

(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
31. Januar 2008 (31.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/012182 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/056740

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Juli 2007 (04.07.2007)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 035 252.1 26. Juli 2006 (26.07.2006) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WOLFF, Wolfgang** [DE/DE]; Neue Strasse 36, 22941 Bargteheide (DE). **AKRAM, Mustafa** [DE/DE]; Zylbergstr. 14, 22457 Hamburg (DE). **MASAKI, Kawai** [JP/JP]; 1-308, 4-3-1 Koshiba, Ryugasaki-shi, Ibaraki-Ken 301-0044 (JP).

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

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, MT, 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.

(54) Title: HAIR COLORANT WITH SHEA BUTTER

(54) Bezeichnung: HAARFÄRBEMITTEL MIT SHEA BUTTER

(57) Abstract: The present application relates to compositions for colouring keratinic fibres and which comprise at least one colour precursor and at least one constituent of a plant of the Butyrospermum type. The compositions according to the invention markedly improve the health status of the fibres as soon as the actual colouring procedure takes place; in particular, a marked improvement of the "texture" of the wet, but also the dry, hair is observed.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, die mindestens ein Farbstoffvorprodukt und mindestens einen Bestandteil einer Pflanze vom Typ Butyrospermum enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel verbessern den Pflegezustand der Fasern bereits bei der eigentlichen Färbung deutlich; insbesondere ist eine deutliche Verbesserung des „Griffs“ der nassen als auch der trockenen Haare festzustellen.



WO 2008/012182 A2

„Haarfärbemittel mit Shea Butter“

Die vorliegende Anmeldung betrifft Mittel zur Färbung keratinischer Fasern auf Basis mindestens eines Farbstoffvorproduktes, die weiterhin mindestens einen Bestandteil enthalten, der aus Pflanzen vom Typ Butyrospermum gewonnen werden kann, sowie ein entsprechendes Färbeverfahren.

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

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

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden so genannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, so genannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muss üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufbracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus.

Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so dass auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muss. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden.

Um den Pflegezustand der Fasern zu verbessern, ist es seit langem üblich, die Fasern im Anschluss an die farbverändernde Behandlung einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung Kämmbarkeit, Halt und Fülle der Haare verbessert und die Splissrate verringert.

In jüngster Zeit besteht hingegen der Trend bereits in das Färbemittel an sich Wirkstoffe zu integrieren, die einen derartigen Nachbehandlungsschritt überflüssig machen. Wirkstoffe, die für einen derartigen Zweck in Frage kommen, müssen sowohl gegenüber den stark alkalischen Bedingungen der Färbecreme als auch gegenüber dem Einfluss von Oxidationsmitteln stabil sein und dürfen unter diesen Bedingungen ihre Wirksamkeit nicht verlieren. Da die bisher bekannten Wirkstoffe, die unter diesen Bedingungen eingesetzt werden, noch nicht in jeder Hinsicht überzeugen können, besteht nach wie vor ein Bedarf an geeigneten Rohstoffen.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, dass Haarfärbemittel, die mindestens einen Bestandteil, der aus Pflanzen vom Typ *Butyrospermum* gewonnen werden kann, enthalten, den Pflegezustand der Fasern bereits bei der eigentlichen Färbung deutlich verbessern; insbesondere ist eine deutliche Verbesserung des „Griffs“ der nassen als auch der trockenen Haare festzustellen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt sowie mindestens einen Bestandteil, der aus Pflanzen vom Typ *Butyrospermum* gewonnen werden kann.

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

Als erfindungswesentliche Komponente enthalten die Mittel mindestens einen Bestandteil einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum*. Bestandteile der Pflanzen vom Typ *Butyrospermum Parkii* sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Unter dem Begriff „Bestandteil einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum*“ sind erfindungsgemäß Rohstoffe zu verstehen, die unmittelbar aus einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum* gewonnen werden. Weiterhin sollen erfindungsgemäß auch synthetische Rohstoffmischungen umfasst sein, die gezielt zusammengestellt wurden, um die natürlichen Rohstoffmischungen, die aus Pflanzen vom Typ *Butyrospermum* gewonnen werden, nachzustellen.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Pflanze vom Typ *Butyrospermum Parkii* trägt den wissenschaftlichen Namen *Vitellaria paradoxa* und wird umgangssprachlich auch Karitébaum oder Sheanussbaum genannt. Diese Pflanze stammt aus der Familie der Sapotengewächse (Sapotaceae) und kommt in den sudanischen Savannen im tropischen Afrika zwischen Senegal und Uganda in zwei Unterarten vor.

