(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
16. August 2007 (16.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/090527 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
A61K 8/22 (2006.01) *A61Q 5/04* (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01) *A61Q 5/08* (2006.01)
A61K 8/63 (2006.01) *A61Q 5/10* (2006.01)
A61K 8/97 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/000662

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2007 (26.01.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 005 767.8 7. Februar 2006 (07.02.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **REICHERT, Anja** [DE/DE]; Possbergweg 75, 40629 Düsseldorf (DE). **GOUTSIS, Konstantin** [DE/DE]; Pescher Strasse 22, 41812 Erkelenz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2007/090527 A2

(54) **Title:** OXIDATIVE HAIR TREATING AGENT HAVING A GINSENG EXTRACT

(54) **Bezeichnung:** OXIDATIVE HAARBEHANDLUNGSMITTEL MIT GINSENGEXTRAKT

(57) **Abstract:** The invention relates to oxidation-stable compositions which contain, in addition to at least one oxidation agent, a ginseng extract in a cosmetic support. Said compositions are used to reduce hair damage, skin-ageing and skin irritations induced by the oxidation agent, in addition to improving the elasticity of the skin. The effects of the extracts can be obtained during the oxidative hair treatment in the presence of an oxidation agent.

(57) **Zusammenfassung:** Oxidationsstabile Zusammensetzungen, die in einem kosmetischen Träger neben mindestens einem Oxidationsmittel zusätzlich Ginsengextrakt enthalten, dienen der Verminderung der durch das Oxidationsmittel induzierten Haarschädigung, Hautalterung und Hautreizung sowie der Verbesserung der Hautelastizität. Die Wirkungen des Extraktes können bereits während der oxidativen Haarbehandlung in Gegenwart eines Oxidationsmittels erzielt werden.

„Oxidative Haarbehandlungsmittel mit Ginsengextrakt"

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die in einem kosmetischen Träger neben mindestens einem Oxidationsmittel zusätzlich Ginsengextrakt enthalten, ein Haarbehandlungsverfahren mit dieser Zusammensetzung, sowie die Verwendung dieser Mittel zur Verminderung der durch das Oxidationsmittel induzierten Haarschädigung, Hautalterung, Hautreizung und dem Rückgang der Hautelastizität.

Oxidativwirkende Mittel finden einen weiten Anwendungsbereich in der Haarkosmetik. Neben der durch Oxidation eingeleiteten Farbveränderung des Haars durch Oxidationshaarfärbemittel oder Haarbleichmittel werden oxidationsmittelhaltige Kosmetika im Rahmen der Anwendungsform einer Dauerwelle als Formfixierung genutzt.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, Pelzen und Fellen spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Eine bestimmte Entwicklersubstanz kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklersubstanz zu einer Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkom-

ponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Bei ihrer Anwendung in Haarfärbemitteln sollen sie bereits bei Temperaturen unterhalb 40°C ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, wobei keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß von Haarshampoos und chemischen Reduktionsmitteln, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Haarbleichmittel enthalten meist neben einem Oxidationsmittel zusätzlich Bleichverstärker, die die oxidative Entfärbung des natürlichen Pigments Melanin unterstützen und somit das Aufhellergebnis verbessern.

Durch das reduktiv wirkende Wellmittel einer Dauerwellbehandlung werden Disulfidbrücken des Haarkeratins gespalten. Oxidationsmittelhaltige Fixiermittel, ermöglichen es, diese Disulfidbrücken nach der Haarumformung an anderer Stelle neu zu knüpfen und auf diese Art die Formgebung der neuen Frisur zu fixieren.

Die oxidativen Kosmetika wirken sich leider nicht ausschließlich auf die im Rahmen der jeweiligen Anwendungsform angestrebte Veränderung der Zielparameter aus. Manchmal mehr, manchmal weniger können weitere kosmetische Parameter nachteilig beeinflusst werden. Diese weiteren Parameter ordnen sich einerseits dem Zielsubstrat selbst zu (hier: der keratinhaltigen Faser), andererseits sind Parameter aller weiteren Substrate betroffen, deren Kontakt mit dem oxidativen Kosmetikum sich im Zuge der Anwendung nicht vermeiden lässt (hier: die Haut). Die mögliche Schädigung der Haarstruktur, sowie eine Verschlechterung der Konditionierung des Haars einerseits und die Reizung der

Haut sowie ein Elastizitätsverlust der Haut andererseits sind unerwünschte mögliche Begleiterscheinungen.

Daher werden immer häufiger Kombinationspräparate angeboten, die neben der gewollten oxidativen Wirkung die ungewollten Nebenwirkungen bereits während der Anwendung unterdrücken oder vermindern. Bei der Bereitstellung solcher Präparate ergibt sich die Schwierigkeit, dass die Wirkstoffe stabil in einen kosmetischen Träger eingearbeitet werden müssen und das aktive Prinzip inert gegenüber Oxidationsmitteln sein sollte. Ein Erfolg bekannter Wirkstoffe in Kombination mit oxidativen Systemen ist schwer vorhersagbar.

Kosmetische Träger in Gel-Form werden vom Verbraucher als besonders ästhetische Anbietungsform empfunden. Der Begriff "Gel" wird in "Faraday discussions of the chemical society, No. 57, 1974 (Gels and Gelling Processes), P.J. Flory, Seite 7-18", näher charakterisiert. Demnach werden Gele in 4 Untergruppen eingeteilt:

1. Gele mit lamellaren Ordnungsstrukturen einschließlich Gel-Mesophasen, z.B. Tensidgele, insbesondere Seifengele.

2. Gele, die aus polymeren, dreidimensionalen, kovalent gebundenen Netzwerken, die ohne Zerstörung der Kovalenzbindungen in Lösungsmitteln unlöslich sind, aufgebaut sind.

3. Gele aus polymeren Netzwerken mit lokalen Ordnungsstrukturen, die durch physikalische Kräfte zusammengehalten werden, z.B. Gelatine, Homo- und Copolymere von Acryl- und Methacrylsäure, Alginate, Carrageenan.

4. Gele gebildet aus feinverteilten Bestandteilen, z.B. Niederschlägen, die i.a. eine große geometrische Anisotropie aufweisen, z.B. V_2O_5-Gele oder Gele, die sich durch Aggregation von Proteinen bilden.

Gele im Sinne der nachfolgend beschriebenen Erfindung sind solche, die unter Punkt 1. und Punkt 3. der obigen Auflistung fallen. Als "Gel" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch Transparentgele wie sie z.B. in den US-Patentschriften US 3 101 300 und US 3 101 301 beschrieben werden, zu verstehen. Diese Transparentgele werden als Mikroemulsionsgele bezeichnet. Eine allgemeingültige Definition für Mikroemulsionsgele ist in "Happi: Household Pers. Prod. Ind. 30 (1993), Nr. 2, p. 58-64" angegeben.

Das Gel sollte nicht notwendigerweise, aber vorzugsweise fließfähig sein, und durch eine hohe Strukturviskosität gekennzeichnet sein, d.h., diese Zubereitungen erscheinen unter dem Einfluß geringer Scherkräfte, etwa des Eigengewichts, relativ hochviskos, lassen sich aber bei Anwendung höherer Scherkräfte, z.B. beim Verrühren sehr leicht bewegen. Besonders wichtig ist, daß nach dem Vermischen mit einer die oxidative Haarfärbung bewirkenden wäßrigen Oxidationsmittel-Zubereitung die Strukturviskosität des Färbeansatzes erhalten bleibt und der gebrauchsfertige Färbeansatz sich zwar leicht auf dem Haar verteilen läßt, nicht aber vom Haar abläuft und die Kopfhaut oder das Gesicht anfärbt.

Im Vergleich zu Kosmetika in Creme-Form bieten Kosmetika in Gel-Form einige anwendungstechnische Vorteile. So ist die Herstellung von Cremes (i.a. O/W-Emulsionen) generell problematischer und aufwendiger; Cremes dicken oft nach. Die im Rahmen der Erfindung bevorzugt als kosmetischer Träger verwendeten Gele hingegen behalten ihre einmal eingestellte Viskosität über einen längeren Zeitraum bei und lassen sich leichter auf dem Kopfhaar verteilen.

Oxidative Zusammensetzungen, die in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel und Ginsengextrakt enthalten, verringern die oben erwähnten nachteiligen Nebenwirkungen herkömmlicher oxidativer Kosmetika. Die oben genannte Wirkstoffkombination lässt sich besonders gut in gelförmige kosmetische Träger stabil einarbeiten und ist darin besonders effektiv und anwendungsfreundlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die oben genannten Nebenwirkungen oxidativer Kosmetika bereits während deren Anwendung zu verringern und eine

bevorzugt stabile und effektive Anwendungsform der als Lösung dieser Aufgabe gefundenen Wirkstoffe bereitzustellen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Ginsengextrakt die Aufgabe in hervorragendem Maße löst.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist ein kosmetisches Mittel, das in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel sowie Ginsengextrakt enthält.

Als kosmetische Träger eignen sich erfindungsgemäß besonders Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die insbesondere für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Inhaltsstoffe in eine pulverförmige oder auch tablettenförmige Formulierung zu integrieren, welche vor der Anwendung in Wasser gelöst wird. Ein gelförmiger kosmetischer Träger ist besonders bevorzugt. Die kosmetischen Träger können insbesondere wässrig oder wässrig-alkoholisch sein.

Ein wässriger kosmetischer Träger enthält mindestens 50 Gew.-% Wasser.

