

(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

14. Januar 2016 (14.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/005144 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61Q 5/08 (2006.01) A61K 8/23 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01) A61K 8/46 (2006.01)

A61K 8/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/063168

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2015 (12.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 213 318.1 9. Juli 2014 (09.07.2014) DE

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

(72) Erfinder: SCHÖPGENS, Jürgen; Schulstr. 46, 41366
Schwalmtal (DE). MÜLLER, Burkhard; Kuhstraße 16,
40221 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: IMPROVED DECOLORIZATION OF DYED KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung : VERBESSERTE ENTFÄRBUNG VON GEFÄRBTEN KERATINISCHEN FASERN

(57) Abstract: The invention relates to agents for the reductive decolorization of dyed keratin fibers, in particular human hair, containing in an aqueous cosmetic carrier (a) one or more reduction agents from the group consisting of sodium dithionite, zinc dithionite, potassium dithionite, sodium sulfite, sodium hydrogen sulfite, potassium sulfite, potassium hydrogen sulfite, ammonium sulfite, sodium thiosulfate, potassium thiosulfate, ammonium thiosulfate, hydroxy methane sulfinic acid, amino methane sulfinic acid, cysteine, thiolactic acid, sulfanyl acetic acid (thioglycolic acid), and/or ascorbic acid, and (b) one or more zwitterionic surfactants, each of which has at least one quarternary ammonium group and a grouping of -SO₃- as structural units.

(57) Zusammenfassung: Mittel zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend in einem wässrigen kosmetischen Träger (a) ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Hydroxymethansulfinsäure, Aminomethansulfinsäure, Cystein, Thiomilchsäure, Sulfanylessigsäure (Thioglycolsäure) und/oder Ascorbinsäure, und (b) ein oder mehrere zwitterionische Tenside, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung -SO₃- besitzen.



WO 2016/005144 A1

"Verbesserte Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern"

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zum reduktiven Farbabzug von gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Reduktionsmittel und mindestens ein zwitterionisches Tensid, das als Struktureinheiten jeweils eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-SO_3^-$ besitzt. Weiterhin sind auch eine Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts) enthaltend die zuvor beschriebenen Zusammensetzungen und ein Verfahren zum Entfärben von Keratinfasern Gegenstand der Erfindung. Die vorliegende Erfindung umfasst auch die Verwendung von zwitterionischen Tensiden, die als Struktureinheiten jeweils eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-SO_3^-$ besitzen, zur Verbesserung der Entfärbewirkung von Reduktionsmitteln beim reduktiven Farbabzug von keratinischen Fasern.

Zubereitungen zum Tönen und Färben von Haaren sind ein wichtiger Typ von kosmetischen Mitteln. Sie können dazu dienen, die natürliche Haarfarbe gemäß den Wünschen der entsprechenden Person leicht oder stärker zu nuancieren, eine gänzlich andere Haarfarbe zu erzielen oder unerwünschte Farbtöne, wie beispielsweise Grautöne, zu überdecken. Übliche Haarfärbemittel werden, je nach gewünschter Farbe bzw. Dauerhaftigkeit der Färbung, entweder auf Basis von Oxidationsfarbstoffen oder auf Basis von direktziehenden Farbstoffen formuliert. Häufig werden auch Kombinationen von Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt.

Färbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen führen zu brillanten und dauerhaften Farbtönen. Sie bedingen allerdings den Einsatz starker Oxidationsmittel, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehrerer Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Färbemittel auf der Basis direktziehender Farbstoffe werden häufig für temporäre Färbungen eingesetzt. Bei den direktziehenden Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Wichtige Vertreter dieser Farbstoffklasse sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Nitrobenzolfarbstoffe, welche jeweils kationische oder anionische Gruppen tragen können.

Bei all diesen Färbeprozessen kann es vorkommen, dass die Färbung aus verschiedenen Gründen ganz oder teilweise wieder rückgängig gemacht werden soll. Eine teilweise Entfernung der Färbung bietet sich beispielsweise an, wenn das Färbeergebnis auf den Fasern dunkler ausfällt als gewünscht.

Andererseits kann auch eine vollständige Entfernung der Färbung in manchen Fällen gewünscht sein. So ist es beispielsweise denkbar, dass die Haare für einen konkreten Anlass in einer bestimmten Nuance gefärbt oder getönt werden sollen und nach einigen Tagen die ursprüngliche Farbe wieder zurückgewonnen werden soll.

Mittel und Verfahren zum Farbabzug sind bereits literaturbekannt. Ein aus dem Stand der Technik hinlänglich bekanntes Verfahren, Färbungen wieder rückgängig zu machen, ist die oxidative Nachbehandlung der gefärbten Haare, beispielsweise mithilfe eines üblichen Blondiermittels. Bei diesem Prozess können die Fasern aber durch den Einsatz starker Oxidationsmittel geschädigt werden.

Ferner wurden auch reduktive Prozesse zum Farbabzug bereits beschrieben. So offenbart beispielsweise die europäische Patentanmeldung EP 1 300 136 A2 Verfahren zur Haarbehandlung, bei welchem die Haare in einem ersten Schritt gefärbt und in einem zweiten Schritt wieder reduktiv entfärbt werden. Hierbei erfolgt die reduktive Entfärbung durch Anwendung von einer Formulierung enthaltend ein Dithionitsalz und ein Tensid. In der WO 2008/055756 A2 wird die reduktive Entfärbung von Keratinfasern mittels eines Gemisches aus einem Reduktionsmittel und einem Absorptionsmittel vorgenommen.

Bei Einsatz von reduktiven Entfärbemitteln findet die Entfärbung durch Reduktion der auf den Keratinfasern bzw. Haaren befindlichen Farbstoffe statt. Durch die Reduktion werden die Farbstoffe in der Regel in ihre reduzierten Leukoformen überführt. Bei diesem Vorgang werden die in den Farbstoffen vorhandenen Doppelbindungen reduziert, das chromophore System der Farbstoffe auf diese Weise unterbrochen und der Farbstoff in eine farblose Form umgewandelt.

Ein generelles Problem bei den aus dem Stand der Technik bekannten reduktiven Entfärbemitteln besteht darin, dass die gefärbten Keratinfasern durch Einsatz des Reduktionsmittels zwar zunächst entfärbt werden können, der Farbabzug jedoch nicht von Dauer ist. Insbesondere bei oxidativ gefärbten Haaren, bei denen die Färbung durch Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und vom Kupplertyp auf dem Haar erzeugt wird, werden Färbungen mit teilweise sehr guten Echtheitseigenschaften erhalten. Bei Anwendung des reduktiven Entfärbemittels werden diese Farbstoffe nun reduktiv in ungefärbte Verbindungen überführt – die aufgrund ähnlich guter Echtheitseigenschaften jedoch nach wie vor auf dem Haar verbleiben.

Nach Abspülen des Reduktionsmittels und unter Einwirkung von Luftsauerstoff können diese reduzierten Formen nun nach und nach wieder zurückoxidiert werden. Bedingt durch diese Rückoxidation findet eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Rückfärbung statt. Diese Rückfärbung entspricht in der Regel nicht dem Farbton, in dem die Keratinfasern zuvor gefärbt worden waren, sondern kann beliebig unattraktiv ausfallen und wird vom Anwender des Entfärbemittels daher umso weniger erwünscht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Entfärbemittels zur Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, welches gefärbte Keratinfasern möglichst vollständig entfärbt. Die Entfärbung sollte lang anhaltend sein, und die entfärbten Keratinfasern sollten unter der Einwirkung von Luftsauerstoff keine Rückfärbung, keine Nuancenverschiebung und

keine Nachdunklung erleiden. Das Entfärbemittel sollte insbesondere auf den Keratinfasern eine gute Entfärbeleistung zeigen, die zuvor mit oxidativen Färbemitteln auf Basis von Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwickler- und vom Kupplertyp gefärbt wurden.

Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von Entfärbemitteln gelöst werden kann, die in einem wässrigen kosmetischen Träger ein oder mehrere anorganische Reduktionsmittel und mindestens ein spezielles zwitterionisches Tensid enthalten. Die speziellen zwitterionischen Tenside sind dadurch gekennzeichnet, dass die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-SO_3^-$ besitzen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend in einem wässrigen kosmetischen Träger

- (a) ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Hydroxymethansulfinsäure, Aminomethansulfinsäure, Cystein, Thiomilchsäure, Thioglycolsäure und/oder Ascorbinsäure, und
- (b) ein oder mehrere zwitterionische Tenside, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Gruppierung $-SO_3^-$ besitzen.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Entfärbemittel bewirkt – je nach Wahl der zuvor zur Färbung eingesetzten Farbstoffe – eine nahezu vollständige oder sogar vollständige Entfärbung von zuvor gefärbten Keratinfasern. Vor allem auf zuvor mit Oxidationsfarbstoffen gefärbten Keratinfasern zeigt das erfindungsgemäße Entfärbemittel eine hervorragende Wirkung. Als insbesondere überraschend hat sich herausgestellt, dass diese Entfärbewirkung auch nach dem Ausspülen des Reduktionsmittels noch anhält und dass auch die entfärbten Keratinfasern, die für Stunden bzw. Tage der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt werden, keine Rückoxidation und keine Nachdunklung erleiden.

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

Unter dem Begriff „gefärbte keratinische Fasern“ werden Keratinfasern verstanden, die mit herkömmlichen, dem Fachmann bekannten kosmetischen Färbemitteln gefärbt wurden. Insbesondere sind unter den „gefärbten keratinischen Fasern“ Fasern zu verstehen, die mit den aus dem Stand der Technik bekannten oxidativen Färbemitteln und/oder mit direktziehenden Farbstoffen gefärbt wurden. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Die Mittel enthalten die erfindungswesentlichen Inhaltsstoffe jeweils in einem wässrigen kosmetischen Träger, beispielsweise in einem geeigneten wässrigen oder wässrig-alkoholischen

Träger. Zum Zwecke der reduktiven Entfärbung können solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole, Schaumformulierungen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind, sein. Besonders bevorzugt handelt es sich bei Mitteln zum reduktiven Farbabzug von keratinischen Fasern um Cremes, Emulsionen oder fließfähige Gele.