Die Früchte dieser bis zu 20m hoch werdenden Bäume sind botanisch gesehen Beeren und enthalten etwa 4cm große Samen, die als Sheanuss bezeichnet werden und einen Fettanteil von ca. 50% aufweisen. Das Beerenfleisch kann von Mensch und Tier als Obst gegessen werden.

Die Fettfraktion wird aus den Samen üblicherweise durch mechanische oder chemische Verfahren gewonnen.

Im Rahmen des mechanischen Verfahrens werden die Samen gründlich mechanisch zerkleinert (vorzugsweise gestampft), die resultierende Masse in Wasser gekocht, und anschließend wird das oben schwimmende Fett abgeschöpft. Das so gewonnene Rohfett ist graugelb und weist einen eigenartigen Geruch auf. In einem zweiten Schritt wird das so gewonnene Rohfett häufig raffiniert, so dass ein butterartiges, zähes und geruchsloses Fett erhalten wird.

Ein übliches chemisches Verfahren ist die Extraktion der zerkleinerten Samen mit Hexan. Mit Hilfe dieses Verfahrens können höhere Ausbeuten der Fettfraktion erhalten werden. Allerdings werden die unverseifbaren Bestandteile deutlich schlechter extrahiert, und das resultierende Fett weist einen geringen Anteil an unverseifbaren Bestandteilen auf.

Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Mittel mindestens eine Triglyceridfraktion, die aus einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum Parkii* gewonnen wird. Die Triglyceridfraktion dieser Pflanzenart zeichnet sich durch ihren hohen Ölsäure und Stearinsäuregehalt aus.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Triglyceridfraktionen, die 45-55Gew.-% Ölsäure, 30-45Gew.-% Stearinsäure, 2-8Gew.-% Palmitinsäure und 2-8Gew.-% Linolsäure enthalten, besonders bevorzugt sind Triglyceridfraktionen, die 49-50Gew.-% Ölsäure, 36-42 Gew.-% Stearinsäure, 5-6 Gew.-% Palmitinsäure und 4-5 Gew.-% Linolsäure enthalten.

Im Rahmen einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Mittel, mindestens eine unverseifbare Fraktion, die aus *Butyrospermum Parkii* gewonnen wird.

Als unverseifbare Bestandteile enthalten die Sheanüsse insbesondere Triterpenalkohole, Phytosterole, Latex, Vitamine (Vitamin E, Provitamin A) sowie Allantoin. Im Gegensatz zu vielen anderen Fett-haltigen Pflanzen, wie beispielsweise Sesam oder Oliven, weisen die Pflanzen vom Typ *Butyrospermum Parkii* einen relativ hohen Anteil an unverseifbaren Bestandteilen auf, die die Eigenschaften der gewonnenen Fettfraktion wesentlich prägen.

Im Rahmen einer dritten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel sowohl eine Triglyceridfraktion als auch eine unverseifbare Fraktion, die beide aus einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum Parkii* gewonnen werden. Im Rahmen dieser Ausführungsform hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Anteil der unverseifbaren Fraktion bezogen auf den gesamte Bestandteil, der aus der Pflanze vom Typ *Butyrospermum* gewonnen wird, mindestens 5Gew.-%, vorzugsweise mindestens 9Gew.-%, beträgt.

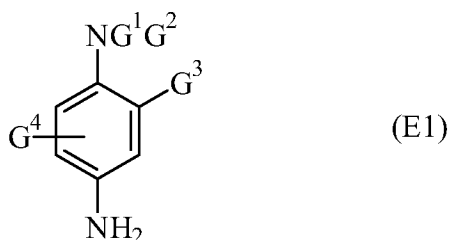
Der oder die Fraktionen, die aus Pflanzen vom Typ *Butyrospermum* gewonnen werden, sind erfindungsgemäß vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3Gew.-% in den Färbemitteln enthalten.

