



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 59 199 A1** 2004.06.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 59 199.7**
(22) Anmeldetag: **16.12.2002**
(43) Offenlegungstag: **24.06.2004**

(51) Int Cl.7: **D06M 16/00**
A61K 7/13, C12N 9/02

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
**Kainz, Sabine, Dr., 47447 Moers, DE; Gabler,
Matthias, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Naumann,
Frank, Dr., 40219 Düsseldorf, DE; Stehr, Regina,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Restrukturierung und Ausrüstung keratinischer Fasern**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung keratinischer Fasern, insbesondere zur Restrukturierung und Ausrüstung, durch Polymerisation geeigneter polymerisierbarer Substrate an der Faser mittels einer Polyphenoloxidase. Ferner betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung, umfassend die zur Polymerisation mittels einer Polyphenoloxidase befähigten Substrate und wenigstens eine Polyphenoloxidase sowie deren Verwendung zur positiven Beeinflussung der Fasereigenschaften, insbesondere von Festigkeit, Porosität, Elastizität, Farberhalt und Volumen der Faser. Außerdem betrifft die Erfindung ein fasriges, gemäß dem Verfahren erhältliches, keratinisches Material mit verbesserten Eigenschaften.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung keratinischer Fasern, insbesondere zur Restrukturierung und Ausrüstung, durch Polymerisation geeigneter polymerisierbarer Substrate an der Faser mittels einer Polyphenoloxidase. Ferner betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung umfassend die zur Polymerisation mittels einer Polyphenoloxidase befähigten Substrate und wenigstens eine Polyphenoloxidase sowie deren Verwendung zur positiven Beeinflussung der Fasereigenschaften, insbesondere von Festigkeit, Porosität, Elastizität, Farberhalt und Volumen der Faser. Außerdem betrifft die Erfindung ein fasriges, gemäß dem Verfahren erhältliches, keratinisches Material mit verbesserten Eigenschaften.

[0002] Keratinischen Fasern, insbesondere Haaren kommen als festem Bestandteil des menschlichen Körpers und als wesentlichem Bestandteil von menschlicher Kleidung und Heimtextilen, eine wichtige Bedeutung im Alltagsgeschehen zu. Die Behandlung mit Wasch-, Reinigungs-, Styling- und Färbeprodukten, zu Reinigungs- und Gestaltungszwecken, sowie deren Exposition gegenüber Umwelteinflüssen, wie Ozon, Salz- und Chlorwasser, IR-, UV- und Wärmestrahlung (Föhnen) führen im Laufe der Zeit zu einer kumulativen Schädigung der Fasern und somit zu einer Verminderung ihrer Qualität. Beispielsweise sind sowohl die Reinigung der Haare mit Shampoos als auch die dekorative Gestaltung der Frisur durch Färben oder Dauerwellen Eingriffe, die die natürliche Struktur und die Eigenschaften der Haare beeinflussen. Folglich können nach einer solchen Behandlung beispielsweise die Nass- und Trockenkämmbarkeit, Halt, Fülle, Glanz und Taktilität des Haares unbefriedigend sein. Im Fall gefärbter Haare kann insbesondere bei häufiger Haarwäsche weiterhin der Halt der Farbe auf dem Haar unbefriedigend sein, so daß es zu einem allmählichen Ausbluten der Farbe kommt.

[0003] Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich zwar durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Weisen die im Verlauf der Farbausbildung gebildeten bzw. direkt eingesetzten Farbstoffe deutlich unterschiedliche Echtheiten (z. B. UV-Stabilität, Schweißechtheit, Waschechtheit etc.) auf, so kann es mit der Zeit zu einer erkennbaren und daher unerwünschten Farbverschiebung kommen. Dieses Phänomen tritt verstärkt auf, wenn die Frisur Haare oder Haarzonen unterschiedlichen Schädigungsgrades aufweist. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen.

[0004] Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampoonieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unenrünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintritt.

[0005] Es hat nicht an Anstrengungen gefehlt, die Echtheit von Färbungen keratinischer Fasern zu verbessern. Eine Entwicklungsrichtung ist die Optimierung der Farbstoffe selbst bzw. die Synthese neuer, modifizierter Farbstoffmoleküle. Eine weitere Entwicklungsrichtung ist die Suche nach Zusätzen für die Färbemittel, um die Echtheit der Färbungen zu erhöhen. Eine bekannte Problemlösung ist, dem Färbemittel UV-Filter zuzusetzen. Diese Filtersubstanzen werden beim Färbeprozess zusammen mit dem Farbstoff auf das Haar aufgebracht, wodurch in vielen Fällen eine deutliche Steigerung der Stabilität der Färbung gegen die Einwirkung von Tages- oder Kunstlicht erzielt wird.

[0006] Aus der EP 0 655 905 B1 ist die Verwendung von Alkylglycosiden in Färbemitteln bekannt. In der DE-OS 199 190 89 werden Haarfärbepreparate mit Zuckertensiden und Fettsäurepartialglyceriden beschrieben, welche die Haarstruktur kräftigen und dermatologisch gut verträglich sind. Es werden jedoch keinerlei Informationen zur Waschechtheit offenbart.

[0007] Die US-A-3,619,114 lehrt die dauerhafte Modifizierung keratinöser Substrate durch Copolymerisation mit Vinylmonomeren in Gegenwart radikalischer Katalysatoren und anschließender Behandlung mit wässrigen ammoniakalischen Kupferhydroxydlösungen. Aufgrund der Toxizität der eingesetzten Verbindungen, beschränkt sich die Anwendung jedoch auf unbelebte keratinische Fasern. US-A-2,615,782 lehrt die Modifikation von keratinösen Fasern durch Knüpfung von Disulfid-Brücken zwischen Haar und Wirksubstanz. Eine weitere Methode zur Fixierung von Verbindungen, die der dauerhaften Verformung von Haaren dient und die insbesondere auf Dauerwellprozesse abzielt, ist der Einsatz sogenannter Bunte-Salz-Derivate, wie in DE-A-3735086, DE-A-4109869 und EP-A-0246151 beschrieben. US-A-3,415,606 lehrt die Verwendung von

Reaktivfarbstoffen, die eine Langzeitwirkung auf dem Haar entfalten.

[0008] Die EP-A-0953634 offenbart ein Verfahren zur Behandlung poröser Materialien durch Makromolekularisierung phenolischer Verbindungen oder aromatischer Amine unter Verwendung von Enzymen mit Polyphenol oxidierender Aktivität.

[0009] Die WO-A-0042085 betrifft hydrophile Co- und/oder Pfropfpolymerisate aus Phenolen und weiteren ungesättigten Monomeren, die durch radikalische Polymerisation mit Peroxiden und Hydroperoxiden in Gegenwart oxidierender Enzyme erhältlich sind. Die Polymerisate finden Verwendung als Binde-, Flockungs- und Verdickungsmittel, als Bohr-, Suspendier- und Dispergierhilfsmittel sowie als Hilfsmittel bei der Textil und Faserveredelung. Der radikalische Reaktionsmechanismus erfordert ein inertes Reaktionsmedium.

[0010] Die US-A-5770418 betrifft eine Laccase mit guter Eignung zum Färben von Haaren durch gezielte Oxidation eines Färbemittel-Precursors auf dem Haar. Geeignete Precursor sind vorzugsweise aromatische Verbindungen ausgewählt aus Diaminen, Aminophenolen (oder Aminonaphtholen) und Phenolen.

[0011] Lund et al (in Modification of kraft pulp and lignin by copolymerisation of phenolic compounds initiated by laccase, Int. Conf. Biotechnol. Pulp Pap. Ind., C139-142) beschreiben die Modifizierung von Cellulose, Lignin und Sulfatzellstoff durch phenolische Monomere unter Verwendung einer Laccase als Polyphenoloxidase.

[0012] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde Formulierungen zur Restrukturierung, Ausrüstung und zum Schutz von keratinischen Fasern durch Erhöhung des Faserquerschnitts (voluminösen Aufbau), die Erhöhung der Festigkeit, die Verbesserung der Elastizität sowie die Verminderung der Porosität bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung lag darin, Formulierungen bereitzustellen, welche die Echtheit von Färbungen keratinischer Fasern verbessern. Die Mittel sollen darüber hinaus frei von Peroxiden und Hydroperoxiden sein und dadurch eine faserschonende Anwendung ermöglichen.

[0013] Die Aufgabe wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Modifizierung von Fasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass phenolische, arylaminische, enolische und/oder enamische zur Polymerisation befähigte Substrate mittels Polyphenoloxidasen an einer keratinischen Faser polymerisiert werden.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Stärkung, dem Schutz und der Reparatur keratinischer Fasern. Insbesondere werden Fasereigenschaften wie Festigkeit, Porosität, Elastizität oder Volumen positiv beeinflusst. Wie vorstehend beschrieben, wird unter einer positiven Beeinflussung eine Erhöhung der Festigkeit, der Elastizität und des Volumens und eine Verminderung der Porosität verstanden. Außerdem eignet sich das Verfahren zu Stylingzwecken, wie Formgebung und Formerhalt, sowie zur Erhöhung der Farbechtheit, insbesondere der Waschechtheit von gefärbten keratinischen Fasern, insbesondere gefärbten menschlichen Haaren.

[0015] Es wurde gefunden, daß durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens die Waschechtheit von Färbungen insbesondere keratinischer Fasern signifikant gesteigert werden kann. Unter Waschechtheit im Sinne der Erfindung ist die Erhaltung der Farbe einer gefärbten keratinischen Faser hinsichtlich Farbnuance und/oder Farbtintensität zu verstehen, wenn die gefärbte Faser dem Einfluß von wäßrigen Mitteln, insbesondere tensidhaltigen Mitteln wie Shampoos, ausgesetzt wird.

[0016] Unter keratinischen Fasern sind erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn, Seide und Haare, insbesondere menschliche Haare zu verstehen.

[0017] Da über den genauen Wirkort der erfindungsgemäßen Polymere nur spekuliert werden kann, bedeutet "an der Faser" im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch, dass die Polymerisation in Hohlräumen (Kavitäten) innerhalb der Faser sowie an oder auf der Faseroberfläche erfolgen kann.

[0018] Die Quellung des Haares im nassen Zustand ist ein Maß für die Haarschädigung. Durch Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Quellung des Haares im nassen Zustand deutlich vermindert werden. Diese restrukturierende Wirkung kann insbesondere bei stark geschädigtem Haar, wie etwa bei dauergewelltem Haar, beobachtet werden.

[0019] Darüber hinaus konnte ein beachtlicher Anstieg des Elastizitäts-Moduls und der Reißspannung und damit der Festigkeit der erfindungsgemäß behandelten Fasern beobachtet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Restrukturierung von Fasern, insbesondere zur Stärkung und Festigung keratinischer Fasern, und ganz besonders zur Verbesserung der Haarstruktur und/oder der Verstärkung von menschlichen Haaren geeignet.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren ist weiterhin geeignet, Fasern vor dem schädigenden Einfluß von Licht zu schützen.