Reduktionsmittel (a)

Als ersten erfindungswesentlichen Inhaltsstoff (a) enthalten die Entfärbemittel ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumdisulfit, Kaliumdisulfit, Ammoniumdisulfit, Hydroxymethansulfinsäure, Aminomethansulfinsäure, Cystein, Thiomilchsäure, Thioglycolsäure (Alternativname: Sulfanylessigsäure) und/oder Ascorbinsäure.

Bei Natriumdithionit handelt es sich um ein anorganischen Reduktionsmittel mit der Summenformel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und der CAS-Nr. 7775-14-6.

Bei Zinkdithionit handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel ZnS_2O_4 und der CAS-Nr. 7779-86-4.

Bei Kaliumdithionit handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und der CAS-Nr. 14293-73-3.

Bei Natriumsulfit handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel Na_2SO_3 und der CAS-Nr. 7757-83-7.

Bei Natriumhydrogensulfit handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel NaHSO_3 und der CAS-Nr. 7631-90-5. Natriumhydrogensulfit wird bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt.

Bei Kaliumsulfit handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel K_2SO_3 und der CAS-Nr. 10117-38-1.

Bei Kaliumhydrogensulfit handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel KHSO_3 und der CAS-Nr. 7773-03-7.

Bei Ammoniumsulfit handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ und der CAS-Nr. 10196-04-0.

Bei Natriumthiosulfat handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und der CAS-Nr. 7772-98-7.

Bei Kaliumthiosulfat handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und der CAS-Nr. 10294-66-3.

Bei Ammoniumthiosulfat handelt es sich um ein anorganisches Reduktionsmittel mit der Summenformel $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ und der CAS-Nr. 7783-18-8.

Bei Hydroxymethansulfinsäure handelt es sich um ein organisches Reduktionsmittel mit der Formel $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})\text{OH}$ und der CAS-Nr. 79-25-4. Alternativ wird Hydroxymethansulfinsäure auch als Formaldehydsulfoxyssäure bezeichnet. Erfindungsgemäß ist sowohl der Einsatz der

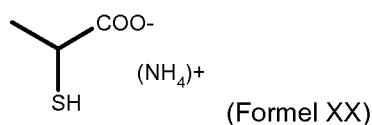
Hydroxymethansulfinsäure selbst als auch der Einsatz der physiologisch verträglichen Salze von Hydroxymethansulfinsäure, beispielsweise des Natriumsalzes und/oder des Zinksalzes. Der Einsatz von Natriumformaldehydsulfoxylat (Natrium Hydroxymethansulfinat, dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure) und/oder Zinkformaldehydsulfoxylat (Zink Hydroxymethansulfinat, dem Zinksalz der Hydroxymethansulfinsäure) ist demnach ebenfalls erfindungsgemäß.

Bei Aminomethansulfinsäure handelt es sich um ein organisches Reduktionsmittel mit der Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})\text{OH}$ und der CAS-Nr. 118201-33-5. Erfindungsgemäß ist sowohl der Einsatz der Aminomethansulfinsäure selbst als auch der Einsatz der physiologisch verträglichen Salze von Aminomethansulfinsäure, beispielsweise des Natriumsalzes und/oder des Zinksalzes. Der Einsatz von Natrium Aminomethansulfinat (dem Natriumsalz der Aminomethansulfinsäure) und/oder Zink Aminomethansulfinat (dem Zinksalz der Aminomethansulfinsäure) ist deshalb ebenfalls erfindungsgemäß.

Unter Cystein (2-Amino-3-sulfanylpropionsäure) wird erfindungsgemäß D-Cystein, L-Cystein und/oder ein Gemisch aus D- und L-Cystein verstanden.

Unter Thiomilchsäure (2-Sulfanylpropionsäure) wird D-Thio-Milchsäure, L-Thio-Milchsäure und/oder ein Gemisch aus D- und L-Thiomilchsäure verstanden. Erfindungsgemäß ist sowohl der Einsatz der Thiomilchsäure selbst als auch der Einsatz von Thiomilchsäure in Form eines physiologisch verträglichen Salzes hiervon. Ein bevorzugtes Salz der Thiomilchsäure ist Ammoniumthiolactat.

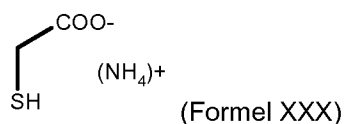
Bei Ammoniumthiolactat handelt es sich um das Ammoniumsalz der Thiomilchsäure (d.h. das Ammoniumsalz der 2-Sulfanylpropionsäure) (Formel XX).



Von der Definition Ammoniumthiolactat mit umfasst sind sowohl die Ammoniumsalze der D-Thiomilchsäure als auch die Ammoniumsalze der L-Thiomilchsäure sowie deren Gemische.

Unter Thioglycolsäure (Sulfanylessigsäure, 2-Mercapto-essigsäure) wird ein organisches Reduktionsmittel der Formel $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ verstanden, die Verbindung besitzt die CAS-Nr. 68-11-1. Auch bei Thioglycolsäure ist sowohl der Einsatz von Thioglycolsäure selbst auch der Einsatz eines physiologisch verträglichen Salzes der Thioglycolsäure erfindungsgemäß. Als physiologisch verträgliche Salze der Thioglycolsäure können beispielsweise Natriumthioglycolat, Kaliumthioglycolat und/oder Ammoniumthioglycolat eingesetzt werden. Ammoniumthioglylat ist ein bevorzugtes physiologisch verträgliches Salze der Thioglycolsäure.

Bei Ammoniumthioglycolat handelt es sich um das Ammoniumsalz der Thioglycolsäure (d.h. das Ammoniumsalz der Sulfanylessigsäure) (Formel XXX).



Unter Ascorbinsäure wird erfindungsgemäß insbesondere (R)-5-[(S)-1,2-Dihydroxyethyl]-3,4-

dihydroxy-5H-furan-2-on (weitere Alternativnamen: Vitamin C, L-Ascorbinsäure) mit der CAS-Nr. 50-81-7 verstanden.

Als besonders gut geeignet zur reduktiven Entfärbung von oxidativ gefärbten Haaren haben sich die Reduktionsmittel Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat und/oder Ammoniumthiosulfat herausgestellt. Werden diese vorgenannten bevorzugten Reduktionsmittel (a) in Kombination mit den erfindungsgemäßen zwitterionischen Tensiden (b) eingesetzt, so konnte eine besonders effektive Entfärbung und eine besonders wirksame Verhinderung der Rückoxidation bei den entfärbten Haarsträhnen beobachtet werden. Auf diese Weise konnte ein Nachdunkeln der entfärbten Keratinfasern über einen besonders langen Zeitraum verhindert werden.

Weiterhin werden das bzw. die Reduktionsmittel aus der Gruppe (a) bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen eingesetzt. Ein entfärbender Effekt ist bereits bei kleinen Einsatzmengen zu beobachten. Um eine ausreichende und starke Entfärbewirkung zu erhalten, ist es jedoch bevorzugt, wenn das Entfärbemittel das oder die Reduktionsmittel (a) in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 20,5 Gew.-%, bevorzugt von 3,5 bis 15,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 6,0 bis 13,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7,5 bis 11,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - enthält.

Bevorzugt ist daher ein Mittel zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend in einem wässrigen kosmetischen Träger

- (a) ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Hydroxymethansulfinsäure, Aminomethansulfinsäure, Cystein, Thiomilchsäure, Thioglycolsäure und/oder Ascorbinsäure in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 20,5 Gew.-%, bevorzugt von 3,5 bis 15,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 6,0 bis 13,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7,5 bis 11,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - und
- (b) ein oder mehrere zwitterionische Tenside, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzen.

Ein ganz besonders bevorzugtes Mittel zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass es

- (a) ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat und/oder Ammoniumthiosulfat in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 20,5 Gew.-%, bevorzugt von 3,5 bis 15,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 6,0 bis 13,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7,5 bis 11,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - enthält.

Weiterhin hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die erfindungsgemäßen Mittel bestimmte Kombinationen aus Reduktionsmitteln aus der Gruppe (a) enthalten, da bei bestimmten

Kombinationen ein ganz besonders starker entfärbender Effekt auftritt. Besonders vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang der Einsatz von zwei verschiedenen Reduktionsmitteln aus der Gruppe (a), wobei das Entfärbemittel

- (a1) ein erstes Reduktionsmittel enthält, das aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat und/oder Ammoniumthiosulfat ausgewählt wird, und zusätzlich
- (a2) ein zweites Reduktionsmittel enthält, das aus der Gruppe Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit und/oder Ammoniumsulfit ausgewählt wird.

Mit anderen Worten besonders bevorzugt sind im Rahmen dieser Ausführungsform die Mittel zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, die in einem wässrigen kosmetischen Träger enthalten

- (a1) ein erstes Reduktionsmittel, das aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat und/oder Ammoniumthiosulfat ausgewählt wird, und zusätzlich
- (a2) ein zweites Reduktionsmittel, das aus der Gruppe Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit und/oder Ammoniumsulfit ausgewählt wird, und
- (b) ein oder mehrere zwitterionische Tenside, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzen.

Zwitterionische Tenside (b)

Als zweiten erfindungswesentlichen Bestandteil (b) enthalten die Entfärbemittel ein oder mehrere zwitterionische Tenside, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzen.

Unter Tensiden werden amphiphile (bifunktionelle) Verbindungen mit mindestens einem hydrophoben Rest und mindestens einem hydrophilen Molekülteil verstanden. Bei dem hydrophoben Molekülteil handelt es sich zumeist um eine Kohlenwasserstoffkette mit 10 bis 30 Kohlenstoff-Atomen.

Im Fall der zwitterionischen Tenside umfasst der hydrophile Molekülteil eine zwitterionische Struktureinheit, d.h. eine Struktureinheit, die sowohl einen kationisch geladenen als auch einen anionisch geladenen Molekülteil umfasst. Erfindungsgemäße zwitterionische Tenside (b) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie einen kationisch geladenen Molekülteil in Form einer quartären Ammoniumgruppe besitzen und ihr anionischer Molekülteil in Form einer Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ vorliegt.