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

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und/oder Kuppler-Typ, und
- Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

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

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



wobei

- G^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 -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

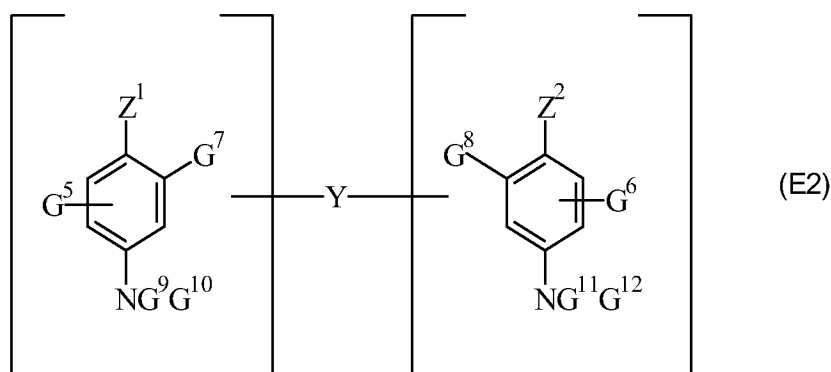
Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C_1 - bis C_4 -Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C_1 - bis C_4 -Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- 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 (E1) 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 (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β -Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β -Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β -Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 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 Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

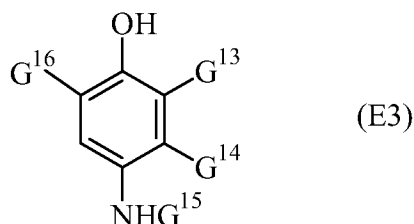
- Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH_2 -Rest, der gegebenenfalls durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, durch einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
 - 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 der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten.

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

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) 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, 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 (E2) 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 (E3)



wobei:

- G^{13} steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 - bis C_4)-Alkoxy-(C_1 - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C_1 - bis C_4)-alkylaminorest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl-(C_1 -bis C_4)-aminoalkylrest oder einen (Di- C_1 - bis C_4 -Alkylamino)-(C₁- bis C₄)-alkylrest, und
- G^{14} steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 - bis C_4)-Alkoxy-(C_1 - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder einen C_1 - bis C_4 -Cyanoalkylrest,
- G^{15} steht für Wasserstoff, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G^{16} steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

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

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

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

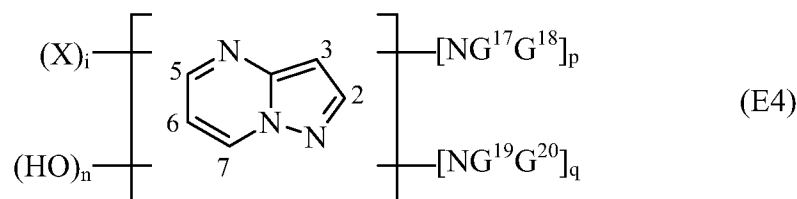
Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

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-(β -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-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(β -aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-(β -hydroxyethyl)-amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazolopyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:

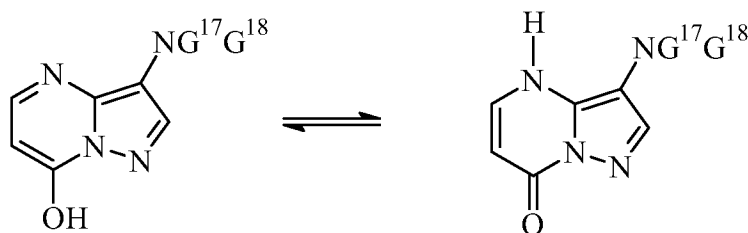


wobei:

- 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 $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkoxy- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkylamino- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen Di- $[(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -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- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -[Hydroxyalkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -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 $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkylamino- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen Di- $[(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -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- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -hydroxyalkyl)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder Di- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -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 $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$ und $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$ 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 $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$ (oder $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) 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 (E4) 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 (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel mindestens eine Kupplerkomponente.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methyl-resorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

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-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(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-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure 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.

