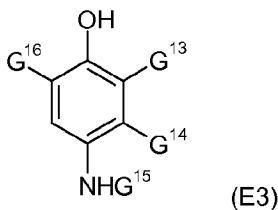
mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten.

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

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

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

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



wobei:

- $G^{13}$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylrest, einen ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylaminorest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Hydroxyalkoxyrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Hydroxyalkyl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-aminoalkylrest oder einen (Di-[( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkyl]amino)-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylrest, und
- $G^{14}$  steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylrest, einen ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Aminoalkylrest oder einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Cyanoalkylrest,
- $G^{15}$  steht für Wasserstoff, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylrest, einen ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- $G^{16}$  steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

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

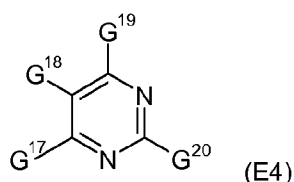
Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol,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

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-( $\alpha,\beta$ -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol.

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

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

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



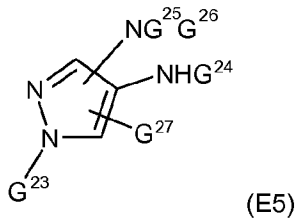
worin

- G<sup>17</sup>, G<sup>18</sup> und G<sup>19</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe oder eine Aminogruppe steht und
- G<sup>20</sup> für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe -NG<sup>21</sup>G<sup>22</sup> steht, worin G<sup>21</sup> und G<sup>22</sup> unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylgruppe,

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

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

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



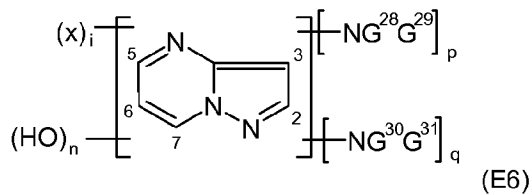
worin

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

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

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

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



wobei:

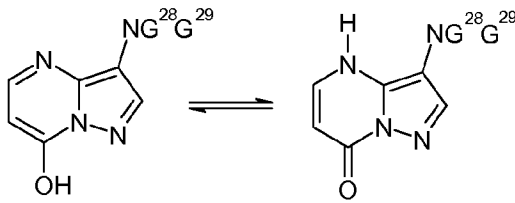
- $G^{28}$ ,  $G^{29}$  und  $G^{30}$ ,  $G^{31}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylrest, einen ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylrest, einen ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$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

mit der Maßgabe, dass

- die Summe aus  $p + q$  ungleich 0 ist,
- wenn  $p + q$  gleich 2 ist,  $n$  den Wert 0 hat, und die Gruppen  $NG^{28}G^{29}$  und  $NG^{30}G^{31}$  belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn  $p + q$  gleich 1 ist,  $n$  den Wert 1 hat, und die Gruppen  $NG^{28}G^{29}$  (oder  $NG^{30}G^{31}$ ) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

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

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



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

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

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

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

Ganz besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten werden ausgewählt, aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-( $\alpha,\beta$ -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, N,N'-Bis-( $\beta$ -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-( $\alpha,\beta$ -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 2,4,5,6-

Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

Im folgenden werden Beispiele für die als Substituenten der Verbindungen der Formeln (E1) bis (E6) genannten Reste aufgezählt: Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylreste sind die Gruppen -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Erfindungsgemäße Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxyreste sind -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, insbesondere eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe.

Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylgruppe -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CHCH(OH)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, wobei die Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH bevorzugt ist.

Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer (C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>)-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe.

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

Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen sind insbesondere -NH<sub>2</sub>, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monoalkylaminogruppen, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Dialkylaminogruppen, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Trialkylammoniumgruppen, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolium und -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monoalkylaminogruppen sind -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Dialkylaminogruppe sind -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Trialkylammoniumgruppen sind -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkylaminoreste sind -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylgruppen sind die Gruppen -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>).

Beispiele für Hydroxy-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkoxyreste sind -O-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -O-CHCH(OH)CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Acetylaminoalkoxyreste sind -O-CH<sub>2</sub>NHC(O)CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH(NHC(O)CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)CH<sub>3</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Carbamoylaminoalkoxyreste sind -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-C(O)-NH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-C(O)-NH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-C(O)-NH<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Aminoalkylreste sind -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Cyanoalkylreste sind -CH<sub>2</sub>CN, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkylamino-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylreste sind -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Beispiele für Di[(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkyl]amino-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylreste sind -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>.

Ein Beispiel für Arylgruppen ist die Phenylgruppe.

Beispiele für Aryl-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylgruppen sind die Benzylgruppe und die 2-Phenylethylgruppe.

Erfindungsgemäß kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich mindestens eine Kupplerkomponente, bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Entwicklerkomponente, enthalten.

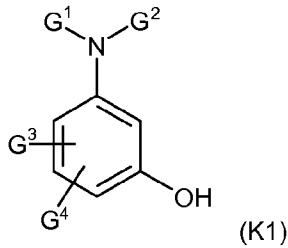
Kupplerkomponenten im Sinne der Erfindung erlauben mindestens eine Substitution eines chemischen Restes des Kupplers durch die oxidierte Form der Entwicklerkomponente. Dabei bildet sich eine kovalente Bindung zwischen Kuppler- und Entwicklerkomponente aus. Kuppler sind bevorzugt zyklische Verbindungen, die am Zyklus mindestens zwei Gruppen tragen, ausgewählt aus (i) gegebenenfalls substituierten Aminogruppen und/oder (ii) Hydroxygruppen. Wenn die zyklische Verbindung ein Sechsring (bevorzugt aromatisch) ist, so befinden sich die besagten Gruppen bevorzugt in ortho-Position oder meta-Position zueinander.

Erfindungsgemäße Kupplerkomponenten werden bevorzugt als mindestens eine Verbindung aus einer der folgenden Klassen ausgewählt:

- m-Aminophenol und/oder dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
- o-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
- o-Aminophenolderivate, wie beispielsweise o-Aminophenol,
- Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzol und/oder deren Derivate,
- Pyridinderivate,
- Pyrimidinderivate,
- Monohydroxyindol-Derivate und/oder Monoaminoindol-Derivate,
- Monohydroxyindolin-Derivate und/oder Monoaminoindolin-Derivate,
- Pyrazolonderivate, wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin oder 6-Amino-benzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,

Gemische aus zwei oder mehrer Verbindungen aus einer oder mehrerer dieser Klassen sind im Rahmen dieser Ausführungsform ebenso erfindungsgemäß.

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



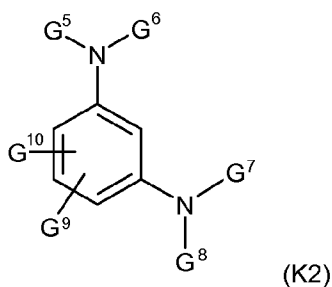
worin

$G^1$  und  $G^2$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_3$  bis  $C_6$ )-Cycloalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Alkenylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Perfluoracylgruppe, eine Aryl-( $C_1$  bis  $C_6$ )-alkylgruppe, eine Amino-( $C_1$  bis  $C_6$ )-alkylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_6$ )-Dialkylamino-( $C_1$  bis  $C_6$ )-alkylgruppe oder eine ( $C_1$  bis  $C_6$ )-Alkoxy-( $C_1$  bis  $C_6$ )-alkylgruppe, wobei  $G^1$  und  $G^2$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen, sechsgliedrigen oder siebengliedrigen Ring bilden können,

$G^3$  und  $G^4$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkoxygruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_6$ )-Alkyox-( $C_2$  bis  $C_6$ )-alkoxygruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe.