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung eignen sich die folgenden Gruppen von Substraten für die erfindungsgemäßen enzymatischen Polymerisationsreaktionen:

I. Phenolische Verbindungen, die durch 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3, unterschiedliche oder identische Gruppen substituiert sein können. Die Substituenten der phenolischen Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

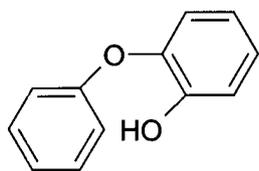
a) Der Hydroxylgruppe. Beispiele geeigneter Verbindungen sind Phenol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin;

- b) Aldehyd-, Keto-, Sulfonsäure- und Carboxylgruppen. Beispiele geeigneter Verbindungen sind Mono-, Di- oder Trihydroxybenzaldehyde, Aminohydroxybenzaldehyde, Vanillin, Syringaaldehyd, Mono-, Di- oder Trihydroxybenzoesäure, vorzugsweise 2,3-, 3,4-, 3,5- 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure, Syringasäure, Vanillinsäure, Gallussäure und Catechol;
- c) Alkoxygruppen, mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die verzweigt oder unverzweigt angeordnet sein können, insbesondere Methoxygruppen. Als Beispiel für solche Verbindungen dient 2,6-Dimethoxyphenol;
- d) Aminogruppen, die substituiert sein können mit einem oder zwei Kohlenwasserstoffresten (unter Bildung einer sekundären oder tertiären Aminogruppe) umfassend 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome oder deren Ammoniumsalze;
- e) Halogengruppen wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise jedoch Chlor;
- f) Alkyl- und Alkylengruppen, mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die verzweigt oder unverzweigt angeordnet sein können und zudem die unter a) – e) genannten Substituenten aufweisen können. Beispiele geeigneter Verbindungen sind 4-Allyl-2-methoxyphenol, Eugenol, 3,4-Dihydroxymtsäure, Biphenyle oder polyphenolische Verbindungen, deren aromatische Ringe über aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen verknüpft sein können, Azoverbindungen oder Aldazine;
- g) Mono- oder Polysaccharidgruppen, die mit phenolischen Verbindungen über Ether- oder Esterbindungen mit Kohlenhydraten verknüpft sein können. Beispiele geeigneter Verbindungen sind: Tannine, Turgorinsäure.

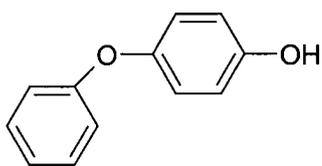
[0022] Weitere Beispiele erfindungsgemäßer Substrate sind: 3-Methylcatechol, 4-Methylcatechol, 4-Nitrocatechol, Catechin, l-Catechin, d-Catechin, Kaffeesäure, Hydrokaffeesäure, Gallussäure, L-Tyrosin, Shikimisäure, Quercetin, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, Rutin, N-Acetyl-6-hydroxytryptophan, Tryptophan, L-Epicatechin, DL-Epicatechin, Epicatechingallat, p-Cumarsäure, Heliogenol, Lignin, Lignosulfosäure, Huminsäure, Nitrohuminsäure, Tannin, Urushiol, 4-Hydroxymtsalkohol, o-Cumarinsäure, p-Cumarinsäure, Coniferylalkohol, Coniferylaldehyd, Ferulasäure, Ethyl-3,4-dihydroxymtsäure, 3-Hydroxy-4-methoxymtsäure, 3,4-Dihydroxymtsäure, 3-Hydroxy-4-methoxymtsaldehyd, Vanillin, o-Vanillin, Vanillinsäure, Vanillylalkohol, o-Vanillylalkohol, Isovanyillylalkohol, Vanillylamin, Vanillylazine, 4-Hydroxy-3-methoxybenzonnitril, Syringasäure, Sinapinalkohol, Sinapinsäure, Sinapinaldehyd, Homovanillinsäure, Homovanillylalkohol, Homovanillonitril, Hesperidin, Chlorogensäure, Hinokitiol, Pyrocatechol, Hydrochinon, tert-Butylhydrochinon, Phenylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, Pyrogallol, Laurylgallat, Octylgallat, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 1,2-Dihydroxynaphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, o-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dihydroxy-4-benzochinon, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Methylhydrochinon, Ethylhydrochinon, 1-Hydroxybenzotriazole, 2,3-Dihydroxypyridazin, 3,6-Dihydroxypyridazin, 2,3-, 3,4-, 3,5-, 2,4-Dihydroxypyridin, 3,4-Dimethoxystyrol, (3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäure, (3,4-Dimethoxyphenyl)acetonitril, (3,4-Dimethoxyphenyl)aceton, 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)propionsäure, 4-(3,4-Dimethoxyphenyl)butyrsäure, 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)propanol, 2-Methoxy-4-propenylphenol, 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-Lalanin, Veratrindehyd, Veratrinensäure, Veratrol, Homoveratrinensäure, 2',5'-Dimethoxyacetophenon, 3',4'-Dimethoxyacetophenone, 3,4-Dimethoxymtsäure, 3,4-Dimethoxymtsäurenitril, 2,3-Dimethoxyphenol, 3,4-Dimethoxyphenol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,3-Dimethoxybenzoesäure, 2,5-Dimethoxybenzoesäure, 1,4-Dimethoxybenzol, 3-Methoxysalicylsäure, Acetylsalicylsäure, Methylsalicylat, Ethylsalicylat, Methylgallat, Bisphenol, Bilirubin, Propylgallat, 3,4,5-Trimethoxyphenol, Tropolon, Purpurogallin, Salicylaldoxime, 3-Amino-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 3,5-Dihydroxy-2-naphthensäure, 4-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure, Purpurin, 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthracendion, Epinephrin, Pyrogallussäure, Methyl-4-hydroxy-3-methoxybenzoesäure, 6,7-Dihydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, Anthrarobin, Alizarin, Quinizarin, Phloroglucinol, Hydrochinon-monomethylether, N-Methylcoclaurin, Tanninsäure, N-Acetyldopamin (N-Acetyldopaminchinon), Dopamin, N-Formyl-L-tyrosin, Tyramin (o-Dihydroxybenzol), Pyrogallol, α -Methylpachinon, Adrenalinbitartrat, trans-p-Hydroxymtsäure, Phloridzin, 3-Hydroxyphloridzin, L-Adrenalin, Protocatechusäure, 4-Dihydroxybenzoesäure, Esculetin, Noradrenalin, Epigallocatechingallat, p-Cresol, Ferulasäure, Sinapinsäure, d-Catechin, Clorogensäure, 2-Naphthol, p-Methoxyphenol, 2,6-Dimethoxyphenol, o,m,p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 2,6-Dimethylphenol, Phenol, 4-Chlor-2-methylphenol, p-Aminophenol, Ferrocyanid, Dopa, Brenzcatechin, o,m,p-Cresol, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone 3,5-Dimethoxy-hydroxybenzaldazin, Benzosemichinon, 1,2,4-Benzotriol, (S)-Coclaurin, Phloroglucinol, 1,5-, 2,7-, 1,7-Dihydroxynaphthalin, Resorcinmonomethylether, Hydrochinonmonomethylether, N-Methylcoclaurin, (R)-Coclaurin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, (S)-Coclaurin, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, o-Phenylendiamin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlor-resorcin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 5-Amino-2-methylphenol, 3,4-Diaminobenzophenon, o-Anisidin, p-Anisidin, o-Aminophenol, p-Aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan,

2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, (S)-Coclaurin, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, o-Phenylendiamin, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 5-Amino-2-methylphenol, 3,4-Diaminobenzophenon, o-Anisidin, p-Anisidin, o-Aminophenol, p-Aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 1,2-Diaminoanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3-(2,4)-, 3-(2,3)-, 3-(3,5)-, 3-(2,6)- und (3,4-Dihydroxyphenyl)-alanin sowie Derivate dieser Verbindungen.

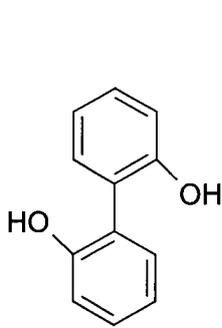
[0023] Bei den Polyphenolen kann es sich neben den bekannten Dihydroxybenzolen (Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon), Phloroglucin, Pyrogallol, auch um mehrkernige Aggregate und Oligomerisierungsprodukte, wie beispielsweise um die Verbindungen der Formeln I bis IV oder deren Derivaten handeln.



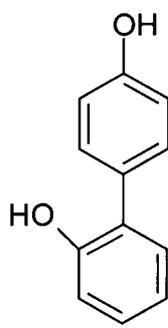
(I)



(II)



(III)



(IV)

[0024] Besonders bevorzugt sind die Anthocyanide, Pro-Anthocyanide, Flavone, Catechine und Tannine.

II. Aromatische Amine, die wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist aus a) – g). Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare aromatische Amine sind üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate, p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, m-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-aminopyrazol-5-on, p-Phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin, 4,4'-Ethylenedianilin, 4,5-Diamino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidin, 2,3-Diaminopyridin, 6-Hydroxy-2,4,5-triaminopyrimidin, 4,5,6-Triaminopyrimidin, ABTS (2,2'-Azobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonsäure), 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methoxybenzofuran, 2,4-Dimethoxyaniline, 2,5-Dimethoxyanilin, 3,4-Dimethoxyaniline, Veratrylamin, Homoveratrylamin, Homoveratronitril, 3,4-Dimethoxyphenethylamin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 2-Methoxy-5-nitroanilin, 4-Methoxy-2-nitroanilin, 3,4,5-Trimethoxyanilin, p-Phenylendiamin, 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin, 4-Amino-N,N'-dimethylanilin, und m-Aminophenole, p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazol-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Methylamino-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.

III. Enolische Verbindungen mit 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist aus a) – g). Beispiele solcher Verbindungen sind Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion, Morpholinocyclopent-1-en, Morpholinocyclohex-1-en und 1-Hydroxycyclohexen.

IV. Enaminische Verbindungen mit 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist aus a) – g). Beispiele solcher Verbindungen sind Pyrrolidinocyclopent-1-en, Pyrrolidinocyclohex-1-en, Piperidinocyclohex-1-en, (3-Amino-crotonsäureethylester, (3-Methylamino-crotonsäureethylester, β -Dimethylaminocrotonsäureethylester, β -Anilincrotonsäureethylester, β -Benzylaminocrotonsäureester, β -Benzylamino-crotonsäureethylester, 4-Aminopent-3-en-2-on, 4-Benzylamino-pent-3-en-2-on, 1-Cyclopenten-1-amin, 1,4-Cyclopentadien-1-amin.

V. Kombinationen der Verbindungen gemäß I bis IV.

[0025] Phenolische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ein-, zwei-, drei- oder mehrkernige Aromaten mit wenigstens 5, vorzugsweise 6 und höchstens 32, vorzugsweise höchstens 24, besonders bevorzugt höchstens 12 Kohlenstoffatomen und wahlweise bis zu 3, vorzugsweise 1 oder 2 Heteroatomen, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, die wenigstens eine Hydroxyl-Gruppe am aromatischen Kern aufweisen.

[0026] Aromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ein-, zwei-, drei- oder mehrkernige Aromaten mit wenigstens 5, vorzugsweise 6 und höchstens 32, vorzugsweise höchstens 24, besonders bevorzugt höchstens 12 Kohlenstoffatomen und wahlweise bis zu 3, vorzugsweise 1 bis 2 Heteroatomen, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

[0027] Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind enolische/enaminische Verbindungen α,β -ungesättigte Alkohole (Enole) oder α,β -ungesättigte Amine (Enamine) sowie deren Derivate, die zudem weitere konjugierte Doppelbindungen aufweisen können.

[0028] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Substrate können selbstverständlich nicht nur in reiner Form oder in Form von Mischungen unterschiedlicher reiner Substrate eingesetzt werden, sondern die Substrate können auch in Form von Stoffen eingesetzt werden, welche mindestens eines der vorgenannten Substrate enthalten. Beispiele für solche Stoffe sind pflanzliche Extrakte wie z.B. die phenolhaltigen Extrakte von grünem Tee, Trauben oder Traubenkernen.

[0029] Die obengenannten Substrate sind insbesondere monomere Substrate. Darüber hinaus können jedoch auch Oligomere, die aus den zuvor genannten monomeren Substraten aufgebaut sind, als Substrate eingesetzt werden.

[0030] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen monomeren Substraten miteinander polymerisiert werden.

[0031] Außerdem ist auch eine Copolymerisation mit geeigneten Alken- und Vinylderivaten, die einer radikalischen, ionischen oder koordinativen Kettenpolymerisation zugänglich sind, möglich. Solche Copolymerisationen ermöglichen beispielsweise die Kombination mit UV-Filtern oder Wirkstoffen zur antimikrobiellen Ausrüstung.

[0032] Zusätzlich können weitere chinoide Verbindungen als Substrate oder als Comonomere in Kombination mit zuvor unter I bis V genannten Substraten, zur Polymerisation gebracht werden.