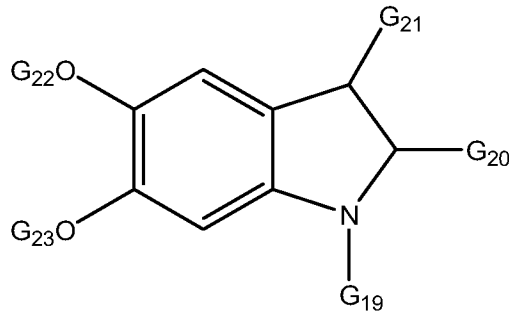
Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuss einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so dass Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Färbemittel als Farbstoffvorprodukt mindestens eine Vorstufe eines naturalogenen Farbstoffs. Als Vorstufen naturalogener Farbstoffe werden bevorzugt 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 naturalogener Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (NAV I),

14



(NAV I)

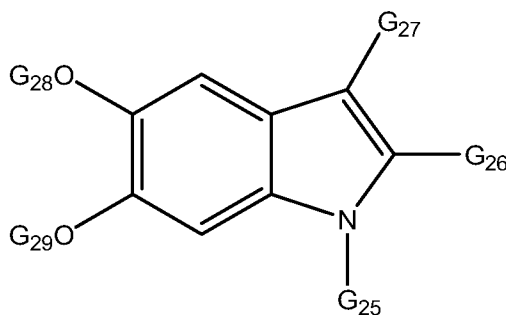
in der unabhängig voneinander

- G_{19} steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxy-alkylgruppe,
 - G_{20} steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
 - G_{21} steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,
 - G_{22} steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-G_{24}$, in der G_{24} steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und
 - G_{23} steht für eine der unter G_{22} 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-carbon-säure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

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

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (NAV II),



(NAV II)

in der unabhängig voneinander

- G₂₅ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe,
- G₂₆ steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- G₂₇ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- G₂₈ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-G₃₀, in der G₃₀ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und
- G₂₉ steht für eine der unter G₂₈ 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.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Indolin- oder Indolderivat in Färbemitteln in Kombination mit mindestens einer Aminosäure oder einem Oligopeptid einzusetzen. Die Aminosäure ist vorteilhafterweise eine α -Aminosäure; ganz besonders bevorzugte α -Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin, Serin und Histidin, insbesondere Arginin.

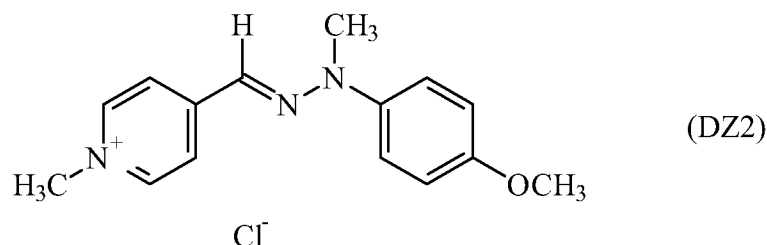
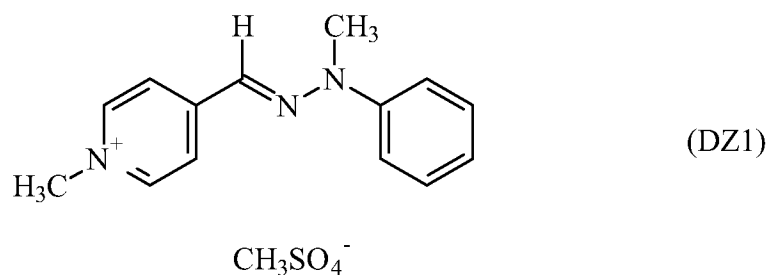
Neben den oben beschriebenen Farbstoffvorprodukten können die temporären Färbemittel zur weiteren Nuancierung direktziehende Farbstoffe enthalten. Die direktziehenden Farbstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Nitrophenylendiaminen, den Nitroaminophenolen, den Azofarbstoffen, den Anthrachinonen oder den Indophenolen. Besonders 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