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

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



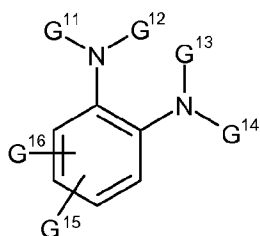
worin

$G^5$ ,  $G^6$ ,  $G^7$  und  $G^8$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_3$  bis  $C_6$ )-Cycloalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Alkenylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine Aryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine Heteroaryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Perfluoracylgruppe, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden

$G^9$  und  $G^{10}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine  $\omega$ -(2,4-Diaminophenyl)-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine  $\omega$ -(2,4-Diaminophenoxy)-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkoxygruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_2$  bis  $C_4$ )-alkoxygruppe, eine Arylgruppe, eine Heteroarylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkoxygruppe.

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

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



(K3)

worin

$G^{11}$ ,  $G^{12}$ ,  $G^{13}$  und  $G^{14}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_3$  bis  $C_6$ )-Cycloalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Alkenylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine Aryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine Heteroaryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Perfluoracylgruppe, oder gemeinsam mit dem

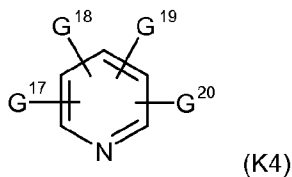
Stickstoffatom einen fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Heterozyklus bilden

$G^{15}$  und  $G^{16}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Carboxylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Hydroxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkoxygruppe.

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

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

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



worin

$G^{17}$  und  $G^{18}$  stehen unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe  $-NG^{21}G^{22}$ ,

worin  $G^{21}$  und  $G^{22}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_3$  bis  $C_6$ )-Cycloalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine Aryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe, eine Heteroaryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe,

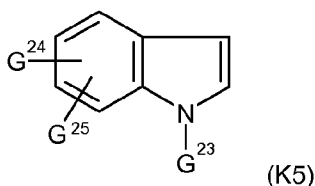
$G^{19}$  und  $G^{20}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe oder eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkoxygruppe.

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

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

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

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



worin

$G^{23}$  steht für ein Wasserstoffatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_3$  bis  $C_6$ )-Cycloalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Alkenylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Aryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe,

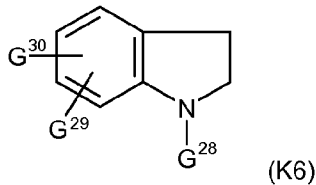
$G^{24}$  steht für eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe  $-NG^{26}G^{27}$ , worin  $G^{26}$  und  $G^{27}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_3$  bis  $C_6$ )-Cycloalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Alkenylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe,

$G^{25}$  Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe,

mit der Maßgabe, dass  $G^{24}$  in meta-Position oder ortho-Position zum Strukturfragment  $NG^{23}$  der Formel bindet.

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

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



worin

$G^{28}$  steht für ein Wasserstoffatom, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_3$  bis  $C_6$ )-Cycloalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Alkenylgruppe, eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Monohydroxyalkylgruppe, eine ( $C_2$  bis  $C_4$ )-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Aryl-( $C_1$  bis  $C_4$ )-alkylgruppe,

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

$G^{30}$  Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe,

mit der Maßgabe, dass  $G^{29}$  in meta-Position oder ortho-Position zum Strukturfragment  $NG^{28}$  der Formel bindet.

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

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

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

Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 7-Hydroxyindolin oder Gemischen dieser Verbindungen oder den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

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

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

Im folgenden werden Beispiele für die als Substituenten der Verbindungen der Formeln (K1) bis (K6) genannten Reste aufgezählt: Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkylreste sind die Gruppen -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Erfindungsgemäße Beispiele für (C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>)-Cycloalkylgruppen sind die Cyclopropyl, die Cyclopentyl und die Cyclohexylgruppe.

Erfindungsgemäße Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxyreste sind -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, insbesondere eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe.

Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylgruppe -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH genannt werden, wobei die Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH bevorzugt ist.

Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer (C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>)-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe.

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

Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen sind insbesondere -NH<sub>2</sub>, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monoalkylaminogruppen, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Dialkylaminogruppen, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Trialkylammoniumgruppen, (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolium und -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Monoalkylaminogruppen sind -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Dialkylaminogruppe sind -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylgruppen sind die Gruppen -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkoxygruppen sind die Gruppen -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Beispiele für Hydroxy-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkoxyreste sind -O-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Beispiele für (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-Aminoalkylreste sind -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

Ein Beispiel für Arylgruppen ist die Phenylgruppe, die auch substituiert sein kann.

Beispiele für Aryl-(C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>)-alkylgruppen sind die Benzylgruppe und die 2-Phenylethylgruppe.

Falls Entwickler- und Kupplerkomponenten dem erfindungsgemäßen Mittel zugesetzt werden, ist es bevorzugt, die Farbstoffvorprodukte naturanaloger Farbstoffe vom Indol- bzw. Indolintyp mit mindestens einer der folgenden Kombinationen von Entwickler und Kupplerkomponenten gemäß Tabelle A zu kombinieren:

Tabelle A: bevorzugte Kombinationen von Entwickler- und Kupplerkomponenten

Kombination	Entwicklerkomponente	Kupplerkomponente
K1	p-Phenylendiaminderivat, bevorzugt gemäß Formel (E1)	Resorcin und Derivate davon
K2	Pyrazolderivat, bevorzugt gemäß Formel (E5)	Resorcin und Derivate davon
K3	Pyrimidinderivat, bevorzugt gemäß Formel (E4)	Resorcin und Derivate davon
K4	Zweikerniger Entwickler bevorzugt gemäß Formel (E2)	Resorcin und Derivate davon
K5	p-Aminophenolderivat bevorzugt gemäß Formel (E3)	m-Phenylendiamin und Derivate davon
K6	Zweikerniger Entwickler bevorzugt gemäß Formel (E2)	m-Phenylendiamin und Derivate davon
K7	p-Phenylendiaminderivat bevorzugt gemäß Formel (E1)	Pyridinderivat
K8	Zweikerniger Entwickler bevorzugt gemäß Formel (E2)	Pyridinderivat
K9	p-Aminophenolderivat bevorzugt gemäß Formel (E3)	Pyridinderivat
K10	Zweikerniger Entwickler bevorzugt gemäß Formel (E2)	m-Aminophenol und Derivate davon
K11	Pyrazolderivat, bevorzugt gemäß Formel (E5)	m-Aminophenol und Derivate davon
K12	p-Phenylendiaminderivat bevorzugt gemäß Formel (E1)	5-(2-Hydroxyethylamino)-2- methyl-phenol