[0033] Beispiele solcher chinoiden Verbindungen sind Anthrachinon-2-sulfonsäure, Anthrachinon-1,5-disulfonsäure, Anthrachinon-2,6-disulfonsäure, Anthrachinon-2-carbonsäure, 1-Aminoanthrachinon, 2-Aminoanthrachinon, Anthrarufin, Aminonaphthochinon, 1,8-Dihydroxyanthrachinon, Campherchinon, Dehydroascorbinsäure, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Isatin und 5-Nitroisatin.

[0034] Zudem kann die Polymerisation in Gegenwart von Verbindungen erfolgen, die einer Autoxidation zugänglich sind. Beispiele solcher Verbindungen sind ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure, Rinolsäure, ungesättigte Alkohole wie Oleylalkohol, Alkene wie Squalen sowie Firnisöle wie Tungöl, Leinöl, Rizinusöl, etc.

[0035] Die gezielte Auswahl und Zusammenstellung der Substrate ermöglicht eine Anpassung der erwünschten Eigenschaften der resultierenden Polymere und Copolymere. Solche Eigenschaften, die sich auf der Faser entfalten, sind beispielsweise Resistenz gegen UV-, IR- und Wärmeeinwirkung, verbesserte Kämmbarkeit, Beständigkeit gegen mechanische Deformation (Knittern), Verbesserung von Griff, Glanz, Spannkraft, Elastizität und Farbbeständigkeit, die gezielte antimikrobielle Ausrüstung und Imprägnierung der Faser gegen Feuchtigkeit, Verschmutzung, als auch allergene Anhaftungen (wie z.B. Blütenpollen).

[0036] Sofern der mit der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens beabsichtigte Effekt eine Verbesserung der Farbbeständigkeit ist, d.h. anders ausgedrückt eine Erhöhung der Farbechtheit gefärbter Haare, ist bei der Auswahl der Substrate eine gegebenenfalls auftretende Eigenfärbung der resultierenden Polymere zu berücksichtigen. Während diese Eigenfärbung bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens an solchen Fasern in der Regel unbeachtlich ist, welche an sich bereits dunkelfarbig und/oder braun gefärbt sind, kann die Eigenfärbung des Polymeren bei der Anwendung an hellen Fasern, wie z.B. blonden Haaren, uner-

wünscht sein. Dem Fachmann ist es jedoch ohne weiteres möglich, durch einfache Vorversuche zu ermitteln, ob eine solche unerwünschte Wirkung bei einer bestimmten in Betracht gezogenen Ausführungsform der Erfindung zu erwarten ist.

[0037] Vorzugsweise werden für das erfindungsgemäße Verfahren Substrat und Polyphenoloxidase so ausgewählt, daß das daraus bei der Polymerisation an einer keratinischen Faser gebildete Polymer keine wahrnehmbare Eigenfärbung aufweist. Die Wahrnehmbarkeit einer Eigenfärbung des Polymers richtet sich naturgemäß nach dem ursprünglichen Farbton der Faser. Soll beispielsweise das erfindungsgemäße Verfahren der Festigung oder Volumenerhöhung schwarzen Haares dienen, so kann selbst eine deutliche Eigenfarbe des Polymers tolerierbar sein. Sollen dagegen die gleichen Effekte auf blondem Haar erzielt werden, so sind Substrat und Polyphenoloxidase so auszuwählen, daß das Polymer allenfalls eine schwache Eigenfärbung besitzt. In jedem Falle stellt eine ggf. auftretende Färbung, welche durch das erfindungsgemäße Verfahren auf der behandelten Faser bewirkt wird, nicht einen erfindungsgemäß erwünschten Effekt dar, sondern eine Begleitscheinung.

[0038] Nach herkömmlichen Methoden des Standes der Technik, erfolgt die Polymerisation von Phenolen oder anderen zur Polymerisation befähigten Substraten unter drastischen Reaktionsbedingungen wie etwa unter Verwendung von Peroxiden oder Hydroperoxiden, die eine faserschonende Polymerisation an der Faser ausschließen. Im Gegensatz dazu eröffnet die erfindungsgemäße enzymatische Polymerisation der Substrate durch ihre faser-, haar- und hautschonende Wirkung die Möglichkeit des direkten Aufbringens auf die Faser, insbesondere auf das belebte und keratinisierte Haar. Das erfindungsgemäße Verfahren ist unter milden, physiologischen Verhältnissen durchführbar und benötigt insbesondere keine physiologisch bedenklichen Polymerisationsinitiatoren wie z.B. Radikalbildner. Die erfindungsgemäß behandelten Fasern weisen eine höhere Reißfestigkeit und einen erhöhten Einzelfaserdurchmesser verglichen mit unbehandelten Fasern auf.

[0039] Die erfindungsgemäß verwendeten Enzyme sind solche, welche zur Polymerisation der unter I bis V genannten Substrate befähigt sind. Insbesondere eignen sich dazu Polyphenoloxidasen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Laccasen E.C.[1.10.3.2], Catecholoxidasen E.C.[1.10.3.1], Ascorbatoxidasen E.C.[1.10.3.3], Tyrosinasen E.C.[1.14.8.1], Bilirubinoxidasen E.C.[1.3.3.5] oder deren Kombinationen. Die Polyphenoloxidasen sind vorrangig aus Mikroorganismen wie Phanerochaete, Bjerkandera, Aspergillus, Streptomyces, Myceliophthora, Melanocarpus, Polyporus, Myrothecium, Ascomycota und Basidiomycota aber auch aus Pflanzen wie Apfel, Zitrone oder Tomate erhältlich.

[0040] Als Enzyme besonders bevorzugt sind Polyphenoloxidasen aus den Pilzen Trametes, Myceliophthora, Melanocarpus und Thielavia.

[0041] Die Enzyme können in Verbindung mit geeigneten Mediatoren eingesetzt werden. Beispiele solcher Mediatoren sind Hydroxybenzotriazole (HBT), Violursäure (ViO), N-Hydroxyacetanilid, N-Hydroxy-N-phenyl-acetamid (NHA), Methylsyringat, 10-Phenothazinpropionsäure, 2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure (ABTS), 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure (HNNS), Remazol Brilliant Blue, 3-Hydroxyantranilsäure und 2-Pyridincarbonsäure.

[0042] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein keratinisches, fasriges Material, erhältlich durch das zuvor beschriebene Verfahren, welches eine erhöhte Reißfestigkeit der Faser bei erhöhtem Volumen aufweist und/oder eine erhöhte Farbechtheit für den Fall, daß das keratinische, fasrige Material gefärbt ist.

[0043] Wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung der Farbechtheit und/oder der Waschbeständigkeit von gefärbten keratinischen Fasern dient, so wird es vorzugsweise getrennt von dem Färbeprozess durchgeführt, und zwar nach dem Färbeprozess.

[0044] Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung der Farbechtheit und/oder der Waschbeständigkeit von gefärbten keratinischen Fasern gleichzeitig mit dem Färbeprozess durchzuführen.

[0045] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung umfassend die zuvor genannten Enzym-Substrat-Kombinationen zur Behandlung von keratinischen Fasern, insbesondere von Haaren.

[0046] Zur Verbesserung der Lagerfähigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, werden die Enzyme und die Substrate vorzugsweise getrennt voneinander in Form eines Mehrkomponentensystems bereitgestellt und kurz vor oder während der Applikation auf die Faser miteinander gemischt. So können die erfindungsgemäßen Substrate z.B. in einer Shampooformulierung auf das Haar aufgebracht werden und anschließend mit dem Enzym, welches beispielsweise in Form einer Spülung bereitgestellt wird, versetzt werden. Durch die Behandlung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann durch die Erhöhung des Faserolumens der Einzelfaser und der Reißfestigkeit eine Restrukturierung der Faser bewirkt werden. Weiterhin kann gefärbtem Haar eine höhere Farbbeständigkeit (Farbechtheit) verliehen werden, d.h. die Farbe von gefärbtem Haar kann resistenter gegen Auswaschen gemacht werden.

[0047] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird die Polyphenoloxidase in einer Menge von 0,1 bis 50 U/ml eingesetzt, bevorzugt sind Mengen von 0,01 bis 50 U/ml, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 U/ml. Die angegebenen Mengen beziehen sich jeweils auf die 0,01 bis 10 Gew.-%ige, vorzugsweise 0,1 bis 5

Gew.-%ige, insbesondere wäßrige Substratlösung. Die Aktivität der Polyphenoloxidase ist dabei derart definiert, dass eine Einheit [1 U] Polyphenoloxidase 1 µmol/min umgesetztem Syringaldazin bei 30°C und pH=6,5 entspricht.

[0048] Die Zusammensetzungen können zusätzlich zu den Substraten und dem Enzym einen Träger aufweisen. Die Substrate und das Enzym liegen darin in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% vor, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung umfassend die Substrate, das Enzym und den Träger. Das Verhältnis von Enzym zu Substrat beträgt vorzugsweise 1-10 U Polyphenoloxidase auf 5-100 mg Substrat.

[0049] Geeignete Träger sind fest, flüssig, gelförmig oder pastös und sind vorzugsweise ausgewählt aus wässrigen Systemen, natürlichen oder synthetischen Ölen, Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Derartige Systeme und Verfahren zu deren Herstellung sind im Stand der Technik bekannt, auf den hiermit verwiesen wird.

[0050] Die Zusammensetzung kann zudem übliche Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Solche Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise:

- anionische Tenside, wie Alkylsulfate, Alkylpoly-glykol-ethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C₈-C₂₂-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

- ampholytische Tenside, wie beispielsweise N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropion-säuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

- nichtionische Tenside, wie beispielsweise die 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; C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga; Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl; Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester; Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide; Aminoxide.

- kationische Tenside, wie beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

- zwitterionische Tenside, sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,Ndimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

- nichtionische Polymere, wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,

- kationische Polymere, wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazolium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,

- zwitterionische und amphotere Polymere, wie beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,

- anionische Polymere, wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Croton-säure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butyl-acrylamid-Terpolymere,

- Verdickungsmittel, wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,

- Strukturanten, wie Glucose und Maleinsäure,

- haarkonditionierende Verbindungen, wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe, wie Piroctone Ölamine und Zink Omadine,
- herkömmliche Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe, wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine, Aminosäuren,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber, wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner, wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe, wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel, wie Latex,
- Perlglanzmittel, wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

[0051] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Einsatz in Mitteln zur Haarpflege wie Shampoos, Conditionern, Spülungen, Aerosolen und Gelen finden oder auch in Mitteln zur Textil- oder Faserbehandlung in Form von Waschmitteln, Weichspülern, Imprägnierungen und Appreturen verwendet werden.

[0052] Die Applikation von Substrat und Enzym auf die zu behandelnde Faser kann sukzessive oder nach vorherigem Mischen von Enzym und Substrat erfolgen. Letztere Applikationsform setzt jedoch voraus, dass die Polymerisation nicht unmittelbar nach dem Mischen von Substrat und Enzym erfolgt.

[0053] In einer Darreichungsform werden die Substrate, das Enzym und gegebenenfalls weitere Bestandteile der zur Anwendung kommenden Zusammensetzung getrennt voneinander in einem Kit-of-parts zur Verfügung gestellt. Die einzelnen Komponenten können in einem geeigneten Träger gemischt, gelöst, dispergiert oder emulgiert vorliegen. Nach dem Zusammenfügen der Bestandteile des Kit-of-parts erhält man die zuvor beschriebene erfindungsgemäße Zusammensetzung.

[0054] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiele

[0055] Zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Effektes wurden die erfindungsgemäßen Zweikomponentensysteme aus Polyphenoloxidase und Substrat entweder wässrig oder in Rezepturen zur Haarpflege eingearbeitet und auf zuvor geschädigtem Haar (Haartyp: Natural Dark Brown, Code #6634 der Firma Alkinco) angewendet. Es wurde beispielhaft eine Behandlung von 15 Minuten Wirkstoffe plus weitere 15 Minuten Enzymaufschlammung gewählt. Es sind noch weitere Applikationsbedingungen wie beispielsweise 10 + 10 Minuten bei einer Temperatur von 36°C denkbar.