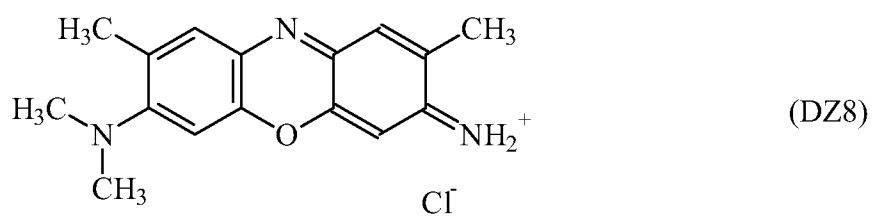
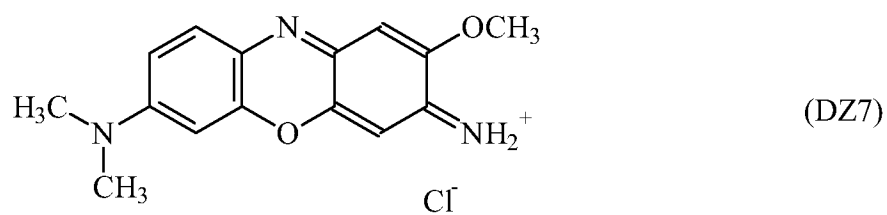
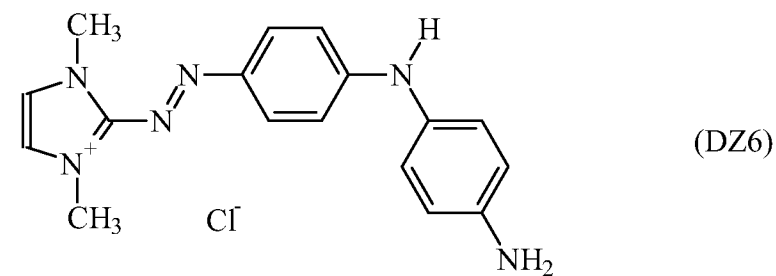
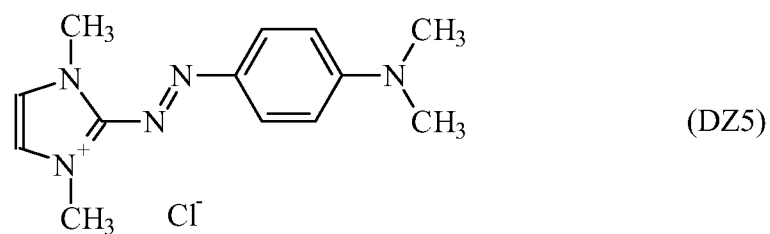
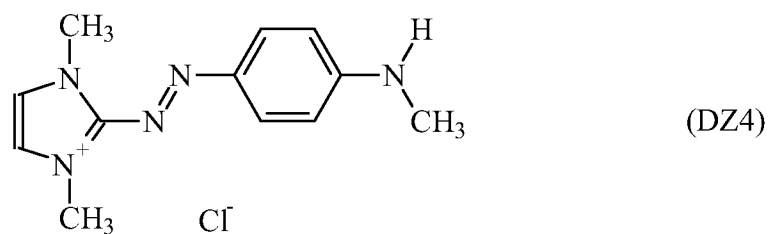
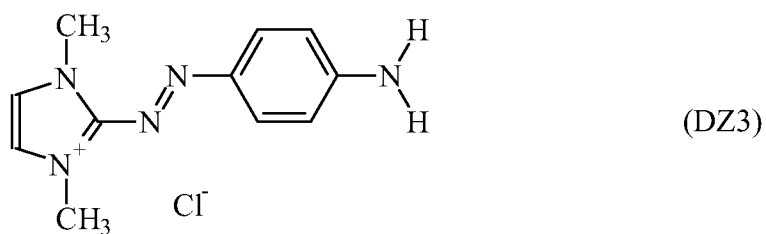
2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 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.