Die jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten gemäß Tabelle A werden bevorzugt aus deren zuvor im Rahmen der jeweiligen Verbindungsklassen genannten bevorzugten individuellen Vertretern und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen ausgewählt. Im Rahmen der speziellen Ausführungsform ist es ganz besonders bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine der folgenden Entwickler/Kuppler-Kombinationen enthalten:

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K1 aus Tabelle A sind:

p-Toluylendiamin und Resorcin

2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und Resorcin

p-Toluylendiamin und 2-Methylresorcin

2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und 2-Methylresorcin

p-Toluylendiamin und 4-Chlorresorcin

2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und 4-Chlorresorcin

2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methylresorcin und 2-Amino-3-hydroxypyridin

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K2 aus Tabelle A sind:

4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol und Resorcin

4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol und 2-Methylresorcin

4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol und 4-Chlorresorcin

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K3 aus Tabelle A sind:

2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und Resorcin

2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und 2-Methylresorcin

2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und 4-Chlorresorcin

4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und Resorcin

4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 2-Methylresorcin

4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 4-Chlorresorcin

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K4 aus Tabelle A sind:

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und Resorcin

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 2-Methylresorcin

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 4-Chlorresorcin

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K5 aus Tabelle A sind:

p-Aminophenol und 2,4-Diaminophenoxyethanol

p-Aminophenol und 2-Amino-1-methoxy-4-(2-hydroxyethylamino)benzol

p-Aminophenol und 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol

4-Amino-3-methylphenol und 2,4-Diaminophenoxyethanol

4-Amino-3-methylphenol und 2-Amino-1-methoxy-4-(2-hydroxyethylamino)benzol

4-Amino-3-methylphenol und 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K6 aus Tabelle A sind:

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 2,4-Diaminophenoxyethanol

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 2-Amino-1-methoxy-4-(2-hydroxyethylamino)benzol

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K7 aus Tabelle A sind:

p-Toluylendiamin und 2-Amino-3-hydroxypyridin

2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und 2-Amino-3-hydroxypyridin

p-Toluylendiamin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin

2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin

2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 2-Methylresorcin

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K8 aus Tabelle A sind:

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 2-Amino-3-hydroxypyridin

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin

Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin

Besonders bevorzugte Kombinationen gemäß K9 aus Tabelle A sind:

p-Aminophenol und 2-Amino-3-hydroxypyridin

4-Amino-3-methylphenol und 2-Amino-3-hydroxypyridin

p-Aminophenol und 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin

4-Amino-3-methylphenol und 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin

p-Aminophenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin

4-Amino-3-methylphenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin

p-Aminophenol und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin

4-Amino-3-methylphenol und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin

Die Kombination aus

i) einem p-Phenylendiaminderivats, bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen der Formel (E1),

ii) einem Pyridinderivat und

iii) Resorcin oder einem Derivat davon,

insbesondere die Kombination 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 2-Methylresorcin, ist in den erfindungsgemäßen Mitteln ganz besonders bevorzugt enthalten.

Bei allen zuvor genannten bevorzugten Kombinationen können ebenfalls die physiologisch verträglichen Salze der entsprechend aufgezählten Verbindungen verwendet werden.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp, im folgenden auch als Kupplerkomponente bezeichnet, sind erfindungsgemäß bevorzugt in einer Menge von 0.01 bis 5 Gew.-%,

insbesondere von 0.1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Färbemittels, enthalten.

Die Farbstoffvorprodukte naturanaloger Farbstoffe (a) und die Entwicklerkomponenten sind bevorzugt in einem Molverhältnis von 10 zu 1 bis 1 zu 2, besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 8 zu 1 bis 2 zu 1, ganz besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 6 zu 1 bis 3 zu 1 in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

Die Kupplerkomponenten und die Entwicklerkomponenten sind bevorzugt in einem Molverhältnis von 8 zu 1 bis 1 zu 2, besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 6 zu 1 bis 2 zu 1, ganz besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 2,5 zu 1 bis 4,5 zu 1 in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

Die Farbstoffvorprodukte naturanaloger Farbstoffe (a) und die Kupplerkomponenten sind bevorzugt in einem Molverhältnis von 2 zu 1 bis 1 zu 2, besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 1,5 zu 1 bis 1 zu 1,5, ganz besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 1,5 zu 1 bis 1 zu 1 in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

Als kosmetisch akzeptabler Träger wird insbesondere ein ansonsten üblicher Träger von Mitteln zur Färbung menschlicher Haare verstanden. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können mit Rücksicht auf die erfindungswesentlichen Merkmale entsprechend bekannter Färbemittel zusammengesetzt sein bzw. die für diese üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Beispiele weiterer geeigneter und erfindungsgemäß bevorzugter Inhaltsstoffe sind nachstehend angegeben.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Komponenten bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch Tabletten-förmige Formulierung zu integrieren.

Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

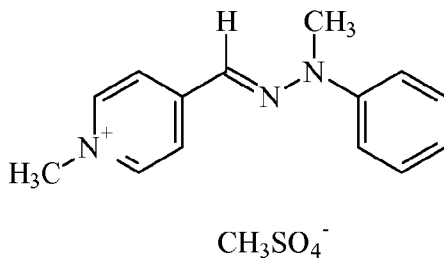
Eine allgemeine Zusammensetzung ist nachstehend angegeben, mit der Maßgabe, dass das erfindungsgemäße Stoffmengenverhältnis von Verbindung A zu Verbindung B eingehalten wird:

Neben den erfindungsgemäßen Verbindungen können die erfindungsgemäßen Färbemittel in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zur Nuancierung einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 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-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

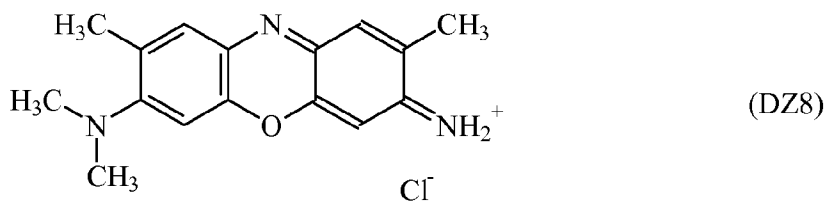
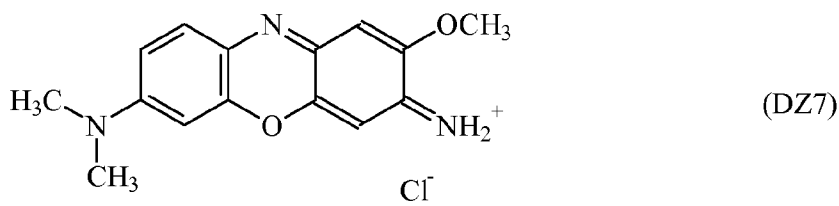
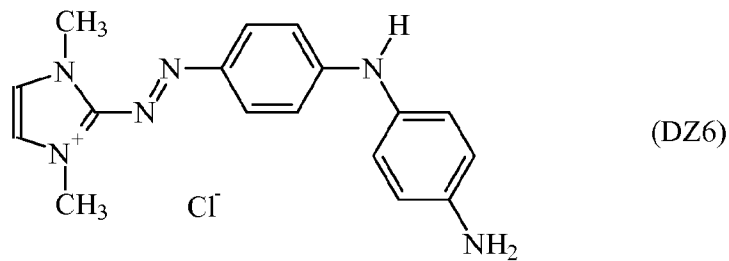
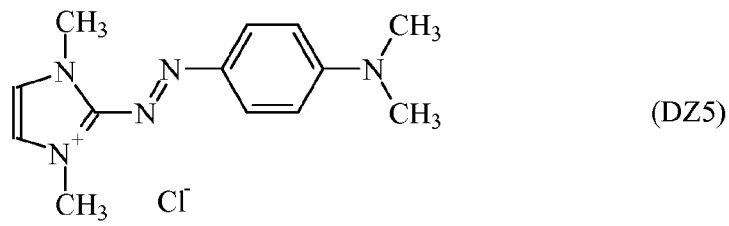
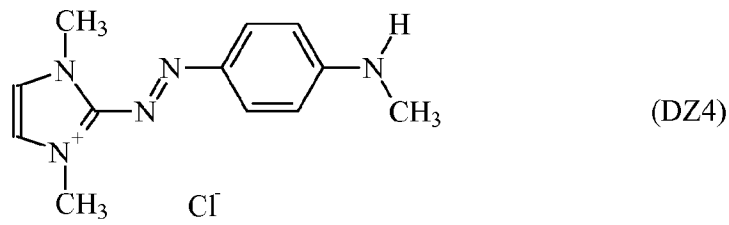
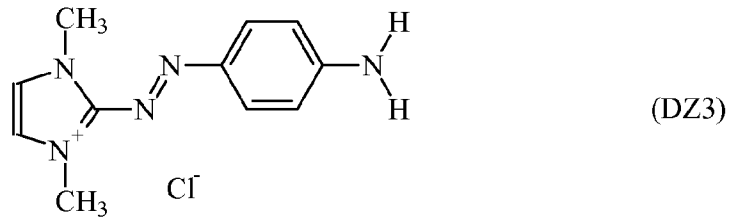
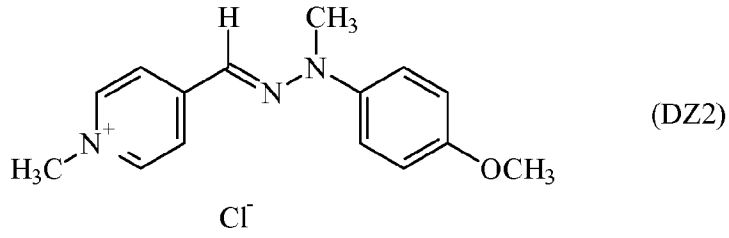
Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

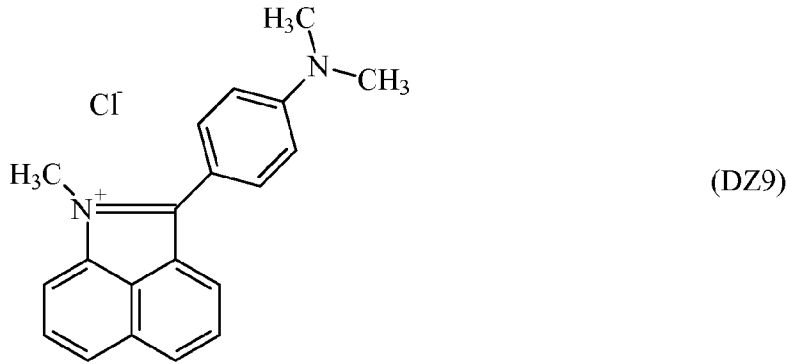
- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatische Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und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

Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe 3. sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



(DZ1)





Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5), die auch unter den Bezeichnungen Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51 bekannt sind, sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe 3.

Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter der Marke Arianor<sup>®</sup> vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

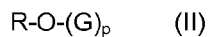
Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

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

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

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

- anionische Alkyloligoglykoside bzw. anionische Alkenyloligoglykosid-Derivate, ausgewählt aus Alkyl- und/oder Alkenyl-Oligoglykosidcarboxylaten, -sulfaten, -phosphaten und/oder -isethionaten, die sich von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden der allgemeinen Formel (II) ableiten,



mit der Bedeutung

R  $C_{6-22}$ -Alkyl oder  $C_{6-22}$ -Alkenyl,

G Glykosideinheit, die sich von einem Zucker mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableitet,

p Zahl von 1 bis 10,

insbesondere das Laurylglucosidcarboxylat, wie es als Plantapon® LGC von Cognis Deutschland erhältlich ist,

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

- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O-(Z)<sub>X</sub>. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

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

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R<sup>1</sup> enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R<sup>1</sup>

- im Wesentlichen aus C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkylgruppen,
- im Wesentlichen aus C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylgruppen,
- im Wesentlichen aus C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen oder

- im Wesentlichen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen besteht.

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

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

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

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

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

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils

etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß können als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt werden.

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

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Marken Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> und Armocare<sup>®</sup> vertrieben. Die Produkte Armocare<sup>®</sup> VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart<sup>®</sup> F-75 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

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

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

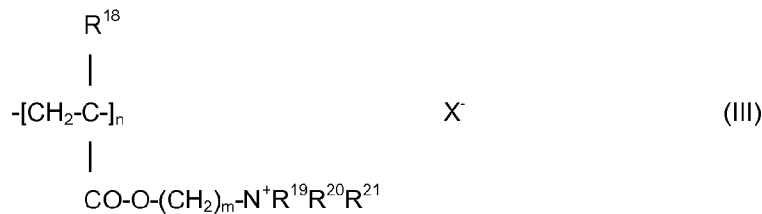
Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen,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

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich mindestens ein kationisches und oder mindestens ein amphoter Polymer.

Unter kationischen Polymeren sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette Gruppen aufweisen, welche „temporär“ oder „permanent“ kationisch sein kann. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C<sub>1-4</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (III),



in der  $R^{18} = -H$  oder  $-CH_3$  ist,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  und  $R^{21}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $C_{1-4}$ -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen,  $m = 1, 2, 3$  oder  $4$ ,  $n$  eine natürliche Zahl und  $X^-$  ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (III) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- $R^{18}$  steht für eine Methylgruppe
- $R^{19}$ ,  $R^{20}$  und  $R^{21}$  stehen für Methylgruppen
- $m$  hat den Wert 2.

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

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

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

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (III) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure- $C_{1-4}$ -alkylester und Methacrylsäure- $C_{1-4}$ -alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben

beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwäßrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

*Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise*

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

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2 (z.B. Mirapol® A-15 der Firma Rhodia),
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls

erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix<sup>®</sup> VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat<sup>®</sup>ASCP 1011, Gafquat<sup>®</sup>HS 110, Luviquat<sup>®</sup>8155 und Luviquat<sup>®</sup> MS 370 erhältlich sind.

Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten „temporär kationischen“ Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen<sup>®</sup> CMF, Hydagen<sup>®</sup> HCMF, Kytamer<sup>®</sup> PC und Chitolam<sup>®</sup> NB/101 im Handel frei verfügbar sind. Chitosane sind deacetylierte Chitine, die in unterschiedlichen Deacetylierungsgraden und unterschiedlichen Abbaugraden (Molekulargewichten) im Handel erhältlich sind. Ihre Herstellung ist z.B. in DE 44 40 625 A1 und in DE 1 95 03 465 A1 beschrieben.

Besonders gut geeignete Chitosane weisen einen Deacetylierungsgrad von wenigstens 80 % und ein Molekulargewicht von  $5 \cdot 10^5$  bis  $5 \cdot 10^6$  (g/mol) auf.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Zubereitungen muss das Chitosan in die Salzform überführt werden. Dies kann durch Auflösen in verdünnten wässrigen Säuren erfolgen. Als Säuren sind sowohl Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure als auch organische Säuren, z.B. niedermolekulare Carbonsäuren, Polycarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren geeignet. Weiterhin können auch höhermolekulare Alkylsulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren oder Organophosphorsäuren verwendet werden, soweit diese die erforderliche physiologische Verträglichkeit aufweisen. Geeignete Säuren zur Überführung des Chitosans in die Salzform sind z.B. Essigsäure, Glycolsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure, Benzoesäure oder Salicylsäure. Bevorzugt werden niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Glycolsäure oder Milchsäure verwendet.

Unter dem Begriff amphotere Polymere werden solche Polymere verstanden,

- die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind,
- zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup>-Gruppen oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, sowie
- Polymere, die -COOH-Gruppen oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Die in der Aufzählung genannten Polymere mit quartären Ammoniumgruppen werden erfindungsgemäß bevorzugt als amphotere Polymere eingesetzt.

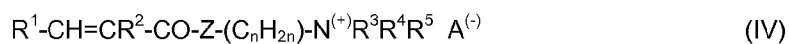
Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer<sup>®</sup> erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-

(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

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

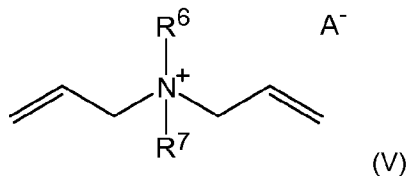
Erfindungsgemäß bevorzugte amphotere und/oder kationische Polymere sind solche Polymerisate, in denen sich eine kationische Gruppe ableitet von mindestens einem der folgenden Monomere:

(M1) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (IV),



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

(M2) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (V),



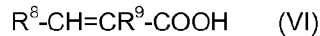
worin  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander stehen für eine ( $C_1$  bis  $C_4$ )-Alkylgruppe, insbesondere für eine Methylgruppe und  $A^-$  das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

Wenn sich eine kationische Gruppe der amphoteren bzw. kationischen Polymerisate vom Monomer des Typs (M1) ableitet, stehen in Formel (IV) die Reste  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  bevorzugt für Methylgruppen, Z ist bevorzugt eine NH-Gruppe und  $A^{(-)}$  bedeutet bevorzugt ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion. Besonders bevorzugt ist es in diesem Falle Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid als Monomer (M1) zu verwenden.

In Formel (V) steht  $A^-$  bevorzugt für ein Halogenidion, insbesondere für Chlorid oder Bromid.

Bevorzugte erfindungsgemäße amphotere Polymere sind Polymere, deren anionische Gruppe sich von mindestens einem Monomeren (M3) ableitet

(M3) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (VI) bzw. deren Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure,



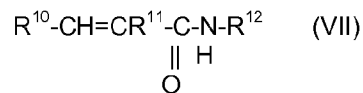
in denen  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Als Monomeres (M3) wird für die erfindungsgemäß bevorzugten amphoteren Polymerisate Acrylsäure verwendet.

Besonders bevorzugte amphotere Polymere sind Copolymere, aus mindestens einem Monomer (M1) bzw. (M2) mit dem Monomer (M3), insbesondere Copolymere aus den Monomeren (M2) und (M3). Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendete amphotere Polymere sind Copolymerisate aus Diallyl-dimethylammoniumchlorid und Acrylsäure. Diese Copolymerisate werden unter der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-22 unter anderem mit dem Handelsnamen Merquat<sup>®</sup> 280 (Nalco) vertrieben.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen amphoteren Polymere neben einem Monomer (M1) oder (M2) und einem Monomer (M3) zusätzlich ein Monomer (M4)

(M4) monomere Carbonsäureamide der allgemeinen Formel (VII),



in denen  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind und  $R^{12}$  für ein Wasserstoffatom oder eine ( $C_1$ - bis  $C_8$ )-Alkylgruppe steht, enthalten.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendete amphotere Polymere auf Basis eines Comonomers (M4) sind Terpolymere aus Diallyldimethylammoniumchlorid, Acrylamid und Acrylsäure. Diese Copolymerisate werden unter der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-39 unter anderem mit dem Handelsnamen Merquat<sup>®</sup> Plus 3330 (Nalco) vertrieben.

Besonders bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

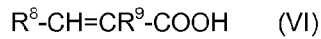
(i) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (IV),



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

und

(ii) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (VI),



in denen  $R^0$  und  $R^9$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser besonders bevorzugten Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (i) eingesetzt werden, bei denen  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und  $A^{(-)}$  ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (i). Als Monomeres (ii) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die amphoteren Polymere können generell sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Ferner können die erfindungsgemäßen Färbemittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- amphiphile Polymere, wie beispielsweise die Polymere gemäß der INCI-Bezeichnung: Bezeichnungen Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer, Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer, Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Ceteth-20 Methacrylate Copolymer, Acrylates/Laureth-25 Methacrylate Copolymer, Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer, Acrylates/Palmeth-25 Itaconate Copolymer, Acrylates/Steareth-50 Acrylate Copolymer, Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Copolymer, Acrylates/Stearyl Methacrylate Copolymer, Acrylates/Vinyl Isodecanoate Crosspolymer,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline,

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennnessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft,
- Antioxidantien,

enthalten.

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

Erfindungsgemäß kann aber das Färbemittel auch zusammen mit einem Oxidationsaktivator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte durch den Luftsauerstoff aktiviert. Die Oxidationsaktivatoren sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Carbamaten, Carbonsäureestern oder deren Salze, Aldehyden, insbesondere aliphatischen Aldehyden, 1,3-Dihydroxyaceton, Imidazol und seinen Derivaten, Alkali- und Ammoniumperoxidisulfaten, Metallionen, Iodiden, Chinonen und Enzymen.

Da die oxidative Färbung durch Luftsauerstoff ausgebildet wird, kann es erfindungsgemäß vorteilhaft sein, als Oxidationsaktivator Metallionen zu verwenden.

Geeignete Metallionen sind beispielsweise  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Al^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes oder in Form einer Komplexverbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

Die Aktivatoren sind bevorzugt in Mengen von 0.01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Färbemittels, in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkzeit von in der Regel 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger kosmetischer Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, bei dem ein erfindungsgemäßes Haarfärbemittel auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

Die Einwirkzeit beträgt bevorzugt 1 bis 30 Minuten, besonders bevorzugt 1 bis 15 Minuten, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 Minuten.

Zur graduellen Anpassung von ergrautem Haar an die ursprüngliche Naturhaarfarbe eines Probanden ist es erfindungsgemäß bevorzugt, das ergraute Haar in Abständen von einem bis mehreren Tagen, insbesondere 1 bis 14 Tagen, wiederholt wie oben beschrieben mit dem

erfindungsgemäßen Mittel des ersten Erfindungsgegenstandes zu behandeln. Bei dieser kontinuierlichen Wiederholung des erfindungsgemäßen Verfahrens sollten allerdings geringere Einwirkzeiten von bevorzugt 1 bis 15 Minuten, besonders bevorzugt 2 bis 10 Minuten, ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 Minuten, eingehalten werden.

Bei Probanden mit teilweise ergrautem Haar kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, nur die ergrauten Haarpartien mit dem erfindungsgemäßen Mittel des ersten Erfindungsgegenstandes zu behandeln. Zu diesem Zweck bedient sich der Proband selbst oder ein Friseur einer Applikationshilfe, bevorzugt in Form eines kleinen Pinsels oder einer Mascarabürste. Hier ist es erfindungsgemäß bevorzugt, die oben beschriebene wiederholte Anwendung zur graduellen Farbanpassung zu wählen.

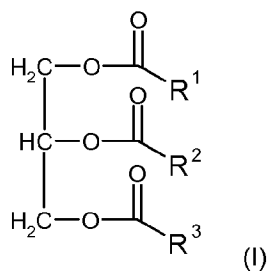
Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird zu gewerblichen Zwecken in einer Verkaufseinheit angeboten. Diese Verkaufseinheit (Kit) enthält mindestens einen Container, der das erfindungsgemäße Mittel des ersten Erfindungsgegenstands enthält. Wenn der Verbraucher das Verfahren zur graduellen Anpassung der Haarfarbe wählen soll, so kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, dass das Kit für jede beabsichtigte Anwendung einen separaten Container enthaltend das erfindungsgemäße Mittel der ersten Erfindungsgegenstandes, enthält. Folglich würde das Kit in letztgenannter Ausführungsform mehr als einen Container mit dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

Das Kit kann zusätzlich Applikationshilfen enthalten, insbesondere die zuvor beschriebenen Applikationshilfen.

Das Kit kann zusätzlich Schutzhandschuhe enthalten.

Das Kit kann weiterhin zusätzlich einen Konditioner und/oder ein Shampoo enthalten.

Ein dritter Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von Triglyzeriden der Formel (I)



worin

mindestens zwei der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  stehen unabhängig voneinander für Pentadec-8-enyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8,11-dienyl, Heptadeca-8,11,14-trienyl, Tricos-14-enyl oder Hencos-11-enyl und

höchstens ein Rest der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  steht für mindestens eine ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkylgruppe,  $C_{11}$  bis  $C_{25}$ -Alkenylgruppe, ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkandienyl-gruppe oder ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkantrienylgruppe,

zur Farbintensivierung von Färbungen keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, wobei die Färbung durch Luftoxidation mindestens eines Indol- und/oder Indolinderivats als Farbstoffvorprodukts eines naturanalogen Farbstoffs ausgebildet wird.

Dabei ist es wiederum bevorzugt, besage Triglyzeride zur Farbintensivierung von Färbungen auf ergrautem Haar zu verwenden.

Beispiele

Es wurden folgende erfindungsgemäße Färbemittelrezepturen E1 bis E5 und die Vergleichsrezeptur V1 (siehe Tabelle 1) hergestellt. Dabei fanden folgende Rohstoffe Verwendung:

Hydrenol <sup>®</sup> D	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (Cognis Deutschland)
Lorol <sup>®</sup> techn.	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (Cognis Deutschland)
Eumulgin <sup>®</sup> B 1	Cetylstearylalkohol mit 12 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-12) (Cognis Deutschland)
Eumulgin <sup>®</sup> B 2	Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (Cognis Deutschland)
Akypo <sup>®</sup> Soft 45 NV	C <sub>12-14</sub> -Fettalkohol Essigsäure Natrium Salz mit 4.5 Einheiten Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth-5 Carboxylate), Aktivsubstanz 21%, (KAO)
Texapon <sup>®</sup> K 14 S	Laurylmyristylethersulfat Natrium Salz mit 3 Einheiten Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Sodium Myreth Sulfate), Aktivsubstanz 70%, (Cognis Deutschland)
Plantacare <sup>®</sup> 1200 UP	C <sub>12-16</sub> Alkylglucosid (INCI-Bezeichnung: Lauryl Glucoside), 51% Aktivsubstanz, (Cognis Deutschland)
Eutanol <sup>®</sup> G	2-Octyldodecanol (INCI-Bezeichnung: Octyldodecanol) (Cognis Deutschland)
AMP <sup>®</sup> 95	2-Amino-2-methylpropan-1-ol (INCI-Bezeichnung: Aminomethyl Propanol) (DOW)
Polymer W 37194	ca. 20Gew.-% Aktivsubstanzgehalt in Wasser; INCI-Bezeichnung: Acrylamidopropyltrimonium Chloride/Acrylates Copolymer (Stockhausen)
Texapon <sup>®</sup> NSO UP	Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (Cognis)
Dehyton <sup>®</sup> K	N,N-Dimethyl-N-(C8-18-kokosamidopropyl)ammonium-acetobetain (ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (Cognis)
Edenor <sup>®</sup> C14	Myristinsäure (INCI-Bezeichnung: MYRISTIC ACID) (Cognis)
Plantapon <sup>®</sup> LGC sorb	ca. 28-34% Aktivsubstanzgehalt in Wasser; INCI-Bezeichnung: Lauryl Glucose Carboxylate, Lauryl Glucoside (Cognis)
Timiron <sup>®</sup> Bronze MP-60	Effektpigmentprodukt enthaltend 59-69 % Glimmer, 31-39 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und 2-3% TiO <sub>2</sub> ; Mittlere Teilchendichte 22-37 µm (INCI-Bezeichnung: Mica, CI 77491 (Iron Oxides), CI 77891 (Titanium Dioxide)) (Merck)
Aprikosenkernöl	Apricot Kernel Oil RBDW (Jan Dekker International)
Mandelkernöl	Mandelöl (Art.Nr. 455002-05173; Worlée-Chemie GmbH)
Traubenkernöl	INCI: Grape seed oil; (Henry Lamotte GmbH)
Hagebuttenkernöl	INCI: Rosa Canina; (Vertiebt durch Paninkert Chem.-pharm. Vertriebsgesellschaft mbH)

Tabelle 1: Haarfärbemittel

Rohstoffe	E1	E2	E3	V1
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Hydrenol® D	10,0	10,0	10,0	10,0
Lorol® techn.	2,4	2,4	2,4	2,4
Eumulgin® B 1	0,5	0,5	0,5	0,5
Eumulgin® B 2	0,5	0,5	0,5	0,5
Akypo® Soft 45 NV	10,0	10,0	10,0	10,0
Texapon® K 14 S	2,8	2,8	2,8	2,8
Plantacare® 1200 UP	2,0	2,0	2,0	2,0
Eutanol® G	1,0	1,0	1,0	1,0
L-Arginin	1,1	1,1	1,1	1,1
Aprikosenkernöl	0,1	-	-	-
Mandelkernöl	-	0,1	-	-
Traubenkernöl	-	-	0,1	-
Ascorbinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2
5,6-DihydroxyindolinHBr	1,6	1,6	1,6	1,6
Ammoniak (25%ige wässrige Lösung)	----- ad pH 9,6 ----->			
Parfum	0,3	0,3	0,3	0,3
Wasser	----- ad 100 ----->			

Pro Haarfärbemittel gemäß Tabelle 1 wurde eine Strähne (zu 80% meliertes Humanhaar: „Euronaturhaar“ der Fa. Kerling) mit dem besagten Mittel über einem Zeitraum von 5 Minuten inkubiert (4 g Haarfärbemittel pro 1 g Haar). Die Strähnen wurden mit einer identischen Menge Wasser gespült und an der Luft getrocknet.

Mit dem bloßen Auge war zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Färbungen E1 bis E3 allesamt eine intensivere Färbung aufwiesen, als die Färbung der Strähne, die mit der Rezeptur V1 erhalten wurde.

Die Strähnen wurden nach der Färbung mit dem Messgerät Spectraflash SF 450 der Firma Datacolor farbmetrisch vermessen und die jeweiligen L-Werte bestimmt. L nimmt als Maß für die Helligkeit der Farbe einen Wert von 0 bis 100 ein, wobei der Wert 0 für weiß (hell) und der Wert 100 für schwarz (dunkel) steht.

Der dL-Wert berechnet sich nach

$$dL = L\text{-Wert}_{\text{Färbung Vergleich}} - L\text{-Wert}_{\text{Färbung mit einer erfindungsgemäßen Rezeptur}}$$

Der dL-Wert ist ein Vergleichsmaß für die Farbtiefe der erfindungsgemäßen Färbemittel. Die Messergebnisse entsprechen dem Eindruck nach Augenschein und sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Ein negativer dL-Wert weist eine Färbung mit einer verbesserten Farbtiefe auf.

Tabelle 2: dL-Werte

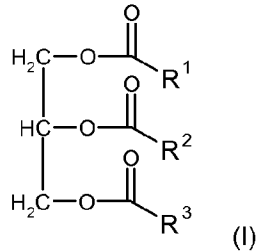
	E1	E2	E3
dL-Wert	-2.79	-2.01	-3.34

Folgende Rezepturen stehen ebenso exemplarisch für die Erfindung und eignen sich zu deren Durchführung:

Rohstoffe	E4 [Gew.-%]	E5 [Gew.-%]	E6 [Gew.-%]	E7 [Gew.-%]
Hydrenol <sup>®</sup> D	6,67	9,0	9,0	-
Cetearylalkohol	-	-	-	7,5
Lorol <sup>®</sup> techn.	2,4	3,0	3,0	2,5
Eutanol <sup>®</sup> G	1,0	-	-	-
Eumulgin <sup>®</sup> B 1	0,6	0,5	0,5	-
Eumulgin <sup>®</sup> B 2	0,6	0,5	0,5	2,0
Texapon <sup>®</sup> NSO UP	20,0	7,0	7,0	-
Akypo <sup>®</sup> Soft 45 NV	10,0	-	-	-
Plantacare <sup>®</sup> 1200 UP	2,0	-	-	-
Dehyton <sup>®</sup> K	-	-	5,0	-
Edenor <sup>®</sup> C14	-	0,5	0,5	-
Kaliumhydroxid	-	1,2	1,2	-
Isostearinsäure	-	2,0	2,0	-
Plantapon <sup>®</sup> LGC sorb	-	5,0	-	-
2-Phenoxyethanol	0,5	0,5	0,5	0,5
Methylparaben	0,2	0,2	0,2	0,2
Propylparaben	0,2	0,2	0,2	0,2
L-Arginin	0,1	0,3	0,3	0,3
Aprikosenkernöl	0,1	-	-	-
Traubenkernöl	-	0,1	-	-
Hagebuttenkernöl	-	-	0,1	-
Glycerintrioleat	-	-	-	0,1
Polymer W 37194	1,0	1,0	1,0	1,0
Ascorbinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2
5,6-Dihydroxyindolin HBr	1,0	1,0	1,0	1,0
Ammoniak (25%ige wässrige Lösung)	0,65	0,65	0,65	0,65
Timiron <sup>®</sup> Bronze MP-60	1,0	1,0	1,0	1,0
Parfum	0,3	0,3	0,3	0,3
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Patentansprüche

1. Mittel zur durch Luftsauerstoff induzierten Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, das in einem kosmetisch akzeptablen Träger
  - (a) als Farbstoffvorprodukt eines naturanalogen Farbstoffs mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat und
  - (b) mindestens ein Triglyzerid der Formel (I) enthält,



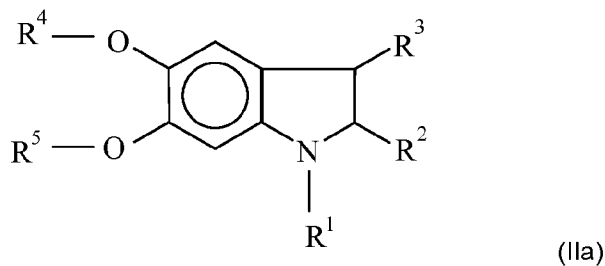
worin

mindestens zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  stehen unabhängig voneinander für Pentadec-8-enyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8,11-dienyl, Heptadeca-8,11,14-trienyl, Tricos-14-enyl oder Hencos-11-enyl und

höchstens ein Rest der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  steht für mindestens eine ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkylgruppe, ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkenylgruppe, ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkandienylgruppe oder ( $C_{11}$  bis  $C_{25}$ )-Alkantrienylgruppe,

mit der Maßgabe, dass kein zusätzliches Oxidationsmittel für die farbbildenden Komponenten enthalten ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Indolinderivate des Merkmals (a) ausgewählt werden aus Verbindungen gemäß Formel (IIa) und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen mit einer organischen oder anorganischen Säure,

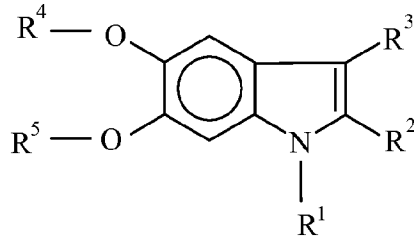


worin

- $R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxy-alkylgruppe,
- $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,

- $R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und
- $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Indolderivate des Merkmals (a) ausgewählt werden aus Verbindungen gemäß Formel (IIb) und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen mit einer organischen oder anorganischen Säure,



(IIb)

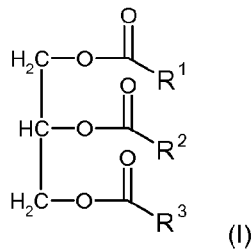
worin

- $R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,
  - $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
  - $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,
  - $R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe und
  - $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffvorprodukte des naturanaloges Farbstoffs (a) in einer Menge von 0.01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels enthalten sind.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gemäß Formel (I) unabhängig voneinander stehen für Pentadec-8-enyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8,11-dienyl, Heptadeca-8,11,14-trienyl, Tricos-14-enyl oder Hencos-11-enyl.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Quelle der Verbindungen der Formel (I) mindestens ein Fruchtkernöl, insbesondere Aprikosenkernöl, Mandelöl, Traubenkernöl oder Hagebuttenkernöl, enthalten ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Triglyzeride der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels, enthalten sind.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Alkalisierungsmittel enthalten ist.

9. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalisierungsmittel aus der Gruppe ausgewählt wird, die gebildet wird, aus Ammoniak, basischen Aminosäuren, Alkalihydroxiden, Alkanolaminen, Alkalimetallmetasilikaten, Alkaliphosphaten und Alkalihydrogenphosphaten.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert zwischen pH 5,5 bis 12, insbesondere zwischen pH 7 und pH 11,5 besitzt.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp enthalten ist.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp in einer Menge von 0.01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels enthalten sind.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp enthalten ist.
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp in einer Menge von 0.01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Färbemittels, enthalten sind.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffvorprodukte naturanaloger Farbstoffe (a) und die Entwicklerkomponenten in einem Molverhältnis von 10 zu 1 bis 1 zu 2, besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 8 zu 1 bis 2 zu 1, ganz besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 6 zu 1 bis 3 zu 1 enthalten sind.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die die Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem Molverhältnis von 8 zu 1 bis 1 zu 2, besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 6 zu 1 bis 2 zu 1, ganz besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 2,5 zu 1 bis 4,5 zu 1 enthalten sind.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffvorprodukte naturanaloger Farbstoffe (a) und die Kupplerkomponenten in einem Molverhältnis von 2 zu 1 bis 1 zu 2, besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 1,5 zu 1 bis 1 zu 1,5, ganz besonders bevorzugt in einem Molverhältnis von 1,5 zu 1 bis 1 zu 1 enthalten sind.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein Tensid enthält, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus anioni-

schen Tensiden, zwitterionischen Tensiden, ampholytischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und kationischen Tensiden.

19. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein kationisches Polymer und/oder mindestens ein amphoteres Polymer enthält.
20. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, bei dem ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 19 auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.
21. Verwendung von Triglyzeriden der Formel (I)



worin

mindestens zwei der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  stehen unabhängig voneinander für Pentadec-8-enyl, Heptadec-8-enyl, Heptadeca-8,11-dienyl, Heptadeca-8,11,14-trienyl, Tricos-14-enyl oder Hencos-11-enyl und

höchstens ein Rest der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  steht für mindestens eine ( $\text{C}_{11}$  bis  $\text{C}_{25}$ )-Alkylgruppe,  $\text{C}_{11}$  bis  $\text{C}_{25}$ -Alkenylgruppe, ( $\text{C}_{11}$  bis  $\text{C}_{25}$ )-Alkandienylgruppe oder ( $\text{C}_{11}$  bis  $\text{C}_{25}$ )-Alkantrienylgruppe,

zur Farbintensivierung von Färbungen keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, wobei die Färbung durch Luftoxidation mindestens eines Indol- und/oder Indolinderivats als Farbstoffvorprodukts eines naturanalogen Farbstoffs ausgebildet wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/060959

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. A61K8/37      A61K8/49      A61K8/92      A61Q5/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 731 196 A (HENKEL KGAA [DE]) 13 December 2006 (2006-12-13) paragraph [0096]; claims	1-21
X	US 2004/064901 A1 (KLEEN ASTRID [DE] ET AL) 8 April 2004 (2004-04-08) paragraph [0326]; claim 3	1-21
X	US 2003/028978 A1 (SCHULZE ZUR WIESCHE ERIK [DE] ET AL) 13 February 2003 (2003-02-13) paragraph [0208]; claims	1-21
X	US 6 537 330 B1 (HOEFFKES HORST [DE] ET AL) 25 March 2003 (2003-03-25) claims	1-21
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">23 März 2009</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">30/03/2009</p>	
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  <p style="text-align: center;">Miller, Bernhard</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/060959

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/055966 A (DAEBONG LS LTD [KR]; SHIM CHANG-KOO [KR]; PARK JONG-HO [KR]; CHUNG SAN) 23 June 2005 (2005-06-23) page 8, lines 10-23 -----	1-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/060959

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1731196	A	13-12-2006	DE 102005025494 A1	14-12-2006
US 2004064901	A1	08-04-2004	AT 372106 T	15-09-2007
			AU 2183702 A	27-05-2002
			AU 2002221837 B2	09-03-2006
			CA 2429408 A1	23-05-2002
			CN 1474682 A	11-02-2004
			WO 0239966 A2	23-05-2002
			EP 1335696 A2	20-08-2003
			HU 0301961 A2	29-09-2003
			JP 2004522709 T	29-07-2004
			PL 361590 A1	04-10-2004
US 2003028978	A1	13-02-2003	AT 366602 T	15-08-2007
			AU 1864001 A	03-07-2001
			CN 1411362 A	16-04-2003
			WO 0145655 A1	28-06-2001
			EP 1242037 A1	25-09-2002
			JP 2003518029 T	03-06-2003
US 6537330	B1	25-03-2003	US 2003131425 A1	17-07-2003
WO 2005055966	A	23-06-2005	AU 2003285791 A1	29-06-2005

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/060959

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. A61K8/37      A61K8/49      A61K8/92      A61Q5/10		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K A61Q		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betř. Anspruch Nr.
X	EP 1 731 196 A (HENKEL KGAA [DE]) 13. Dezember 2006 (2006-12-13) Absatz [0096]; Ansprüche	1-21
X	US 2004/064901 A1 (KLEEN ASTRID [DE] ET AL) 8. April 2004 (2004-04-08) Absatz [0326]; Anspruch 3	1-21
X	US 2003/028978 A1 (SCHULZE ZUR WIESCHE ERIK [DE] ET AL) 13. Februar 2003 (2003-02-13) Absatz [0208]; Ansprüche	1-21
X	US 6 537 330 B1 (HOEFFKES HORST [DE] ET AL) 25. März 2003 (2003-03-25) Ansprüche	1-21
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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* älteres Dokument, 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 anderen 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. März 2009		30/03/2009
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  Miller, Bernhard

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/060959

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/055966 A (DAEBONG LS LTD [KR]; SHIM CHANG-KOO [KR]; PARK JONG-HO [KR]; CHUNG SAN) 23. Juni 2005 (2005-06-23) Seite 8, Zeilen 10-23 -----	1-21

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1731196	A	13-12-2006	DE 102005025494 A1	14-12-2006
US 2004064901	A1	08-04-2004	AT 372106 T	15-09-2007
			AU 2183702 A	27-05-2002
			AU 2002221837 B2	09-03-2006
			CA 2429408 A1	23-05-2002
			CN 1474682 A	11-02-2004
			WO 0239966 A2	23-05-2002
			EP 1335696 A2	20-08-2003
			HU 0301961 A2	29-09-2003
			JP 2004522709 T	29-07-2004
			PL 361590 A1	04-10-2004
US 2003028978	A1	13-02-2003	AT 366602 T	15-08-2007
			AU 1864001 A	03-07-2001
			CN 1411362 A	16-04-2003
			WO 0145655 A1	28-06-2001
			EP 1242037 A1	25-09-2002
			JP 2003518029 T	03-06-2003
US 6537330	B1	25-03-2003	US 2003131425 A1	17-07-2003
WO 2005055966	A	23-06-2005	AU 2003285791 A1	29-06-2005