1. Messapparaturen

[0056] Zum Nachweis der erfindungsgemäßen Effekte wurden mit Hilfe eines Dia-Stron MTT 670 Spannungswerte, Gradienten, Elastizitäts-Modul, Reißdehnung und Reißspannung der nassen Haare bestimmt. Die Bestimmung der Haarquerschnittsfläche der nassen oder trockenen Einzelhaare erfolgte mittels berührungsloser Projektionsmessung durch im Stand der Technik bekannte Lasertechnik. Dazu wurde ein Universal-Dimensionsmesser vom Typ UMD5000A der Firma Zimmer verwendet.

2. Statistische Auswertung

[0057] Durch den T-Test, eine statistische Auswertung, mit der die Messreihen zweiseitig, paarweise verglichen werden, erhält man prozentuale Wahrscheinlichkeiten, mit der die Messreihen unterschieden sind (Unterscheidung: 90-95% Messreihen sind tendenziell unterschieden, > 95% Messreihen unterschieden, > 99% Messreihen hochsignifikant unterschieden).

3. Restrukturierung

3.1 Haarbehandlung

[0058] Es wurden 40 Einzelhaare in zwei Teile geteilt und zyklisch vertauscht. Der eine Teil wurde durch zwei Kaltwellen geschädigt, der andere Teil wurde jeweils nach der Kaltwelle mit einer wässrigen Wirkstofflösungen behandelt. Alle 80 Einzelhaare wurden vor der Ermittlung der Reißkurven einer Haarquerschnittsflächenbestimmung im nassen Zustand unterzogen.

3.2 Applikation der Lösungen:

- a) 30 Min Applikation der Kaltwelle=KW (7%TGA=Thioglykolsäure, 0,3% Turpinal SL (1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure), 3,5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, pH-Wert 8,4). Anschließend werden die Haare 5 Minuten mit Wasser gespült.
- b) 10 Min Applikation der Fixierung (2% H_2O_2 , 1% Turpinal SL, pH-Wert 4,0). Anschließend werden die Haare 5 Minuten mit Wasser gespült.
- c) 17h Konditionierung der Haare bei 32°C und 20% r.F. d) Vermessung der Haarquerschnitte der Einzelhaare.
- e) 15 Minuten Behandlung mit wässriger Substratlösung (75 mL 2%ig in Tris/HCl-Puffer gelöst) bei 32°C.
- f) Zugabe von 10 mL Enzymlösung und weitere 15 Min Behandlung bei 32°C. g) Die Haare werden 10 sec mit Wasser gespült.
- h) 17h Konditionierung der Haare bei 32°C und 20% r.F.
- i) Vermessung der Haarquerschnitte der Einzelhaare.
- j) Bestimmung der Reißwerte der Einzelhaare.

Enzyme:

[0059] DeniLite™ (Polyphenoloxidase aus dem Pilz Myceliophthora + Mediator Methylsyringat)
 DeniLiteBase™ (Polyphenoloxidase aus Myceliophthora ohne Mediator Methylsyringat)
 Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus
 Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia
 Polyphenoloxidase aus dem Pilz Trametes
 DeniLite®: (Enzymaufschlämmung in Tris/HCl-Puffer, 1:20 verdünnt, Aktivität 5.4 U/mL, pH = 7,5
 DeniLiteBase®: DLB, 2 Gew.-%ige Lösung, 826 LAMU/g (Einheit von Novozymes)
 Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus, Verdünnung 1:5, 265 nkat/ml
 Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia, Verdünnung 1:5, 254 nkat/ml
 Polyphenoloxidase aus dem Pilz Trametes, Verdünnung 1:5, 200 nkat/ml

3.3 Ergebnisse Restrukturierung Gallussäure/DeniLite

[0060] Referenzbeispiel nur geschädigte Haare: wie unter 3.2 beschrieben, Schritte a), b) g); Wiederholung der Schritte a), b), g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand. Referenzbeispiel geschädigte, nur mit Gallussäure behandelte Haare: wie unter 3.2 beschrieben, Schritte a), b), e) Gallussäure, pH 7,5, g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Gallussäure, pH 7,5, g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0061] Erfindungsgemäßes Beispiel: geschädigte Haare, mit Gallussäure und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) Gallussäure, pH 7,5, f) DeniLite g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Gallussäure, pH 7,5, f) DeniLite g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0062] Der Einfluss der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf Haare wurden mittels Zug-Dehnungsmessung und Haarquerschnittsuntersuchungen im nassen Zustand untersucht. Durch die Behandlung nur mit Gallussäure ist keine Strukturverbesserung festzustellen. Durch die Behandlung mit Gallussäure und DeniLite konnte eine signifikante Verbesserung der Haarstruktur im Vergleich zur Referenz festgestellt werden. Es konnte eine signifikante Verringerung der Haarquerschnittsfläche der mit Gallussäure und DeniLite behandelten Haare verglichen mit den unbehandelten und den nur mit Gallussäure behandelten Einzelhaaren beobachtet werden. Da die Quellung der Haare mit ihrer Schädigung korreliert, lässt die beobachtete Abnahme der Querschnittsfläche auf eine geringere Quellung der Haare infolge einer Repair-Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung schließen. Zudem konnte eine deutliche Zunahme des E-Moduls im Hook'schen Bereich als Maß für den Widerstand des Materials gegen elastische Deformation, sowie höchst signifikante Zunahme der Spannung am Reißpunkt beobachtet werden.

Haarquerschnittsfläche [μm^2]	Elastic E-Modul [N/m ²]	Reiß- Dehnung [%]	Reiß- Spannung [N/ μm^2]
---	---	-------------------------	--

Referenz zweifach durch KW geschädigt

4,56E+03	8,39E+08	58,2	1,21E-04
----------	----------	------	----------

Referenz zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Gallussäure behandelt

4,76E+03	8,37E+08	56,6	1,16E-04
----------	----------	------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

signifikant unterschieden	nicht unterschieden	nicht unterschieden	nicht unterschieden
------------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

Haarquerschnittsfläche [μm^2]	Elastic E-Modul [N/m ²]	Reiß- Dehnung [%]	Reiß- Spannung [N/ μm^2]
---	---	-------------------------	--

Referenz zweifach durch KW geschädigt

4,65E+03	8,11E+08	58,7E+01	1,23E-04
----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Gallussäure+DeniLite behandelt

4,46E+03	8,99E+08	61,4E+01	1,44E-04
----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

signifikant unterschieden	hoch signifikant unterschieden	tendenziell unterschieden	höchst signifikant unterschieden
------------------------------	-----------------------------------	------------------------------	-------------------------------------

3.4 Ergebnisse Restrukturierung Catechol/DeniLite

[0063] Referenzbeispiel: geschädigte, nur mit Catechol behandelte Haare: wie unter 3.2 beschrieben, Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0064] Erfindungsgemäßes Beispiel geschädigte Haare, mit Catechol und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) DeniLite g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) DeniLite g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0065] Durch die Behandlung mit Catechol sind die Parameter des Hook'schen Bereichs, E-Modul und Gradient signifikant verringert im Vergleich zum dauergewellten Haar.

[0066] Ebenfalls signifikant kleiner sind die Parameter des Plateaubereichs, Spannung und Arbeit. Insgesamt kann man von einer signifikanten Verschlechterung der Haarstruktur durch die Behandlung mit Catechol sprechen. Durch die Behandlung mit dem Zweikomponentensystem Catechol und DeniLite kann die Haarstruktur deutlich verbessert werden, was einem Repair-Effekt gleichzusetzen ist. Alle Spannungswerte, sowie die Gesamtarbeit sind signifikant größer als bei dauergewelltem Haar.

Elastic E-Modul [N/m ²]	Elastic Gradient [N/mm]	Spannung Plateaubereich [N/μm ²]	Spannung bei 15% Dehnung [N/μm ²]	Spannung bei 25% Dehnung [N/μm ²]	Reiß-Spannung [N/μm ²]	Gesamtarbeit [J]
--	----------------------------	---	--	--	---------------------------------------	---------------------

Referenz zweifach durch KW geschädigt

9,03E+08	4,14E-02	3,11E-05	2,91E-05	3,74E-05	1,34E-04	4,74E-03
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Referenz zweifach durch KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Catechol behandelt

8,43E+08	3,93E-02	2,82E-05	2,67E-05	3,34E-05	1,28E-04	4,37E-03
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

höchst signifikant unterschieden	nicht unterschieden	nicht unterschieden				
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	---------------------	---------------------

Elastic E-Modul [N/m ²]	Elastic Gradient [N/mm]	Spannung Plateaubereich [N/μm ²]	Spannung bei 15% Dehnung [N/μm ²]	Spannung bei 25% Dehnung [N/μm ²]	Reiß-Spannung [N/μm ²]	Gesamtarbeit [J]
--	----------------------------	---	--	--	---------------------------------------	---------------------

Referenz zweifach durch KW geschädigt

8,35E+08	3,85E-02	2,82E-05	2,67E-05	3,33E-05	1,22E-04	4,15E-03
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch mit Catechol + DeniLite behandelt

8,64E+08	3,95E-02	3,20E-05	3,02E-05	3,82E-05	1,36E-04	4,72E-03
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

nicht unterschieden	nicht unterschieden	höchst signifikant unterschieden				
---------------------	---------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

3.5 Ergebnisse Restrukturierung Catechol/DeniLiteBase

[0067] Erfindungsgemäßes Beispiel: geschädigte Haare, mit Catechol und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) DeniLiteBase g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) DeniLiteBase g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0068] Durch die Behandlung mit Catechol und DeniLite Base ist eine Erhöhung des E-Moduls, der Spannungswerte im Plateaubereich und der Reißspannung festzustellen. Aufgrund der signifikanten Verringerung der plastischen Dehnung und der Reißdehnung ist die Arbeit im Plateaubereich und die Gesamtarbeit nicht bzw. tendenziell unterschieden. Die Verringerung der Dehnungswerte ist positiv zu bewerten. Hervorzuheben ist die signifikant kleinere Haarquerschnittsfläche der behandelten Haare, da die Behandlung die Quellung durch die Dauerwelle (mit eine Maß für die Schädigung) unterdrückt. Demnach führt die Behandlung mit Catechol und DeniLite Base zu einer Verbesserung der Haarstruktur.

Haarquerschnittsfläche [μm^2]	Elastic E-Modul [N/m ²]	Spannung Plateaubereich [N/ μm^2]	Spannung bei 15% Dehnung [N/ μm^2]	Spannung bei 25% Dehnung [N/ μm^2]	Reiß-Dehnung [%]	Reiß-Spannung [N/ μm^2]
---	--	--	---	---	---------------------	--

Referenz zweifach durch KW geschädigt

4,62E+03	8,94E+08	2,94E-05	2,78E-05	3,38E-05	5,90E+01	1,22E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Catechol + DeniLite Base behandelt

3,67E+03	1,12E+09	3,60E-05	3,49E-05	4,24E-05	5,47E+01	1,48E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

höchst signifikant unterschieden						
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

3.6 Ergebnisse Restrukturierung Catechol/DeniLiteBase/1-Hydroxybenzotriazol

[0069] Erfindungsgemäßes Beispiel geschädigte Haare, mit Catechol und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) 75 mL Catechol, pH 6,5, 2%ig, f) 10 mL DeniLiteBase/25 mL 1-Hydroxybenzotriazol g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, 2%ig, f) 10 mL DeniLiteBase/25 mL 1-Hydroxybenzotriazol g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0070] Das E-Modul und der Gradient des Hook'schen Bereichs werden durch die Behandlung signifikant erhöht. Die plastische Dehnung und die Reißdehnung werden signifikant verringert. Hierdurch zeigt sich eine leichte Verbesserung der Haarstruktur.