Eine Ammoniumgruppe ist quartär, wenn eine Gruppierung des Typs $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ vorliegt, d.h. wenn alle vier H-Atome des NH_4 -Ions, von dem die quartäre Ammoniumgruppe abgeleitet ist, durch organische Reste R (bzw. R1 bis R4) ersetzt wird.

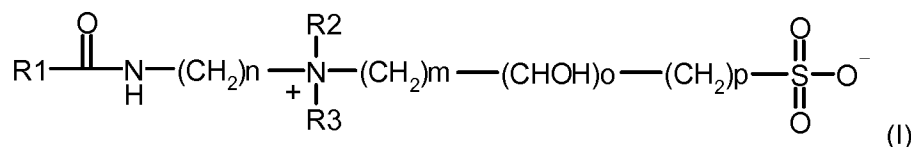
Die Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ des zwitterionischen Tensids kann direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden vorliegen. In diesem Fall handelt es sich bei dem anionischen Teil der zwitterionischen Verbindung

um eine deprotonierte Sulfonsäuregruppierung der Formel $R_5R_6R_7C-SO_3^-$; die Reste R_5 , R_6 , R_7 stellen hierbei den restlichen Teil des erfindungsgemäßen zwitterionischen Tensids dar.

Es ist jedoch ebenfalls auch erfindungsgemäß, wenn die Gruppierung $-SO_3^-$ über ein Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden vorliegt, in diesem Fall stellt der anionische Teil des zwitterionischen Tensids einen deprotonierten Schwefelsäureester der Formel $R_5R_6R_7C-O-SO_3^-$ dar, wobei die Reste R_5 , R_6 , R_7 wieder den restlichen Teil des erfindungsgemäßen zwitterionischen Tensids darstellen.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, wenn die Gruppierung $-SO_3^-$ direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden, d.h. in Form einer deprotonierten Sulfonsäuregruppierung, vorliegt.

Über einen besonders langen Zeitraum ließ sich eine Nachdunklung der entfärbten Keratinfasern verhindern, wenn als erfindungsgemäßes zwitterionisches Tensid (b) mindestens eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt wurde,



wobei

$R1$ für eine lineare oder verzweigte C_9 - C_{29} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_9 - C_{29} -Alkenylgruppe oder eine lineare oder verzweigte Hydroxy- C_9 - C_{29} -Alkylgruppe steht,

$R2$, $R3$ unabhängig voneinander für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe oder eine Hydroxy- C_2 - C_6 -alkylgruppe stehen,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,

m für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,

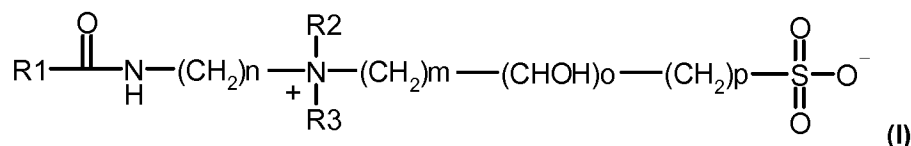
o für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,

p für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,

mit der Maßgabe, das die Summe aus m , o und p mindestens 1 beträgt.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist daher ein Mittel zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, enthaltend

- (a) ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat und/oder Ammoniumthiosulfat und
- (b) ein oder mehrere zwitterionisches Tenside der Formel (I),

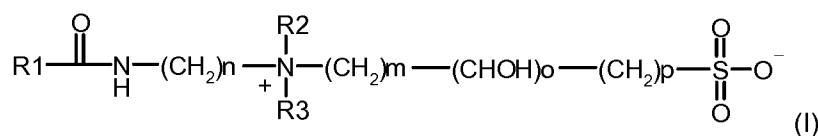


worin

- R1 für eine lineare oder verzweigte C₉-C₂₉-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₉-C₂₉-Alkenylgruppe oder eine lineare oder verzweigte Hydroxy-C₉-C₂₉-Alkylgruppe steht,
- R2, R3 unabhängig voneinander für eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe oder eine Hydroxy-C₂-C₆-alkylgruppe stehen,
- n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,
- m für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- o für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- p für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- mit der Maßgabe, das die Summe aus m, o und p mindestens 1 beträgt.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen zwitterionischen Tenside (b) verhindert die Nachdunklung der entfärbten Strähnen und sorgt auf diese Weise für einen lang anhaltenden Entfärbefeffekt. Von besonderem Vorteil ist hierbei der Einsatz der Tenside in bestimmten Mengenbereichen. Besonders bevorzugt ist es, wann das oder die zwitterionischen Tenside (b) im erfindungsgemäßen Entfärbemittel in einer Gesamtmenge von von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 12,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 9,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2,0 bis 6,0 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – eingesetzt werden.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgmäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es als zwitterionisches Tensid (b) ein oder mehrere Tenside der Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 12,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 9,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2,0 bis 6,0 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – enthält,



worin

- R1 für eine lineare oder verzweigte C₉-C₂₉-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₉-C₂₉-Alkenylgruppe oder eine lineare oder verzweigte Hydroxy-C₉-C₂₉-Alkylgruppe steht,
- R2, R3 unabhängig voneinander für eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe oder eine Hydroxy-C₂-C₆-alkylgruppe stehen,
- n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,
- m für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- o für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- p für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- mit der Maßgabe, das die Summe aus m, o und p mindestens 1 beträgt.

Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von zwitterionischen Tensiden der Formel (I), bei welchen der Rest R1 für eine lineare C₁₁-Alkylgruppe, eine lineare C₁₃-Alkylgruppe, eine lineare C₁₅-Alkylgruppe, eine lineare C₁₇-Alkylgruppe oder eine lineare C₁₉-Alkylgruppe, eine lineare, einfach

ungesättigte C₁₁-Alkenylgruppe, eine lineare, einfach ungesättigte C₁₃-Alkenylgruppe, eine lineare, einfach ungesättigte C₁₇-Alkenylgruppe oder eine lineare, einfach ungesättigte C₁₉-Alkenylgruppe steht.

Weiterhin ist es ganz besonders bevorzugt, wenn n für die Zahl 3 steht.

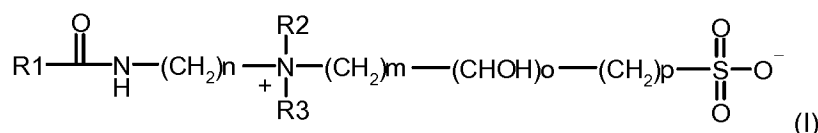
Die Reste R₂ und R₃ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für eine C₁-C₆-Alkylgruppe, besonders bevorzugt stehen R₂ und R₃ für eine Methylgruppe.

m steht ganz besonders bevorzugt für die Zahlen 1 oder 2.

o steht ganz besonders bevorzugt für die Zahl 1.

p steht ganz besonders bevorzugt für die Zahlen 1 oder 2.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel deshalb dadurch gekennzeichnet, dass es als zwitterionisches Tensid (b) ein oder mehrere Tenside der Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 12,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 9,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2,0 bis 6,0 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - enthält,



worin

R₁ für eine lineare C₁₁-Alkylgruppe, eine lineare C₁₃-Alkylgruppe, eine lineare C₁₅-Alkylgruppe, eine lineare C₁₇-Alkylgruppe, eine lineare C₁₉-Alkylgruppe, eine lineare, einfach ungesättigte C₁₁-Alkenylgruppe, eine lineare, einfach ungesättigte C₁₃-Alkenylgruppe, eine lineare, einfach ungesättigte C₁₇-Alkenylgruppe oder eine lineare, einfach ungesättigte C₁₉-Alkenylgruppe steht,

R₂, R₃ beide für eine Methylgruppe stehen,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

m für die Zahl 1 oder 2 steht

o für die Zahl 1 steht und

p für die Zahl 1 oder 2 steht.

Die zwitterionischen Tenside dieses ganz besonders bevorzugten Typs sind auch unter dem Namen „Amidopropylhydroxysultaine“ bekannt:

Laurylamidpropylhydroxysultain ist ein zwitterionisches Tensid der Formel (I), wobei R₁ für C₁₁-Alkyl, R₂ für Methyl, R₃ für Methyl, n für 3, m für 1, o für 1 und p für 1 steht.

Cocamidopropylhydroxysultain stellt ein Gemisch von Verbindungen der Formel (I) dar, bei denen R₁ steht für C₁₁-Alkyl bis C₁₇-Alkyl, R₂ für Methyl, R₃ für Methyl, n für 3, m für 1, o für 1 und p für 1.

Oleamidopropylhydroxysultain ist ein zwitterionisches Tensid der Formel (I), wobei R₁ für eine einfach ungesättigte C₁₇-Alkenylgruppe steht (die Doppelbindung liegt zwischen den Atomen 8 und 9 des R₁-Restes), R₂ für Methyl, R₃ für Methyl, n für 3, m für 1, o für 1 und p für 1 steht.

Explizit ganz besonders bevorzugt wird Cocamidopropyl Hydroxysultain eingesetzt, wie es beispielsweise unter dem Handelsnamen Mirataine CBS von der Firma Rhodia käuflich erhältlich ist. Ganz besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß demnach ein Gemisch von zwitterionische Tensiden (b) der Formel (I) eingesetzt, bei denen R1 steht für C11-Alkyl bis C17-Alkyl, R2 für Methyl, R3 für Methyl, n für 3, m für 1, o für 1 und p für 1.

Das oder die zwitterionischen Tenside (b) werden zusammen mit dem Reduktionsmittel (a) in einem wässrigen kosmetischen Träger eingesetzt und bilden so das erfindungsgemäße Entfärbemittel. Dieses Entfärbemittel kann durch Zusatz von Säuren und Basen auf verschiedene pH-Werte eingestellt werden. Die Gruppierung SO_3^- der Tenside (b) kann in dem wässrigen kosmetischen Träger bei Veränderung des pH-Wertes in einer Gleichgewichtsreaktion auch teilweise protoniert werden. Auch diese durch die Gleichgewichtsreaktion protonierten Formen der zwitterionischen Tenside sind von dieser Erfindung mit umfasst. Alle angegebenen Mengenangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge der zwitterionischen Tenside, die in ihrer zwitterionischen Form dem wässrigen Träger hinzugefügt werden.

