

Übersetzung der neuen europäischen Patentschrift

(12)

(97) Veröffentlichungsnummer: EP 1437123

(96) Anmeldenummer: 2004290396
(96) Anmeldetag: 07.10.1998
(45) Ausgabetag: 15.02.2022

(51) Int. Cl.: A61K 8/49
A61Q 5/10 (2006.01)
(2006.01)

(30) Priorität:
22.10.1997 FR 9713240 beansprucht.

(97) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.07.2004 Patentblatt 04/29

(97) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.06.2007 Patentblatt 07/23

(97) Hinweis auf Einspruchsentscheidung:
08.11.2017 Patentblatt 17/45

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

(56) Entgegenhaltungen:
Die Entgegenhaltungen entnehmen Sie bitte der
entsprechenden europäischen Druckschrift.

(73) Patentinhaber:
L'OREAL
75008 PARIS (FR)

(72) Erfinder:
RONDEAU, CHRISTINE
78500 SARTROUVILLE (FR)

(74) Vertreter:
Haffner und Keschmann Patentanwälte GmbH
1010 Wien (ÖSTERREICH)

(54) FÄRBEMITTEL FÜR KERATINISCHE FASER UND VERFAHREN ZUM FÄRBEN UNTER VERWENDUNG
DIESER ZUSAMMENSETZUNG

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zum Färben von Keratinfasern und insbesondere menschlichen Keratinfasern, wie Haaren, die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens einen geeignet gewählten kationischen Direktfarbstoff und mindestens einen Direktfarbstoff aus der Gruppe der nitrierten Benzolfarbstoffe enthalten, sowie das Verfahren zum Färben unter Verwendung dieser Zusammensetzungen.

Es ist bekannt, Keratinfasern und insbesondere menschliche Haare mit Farbmittelzusammensetzungen zu färben, die Direktfarbstoffe und insbesondere Direktfarbstoffe aus der Gruppe der nitrierten Benzolfarbstoffe enthalten. Weitere auf diesem Gebiet bekannte Farbstoffe sind direktziehende kationische Diazamerocyanine, die in dem Patent US 3985499 beschrieben sind. Die Direktfarbstoffe haben jedoch den Nachteil, dass sie, wenn sie in Farbmittelzusammensetzungen eingebracht werden, zu Färbungen führen, die insbesondere gegenüber Haarwäschen nicht ausreichend beständig sind.

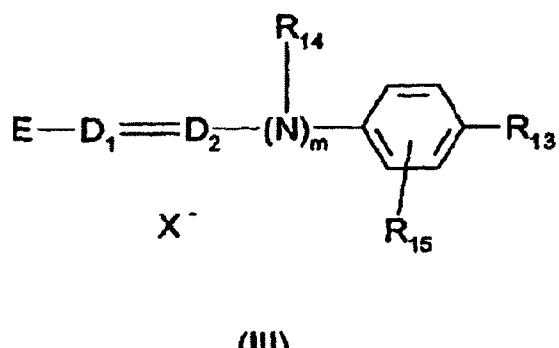
Die Anmelderin hat festgestellt, dass es möglich ist, neue Farbmittel herzustellen, die zu kräftigen, wenig selektiven Färbungen führen, die gegenüber den verschiedenen Angriffen, denen die Haare ausgesetzt sein können, sehr beständig sind, indem mindestens ein geeignet gewählter kationischer Direktfarbstoff mit mindestens einem nitrierten Benzoldirektfarbstoff kombiniert wird.

Die vorliegende Erfindung basiert auf dieser Feststellung.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine gebrauchsfertige Zusammensetzung zum Färben von Keratinfasern und insbesondere menschlichen Keratinfasern, wie Haaren, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie in einem zum Färben geeigneten Medium enthält:

- mindestens einen kationischen Direktfarbstoff, der ausgewählt ist unter:

b) Verbindungen der folgenden Formel (III):



worin bedeuten:

R_{13} ein Wasserstoffatom, C_{1-4} -Alkoxy, ein Halogenatom, wie Brom, Chlor, Iod oder Fluor, oder eine Aminogruppe,

R_{14} ein Wasserstoffatom, C_{1-4} -Alkyl, oder R_{14} bildet mit einem Kohlenstoffatom des Benzolrings einen gegebenenfalls sauerstoffhaltigen und/oder mit einer oder mehreren C_{1-4} -Alkylgruppen substituierten Heterocyclus,

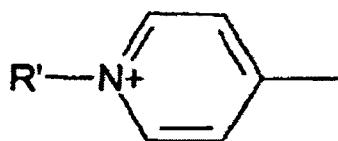
R_{15} ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie Brom, Chlor, Iod oder Fluor,

D_1 und D_2 , die gleich oder verschieden sind, ein Stickstoffatom oder die Gruppe $-CH$,

$m = 1$,

X^- ein Anion, das vorzugsweise unter Chlorid, Methylsulfat und Acetat ausgewählt ist,

E eine Gruppe, die unter den folgenden Strukturen ausgewählt ist:



E1

worin R' eine C_{1-4} -Alkylgruppe bedeutet;

und

- mindestens einen Direktfarbstoff vom nitrierten Benzoltyp.

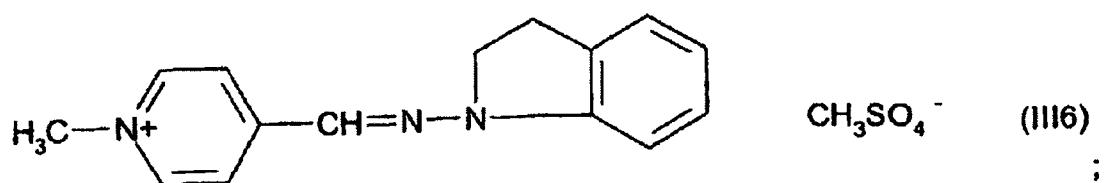
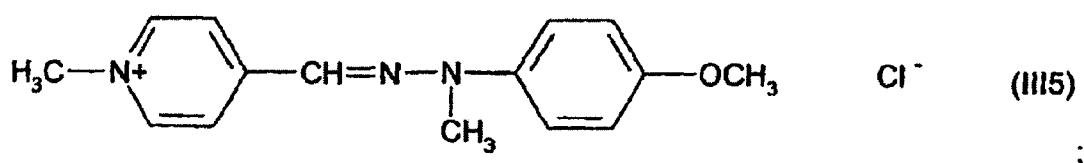
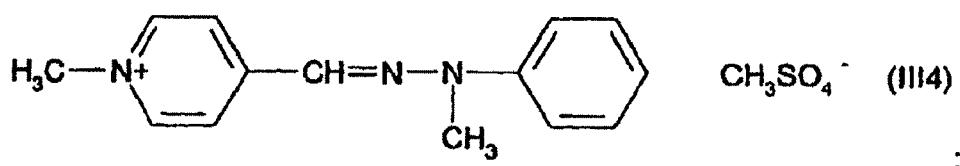
Die erfindungsgemäße gebrauchsfertige Farbmittelzusammensetzung führt zu kräftigen, chromatischen Färbungen, die eine geringe Selektivität und hervorragende Eigenschaften bezüglich der Beständigkeit gegenüber in der Atmosphäre vorhandenen Agentien, wie Licht und ungünstigen Witterungseinflüssen, und gegenüber Schweiß und ver-

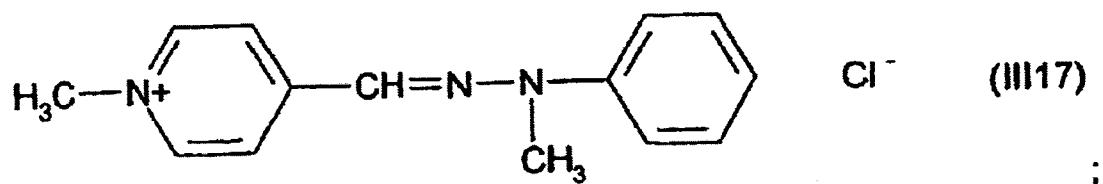
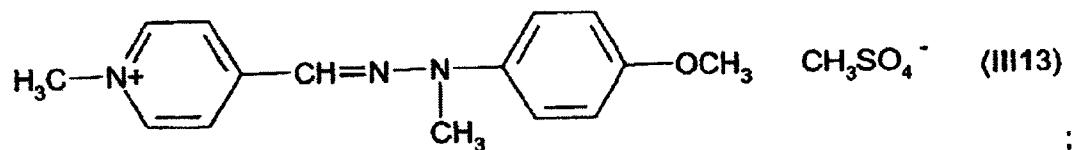
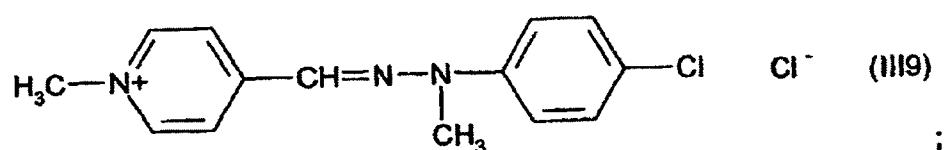
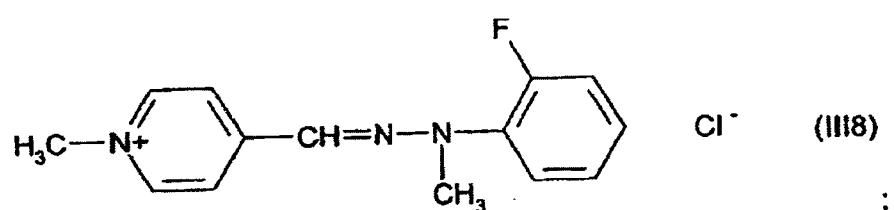
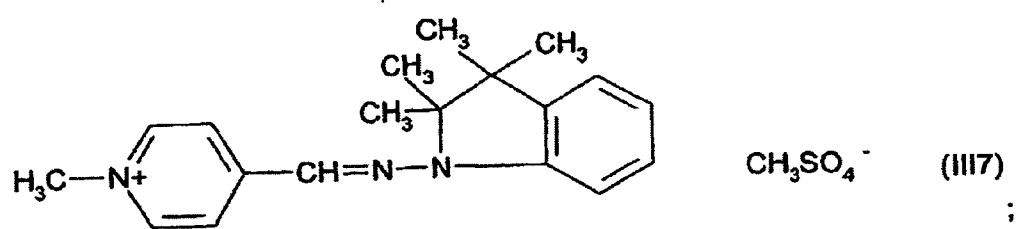
schiedenen Behandlungen, denen das Haar ausgesetzt sein kann (Wäscheln, dauerhafte Verformungen), besitzen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieser gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung.

Die kationischen Direktfarbstoffe der Formeln (I), (II), (III) und (III'), die in den erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzungen verwendbar sind, sind bekannte Verbindungen, die beispielsweise in den Patentanmeldungen WO 95/01772, WO 95/15144 und EP-A-0 714 954 beschrieben sind.

Von den kationischen Direktfarbstoffen der Formel (III), die in den erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzungen verwendbar sind, können insbesondere die Verbindungen der folgenden Strukturen angegeben werden:

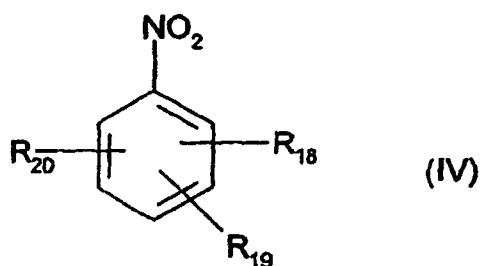




Von den speziellen Verbindungen der oben beschriebenen Strukturen werden die Verbindungen der Strukturen (III4), (III5) und (III13) besonders bevorzugt.

Der oder die kationische(n) Direktfarbstoff(e), die erfindungsgemäß verwendet werden, machen vorzugsweise etwa 0,001 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung und noch bevorzugter etwa 0,05 bis 5 Gew.-% dieses Gewichts aus.

Der direktziehende nitrierte Benzolfarbstoff oder die nitrierten Benzolfarbstoffe, die in der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung verwendet werden können, sind vorzugsweise unter den Verbindungen der folgenden Formel (IV) ausgewählt:



worin bedeuten:

- R₁₈ eine Aminogruppe; eine Aminogruppe, die mono- oder disubstituiert ist mit C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Monohydroxyalkyl, C₂₋₄-Polyhydroxyalkyl, C₁₋₄-Aminoalkyl, Mono-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-alkyl, Di-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-Ureidoalkyl, Aryl, einer Arylgruppe, deren Arylring mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, Carboxy-

gruppen, Aminogruppen oder Di-C₁₋₄-alkylaminogruppen substituiert ist;

- R₁₉ ein Wasserstoffatom; eine Aminogruppe; Hydroxy; C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Monohydroxyalkyl, C₂₋₄-Polyhydroxyalkyl, C₁₋₄-Monohydroxyalkoxy, C₂₋₄-Polyhydroxyalkoxy, C₁₋₄-Aminoalkoxy, eine Aminogruppe, die mono- oder disubstituiert ist mit C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Monohydroxyalkyl, C₂₋₄-Polyhydroxyalkyl, C₁₋₄-Aminoalkyl, Mono-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-alkyl, Di-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-Ureidoalkyl, Aryl, einer Arylgruppe, deren Arylring mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, Carboxygruppen, Aminogruppen oder Di-C₁₋₄-alkylaminogruppen substituiert ist;
- R₂₀ ein Wasserstoffatom; ein Halogenatom; C₁₋₄-Alkyl oder Nitro.

Von den nitrierten Benzolfarbstoffen der Formel (IV) sind insbesondere die folgenden Verbindungen zu nennen:

- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-N-(β-Ureidoethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-(N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl)amino-1-N-(β-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β-Hydroxyethyl)amino-5-methyl-nitrobenzol,
- 5-Chlor-3-N-(ethyl)amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-3-chlor-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-N-(γ-Hydroxypropyl)amino-5-N,N-bis(β-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 5-Hydroxy-2-N-(γ-hydroxypropyl)amino-nitrobenzol,
- 1,3-Bis(β-hydroxyethyl)amino-4-chlor-6-nitrobenzol,
- 2,4-Diamino-nitrobenzol,
- 3,4-Diamino-nitrobenzol,

- 2,5-Diamino-nitrobenzol,
- 3-Amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 4-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-2-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 4-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-2-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2,5-N,N'-(β -Hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N-(methyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-(N-methyl-N- β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2,5-N,N'-(β -Hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 3-Methoxy-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-4- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-3-methyl-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-chlor-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(methyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-methoxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-5- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 3-Amino-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 3- β -Hydroxyethoxy-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,

- 2-N-(Methyl)amino-4- β,γ -dihydroxypropoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5- β -hydroxyethyloxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5- β,γ -dihydroxypropoxy-nitrobenzol,
- 2-Hydroxy-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-4-methyl-5-amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-isopropyl-5-N-(methyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-(N-methyl-N- β,γ -dihydroxypropyl)amino-nitrobenzol,
- 3-N-(β -Hydroxyethyl)amino-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β,γ -dihydroxypropyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-methoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-N,N-(dimethyl)amino-nitrobenzol,
- 3-Amino-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 3- β -Aminoethoxy-4-amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-(N- δ -amino-*n*-butyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(γ -Amino-*n*-propyl)amino-5-N,N-(dimethyl)amino-nitrobenzol,
- 3-Methoxy-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-chlor-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-methoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4- β -hydroxyethyloxy-nitrobenzol,

- 3- β -Hydroxyethoxy-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol
- 2-Amino-5-aminoethoxy-nitrobenzol,
- 3-Hydroxy-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-[2-Hydroxy-3-N-(β -hydroxyethyl)amino-6-nitro-benzyloxy]-ethylamin, und
- 2-[2-Hydroxy-3-N-(β -hydroxypropyl)amino-6-nitro-benzyloxy]-ethylamin.

Von den nitrierten Benzolfarbstoffen der Formel (IV) werden die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt:

- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-N-(β -Ureidoethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-(N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl)amino-1-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-methyl-nitrobenzol,
- 5-Chlor-3-N-(ethyl)amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-3-chlor-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-N-(γ -Hydroxypropyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 5-Hydroxy-2-N-(γ -hydroxypropyl)amino-nitrobenzol,
- 1,3-Bis(β -hydroxyethyl)amino-4-chlor-6-nitrobenzol,
- 3,4-Diamino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,

- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-methoxy-nitrobenzol, und
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol.

Der nitrierte Benzolfarbstoff oder die nitrierten Benzolfarbstoffe machen vorzugsweise etwa 0,0005 bis 15 Gew.-% des Gesamtgewichts der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung und noch bevorzugter etwa 0,005 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts aus.

Die erfindungsgemäße gebrauchsfertige Farbmittelzusammensetzung kann ferner eine oder mehrere Oxidationsbasen und/oder einen oder mehrere Kuppler enthalten. Die Oxidationsbasen können insbesondere unter den p-Phenylendiaminen, p-Aminophenolen, o-Phenylen-diaminen und den heterocyclischen Basen, wie Pyridinderivaten, Pyrimidinderivaten, Pyrazolderivaten und Pyrazolo-pyrimidinderivaten ausgewählt werden. Die Kuppler können insbesondere unter den m-Phenylendiaminen, m-Aminophenolen, m-Dihydroxybenzolen, heterocyclischen Kupplern, wie Indolderivaten, Indolinderivaten, Benzimidazolderivaten, Benzomorpholinderivaten, Sesamolderivaten, Pyridinderivaten, Pyrimidinderivaten und Pyrazolderivaten, und deren Additionsalzen mit einer Säure ausgewählt werden.

Wenn Oxidationsbasen enthalten sind, machen die Oxidationsbase(n) vorzugsweise etwa 0,0005 bis 12 Gew.-% des Gesamtgewichts der erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzung und noch bevorzugter etwa 0,005 bis 8 Gew.-% des Gesamtgewichts aus.

Wenn Kuppler enthalten sind, machen der oder die Kuppler vorzugsweise etwa 0,0001 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung und noch bevorzugter etwa 0,005 bis 5 Gew.-% des Gesamtgewichts aus.

Die Additionssalze mit einer Säure, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzung verwendbar sind (Oxidationsbasen und Kuppler), sind insbesondere unter den Hydrochloriden, Hydrobromiden, Sulfaten, Tartraten, Lactaten und Acetaten ausgewählt.

Wenn eine oder mehrere Oxidationsbasen und/oder ein oder mehrere Kuppler verwendet werden, kann die gebrauchsfertige Farbmittelzusammensetzung ferner mindestens ein Oxidationsmittel enthalten, das beispielsweise unter Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Alkalimetallbromaten, Salzen von Persäuren, wie Perboraten und Persulfaten, und Enzymen, wie Peroxidasen und den Oxidoreduktasen, die zwei Elektronen übertragen, ausgewählt ist.

Von den Oxidoreduktasen (zwei Elektronen), die in der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung als Oxidationsmittel verwendet werden können, kommen insbesondere die Pyranoseoxidinasen, Glucoseoxidinasen, Glycerinoxidinasen, Lactatoxidinasen, Pyruvatoxidinasen und Uricasen in Betracht.

Die Verwendung von Uricasen tierischer, mikrobiologischer oder biotechnologischer Herkunft wird erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Es sind insbesondere die Uricase, die aus Wildschweinleber gewonnen wird, die Uricase aus *Arthrobacter globiformis* und die Uricase aus *Aspergillus flavus* zu nennen.

Die Oxidoreduktase(n) (2 Elektronen) können in reiner kristalliner Form oder verdünnt in einem Verdünnungsmittel, das gegenüber der Oxidoreduktase (2 Elektronen) inert ist, eingesetzt werden.

Wenn eine oder mehrere Oxidoreduktasen (2 Elektronen) verwendet werden, machen sie vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung und noch bevorzugter ungefähr 0,1 bis 5 % ihres Gewichts aus.

Wenn erfindungsgemäß ein Enzym vom Typ der Oxidoreduktasen, die 2 Elektronen übertragen, verwendet wird, kann die gebrauchsfertige Farbmittelzusammensetzung auch einen oder mehrere Donoren für das Enzym enthalten.

Unter einem Donor werden erfindungsgemäß die verschiedenen Substrate verstanden, die an der Funktionsweise der Oxidoreduktase(n) (2 Elektronen) teilhaben.

Die Art des für das Enzym verwendeten Donors (oder Substrats) variiert in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Oxidoreduktase (2 Elektronen). Als Donor für die Pyranoseoxidinasen können beispielsweise D-Glucose, L-Sorbose und D-Xylose angegeben werden; als Donor für Glucoseoxidinasen ist die D-Glucose zu nennen; als Donor für Glycerinoxidinasen kommen Glycerin und Dihydroxyaceton in Betracht; als Donor für Lactatoxidinasen können Milchsäure und ihre Salze angegeben werden; als Donor für Pyruvatoxidinasen können Brenztraubensäure und ihre Salze verwendet werden; und Beispiele für Donoren von Uricasen sind etwa die Harnsäure und ihre Salze.

Der Donor oder die Donoren (oder Substrate) machen, falls Donoren verwendet werden, vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gew.-% des Gesamtgewichts der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung und noch bevorzugter etwa 0,1 bis 5 % dieses Gewichts aus.

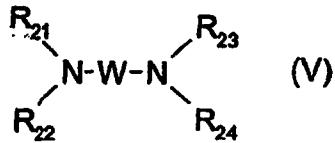
Das zum Färben geeignete Medium (oder der Träger) der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung besteht im Allgemeinen aus Wasser oder einem Gemisch von Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel zur Solubilisierung der Verbindungen, die nicht ausreichend wasserlöslich sind. Von den organischen Lösungsmitteln können beispielsweise die C₁₋₄-Alkanole, wie Ethanol und Isopropanol, sowie die aromatischen Alkohole, wie Benzylalkohol oder Phenoxyethanol, analoge Produkte und deren Gemische genannt werden.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Zusammensetzung liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 5 bis 11 und vorzugsweise etwa 6,5 bis 10. Er kann mit herkömmlich beim Färben von Keratinfasern verwendeten Mitteln zum Ansäuern oder Alkalischmachen auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Von den Ansäuerungsmitteln können beispielsweise die anorganischen oder organischen Säuren genannt werden, wie Salzsäure, Orthophosphorsäure, Schwefelsäure, die Carbonsäuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure und Milchsäure, und die Sulfonsäuren.

Von den Alkalisierungsmitteln können beispielsweise Ammoniak, die Alkalicarbonate, Alkanolamine, wie Mono-, Di- und Triethanolamin, 2-Methyl-2-amino-1-propanol sowie deren Derivate, Natriumhydroxid

oder Kaliumhydroxid und die Verbindungen der folgenden Formel (V) genannt werden:



worin W eine gegebenenfalls mit einer Hydroxygruppe oder einer C₁₋₄-Alkylgruppe substituierte Propylengruppe bedeutet und R₂₁, R₂₂, R₂₃ und R₂₄, die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Hydroxyalkyl bedeuten.

Die erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzungen können außerdem verschiedene Zusatzstoffe enthalten, die herkömmlich in Zusammensetzungen zum Färben der Haare verwendet werden, wie beispielsweise Antioxidantien, Penetrationsmittel, Maskierungsmittel, Parfums, Puffer, Dispergiermittel, Filmbildner, Konservierungsmittel und Trübungsmittel.

Der Fachmann wird selbstverständlich die gegebenenfalls vorliegende(n) zusätzliche(n) Verbindung(en) so auswählen, dass die mit der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung verbundenen vorteilhaften Eigenschaften durch den beabsichtigten Zusatz oder die Zusätze nicht oder nicht wesentlich verändert werden.

Die erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzungen können gegebenenfalls unter Druck in unterschiedlichen Formen vorliegen, beispielsweise als Flüssigkeit, Creme oder Gel, oder in beliebigen anderen Formen, die für die Durchführung einer Färbung von Keratinfasern und insbesondere von menschlichem Haar geeignet sind.

Wenn die erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzungen mindestens eine Oxidationsbase und/oder mindestens einen Kuppler und mindestens ein Oxidationsmittel enthalten, dürfen sie keinen gasförmigen Sauerstoff enthalten, um eine vorzeitige Oxidation des Oxidationsfarbstoffes oder der Oxidationsfarbstoffe zu unterbinden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern und insbesondere menschlichen Keratinfasern, wie dem Haar, unter Verwendung der oben definierten gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung.

Nach diesem Verfahren wird auf die Fasern mindestens eine oben definierte gebrauchsfertige Farbmittelzusammensetzung während einer Zeitspanne, die zur Bildung der gewünschten Färbung ausreichend ist, aufgebracht, worauf gespült, gegebenenfalls mit Haarwaschmittel gewaschen, nochmals gespült und getrocknet wird.

Die Zeitspanne, die erforderlich ist, die Färbung an den Keratinfasern zu bilden, liegt im Allgemeinen im Bereich von 3 bis 60 min und genauer im Bereich von 5 bis 40 min.

Wenn die erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen mindestens eine Oxidationsbase und/oder mindestens einen Kuppler enthalten, umfasst das Verfahren nach einer speziellen Ausführungsform der Erfindung einen vorbereitenden Schritt, der darin besteht, einerseits eine Zusammensetzung (A), die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens einen oben definierten kationischen Direktfarbstoff, mindestens einen nitrierten Benzolfarbstoff und mindestens eine Oxidationsbase und/oder mindestens einen Kuppler enthält, und ande-

rerseits eine Zusammensetzung (B) getrennt voneinander aufzubewahren, die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens ein Oxidationsmittel enthält, und diese bei der Anwendung zu vermischen, bevor das Gemisch auf die Kerstinfasern aufgebracht wird.

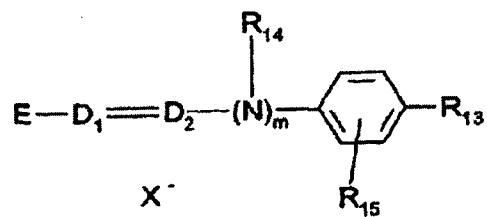
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung mit mehreren Abteilungen oder "Kit" zum Färben oder beliebige andere Konfektionierungssysteme mit mehreren Abteilungen, wobei eine Abteilung die oben definierte Zusammensetzung (A) und eine zweite Abteilung die oben definierte Zusammensetzung (B) enthält. Die Vorrichtungen können mit einer Einrichtung ausgestattet sein, durch die das gewünschte Gemisch auf das Haar aufgebracht werden kann, wie beispielsweise die Vorrichtungen, die in dem Patent FR-2 586 913 der Anmelderin beschrieben sind.

Ansprüche

1. Gebrauchsfertige Zusammensetzung zum Färben von Keratinfasern und insbesondere menschlichen Keratinfasern, wie dem Haar, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einem zum Färben geeigneten Medium enthält:

- mindestens einen kationischen Direktfarbstoff, der ausgewählt ist unter:

- b) Verbindungen der folgenden Formel (III) :



worin bedeuten:

R₁₃ ein Wasserstoffatom, C₁₋₄-Alkoxy, ein Halogenatom, wie Brom, Chlor, Iod oder Fluor, oder eine Aminogruppe,

R₁₄ ein Wasserstoffatom, C₁₋₄-Alkyl, oder R₁₄ bildet mit einem Kohlenstoffatom des Benzolrings einen gegebenenfalls sauer-

stoffhaltigen und/oder mit einer oder mehreren C₁₋₄-Alkylgruppen substituierten Heterocyclus,

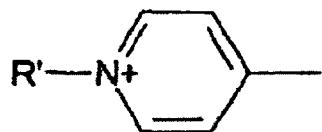
R₁₅ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie Brom, Chlor, Iod oder Fluor,

D₁ und D₂, die gleich oder verschieden sind, ein Stickstoffatom oder die Gruppe -CH,

m = 1,

X⁻ ein Anion, vorzugsweise Chlorid, Methylsulfat und Acetat,

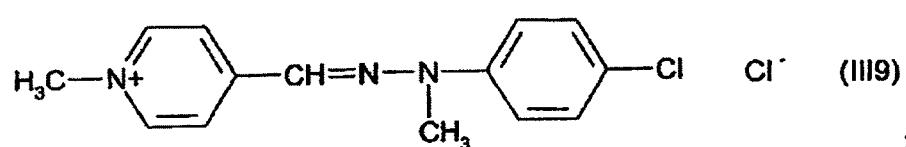
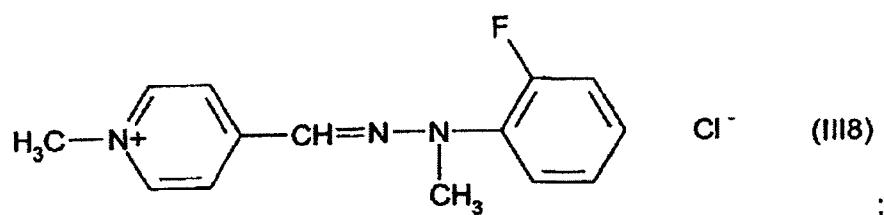
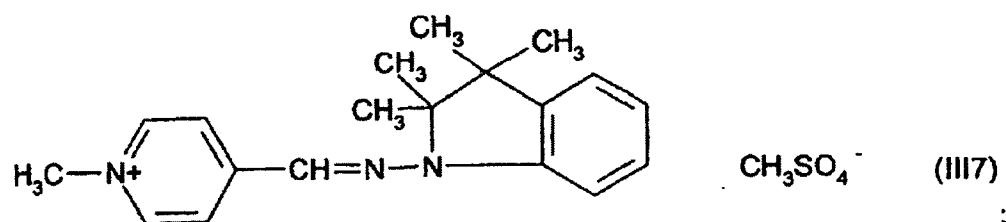
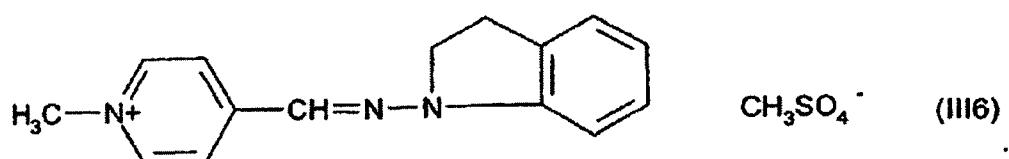
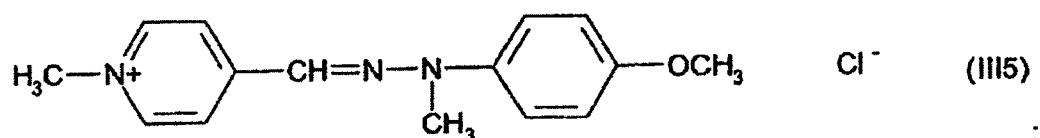
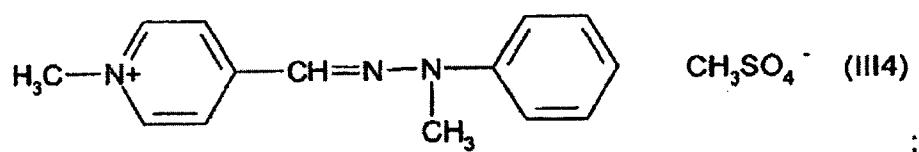
E eine Gruppe, die unter den folgenden Strukturen ausgewählt ist:

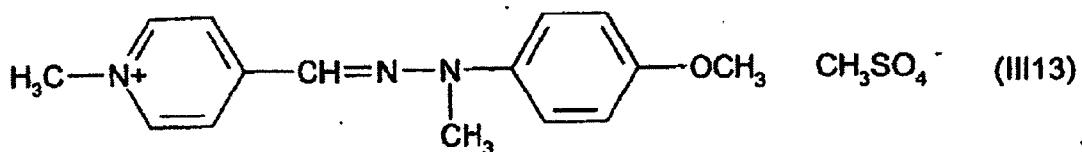


E1

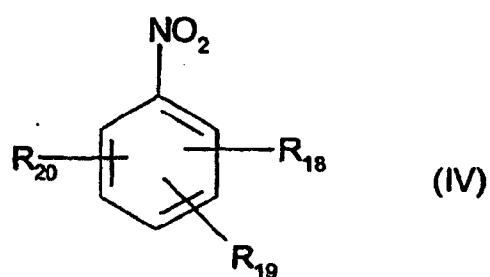
worin R' eine C₁₋₄-Alkylgruppe bedeutet;

- und mindestens einen Direktfarbstoff vom nitrierten Benzoltyp.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kationischen Direktfarbstoffe der Formel (III) unter den Verbindungen der folgenden Strukturen ausgewählt sind:





3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die kationische(n) Direktfarbstoff(e) 0,001 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die kationische(n) Direktfarbstoff(e) 0,05 bis 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der nitrierte Benzoldirektfarbstoff oder die nitrierten Benzoldirektfarbstoffe unter den Verbindungen der folgenden Formel (IV) ausgewählt sind:



worin bedeuten:

- R₁₈ eine Aminogruppe; eine Aminogruppe, die mono- oder disubstituiert ist mit C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Monohydroxyalkyl, C₂₋₄-Polyhydroxyalkyl, C₁₋₄-Aminoalkyl, Mono-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-

alkyl, Di-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-Ureidoalkyl, Aryl, einer Arylgruppe, deren Arylring mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, Carboxygruppen, Aminogruppen oder Di-C₁₋₄-alkylaminogruppen substituiert ist;

- R₁₉ ein Wasserstoffatom; eine Aminogruppe; Hydroxy; C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Monohydroxyalkyl, C₂₋₄-Polyhydroxyalkyl, C₁₋₄-Monohydroxyalkoxy, C₂₋₄-Polyhydroxyalkoxy, C₁₋₄-Aminoalkoxy, eine Aminogruppe, die mono- oder disubstituiert ist mit C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Monohydroxyalkyl, C₂₋₄-Polyhydroxyalkyl, C₁₋₄-Aminoalkyl, Mono-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-alkyl, Di-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-Ureidoalkyl, Aryl, einer Arylgruppe, deren Arylring mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, Carboxygruppen, Aminogruppen oder Di-C₁₋₄-alkylaminogruppen substituiert ist;
- R₂₀ ein Wasserstoffatom; ein Halogenatom; C₁₋₄-Alkyl oder Nitro.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nitrierten Benzolfarbstoffe der Formel (IV) unter den folgenden Verbindungen ausgewählt sind:

- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-N-(β-Ureidoethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-(N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl)amino-1-N-(β-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β-Hydroxyethyl)amino-5-methyl-nitrobenzol,
- 5-Chlor-3-N-(ethyl)amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-3-chlor-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-N-(γ-Hydroxypropyl)amino-5-N,N-bis(β-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 5-Hydroxy-2-N-(γ-hydroxypropyl)amino-nitrobenzol,

- 1,3-Bis(β -hydroxyethyl)amino-4-chlor-6-nitrobenzol,
- 2,4-Diamino-nitrobenzol,
- 3,4-Diamino-nitrobenzol,
- 2,5-Diamino-nitrobenzol,
- 3-Amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 4-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-2-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 4-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-2-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2,5-N,N'-(β -Hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N-(methyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-(N-methyl-N- β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2,5-N,N'-(β -Hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 3-Methoxy-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-4- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-3-methyl-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-chlor-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(methyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-methoxy-nitrobenzol,
- 2-Amino-5- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,

- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 3-Amino-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 3- β -Hydroxyethoxy-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-4- β , γ -dihydroxypropoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5- β , γ -dihydroxypropoxy-nitrobenzol,
- 2-Hydroxy-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-4-methyl-5-amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-isopropyl-5-N-(methyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-(N-methyl-N- β , γ -dihydroxypropyl)amino-nitrobenzol,
- 3-N-(β -Hydroxyethyl)amino-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β , γ -dihydroxypropyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-4-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-methoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-N,N-(dimethyl)amino-nitrobenzol,
- 3-Amino-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 3- β -Aminoethoxy-4-amino-nitrobenzol,
- 2-N-(Methyl)amino-5-(N- δ -amino-*n*-butyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(γ -Amino-*n*-propyl)amino-5-N,N-(dimethyl)amino-nitrobenzol,
- 3-Methoxy-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,

- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-amino-nitrobenzol,
- 2-Amino-4-chlor-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-methoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,
- 3- β -Hydroxyethoxy-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol
- 2-Amino-5-aminoethoxy-nitrobenzol,
- 3-Hydroxy-4-N-(β -aminoethyl)amino-nitrobenzol
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-[2-Hydroxy-3-N-(β -hydroxyethyl)amino-6-nitro-benzyloxy]-ethylamin, und
- 2-[2-Hydroxy-3-N-(β -hydroxypropyl)amino-6-nitro-benzyloxy]-ethylamin.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die nitrierten Benzolfarbstoffe der Formel (IV) unter den folgenden Verbindungen ausgewählt sind:

- 2-Amino-4-methyl-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-N-(β -Ureidoethyl)amino-nitrobenzol,
- 4-(N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl)amino-1-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-methyl-nitrobenzol,
- 5-Chlor-3-N-(ethyl)amino-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 5-Amino-3-chlor-4-hydroxy-nitrobenzol,
- 2-N-(γ -Hydroxypropyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
- 5-Hydroxy-2-N-(γ -hydroxypropyl)amino-nitrobenzol,
- 1,3-Bis(β -hydroxyethyl)amino-4-chlor-6-nitrobenzol,
- 3,4-Diamino-nitrobenzol,

- 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
 - 2-Amino-3-hydroxy-nitrobenzol,
 - 2-Amino-5-N-(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
 - 2-Amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
 - 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-N,N-bis(β -hydroxyethyl)amino-nitrobenzol,
 - 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-hydroxy-nitrobenzol,
 - 2-N-(β -Hydroxyethyl)amino-5-amino-nitrobenzol,
 - 2-N-(β -Aminoethyl)amino-4-methoxy-nitrobenzol, und
 - 2-N-(β -Aminoethyl)amino-5- β -hydroxyethoxy-nitrobenzol.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der nitrierte Benzolfarbstoff oder die nitrierten Benzolfarbstoffe 0,0005 bis 15 Gew.-% der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
 9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der nitrierte Benzolfarbstoff oder die nitrierten Benzolfarbstoffe 0,005 bis 10 Gew.-% der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
 10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere Oxidationsbasen, die unter den p-Phenyldiaminen, p-Aminophenolen, o-Phenyldiaminen und heterocyclischen Basen ausgewählt sind, und/oder einen oder mehrere Kuppler enthält, die unter den m-Phenyldiaminen, m-Aminophenolen, m-Dihydroxybenzolen, heterocyclischen Kupplern, wie Indolderivaten, Indolinderivaten, Benzimidazolderivaten, Benzomorpholinderivaten, Sesamolderivaten, Pyridinderivaten, Pyrimidinderivaten und Pyrazolderivaten, und deren Additionssalzen mit einer Säure ausgewählt sind.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationsbase(n) 0,0005 bis 12 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung und der oder die Kuppler 0,0001 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationsbase(n) 0,005 bis 8 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung und der oder die Kuppler 0,005 bis 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Additionssalze mit einer Säure unter den Hydrochloriden, Hydrobromiden, Sulfaten, Tartraten, Lactaten und Acetaten ausgewählt sind.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Oxidationsmittel enthält.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel unter Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Alkalimetallbromaten, Salzen von Persäuren, wie Perboraten und Persulfaten, und Enzymen ausgewählt ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Enzyme unter den Peroxidasen und den Oxidoreduktasen (zwei Elektronen) ausgewählt sind.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidoreduktasen (zwei Elektronen) unter den Pyranoseoxidases, Glucoseoxidases, Glycerinoxidasen, Lactatoxidasen, Pyruvatoxidasen und Uricasen ausgewählt sind.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidoreduktasen (2 Elektronen) unter den Uricasen tierischer, mikrobiologischer oder biotechnologischer Herkunft ausgewählt sind.
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidoreduktase(n) (2 Elektronen) 0,01 bis 20 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidoreduktase(n) (2 Elektronen) 0,1 bis 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Farbmittelzusammensetzung ausmachen.
21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Donor (oder ein Substrat) für die Oxidoreduktase (2 Elektronen) enthält, der unter Harnsäure und ihren Salzen ausgewählt ist.
22. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Färben geeignete Medium aus Wasser oder einem Gemisch von Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel besteht.

23. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 11 aufweist.
24. Verfahren zum Färben von Keratinfasern und insbesondere menschlichen Keratinfasern, wie dem Haar, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Fasern mindestens eine gebrauchsfertige Farbmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche während einer Zeitspanne, die zur Bildung der gewünschten Färbung ausreichend ist, aufgebracht wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es einen vorbereitenden Schritt umfasst, der darin besteht, einerseits eine Zusammensetzung (A), die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens einen in den Ansprüchen 1 bis 4 definierten kationischen Direktfarbstoff, mindestens einen Direktfarbstoff vom nitrierten Benzoltyp und mindestens eine Oxidationsbase und/oder mindestens einen Kuppler enthält, und andererseits eine Zusammensetzung (B) getrennt voneinander aufzubewahren, die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens ein Oxidationsmittel enthält, und diese bei der Anwendung zu vermischen, bevor das Gemisch auf die Fasern aufgebracht wird.
26. Vorrichtung mit mehreren Abteilungen oder "Kit" zum Färben mit mehreren Abteilungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Abteilung die Zusammensetzung (A) nach Anspruch 25 und eine zweite Abteilung die Zusammensetzung (B) nach Anspruch 25 enthält.