Elastic E-Modul [N/m ²]	Elastic Gradient [N/mm]	Elastische Dehnung [%]	Arbeit bei 15% Dehnung [J]	Plastische Dehnung [%]	Reiß-Dehnung [%]
--	----------------------------	---------------------------	-------------------------------	---------------------------	---------------------

Referenz zweifach durch KW geschädigt

7,62E+08	3,53E-02	2,63E+00	4,38E-04	2,93E+01	5,61E+01
----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Catechol + DeniLite Base + 1-Hydroxybenzotriazol behandelt

8,71E+08	3,93E-02	2,46E+00	4,70E-04	2,68E+01	5,12E+01
----------	----------	----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden	tendenziell unterschieden	tendenziell unterschieden	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden
----------------------------------	----------------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------------	----------------------------------

3.7 Ergebnisse Restrukturierung Catechol/Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus

[0071] Erfindungsgemäßes Beispiel geschädigte Haare, mit Catechol und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) AB-Enzymes Laccase 3, g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus, g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0072] Durch die Behandlung mit Catechol und Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus sind alle Parameter höchst signifikant unterschieden. Die Spannungswerte des Hook'schen Bereichs sind deutlich höher

und die Reißdehnung niedriger als bei der Referenz. Die Behandlung mit Catechol und der Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus führt zu einer Verstärkung der Haarstruktur. Sehr beachtenswert ist auch die Verringerung der Haarquerschnittsfläche im Vergleich zur Referenz.

Haarquer- schnitts- fläche [μm^2]	Elastic E-Modul [N/m^2]	Spannung bei 15% Dehnung [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]	Spannung bei 25% Dehnung [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]	Reiß- Dehnung [%]	Reiß- Spannung [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]
---	---	--	--	-------------------------	---

Referenz zweifach durch KW geschädigt

4,27E+03	8,95E+08	2,82E-05	3,43E-05	5,72E+01	1,19E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Catechol + Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus behandelt

3,21E+03	1,16E+09	3,64E-05	4,43E-05	5,32E+01	1,48E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden
---	---	---	---	---	---

3.8 Ergebnisse Restrukturierung Catechol/Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus

[0073] Erfindungsgemäßes Beispiel geschädigte Haare, mit Catechol und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) 75 mL Catechol, pH 6,5, 2%ig f) 10 mL Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus/25 mL Methylsyringat, g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, 2%ig f) 10 mL Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus/25 mL Methylsyringat, g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0074] Bei diesem System lässt sich ebenfalls eine signifikante Verkleinerung des Haarquerschnittes feststellen. Die Spannungs- und Arbeitswerte des Plateaubereichs sowie die Reißspannung sind signifikant größer als bei der Referenz. Allerdings ist die Reißdehnung nicht unterschieden. Hierbei kann man von einer leichten Verbesserung der Haarstruktur sprechen.

Haarquer- schnitts- fläche [μm^2]	Elastic E-Modul [N/m^2]	Spannung Plateau- bereich [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]	Spannung bei 15% Dehnung [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]	Spannung bei 25% Dehnung [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]	Reiß- Spannung [$\text{N}/\mu\text{m}^2$]
---	---	---	--	--	---

Referenz zweifach durch KW geschädigt

4,34E+03	9,73E+08	3,22E-05	3,12E-05	3,81E-05	1,30E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Catechol + Polyphenoloxidase aus dem Pilz Melanocarpus + Methylsyringat behandelt

3,74E+03	1,11E+09	3,63E-05	3,46E-05	4,20E-05	1,52E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden
---	---	---	---	---	---

3.9 Ergebnisse Restrukturierung Catechol/Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia

[0075] Erfindungsgemäßes Beispiel: geschädigte Haare, mit Catechol und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia, g); Wiederholung der Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia, g); i) im nassen Zustand, j) im nassen Zustand.

[0076] Die Behandlung mit Catechol und der Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia führt zu einer signifikanten Verbesserung der Haarstruktur.

Haarquerschnittsfläche [μm^2]	Elastic E-Modul [N/m ²]	Spannung bei 15% Dehnung [N/ μm^2]	Spannung bei 25% Dehnung [N/ μm^2]	Reiß-Dehnung [%]	Reiß-Spannung [N/ μm^2]
---	--	---	---	---------------------	--

Referenz zweifach durch KW geschädigt

4,23E+03	9,73E+08	3,04E-05	3,68E-05	6,04E+01	1,44E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel zweifach mit KW geschädigt und zwischendurch zweifach mit Catechol + Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia gehandelt

3,60E+03	1,21E+08	3,71E-05	4,53E-05	5,72E+01	1,69E-04
----------	----------	----------	----------	----------	----------

t-Test, paarweise, zweiseitig

höchst signifikant unterschieden					
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

3.10 Ergebnisse Restrukturierung durch Pflanzenextrakte auf blondiertem Haar am Beispiel Grüner Tee Extrakt Pulver (Firma Cosmetochem)/DeniLite

[0077] Blondierung und Behandlung:

30 Min Applikation einer Ultrablondierung (6% H₂O₂, 15% (NH₄)₂S₂O₈, pH-Wert 9,4). Anschließend werden die Haare 5 Min mit Wasser gespült.

Applikation einer wässrigen Lösung aus Grüner Tee Extrakt Pulver der Firma Cosmetochem (Grüner Tee Herbasec Batch No. 1536180), (5% ig in Tris/HCl-Puffer gelöst, pH 6,5) bei 32°C

Zugabe von 10mL Enzymlösung (in Tris/HCl-Puffer, pH 7,5) und weitere 15 Min Behandlung bei 32°C.

Die Haare werden 10sec ausgespült.

Vermessung der Haarquerschnitte der nassen Einzelhaare.

Bestimmung der Reißwerte der nassen Einzelhaare.

[0078] Als Referenz wird der erste Teil der Haare nur blondiert.

[0079] Es ist eine signifikante Erhöhung der Spannungs- und Arbeitswerte im plastischen Bereich und der Gesamtarbeit festzustellen. Damit konnte eine Restrukturierung von blondiertem Haar durch das System Grüner Tee (Pulver) und DeniLite nachgewiesen werden.

Elastische Dehnung [%]	Spannung Plateaubereich [N/μm ²]	Spannung bei 15% Dehnung [N/μm ²]	Arbeit bei 15% Dehnung [J]	Spannung bei 25% Dehnung [N/μm ²]	Arbeit bei 25% Dehnung [J]	Gesamtarbeit [J]
------------------------	--	---	----------------------------	---	----------------------------	------------------

Referenz einfach durch eine Ultrablondierung geschädigt

2,96E+00	6,25E-05	6,15E-05	8,21E-04	8,50E-05	1,67E-03	5,95E-03
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel durch eine Ultrablondierung geschädigt und mit Grünem Tee + DeniLite behandelt

4,10E+00	8,69E-05	8,67E-05	1,09E-03	1,08E-04	2,21E-03	6,90E-03
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

höchst signifikant unterschieden						
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

3.11 Ergebnisse Restrukturierung am trockenen Haar am Beispiel Catechol/DeniLiteBase

[0080] Erfindungsgemäßes Beispiel: geschädigte Haare, mit Catechol und Enzymlösung behandelte Haare, wie unter 3.2 beschrieben: Schritte a), b), e) Catechol, pH 6,5, f) DeniLiteBase, g), i) im trockenen Zustand, j) im trockenen Zustand.

[0081] Durch die Behandlung mit Catechol und DeniLite Base wird die plastische und die Reißdehnung signifikant erhöht, was positiv ist. Daraus ergibt sich eine signifikante Erhöhung der Gesamtarbeit (Fläche unter der Kurve). Im Hook'schen Bereich sind der E-Modul und Gradient signifikant erhöht, was positiv zu bewerten ist. Die signifikante Erhöhung der Haarquerschnittsfläche konnte hier bestätigt werden.

Haarquerschnittsfläche [μm ²]	Elastic E-Modul [N/m ²]	Elastic Gradient [N/mm]	Elastische Dehnung [%]	Plastische Dehnung [%]	Reiß-Dehnung [%]	Gesamtarbeit [J]
---	-------------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------	------------------	------------------

Referenz einfach durch KW geschädigt

3,21E+03	4,75E+09	4,94E-01	4,51E+00	2,42E+01	4,41E+01	1,08E-02
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Erfindungsgemäßes Beispiel einfach durch KW geschädigt und anschließend mit Catechol + DeniLite Base behandelt

3,38E+03	5,20E+09	5,73E-01	4,29E+00	2,66E+01	4,91E+01	1,24E-02
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden					
---------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

4. Haarverdickung auf dauergewelltem Haar

[0082] Die Bestimmung der Haarquerschnittsfläche erfolgte mittels Lasertechnik wie unter 1. aufgeführt.

4.1 Haarbehandlung

[0083] Es wurden 40 Einzelhaare verwendet, deren Haarquerschnittsflächen vor und nach der Behandlung im trockenen Zustand (32°C und 20% r.F.) zerstörungsfrei mittels Lasertechnik, wie unter 1. beschrieben, be-

stimmt wurden.

4.2 Ergebnisse Haarverdickung Gallussäure/DeniLite

[0084] Erfindungsgemäßes Beispiel Haarverdickung Gallussäure/DeniLite, Applikation wie unter 3.2 beschrieben.

1. Behandlung: Schritte a), b), c), d) im trockenen Zustand, e) Gallussäure, f) DeniLite, g) h) i) im trockenen Zustand.
2. Behandlung: Wiederholung der Schritte a), b), c), d) im trockenen Zustand, e) Gallussäure, f) DeniLite, g) h) i) im trockenen Zustand.

[0085] Sowohl beim ersten als auch beim zweiten Behandlungsschritt ist eine signifikante Vergrößerung der Kleinen und Großen Achse der Haare und somit auch der Haarquerschnittsfläche festzustellen.

	Kleine Achse [µm]	Große Achse [µm]	Fläche [µm ²]
1. Kaltwelle	52,5	77,8	2524,2
1. Behandlung	53,3	79,4	2621,9
t-Test zweiseitig, paarweise	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden	tendenziell unterschieden

	Kleine Achse [µm]	Große Achse [µm]	Fläche [µm ²]
2. Kaltwelle	52,0	78,3	2479,6
2. Behandlung	53,2	79,6	2661,3
t-Test zweiseitig, paarweise	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden

4.3 Ergebnisse Haarverdickung Catechol/Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia

[0086] Erfindungsgemäßes Beispiel Haarverdickung Catechol/Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia, Applikation wie unter 3.2 beschrieben.

[0087] Schritte a), b), c), e) Catechol, pH 6,5, f) Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia, g); Wiederholung der Schritte a), b), c), e) Catechol, pH 6,5, f) Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia, g) h) i) im trockenen Zustand.

[0088] Die Behandlung mit Catechol und Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia auf dauergewelltem Haar führt zu einer eindeutigen Vergrößerung der Haarquerschnittsfläche.

Catechol + Polyphenoloxida se aus dem Pilz Thielavia auf 2fach dauer- gewelltem Haar	Kleine Achse [µm]	Große Achse [µm]	Fläche [µm ²]
2. Kaltwelle	54,9	83,2	2776,5
2. Behandlung	56,3	84,2	2930,9
t-Test zweiseitig, paarweise	nicht unterschieden	nicht unterschieden	signifikant unterschieden

4.4 Ergebnisse Haarverdickung durch Pflanzenextrakte und DeniLite

[0089] Die Bestimmung der erfolgt mittels Lasertechnik wie unter 1. aufgeführt.

Verwendete Lösungen:

1. Grape seed Extract (Standardized Grape seed extract C3134, Lot No. RM 38360, Carrubba Inc.), 1%ig in Wasser; pH-Wert 6,1
2. Chardonnay Extract (Art. No. 21646, Crodarom); 0,5%ig in Wasser; pH-Wert 6,5
3. DeniLite Enzymaufschlämmung in Tris/HCl-Puffer; 1:20 verdünnt; pH-Wert 6,5
4. Kaltwelle: 7%TGA, 0,3% Turpinal SL, 3,5% (NH₄)₂CO₃, pH-Wert 8,4
5. Fixierung: 2% N₂O₂, 1% Turpinal SL, pH-Wert 4,0

Haarbehandlung:

1. 30 Minuten Applikation der Kaltwelle. Anschließend werden die Haare 5 Minuten ausgespült.
2. 10 Minuten Applikation der Fixierung. Anschließend werden die Haare 5 Minuten ausgespült.
3. 15 Minuten Behandlung mit der Pflanzenextraktlösung bei 32°C.
4. Zugabe von 10mL Enzymlösung und weitere 15 Min Behandlung.
5. Die Haare werden 10 Sec. ausgespült.
6. Konditionierung der Haare bei 32°C und < 20% r.F. Vermessung der Haarquerschnitte der trockenen Einzelhaare.