Mengenverhältnis (a)/(b)

Das bzw. die Reduktionsmittel (a) und das bzw. die zwitterionischen Tenside (b) bewirken zusammen eine effektive, lang anhaltende Entfärbung von gefärbten Keratinfasern. Hierbei bewirkt der Zusatz der speziellen zwitterionischen Tenside mit SO_3^- Gruppierung, dass nach Abschluss des Entfärbeprozesses unter dem Einfluss von Luftsauerstoff keine Rückoxidation stattfindet. Auf diese Weise kann ein Nachdunkeln und damit eine spätere Abschwächung des Entfärbergebnisses verhindert werden. Da der gesamte Entfärbeprozess somit eine Wechselwirkung der Reduktionsmittel (a) und der zwitterionischen Tenside (b) erfordert, werden die Wirkstoffe beider Kategorien (a) und (b) bevorzugt in bestimmten Verhältnissen zueinander eingesetzt.

Es hat sich herausgestellt, dass die Nachdunklung besonders effektiv verhindert werden kann, wenn die Reduktionsmittel (a) im Vergleich zu den zwitterionischen Tensiden (b) mindestens in gleicher Gesamtmenge, bevorzugt jedoch in einem Überschuß eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Gesamtmenge der Reduktionsmittel (a) um den Faktor 1,8, weiter bevorzugt um den Faktor 2,6 und besonders bevorzugt um den Faktor 3,2 höher als die Gesamtmenge der zwitterionischen Tenside (b) gewählt.

Ganz besonders bevorzugte Entfärbemittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis aus der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Reduktionsmittel aus der Gruppe (a) zu der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen zwitterionischen Tenside aus der Gruppe (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), bei einem Wert von mindestens 1,0, bevorzugt von mindestens 1,8, weiter bevorzugt von mindestens 2,6 und besonders bevorzugt von mindestens 3,2 liegt.

Beispiel:

100 g Entfärbemittel enthalten 8,0 g Natriumdithionit (Gesamtmenge aller Reduktionsmittel (a)).

Bei Einsatz von 8,0 g Cocamidopropylhydroxysultain (Aktivsubstanz) liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert von 1,0. Bei Einsatz von 4,4 g Cocamidopropylhydroxysultain liegt das

Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert von ca. 1,8. Bei Einsatz von 3,1 g Cocamidopropylhydroxysultain liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert ca. 2,6. Bei Einsatz von 2,5 g Cocamidopropylhydroxysultain liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert ca. 3,2.

Auch wenn sich der Einsatz eines Gewichtsüberschusses an Reduktionsmittel (a) als vorteilhaft herausgestellt hat, so sollte die Einsatzmenge an zwitterionischen Tensiden (b) auch nicht zu klein gewählt werden, damit die Nachdunklung der entfärbten Strähnen in ausreichendem Maß inhibiert werden kann. Weiterhin besonders vorteilhaft ist es daher, wenn die Gesamtmenge der im Mittel enthaltenen Reduktionsmittel (a) die Gesamtmenge der zwitterionischen Tenside (b) höchstens um den Faktor 7,0, bevorzugt höchstens um den Faktor 6,2 weiter bevorzugt höchstens um den Faktor 5,6 und besonders bevorzugt höchstens um den Faktor 4,8 übersteigt.

Ganz besonders bevorzugte Entfärbemittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis aus der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Reduktionsmittel aus der Gruppe (a) zu der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen zwitterionischen Tenside aus der Gruppe (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), bei einem Wert von höchstens 7,0, bevorzugt von höchstens 6,2, weiter bevorzugt von höchstens 5,6 und besonders bevorzugt von höchstens 4,8 liegt.

Beispiel:

100 g Entfärbemittel enthalten 8,0 g Natriumditionit (Gesamtmenge aller Reduktionsmittel (a)).

Bei Einsatz von 1,14 g Cocamidopropylhydroxysultain liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert von ca. 7,0. Bei Einsatz von 1,29 g Cocamidopropylhydroxysultain liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert von ca. 6,2. Bei Einsatz von 1,42 g Cocamidopropylhydroxysultain liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert ca. 5,6. Bei Einsatz von 1,66 g Cocamidopropylhydroxysultain liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei einem Wert ca. 4,8.

Zusammenfassend ist es am allermeisten bevorzugt, wenn das Gewichtsverhältnis aus der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Reduktionsmittel aus der Gruppe (a) zu der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen zwitterionischen Tenside aus der Gruppe (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), bei einem Wert von 3,2 bis 4,8 liegt.

Polyole

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von Polyolen die Entfärbewirkung weiter unterstützt. Aus diesem Grund ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Entfärbemittel zusätzlich ein oder mehrere Polyole enthalten.

Unter einem Polyol wird eine Verbindung mit mindestens zwei aliphatischen (d.h. nicht phenolischen) OH-Gruppen verstanden.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Polyole sind insbesondere Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,3-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,5-Hexandiol und 1,6-Hexandiol. Geeignet sind aber auch Polyethylenglycol und Polypropylenglycol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein oder mehrere Polyole aus der Gruppe Ethylenglycol

(1,2-Ethandiol), 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,3-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, Polyethylenglycol und/oder Polypropylenglycol enthält.

Die Polyole werden in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 2,5 bis 13,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,5 bis 11,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 4,5 bis 9,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein oder mehrere Polyole in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 2,5 bis 13,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,5 bis 11,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 4,5 bis 9,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – enthält.

Weitere Tenside

Die erfindungsgemäßen Entfärbemittel können neben den erfindungswesentlichen zwitterionischen Tensiden (b) auch noch weitere Tenside enthalten, wie beispielsweise nichtionische, ampholytische und/oder kationische Tenside. Bevorzugt ist es jedoch, wenn die Entfärbemittel keine anionischen Tenside enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen anionischen Tenside bei einem Wert von maximal 0,5 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,3 Gew.-%, weiter bevorzugt von maximal 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von maximal 0,05 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – liegt.

Unter anionischen Tensiden im Sinne dieser Erfindung werden Tenside mit ausschließlich anionischer Ladung verstanden.

Demnach ist es bevorzugt, wenn die Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen anionischen Tenside aus der Gruppe der

- linearen 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,
- Acylsarcosiden mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauriden mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionaten mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylestern mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylestern mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- linearen Alkansulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen,
- linearen Alpha-Olefinsulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylestern von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, und der

- Alkylsulfaten und Alkylpolyglykoethersulfaten 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, bei einem Wert von maximal 0,5 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,3 Gew.-%, weiter bevorzugt von maximal 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von maximal 0,05 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – liegt.

Unter nichtionischen Tensiden werden amphiphile (bifunktionelle) Verbindungen mit mindestens einem hydrophoben Rest und mindestens einem hydrophilen Molekülteil verstanden. Bei dem hydrophoben Molekülteil handelt es sich zumeist um eine Kohlenwasserstoffkette mit 10 bis 30 Kohlenstoff-Atomen. Als hydrophile Gruppe tragen die nichtionischen Tenside beispielsweise 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, C12-C22-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.

Die zusätzlich einsetzbaren nichtionischen Tenside können in den erfindungsgemäßen Entfärbemitteln in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 2,5 bis 13,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,5 bis 11,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 4,5 bis 9,5 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. 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 Stearamidopropyldimethylamin dar.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Die zusätzlich einsetzbaren kationischen Tenside können in den erfindungsgemäßen Entfärbemitteln in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 2,5 bis 13,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,5 bis 11,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 4,5 bis 9,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – eingesetzt werden.

Entfärbung gefärbter Keratinfasern

Bei den erfindungsgemäßen Mitteln handelt es sich um Entfärbemittel, die zur Entfärbung von zuvor gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren eingesetzt werden. Bei den gefärbten Keratinfasern handelt es sich üblicherweise um Fasern, die zuvor mit herkömmlichen, dem Fachmann bekannten Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbt wurden.

Die Entfärbemittel sind geeignet zur Entfernung von Färbungen, die mit Oxidationsfarbstoffen auf Basis von Entwickler- und Kupplerkomponenten auf den Keratinfasern erzeugt wurden. Wenn als Entwickler die folgenden Verbindungen eingesetzt wurden, lassen sich die hiermit erzeugten Färbungen durch Einsatz des Entfärbemittel gut, effektiv und nahezu ohne spätere Nachdunklung entfernen: p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und/oder 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol.

Wenn als Kuppler die folgenden Verbindungen eingesetzt wurden, lassen sich die hiermit erzeugten Färbungen ebenfalls mit sehr gutem Entfärbeergebnis entfernen: 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-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 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.

Das zu entfärbende Substrat kann ebenso mit direktziehenden Farbstoffen eingefärbt worden sein. Als direktziehende Farbstoffe kommen dabei insbesondere Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole in Frage. 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.

Weiterhin können die zu entfärbenden Substrate auch mit in der Natur vorkommenden, natürlichen Farbstoffen, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, gefärbt sein.

Die erfindungsgemäßen Entfärbemittel sind zur Entfernung dieser Färbungen gedacht und enthalten selbst daher bevorzugt keine Farbstoffe, d.h. keine Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp und vom Kupplertyp und auch keine direktziehenden Farbstoffe.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen direktziehenden Farbstoffe und Oxidationsfarbstoffvorprodukte bei einem Wert von maximal 0,2 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt von maximal 0,05 Gew.-% und besonders bevorzugt von maximal 0,01 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - liegt.

pH-Wert und Alkalisierungsmittel

Bei dem zuvor beschriebenen Entfärbemitteln handelt es sich um Mittel, welche die erfindungswesentlichen Komponenten (a) und (b) in einem wässrigen kosmetischen Träger enthalten. Der pH-Wert der Entfärbemittel kann prinzipiell auf Werte zwischen 2 bis 12 eingestellt werden. Aus Stabilitätsgründen und zum Zwecke der Lagerung ist es jedoch von Vorteil, wenn das Mittel einen alkalischen pH-Wert besitzt. Bevorzugt wird das Mittel daher auf einen pH-Wert von 7 bis 12, weiter bevorzugt von 7,5 bis 11,5 noch weiter bevorzugt von 8,0 bis 11,0 und ganz besonders bevorzugt von 8,5 bis 10,5 eingestellt.

Die pH-Werte wurden mit einer Glaselektrode des Typs N 61 der Firma Schott bei einer Temperatur von 22 °C gemessen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 7,0 bis 12,0, bevorzugt von 7,5 bis 11,5, weiter bevorzugt von 8,0 bis 11,0 und ganz besonders bevorzugt von 8,5 bis 10,5 (gemessen mit einer Glaselektrode des Typs N61 der Firma Schott bei einer Temperatur von 22 °C) besitzt.

Die zur Einstellung des bevorzugten pH-Wertes erfindungsgemäß verwendbaren Alkalisierungsmittel können aus der Gruppe, die gebildet wird aus Ammoniak, Alkanolaminen, basischen Aminosäuren, sowie anorganischen Alkalisierungsmitteln wie (Erd-)Alkalimetallhydroxiden, (Erd-)Alkalimetallmetasilikaten, (Erd-)Alkalimetallphosphaten und (Erd-)Alkalimetallhydrogenphosphaten, ausgewählt werden. Geeignete anorganische Alkalisierungsmittel sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumsilicat und Natriummetasilicat. Erfindungsgemäß einsetzbare, organische Alkalisierungsmittel können ausgewählt werden aus Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und Triethanolamin. Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren basischen Aminosäuren können ausgewählt werden aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Entfärbemittel durch Einsatz eines oder mehrere Alkalisierungsmittel aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin und/oder Arginin auf einen alkalischen pH-Wert gebracht. Ganz besonders bevorzugt werden aus dieser Gruppe Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid ausgewählt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein oder mehrere Alkalisierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin und/oder Arginin, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid, enthält.

Gele

Abhängig von den zuvor für die Färbung verwendeten Farbstoffen und abhängig vom Zustand, dem Schädigungsgrad und der Dicke der Haare kann der Entfärbeprozess bei unterschiedlichen Personen unterschiedlich lange dauern. Auch wenn der Entfärbeprozess generell innerhalb der üblichen Anwendungszeiten von bis zu 60 Minuten abgeschlossen sein sollte, ist es für den Anwender des Entfärbemittels doch um ein vielfaches komfortabler, den Entfärbeprozess direkt zu beobachten und das Entfärbemittel direkt nach Abschluss der Entfärbung – gegebenenfalls bereits nach 20 oder 30 Minuten – abspülen zu können.

Die direkte Beobachtung des Entfärbeprozesses wird für den Anwender oder Friseur möglich, wenn das Entfärbemittel in Form eines transparenten Gels konfektioniert wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine klare, fließfähige Gelformulierung mit einem Transmissionsgrad T von mindestens 70 %, bevorzugt von mindestens 75 %, weiter bevorzugt von mindestens 80 % und besonders bevorzugt mindestens 85 % handelt, wobei sich der Transmissionsgrad T über die folgende Formel berechnet

$$T = \Phi_{\text{ex}} / \Phi_{\text{in}}$$

mit

Φ_{ex} gleich der Strahlungsintensität des aus dem Mittel austretenden, durchgelassenen Lichtstrahls und

Φ_{in} gleich der Strahlungsintensität des in das Mittel einfallenden Lichtstrahls.

Unter Gelen werden Systeme verstanden, die aus einem festen, kolloidisch verteilten Stoff, bei dem es sich um ein Verdickungsmittel bzw. einem Geliermittel handelt, und einer Flüssigkeit (Wasser oder Wasser-Lösungsmittel-Gemische) verstanden. Hierbei bildet das Verdickungs- bzw. Geliermittel in der Flüssigkeit ein räumliches Netzwerk.

Die Gele im Sinne der vorliegenden Erfindung sind fließfähig, was bedeutet, dass sie bevorzugt eine Viskosität von 1.000 mPas bis 15.000 mPas, besonders bevorzugt von 3.000 mPas bis 8.000 mPas (bei Messungen mit einem Rotationsviskosimeter von Brookfield, Spindelgröße 4, bei 25°C und 20 Upm) besitzen.

Die Transmission beschreibt die Durchlässigkeit des Gels für das Messlicht (bevorzugt Tageslicht), und wird als Transmissionsgrad T ausgedrückt. Der Transmissionsgrad stellt einen Verhältniswert $T = \Phi_{\text{ex}}/\Phi_{\text{in}}$ dar, wobei die Strahlungsintensität des aus dem Mittel austretenden, durchgelassenen Lichtstrahls (Φ_{ex}) zur Strahlungsintensität des in das Mittel einfallenden Lichtstrahls (Φ_{in}) ins Verhältnis gesetzt wird. Die Messung erfolgt mit Tageslicht (Tageslichtlampe) bei einer Schichtdicke von 1 cm (d.h. das zu vermessende Gel wird in eine Küvette eingefüllt, so dass das Gel in einer Schichtdicke von 1 cm vorliegt und wird dann mit einem handelsüblichen Photometer vermessen).

Bei einem Transmissionsgrad von mindestens 70%, bevorzugt von mindestens 75 %, weiter bevorzugt von mindestens 80 % und besonders bevorzugt mindestens 85 % ist das Gel so transparent, dass der Konsument den Entfärbeprozess des Haares direkt durch das transparente, auf das Haar aufgetragene Gel hindurch beobachten kann. Auf diese Weise kann er die Beendigung des Entfärbeprozesses direkt optisch wahrnehmen, ohne das Entfärbemittel von einer Probestrahne des behandelten Haares abspülen zu müssen.

Als Geliermittel bzw. Verdickungsmittel zur Herstellung des transparenten Gels können beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Alginate, Xanthan-Gum, Karaya-Gummi, Ghatti-Gummi, Tragant, Skleroglucangums oder Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Gums, Johannisbrotbaumkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Pektine, Staerke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Gelatine und Casein sowie Cellulosederivate, wie beispielsweise Methylcellulose, Carboxyalkylcellulosen wie Carboxymethylcellulose und Hydroxyalkylcellulosen wie Hydroxyethylcellulose eingesetzt werden.

Bei Einsatz von Xanthan können die Entfärbungsmittel in Form von fließfähigen Gelen konfektioniert werden, deren Viskosität im Hinblick auf den Anwendungsprozess optimiert ist und die besonders gut eine direkte visuelle Beurteilung des Entfärbvorgangs ermöglichen. Aus diesem Grund ist der Einsatz von Xanthan als Verdickungsmittel besonders bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Entfärbemittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als Verdickungsmittel Xanthan enthält.

Kit-of-Parts

Wie zuvor beschrieben wird das Entfärbemittel zum Zwecke der Lagerung bevorzugt auf einen alkalischen pH-Wert eingestellt, da es bei alkalischen pH-Werten eine bessere Stabilität besitzt. Die Entfärbewirkung der Kombination aus Reduktionsmittel (a) und zwitterionischem Tensid (b) ist

jedoch eine Funktion des pH-Wertes, die ihr Optimum im sauren Milieu durchläuft. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, das erfindungsgemäße Mittel kurz vor der Anwendung auf einen sauren pH-Wert zu bringen, der bevorzugt im Bereich von 4 bis 6 liegt. Kurz vor der Anwendung sollte der pH-Wert des zuvor alkalisch eingestellten Mittels daher abgesenkt werden.

Die Ansäuerung des zuvor alkalisch eingestellten Entfärbemittels kurz vor der Anwendung kann durch Vermischen von zwei verschiedenen Mitteln realisiert werden, wobei das zuvor beschriebene alkalisch eingestellte erste Mittel mit einem weiteren Mittel vermischt wird, welches eine oder mehrere Säuren enthält.

Als Säuren können beispielsweise eine oder mehrere Säuren aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure verwendet werden.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts) zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, welche getrennt voneinander konfektioniert

(I) in einem Container (I) ein Mittel (A) und

(II) in einem Container (II) ein Mittel (B) umfasst, wobei

- das Mittel (A) in Container (I) ein Mittel des ersten Erfindungsgegenstands ist

- das Mittel (B) in Container (II) ein kosmetisches Mittel ist, das mindestens eine organische und/oder anorganische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält.

Mit anderen Worten wird das anwendungsbereite Entfärbemittel durch Vermischen des Mittels (A) aus Container (I) und des Mittels (B) aus Container (II) hergestellt.

Bei dem Mittel (A) des ersten Erfindungsgegenstands handelt es sich um das – bevorzugt alkalisch eingestellte und lagerstabile – Mittel, welches das bzw. die Reduktionsmittel (a) sowie das bzw. die zwitterionischen Tenside (b) enthält. Durch Vermischen des Mittels (A) mit dem ein oder mehrere Säuren enthaltenden Mittel (B) wird der pH-Wert des anwendungsbereiten Mittels abgesenkt und auf den für die Anwendung optimalen Wert gebracht.

Als besonders geeignet zur Einstellung des pH-Wertes haben sich die Säuren Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Methansulfonsäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure erwiesen.

Die Mittel (B) in Container (II), welche mindestens eine Säure enthalten, können in fester oder flüssiger Form konfektioniert werden. Bevorzugt handelt es sich bei dem Mittel (B) in Container (II) um ein flüssiges Mittel mit einem wässrigen Träger.

Das Mittel (B) in Container (II) besitzt bevorzugt einen pH-Wert von 1 bis 6, bevorzugt von 1,3 bis 4,5, weiter bevorzugt von 1,6 bis 4,0 und besonders bevorzugt von 2,0 bis 3,6, wobei diese pH-Werte beispielsweise mit einer Glaselektrode des Typs N61 der Firma Schott bei einer Temperatur von 22 °C gemessen werden können.

Besonders bevorzugt ist demnach eine Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts), wobei

- das Mittel (B) in Container (II) ein Mittel ist, das in einem wässrigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Methansulfonsäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält und einen pH-Wert von 1 bis 6, bevorzugt von 1,3 bis 4,5, weiter bevorzugt von 1,6 bis 4,0 und besonders bevorzugt von 2,0 bis 3,6 (gemessen mit einer Glaselektrode des Typs N61 der Firma Schott bei einer Temperatur von 22 °C) besitzt.

Gegebenenfalls kann die Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts) auch noch einen weiteren, dritten getrennt konfektionierten Container (III) umfassen, wobei der Container (III) ein Mittel (C) enthält, bei dem es sich um ein Shampoo oder ein Kontitioniermittel handeln kann.

Ebenfalls bevorzugt ist daher auch eine Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts) zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, welche getrennt voneinander konfektioniert

(I) in einem Container (I) ein Mittel (A)

(II) in einem Container (II) ein Mittel (B),

(III) in einem Container (III) ein Mittel (C) umfasst, wobei

- das Mittel (A) in Container (I) ein Mittel des ersten Erfindungsgegenstands ist

- das Mittel (B) in Container (II) ein kosmetisches Mittel ist, das mindestens eine organische und/oder anorganische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält,

- das Mittel (C) in Container (III) ein kosmetisches Mittel ist, das ein oder mehrere zwitterionische Tenside enthält.

Ebenfalls bevorzugt ist weiterhin auch eine Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts) zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, welche getrennt voneinander konfektioniert

(I) in einem Container (I) ein Mittel (A)

(II) in einem Container (II) ein Mittel (B),

(III) in einem Container (III) ein Mittel (C) umfasst, wobei

- das Mittel (A) in Container (I) ein Mittel des ersten Erfindungsgegenstands ist

- das Mittel (B) in Container (II) ein kosmetisches Mittel ist, das mindestens eine organische und/oder anorganische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzoesäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält,

- das Mittel (C) in Container (III) ein kosmetisches Mittel ist, das ein oder mehrere zwitterionische Tenside enthält, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzen.

Mischungsverhältnis der Mittel (A) und (B)

Wie bereits zuvor beschrieben wird das anwendungsbereite Entfärbemittel bevorzugt durch Vermischen der Mittel (A) und (B) hergestellt. Prinzipiell können die Mittel (A) und (B) hierbei in verschiedenen Mischungsverhältnissen, wie beispielsweise (A)/(B) von 20:1 bis 1:20, vermischt werden.

Um eine komfortable Vermischung zu gewährleisten, kann von Vorteil sein, die beiden Mittel (A) und (B) in ungefähr gleichen Mengen einzusetzen.

Insbesondere, wenn die im Mittel (B) enthaltenen Säuren in konzentrierterer Form eingesetzt werden, kann es jedoch auch von Vorteil sein, das Mittel (A) in einem Überschuss einzusetzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Verpackungseinheit daher dadurch gekennzeichnet, dass die Mengen des Mittels (A) in Container (I) und des Mittels (B) in Container (II) so gewählt werden, dass bei Herstellung der Anwendungsmischung – d.h. bei Vermischung der Mittel (A) und (B) – das Mischungsverhältnis (A)/(B) bei einem Wert von mindestens 1, bevorzugt von mindestens 1,3, weiter bevorzugt von mindestens 1,5 und besonders bevorzugt von mindestens 2,0 liegt.

Zur Herstellung der Mischung kann beispielsweise das Mittel (A) aus Container (I) vollständig in Container (II) – der bereits das Mittel (B) enthält – überführt werden. In diesem Fall wird die Größe des Containers (II) so gewählt, dass der Container (II) die Gesamtmenge der Mittel (A) und (B) aufnehmen kann und auch ein Vermischen der beiden Mittel (A) und (B), z.B. durch Verschütteln oder Verrühren, zulässt.

Analog kann die Herstellung der Mischung auch durch vollständige Überführung des Mittels (B) aus Container (II) in Container (I) – der bereits das Mittel (A) enthält – erfolgen. In diesem Fall sollte die Größe des Containers (I) so gewählt werden, dass der Container (I) die Gesamtmenge der Mittel (A) und (B) aufnehmen kann und auch ein Vermischen der beiden Mittel (A) und (B), z.B. durch Verschütteln, oder Verrühren, zulässt.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Anwendungsmischung ist die vollständige Überführung beider Mittel (A) und (B) aus den Containern (I) und (II) in ein drittes Behältnis, welches dann das Vermischen beider Mittel – z.B. durch Verschütteln, oder Verrühren – erlaubt.

Beispiel: Eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Verpackungseinheit enthält

- 100 g des Mittels (A) in Container (I)
- 50 g des Mittels (B) in Container (II)

Zur Herstellung der Anwendungsmischung wird das Mittel (B) aus Container (II) vollständig in Container (I) überführt. Die Mittel (A) und (B) werden dann miteinander verschüttelt oder verrührt. Das Mischungsverhältnis der Mittel (A)/(B) liegt bei einem Wert von $(100 \text{ g} / 50 \text{ g}) = 2,0$.

Weitere Inhaltsstoffe

Die Mittel (A), (B) sowie gegebenenfalls (C) können weiterhin zusätzliche Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, um die Entfärbeleistung zu verbessern und weitere gewünschte Eigenschaften der Mittel einzustellen. Beispielsweise kann eines oder mehrere der Mittel zusätzlich nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidinon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidinon,

Vinylpyrrolidinon/Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenglykole und Polysiloxane; zusätzliche Silikone wie flüchtige oder nicht flüchtige, geradkettige, verzweigte oder cyclische, vernetzte oder nicht vernetzte Polyalkylsiloxane (wie Dimethicone oder Cyclomethicone), Polyarylsiloxane und/oder Polyalkylarylsiloxane, insbesondere Polysiloxane mit organofunktionelle Gruppen, wie substituierten oder unsubstituierten Aminen (Amodimethicone), Carboxyl-, Alkoxy- und/oder Hydroxylgruppen (Dimethiconcopolyole), lineare Polysiloxan(A)-Polyoxyalkylen(B)-Blockcopolymere, gepfropften Silikonpolymere; kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinylpyrrolidinon-Copolymere, Vinylpyrrolidinon-Imidazolinium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol; zwitterionische und amphotere Polymere; anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren oder vernetzte Polyacrylsäuren; Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecitin und Kepheline; Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine; faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose; Farbstoffe zum Anfärben des Mittels; Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol; Aminosäuren und Oligopeptide; Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate; pflanzliche Öle; Lichtschutzmittel und UV-Blocker; Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol; Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole; Ceramide oder Pseudoceramide; Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen; Pflanzenextrakte; Fette und Wachse wie Fettalkohole, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine; Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate; Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere; Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat; Pigmente sowie Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Verfahren

Die erfindungsgemäßen, zuvor beschriebenen Mittel und Mehrkomponenten-Verpackungseinheiten (Kit-of-Parts) lassen sich in Verfahren zur Färbung und reduktiven Entfärbung einsetzen.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Färbung und reduktiven Entfärbung von keratinischen Fasern, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (I) Applizierung eines kosmetischen Färbemittels, das mindestens einen direktziehenden Farbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält, auf die keratinischen Fasern,
- (II) Einwirkenlassen des Färbemittels für einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten,
- (III) Ausspülen des Färbemittels,
- (IV) Herstellung eines anwendungsbereiten Entfärbemittels durch Vermischen eines Mittels des ersten Erfindungsgegenstands mit einem Mittel, dass mindestens eine organische und/oder anorganische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzoesäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält,
- (V) Applizierung des (in Schritt (IV) erhaltenen) anwendungsbereiten Entfärbemittels auf die keratinischen Fasern
- (VI) Einwirkenlassen des Entfärbemittels für einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, bevorzugt von 10 bis 55 Minuten, weiter bevorzugt von 15 bis 55 Minuten und besonders bevorzugt von 20 bis 50 Minuten,
- (VII) Ausspülen des Entfärbemittels,
- (VIII) gegebenenfalls Applizierung eines Nachbehandlungsmittels auf die keratinischen Fasern, wobei das Nachbehandlungsmittel mindestens ein Tensid enthält.

Die Schritte (I), (II) und (III) des Verfahrens stellen den Färbevorgang der Keratinfasern dar und werden demzufolge in direkter zeitlicher Abfolge hintereinander ausgeführt. Für die Abfolge der Schritte (III) und (IV) besteht prinzipiell keine zeitliche Limitierung. So kann Schritt (IV) Stunden, Tage oder auch beispielsweise bis zu zwei Wochen nach Beendigung des Schrittes (III) erfolgen.

Das Verfahren soll jedoch das unerwünschte Farbergebnis der Färbevorgangs der Schritte (I) bis (III) entfernen, daher versteht es sich von selbst, dass die Entfärbung nur dann vorgenommen werden kann, wenn die gefärbten Fasern auch noch das unerwünschte Farbergebnis zeigen. Wurden die Keratinfasern beispielsweise mit direktziehenden Farbstoffen gefärbt und hat sich diese Färbung nach 2 Wochen schon komplett ausgewaschen, so ist ein im Anschluss daran stattfindender Entfärbevorgang weder notwendig noch erfindungsgemäß.

In Schritt (IV) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein anwendungsbereites Entfärbemittel durch Vermischen eines Mittels des ersten Erfindungsgegenstand durch Vermischen mit einem weiteren Mittel, welches mindestens eine der vorgenannten Säuren enthält, herstellt. Die Schritte (IV), (V), (VI) und (VII) des Verfahrens stellen den Entfärbevorgang der Keratinfasern dar und werden demzufolge wieder in direkter zeitlicher Abfolge hintereinander ausgeführt.

Schritt (VIII) des Verfahrens, d.h. die Applizierung eines Nachbehandlungsmittels, ist optional. Für die Abfolge der Schritte (VII) und des optionalen Schrittes (VIII) besteht wieder keine zeitliche Limitierung.

Es ist jedoch von Vorteil, wenn die Nachbehandlung des Schrittes (VIII) maximal zwei Tage nach Abschluss des Schrittes (VII) erfolgt. Der Nachbehandlungsschritt (VIII) kann auch öfters als einmal

wiederholt werden, beispielsweise wenn es sich bei dem Nachbehandlungsmittel um ein Shampoo handelt.

Im Zuge der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass eine Nachbehandlung in Schritt (VIII) mit einem Nachbehandlungsmittel, welches ein oder mehrere zwitterionische Tenside enthält, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzen, von ganz besonderem Vorteil ist.

Wenn das in Schritt (VIII) applizierte Nachbehandlungsmittel genau wie das Entfärbemittel ein erfindungsgemäßes zwitterionisches Tensid (b) enthält, ist die Inhibierung der Rückoxidation, d.h. die Verhinderung der Nachdunklung so lang anhaltend, dass diese sogar über mehrere Haarwäschen Bestand hat. Dies ist insbesondere der Fall, wenn es sich bei dem in Schritt (VIII) applizierten Nachbehandlungsmittel um ein Shampoo handelt, das regelmäßig nach der Entfärbung angewendet wird.

Ganz besonders bevorzugt ist daher auch ein Verfahren zur Färbung und reduktiven Entfärbung von keratinischen Fasern, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (I) Applizierung eines kosmetischen Färbemittels, das mindestens einen direktziehenden Farbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält, auf die keratinischen Fasern,
- (II) Einwirkenlassen des Färbemittels für einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten,
- (III) Ausspülen des Färbemittels,
- (IV) Herstellung eines anwendungsbereiten Entfärbemittels durch Vermischen eines Mittels des ersten Erfindungsgegenstands mit einem Mittel, das mindestens eine organische und/oder anorganische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzoesäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält,
- (V) Applizierung des anwendungsbereiten Entfärbemittels aus Schritt (IV) auf die keratinischen Fasern
- (VI) Einwirkenlassen des Entfärbemittels für einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, bevorzugt von 10 bis 55 Minuten, weiter bevorzugt von 15 bis 55 Minuten und besonders bevorzugt von 20 bis 50 Minuten,
- (VII) Ausspülen des Entfärbemittels,
- (VIII) Applizierung eines Nachbehandlungsmittels auf die keratinischen Fasern, wobei das Nachbehandlungsmittel ein oder mehrere zwitterionische Tenside enthält, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzen.

Verwendung

Im Rahmen der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass zwitterionische Tenside, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine

Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzen, effektiv und langanhaltend die Nachdunklung von reduktiv gefärbten Keratinfasern verindern können.

Als bevorzugte und besonders bevorzugte zwitterionische Tenside können hierbei die Tenside (b) genannt werden, die auch bei den Ausführungen zum ersten Erfindungsgegenstand als bevorzugt und besonders bevorzugt gekennzeichnet worden sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines zwitterionischen Tensids, das als Struktureinheiten mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzt, zur Verbesserung der Entfärbewirkung von einem oder mehreren Reduktionsmitteln aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumdisulfit, Kaliumdisulfit, Ammoniumdisulfit, Hydroxymethansulfinsäure, Aminomethansulfinsäure, Cystein, Thiomilchsäure, Sulfanylessigsäure (Thioglycolsäure) und/oder Ascorbinsäure bei der reduktiven Entfärbung gefärbter keratinischer Fasern.

Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-Parts), des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendung gilt mutatis mutandis das zu dem erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

Beispiele

1.1. Färbung

Es wurden die folgenden Formulierungen hergestellt (alle Angaben in Gew.-%):

Färbecreme (F1)

Rohstoff	Gew. %
Cetearylalkohol	8,5
C12-C18 Fettalkohole	3,0
Ceteareth-20	0,5
Ceteareth-12	0,5
Plantacare 1200 UP (Laurylglucoside, 50 - 53 %ige wässrige Lösung)	2,0
Natrium Laureth-6 Carboxylat (21 %ige wässrige Lösung)	10,0
Natriummyreth Sulfat (68 – 73 %ige wässrige Lösung)	2,8
Sodium acrylate, trimethylammoniopropylacrylamide chloride copolymer (19 – 21 %ige wässrige Lösung)	3,8
Kaliumhydroxid	0,83
p-Toluylendiamin, Sulfat	2,25
m-Aminophenol	0,075
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,12
Resorcin	0,62
4-Chlorresorcin	0,26
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin	0,04
1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, Tetrahydrochlorid	0,05
Ammoniumsulfat	0,1
Natriumsulfit	0,4
Ascorbinsäure	0,1
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 %ige wässrige Lösung)	0,2
Ammoniak (25 %ige wässrige Lösung)	7,2
Wasser	Ad 100

Oxidationsmittel (Ox)

Rohstoff	Gew. %
Natriumbenzoat	0,04
Dipicolinsäure	0,1
Dinatriumpyrophosphat	0,1
Kaliumhydroxid	0,09
1,2-Propylenglycol	1,0
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 %ige wässrige Lösung)	0,25

Paraffinum Liquidum	0,30
Steartrimoniumchlorid	0,39
Cetearylalkohol	3,4
Ceteareth-20	1,0
Wasserstoffperoxid (50 %ige wässrige Lösung)	12,0

Die Farbcreme (F1) und das Oxidationsmittel (Ox) wurden im Mengenverhältnis 1:1 gemischt und auf Haarsträhnen (Kerling Euronaturhaar weiß) appliziert. Das Gewichtsverhältnis Anwendungsmischung : Haar betrug 4:1, die Einwirkzeit betrug 30 Minuten bei einer Temperatur von 32 Grad Celsius. Anschließend wurden die Strähnen mit Wasser gespült, getrocknet und mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Die Strähnen wurden in einem dunkelbraunen Farbton gefärbt.

1.2. Entfärbung

Es wurden die folgenden Entfärbemittel hergestellt (alle Angaben in Gew.-% Aktivsubstanz):

Rohstoff	V1 (Vergleich)	E1 (Erfindung)
Natriumdithionit	8,8	8,8
Cocamidopropylsultain	---	2,5
Natriumhydroxid	0,5	0,5
Xanthan	1,5	1,5
Propylenglycol	6,0	6,0

Der pH-Wert der beiden Formulierungen V1 und E1 lag bei einem Wert zwischen 8 und 10.

Für die Anwendung wurde jedes der Entfärbemittel V1 und E1 durch Zusatz einer wässrigen Zitronensäure-Lösung auf einen pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt.

Dieses anwendungsbereite Entfärbemittel wurde auf die unter Punkt 1.1 colorierten Haare aufgetragen und für 45 Minuten bei einer Temperatur von 30 °C einwirken gelassen. Danach wurden die Strähnen für 2 Minuten mit Wasser ausgepült und getrocknet.

Die Färbung der Strähnen wurde in Abhängigkeit von der Zeit visuell beurteilt. Die Bewertung der Farbintensität erfolgte anhand der folgenden Skala:

0 – Strähne besitzt keine wahrnehmbare Färbung mehr (weiß-blond, wie die ursprüngliche Färbung des eingesetzten Kerling Euronaturhaar weiß)

1 – Strähne mit schwacher Farbintensität gefärbt

2 – Strähne mit mittlerer Farbintensität gefärbt

3 – Strähne mit starker Farbintensität gefärbt

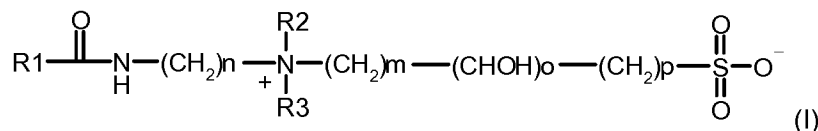
4 – Färbung der Strähne wie direkt nach der Färbung, kein Entfärb-Effekt

	V1 (Vergleich)	E1 (Erfindung)
--	-------------------	-------------------

Färbung der Strähne während des Auswaschens des Entfärbemittels	0	0
Färbung der Strähne direkt nach dem Auswaschen	2	1
Färbung der Strähne nach 10 Minuten	3	1
Färbung der Strähne nach 60 Minuten	3	1
Färbung der Strähne nach 1 Tag	3	2

Patentansprüche

1. Mittel zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend in einem wässrigen kosmetischen Träger
 - (a) ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Hydroxymethansulfinsäure, Aminomethansulfinsäure, Cystein, Thiomilchsäure, Thioglycolsäure und/oder Ascorbinsäure, und
 - (b) ein oder mehrere zwitterionische Tenside, die als Struktureinheiten jeweils mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Gruppierung -SO_3^- besitzen.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es
 - (a) ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat und/oder Ammoniumthiosulfat in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 20,5 Gew.-%, bevorzugt von 3,5 bis 15,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 6,0 bis 13,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7,5 bis 11,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als zwitterionisches Tensid (b) ein oder mehrere Tenside der Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 12,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 9,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2,0 bis 6,0 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - enthält,



worin

- R1 für eine lineare oder verzweigte C₉-C₂₉-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₉-C₂₉-Alkenylgruppe oder eine lineare oder verzweigte Hydroxy-C₉-C₂₉-Alkylgruppe steht,
- R2, R3 unabhängig voneinander für eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe oder eine Hydroxy-C₂-C₆-alkylgruppe stehen,
- n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,
- m für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- o für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,
- p für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus m, o und p mindestens 1 beträgt.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis aus der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Reduktionsmittel aus der Gruppe (a) zu der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen zwitterionischen Tenside aus der Gruppe (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), bei einem Wert von mindestens 1,0, bevorzugt von mindestens 1,8, weiter bevorzugt von mindestens 2,6 und besonders bevorzugt von mindestens 3,2 liegt.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis aus der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen Reduktionsmittel aus der Gruppe (a) zu der Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen zwitterionischen Tenside aus der Gruppe (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), bei einem Wert von höchstens 7,0, bevorzugt von höchstens 6,2, weiter bevorzugt von höchstens 5,6 und besonders bevorzugt von höchstens 4,8 liegt.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein oder mehrere Polyole in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt von 2,5 bis 13,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,5 bis 11,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 4,5 bis 9,5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen anionischen Tenside bei einem Wert von maximal 0,5 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,3 Gew.-%, weiter bevorzugt von maximal 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von maximal 0,05 Gew.-% – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – liegt.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge aller im Mittel enthaltenen direktziehenden Farbstoffe und Oxidationsfarbstoffvorprodukte bei einem Wert von maximal 0,2 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt von maximal 0,05 Gew.-% und besonders bevorzugt von maximal 0,01 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – liegt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 7,0 bis 12,0, bevorzugt von 7,5 bis 11,5, weiter bevorzugt von 8,0 bis 11,0 und ganz besonders bevorzugt von 8,5 bis 10,5 besitzt.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein oder mehrere Alkalisierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin und/oder Arginin, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid, enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine klare, fließfähige Gelformulierung mit einem Transmissionsgrad T von mindestens 70 %, bevorzugt von mindestens 75 %, weiter bevorzugt von mindestens 80 % und besonders bevorzugt mindestens 85 % handelt, wobei sich der Transmissionsgrad T über die folgende Formel berechnet
- $$T = \Phi_{\text{ex}} / \Phi_{\text{in}}$$
- mit
- Φ_{ex} gleich der Strahlungsintensität des aus dem Mittel austretenden, durchgelassenen Lichtstrahls und
- Φ_{in} gleich der Strahlungsintensität des in das Mittel einfallenden Lichtstrahls.
12. Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts) zur reduktiven Entfärbung von gefärbten keratinischen Fasern, welche getrennt voneinander konfektioniert
- (I) in einem Container (I) ein Mittel (A) und
 - (II) in einem Container (II) ein Mittel (B) umfasst, wobei
 - das Mittel (A) in Container (I) ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 ist und
 - das Mittel (B) in Container (II) ein kosmetisches Mittel ist, das mindestens eine organische und/oder anorganische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzoessäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält.
13. Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-parts) nach Anspruch 12, wobei
- das Mittel (B) in Container (II) ein Mittel ist, das in einem wässrigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Methansulfonsäure, Malonsäure, Oxalsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält und einen pH-Wert von 1 bis 6, bevorzugt von 1,3 bis 4,5, weiter bevorzugt von 1,6 bis 4,0 und besonders bevorzugt von 2,0 bis 3,6 besitzt.
14. Verfahren zur Färbung und reduktiven Entfärbung von keratinischen Fasern, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge
- (I) Applizierung eines kosmetischen Färbemittels, das mindestens einen direktziehenden Farbstoff und/oder mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält, auf die keratinischen Fasern
 - (II) Einwirkenlassen des Färbemittels für einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten
 - (III) Ausspülen des Färbemittels
 - (IV) Herstellung eines anwendungsbereiten Entfärbemittels durch Vermischen eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit einem Mittel, das mindestens eine organische und/oder anorganische Säure aus der Gruppe Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure,

Methansulfonsäure, Benzoessäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure enthält,

- (V) Applizierung des anwendungsbereiten Entfärbemittels auf die keratinischen Fasern
 - (VI) Einwirkenlassen des Entfärbemittels für einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, bevorzugt von 10 bis 55 Minuten, weiter bevorzugt von 15 bis 55 Minuten und besonders bevorzugt von 20 bis 50 Minuten,
 - (VII) Ausspülen des Entfärbemittels,
 - (VIII) gegebenenfalls Applizierung eines Nachbehandlungsmittels auf die keratinischen Fasern, wobei das Nachbehandlungsmittel mindestens ein amphoterer und/oder zwitterionischer Tensid enthält.
15. Verwendung eines zwitterionischen Tensids, das als Struktureinheiten mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und eine Gruppierung $-\text{SO}_3^-$ besitzt, zur Verbesserung der Entfärbewirkung von einem oder mehreren Reduktionsmitteln aus der Gruppe Natriumdithionit, Zinkdithionit, Kaliumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Kaliumsulfit, Kaliumhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumdisulfit, Kaliumdisulfit, Ammoniumdisulfit, Hydroxymethansulfinsäure, Aminomethansulfinsäure, Cystein, Thiomilchsäure, Thioglycolsäure und/oder Ascorbinsäure bei der reduktiven Entfärbung gefärbter keratinischer Fasern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. A61Q5/08	A61Q5/10	A61K8/22 A61K8/23 A61K8/46
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61Q A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/236570 A1 (FUJINUMA HIROYUKI [JP] ET AL) 23 September 2010 (2010-09-23) tables 3,4	1-5,10, 14,15
X	EP 1 470 812 A1 (KAO CORP [JP]) 27 October 2004 (2004-10-27) table 5	1-5
A	US 5 264 001 A (ARIFOGLU MUSTAFA [US] ET AL) 23 November 1993 (1993-11-23) example 8	1-15
A	US 2003/147841 A1 (LEGRAND FREDERIC [FR] ET AL) 7 August 2003 (2003-08-07) paragraphs [0066] - [0068], [0191] - [0192], [0215] - [0217]; example 2	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 July 2015		Date of mailing of the international search report 20/10/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Uhl, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010236570	A1	23-09-2010	NONE
EP 1470812	A1	27-10-2004	DE 04009836 T1 25-11-2010
			DE 202004021775 U1 25-11-2010
			DE 202004021806 U1 17-02-2011
			DE 202004021884 U1 02-05-2012
			EP 1470812 A1 27-10-2004
			EP 2258338 A1 08-12-2010
			EP 2319481 A1 11-05-2011
			HK 1149215 A1 21-03-2014
			JP 4663251 B2 06-04-2011
			JP 4663772 B2 06-04-2011
			JP 4762362 B2 31-08-2011
			JP 5689349 B2 25-03-2015
			JP 5697208 B2 08-04-2015
			JP 2004339216 A 02-12-2004
			JP 2009051856 A 12-03-2009
			JP 2011042694 A 03-03-2011
			JP 2011140517 A 21-07-2011
			JP 2011173922 A 08-09-2011
			JP 2012021027 A 02-02-2012
			JP 2014074072 A 24-04-2014
			US 2004213752 A1 28-10-2004
			US 2010316583 A1 16-12-2010
			US 2012111974 A1 10-05-2012
			US 2012186598 A1 26-07-2012
			US 2012318291 A1 20-12-2012
			US 2014034078 A1 06-02-2014
US 5264001	A	23-11-1993	NONE
US 2003147841	A1	07-08-2003	AT 494881 T 15-01-2011
			BR 0204936 A 16-09-2003
			CA 2411148 A1 08-05-2003
			CN 1443526 A 24-09-2003
			EP 1312351 A2 21-05-2003
			ES 2358788 T3 13-05-2011
			FR 2831815 A1 09-05-2003
			JP 3969485 B2 05-09-2007
			JP 2003146849 A 21-05-2003
			JP 2006249108 A 21-09-2006
			KR 20030039302 A 17-05-2003
			MX PA02010957 A 16-07-2004
			PL 357007 A1 19-05-2003
			RU 2223745 C1 20-02-2004
			US 2003147841 A1 07-08-2003
			ZA 200209095 A 09-07-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A61Q5/08	A61Q5/10
	A61K8/22	A61K8/23
	A61K8/46	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
A61Q A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/236570 A1 (FUJINUMA HIROYUKI [JP] ET AL) 23. September 2010 (2010-09-23) Tabellen 3,4	1-5,10, 14,15
X	EP 1 470 812 A1 (KAO CORP [JP]) 27. Oktober 2004 (2004-10-27) Tabelle 5	1-5
A	US 5 264 001 A (ARIFOGLU MUSTAFA [US] ET AL) 23. November 1993 (1993-11-23) Beispiel 8	1-15
A	US 2003/147841 A1 (LEGRAND FREDERIC [FR] ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) Absätze [0066] - [0068], [0191] - [0192], [0215] - [0217]; Beispiel 2	1-15
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Juli 2015		20/10/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Uhl, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063168

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010236570	A1	23-09-2010	KEINE
EP 1470812	A1	27-10-2004	DE 04009836 T1 25-11-2010
			DE 202004021775 U1 25-11-2010
			DE 202004021806 U1 17-02-2011
			DE 202004021884 U1 02-05-2012
			EP 1470812 A1 27-10-2004
			EP 2258338 A1 08-12-2010
			EP 2319481 A1 11-05-2011
			HK 1149215 A1 21-03-2014
			JP 4663251 B2 06-04-2011
			JP 4663772 B2 06-04-2011
			JP 4762362 B2 31-08-2011
			JP 5689349 B2 25-03-2015
			JP 5697208 B2 08-04-2015
			JP 2004339216 A 02-12-2004
			JP 2009051856 A 12-03-2009
			JP 2011042694 A 03-03-2011
			JP 2011140517 A 21-07-2011
			JP 2011173922 A 08-09-2011
			JP 2012021027 A 02-02-2012
			JP 2014074072 A 24-04-2014
			US 2004213752 A1 28-10-2004
			US 2010316583 A1 16-12-2010
			US 2012111974 A1 10-05-2012
			US 2012186598 A1 26-07-2012
			US 2012318291 A1 20-12-2012
			US 2014034078 A1 06-02-2014
US 5264001	A	23-11-1993	KEINE
US 2003147841	A1	07-08-2003	AT 494881 T 15-01-2011
			BR 0204936 A 16-09-2003
			CA 2411148 A1 08-05-2003
			CN 1443526 A 24-09-2003
			EP 1312351 A2 21-05-2003
			ES 2358788 T3 13-05-2011
			FR 2831815 A1 09-05-2003
			JP 3969485 B2 05-09-2007
			JP 2003146849 A 21-05-2003
			JP 2006249108 A 21-09-2006
			KR 20030039302 A 17-05-2003
			MX PA02010957 A 16-07-2004
			PL 357007 A1 19-05-2003
			RU 2223745 C1 20-02-2004
			US 2003147841 A1 07-08-2003
			ZA 200209095 A 09-07-2003