Unter wässrig-alkoholischen kosmetischen Trägern sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 0,1 bis 70 Gew.-% eines C_1-C_4-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.

Die Oxidationsmittel im Sinne der Erfindung sind von Luftsauerstoff verschieden und besitzen ein solches Oxidationspotenzial, das es ermöglicht, Disulfidbrücken innerhalb oder zwischen den Proteinen des Haarkeratins zu knüpfen, das natürliche Farbpigment Melanin oxidativ aufzuhellen und/oder ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp zu oxidieren.

Als Oxidationsmittel kommt insbesondere Wasserstoffperoxid und/oder mindestens ein Anlagerungsprodukt davon, insbesondere an anorganische oder organische Verbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat, Natriumpercarbonat,

Magnesiumpercarbonat, Natriumpercarbamid, Polyvinylpyrrolidon·n H_2O_2 (n ist eine positive ganze Zahl größer 0), Harnstoffperoxid und Melaminperoxid in Frage.

Erfindungsgemäß kann das kosmetische Mittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation des Substrats, wie beispielsweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

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 einer Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

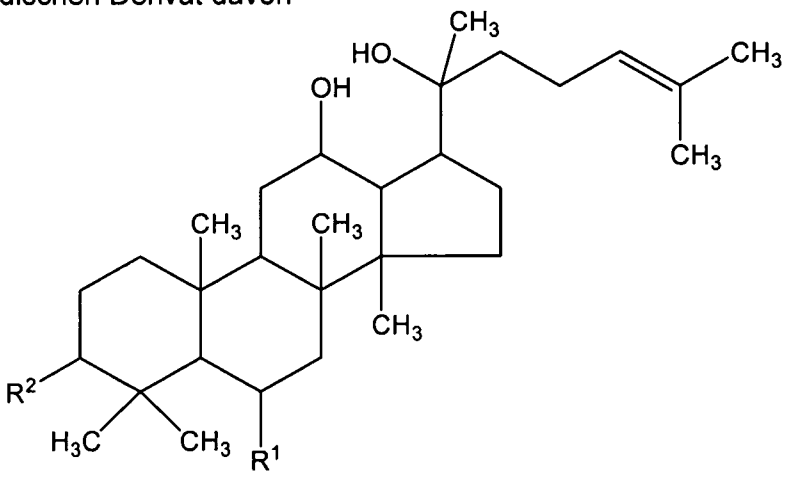
Geeignete Enzyme sind z.B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff *in situ* geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation von Farbstoffvorprodukten sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z.B.

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

Das Oxidationsmittel ist bevorzugt in einer Menge von 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 3,0 bis 12,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels, in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

Unter Ginseng wird erfindungsgemäß die Wurzel einer Pflanze aus der Familie der Araliengewächse der Gattung Ginseng verstanden. Zu diesen Pflanzen gehört unter anderem der *Araliacee Panax ginseng* C. A. Meyer, der sogenannte echte Ginseng, sowie *Panax japonicus* und *Panax Pseudoginseng*.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass der Ginsengextrakt mindestens ein Sapogenin enthält. Dabei handelt es sich bevorzugt um Sapogenine, die ausgewählt sind aus mindestens einer Verbindung gemäß Formel (I) und/oder mindestens einem glykosidischen Derivat davon



(I)

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe bedeuten.

Wenn die Verbindung der Formel (I) als glycosidisches Derivat vorliegt, dann bindet die Kohlenhydrateinheit an eine der Hydroxygruppen des Moleküls mit der Formel (I). Die glykosidischen Derivate der Verbindungen der Formel (I) leiten sich bevorzugt ab von Glucopyranose, Arabinopyranose, Arabinofuranose, Xylofuranose, Xylopyranose und/oder Rhamnopyranose. Dabei sind jeweils L- oder D-Stereomere möglich. Besonders bevorzugt leiten sich die glykosidischen Derivate der Verbindungen mit der Formel (I) ab von D-Glucopyranose, L-Arabinopyranose, L-Arabinofuranose, D-Xylofuranose, D-Xylopyranose und/oder L-Rhamnopyranose.

Besonders bevorzugte Verbindungen mit der Formel (I) oder deren glykosidischen Derivate sind Betulafolientriol, Protopanaxadiol und/oder Protopanaxatriol.

Als verwendbare Extrakte des Ginsengs sind beispielsweise die Handelsprodukte Extrapon® Ginseng (INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Ethoxydiglycol, Propylene Glycol, Butylene Glycol, Panax Ginseng Root Extract, Lactic Acid, Glucose) der Firma Symrise oder Novaplant® Ginseng (INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Butylene Glycol, Panax Ginseng Root Extract) der Firma Crodarom zu nennen.

Ein besonders bevorzugter Ginsengextrakt wird von der Firma Cosmetochem unter dem Handelsnamen Herbasol® Extrakt Ginseng (INCI-Bezeichnung: Isopropylmyristate, Panax Ginseng Root Extract) als öllöslicher Ginsengextrakt vertrieben.

Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel, in denen mindestens ein Protein bzw. Proteinhydrolysat, ausgewählt aus mindestens einem Vertreter der Gruppe, die gebildet wird aus Erbsenprotein, Sojaprotein, Mandelprotein, Akazienprotein, Collagen und Keratin sowie deren Hydrolysate, enthalten ist.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich mindestens eine farbverändernde Komponente enthält.

Die farbverändernde Komponente wird wiederum bevorzugt ausgewählt

(a) aus mindestens einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Typ der Entwicklerkomponenten und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einer Kupplerkomponente

und/oder

(b) aus Oxofarbstoffvorprodukten

und/oder

(c) aus mindestens einem direktziehenden Farbstoff

und/oder

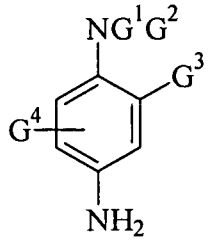
(d) aus mindestens einer Vorstufe naturanaloger Farbstoffe

und/oder

(e) aus mindestens einem Bleichverstärker.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterozyklische Hydrazone, 4-Amino-pyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (Ent1)



(Ent1)

wobei

- G^1 steht für ein Wasserstoffatom, 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 4'-Aminophenylrest oder einen C_1- bis C_4-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G^2 steht für ein Wasserstoffatom, 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 oder einen C_1- bis C_4-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G^3 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, 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-Hydroxyalkoxyrest, einen C_1- bis C_4-Acetylaminoalkoxyrest, einen C_1- bis C_4- Mesylaminoalkoxyrest oder einen C_1- bis C_4-Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G^4 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C_1- bis C_4-Alkylrest oder
- wenn G^3 und G^4 in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxogruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C_1- bis C_4-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C_1- bis C_4-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C_1- bis C_4-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte C_2- bis C_4-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (Ent1) sind insbesondere die Aminogruppen, C_1- bis C_4-Monoalkylaminogruppen, C_1- bis C_4-Dialkylaminogruppen, C_1- bis C_4-Trialkylammoniumgruppen, C_1- bis C_4-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

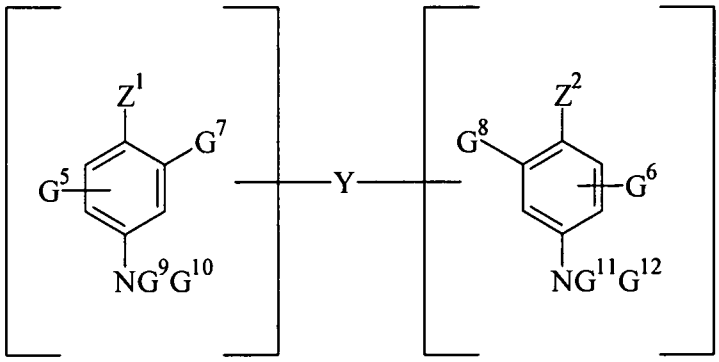
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (Ent1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethyloxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylaminoethyloxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (Ent1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin,

2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

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 Mitteln gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (Ent2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



(Ent2)

wobei:

- Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH_2-Rest, der gegebenenfalls durch einen C_1- bis C_4-Alkylrest, durch einen C_1- bis 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 Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder C_1- bis C_8-Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- G^5 und G^6 stehen unabhängig voneinander 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-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 C_1- bis C_4-Alkylrest,

mit den Maßgaben, dass

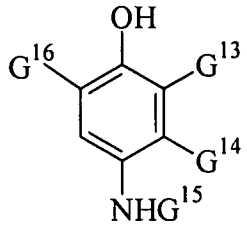
- die Verbindungen der Formel (Ent2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (Ent2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (Ent2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (Ent2) sind insbesondere: N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, 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 und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (Ent2) sind N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (Ent3)



(Ent3)

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-Alkylamino)-(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 (Ent3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (Ent3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(ß-hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(α,β-dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (Ent3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,β-dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-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 heterozyklischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

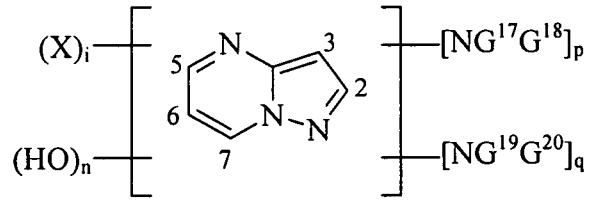
Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(ß-Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740 931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(ß-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-(ß-hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-

Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-(ß-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazolopyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazolo[1,5-a]opyrimidin der folgenden Formel (Ent4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



(Ent4)

wobei:

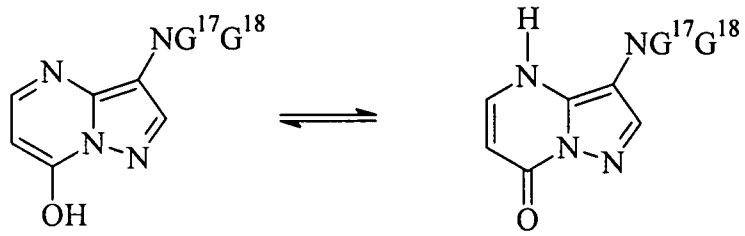
- G^{17}, G^{18}, G^{19} und G^{20} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C_1- bis C_4-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1- bis C_4-Hydroxyalkylrest, einen C_2- bis C_4-Polyhydroxyalkylrest einen (C_1- bis C_4)-Alkoxy-(C_1- bis C_4)-alkylrest, einen C_1- bis C_4-Aminoalkylrest, 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-Hydroxyalkyl- 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-Hydroxyalkylrest, 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)aminoalkylrest, 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 $NG^{17}G^{18}$ und $NG^{19}G^{20}$ 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 $NG^{17}G^{18}$ (oder $NG^{19}G^{20}$) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (Ent4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der obenstehenden Formel (Ent4) 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 (Ent4) 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 (Ent4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate sowie heterozyklische Verbindungen verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 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 und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 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-methoxy-ethoxy)-5-methylphenylamin und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoesäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,

- Pyridinderivate wie beispielsweise 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 und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 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, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol

sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und die physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

Die kosmetischen Mittel enthalten die Entwicklerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Die kosmetischen Mittel enthalten die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Das Mittel kann als farbverändernde Komponente in Form der Oxofarbstoffvorprodukte mindestens eine Kombination, aus mindestens einer Verbindung der Komponente

1 Verbindungen, die eine reaktive Carbonylgruppe enthalten mit mindestens einer Verbindung der Komponente

2 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

enthalten.

Erfindungsgemäße Verbindungen mit einer reaktiven Carbonylgruppe (im Folgenden auch reaktive Carbonylverbindungen oder Komponente 1 genannt) besitzen mindestens eine Carbonylgruppe als reaktive Gruppe, welche mit den Verbindungen der Komponente 2 unter Ausbildung einer beide Komponenten verknüpfenden chemischen Bindung reagiert. Ferner sind erfindungsgemäß auch solche Verbindungen als Komponente 1 umfaßt, in denen die reaktive Carbonylgruppe derart derivatisiert bzw. maskiert ist, daß die Reaktivität des Kohlenstoffatoms der derivatisierten bzw. maskierten Carbonylgruppe gegenüber der Komponente 2 stets vorhanden ist. Diese Derivate sind bevorzugt Kondensationsverbindungen von reaktiven Carbonylverbindungen mit

a) Aminen und deren Derivate unter Bildung von Iminen oder Oximen als Kondensationsverbindung

b) Alkoholen unter Bildung von Acetalen oder Ketalen als Kondensationsverbindung

c) Wasser unter Bildung von Hydraten als Kondensationsverbindung von Aldehyden.

Die Komponente 1 wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Acetophenon, Propiophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 3-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, 3-Hydroxypropiophenon, 4-Hydroxypropiophenon, 2-Hydroxybutyrophenon, 3-Hydroxybutyrophenon, 4-Hydroxybutyrophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 3,4,5-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxy-acetophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon, 4-Aminoacetophenon, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-

Morpholinoacetophenon, 4-Piperidinoacetophenon, 4-Imidazolinoacetophenon, 2-Hydroxy-5-brom-acetophenon, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-carbonsäure, Acetophenon-4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Aminobenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-acetonaphthon, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxyflavon, 3,5,7-Trihydroxyflavon, 4',5,7-Trihydroxyflavon, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, 1-Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron, Vanillin, Coniferylaldehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, 3-Methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 2-Ethoxybenzaldehyd, 3-Ethoxybenzaldehyd, 4-Ethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethyl-benzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd, 3,5-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 2,6-Diethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-2-hydroxy-benzaldehyd, 4-Ethoxy-3-hydroxy-benzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,3,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,5,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,6-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,5,6-Trihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 2,4-Dihydroxy-1-napthaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxy-4-methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxy-1-naphthaldehyd, 2,4-Dimethoxy-1-naphthaldehyd, 3,4-Dimethoxy-1-naphthaldehyd, 4-

Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 2-Methoxy-zimtaldehyd, 4-Methoxy-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-zimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, 4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, 4-Diphenylamino-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd, Piperonal, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Formyl-methylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischers Aldehyd oder Tribasen Aldehyd), 2-Indolaldehyd, 3-Indolaldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 1-Acetylindol-3-aldehyd, 3-Acetylindol, 1-Methyl-3-acetylindol, 2-(1',3',3'-Trimethyl-2-indolinyliden)-acetaldehyd, 1-Methylpyrrol-2-aldehyd, 1-Methyl-2-acetylpyrrol, 4-Pyridinaldehyd, 2-Pyridinaldehyd, 3-Pyridinaldehyd, 4-Acetylpyridin, 2-Acetylpyridin, 3-Acetylpyridin, Pyridoxal, Chinolin-3-aldehyd, Chinolin-4-aldehyd, Antipyrin-4-aldehyd, Furfural, 5-Nitro-furfural, 2-Thenoyl-trifluor-aceton, Chromon-3-aldehyd, 3-(5'-Nitro-2'-furyl)-acrolein, 3-(2'-Furyl)-acrolein und Imidazol-2-aldehyd, 1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoyl-acetophenon, 2-(4'-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2'-Furoyl)-acetophenon, 2-(2'-Pyridoyl)-acetophenon und 2-(3'-Pyridoyl)-acetophenon, Benzylidenaceton, 4-Hydroxybenzylidenaceton, 2-Hydroxybenzylidenaceton, 4-Methoxy-benzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenaceton, 4-Dimethylaminobenzyliden-aceton, 3,4-Methylendioxybenzylidenaceton, 4-Pyrrolidinobenzylidenaceton, 4-Piperidinobenzylidenaceton, 4-Morpholinobenzylidenaceton, 4-Diethylaminobenzylidenaceton, 3-Benzyliden-2,4-pentandion, 3-(4'-Hydroxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-2,4-pentandion, 2-Benzylidencyclohexanon, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclohexanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclohexanon, 2-Benzyliden-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-Benzylidencyclopentanon, 2'-(4-Hydroxybenzyliden)-cyclopentanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclopentanon, 5-(4-Dimethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Diethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Methoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(2,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-

(4-Piperidinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Morpholinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Pyrrolidinophenyl)penta-2,4-dienal, 6-(4-Dimethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Diethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Methoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(3,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(2,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Piperidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Morpholinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Pyrrolidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 5-(4-Dimethylamino-1-naphthyl)penta-3,5-dienal, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-ethylcarbazol, 3-Acetyl-9-methylcarbazol, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazolaldehyd, 4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methylchinolinium, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-ethylchinolinium, 5-Formyl-1-benzylchinolinium-, 6-Formyl-1-benzylchinolinium-, 7-Formyl-1-benzylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-ethylchinolinium, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2'-Formylvinyl)-1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-benzimidazo-

lium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-imidazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzoxazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formyl-1-naphthyl)-3-methylbenzothiazolium-, 5-Chlor-2-(4'-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-Salze, bevorzugt mit Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrachlorozinkat, Methylsulfat, Trifluormethansulfonat oder Tetrafluoroborat als Gegenion, Isatin, 1-Methyl-isatin, 1-Allyl-isatin, 1-Hydroxymethyl-isatin, 5-Chlor-isatin, 5-Methoxy-isatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitro-isatin, 5-Sulfo-isatin, 5-Carboxy-isatin, Chinisatin, 1-Methylchinisatin, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden Verbindungen.

Als CH-acide werden im allgemeinen solche Verbindungen angesehen, die ein an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom tragen, wobei aufgrund von elektronenziehenden Substituenten eine Aktivierung der entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt wird. Unter CH-acide Verbindungen fallen erfindungsgemäß auch Enamine, die durch alkalische Behandlung von quaternierten N-Heterozyklen mit einer in Konjugation zum quartären Stickstoff stehenden CH-aciden Alkylgruppe entstehen.

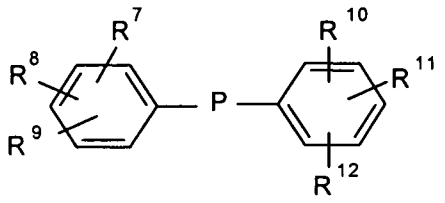
Die CH-aciden Verbindungen der Komponente 2 sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 2,3-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1,2-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylbarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, 2-Cumaranon, 5-Hydroxy-2-cumaranon, 6-Hydroxy-2-cumaranon, 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on, Indan-1,2-dion, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, Benzoylacetonitril, 3-Dicyanmethylenindan-1-on, 2-Amino-4-imino-1,3-thiazolin-hydrochlorid, 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion, 2H-1,4-Benzoxazin-4H-3-on, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazoliumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazoliumiodid, 1-Ethyl-4-methyl-chinoliniumiodid, 1-Ethyl-2-methylchinoliniumiodid, 1,2,3-

Trimethylchinoxaliniumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, und 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-p-toluolsulfonat.

Bevorzugte primäre oder sekundäre aromatische Amine der Komponente 2 sind ausgewählt aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,3-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,4-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin, 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, 2,5,-Diaminophenol, 2,5-Diaminoanisol, 2,5,Diaminophenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-4-(2-hydroxyethyloxy)phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 4-Methylaminophenol, 2-Methyl-5-aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Methyl-5-amino-4-chlorphenol, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 2-(Diethylaminomethyl)-4-aminophenol, 4-Amino-1-hydroxy-2-(2-hydroxyethylaminomethyl)-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-5-methyl-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-6-methyl-benzol, 2-Amino-5-acetamido-phenol, 1,3-Dimethyl-2,5-diaminobenzol, 5-(3-Hydroxypropylamino-)2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, N,N-Dimethyl-3-aminophenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2,4-Diamino-5-(2-hydroxyethoxy)-toluol, 2,4-Diamino-5-methylphenetol, 3,5-Diamino-2-methoxy-1-methylbenzol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 3,5-Diamino-2-methoxy-toluol, 2-Aminobenzoesäure, 3-Aminobenzoesäure, 4-Aminobenzoesäure, 2-Aminophenylessigsäure, 3-Aminophenylessigsäure, 4-Aminophenylessigsäure, 2,3-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diaminobenzoesäure, 2,5-Diaminobenzoesäure, 3,4-Diaminobenzoesäure 3,5-Diaminobenzoesäure, 4-Aminosalicylsäure, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfon-

säure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-Triaminobenzol, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 1-(2-Hydroxy-5-aminobenzyl)-2-imidazolidinon, 4-Amino-2-((4-[(5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]-piperazinyl)methyl)phenol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, aromatische Nitrile, wie 2-Amino-4-hydroxybenzonitril, 4-Amino-2-hydroxybenzonitril, 4-Aminobenzonitril, 2,4-Diaminobenzonitril, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, [8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-azo]-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid, [8-((4-Amino-3-nitrophenyl)-azo)-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid (Basic Brown 17), 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol, 1-Amino-2-nitro-4-[bis-(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Red Nr. 7), 2-Chlor-5-nitro-N-2-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-5-chlor-benzol (HC Red Nr. 10), 2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure, 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroyethylamino)-2-

nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der

- R^7 für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4}-Alkyl-, C_{1-4}-Hydroxyalkyl-, C_{1-4}-Alkoxy- oder C_{1-4}-Alkoxy-C_{1-4}-alkylgruppen substituiert sein kann, steht,
- R^8, R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_1-C_4-Alkyl-, C_1-C_4-Hydroxyalkyl, C_1-C_4-Alkoxy-, C_1-C_4-Aminoalkyl- oder C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und
- P für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfoxy-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III

  $$-Q'-(CH_2-Q-CH_2-Q'')_o- \quad (III)$$

  in der
  - Q eine direkte Bindung, eine CH_2- oder CHOH-Gruppe bedeutet,
  - Q' und Q'' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{13}-Gruppe, worin R^{13} ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4}-Alkyl- oder eine Hydroxy-C_{1-4}-alkylgruppe, wobei auch beide Gruppen zusammen mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können, bedeutet, die Gruppe $O-(CH_2)_p-NH$ oder $NH-(CH_2)_{p'}-O$, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und
  - o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfoxid, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfon-

säure, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, , 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylendiamin und Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

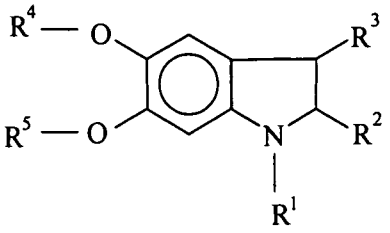
Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Diamino-pyridin, 2,5-Diamino-pyridin, 2-(Aminoethylamino)-5-aminopyridin, 2,3-Diamino-pyridin, 2-Dimethylamino-5-amino-pyridin, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-pyridin, 2,4,5-Triamino-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, N-[2-(2,4-Diaminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, N-[2-(4-Aminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 4,5,6-Triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Methylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,5-Diaminopyrimidin, 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3,5-Diamino-1,2,4-triazol, 3-Aminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 1-Phenyl-4,5-diaminopyrazol, 1-(2-Hydroxyethyl)-4,5-diaminopyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin), 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 2-Aminochinolin, 3-Aminochinolin, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-Aminonicotinsäure, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-Aminoindazol, 6-Aminoindazol, 5-Aminobenzimidazol, 7-Aminobenzimidazol, 5-Aminobenzothiazol, 7-Aminobenzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholino-anilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-Aminoindol, 5-Aminoindol, 6-Aminoindol, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Weiterhin als heterocyclische Verbindungen können erfindungsgemäß die in der DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine eingesetzt werden. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-Methylresorcin, 4-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-Methoxyphenol, 3-Methoxyphenol, 4-Methoxyphenol, 3-Dimethylaminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxy-phenylessigsäure, 3,4-Dihydroxy-phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure und 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Die Verbindungen der Komponente 1 und die Verbindungen der Komponente 2 werden vorzugsweise in den kosmetischen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Nuanciermittels, verwendet. Das molare Verhältnis von der Verbindung der Komponente 1 und der Verbindung der Komponente 2 kann im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegen, wobei vorzugsweise äquimolare Mengen eingesetzt werden. Das anwendungsbereite Mittel wird bei getrennter Lagerung der Komponenten 1 und 2 unmittelbar vor der Anwendung durch Mischen hergestellt.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IVa),



(IVa)

in der unabhängig voneinander

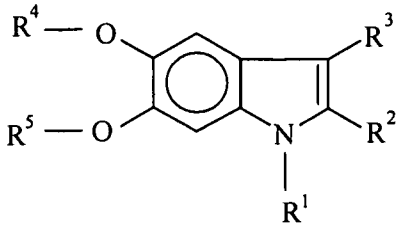
- R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkylgruppe oder eine C_1-C_4-Hydroxy-alkyl-gruppe,
- R^2 steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe,
- 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 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-carbonsäure sowie das 6-Hydroxy-indolin, 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 hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IVb),



(IVb)

in der unabhängig voneinander

- 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.

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.

Bevorzugte direktziehende Farbstoffe, die in den kosmetischen Mitteln als farbverändernde Komponente Verwendung finden, sind 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-(β-hydroxyethyl)amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(β-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.

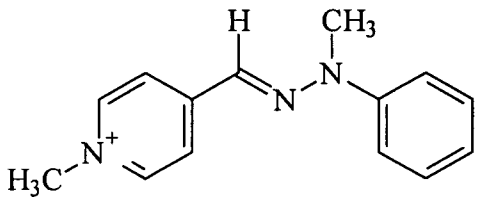
Ferner können die kosmetischen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

(a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,

(b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie

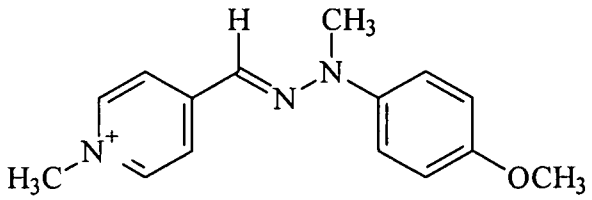
(c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterozyklus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

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



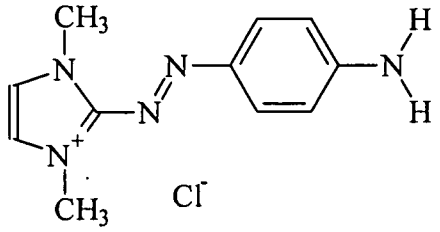
$CH_3SO_4^-$

(DZ1)

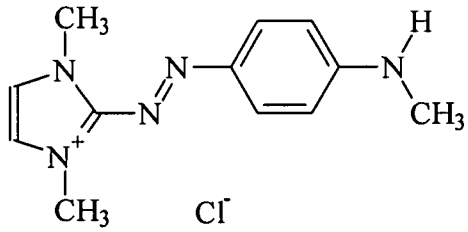


Cl^-

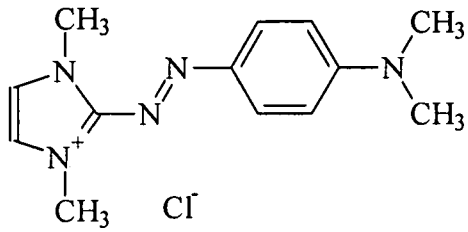
(DZ2)



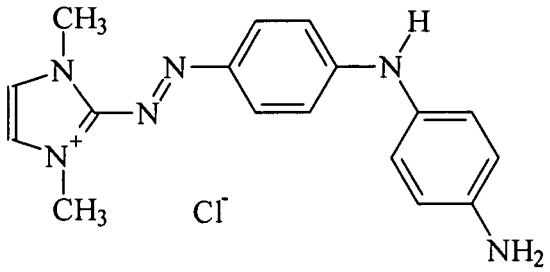
(DZ3)



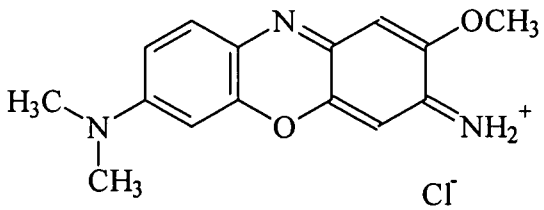
(DZ4)



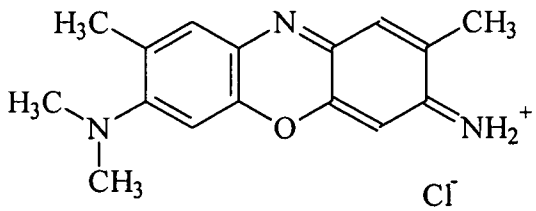
(DZ5)



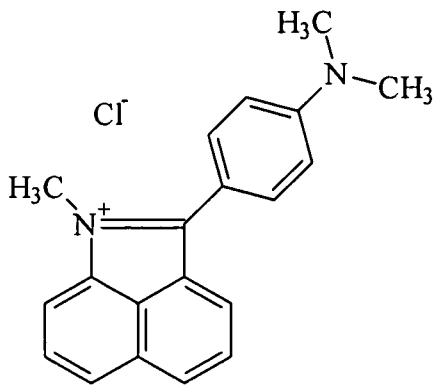
(DZ6)



(DZ7)



(DZ8)



(DZ9)

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

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

Die kosmetischen Mittel enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das anwendungsbereite Mittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel 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.

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

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.

Das eigentliche oxidative Farbveränderungsmittel wird bei getrennter Lagerung der Farbstoffvorprodukte bzw. des Bleichverstärkers und des Oxidationsmittels unmittelbar vor der Anwendung durch Mischen hergestellt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher das kosmetische Mittel vor der Applikation aus einer Zusammensetzung, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine farbverändernde Komponente, und einer weiteren Zusammensetzung, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel, gemischt.

Bei einer Anwendung von Oxidationsmitteln wird die anwendungsfertige Zubereitung zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung einer Zusammensetzung 1, enthaltend in einem kosmetischen Träger das Oxidationsmittel mit der Zusammensetzung 2, enthaltend in einem kosmetischen Träger die farbverändernden Komponenten, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarpräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12, insbesondere von pH 7,5 bis 10, aufweisen. Der Ginsengextrakt ist bevorzugt in der Zusammensetzung 1 enthalten.

Für eine Farbveränderung mittels Aufhellung bzw. Bleichung der Haare wird bevorzugt in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln neben dem Oxidationsmittel zusätzlich mindestens ein Bleichverstärker eingesetzt.

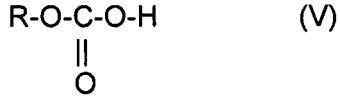
Bleichverstärker werden bevorzugt in Blondiermitteln zur Steigerung der Blondierwirkung des Oxidationsmittels, insbesondere des Wasserstoffperoxids, eingesetzt.

Als Bleichverstärker können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU),

N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Als Bleichverstärker können erfindungsgemäß bevorzugt Carbonatsalze, bzw. Hydrogencarbonatsalze eingesetzt werden. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Alkali- (insbesondere Natrium- und Kalium-), sowie Erdalkali- (insbesondere Calcium-), -carbonatsalze bzw. -hydrogencarbonatsalze. Besonders bevorzugte Carbonat-, bzw. Hydrogencarbonatsalze sind Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Dinatriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Dikaliumcarbonat und Calciumcarbonat. Diese besonders bevorzugten Salze können allein oder in deren Mischungen von mindestens zwei Vertretern als Bleichverstärker verwendet werden.

Als Bleichverstärker vom Typ der Monoalkylcarbonate und deren Derivate werden bevorzugt mindestens ein Kohlensäuremonoester und/oder mindestens ein Kohlensäuremonoamid in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet. Bevorzugt verwendbare Kohlensäuremonoester sind die Kohlensäuremonoester der Formel (V),



(V)

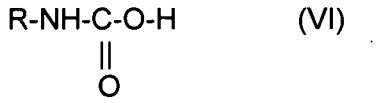
in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

In Formel (V) steht R vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest, wobei als Substituenten bevorzugt Hydroxy-, Amino-, Nitro-, Sulfonsäuregruppen oder Halogene in Frage kommen. Weitere bevorzugte Reste R sind Phenyl- und Benzylreste sowie weiter substituierte Vertreter. Besonders bevorzugt steht R für eine C_{1-6}-Alkylgruppe. Beispiele

für erfindungsgemäße C_1-C_6-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl und Hexyl.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (V) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Alternativ zum Kohlensäuremonoester oder in Verbindung mit ihm können in den wasserfreien Zusammensetzungen Kohlensäuremonoamide als Bleichverstärker eingesetzt werden. Hier ist es erfindungsgemäß bevorzugt, mindestens ein Kohlensäuremonoamid der Formel (VI) zu verwenden,



(VI)

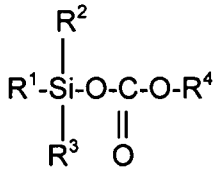
in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

In Formel (VI) steht R vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest, wobei als Substituenten bevorzugt Hydroxy-, Amino-, Nitro-, Sulfonsäuregruppen oder Halogene in Frage kommen. Weitere Bevorzugte Reste R sind Phenyl- und Benzylreste sowie weiter substituierte Vertreter. Besonders bevorzugt steht R für eine C_{1-6}-Alkylgruppe. Beispiele für erfindungsgemäße C_1-C_6-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl und Hexyl.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Bleichverstärker der Formel (VI) sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (VI) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Das acide H-Atom des Kohlensäuremonoesters bzw. -monoamids kann auch in neutralisierter Form vorliegen, d.h. es können erfindungsgemäß auch Salze von Kohlensäuremonoestern bzw. Kohlensäuremonoamiden eingesetzt werden. Hier sind erfindungsgemäß Kohlensäuremonoester bzw. das Kohlensäuremonoamide bevorzugt, die in ganz oder teilweise neutralisierter Form, vorzugsweise in Form des Alkalimetall-, Ammonium-, Erdalkalimetall- oder Aluminiumsalzes und insbesondere in Form seines Natriumsalzes, vorliegen.

Als Bleichverstärker vom Typ der Silylcarbonate und deren Derivate werden bevorzugt mindestens ein Silylcarbonat und/oder mindestens ein Silylcarbamat in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet. Bevorzugt werden Silylcarbonate gemäß Formel (VII) eingesetzt,



(VII)

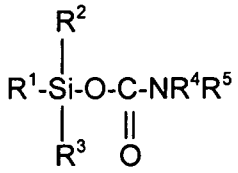
in der die Reste R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine Trialkylsilylgruppe, vorzugsweise eine Trimethylsilylgruppe oder für eine substituierte oder unsubstiuierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus oder für ein Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxy-, Oxo- , Aminogruppen stehen und der Rest R^4 für eine chemische Bindung zum Si-Atom oder zu einem der Reste R^1, R^2 oder R^3, ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine substituierte oder unsubstituierte Silyl- oder Aluminylgruppe oder für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

Bevorzugte Reste R^1, R^2 und R^3 in der oben genannten Formel (VII) sind substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste. Unter diesen sind die Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie die Hydroxyalkylreste bevorzugt, so daß bevorzugte erfindungsgemäße wasserfreie Zusammensetzungen dadurch

gekennzeichnet sind, daß die Reste R^1, R^2 und R^3 in Formel (VII) ausgewählt sind aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Bevorzugte Reste R^4 in der oben genannten Formel (VII) sind Wasserstoff, substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste sowie Trialkylsilylreste. Unter diesen sind Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl- und Trimethylsilylreste bevorzugt.

Als Bleichverstärker kann mindestens ein Silylcarbamat der Formel (VIII) in der erfindungsgemäßen wasserfreien Zusammensetzung enthalten sein,



(VIII)

wobei die Reste R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine Trialkylsilylgruppe, vorzugsweise eine Trimethylsilylgruppe oder für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus oder für ein Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxy-, Oxo-, Aminogruppen stehen und die Rest R^4 und R^5 unabhängig voneinander für eine chemische Bindung zum Si-Atom oder zu einem der Reste R^1, R^2 oder R^3, ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine substituierte oder unsubstituierte Silyl- oder Aluminylgruppe oder für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus stehen.

Bevorzugte Reste R^1, R^2 und R^3 in der oben genannten Formel (VIII) sind substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste. Unter diesen sind die Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie die Hydroxyalkylreste bevorzugt, so daß bevorzugt verwendete Zusammensetzungen dadurch gekennzeichnet sind, daß die

Reste R^1, R^2 und R^3 in Formel (VIII) ausgewählt sind aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Bevorzugte Reste R^4 und R^5 in der oben genannten Formel (VIII) sind Wasserstoff, substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste sowie Trialkylsilylreste. Unter diesen sind Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl- und Trimethylsilylreste bevorzugt.

Als weitere zusätzliche Bleichverstärker können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure und ortho-Phthalsäure, enthalten sein.

Bleichverstärker sind bevorzugt Peroxoverbindungen. Unter die erfindungsgemäß bleichverstärkenden Peroxoverbindungen fallen keine Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxid an andere Komponenten und auch nicht Wasserstoffperoxid selbst. Die Auswahl der Peroxoverbindungen unterliegt darüber hinaus keinen Beschränkungen. Bevorzugte Peroxoverbindungen sind Peroxidisulfatsalze, Monopersulfatsalze, (insbesondere Ammoniumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat, Ammoniummonopersulfat, Kaliummonopersulfat, Natriummonopersulfat, Kaliumperoxidiphosphat) und Peroxide (wie Bariumperoxid und Magnesiumperoxid). Unter diesen Peroxoverbindungen, die auch in Kombination eingesetzt werden können, sind erfindungsgemäß die anorganischen Verbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Peroxidisulfatsalze, insbesondere Ammoniumperoxidisulfat.

Die Bleichverstärker sind in den kosmetischen Mitteln bevorzugt in Mengen von 5-30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 8-20 Gew.-%, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen bevorzugt einen pH-Wert von pH 2 bis pH 11, insbesondere von pH 8 bis pH 11.

Als erfindungsgemäß bevorzugter kosmetischer Träger wird ein gelförmiger Träger ausgewählt. Dieser gelförmige Träger enthält bevorzugt

- 1,0 bis 15 Gew.-% eines gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkohols mit 8 bis 36 C-Atomen,

- 0,1 bis 15 Gew.-% einer flüssigen Fettsäure mit 16 bis 22 C-Atomen in Form einer wasserlöslichen Seife.

- 0,5 bis 10 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 1 bis 5 Mol Ethylenoxid an einen linearen Fettalkohol mit 8 bis 22 C-Atomen und

- 0 bis 10 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 15 bis 100 Einheiten Ethylenoxid pro Molekül eines linearen Fettalkohols mit 8 bis 22 C-Atomen,

- 0 bis 20 Gew.-% eines niedermolekularen, wasserlöslichen Monoalkohols.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkoholen mit 8 bis 36 C-Atomen handelt es sich vorzugsweise um Fettalkohole und/ oder Guerbetalkohole.

Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (IX) zu verstehen,

$$R^1OH \qquad (IX)$$

in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, der gesättigt ist oder bis zu 3 Doppelbindungen enthalten kann, steht.

Typische Beispiele sind 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen.

Bevorzugt sind technische Fettalkoholmischungen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol, insbesondere Kokos- und/ oder Talgfettalkohol.

Unter Guerbetalkoholen sind Alkohole zu verstehen, die durch alkalische Kondensation von Alkoholen zu höhermolekularen, verzweigten Iso-Alkoholen hergestellt werden. Diese Umsetzung wurde erstmals von Guerbet 1899 veröffentlicht. Machemer stellte 1952 wesentliche Schritte der Reaktion dar (Angewandte Chemie 64 (1952) 213 - 20): Neben der Dehydrierung zum Keton, bei der Wasserstoff abgespalten wird, und der Aldolkondensation ist die Crotonisierung, bei der Wasser abgespalten wird, ein wichtiger Schritt im Reaktionsablauf. Stand der Technik ist eine Reaktionsführung bei Normaldruck und einer Reaktionstemperatur von 240 bis 260 °C. Die so erhaltenen verzweigten Alkohole werden als Guerbetalkohole bezeichnet. Aus dem Stand der Technik sind inzwischen eine Vielzahl weiterer Verfahren bekannt, gemäß derer man Guerbetalkohole erhalten kann.

Als Anlagerungsprodukte von 1 bis 4 bzw. 15 bis 100 Mol Ethylenoxid an einen linearen Fettalkohol mit 12 bis 22 C-Atomen eignen sich alle nach den bekannten technischen Oxethylierungsverfahren erhältlichen Addukte. Bevorzugt sind die Anlagerungsprodukte, die nur wenig freien Fettalkohol enthalten und eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen (sogenannte "narrow range ethoxylates"), wie sie z.B. nach dem in DE 38 43 713 A1 beschriebenen Verfahren zugänglich sind.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, Anlagerungsprodukte von 15 bis 100 Mol Ethylenoxid, insbesondere von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid, an einen linearen Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in den gelförmigen Zusammensetzungen zu verwenden. Es handelt sich dabei ganz besonders bevorzugt um Ceteareth-15 oder Ceteareth-50, welche als Eumulgin® CS 15 bzw. Eumulgin® CS 50 von der Firma Cognis Deutschland GmbH vermarktet werden.

Die zur Seifenbildung geeigneten Fettsäuren sind bevorzugt flüssige oder niedrigschmelzende ungesättigte lineare Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen wie Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Myristinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure sowie Gemische dieser Fettsäuren untereinander und gegebenenfalls mit geringeren Anteilen gesättigter linearer Fettsäuren mit

12 bis 22 C-Atomen. Ebenfalls geeignet sind flüssige oder niedrigschmelzende verzweigte Fettsäuren sind verzweigte Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen, z.B. die 2-Hexyldecansäure, Isostearinsäure und die 2-Octyldodecansäure.

Zur Überführung der Fettsäuren in wasserlösliche Seifen eignen sich Alkalihydroxide und Alkalicarbonate, Ammoniak, Mono-, Di- und Trialkanolamine mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe sowie alkalische Aminosäuren wie beispielsweise Arginin, Ornithin, Lysin und/ oder Histidin.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, zur Einstellung der Viskosität der gelförmigen Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen niedermolekularen, wasserlöslichen Monoalkohol, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, zuzusetzen. Unter niedermolekularen Monoalkoholen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung mit Wasser mischbare Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen zu verstehen. Diese Monoalkohole tragen nur eine Hydroxygruppe. Vorzugsweise handelt es sich um Ethanol, Propanol und/ oder Isopropanol.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich mindestens ein Polyol enthalten. Polyole tragen im Sinne der Erfindung mindestens zwei Hydroxygruppen, bevorzugt zwei bis vier Hydroxygruppen. Als Polyole sind insbesondere solche mit 2 bis 6 C-Atomen bevorzugt. Es eignen sich z.B. Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, Glycerin, Erythrit, Trimethylolpropan, Diethylenglycol und Dipropylenglycol. 1,2-Propylenglycol ist besonders bevorzugt.

Als wasserlösliche synthetische Tenside eignen sich bevorzugt anionische, amphotere, zwitterionische und nichtionische Tenside mit guter Wasserlöslichkeit und mit gutem Kalkseifendispergiervermögen. Solche Tenside weisen in der Regel eine lipophile lineare Alkyl- oder Acylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen und eine stark dissoziierte ionische Gruppe oder eine nichtionische wasserlöslichmachende Polyethergruppe auf. Geeignet sind z.B. Schwefelsäurehalbestersalze von linearen Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen oder von Fettalkoholpolyglycolethern mit 12 bis 16 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 10 Glycolethergruppen. Weitere geeignete Aniontenside sind z.B. lineare Alkansulfonate und α-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen.

Geeignete nichtionogene Tenside sind z.B. die Anlagerungsprodukte von 5 bis 14 Mol Ethylenoxid an lineare Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen sowie an Fettsäuremonoglyceride und an Fettsäure-sorbitanmonoester. Bevorzugt geeignete nichtionogene Tenside sind die Fettalkylaminoxide und insbesondere die Fettalkylglykoside, vorzugsweise Fettalkylglucoside. Die Fettalkylgruppe kann in den genannten Produkten 12 bis 18 C-Atome aufweisen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch amphotere Tenside eingesetzt werden, wie beispielsweise N-Fettalkyl-dimethyl-glycin oder N-Fettalkylaminopropionsäure und/ oder zwitterionische Tenside, z.B. N-Fettalkyl-dimethylammoniumglycinat oder N-Fettacylaminopropyldimethylglycinat. Weiterhin bevorzugt werden Kationtenside wie quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) insbesondere quaternierte Trialkylammoniumverbindungen mit Alkylresten einer Kettenlänge von C8 bis C22.

Es hat sich gezeigt, daß durch den Zusatz weiterer, begrenzt wasserlöslicher, nichtionogener Tenside eine Verdickung der Oxidationsfärbemittel-Zubereitung und insbesondere des unmittelbar vor der Anwendung hergestellten Färbeansatzes erreicht wird.

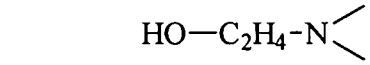
Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel Anlagerungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkylamin enthalten. Als Anlagerungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an ein lineares Fettalkylamin mit 12 bis 22 C-Atomen eignen sich alle nach bekannten technischen Verfahren zugänglichen Addukte, die auch im Handel erhältlich sind. Besonders geeignet ist das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid an ein C_{12}-C_{18}-Kokosalkylamin.

Geeignete Verbindungen der Formel X

$$R^5\text{-}(OC_2H_4)_x\text{-}A\text{-}(C_2H_4O)_y\text{-}R^6 \qquad (X)$$

in welcher A ein Sauerstoffatom ist, sind Dialkylether mit 12 bis 18 C-Atomen in den Alkylgruppen. Solche Produkte sind literaturbekannt. Noch besser geeignet sind die Produkte der Formel X, in welchen x oder y oder beide = 1 sind. Solche

Dialkyloxethylether lassen sich durch literaturbekannte Veretherungsverfahren aus Fettalkoholen und Fettalkyloxyethanolen herstellen. Die Produkte der Formel X, in welchen A eine Gruppe



ist, lassen sich z.B. aus Triethanolamin durch O-Alkylierung mit 2 Mol eines Schwefelsäurehalbestersalzes eines C_{12}-C_{22}-Fettalkohols nach dem in DE 35 04 242 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Etheraminen gewinnen.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel X sind z.B. Dicetylstearylether, Dicetylstearyldioxyethylether und N,N-Bis-(2-cetyl-/stearyl-oxyethyl)-aminoethanol.

Während mit Anlagerungsprodukten von 1 bis 5 Mol Ethylenoxid an einen linearen Fettalkohol die erforderliche Verdickung meist allein durch diese Komponente erreicht wird, kann es bei Einsatz der Anlagerungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid an ein lineares Fettalkylamin vorteilhaft sein, diese in Kombination mit 1 bis 10 Gew.-% einer Verbindung der Formel X zu verwenden.

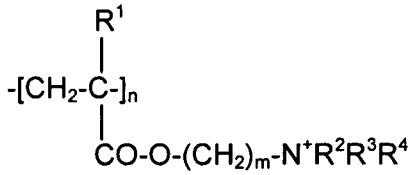
Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als 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.

Als zusätzlicher Verdicker können erfindungsgemäß Xanthan-Gum, Agar-Agar, lineare und vernetzte Polyacrylate, nichtionogene und anionische Cellulosederivate sowie amphiphile Polymere in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich mindestens ein kationisches Polymer enthalten. 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_{1-4}-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (XI),



(XI)

in der R^1 = -H oder $-CH_3$ ist, R^2, R^3 und R^4 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 (XI) 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^1 steht für eine Methylgruppe
- R^2, R^3 und R^4 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, Methylen-

bisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsagens.

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 (XI) 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 quaternierte Cellulose-Derivate,
- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationiserter 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-aminomodifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und 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,
- 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® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® 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® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC und Chitolam® 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.

Weiterhin können haarkosmetische Hilfsstoffe enthalten sein, insbesondere Bisabolol, Pflanzenextrakte, Vitamine wie vorzugsweise Niacinamid, Tocopherol, Vitamin A, Vitamin B_6, Biotin und Vitamin D.

Eine bevorzugte Ausführungsform des ersten Erfindungsgegenstandes ist ein oxidatives Haarfärbemittel. Dieses wird unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung einer Oxidationsmittelzubereitung, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel mit einer Zusammensetzung, enthaltend in einem (bevorzugt gelförmigen) kosmetischen Träger

(i) Ginsengextrakt sowie

(ii) mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt in Form von Entwickler- und/oder Kupplerkomponenten,

im Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 2:1 hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12, insbesondere von 8 bis 11, aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 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 Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die Oxidationsmittelzubereitung enthält besonders bevorzugt

3 bis 24 Gew.-%	Wasserstoffperoxid
0,1 bis 5 Gew.-%	eines wasserlöslichen, synthetischen Tensids und
1 bis 5 Gew.-%	eines dispergierten Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymerisats oder -Copolymerisats

im wäßrigen Träger neben den in solchen Zubereitungen üblichen Stabilisierungshilfsmitteln. Sie kann aber auch im einfachsten Fall allein aus Wasser bestehen, so daß die Oxidation durch den Luftsauerstoff herbeigeführt wird.

Als wasserlösliche synthetische Tenside können in der Oxidationsmittelzubereitung die bereits für die als Trägermedium fungierende erfindungsgemäße Zusammensetzung genannten anionischen, amphoteren, zwitterionischen und nichtionischen Tenside oder Gemische davon verwendet werden. Bevorzugt werden anionische Tenside, z.B. Schwefelsäurehalbestersalze von linearen Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen oder von Fettalkoholpolyglycolethern mit 12 bis 16 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 10 Glycolethergruppen in Form ihrer Alkali-, Magnesium-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalze eingesetzt.

Die Oxidationsmittelzubereitung enthält außerdem bevorzugt Komplexbildner und Puffersalze zur Einstellung eines pH-Wertes von 2 bis 5. In diesem schwach sauren Medium bleiben die Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymerisat-Dispersionen dünnflüssig und stabil. Beim Vermischen mit dem alkalischen erfindungsgemäßen Trägermedium, das Ammoniak und Puffersalze zur Einstellung eines pH-Wertes von 8 bis 10 enthält, steigt der pH-Wert der Mischung an und die Carboxylgruppen des Polymerisats oder Copolymerisats werden in die Salzform überführt. Dabei beginnen die Polymerisate sich im wäßrigen Medium zu lösen und die Viskosität der Lösung anzuheben.

Besonders günstig für den Viskositätsaufbau nach dem Vermischen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und der Oxidationsmittelzubereitung ist der Gehalt an dispergierten Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymerisat oder -Copolymerisat in der Oxidationsmittelzubereitung. Solche Dispersionen von Copolymerisaten, z.B. aus wenigstens 10 Gew.-% Acrylsäure-Niedrigalkylester, 25 bis 70 Gew.-% Methacrylsäure und ggf. bis zu 40 Gew.-% eines weiteren Comonomeren, sind z.B. in GB 870 994 beschrieben. Aus DE 11 64 095 sind Mischpolymerisate aus 50 bis 75 Gew.-% Ethylacrylat, 25 bis 35 Gew.-% Acrylsäure und 0 bis 25 Gew.-% anderer Comonomerer bekannt. Geeignete Dispersionen dieser Art sind im Handel erhältlich, z.B. unter der Handelsbezeichnung Latekoll® D (BASF). Besonders gut eignen sich die in DE 34 45 549 beschriebenen Copolymerisate aus 50 bis 60 Gew.-% Ethylacrylat, 30 bis 40 Gew.-% Methacrylsäure und 5 bis 15 Gew.-% Acrylsäure, vernetzt mit Ethylenglycoldimethacrylat.

Ein zweiter Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines kosmetischen Mittels des ersten Erfindungsgegenstandes zur Verminderung der durch das Oxidationsmittel induzierten Hautreizung während der oxidativen Haarbehandlung.

Ein dritter Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines kosmetischen Mittels des ersten Erfindungsgegenstandes zur Verminderung der durch das Oxidationsmittel induzierten Beeinträchtigung der Elastizität der Haut während der oxidativen Haarbehandlung.

Ein vierter Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines kosmetischen Mittels des ersten Erfindungsgegenstandes zur Verminderung der durch das Oxidationsmittel

induzierten Beeinträchtigung der Haarkonditionierung während der oxidativen Haarbehandlung. Insbesondere wird der Feuchtigkeitshaushalt des Haars durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Ginsengextrakts verbessert, so dass das Haar weniger spröde wirkt.

Ein fünfter Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Behandlung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, in dem ein kosmetisches Mittel des ersten Erfindungsgegenstandes auf das Haar aufgebracht und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

B e i s p i e l e

Alle Mengenangaben entsprechen, wenn nicht anders gekennzeichnet, Gewichtsprozent der einzelnen Komponenten bezogen auf das Gewicht der entsprechenden Zusammensetzung.

1.0 Bestimmung der Feuchtigkeitsregulierung im Haar

Als Testhaarsträhnen wurden für die Bestimmung der Feuchtigkeit Humanhaarsträhnen der Firma Kerling (Nuance 8-0, Dunkelblond, Gewicht 2,0 g, Länge 11 cm) zunächst mit 30 mL Texapon NSO UP gewaschen, mit Wasser gespült, für 24 Stunden an der Luft getrocknet und anschließend für 24 Stunden bei 25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 % klimatisiert.

Es erfolgt die Nullwertmessung der Feuchtigkeit in der Testhaarsträhne gemäß Mikrowellenmethode (*vide infra*).

Pro zu testendem Haarfärbemittel wurden 5 dieser Haarsträhnen folgendermaßen ausgefärbt und vermessen:

Zunächst wurden die nachfolgend in Tabelle 1 aufgeführten Cremerezepturen unter Anwendung des üblichen Herstellungsverfahrens bereitgestellt.

Tabelle 1: Farbstoffträger

Rohstoff	V1	E1
Dehydol® LS 2 Deo N [1]	5,00	5,00
Eumulgin® CS 50 [5]	1,00	1,00
Kokoslorol® C12-18 [2]	5,00	5,00
Edenor® PK 1805 [3]	5,00	5,00
1,2-Propylenglykol	2,00	2,00
Texapon® NSO UP [4]	3,50	3,50
2-Aminoethanol	6,50	6,50
Parfumöl	0,60	0,60
L-Arginin	1,00	1,00
Ascorbinsäure	0,20	0,20
Nutrilan® Keratin W [7]	-	0,50
Herbasol® Extrakt Ginseng [8]	-	0,50
Natriumsulfit	0,20	0,20
Turpinal® SL [6]	0,20	0,20
Isopropylmyristat	3,00	3,00
Natronwasserglas 40/42	0,50	0,50
p-Toluylendiamin	5,20	5,20
4-Amino-3-methylphenol	0,12	0,12
1,5-Dihydroxynaphthalin	0,04	0,04
Resorcin	0,41	0,41
4-Chlorresorcin	0,47	0,47
m-Aminophenol	0,77	0,77
5-Amino-2-methylphenol	0,05	0,05
2-Amino-3-methylamino-6-methoxypyridin	0,56	0,56
Wasser	add 100	add 100

1 C_{12}-C_{14} Fettalkohol mit 2 Einheiten Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Laureth-2) (Hersteller: COGNIS)

2 C_{12}-C_{18}-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut Alcohol) (Hersteller: COGNIS)

3 Kaliumoleat (Hersteller: COGNIS)

4 Natriumlaurylethersulfat (27 % Aktivsubstanz; INCI: Sodium Laureth Sulfate) (Hersteller : COGNIS)

5 C_{16}-C_{18} Fettalkohol mit ca. 50 Einheiten Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-50) (Hersteller: COGNIS)

6 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (Hersteller: Solutia)

7 Keratinhydrolysat (Aktivsubstanz 20 Gew.-%) (INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Hydrolyzed Keratin, Phenoxyethanol, Methylparaben, Butylparaben, Ethylparaben, Propylparaben) (Hersteller: COGNIS)

8 Öllösliches Extrakt aus Panax Ginseng (Aktivsubstanz 1 Gew.-%) (INCI-Bezeichnung: Isopropyl Myristate, Panax Ginseng Root Extract) (Hersteller: Chosmetochem)

10,0 g einer der Farbstoffträger aus Tabelle 1 wurden mit 10,0 g der Oxidationsmittelzusammensetzung gemäß Tabelle 2 unter Erhalt des anwendungsbereiten Färbemittels gemischt. Aus Farbstoffträger V1 wurde ein nicht erfindungsgemäßes Färbemittel erhalten, welches mit dem erfindungsgemäßen Färbemittel verglichen wurde, das durch Verwendung des Farbstoffträgers E1 erhalten wurde.

Tabelle 2: Oxidationsmittelzusammensetzung

	Gew.-%
Dipicolinsäure	0,62
Natriumpyrophosphat	0,03
Turpinal® SL	1,50
Texapon® NSO UP	2,00
Aculyn® 33 A [9]	12,00
Wasserstoffperoxid (50 %ige wässrige Lösung)	12,00
Wasser	ad 100

9 Acrylsäure Copolymer (30% Aktivsubstanz, INCI-Bezeichnung: Acrylates Copolymer) (Hersteller: Rohm & Haas)

Die Anwendungsmischung wurde jeweils im Flottenverhältnis von 1,0 g Haar auf 2,0 g Färbemittel auf die Haarsträhne appliziert. Nach einer Einwirkzeit von 5 Minuten wurde die Anwendungsmischung von der Haarsträhne mit fließendem 30°C warmen Wasser gespült.

Die gespülten Haare wurden für 24 Stunden an der Luft getrocknet und anschließend für 24 Stunden bei 25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 % klimatisiert.

Anschließend wurde der Feuchtigkeitsgehalt der behandelten Haarsträhnen mit der Mikrowellenmethode (*vide infra*) bestimmt. Die Feuchtigkeit im Haar nach der Behandlung wird aus den Messwerten wie folgt berechnet:

$$\text{Feuchtigkeit [in \%]} = (\text{Mittelwert}_{\text{Feuchtigkeit des Behandelten Haars}} / \text{Mittelwert}_{\text{Nullmessung}}) \cdot 100$$

Die Haare, die mit dem erfindungsgemäßen Färbemittel behandelt wurden, besaßen mit einer Feuchtigkeit von 109,0 % eine höhere Feuchtigkeit, als die mit dem Referenzfärbemittel behandelten Haare (106,8).

Feuchtigkeitsmessung gemäß Mikrowellenmethode

Zur Durchführung der Feuchtigkeitsmessung wurde ein Feuchtigkeitsmessgerät der Firma TEWS Elektronik GmbH, Hamburg eingesetzt (Mikrowellen Hochfrequenzfeld mit 2 bis 3 GHz bei einer Mikrowellen Leistung von kleiner 10 mW). Die Messmethode wird ausführlich in der Druckschrift WO-A1-91/12518 beschrieben, auf die ausdrücklich und vollinhaltlich verwiesen wird.

Die zu vermessende Haarsträhne wird in die Messröhre des Messgeräts eingebracht. Es werden je Haarsträhne fünf Messpunkte ermittelt. Der Messwert der Feuchtigkeit der vermessenden Haarsträhne wird als arithmetisches Mittel der Einzelmesswerte dieser fünf Messpunkte berechnet.

2.0 weitere Beispielrezepturen

Tabelle 3: Farbstoffträger

Rohstoff	E2	E3
Dehydol® LS 2 Deo N [1]	5,00	5,00
Eumulgin® CS 50 [5]	1,00	1,00
Kokoslorol® C12-18 [2]	5,00	5,00
Edenor® PK 1805 [3]	5,00	5,00
1,2-Propylenglykol	2,00	2,00
Texapon® NSO UP [4]	3,50	3,50
2-Aminoethanol	6,50	6,50
Parfumöl	0,60	0,60
L-Arginin	1,00	1,00
Ascorbinsäure	0,20	0,20
Gluadin® W 40 [10]	-	0,50
Herbasol® Extrakt Ginseng [8]	0,50	0,50
Natriumsulfit	0,20	0,20
Turpinal® SL [6]	0,20	0,20
Isopropylmyristat	3,00	3,00
Natronwasserglas 40/42	0,50	0,50
p-Toluylendiamin	5,20	5,20
4-Amino-3-methylphenol	0,12	0,12
1,5-Dihydroxynaphthalin	0,04	0,04
Resorcin	0,41	0,41
4-Chlorresorcin	0,47	0,47
m-Aminophenol	0,77	0,77
5-Amino-2-methylphenol	0,05	0,05
2-Amino-3-methylamino-6-methoxypyridin	0,56	0,56
Wasser	add 100	add 100

1 C_{12}-C_{14} Fettalkohol mit 2 Einheiten Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Laureth-2) (Hersteller: COGNIS)

2 C_{12}-C_{18}-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut Alcohol) (Hersteller: COGNIS)

3 Kaliumoleat (Hersteller: COGNIS)

4 Natriumlaurylethersulfat (27 % Aktivsubstanz; INCI: Sodium Laureth Sulfate) (Hersteller : COGNIS)

5 C_{16}-C_{18} Fettalkohol mit ca. 50 Einheiten Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-50) (Hersteller: COGNIS)

6 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (Hersteller: Solutia)

8 Öllösliches Extrakt aus Panax Ginseng (Aktivsubstanz 1 Gew.-%) (INCI-Bezeichnung: Isopropyl Myristate, Panax Ginseng Root Extract) (Hersteller: Chosmetochem)

10 Weizenproteinhydrolysat (Aktivsubstanz 40 Gew.-%) (INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Hydrolyzed Wheat Protein, Sodium Benzoate, Phenoxyethanol, Methylparaben, Propylparaben) (Hersteller: Gelita)

Unmittelbar vor der Anwendung am Haar wurde ein Farbstoffträger gemäß Tabelle 3 mit der Oxidationsmittelzubereitung gemäß Tabelle 2 (*vide supra*) im Gewichtsverhältnis von 4 zu 5 unter Erhalt eines anwendungsbereiten, gelförmigen Färbemittels vermischt.

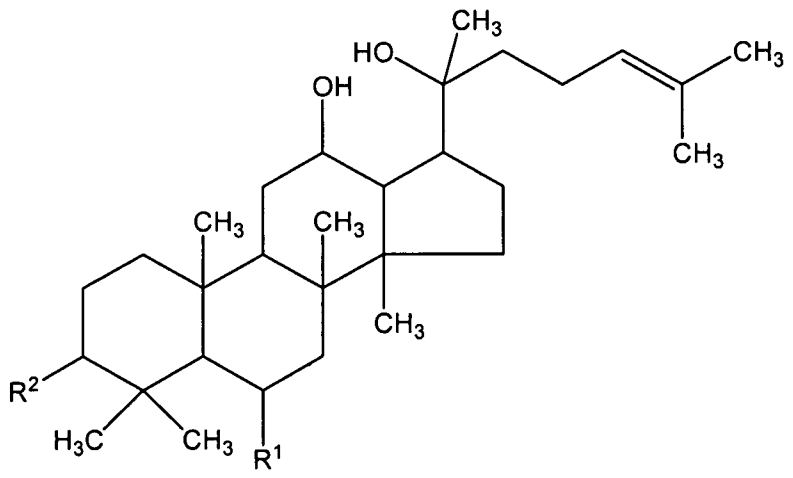
Patentansprüche

1. Kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger
   - mindestens ein Oxidationsmittel und
   - Ginsengextrakt.

2. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid und/oder mindestens ein Anlagerungsprodukt davon ist.

3. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ginsengextrakt mindestens ein Sapogenin enthält.

4. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Sapogenin ausgewählt ist aus mindestens einer Verbindung gemäß Formel (I) und/oder mindestens einem glykosidischen Derivat davon



(I)

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe bedeuten.

5. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die glykosidischen Derivate der Verbindungen der Formel (I) sich ableiten von Glucopyranose, Arabinopyranose, Arabinofuranose, Xylofuranose, Xylopyranose und/oder Rhamnopyranose.

6. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens ein Protein bzw. Proteinhydrolysat, ausgewählt aus mindestens einem Vertreter der Gruppe, die gebildet wird aus Erbsenprotein, Sojaprotein, Mandelprotein, Akazienprotein, Collagen und Keratin sowie deren Hydrolysate, enthält.

7. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es gelförmig ist.

8. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich
   - 1,0 bis 15 Gew.-% eines gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkohols mit 8 bis 36 C-Atomen,
   - 0,1 bis 15 Gew.-% einer flüssigen Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen in Form einer wasserlöslichen Seife,
   - 0,5 bis 10 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 1 bis 5 Mol Ethylenoxid an einen linearen Fettalkohol mit 8 bis 22 C-Atomen,
   - 0 bis 10 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 15 bis 100 Mol Ethylenoxid an einem linearen Fettalkohol mit 8 bis 22 C-Atomen und
   - 0 bis 20 Gew.-% eines niedermolekularen wasserlöslichen Monoalkohols enthält.

9. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkohol mit 8 bis 36 C-Atomen technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol enthält.

10. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein wasserlösliches synthetisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe der kationischen, amphoteren, zwitterionischen Tenside und der Fettalkylglycoside, enthält.

11. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Dicetylstearylether, Dicetylstearyloxiethylether, Dicetylstearyldioxiethylether und/oder N,N-Bis(2-Cetylstearyloxiethyl)-aminoethanol enthält.

12. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein Farbveränderungsmittel enthält.

13. Kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein kationisches Polymer enthält.

14. Verwendung eines kosmetischen Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verminderung der durch das Oxidationsmittel induzierten Hautreizung während der oxidativen Haarbehandlung.

15. Verwendung eines kosmetischen Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verminderung der durch das Oxidationsmittel induzierten Beeinträchtigung der Elastizität der Haut während der oxidativen Haarbehandlung.

16. Verwendung eines kosmetischen Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verminderung der durch das Oxidationsmittel induzierten Beeinträchtigung der Haarkonditionierung während der oxidativen Haarbehandlung.

17. Verfahren zur Behandlung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, in dem ein kosmetisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 auf das Haar aufgebracht und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.