[0090]

Ergebnisse der Dickenmessung:

Grape seed Extract	Kleine Achse [μm]	Große Achse [μm]	Fläche [μm^2]
1. Kaltwelle	57,6	83,9	3033,7
1. Behandlung	73,6	152,1	6199,9
t-Test zweiseitig, paarweise	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden

Chardonnay Extract	Kleine Achse [μm]	Große Achse [μm]	Fläche [μm^2]
1. Kaltwelle	57,3	84,3	3001,9
1. Behandlung	70,0	94,2	3977,6
t-Test zweiseitig, paarweise	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden

Fazit:

[0091] Der Grape seed Extract und der Chardonnay Extract führen zu einer signifikanten Vergrößerung der Haarquerschnittsfläche. Beide Extrakte führen zu einem sichtbarem Film auf den Haaren, der nach dem Trocknen nicht mehr klebrig ist.

5. Haarverdickung auf blondiertem Haar

[0092] Die Bestimmung der erfolgt mittels Lasertechnik wie unter 1. aufgeführt.

5.1 Haarbehandlung

[0093] Es wurden 40 Einzelhaare verwendet, deren Haarquerschnittsflächen vor und nach der Behandlung im trockenen Zustand (32°C und 20% r.F.) zerstörungsfrei mittels Lasertechnik, wie unter 1. beschrieben, bestimmt wurden.

5.2. Applikation der Lösungen

- a) 30 Min. Applikation einer Ultrablondierung (6% H_2O_2 , 15% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, pH-Wert 9,4). Anschließend werden die Haare 5 Minuten mit Wasser gespült.
- b) 17h Konditionierung der Haare bei 32°C und 20% r.F.
- c) Vermessung der Haarquerschnitte der trockenen Einzelhaare.
- d) 15 Min. Behandlung mit wässriger Catechollösung (2% ig in Tris/HCl-Puffer gelöst, pH 6,5) bei 32°C.
- e) Zugabe von 10mL Enzymlösung (in Tris/HCl-Puffer, pH 7,5) und weitere 15 Min Behandlung bei 32°C.
- f) Die Haare werden 10 Sec. mit Wasser gespült.
- g) 17h Konditionierung der Haare bei 32°C und 20% r.F.
- h) Vermessung der Haarquerschnitte der trockenen Einzelhaare.

5.3 Ergebnisse Haarverdickung Catechol/Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia

[0094] Erfindungsgemäßes Beispiel Haarverdickung Catechol/Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia, Applikation wie unter 5.2 beschrieben.

[0095] Die Behandlung mit Catechol und der Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia führt bei blondierten Haaren zu einer signifikanten Vergrößerung der kleinen und großen Achse, sowie der daraus resultierenden Haarquerschnittsfläche.

Catechol + Polyphenoloxidase aus dem Pilz Thielavia auf blondiertem Haar	Kleine Achse [µm]	Große Achse [µm]	Fläche [µm ²]
Blondierung	57,1	85,1	2991,4
1. Behandlung	58,0	86,6	3121,8
t-Test zweiseitig, paarweise	Höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden	höchst signifikant unterschieden

6. Bestimmung eines konditionierenden Effektes

6.1 Bestimmung der Nasskämmbarkeit

6.1.1 Behandlung der Haare

1. Reinigung der Haarsträhnen mit 10%-iger Na-Laurylethersulfat-Lsg. im Ultraschallbad, 15 min, anschließend 10 min Ausspülen.
2. Kämmbarkeits-Nullwert messen
3. 30 min Dauerwelle (7% TGA, pH 8,4), 5 min Ausspülen, 10 min Fixierung (2% H₂O₂), 5 min Ausspülen
4. Kämmbarkeit messen
5. Behandlung der Haarsträhnen mit 2%iger Catechol-Lsg. (Tauchbad), 15 min
6. 5 s Ausspülen in Kämmapparatur + 16 s Spülen vor der Messung
7. Kämmbarkeit messen
8. Behandlung der Haarsträhnen mit 2%iger Catechol-Lsg. (Tauchbad), 15 min
9. Zumischen der 2%igen Deni-Lite-Base-Lsg. zur Catechol-Lsg. (10 ml auf 75 ml Catechol-Lsg) und Weiterbehandlung der Haarsträhnen (Tauchbad), 15 min
10. 5 s Ausspülen in Kämmapparatur + 16 s Spülen vor der Messung
11. Kämmbarkeit messen

6.1.2 Ergebnisse Nasskämmbarkeit:

- (A) unbehandelte Haare + gereinigt (Nullwert)
- (B) unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle
- (C) unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg.
- (D) unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg + 2%ige Catechol-Lsg./Deni Lite Base

[0096] Durch die Bestimmung der Nasskämmbarkeit konnte belegt werden, dass eine Nachbehandlung mit Catechol/Deni Lite Base zu einer Reduzierung der Kämmbarkeiten führt. Eine Behandlung nur mit Catechol zeigt diese Wirkung nicht.

Angewendete Rezeptur	Nasskämm- arbeit vorher [mJ]	Nasskämm- arbeit nachher [mJ]	Rest [%]	Signifikanz vor. / nach. [%]
unbehandelte Haare + gereinigt (Nullwert)	---	165	---	---
unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle	165	194	118	99
unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg.	194	194	100	kein Unterschied
unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg + 2%ige Catechol-Lsg. / Deni Lite Base	194	174	90	95

6.2 Bestimmung der Trockenkämmbbarkeit

6.2.1 Behandlung der Haare

1. Reinigung der Haarsträhnen mit 10%-iger Na-Laurylethersulfat-Lsg. im Ultraschallbad, 15 min, anschließend 10 min Ausspülen.
2. klimatisieren der Haare, 24 Stunden bei 23°C und 25% rel. Luftfeuchtigkeit
3. Kämmbbarkeits-Nullwert messen
4. 30 min Dauerwelle (7% TGA, pH 8,4), 5 min Ausspülen, 10 min Fixierung (2% H₂O₂), 5 min Ausspülen
5. klimatisieren der Haare, 24 Stunden bei 23°C und 25% rel. Luftfeuchtigkeit
6. Kämmbbarkeit messen
7. a) Behandlung der Haarsträhnen mit 2%iger Catechol-Lsg. (Tauchbad), 15 min bzw.
b) Behandlung der Haarsträhnen mit 2%iger Catechol-Lsg. (Tauchbad), 15 min/Zumischen der 2%igen Deni-Lite-Base-Lsg. zur Catechol-Lsg. (10 ml auf 75 ml Catechol-Lsg) und Weiterbehandlung der Haarsträhnen (Tauchbad), 15 min
8. 10 s Ausspülen in Kämmapparatur
9. klimatisieren der Haare, 24 Stunden bei 23°C und 25% rel. Luftfeuchtigkeit
10. Kämmbbarkeit messen

6.2.2 Ergebnisse Trockenkämmbbarkeit:

- (E) unbehandelte Haare + gereinigt (Nullwert)
(F) unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle
(G) unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg.
(H) unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg./Deni Lite Base

[0097] Durch die Bestimmung der Trockenkämmbbarkeit konnte belegt werden, dass eine Nachbehandlung mit Catechol/Deni Lite Base zu einer Reduzierung der Kämmbbarkeiten führt. Eine Behandlung nur mit Catechol

zeigt diese Wirkung nicht.
[0098]

Trockenkämmbarkeit nur Catechol-Behandlung

Angewendete Rezeptur	Trockenkämm- arbeit vorher [mNm]	Trockenkämm- arbeit nachher [mNm]	Rest [%]	Signifikanz vor. / nach. [%]
unbehandelte Haare + gereinigt (Nullwert)	---	29	---	---
unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle	29	31	107	62
unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg.	31	39	126	96

[0099]

Trockenkämmbarkeit Catechol/Deni Lite Base Behandlung

Angewendete Rezeptur	Trockenkämm- arbeit vorher [mNm]	Trockenkämm- arbeit nachher [mNm]	Rest [%]	Signifikanz vor. / nach. [%]
unbehandelte Haare + gereinigt (Nullwert)	---	23	---	---
unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle	23	28	122	> 99
unbehandelte Haare + gereinigt + 1x Dauerwelle + 2%ige Catechol-Lsg. / Deni Lite Base	28	26	93	62

7. Erhöhung der Waschbeständigkeit von gefärbten Haaren (Farbauslaufschutz)

[0100] Zur Überprüfung der Erhöhung der Waschbeständigkeit von gefärbten Haaren nach mehrfachem Shampooieren durch die Applikation von Polyphenol/Polyphenoloxidase wurden Klebetressen (doppelseitig, extra dicht, aus selektierten weißen EN-Haaren, je 2cm Klebekante oben und unten, 6cm freie Haare, 2cm Kle-

betresse entspricht 1 g Haar) gefärbt, mit Polyphenol/Polyphenoloxidase behandelt, shampooiert und farbmetrisch vermessen.

7.1 Messmethode

[0101] Bestimmung der CIE-L*a*b*(C*h_{ab}^o)-Werte nach Din 5033, Teil 3 mit dem Minolta Farbmessgerät Cr 310-6. Die Vorder- und Rückseite der Tressen wurden jeweils fünffach mit einer 50 mm Messblende gemessen.

7.2 Haarbehandlung

1. Zwei der o.g. Haartressen (je 16 cm lang) wurden 30 Minuten mit 100 mL Shampoolösung pro Tresse behandelt, danach 5 Minuten mit Wasser gespült und 2h bei 40°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.
2. Beide Tressen wurden mit je 35 g einer Färbecreme (Poly Brillance Nr. 872 Farbton Intensiv Rot, Haarfärbemittel der Fa. Henkel Schwarzkopf) 30 Minuten bei 32°C gefärbt, anschließend gut ausgespült und danach 2 h bei 40°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.
3. Eine Tresse wurde mit 75 mL einer Catechol-Lsg (2%ig in Tris/HCl-Puffer gelöst, pH-Wert 6,5) bei 32°C 15 Minuten behandelt. Danach Zugabe von 10 mL Enzymlösung (DeniLite Base Enzymaufschlämmung in Tris/HCl-Puffer; 1:20 verdünnt; pH-Wert 6,5) und weitere 15 Min Behandlung bei 32°C. Die zweite Tresse wurde analog mit 75 mL demin. Wasser 15 Min. bei 32°C behandelt und dann noch weitere 15 Min. bei 32°C mit 10 mL demin. Wasser versetzt.
4. 1 Minuten Spülen.
5. 2h Trocknen bei 40Grad im Umlufttrockenschrank.
6. Anfangswert
7. 1.Shampooierung (12% Texapon NSO, pH-Wert 6,5) 75mL/Tresse, 5 Minuten Einwirkzeit , 2 Minuten Spülzeit und 2h trocknen bei 40°C Umluft.
8. Wiederholung der Punkte Nr. 3 bis 5.
9. 1.Farbmessung
10. Wiederholung der Punkte Nr. 3, 4, 5, 7.
11. 2.Farbmessung
12. Wiederholung der Punkte Nr. 3, 4, 5, 7.
13. 3.Farbmessung
14. Wiederholung der Punkte Nr. 3, 4, 5, 7.
15. 4.Farbmessung
16. Wiederholung der Punkte Nr. 3, 4, 5, 7.
17. 5.Farbmessung

7.3 Auswertung

[0102] Bei der Farbmessung wurden die kartesischen Koordinaten L*a*b* ermittelt. Jede Tresse wurde an 10 Stellen vermessen und daraus die Mittelwerte gebildet. Aus diesen Werten wurden die Polarkoordinaten C* für die Buntheit und h_{ab}^o für den Bunntonwinkel berechnet. Weiter wurde der Gesamtfarbabstand ΔE*_{ab} zwischen der behandelten und der unbehandelten Tresse für die Bewertung herangezogen.