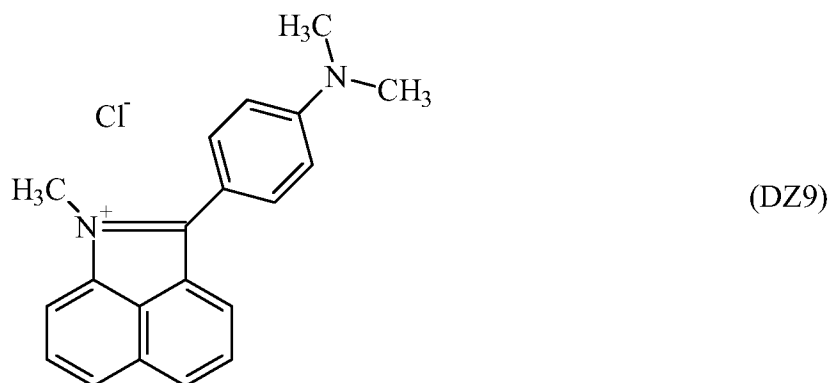
Ferner kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, dass die Mittel mindestens einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

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

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







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.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende direktziehende 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.

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

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

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das

"Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Färbemittel neben dem Farbstoffvorprodukt mindestens ein kationisches Tensid.

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

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex[®], Dehyquart[®] und Armocare[®] vertrieben. Die Produkte Armocare[®] VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart[®] F-75, Dehyquart[®] C-4046, Dehyquart[®] L80 und Dehyquart[®] AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

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

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

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

Weiterhin haben sich erfindungsgemäß Mittel als bevorzugt erwiesen haben, die neben dem erfindungswesentlichen Bestandteil einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum* zusätzlich Glycyrrhizin enthalten.

Glycyrrhizin ist ein Stoff mit der 50fachen Süßkraft der Saccharose und ausgeprägtem Lakritzgeschmack und findet sich als Kalium- und Calciumsalz in der Wurzel der in Europa und im Vorderen Orient angebauten Süßholzpflanzen *Glycyrrhizia glabra*, *Glycyrrhizia glandulifera* und *Glycyrrhizia typica*. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß Mittel, die den aus diesen Pflanzen gewonnene Glycyrrhizin-haltigen Süßholzsaft enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Glycyrrhizin vorzugsweise in Mengen von 0,01-10Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3Gew.-%.

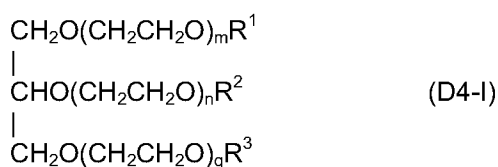
Neben den erfindungsgemäßen Bestandteilen enthalten die erfindungsgemäßen farbverändernden Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens einen weiteren Ölkörper.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.
- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von C₆ – C₃₀ - Fettsäuren mit C₂ – C₃₀ – Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäureanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure,

Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit[®] IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol[®] SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft[®] 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol[®] 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat (Cetiol[®] LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol[®] J 600), Isopropylpalmitat (Rilanit[®] IPP), Oleyl Oleate (Cetiol[®]), Laurinsäurehexylester (Cetiol[®] A), Di-n-butyladipat (Cetiol[®] B), Myristylmyristat (Cetiol[®] MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol[®] SN), Ölsäuredecylester (Cetiol[®] V).

- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-diisotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol[®] CC),
- Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin,
- Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (D4-I),



in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18,

Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, dass mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe $(m+n+q)$ steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder 5 bis 25. Bevorzugt steht R^1 für einen Acylrest und R^2 und R^3 für Wasserstoff und die Summe $(m+n+q)$ ist 0. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

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

Die Zusammensetzungen enthalten weiterhin bevorzugt mindestens ein Alkalisierungsmittel. Erfindungsgemäß können die dem Fachmann Färbemittel bekannten, üblichen Alkalisierungsmittel wie Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydroxycarbonate und -carbamide, sowie Alkaliphosphate und Alkalimetasilikate sowie Ammoniak und Alkalihydroxide verwendet werden. Einsetzbar sind erfindungsgemäß aber auch die organischen Amine, wie beispielsweise Monoethanolamin, Arginin, Lysin, Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol und 2-Amino-2-methylbutanol.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten die Alkalisierungsmittel bevorzugt in Mengen von 0.2 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0.5 bis 15 Gew.-%.

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

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

sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanol-ammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

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

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

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

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12} - C_{22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,

- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

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

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

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

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R¹

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

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden.

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

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

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, dass eine

über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

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

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{-COO}^{(-)}$ - oder $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethyl-carboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{18} -Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH - oder $\text{-SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

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

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingengten Homologenverteilung

verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

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

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazolinium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,

- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B₃, B₅, B₆, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien,

enthalten

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh.

Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

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

Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkohols, insbesondere Ethanol beziehungsweise 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 eigentliche oxidative Färbung der Fasern kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z.B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

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

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

- Pyranose-Oxidase und z.B. D-Glucose oder Galactose,

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

Das eigentliche Haarfärbemittel wird zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung der Zubereitung des Oxidationsmittels mit der Zubereitung, enthaltend die Farbstoffvorprodukte, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, in dem

- gegebenenfalls ein Vorbehandlungsmittel M1 auf die Faser aufgebracht wird, dann
- ein Färbemittel M2 auf der Faser zur Anwendung kommt, wobei gegebenenfalls dem Mittel M2 vor der Anwendung ein weiteres Mittel M3 zugegeben wird,
- dieses Färbemittel M2 nach einer Zeit von 1-60 Minuten von der Faser abgespült wird

- und nach der Behandlung gegebenenfalls ein Nachbehandlungsmittel M4 auf die Faser aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von einigen Minuten wieder abgespült wird, wobei das Mittel M2 und/oder das Mittel M3 eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 ist.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung erläutern ohne diese in irgendeiner Weise zu beschränken. Abwandlungen der Beispiele im Rahmen dessen, was in der Beschreibung offenbart wird, sollen explizit umfasst sein.

B e i s p i e l e

Die folgenden Mengenangaben verstehen sich, sofern nichts anderes vermerkt ist, in Gewichtsprozent.

1 Cremeförmige Färbemittel

Es wurden die folgenden Färbecremes hergestellt, wobei der pH-Wert, Viskosität, die Lösemittel und die eingesetzten Farbstoffvorprodukte in Abhängigkeit von der jeweiligen Nuance variieren.

Rohstoff	C1	C2	C3
Cetyl Alcohol	6,0	6,0	6,0
Steartrimonium Chlorid (83% Aktivsubstanzgehalt)	5,4	4,1	3,8
Paraffinöl	--	--	0,5
Ceteth-40	2,5	2,5	3,5
Isopropylpalmitat	4,0	4,0	4,0
Glycerin	1,0	1,0	1,0
Cetiol® SB 45 ¹	1,0	1,0	0,5
Glycyrrhiza Glabra (Licorice)	--	0,5	1,0
Dinatrium EDTA	0,2	0,2	0,2
Ascorbinsäure	0,3	0,3	0,3
Natriumsulfit	0,4	0,4	0,4
Isopropanolamin	3,0	3,0	Je nach Nuance
Ethanolamin	--	Je nach Nuance	2,0
Ammoniak (29%ige wässrige Lösung)	ad pH 10	Je nach Nuance pH 8,5 - 11	Je nach Nuance pH 8,5 - 11
Parfum	0,3	0,3	0,3
p-Phenylendiamin	1,5	Je nach Nuance	Je nach Nuance
p-Aminophenol	0,2	Je nach Nuance	Je nach Nuance
m-Aminophenol	0,25	Je nach Nuance	Je nach Nuance
Resorcin	0,5	Je nach Nuance	Je nach Nuance
m-Phenylendiamin- hydrochlorid	0,05	Je nach Nuance	Je nach Nuance
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
Viskosität	6500 mPas	Je nach Nuance 4000-8000 mPas	Je nach Nuance 4000- 8000 mPas

¹ INCI-Bezeichnung: Shea Butter, Butyrospermum Parkii (Linne) (Cognis)

Unmittelbar vor der Anwendung werden die Färbecremes C1 bis C3 im Verhältnis 1 : 1 mit der folgenden Oxidationsmittelzubereitung O1 vermischt, anschließend wird die resultierende Anwendungszubereitung auf das zu behandelnde Haar aufgebracht und nach einer Einwirkzeit von 30 bis 60 Minuten abgespült.

Rohstoff	O1
Stearylstearat	2,0
Cetylalkohol	6,0
Ceteth-20	4,0
Propylenglykol	1,0
N-Phenylacetamid	0,025
Etidronsäure	0,06
Tetranatriumpyrophosphat	0,04
Wasserstoffperoxidlösung, 30%ig	16,7
Wasser	ad 100

Die Oxidationsmittelzubereitung wies einen pH-Wert von 3 bis 3,5 auf.

2 Flüssige Färbemittel

Es wurden die folgenden flüssigen Färbezubereitungen hergestellt, wobei der pH-Wert, Viskosität, die Lösemittel und die eingesetzten Farbstoffvorprodukte in Abhängigkeit von der jeweiligen Nuance variieren.

Rohstoff	FL1	FL2
Cetylalkohol	6,0	--
Stearylalkohol	--	8,5
Ceteth-40	3,0	2,5
Stearyltrimethylammoniumchlorid	3,5	6,1
Isopropylpalmitat	6,0	4,0
Glycerin	1,5	1,0
Cetiol® SB 45	1,0	2,0
Tetranatrium EDTA	0,2	0,2
Ascorbinsäure	0,3	0,3
Natriumsulfit	0,4	0,4
Glycyrrhiza Glabra (Licorice)	0,1	2,0
Ethanolamin	Je nach Nuance	3,0
Isopropanolamin	3,0	7,7
Ammoniak, 25%ige Lösung	Je nach Nuance pH 8,5 - 11	Je nach Nuance pH 8,5 - 11
Parfum	0,3	0,4
Farbstoffvorprodukte	Je nach Nuance	Je nach Nuance
Wasser	ad 100	ad 100
Viskosität	Je nach Nuance 3000-7000 mPas	Je nach Nuance 3000-7000 mPas

Unmittelbar vor der Anwendung werden die Färbecremes FL1 und FL2 im Verhältnis 1 : 1 mit der folgenden Oxidationsmittelzubereitung O2 vermischt, anschließend wird die resultierende Anwendungszubereitung auf das zu behandelnde Haar aufgebracht und nach einer Einwirkzeit von 30 bis 60 Minuten abgespült.

Rohstoff	O2
Polyoxyethylenalkylethersulfat	0,4
Alkylpolyglykosid	1,0
Cetylalkohol	2,0
Octyldodecanol	0,5
N-Phenylacetamid	0,025
Etidronsäure	0,06
Tetranatriumpyrophosphat	0,01
Phosphorsäure	0,01
Wasserstoffperoxidlösung, 30%ig	16,7
Wasser	ad 100

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Bestandteil einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum* enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Bestandteil einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum Parkii* enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Triglyceridfraktion, die aus einer Pflanze vom Typ *Butyrospermum Parkii* gewonnen wird, enthält.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Triglyceridfraktion 45-55Gew.-% Ölsäure, 30-45Gew.-% Stearinsäure, 2-8Gew.-% Palmitinsäure und 2-8Gew.-% Linolsäure enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Triglyceridfraktion 49-50Gew.-% Ölsäure, 36-42Gew.-% Stearinsäure, 5-6Gew.-% Palmitinsäure und 4-5Gew.-% Linolsäure enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine unverseifbare Fraktion enthält, die aus *Butyrospermum Parkii* gewonnen wird.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der unverseifbaren Fraktion bezogen auf den gesamte Bestandteil, der aus der Pflanze vom Typ *Butyrospermum* gewonnen wird, mindestens 5Gew.-% beträgt.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es als Farbstoffvorprodukt mindestens eine Entwicklerkomponente enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin mindestens eine Kupplerkomponente enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein natural analoges Farbstoffvorprodukt enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin Glycyrrhizin enthält.
12. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, in dem
 - gegebenenfalls ein Vorbehandlungsmittel M1 auf die Faser aufgebracht wird, dann
 - ein Färbemittel M2 auf der Faser zur Anwendung kommt, wobei gegebenenfalls dem Mittel M2 vor der Anwendung ein weiteres Mittel M3 zugegeben wird,
 - dieses Färbemittel M2 nach einer Zeit von 1-60 Minuten von der Faser abgespült wird

- und nach der Behandlung gegebenenfalls ein Nachbehandlungsmittel M4 auf die Faser aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von einigen Minuten wieder abgespült wird,
- dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel M2 und/oder das Mittel M3 eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 ist.