7.4 Ergebnisse

[0103] Die erfindungsgemäß behandelte Haartresse ist nach allen fünf Shampoobehandlungen weniger stark aufgehellt, da sie jeweils kleinere L*-Werte aufweist. Bei der Beurteilung in den Farbachsen rotgrün und gelb/blau zeigt die erfindungsgemäß behandelte Tresse ebenfalls deutlich weniger Farbveränderung durch geringere Differenzen (jeweils Δ L*, Δa*, Δb* Werte der shampooierten minus dem jeweiligen unbehandelten Anfangswert). Dieser Befund wird durch die Polarkoordinate C* für die Buntheit weiter bestätigt. Die Bewertung des Gesamtfarbabstandes ΔE*(behandelt minus unbehandelt) zwischen den beiden Tressen ergibt ebenfalls signifikante Farbunterscheidungsmerkmale (z.B nach 5 Shampooierungen 3,38 Einheiten). Subjektiv kann dieser farbmetrische Befund ebenfalls sehr deutlich wahrgenommen werden, die rote Farbe der nicht erfindungsgemäß behandelten Haartresse wird als weniger intensiv bzw. als stärker ausgewaschen in Richtung heller rot bewertet. Vergleicht man die Haarsträhnen vor den Shampooierungen, so erkennt man eine geringe Farbverschiebung zwischen den beiden Farbsträhnen (Anfangswert). Diese Farbverschiebung, welche von der erfindungsgemäßen Behandlung herrührt, ist zwar messbar, aber mit dem bloßen Auge nicht sichtbar, und hat deshalb keine praktische Relevanz. Bemerkenswert ist, dass die erfindungsgemäß behandelte Strähne noch nach 5 Shampooierungen fast die identischen L,a,b-Werte aufweist (äußerst rechte Spalte), wie die

nicht erfindungsgemäß behandelte, ungewaschene Strähne (äußerst linke Spalte).

	Anfangswert		1x		2x		3x		4x		5x	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
L*-Wert (Helligkeit)	23,04	21,91	23,68	22,63	24,82	23,12	24,95	23,34	25,34	23,23	25,41	23,12
a*-Wert (+rot/-grün)	14,89	13,64	15,91	14,11	16,19	14,13	16,18	14,05	16,11	13,65	16,15	14,13
b*-Wert (+gelb/-blau)	6,95	5,90	7,58	6,53	8,03	6,69	8,25	6,86	8,49	6,66	8,64	6,69
h° _{ab} (Buntton- winkel 0-360°)	25,03	23,39	25,47	24,84	26,38	25,35	27,01	26,00	27,78	5,99	28,13	25,35
C* _{ab} (Buntheit)	16,43	14,86	17,62	15,54	18,08	15,63	18,16	15,64	18,21	15,19	18,32	15,63
ΔE* _{ab}		1,99		2,34		2,99		3,01		3,72		3,38

(1) = unbehandelt, (2) = behandelt

8. Wolle

8.1 Messmethode

[0104] Bestimmung der Trockengarnreifestigkeit von Wollgarn mit dem Statimat M der Firma Text techno bei 65% rel. Luftfeuchte und 20°C.

8.2 Eingesetztes Wollgarn

[0105] Zweifachgarn mit der Qualität Nm 20/2 S111 der Firma Süd Wolle AG.

8.3 Einfluss der Behandlung mit Catechol/DeniLiteBase auf unbehandelter Wolle, Faserstrkung

8.3.1 Behandlungsbedingungen

[0106] 100 m des o.g. Wollgarnes wurden auf eine spez. Spule gewickelt und bei 32°C mit 375 mL Catechol-Lösung (2%ig; in Tris/HCl-Puffer gelöst, pH-Wert 6,5) auf der Spule 15 Minuten behandelt. Danach Zugabe von 50 mL der Enzym-lösung (DeniLite Base Enzymaufschlmung in Tris/HCl-Puffer; 1:20 verdünnt; pH-Wert 6,5) und Weiterbehandlung für 15 Minuten bei 32°C.

1 Minute Spülen bei ca.30°C mit Brauchwasser.

2 Stunden Trocknen bei 30°C im Umlufttrockenschrank.

Danach zweitägiges Trocknen bzw. Konditionieren bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchtigkeit. Als Referenz wurde in analoger Weise Wollgarn mit Brauchwasser 30 Minuten behandelt.

8.3.2 Ergebnisse

[0107] Die Bestimmung der Feinheit des behandelten Wollgarns, sowie der Referenz betrug 1014 dtex, das heißt 10 000 m des behandelten Garnes wogen 1014 g. Die Behandlung des unbehandelten Wollgarnes mit Catechol und Denilite Base führt im Vergleich zur Wasserbehandlung zu einer Erhöhung der Höchstzugkraft bzw. der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft, der Kraft bei 5% Dehnung und dem Modul zwischen 1 und 4%

Dehnung. Die Erhöhung dieser vier Parameter kann als "Garnstärkung bzw. Verfestigung" bewertet werden.

Modul zwischen 1 und 4% Dehnung [cN/dtex]	Kraft bei 5% Dehnung [cN]	Bruchdehnung [%]	Höchst- zugkraft [cN]	Feinheitsbez. Reißkraft [cN/dtex]	Reißarbeit [cN/cm]
---	------------------------------------	---------------------	-----------------------------	---	-----------------------

Wolle mit Brauchwasser behandelt:

10,86	515,84	34,14	799,69	0,79	10558,01
-------	--------	-------	--------	------	----------

Wolle mit Catechol / DeniLite Base behandelt:

11,33	538,20	34,06	825,30	0,81	10741,50
-------	--------	-------	--------	------	----------

t-Test für zweiseitigen, unabhängigen Mittelwertvergleich

Wolle mit Wasser behandelt zu Wolle mit Catechol / Denilite Base behandelt:

höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	nicht unterschieden	höchst signifikant unter- schieden	höchst signifikant unter- schieden	nicht unter- schieden
---	---	------------------------	---	---	-----------------------------

8.4 Einfluss der Behandlung mit Catechol/DeniLiteBase auf unbehandelte Wolle, Lichtschutzeffekt

8.4.1 Behandlungsbedingungen

[0108] Zunächst wurden ca. 17 m des unbehandelten o.g. Wollgarnes auf einer speziellen Spule definiert mit Tageslicht bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgte mit dem Schnellbelichtungs-Tischgerät Suntest CPS + von der Firma Atlas. Die Bestrahlungszeit betrug 4 Tage bei einer Bestrahlungsstärke von 500 Watt/m² das entspricht 1800 KJ/h /m². Die Bestrahlungskammer hatte eine Schwarzstandardtemperatur von 50 Grad Celsius. Um den eventuellen Einfluss der Temperatur auf die Wolle zu ermitteln, wurden 100m Wollgarn lediglich 4 Tage einer Temperatur von 50 Grad Celsius im Umlufttrockenschrank ausgesetzt. In zwei weiteren Versuchen wurden jeweils eine Wollgarnprobe von je 17 m Länge mit Wasser bzw. eine mit Catechol/Denilite Base behandelt. Die Behandlungsbedingungen waren analog wie unter 8.3.1 beschrieben. Diese so behandelten Wollgarnproben wie oben beschrieben bestrahlt. Von allen Wollproben wurde die Trockengarnreißfestigkeit bestimmt.

8.4.2 Ergebnisse

[0109] Im Vergleich zum unbehandelten Wollgarn führt die viertägige Lichtexposition zu einer signifikanten Veränderung der Garn Zug-Dehnungseigenschaften. Alle spezifischen Parameter sind erniedrigt, das heißt das Wollgarn ist in seiner Reißfestigkeit deutlich geschwächt. Eine "Versprödung" des Garnes zeigt sich durch eine geringere Bruchdehnung. Die viertägige Temperaturbelastung von 50 Grad Celsius zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Garn Zug-Dehnungseigenschaften. Eine Behandlung des Wollgarnes mit Catechol und DeniLite Base und nachfolgender Bestrahlung führte im Vergleich zur Referenz (Wasserbehandlung) zu hoch signifikant weniger Wollgarnschwächung. Das System Catechol und DeniLite Base zeigt somit einen eindeutigen Lichtschutzeffekt. Der Tris/HCL Puffer alleine, sowie die Wasserbehandlung oder Behandlung von Catechol ohne Enzymlyösung haben keine Wirkung bezüglich Lichtschutz.

Modul zwischen 1 und 4% Dehnung [cN/dtex]	Kraft bei 5% Dehnung [cN]	Bruchdehnung [%]	Höchstzugkraft [cN]	Feinheitsbez. Reißkraft [cN/dtex]	Reißarbeit [cN/cm]	Feinheit [dtex]
---	---------------------------	------------------	---------------------	-----------------------------------	--------------------	-----------------

Wolle unbehandelt:

13,49	597,91	29,20	795,79	0,82	9484,91	976
-------	--------	-------	--------	------	---------	-----

Wolle unbehandelt 4 Tage bestrahlt

12,59	576,29	25,06	713,43	0,72	7451,25	987
-------	--------	-------	--------	------	---------	-----

t-Test für zweiseitigen, unabhängigen Mittelwertvergleich:

höchst signifikant unterschieden						
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	--

Modul zwischen 1 und 4% Dehnung [cN/dtex]	Kraft bei 5% Dehnung [cN]	Bruchdehnung [%]	Höchstzugkraft [cN]	Feinheitsbez. Reißkraft [cN/dtex]	Reißarbeit [cN/cm]	Feinheit [dtex]
---	---------------------------	------------------	---------------------	-----------------------------------	--------------------	-----------------

Wolle unbehandelt

12,97	586,80	28,51	783,03	0,79	9199,45	988
-------	--------	-------	--------	------	---------	-----

Wolle unbehandelt 4 Tage bei 50 Grad Celsius Lufttemperatur konditioniert

12,77	575,31	29,96	789,12	0,81	9557,15	972
-------	--------	-------	--------	------	---------	-----

t-Test für zweiseitigen, unabhängigen Mittelwertvergleich:

nicht unterschieden						
---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	--

Wolle mit Wasser behandelt und 4 Tage bestrahlt:

11,62	534,84	27,34	714,67	0,72	8015,61	991
-------	--------	-------	--------	------	---------	-----

Wolle mit Catechol / Denilite Base behandelt und 4 Tage bestrahlt:

12,01	584,58	32,74	821,23	0,81	10669,06	1013
-------	--------	-------	--------	------	----------	------

t-Test für zweiseitigen, unabhängigen Mittelwertvergleich:

sign. unterschieden	höchst sign. unterschieden					
---------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	--

Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung von Fasern, **dadurch gekennzeichnet**, dass phenolische, arylaminische, enolische und/oder enamische zur Polymerisation befähigte Substrate mittels Polyphenoloxidasen an einer

keratinischen Faser polymerisiert werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate bis zu 5 Substituenten tragen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- a) der Hydroxylgruppe;
- b) Aldehyd-, Keto- und Carboxylgruppen.
- c) Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- d) primären, sekundären, tertiären Aminogruppen, oder deren Ammoniumsalzen;
- e) Halogengruppen wie Fluor, Chlor, Brom und Iod.
- f) verzweigten und unverzweigten C₁ bis C₆-Alkyl- und Alkylengruppen, die zudem die unter a) – e) genannten Gruppen als Substituenten aufweisen können und
- g) Mono- oder Polysaccharidgruppen, die mit phenolischen Verbindungen über Ether- oder Esterbindungen mit Kohlenhydraten verknüpft sein können.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die phenolischen Substrate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phenol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin, Mono-, Di- oder Trihydroxybenzaldehyden, Aminohydroxybenzaldehyden, Vanillin, Syringaaldehyd, Mono-, Di- oder Trihydroxybenzoesäure, 2,3-, 3,4-, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure, Syringasäure, Vanillinsäure, Gallussäure, 2,6-Dimethoxyphenol, 4-Allyl-2-methoxyphenol, Eugenol, 3,4-Dihydroxymzimtsäure, Biphenylen oder polyphenolische Verbindungen, deren aromatische Ringe über aliphatische Gruppen verknüpft sein können, Azoverbindungen, Aldazinen, Tanninen und Turgorinsäure, 3-Methylcatechol, 4-Methylcatechol, 4-Nitrocatechol, Catechin, I-Catechin, d-Catechin, Kaffeesäure, Hydrokaffeesäure, Gallussäure, L-Tyrosin, Shikimisäure, Quercetin, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, Rutin, N-Acetyl-6-hydroxytryptophan, Tryptophan, L-Epicatechin, DL-Epicatechin, Epicatechingallat, p-Cumarsäure, Heliogenol, Lignin, Lignosulfosäure, Huminsäure, Nitrohuminsäure, Tannin, Urushiol, 4-Hydroxymzimtalkohol, o-Cumarinsäure, p-Cumarinsäure, Coniferylalkohol, Coniferylaldehyd, Ferulasäure, Ethyl-3,4-dihydroxymzimtsäure, 3-Hydroxy-4-methoxymzimtsäure, 3,4-Dihydroxymzimtsäure, 3-Hydroxy-4-methoxymzimtaldehyd, Vanillin, o-Vanillin, Vanillinsäure, Vanillylalkohol, o-Vanillylalkohol, Isovanillylalkohol, Vanillylamin, Vanillylazine, 4-Hydroxy-3-methoxybenzonitril, Syringasäure, Sinapinalkohol, Sinapinsäure, Sinapinaldehyd, Homovanillinsäure, Homovanillylalkohol, Homovanillonitril, Hesperidin, Chlorogensäure, Hinokitiol, Pyrocatechol, Hydrochinon, tert-Butylhydrochinon, Phenylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, Pyrogallol, Lauryl-gallat, Octylgallat, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 1,2-Dihydroxynaphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, o-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Methylhydrochinon, Ethylhydrochinon, 1-Hydroxybenzotriazol, 2,3-Dihydroxypyridazin, 3,6-Dihydroxypyridazin, 2,3-, 3,4-, 3,5-, 2,4-Dihydroxypyridin, 3,4-Dimethoxystyrol, (3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäure, (3,4-Dimethoxyphenyl)-acetonitril, (3,4-Dimethoxyphenyl)aceton, 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)propionsäure, 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)propanol, 4-(3,4-Dimethoxyphenyl)butyrsäure, 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)propanol, 2-Methoxy-4-propenylphenol, 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanin, Veratrin, Veratrin-aldehyd, Veratrin-säure, Veratrol, Homoveratrin-säure, 2',5'-Dimethoxyacetophenon, 3',4'-Dimethoxyacetophenone, 3,4-Dimethoxymzimtsäure, 3,4-Dimethoxymzimtsäurenitril, 2,3-Di-methoxyphenol, 3,4-Dimethoxyphenol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,3-Di-methoxybenzoesäure, 2,5-Dimethoxybenzoesäure, 1,4-Dimethoxybenzol, 3-Methoxysalicylsäure, Acetylsalicylsäure, Methylsalicylat, Ethylsalicylat, Methylgallat, Bisphenol, Bilirubin, Propylgallat, 3,4,5-Trimethoxyphenol, Tropolon, Purpurogallin, Salicylaldoxime, 3-Amino-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 3,5-Dihydroxy-2-naphthensäure, 4-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure, Purpurin, 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthracendion, Epinephrin, Pyrogallussäure, Methyl-4-hydroxy-3-methoxybenzoesäure, 6,7-Dihydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, Anthrarobin, Alizarin, Quinizarin, Phloroglucinol, Hydrochinon-monomethylether, N-Methylcoclaurin, Tanninsäure, N-Acetyldopamin (N-Acetyldopaminchinon), Dopamin, N-Formyl-L-tyrosin, Tyramin (o-Dihydroxybenzol), Pyrogallol, alpha-Methylpachinon, Adrenalinbitartrat, trans-p-Hydroxymzimtsäure, Phloridzin, 3-Hydroxyphloridzin, L-Adrenalin, Protocatechusäure, 4-Dihydroxybenzoesäure, Esculetin, Noradrenalin, Epigallocatechingallat, p-Cresol, Ferulasäure, Sinapinsäure, d-Catechin, Chlorogensäure, (R)-Coclaurin, 2-Naphthol, 1-Naphthol, p-Methoxyphenol, 2,6-Dimethoxyphenol, o,m,p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 2,6-Dimethylphenol, Phenol, 4-Chlor-2-methylphenol, p-Aminophenol, Ferrocyanid, Dopa, Brenzcatechin, o,m,p-Cresol, Resorcin, Pyrazolone 3,5-Dimethoxy-hydroxy-benzaldazin, Benzosemichinon, 1,2,4-Benzoltriol, (S)-Coclaurin, L-Tyrosin, Phloroglucinol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, Resorcinmonomethylether, Hydrochinon-monomethylether, N-Methylcoclaurin, (R)-Coclaurin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, (S)-Coclaurin, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, o-Phenylendiamin, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 5-Amino-2-methylphenol, 3,4-Diaminobenzophenon, o-Anisidin, p-Anisidin, o-Aminophenol, p-Aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 1,2-Diaminoanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachini-

non, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3-(2,4)-, 3-(2,3)-, 3-(3,5)-, 3-(2,6)- und (3,4-Dihydroxyphenyl)alanin, Anthocyanide, Pro-Anthocyanide, Flavone und Catechine sowie deren Derivate.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die enolischen Substrate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion, Morpholinocyclopent-1-en, Morpholinocyclohex-1-en, 1-Hydroxycyclohexen.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die enamischen Substrate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Pyrrolidinocyclopent-1-en, Pyrrolidinocyclohex-1-en, Piperidinocyclohex-1-en, β -Amino-crotonsäureethylester, β -Methylamino-crotonsäureethylester, β -Dimethylamino-crotonsäureethylester, β -Anilincrotonsäureethylester, β -Benzylamino-crotonsäureester, β -Benzylaminocrotonsäureethylester, 4-Amino-pent-3-en-2-on, 4-Benzylaminopent-3-en-2-on, 1-Cyclopenten-1-amin, 1,4-Cyclopentadien-1-amin.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die arylaminischen Substrate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Aminen, die wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist aus

- a) der Hydroxylgruppe;
- b) Aldehyd-, Keto- und Carboxylgruppen;
- c) Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- d) primären, sekundären, tertiären Aminogruppen, oder deren Ammoniumsalzen;
- e) Halogengruppen wie Fluor, Chlor, Brom und Iod;
- f) verzweigten und unverzweigten C₁ bis C₆-Alkyl- und Alkylengruppen, die zudem die unter a) – e) genannten Gruppen als Substituenten aufweisen können und
- g) Mono- oder Polysaccharidgruppen, die mit phenolischen Verbindungen über Ether- oder Esterbindungen mit Kohlenhydraten verknüpft sein können.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die arylaminischen Substrate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Diaminopyridinderivaten, heterocyclische Hydrazonen, 4-Aminopyrazolonderivaten, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivaten, p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, m-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-aminopyrazol-5-on, p-Phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin, 4,4'-Ethylendianilin, 4,5-Diamino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidin, 2,3-Diaminopyridin, 6-Hydroxy-2,4,5-triaminopyrimidin, 4,5,6-Triaminopyrimidin, ABTS (2,2'-Azobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonsäure), 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methoxybenzofuran, 2,4-Dimethoxyaniline, 2,5-Dimethoxyanilin, 3,4-Dimethoxyaniline, Veratrylamin, Homoveratrylamin, Homoveratrylnitril, 3,4-Dimethoxyphenethylamin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 2-Methoxy-5-nitroanilin, 4-Methoxy-2nitroanilin, 3,4,5-Trimethoxyanilin, p-Phenylendiamin, 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin, 4-Amino-N,N'-dimethylanilin, und m-Aminophenole, p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Methylamino-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyphenoloxidasen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Laccasen E.C.[1.10.3.2], Catecholoxidasen E.C.[1.10.3.1], Ascorbatoxidasen E.C.[1.10.3.3], Tyrosinasen E.C.[1.14.8.1] und Bilirubinoxidasen E.C.[1.3.3.5] oder deren Kombinationen, und insbesondere aus Polyphenoloxidasen aus den Pilzen Trametes, Myceliophthora, Melanocarpus und Thielavia oder deren Kombinationen.

9. Verfahren gemäß irgendeinem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Enzyme in Verbindung mit wenigstens einem geeigneten Mediator eingesetzt werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Mediator ausgewählt ist aus der

Gruppe bestehend aus Hydroxybenzotriazol (HBT), Violursäure (Vio), N-Hydroxyacetanilid, N-Hydroxy-N-phenyl-acetamid (NHA), Methylsyringat, 10-Phenothazinpropionsäure, 2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazolin)-6-sulfonsäure (ABTS), 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure (HNNS), Remazol Brilliant Blue, 3-Hydroxyantranilsäure und 2-Pyridincarbonsäure.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zu behandelnden keratinischen Fasern ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Haaren, Wolle, Seide, Pelzen und Federn.

12. Verfahren gemäß irgendeinem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Polymerisation befähigten Substrate und die Polyphenoloxidase gleichzeitig oder unabhängig voneinander nacheinander auf die Fasern appliziert werden.

13. Verfahren gemäß irgendeinem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Polymerisation befähigten Substrate und die Polyphenoloxidase in Lösung, als Gel oder als Emulsion auf die zu behandelnde keratinische Faser aufgetragen werden.

14. Verfahren gemäß irgendeinem der vorigen Ansprüche zur Restrukturierung von Fasern, insbesondere zur Stärkung und Festigung keratinischer Fasern, und ganz besonders zur Verbesserung der Haarstruktur und/oder der Verstärkung von menschlichen Haaren.

15. Verfahren gemäß irgendeinem der vorherigen Ansprüche zum Schutz keratinischer Fasern vor dem schädigenden Einfluß von Licht.

16. Verfahren gemäß irgendeinem der vorherigen Ansprüche zur Verbesserung der Farbechtheit, insbesondere der Waschbeständigkeit, von gefärbten Fasern, insbesondere von gefärbten menschlichen Haaren.

17. Fasriges Material erhältlich durch das Verfahren wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16 definiert.

18. Zusammensetzung umfassend

- a) phenolische, enolische, arylaminische und/oder enamische zur Polymerisation mittels Polyphenoloxidasen befähigte Substrate und
- b) wenigstens eine Polyphenoloxidase.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18 umfassend außerdem

- c) einen Träger.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger fest, flüssig, gelförmig oder pastös ist.

21. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 18 bis 20, in Form einer Lösung, eines Gels oder einer Emulsion.

22. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 18 bis 21 umfassend die Polyphenoloxidase in einer Menge von 0, 1 bis 50 U/ml bezogen auf die 0,01 bis 10 Gew.-%ige Substratlösung.

23. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 18 bis 22, umfassend die Substrate und die Polyphenoloxidase und einen Träger, wobei die Substrate und die Polyphenoloxidase in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorliegen, und das Verhältnis von Enzym zu Substrat vorzugsweise 1-10 U Polyphenoloxidase auf 5-100 mg Substrat beträgt.

24. Verwendung der Zusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 18 bis 23 definiert zur positiven Beeinflussung von Festigkeit, Porosität, Elastizität und Volumen keratinischer Fasern und/oder deren Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen und/oder zur positiven Beeinflussung der Farbechtheit und/oder der Waschbeständigkeit gefärbter keratinischer Fasern.

25. Mittel zur positiven Beeinflussung von Reißfestigkeit, Porosität, Elastizität und Volumen keratinischer Fasern und/oder deren Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen und/oder zur positiven Beeinflussung der Farbechtheit und/oder der Waschbeständigkeit gefärbter keratinischer Fasern, umfassend die Zusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 18 bis 23 in einem festen, flüssigen, pastösen oder gelförmigen Träger.

26. Mittel nach Anspruch 25 zur Haarbehandlung/-pflege, zum Waschen von Fasern und Textilien sowie zur Textilausrüstung.

27. Mittel nach Anspruch 26 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Haarshampoos, -spülungen, -sprays, -gelen, -conditionern, Appreturen, Waschmitteln und Weichspülmitteln für Textilien.

28. Kit-of-parts umfassend wenigstens ein zur Polymerisation mittels einer Polyphenoloxidase befähigtes Substrat und wenigstens eine Polyphenoloxidase in einer Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 18 bis 23 räumlich getrennt voneinander.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen