

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
03. Juni 2021 (03.06.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2021/104703 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*A61K 8/55* (2006.01)      *A61Q 5/06* (2006.01)  
*A61K 8/898* (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/075598

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. September 2020 (14.09.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2019 218 231.3  
26. November 2019 (26.11.2019) DE

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

(72) Erfinder: NEUBA, Constanze; An der Halde 7d, 41515 Grevenbroich (DE). HILBIG, Sandra; Everstalstr. 40B, 44894 Bochum (DE). MOCH, Melanie; An der Bicker Hecke 5, 41542 Dormagen (DE). DICKHOF, Susanne; Kreuzstr. 23, 41748 Viersen (DE). KESSLER-BECKER, Daniela; Unterstr. 81d, 51371 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: AGENT FOR DYEING KERATINOUS MATERIAL, CONTAINING AMINOSILICONE, A CHROMOPHORIC COMPOUND AND PHOSPHOROUS-CONTAINING SURFACTANT

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRBen VON KERATINISCHEM MATERIAL MIT AMINOSILIKON, FARBGEBENDER VERBINDUNG UND PHOSPHORHALTIGEM TENSID

(57) Abstract: The present invention relates to an agent for dyeing keratinous material, in particular human hair, containing: (a1) at least one amino-functionalized silicone polymer, (a2) at least one pigment, and (a3) at least one phosphorus-containing organic compound. The invention also relates to a method for dyeing keratin material using the aforementioned agent on the keratin material.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend (a1) mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer, und (a2) mindestens ein Pigment, und (a3) mindestens eine phosphorhaltige organische Verbindung. Ein zweiter Gegenstand ist ein Verfahren zum Färben von Keratinmaterial, bei welchem das zuvor genannte Mittel auf dem Keratinmaterial angewendet wird.

WO 2021/104703 A1

“Mittel zum Färben von keratinischem Material mit Aminosilikon, farbgebender Verbindung und phosphorhaltigem Tensid“

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welches mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1), mindestens ein Pigment (a2) sowie mindestens eine phosphorhaltige organische Verbindung (a3) enthält.

Ein zweiter Gegenstand dieser Anmeldung ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, wobei ein Mittel des ersten Erfindungsgegenstands auf dem keratinischen Material angewendet, einwirken gelassen und danach wieder mit Wasser ausgewaschen wird.

Die Veränderung von Form und Farbe von keratinischem Material, insbesondere von menschlichen Haaren, stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Zur Veränderung der Haarfarbe kennt der Fachmann je nach Anforderung an die Färbung diverse Färbesysteme. Für permanente, intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften und guter Grauabdeckung werden üblicherweise Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, die unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie beispielsweise Wasserstoffperoxid untereinander die eigentlichen Farbstoffe ausbilden. Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch sehr langanhaltende Färbeergebnisse aus.

Bei dem Einsatz von direktziehenden Farbstoffen diffundieren bereits fertig ausgebildete Farbstoffe aus dem Färbemittel in die Haarfaser hinein. Im Vergleich zur oxidativen Haarfärbung weisen die mit direktziehenden Farbstoffen erhaltenen Färbungen eine geringere Haltbarkeit und schnellere Auswaschbarkeit auf. Färbungen mit direktziehenden Farbstoffen verbleiben üblicherweise für einen Zeitraum zwischen 5 und 20 Haarwäschen auf dem Haar.

Für kurzzeitige Farbveränderungen auf dem Haar und/oder der Haut ist der Einsatz von Farbpigmenten bekannt. Unter Pigmenten oder Farbpigmenten werden im Allgemeinen unlösliche, farbgebende Substanzen verstanden. Diese liegen ungelöst in Form kleiner Partikel in der Färbeformulierung vor und lagern sich lediglich von außen auf den Haarfasern und/oder der Hautoberfläche ab. Daher lassen sie sich in der Regel durch einige Wäschen mit tensidhaltigen Reinigungsmitteln wieder rückstandslos entfernen. Unter dem Namen Haar-Mascara sind verschiedene Produkte dieses Typs auf dem Markt erhältlich.

Wünscht sich der Anwender besonders langanhaltende Färbungen, so ist die Verwendung von oxidativen Färbemitteln bislang seine einzige Option. Doch trotz vielfacher Optimierungsversuche lässt sich bei der oxidativen Haarfärbung ein unangenehmer Ammoniakgeruch bzw. Amingeruch nicht vollständig vermeiden. Auch die mit dem Einsatz der oxidativen Färbemittel nach wie vor verbundene Haarschädigung wirkt sich auf das Haar des Anwenders nachteilig aus. Eine nach wie vor bestehende Herausforderung ist daher die Suche nach alternativen, leistungsstarken Färbefahrern. Ein mögliches, alternatives Färbesystem, das in letzter Zeit zunehmend in den Fokus rückt, beruht auf dem Einsatz von farbigen Pigmenten.

Die Färbung mit Pigmenten bietet verschiedene wesentliche Vorteile. Da die Pigmente sich lediglich von außen an die Keratinmaterialien, insbesondere an die Haarfasern, anlagern, ist die mit dem Färbeprozess verbundene Schädigung ganz besonders gering. Weiterhin lassen sich nicht mehr erwünschte Färbungen schnell und einfach rückstandslos entfernen und bieten dem Anwender auf diese Weise die Möglichkeit, unmittelbar und ohne großen Aufwand zu seiner Ursprungshaarfarbe zurückkehren zu können. Insbesondere für die Konsumenten, die ihre Haare nicht regelmäßig nachfärben möchten, ist dieser Färbeprozess daher besonders attraktiv.

In vorangehenden Arbeiten wurde das Problem der geringen Haltbarkeit dieses Färbesystems adressiert. In diesem Zusammenhang konnte gefunden werden, dass die Waschechtheit der mit Pigmenten erhaltenen Farbresultate durch Kombination der Pigmente mit bestimmten aminofunktionalisierten Silikonpolymeren stark verbessert werden konnte. Darüber hinaus konnte durch die Wahl besonders gut geeigneter Pigmente und Pigmentkonzentrationen auf dunklem Haar ein helleres Farbergebnis erzielt werden, so dass mit diesem Färbesystem sogar eine Aufhellung möglich wurde, die bis dato ausschließlich mit oxidativen Haarbehandlungsmitteln (Bleich- bzw. Blondiermitteln) möglich war.

Neben diesen vielen Vorteilen besitzt das auf Pigmenten basierende Färbesystem jedoch immer noch einige Nachteile. Da sowohl die Pigmente als auch die Aminosilikone, welche die Pigmente immobilisieren, sich auf der Oberfläche der Haarfaser ablagern, wird deren Oberflächenstruktur durch Ausbildung eines Films modifiziert. Abhängig von der Dicke des ausgebildeten Films kann mit dieser Modifikation auch eine Veränderung des haptischen Eindrucks der Haarfasern verbunden sein, der von dem Gefühl, beschwerte oder fettige Haare zu haben bis zu einem rauen, struppigen oder strohigen Griff der Haare reicht.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein auf Pigmenten basierendes Färbesystem bereitzustellen, das intensive Farbergebnisse bei gutem Haargefühl ermöglicht. Es wurde nach einer Technologie gesucht, die es ermöglicht, farbige Pigmente möglichst dauerhaft auf den Haaren zu fixieren, ohne dass die Haare sich beschwert, fettig, unnatürlich, strohig oder belegt anfühlen. Ein

besonderer Fokus der Aufgabenstellung lag auf der Erzielung von intensiven, waschechten Farbergebnissen bei gleichzeitig gutem Haargefühl.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn keratinische Materialien, insbesondere Haare, mit einem Mittel gefärbt werden, welches mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1), mindestens ein Pigment (a2), und mindestens eine phosphorhaltige organische Verbindung (a3) enthält.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

- (a1) mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer, und
- (a2) mindestens ein Pigment, und
- (a3) mindestens eine phosphorhaltige organische Verbindung.

Im Zuge der zu dieser Erfindung durchgeführten Arbeiten hat sich überraschenderweise gezeigt, dass mit der Anwendung von Färbmitteln enthaltend mindestens ein Aminosilikon (a1) und mindestens ein Pigment (a2) sehr intensive und waschechte Färbungen erhalten werden können. Wurden (a1) und (a2) nun mit mindestens einer phosphorhaltigen organischen Verbindung (a3) kombiniert, so konnte gleichzeitig das Haargefühl der gefärbten Haare stark verbessert werden. Diese positiven Effekte konnten insbesondere dann beobachtet werden, wenn es sich der phosphorhaltigen organische Verbindung (a3) um ein Tensid mit mindestens einem Phosphor-Atom handelt. Hierbei erfolgte die Verbesserung des Haargefühls ohne Einbußen im Hinblick auf die Färbeleistung.

#### keratinisches Material

Unter keratinischem Material sind Haare, die Haut, die Nägel (wie beispielsweise Fingernägel und/oder Fußnägel) zu verstehen. Weiterhin fallen auch Wolle, Pelze und Federn unter die Definition des keratinischen Materials.

Bevorzugt werden unter keratinischem Material das menschliche Haar, die menschliche Haut und menschliche Nägel, insbesondere Finger- und Fußnägel, verstanden. Ganz besonders bevorzugt wird unter keratinischem Material das menschliche Haar verstanden.

#### Mittel zur Färbung

Der Begriff „Mittel zur Färbung“ wird im Rahmen dieser Erfindung für eine durch Einsatz von Pigmenten, hervorgerufene Farbgebung des Keratinmaterials, insbesondere des Haares, verwendet. Bei dieser Färbung lagern sich die Pigmente als farbgebende Verbindungen in einem besonders homogenen, gleichmäßigen und glatten Film an der Oberfläche des Keratinmaterials ab.

#### aminofunktionalisierte Silikonpolymere (a1)

Als ersten wesentlichen Inhaltsstoff (a1) enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer. Das aminofunktionalisierte Silikonpolymer kann alternativ auch als Aminosilikon oder Amodimethicone bezeichnet werden.

Silikonpolymere sind im allgemeinen Makromoleküle mit einem Molekulargewicht von mindestens 500 g/mol, bevorzugt mindestens 1000 g/mol, weiter bevorzugt von mindestens 2500 g/mol, besonders bevorzugt von mindestens 5000 g/mol, welche sich wiederholende organische Einheiten umfassen.

Das maximale Molekulargewicht des Silikonpolymers hängt von dem Polymerisationsgrad (Anzahl der polymerisierten Monomere) und der Ansatzgröße ab und wird durch die Polymerisationsmethode mitbestimmt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn das maximale Molekulargewicht des Silikonpolymers nicht mehr als  $10^7$  g/mol, bevorzugt nicht mehr als  $10^6$  g/mol und besonders bevorzugt nicht mehr als  $10^5$  g/mol beträgt.

Die Silikonpolymere umfassen viele Si-O-Wiederholungseinheiten, wobei die Si-Atome organische Reste wie beispielsweise Alkylgruppen oder substituierte Alkylgruppen tragen können. Alternativ wird ein Silikonpolymer daher auch als Polydimethylsiloxan bezeichnet.

In Entsprechung des hohen Molekulargewichts der Silikonpolymere basieren diese auf mehr als 10 Si-O Wiederholungseinheiten, bevorzugt mehr als 50 Si-O-Wiederholungseinheiten und besonders bevorzugt mehr als 100 Si-O-Wiederholungseinheiten, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 Si-O-Wiederholungseinheiten.

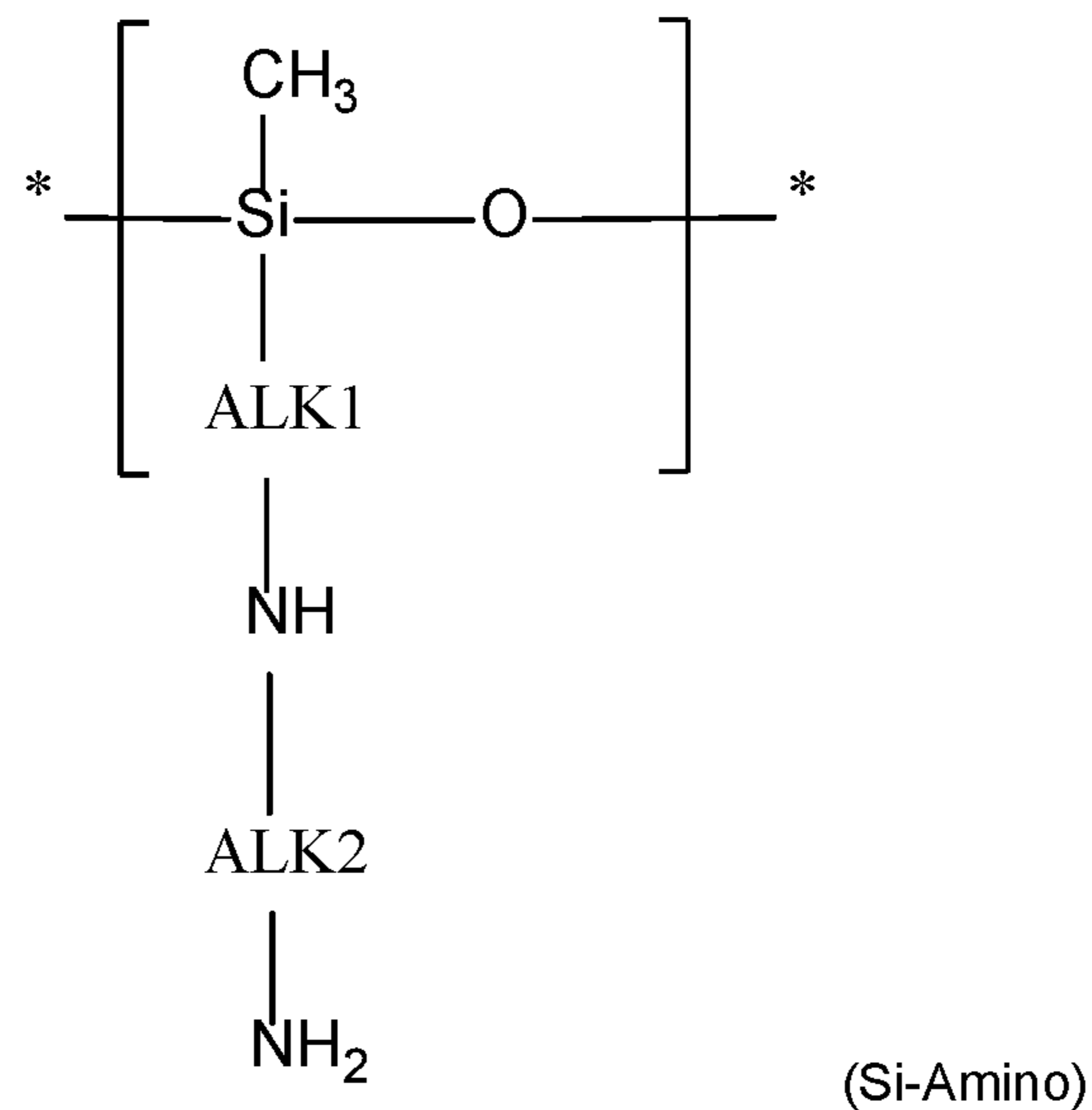
Unter einem aminofunktionalisierten Silikonpolymer wird ein funktionalisiertes Silikon verstanden, welches mindestens eine Struktureinheit mit einer Aminogruppe trägt. Bevorzugt trägt das aminofunktionalisierte Silikonpolymer mehrere Struktureinheiten mit jeweils mindestens einer Aminogruppe. Unter einer Aminogruppe wird eine primäre Aminogruppe, eine sekundäre Aminogruppe und eine tertiäre Aminogruppe verstanden. Alle diese Aminogruppen können im sauren Milieu protoniert werden und liegen dann in ihrer kationischen Form vor.

Prinzipiell konnten gute Effekte aminofunktionalisierten Silikonpolymeren (a1) erzielt werden, wenn diese mindestens eine primäre, mindestens eine sekundäre und/oder mindestens eine tertiäre Aminogruppe tragen. Färbungen mit der besten Waschechtheit wurden jedoch beobachtet, wenn ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) im Mittel (a) eingesetzt wurde, welches mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthält.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel

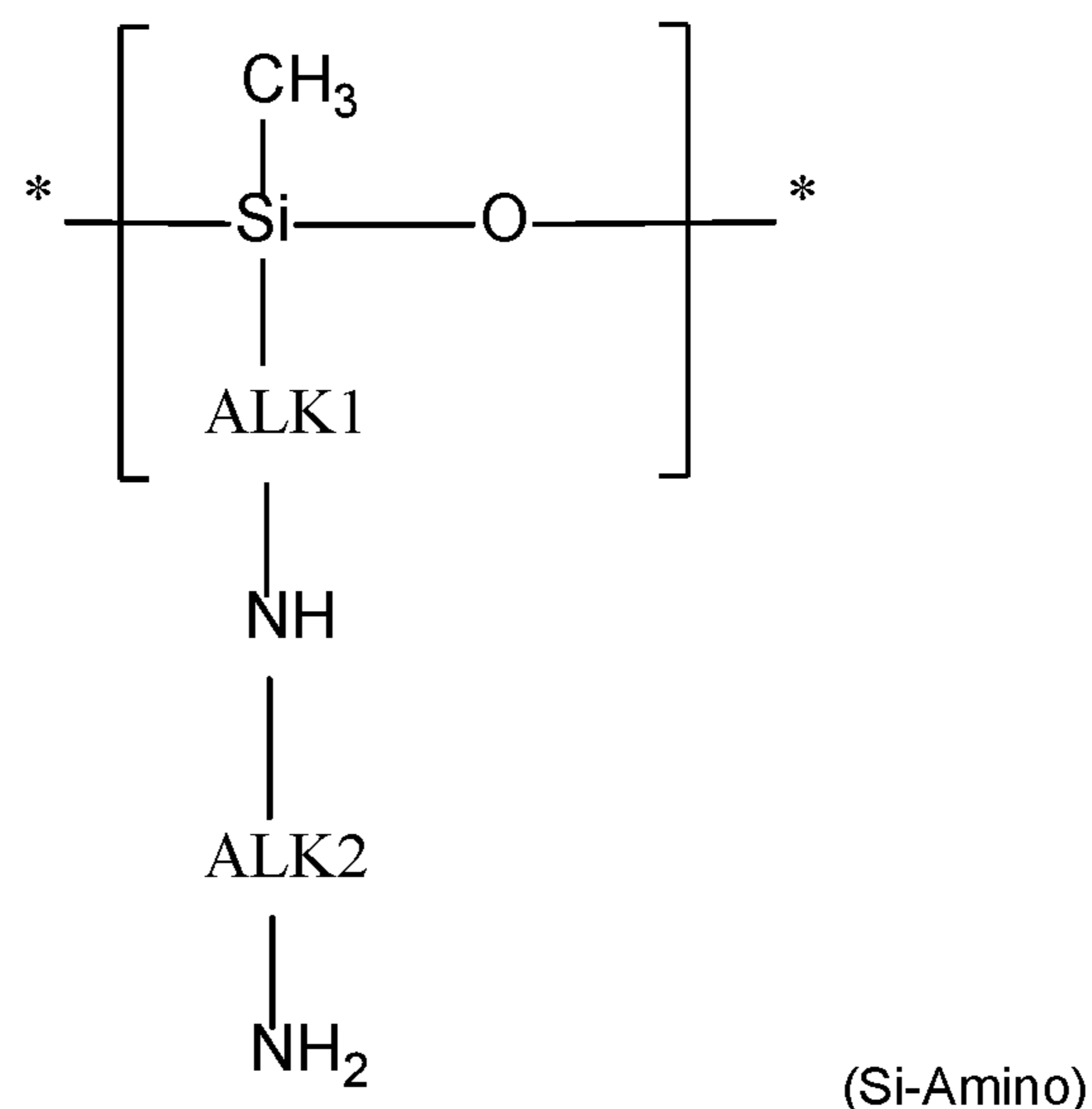
dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) mit mindestens eine sekundären Aminogruppe enthält.

Die sekundäre Aminogruppe(n) kann bzw. können sich an verschiedenen Positionen des aminofunktionalisierten Silikonpolymers befinden. Ganz besonders gute Effekt wurden gefunden, wenn ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) eingesetzt wurde, dass mindestens eine, bevorzugt mehrere Struktureinheiten der Formel (Si-Amino) besitzt.



In den Struktureinheiten der Formel (Si-Amino) steht die Kürzel ALK1 und ALK2 unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) enthält, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (Si-Amino) umfasst,



wobei

ALK1 und ALK2 unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe stehen.

Die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Position geben hierbei jeweils die Bindung zu weiteren Struktureinheiten des Silikonpolymers an. Beispielsweise kann das dem Stern benachbarte Silicium-Atom an ein weiteres Sauerstoffatom gebunden sein, und das dem Stern benachbarte Sauerstoffatom kann an ein weiteres Siliciumatom oder auch an eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe gebunden sein.

Eine zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe kann alternativ auch als eine divalente oder zweibindige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe bezeichnet werden, womit gemeint ist, dass jede Gruppierung ALK1 bzw. AK2 zwei Bindungen eingehen kann.

Im Fall von ALK1 erfolgt eine Bindung vom Silicium-Atom zur Gruppierung ALK1, und die zweite Bindung besteht zwischen ALK1 und der sekundären Aminogruppe.

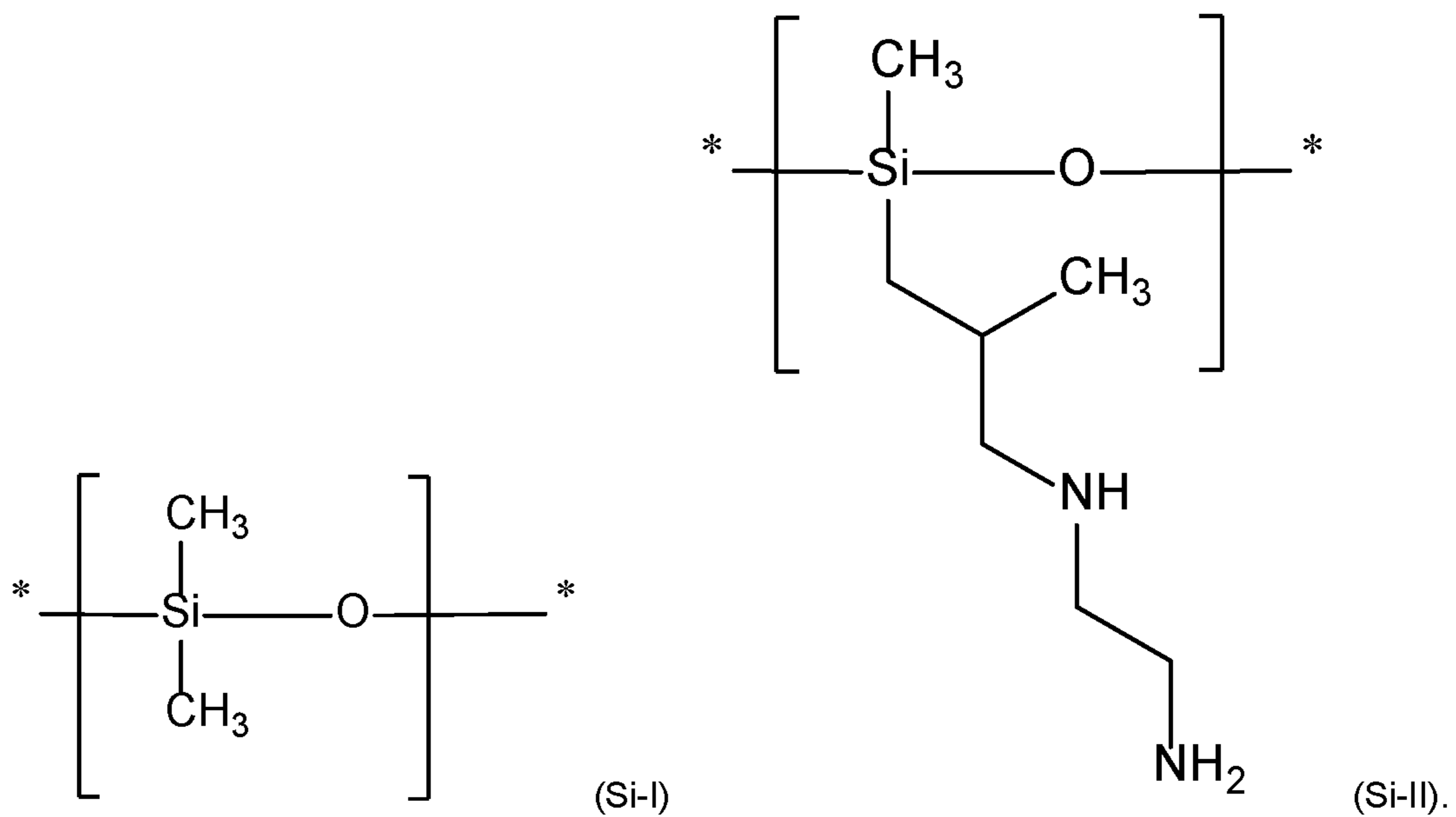
Im Fall von ALK2 erfolgt eine Bindung von der sekundären Aminogruppe zur Gruppierung ALK2, und die zweite Bindung besteht zwischen ALK2 und der primären Aminogruppe.

Beispiele für eine lineare zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe sind beispielsweise die Methylen-gruppe (-CH<sub>2</sub>-), die Ethylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), die Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) und die Butylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). Die Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ist besonders bevorzugt. Ab einer Kettenlänge von 3 C-Atomen können zweiwertige Alkylengruppen auch verzweigt sein. Beispiele für verzweigte, zweiwertige C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppen sind (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>-)) und (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-).

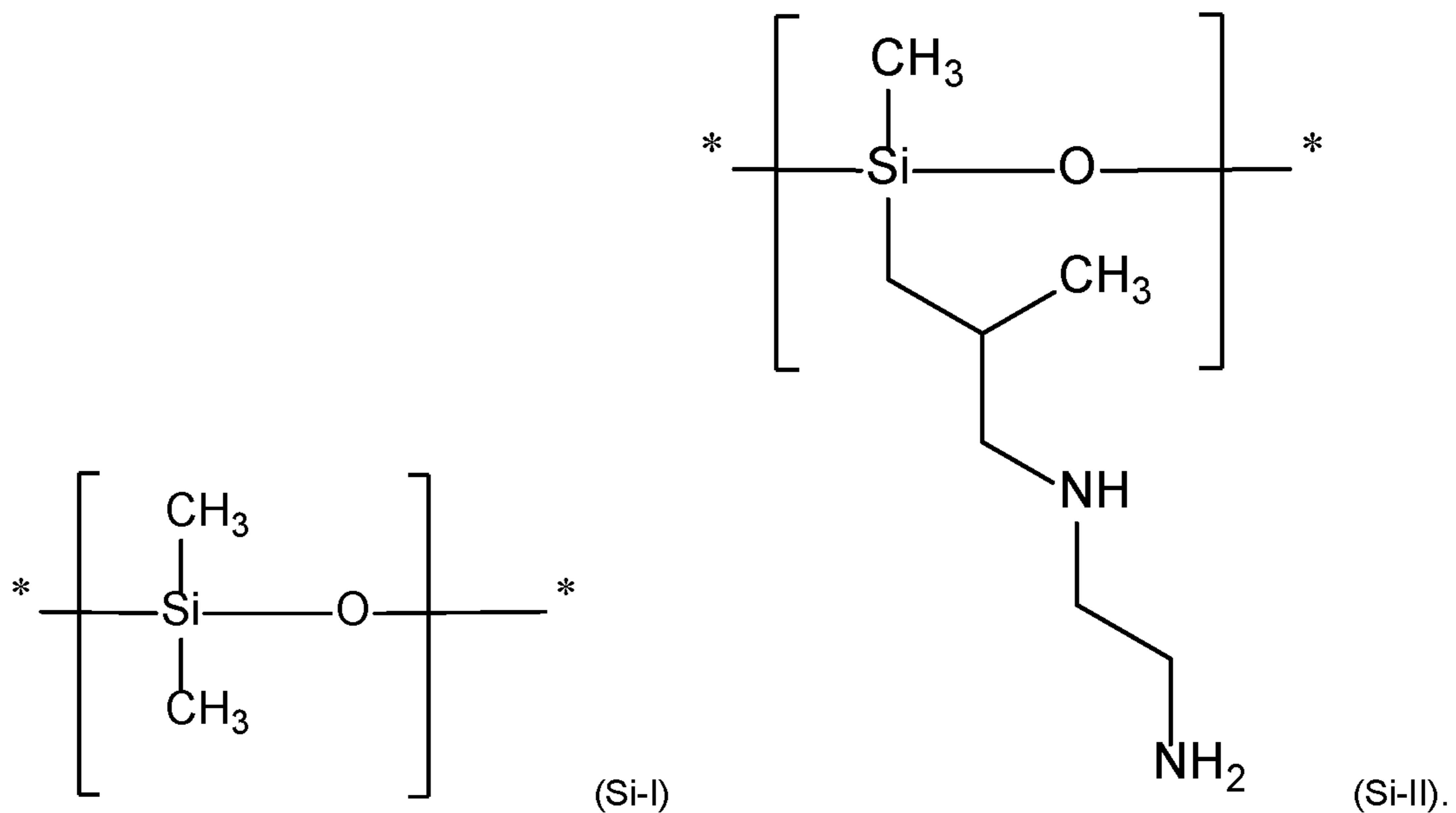
In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform stellen die Struktureinheiten der Formel (Si-Amino) Wiederholungseinheiten im aminofunktionalisierten Silikonpolymer (a1) dar, so dass das Silikonpolymer mehrerer Struktureinheiten der Formel (Si-Amino) umfasst.

Im Folgenden werden besonders gut geeignete aminofunktionalisierte Silikonpolymere (a1) mit mindestens einer sekundären Aminogruppe aufgelistet.

Färbungen mit den allerbesten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Mittel (a) auf dem keratinischen Material appliziert wurde, das mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) enthält, das Struktureinheiten der Formel (Si-I) und der Formel (Si-II) umfasst

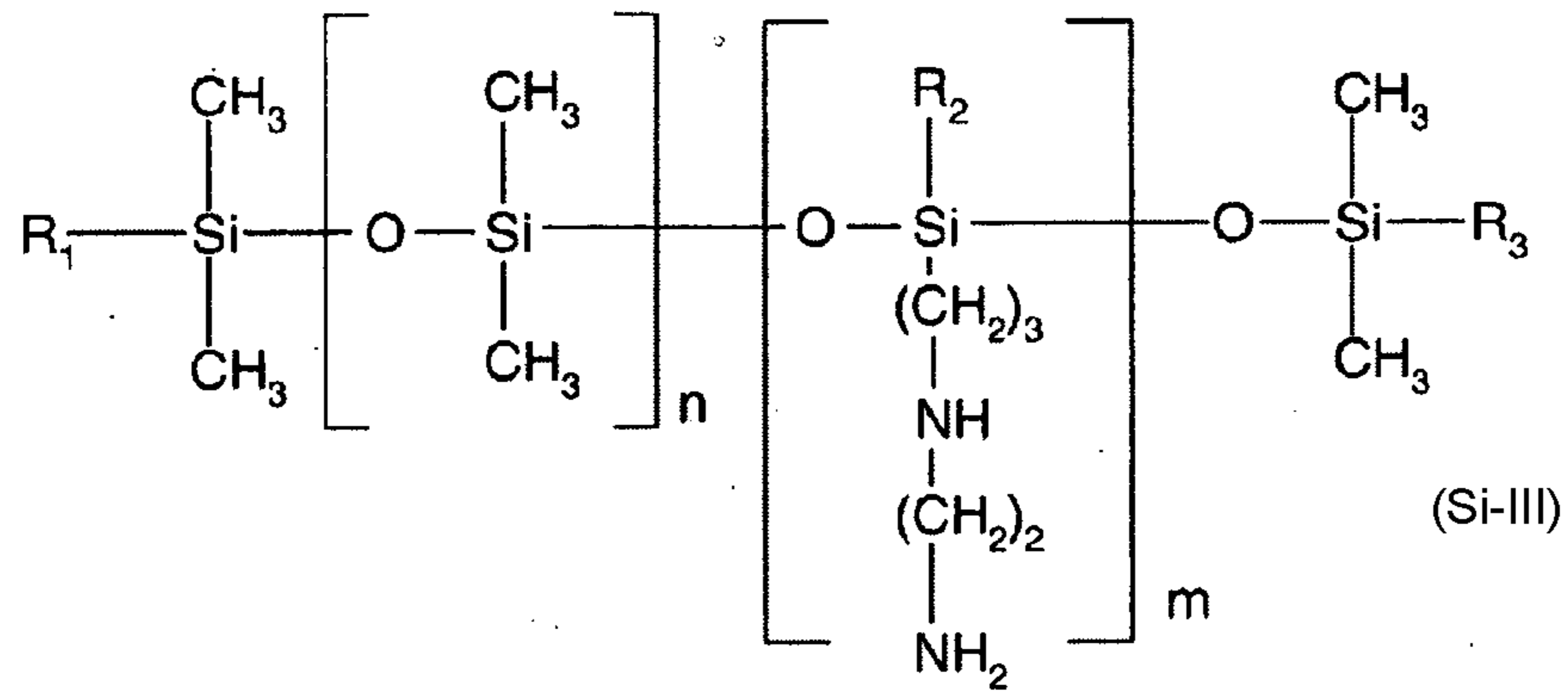


In einer weiteren explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) enthält, das Struktureinheiten der Formel (Si-I) und der Formel (Si-II) umfasst



Ein entsprechendes aminofunktionalisiertes Silikonpolymer mit den Struktureinheiten (Si-I) und (Si-II) ist beispielweise das Handelsprodukt DC 2-8566 bzw. Dowsil 2-8566 Amino Fluid, das von der Firma Dow Chemical Company kommerziell vertrieben wird und welches die Benennung „Siloxanes and Silicones, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-2-methylpropyl Me, Di-Me-Siloxane“ sowie die CAS-Nummer 106842-44-8 trägt.

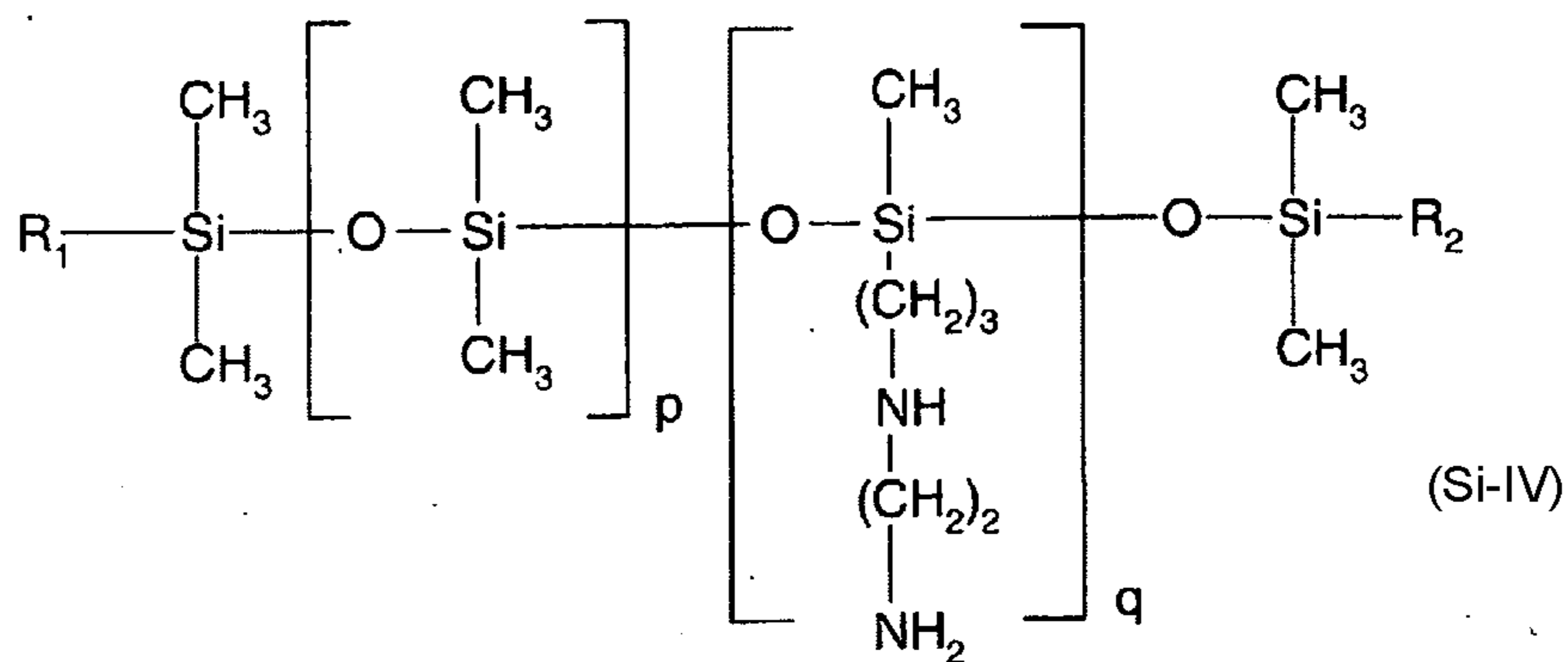
Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionelles Silikonpolymer (a1) der Formel der Formel (Si-III) enthält,



wobei

- m und n bedeuten Zahlen, die so gewählt sind, daß die Summe (n + m) im Bereich von 1 bis 1000 liegt,
- n ist eine Zahl im Bereich von 0 bis 999 und m ist eine Zahl im Bereich von 1 bis 1000,
- R1, R2 und R3, die gleich oder verschieden sind, bedeuten eine Hydroxygruppe oder eine C1-4-Alkoxygruppe,
- wobei mindestens eine der Gruppen R1 bis R3 eine Hydroxygruppe bedeutet;

Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionelles Silikonpolymer (a1) der Formel der Formel (Si-IV) enthält,



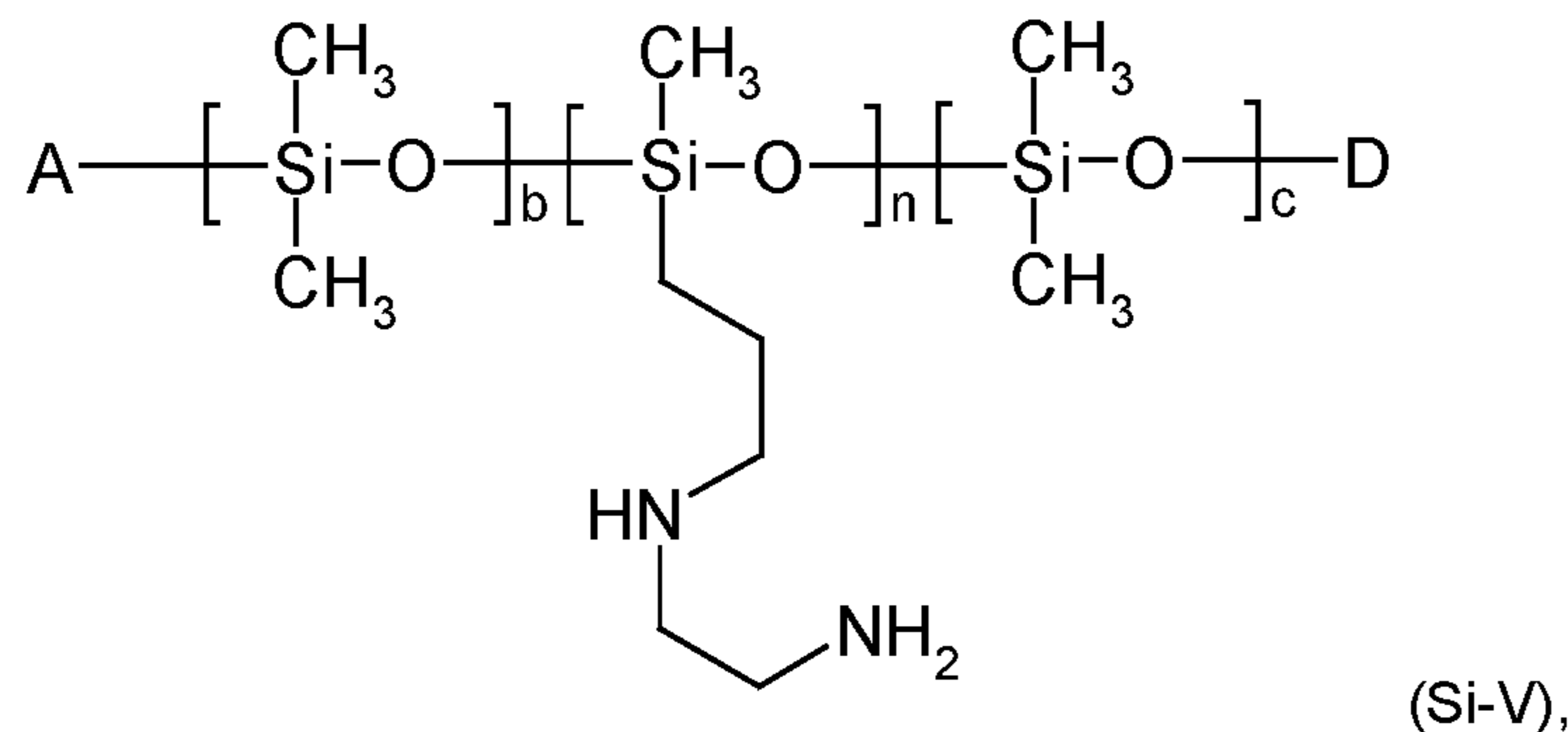
in der

- p und q bedeuten Zahlen, die so gewählt sind, daß die Summe (p + q) im Bereich von 1 bis 1000 liegt,
- p ist eine Zahl im Bereich von 0 bis 999 und q ist eine Zahl im Bereich von 1 bis 1000,

- R1 und R2, die verschieden sind, bedeuten eine Hydroxygruppe oder eine C1-4-Alkoxygruppe, wobei mindestens eine der Gruppen R1 bis R2 eine Hydroxygruppe bedeutet.

Die Silikone der Formeln (Si-III) und (Si-IV) unterscheiden sich durch die Gruppierung am Si-Atom, das die stickstoffhaltige Gruppe trägt: In Formel (Si-III) bedeutet R2 eine Hydroxygruppe oder eine C1-4-Alkoxygruppe, während der Rest in Formel (Si-IV) eine Methylgruppe ist. Die einzelnen Si-Gruppierungen, die mit den Indices m und n bzw. p und q gekennzeichnet sind, müssen nicht als Blöcke vorliegen, vielmehr können die einzelnen Einheiten auch statistisch verteilt vorliegen, d.h. in den Formeln (Si-III) und (Si-IV) ist nicht zwingend jedes R1-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe an eine –[O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]–Gruppierung gebunden.

Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die gewünschten Effekte haben sich auch erfindungsgemäßen Mittel erwiesen, welche mindestens ein aminofunktionelles Silikonpolymer (a1) der Formel der Formel (Si-V) enthalten



in der

- A für eine Gruppe –OH, –O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, –O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, –O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> steht,  
 D für eine Gruppe –H, –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> steht,  
 b, n und c für ganze Zahlen zwischen 0 und 1000 stehen,  
 mit den Maßgaben
- n > 0 und b + c > 0
  - mindestens eine der Bedingungen A = -OH bzw. D = -H ist erfüllt.

In der vorstehend genannten Formel (Si-V) sind die einzelnen Siloxaneinheiten mit den Indices b, c und n statistisch verteilt, d.h. es muß sich nicht zwingend um Blockcopolymere handeln.

Das Mittel (a) kann weiterhin auch ein oder mehrere verschiedene aminofunktionalisierte Silikonpolymere enthalten, die durch die Formel (Si-VI)



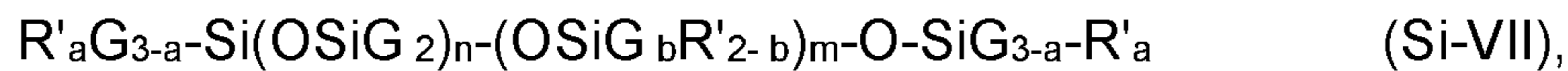
beschrieben werden, wobei in der obigen Formel R ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist, Q ein polarer Rest der allgemeinen Formel  $-R^1HZ$  ist, worin  $R^1$  eine zweiwertige, verbindende Gruppe ist, die an Wasserstoff und den Rest Z gebunden ist, zusammengesetzt aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen oder Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatomen, und Z ein organischer, aminofunktioneller Rest ist, der mindestens eine aminofunktionelle Gruppe enthält; "a" Werte im Bereich von etwa 0 bis etwa 2 annimmt, "b" Werte im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 annimmt, "a" + "b" kleiner als oder gleich 3 ist, und "c" eine Zahl im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 ist, und x eine Zahl im Bereich von 1 bis etwa 2.000, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 50 und am bevorzugtesten von etwa 3 bis etwa 25 ist, und y eine Zahl im Bereich von etwa 20 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 125 bis etwa 10.000 und am bevorzugtesten von etwa 150 bis etwa 1.000 ist, und M eine geeignete Silicon-Endgruppe ist, wie sie im Stand der Technik bekannt ist, vorzugsweise Trimethylsiloxy. Nicht einschränkende Beispiele der durch R repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Amyl, Isoamyl, Hexyl, Isohexyl und ähnliche; Alkenylreste, wie Vinyl, Halogenvinyl, Alkylvinyl, Allyl, Halogenallyl, Alkylallyl; Cycloalkylreste, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und ähnliche; Phenylreste, Benzylreste, Halogenkohlenwasserstoffreste, wie 3-Chlorpropyl, 4-Brombutyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, Chlorcyclohexyl, Bromphenyl, Chlorphenyl und ähnliche sowie schwefelhaltige Reste, wie Mercaptoethyl, Mercaptopropyl, Mercaptohexyl, Mercaptophenyl und ähnliche ein; vorzugsweise ist R ein Alkylrest, der 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen enthält, und am bevorzugtesten ist R Methyl. Beispiele von  $R^1$  schließen Methylen, Ethylen, Propylen, Hexamethylen, Decamethylen,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ , Phenylen, Naphthylen,  $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2OCH_2-$ ,  $-OCH_2CH_2-$ ,  $-OCH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)C(O)OCH_2-$ ,  $-(CH_2)_3CC(O)OCH_2CH_2-$ ,  $-C_6H_4C_6H_4-$ ,  $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$ ; und  $-(CH_2)_3C(O)SCH_2CH_2-$  ein.

Z ist ein organischer, aminofunktioneller Rest, enthaltend mindestens eine funktionelle Aminogruppe. Eine mögliche Formel für Z ist  $NH(CH_2)_zNH_2$ , worin z 1 oder mehr ist. Eine andere mögliche Formel für Z ist  $-NH(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NH$ , worin sowohl z als auch zz unabhängig 1 oder mehr sind, wobei diese Struktur Diamino-Ringstrukturen umfaßt, wie Piperazinyl. Z ist am bevorzugtesten ein  $-NHCH_2CH_2NH_2$ -Rest. Eine andere mögliche Formel für Z ist  $-N(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NX_2$  oder  $-NX_2$ , worin jedes X von  $X_2$  unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und zz 0 ist.

Q ist am bevorzugtesten ein polarer, aminofunktioneller Rest der Formel  $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ . In den Formeln nimmt "a" Werte im Bereich von etwa 0 bis etwa 2 an, "b" nimmt Werte im Bereich von etwa 2 bis etwa 3 an, "a" + "b" ist kleiner als oder gleich 3, und "c" ist eine Zahl im Bereich von etwa 1 bis etwa 3. Das molare Verhältnis der  $R_aQ_bSiO_{(4-a-b)/2}$ -Einheiten zu den  $R_cSiO_{(4-c)/2}$ -Einheiten liegt im Bereich von etwa 1 : 2 bis 1 : 65, vorzugsweise von etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 65 und am bevorzugtesten von etwa 1 : 15 bis etwa 1 : 20. Werden ein oder mehrere Silicone der obigen Formel

eingesetzt, dann können die verschiedenen variablen Substituenten in der obigen Formel bei den verschiedenen Siliconkomponenten, die in der Siliconmischung vorhanden sind, verschieden sein.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionelles Silikonpolymer der Formel (Si-VII)



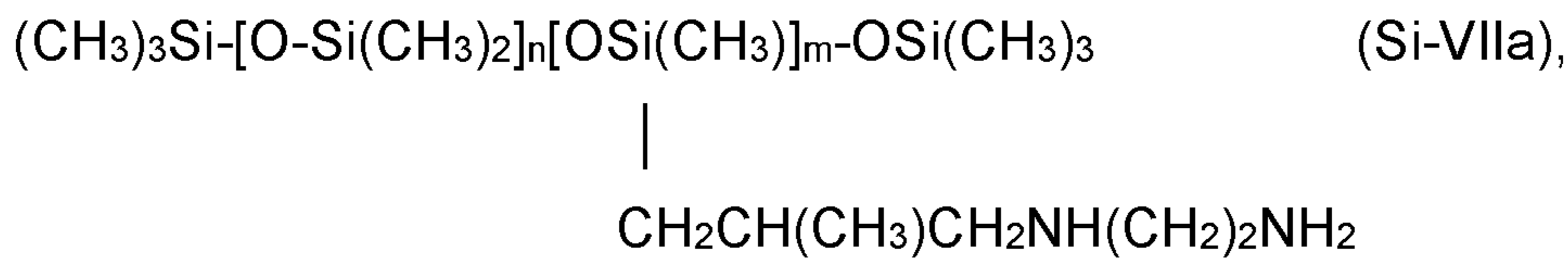
enthält, worin bedeutet:

- G ist -H, eine Phenylgruppe, -OH, -O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ;
- a steht für eine Zahl zwischen 0 und 3, insbesondere 0;
- b steht für eine Zahl zwischen 0 und 1, insbesondere 1,
- m und n sind Zahlen, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt,
- R' ist ein monovalenter Rest ausgewählt aus
  - o -Q-N(R'')-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(R'')<sub>2</sub>
  - o -Q-N(R'')<sub>2</sub>
  - o -Q-N<sup>+</sup>(R'')<sub>3</sub>A<sup>-</sup>
  - o -Q-N<sup>+</sup>H(R'')<sub>2</sub> A<sup>-</sup>
  - o -Q-N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>(R'')A<sup>-</sup>
  - o -Q-N(R'')-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>R''H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>,

wobei jedes Q für eine chemische Bindung, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- steht,

R'' für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe -H, -Phenyl, -Benzyl, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)Ph, der C<sub>1-20</sub>-Alkylreste, vorzugsweise -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, steht und A ein Anion repräsentiert, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid oder Methosulfat.

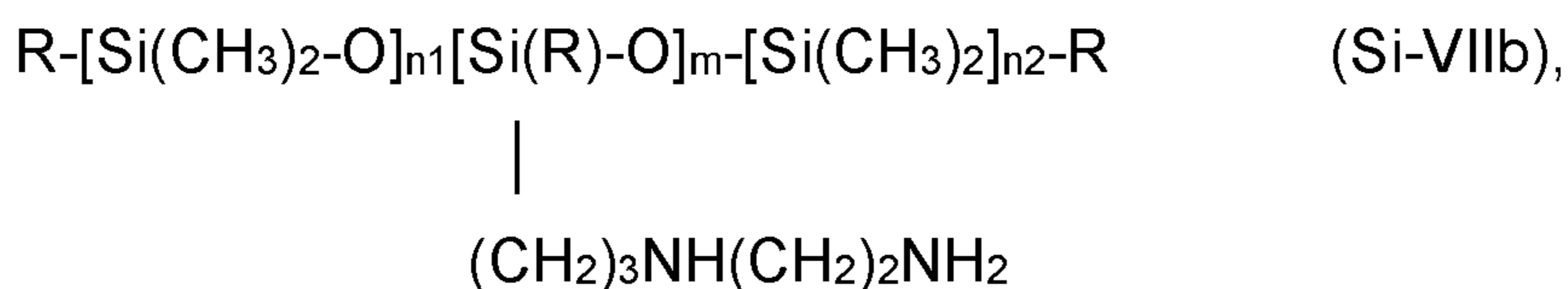
Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch, dass es mindestens ein aminofunktionelles Silikonpolymer (a1) der Formel (Si-VIIa) enthält,



worin m und n Zahlen sind, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese Silicone werden nach der INCI-Deklaration als Trimethylsilylamodimethicone bezeichnet.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionelles Silikonpolymer (a1) der Formel (Si-VIIb) enthält

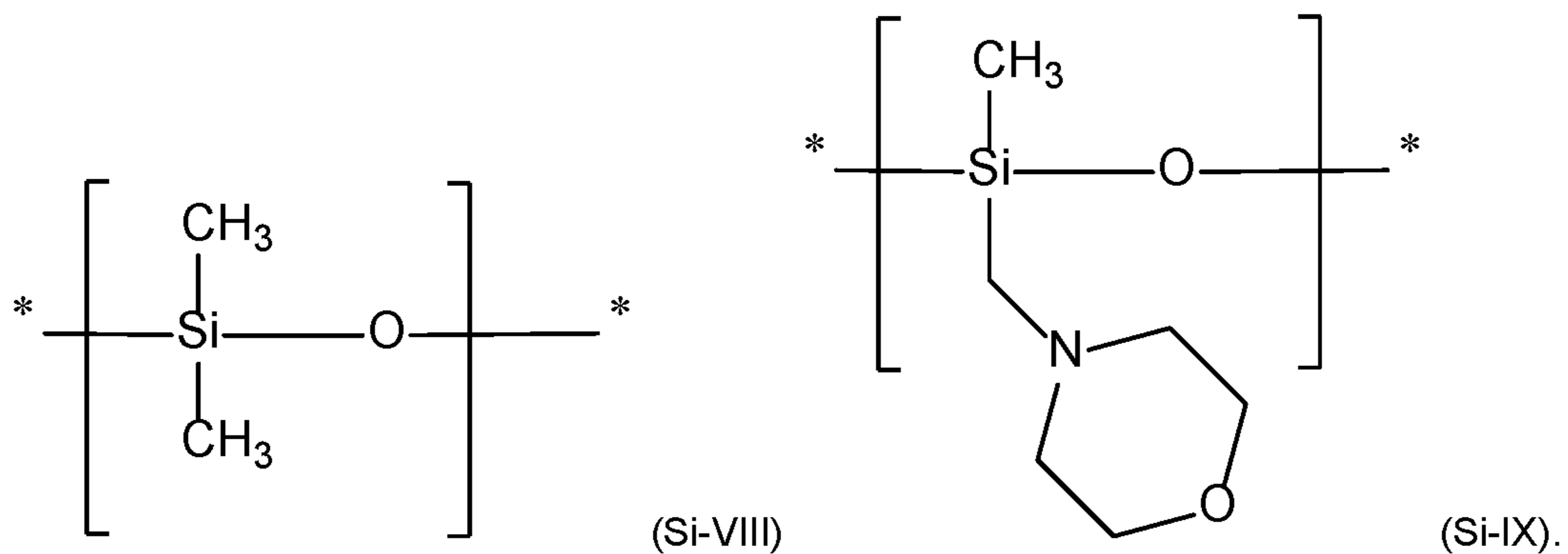


enthalten, worin R für –OH, –O-CH<sub>3</sub> oder eine –CH<sub>3</sub>-Gruppe steht und m, n<sub>1</sub> und n<sub>2</sub> Zahlen sind, deren Summe (m + n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub>) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei die Summe (n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub>) vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese aminofunktionalisierten Siliconpolymere werden nach der INCI-Deklaration als Amomodimethicone bezeichnet.

Unabhängig davon, welche aminofunktionellen Silicone eingesetzt werden, sind erfindungsgemäße Mittel (a) bevorzugt, die ein aminofunktionelles Silikonpolymer enthalten, dessen Aminzahl oberhalb von 0,25 meq/g, vorzugsweise oberhalb von 0,3 meq/g und insbesondere oberhalb von 0,4 meq/g liegt. Die Aminzahl steht dabei für die Milli-Äquivalente Amin pro Gramm des aminofunktionellen Silicons. Sie kann durch Titration ermittelt und auch in der Einheit mg KOH/g angegeben werden.

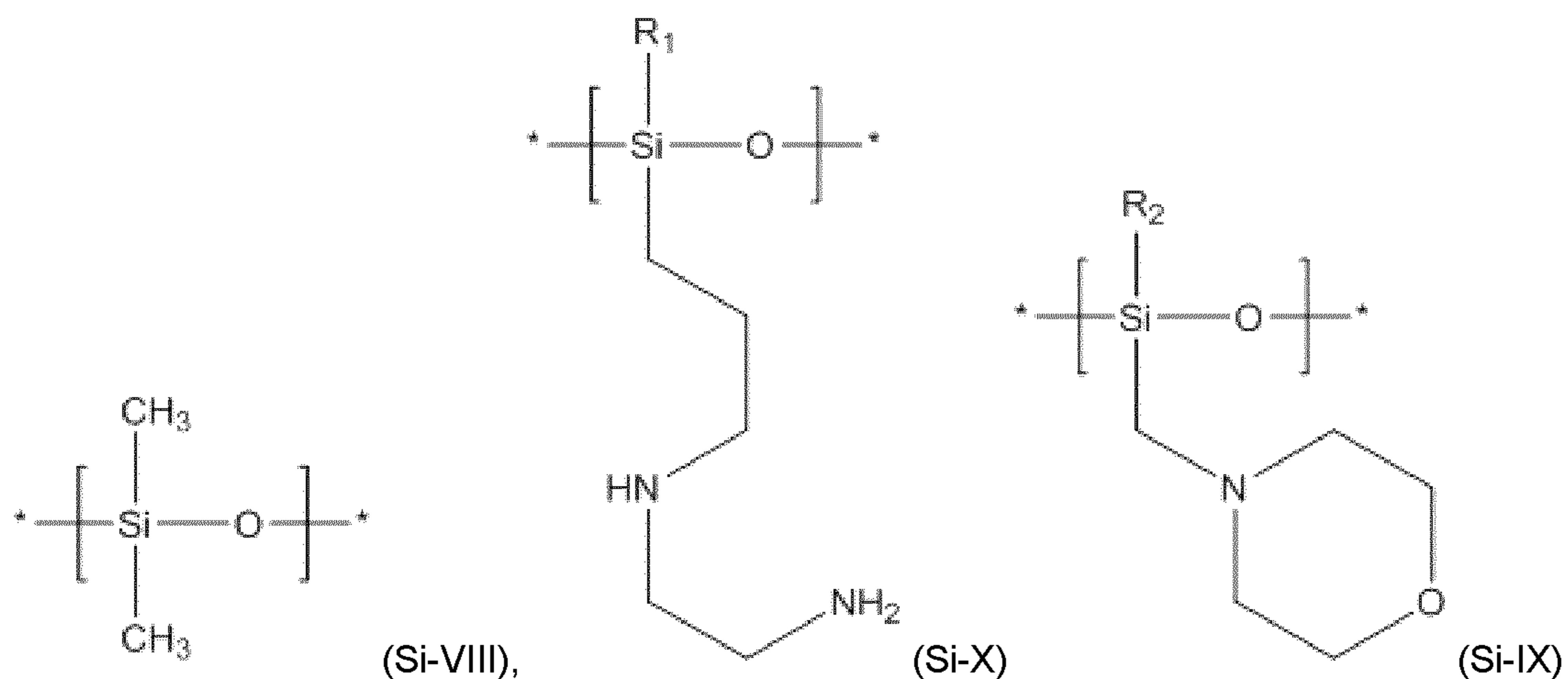
Weiterhin sind auch Mittel (a) geeignet, welche ein spezielles 4-Morpholinomethyl-substituiertes Silikonpolymer (a1) enthielten. Dieses aminofunktionalisierte Silikonpolymer umfasst Struktureinheiten der Formeln (SI-VIII) und der Formel (Si-IX)



.Entsprechende 4-Morpholinomethyl-substituiertes Silikonpolymere werden im folgenden beschrieben.

Ein entsprechendes aminofunktionalisiertes Silikonpolymer ist unter dem Namen Amodimethicone/Morpholinomethyl Silsesquioxane Copolymer bekannt und in Form des Rohstoffes Belsil ADM 8301 E von Wacker kommerziell erhältlich.

Als 4-morpholinomethyl-substituiertes Silikon kann beispielsweise ein Silikon eingesetzt werden, welches Struktureinheiten der Formeln (Si-VIII), (Si-IX) und (Si-X) aufweist

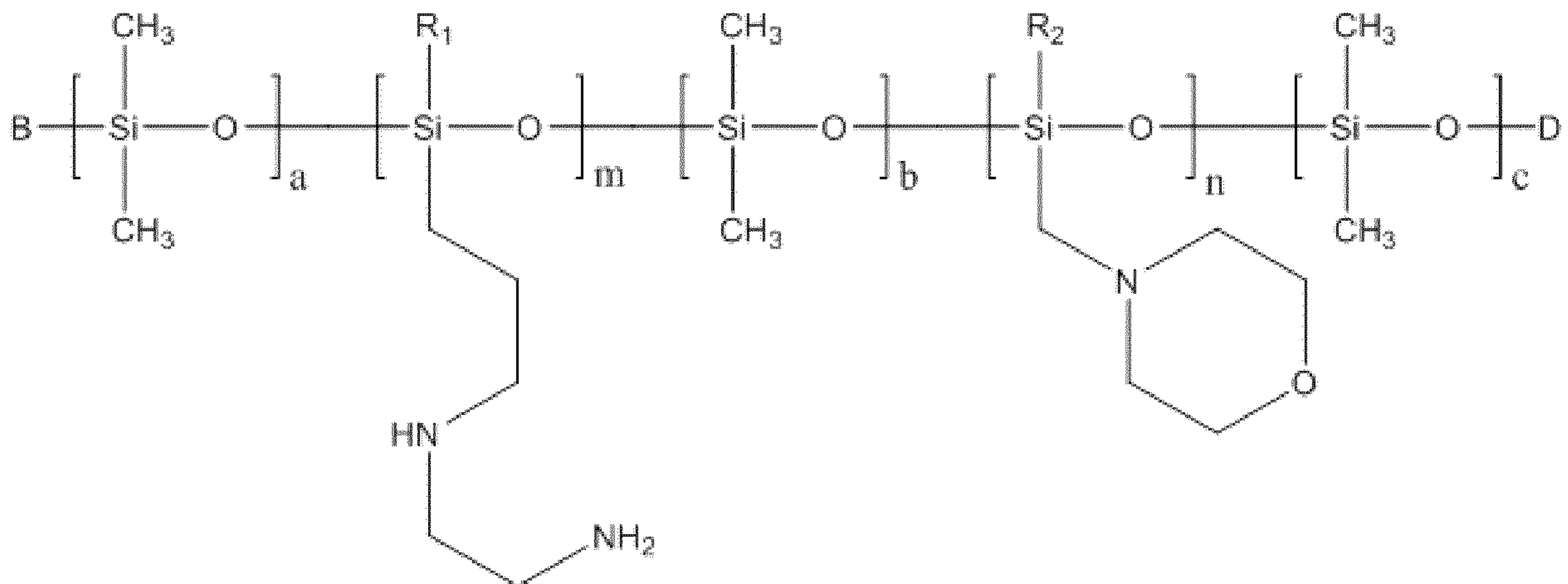


in denen

R1 für  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , oder  $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  steht;

R2 für  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ , oder  $-\text{OCH}_3$  steht.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel (a) enthalten mindestens ein 4-morpholinomethyl-substituiertes Silikon der Formel (Si-XI)



(Si-XI)

in der

R1 für  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , oder  $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  steht;

R2 für  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ , oder  $-\text{OCH}_3$  steht.

B für eine Gruppe  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$  steht,

D für eine Gruppe  $-\text{H}$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$  steht,

a, b und c unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 0 und 1000 stehen, mit der Maßgabe  $a + b + c > 0$

m und n unabhängig voneinander für ganze, Zahlen zwischen 1 und 1000 stehen

mit den Maßgabe, daß

- mindestens eine der Bedingungen  $B = -\text{OH}$  bzw.  $D = -\text{H}$  erfüllt ist,
- die Einheiten a, b, c, m und n statistisch oder blockweise im Molekül verteilt vorliegen.

Strukturformel (Si-XI) soll verdeutlichen, daß die Siloxangruppen n und m nicht zwingend direkt an eine Endgruppierung B bzw. D gebunden sein müssen. Vielmehr gilt in bevorzugten Formeln (Si-VI)  $a > 0$  oder  $b > 0$  und in besonders bevorzugten Formeln (Si-VI)  $a > 0$  und  $c > 0$ , d.h. die terminale Gruppierung B bzw. D ist vorzugsweise an eine Dimethylsiloxy-Gruppierung gebunden. Auch in Formel (Si-VI) sind die Siloxaneinheiten a, b, c, m und n vorzugsweise statistisch verteilt.

Die durch Formel (Si-VI) dargestellten erfindungsgemäß eingesetzten Silikone können trimethylsilyl-terminiert sein ( $D$  oder  $B = -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), sie können aber auch zweiseitig dimethylsilylhydroxy- oder einseitig dimethylsilylhydroxy- und dimethylsilylmethoxy-terminiert sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt eingesetzte Silikone sind ausgewählt aus Silikonen, in denen

$B = -\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  und  $D = -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

$B = -\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  und  $D = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

$B = -\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  und  $D = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$

$B = -\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $D = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

$B = -\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$  und  $D = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

bedeutet. Diese Silikone führen zu exorbitanten Verbesserungen der Haareigenschaften der mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelten Haare, und zu einem gravierend verbesserten Schutz bei oxidativer Behandlung.

Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das erfindungsgemäße Mittel das oder die aminofunktionalisierten Silikonpolymere (a1) in bestimmten Mengenbereichen enthält. Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,3 bis 3,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,4 bis 2,5 Gew.-% enthält.

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - ein oder mehrere aminofunktionalisierte Silikonpolymere (a1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,3 bis 3,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,4 bis 2,5 Gew.-% enthält.

#### Pigmente (a2)

Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente (a2).

Unter farbgebenden Verbindungen werden im Sinne der Erfindung Substanzen verstanden, die in der Lage sind, dem Keratinmaterial eine Färbung zu verleihen. Erfindungsgemäße werden die farbgebenden Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente ausgewählt.

Unter Pigmenten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden farbgebende Verbindungen verstanden, welche bei 25 °C in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 0,5 g/L, bevorzugt von weniger als 0,1 g/L, noch weiter bevorzugt von weniger als 0,05 g/L besitzen. Die Wasserlöslichkeit kann beispielsweise mittels der nachfolgend beschriebenen Methode erfolgen: 0,5 g des Pigments werden in einem Becherglas abgewogen. Ein Rührfisch wird hinzugefügt. Dann wird ein Liter destilliertes Wasser hinzugegeben. Dieses Gemisch wird unter Rühren auf einem Magnetrührer für eine Stunde auf 25 °C erhitzt. Sind in der Mischung nach diesem Zeitraum noch ungelöste Bestandteile des Pigments sichtbar, so liegt die Löslichkeit des Pigments unterhalb von 0,5 g/L. Sofern sich die Pigment-Wasser-Mischung aufgrund der hohen Intensität des gegebenenfalls feindispersiert vorliegenden Pigments nicht visuell beurteilen lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier ein Anteil an ungelösten Pigmenten zurück, so liegt die Löslichkeit des Pigments unterhalb von 0,5 g/L.

Geeignete Farbpigmente können anorganischen und/oder organischen Ursprungs sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine farbgebende Verbindung (a2) aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Pigmente enthält.

Bevorzugte Farbpigmente sind ausgewählt aus synthetischen oder natürlichen anorganischen Pigmenten. Anorganische Farbpigmente natürlichen Ursprungs können beispielsweise aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit hergestellt werden. Weiterhin können als anorganische Farbpigmente Schwarzpigmente wie z. B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z. B. Ultramarin oder Eisenoxidrot sowie Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind farbige Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und/oder -molybdate. Insbesondere bevorzugte Farbpigmente sind schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI77510) und/oder Carmine (Cochineal).

Erfindungsgemäß ebenfalls besonders bevorzugte Farbpigmente sind farbige Perlglanzpigmente. Diese basieren üblicherweise auf Mica- und/oder Glimmerbasis und können mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sein. Glimmer gehört zu den Schicht-Silicaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Silicate sind Muscovit, Phlogopit, Paragonit, Biotit, Lepidolith und Margarit. Zur Herstellung der Perlglanzpigmente in Verbindung mit Metalloxiden wird der Glimmer, überwiegend Muscovit oder Phlogopit, mit einem Metalloxid beschichtet.

Alternativ zu natürlichem Glimmer kann auch ggfs. mit einem oder mehrere Metalloxide(en) beschichtetes, synthetisches Mica als Perlglanzpigment verwendet werden. Besonders bevorzugte Perlglanzpigmente basieren auf natürlichem oder synthetischem Mica (Glimmer) und sind mit einem oder mehreren der zuvor genannten Metalloxide beschichtet. Die Farbe der jeweiligen Pigmente kann durch Variation der Schichtdicke des oder der Metalloxids(e) variiert werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens anorganisches Pigment (a2) enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbigen Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Pigment (a2) enthält, das ausgewählt ist aus Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit einem oder mehreren Metalloxiden aus der Gruppe aus Titandioxid (CI 77891), schwarzem Eisenoxid (CI 77499), gelbem Eisenoxid (CI 77492), rotem und/oder braunem Eisenoxid (CI 77491, CI 77499), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Chromoxid (CI 77288) und/oder Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510) beschichtet sind.

Beispiele für besonders geeignete Farbpigmente sind im Handel beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Rona®, Colorona®, Xirona®, Dichrona® und Timiron® von der Firma Merck, Ariabel® und Unipure® von der Firma Sensient, Prestige® von der Firma Eckart Cosmetic Colors und Sunshine® von der Firma Sunstar erhältlich.

Ganz besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Colorona® sind beispielsweise:

Colorona Copper, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Passion Orange, Merck, Mica, CI 77491 (Iron Oxides), Alumina

Colorona Patina Silver, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE)

Colorona RY, Merck, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), MICA, CI 75470 (CARMINE)

Colorona Oriental Beige, Merck, MICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Dark Blue, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, FERRIC FERROCYANIDE

Colorona Chameleon, Merck, CI 77491 (IRON OXIDES), MICA

Colorona Aborigine Amber, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE)

Colorona Blackstar Blue, Merck, CI 77499 (IRON OXIDES), MICA

Colorona Patagonian Purple, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77510 (FERRIC FERROCYANIDE)

Colorona Red Brown, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE)

Colorona Russet, Merck, CI 77491 (TITANIUM DIOXIDE), MICA, CI 77891 (IRON OXIDES)

Colorona Imperial Red, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE (CI 77891), D&C RED NO. 30 (CI 73360)

Colorona Majestic Green, Merck, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), MICA, CI 77288 (CHROMIUM OXIDE GREENS)

Colorona Light Blue, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE (CI 77891), FERRIC FERROCYANIDE (CI 77510)

Colorona Red Gold, Merck, MICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Gold Plus MP 25, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE (CI 77891), IRON OXIDES (CI 77491)

Colorona Carmine Red, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, CARMINE

Colorona Blackstar Green, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES)

Colorona Bordeaux, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)  
Colorona Bronze, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)  
Colorona Bronze Fine, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)  
Colorona Fine Gold MP 20, Merck, MICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)  
Colorona Sienna Fine, Merck, CI 77491 (IRON OXIDES), MICA  
Colorona Sienna, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)  
Colorona Precious Gold, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium dioxide), Silica, CI 77491 (Iron oxides), Tin oxide  
Colorona Sun Gold Sparkle MP 29, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, IRON OXIDES, MICA, CI 77891, CI 77491 (EU)  
Colorona Mica Black, Merck, CI 77499 (Iron oxides), Mica, CI 77891 (Titanium dioxide)  
Colorona Bright Gold, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium dioxide), CI 77491 (Iron oxides)  
Colorona Blackstar Gold, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES)

Weiterhin besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Xirona® sind beispielsweise:

Xirona Golden Sky, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide  
Xirona Caribbean Blue, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Silica, Tin Oxide  
Xirona Kiwi Rose, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide  
Xirona Magic Mauve, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide.

Zudem sind besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Unipure® beispielsweise:

Unipure Red LC 381 EM, Sensient CI 77491 (Iron Oxides), Silica  
Unipure Black LC 989 EM, Sensient, CI 77499 (Iron Oxides), Silica  
Unipure Yellow LC 182 EM, Sensient, CI 77492 (Iron Oxides), Silica

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Mittel auch ein oder mehrere farbgebende Verbindungen (a2) aus der Gruppe der organischen Pigmente enthalten

Bei den erfindungsgemäßen organischen Pigmenten handelt es sich um entsprechend unlösliche, organische Farbstoffe oder Farblacke, die beispielsweise aus der Gruppe der Nitroso-, Nitro- Azo-, Xanthen-, Anthrachinon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Chinacridon-, Perinon-, Perylen-, Diketo-pyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindido-, Dioxazin-, und/oder Triarylmethan-Verbindungen ausgewählt sein können.

Als besonders gut geeignete organische Pigmente können beispielsweise Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blaue Pigmente mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI

69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelbe Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grüne Pigmente mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orange Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, rote Pigmente mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915 und/oder CI 75470 genannt werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein organisches Pigment (a2) enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blaue Pigmente mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelbe Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grüne Pigmente mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orange Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, rote Pigmente mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915 und/oder CI 75470.

Bei dem organischen Pigment kann es sich weiterhin auch um einen Farblack handeln. Unter der Bezeichnung Farblack wird im Sinn der Erfindung Partikel verstanden, welche eine Schicht aus absorbierten Farbstoffen umfassen, wobei die Einheit aus Partikel und Farbstoff unter den o.g. Bedingungen unlöslich ist. Bei den Partikeln kann es sich beispielsweise um anorganische Substrate handeln, die Aluminium, Silica, Calciumborosilikat, Calciumaluminiumborosilikat oder auch Aluminium sein können.

Als Farblack kann beispielsweise der Alizarin-Farblack eingesetzt werden.

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Licht- und Temperaturbeständigkeit ist die Verwendung der zuvor genannten Pigmente in dem Mittel ganz besonders bevorzugt. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die eingesetzten Pigmente eine bestimmte Teilchengröße aufweisen. Es ist daher erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn das mindestens eine Pigment eine mittlere Teilchengröße  $D_{50}$  von 1,0 bis 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 5,0 bis 45  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 10 bis 40  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 14 bis 30  $\mu\text{m}$ , aufweist. Die mittlere Teilchengröße  $D_{50}$  kann beispielsweise unter Verwendung von dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt werden.

Das bzw. die Pigmente (a2) stellen den zweiten wesentlichen des erfindungsgemäßen Mittels dar und werden bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen im Mittel eingesetzt. Besonders gute Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Mittel - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - ein

oder mehrere Pigmente (a2) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 1,5 Gew.-% enthielt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – ein oder mehrere Pigmente (a2) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 1,5 Gew.-% enthält.

Als weiteren optionalen Bestandteil könnten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich auch noch einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Bei direktziehenden Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffe, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone, Triarylmethanfarbstoffe oder Indophenole.

Die direktziehenden Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L und sind daher nicht als Pigmente anzusehen. Bevorzugt besitzen die direktziehenden Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1,0 g/L.

Direktziehende Farbstoffe können in anionische, kationische und nichtionische direktziehende Farbstoffe unterteilt werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet sein, dass es zusätzlich mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und kationischen direktziehenden Farbstoffe enthält.

Geeignete kationische direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, HC Blue 16, Basic Violet 2 und Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 16, Basic Blue 347 (Cationic Blue 347 / Dystar), HC Blue No. 16, Basic Blue 99, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Yellow 57, Basic Yellow 87, Basic Orange 31, Basic Red 51 Basic Red 76.

Als nichtionische direktziehende Farbstoffe können beispielsweise nichtionische Nitro- und Chinonfarbstoffe und neutrale Azofarbstoffe eingesetzt werden. Geeignete nichtionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9

bekanntem Verbindungen, sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

Anionische direktziehende Farbstoffe werden auch als Säurefarbstoffe bezeichnet. Unter Säurefarbstoffen werden direktziehende Farbstoffe verstanden, die mindestens eine Carbonsäuregruppierung (-COOH) und/oder eine Sulfonsäuregruppierung (-SO<sub>3</sub>H) besitzen. In Abhängigkeit vom pH-Wert liegen die protonierten Formen (-COOH, -SO<sub>3</sub>H) der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppierungen mit ihren deprotonierten Formen (-COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) im Gleichgewicht vor. Mit abnehmendem pH-Wert steigt der Anteil der protonierten Formen. Werden direktziehende Farbstoffe in Form ihrer Salze eingesetzt, so liegen die Carbonsäuregruppen bzw. Sulfonsäuregruppen in deprotonierter Form vor und sind zur Einhaltung der Elektroneutralität mit entsprechenden stöchiometrischen Äquivalente an Kationen neutralisiert. Erfindungsgemäße Säurefarbstoffe können auch in Form ihrer Natriumsalze und/oder ihrer Kaliumsalze eingesetzt werden.

Die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L und sind daher nicht als Pigmente anzusehen. Bevorzugt besitzen die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1,0 g/L.

Die Erdalkalisalze (wie beispielsweise Calciumsalze und Magnesiumsalze) bzw. Aluminiumsalze von Säurefarbstoffen besitzen oftmals eine schlechtere Löslichkeit als die entsprechenden Alkalisalze. Sofern die Löslichkeit dieser Salze unterhalb von 0,5 g/L (25 °C, 760 mmHg) liegt, fallen diese nicht unter die Definition eines direktziehenden Farbstoffes.

Ein wesentliches Merkmal der Säurefarbstoffe ist ihr Vermögen, anionische Ladungen auszubilden, wobei die hierfür verantwortlichen Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen üblicherweise an verschiedene chromophore Systeme geknüpft sind. Geeignete chromophore Systeme finden sich beispielsweise in den Strukturen von Nitrophenylendiaminen, Nitroaminophenolen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Triarylmethanfarbstoffen, Xanthen-Farbstoffen, Rhodamin-Farbstoffen, Oxazinfarbstoffen und/oder Indophenolfarbstoffen.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann ein Mittel zum Färben von keratinischem Material dadurch gekennzeichnet sein, dass es mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, der Nitroaminophenole, der

Azofarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Triarylmethanfarbstoffe, der Xanthen-Farbstoffe, der Rhodamin-Farbstoffe, der Oxazinfarbstoffen und/oder der Indophenolfarbstoffe, wobei die Farbstoffe aus der vorgenannten Gruppe jeweils mindestens eine Carbonsäuregruppe (-COOH), eine Natriumcarboxylatgruppe (-COONa), eine Kaliumcarboxylatgruppe (-COOK), eine Sulfonsäuregruppe (-SO<sub>3</sub>H) eine Natriumsulfonatgruppe (-SO<sub>3</sub>Na) und/oder eine Kaliumsulfonatgruppe (-SO<sub>3</sub>K) besitzen.

Als geeignete Säurefarbstoffe können beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen aus der folgenden Gruppe ausgewählt werden: Acid Yellow 1 (D&C Yellow 7, Citronin A, Ext. D&C Yellow No. 7, Japan Yellow 403, CI 10316, COLIPA n° B001), Acid Yellow 3 (COLIPA n° : C 54, D&C Yellow N° 10, Quinoline Yellow, E104, Food Yellow 13), Acid Yellow 9 (CI 13015), Acid Yellow 17 (CI 18965), Acid Yellow 23 (COLIPA n° C 29, Covacap Jaune W 1100 (LCW), Sicovit Tartrazine 85 E 102 (BASF), Tartrazine, Food Yellow 4, Japan Yellow 4, FD&C Yellow No. 5), Acid Yellow 36 (CI 13065), Acid Yellow 121 (CI 18690), Acid Orange 6 (CI 14270), Acid Orange 7 (2-Naphthol orange, Orange II, CI 15510, D&C Orange 4, COLIPA n° C015), Acid Orange 10 (C.I. 16230; Orange G sodium salt), Acid Orange 11 (CI 45370), Acid Orange 15 (CI 50120), Acid Orange 20 (CI 14600), Acid Orange 24 (BROWN 1; CI 20170; KATSU201; nosodiumsalt; Brown No.201; RESORCIN BROWN; ACID ORANGE 24; Japan Brown 201; D & C Brown No.1), Acid Red 14 (C.I.14720), Acid Red 18 (E124, Red 18; CI 16255), Acid Red 27 (E 123, CI 16185, C-Rot 46, Echtrot D, FD&C Red Nr.2, Food Red 9, Naphtholrot S), Acid Red 33 (Red 33, Fuchsia Red, D&C Red 33, CI 17200), Acid Red 35 (CI C.I.18065), Acid Red 51 (CI 45430, Pyrosin B, Tetraiodfluorescein, Eosin J, Iodeosin), Acid Red 52 (CI 45100, Food Red 106, Solar Rhodamine B, Acid Rhodamine B, Red n° 106 Pontacyl Brilliant Pink), Acid Red 73 (CI CI 27290), Acid Red 87 (Eosin, CI 45380), Acid Red 92 (COLIPA n° C53, CI 45410), Acid Red 95 (CI 45425, Erythrosine, Simacid Erythrosine Y), Acid Red 184 (CI 15685), Acid Red 195, Acid Violet 43 (Jarocol Violet 43, Ext. D&C Violet n° 2, C.I. 60730, COLIPA n° C063), Acid Violet 49 (CI 42640), Acid Violet 50 (CI 50325), Acid Blue 1 (Patent Blue, CI 42045), Acid Blue 3 (Patent Blau V, CI 42051), Acid Blue 7 (CI 42080), Acid Blue 104 (CI 42735), Acid Blue 9 (E 133, Patentblau AE, Amidoblau AE, Erioglaucin A, CI 42090, C.I. Food Blue 2), Acid Blue 62 (CI 62045), Acid Blue 74 (E 132, CI 73015), Acid Blue 80 (CI 61585), Acid Green 3 (CI 42085, Foodgreen1), Acid Green 5 (CI 42095), Acid Green 9 (C.I.42100), Acid Green 22 (C.I.42170), Acid Green 25 (CI 61570, Japan Green 201, D&C Green No. 5), Acid Green 50 (Brillantsäuregrün BS, C.I. 44090, Acid Brilliant Green BS, E 142), Acid Black 1 (Black n° 401, Naphthalene Black 10B, Amido Black 10B, CI 20 470, COLIPA n° B15), Acid Black 52 (CI 15711), Food Yellow 8 (CI 14270), Food Blue 5, D&C Yellow 8, D&C Green 5, D&C Orange 10, D&C Orange 11, D&C Red 21, D&C Red 27, D&C Red 33, D&C Violet 2 und/oder D&C Brown 1.

Die Wasserlöslichkeit der anionischen direktziehenden Farbstoffe kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 0,1 g des anionischen direktziehenden Farbstoffes werden in ein Becherglas gegeben. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben. Dann werden 100 ml Wasser hinzugefügt. Diese Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird

für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Sind noch ungelöste Reste vorhanden, wird die Wassermenge – beispielsweise in Schritten von 10 ml – erhöht. Es wird solange Wasser zugegeben, bis sich die eingesetzte Farbstoffmenge komplett gelöst hat. Sofern sich die Farbstoff-Wasser-Mischung aufgrund der hohen Intensität des Farbstoffes nicht visuell beurteilen lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier ein Anteil an ungelösten Farbstoffen zurück, wird der Löslichkeitsversuch mit einer höheren Wassermenge wiederholt. Lösen sich 0,1 g des anionischen direktziehenden Farbstoffes bei 25 °C in 100 ml Wasser, so liegt die Löslichkeit des Farbstoffes bei 1,0 g/L.

Acid Yellow 1 trägt den Namen 8-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthalenesulfonsäure Dinatriumsalz und besitzt eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 40 g/L (25°C).

Acid Yellow 3 ist ein Gemisch der Natriumsalze von Mono- und Disulfonsäuren von 2-(2-Chinolyl)-1H-indene-1,3(2H)-dion und besitzt eine Wasserlöslichkeit von 20 g/L (25 °C).

Acid Yellow 9 ist das Dinatriumsalz der 8-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthalenesulfonsäure, seine Wasserlöslichkeit liegt oberhalb von 40 g/L (25 °C).

Acid Yellow 23 ist das Trinatriumsalz der 4,5-Dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-((4-sulfophenyl)azo)-1H-pyrazole-3-carbonsäure und bei 25 °C gut in Wasser löslich.

Acid Orange 7 ist das Natriumsalz des 4-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)azo]benzensulfonats. Seine Wasserlöslichkeit beträgt mehr als 7 g/L (25 °C).

Acid Red 18 ist das Trinatriumsalz von 7-Hydroxy-8-[(E)-(4-sulfonato-1-naphthyl)-diazenyl]-1,3-naphthalenedisulfonat und besitzt eine sehr hohe Wasserlöslichkeit von mehr als 20 GEw.-%.

Acid Red 33 ist das Diantriumsals des 5-Amino-4-hydroxy-3-(phenylazo)-naphthalene-2,7-disulfonats, seine Wasserlöslichkeit liegt bei 2,5 g/L (25 °C).

Bei Acid Red 92 handelt es sich um das Dinatriumsalz der 3,4,5,6-Tetrachloro-2-(1,4,5,8-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxoxanthen-9-yl)benzoesäure, dessen Wasserlöslichkeit mit größer 10 g/L angegeben wird (25 °C).

Acid Blue 9 ist das Dinatriumsalz von 2-({4-[N-ethyl(3-sulfonatobenzyl)amino]phenyl}{4-[(N-ethyl(3-sulfonatobenzyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl)-benzenesulfonat und besitzt eine Wasserlöslichkeit von mehr als 20 Gew.-% (25 °C).

In einer weiteren Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe aus Acid Yellow 1, Acid Yellow 3, Acid Yellow 9, Acid Yellow 17, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Yellow 121, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 11, Acid Orange 15, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Acid Red 14, Acid Red, Acid Red 27, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 51, Acid Red 52, Acid Red 73, Acid Red 87, Acid Red 92, Acid Red 95, Acid Red 184, Acid Red 195, Acid Violet 43, Acid Violet 49, Acid Violet 50, Acid Blue 1, Acid Blue 3, Acid Blue 7, Acid Blue 104, Acid Blue 9, Acid Blue 62, Acid Blue 74, Acid Blue 80, Acid Green 3, Acid Green 5, Acid Green 9, Acid Green 22, Acid Green 25, Acid Green 50, Acid Black 1, Acid Black 52, Food Yellow 8, Food

Blue 5, D&C Yellow 8, D&C Green 5, D&C Orange 10, D&C Orange 11, D&C Red 21, D&C Red 27, D&C Red 33, D&C Violet 2 und/oder D&C Brown 1.

Der oder die direktziehenden Farbstoffe können je nach erwünschter Farbintensität in verschiedenen Mengen im Mittel eingesetzt werden. Gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – ein oder mehrere direktziehende Farbstoffe in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

Weiterhin kann das Mittel als zusätzlichen optionalen Bestandteil auch noch eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der photochromen oder thermochromen Farbstoff enthalten.

Photochrome Farbstoffe sind Farbstoffe, die auf Bestrahlung mit UV-Licht (Sonnenlicht oder Schwarzlicht) mit einer reversiblen Farbtonänderung reagieren. Dabei verändert das UV-Licht die chemische Struktur der Farbstoffe und damit ihr Absorptionsverhalten (Photochromie).

Thermochrome Farbstoffe sind Farbstoffe, die auf Temperaturänderungen mit einer reversiblen Farbtonänderung reagieren. Dabei verändert die Temperaturänderung die chemische Struktur der Farbstoffe und damit ihr Absorptionsverhalten (Thermochromie).

Das Mittel kann - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – ein oder mehrere photochrome und/oder thermochrome Farbstoffe in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthalten.

#### phosphorhaltige organische Verbindungen (a3)

Als dritten wesentlichen Inhaltsstoff (a3) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine phosphorhaltige organische Verbindung.

Unter phosphorhaltigen organischen Verbindungen werden organische Verbindungen verstanden, die mindestens ein Phosphor-Atom besitzen. Mit anderen Worten werden unter phosphorhaltigen organischen Verbindungen die Substanzen verstanden, die mindestens ein Kohlenstoffatom und mindestens ein Phosphoratom umfassen.

Als besonders gut geeignet zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung haben sich die phosphorhaltige organische Verbindungen (a3) erwiesen, die emulgierende Eigenschaften besitzen und demnach ein phosphorhaltiges Tensid darstellen.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen phosphorhaltigen Emulgator (a3) enthält.

Mit anderen Worten im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen phosphorhaltiges Tensid (a3) enthält.

Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen verstanden. Man unterscheidet anionische Tenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wässriger Lösung stark hydratisiert sind.

Als hydrophoben Rest können die Tenside beispielsweise eine langkettige Alkylgruppe, zum Beispiel eine C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppe oder insbesondere eine C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylgruppe, umfassen. Diese Alkylgruppe kann linear oder verzweigt, gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sein.

Unter einem phosphorhaltigen Tensid wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Tensid verstanden, welches mindestens ein Phosphoratom besitzt. Dieses Phosphoratom kann beispielsweise Teil einer Phosphat-Gruppe oder Phosphonat-Gruppe sein.

Liegt eine Phosphat-Gruppe vor, so kann diese über eine kovalente Bindung zwischen einem Sauerstoffatom der Phosphatgruppe und einem C-Atom an den hydrophoben Rest des Tensids gebunden sein. In diesem Fall handelt es sich bei dem phosphorhaltigen Tensid um einen organischen Phosphorsäureester. Bei den Monoestern der Phosphorsäure ist ein Sauerstoffatom der Phosphatgruppe mit einem hydrophoben Rest verestert. Die phosphorhaltigen Tenside können jedoch auch in Form von Di-Estern vorliegen, wobei zwei Sauerstoffatome der Phosphatgruppe mit zwei hydrophoben Resten verestert sind. Diese Mono- und Di-Phosphorsäureester können entweder in freier Form oder auch in Form ihrer Salze, beispielsweise in Form ihres Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes eingesetzt werden.

Die Phosphorsäureester können auch alkoxyliert sein, in diesem Fall befinden sich eine oder mehrere Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxygruppen, zwischen der Phosphorsäuregruppe und dem oder den hydrophoben Resten.

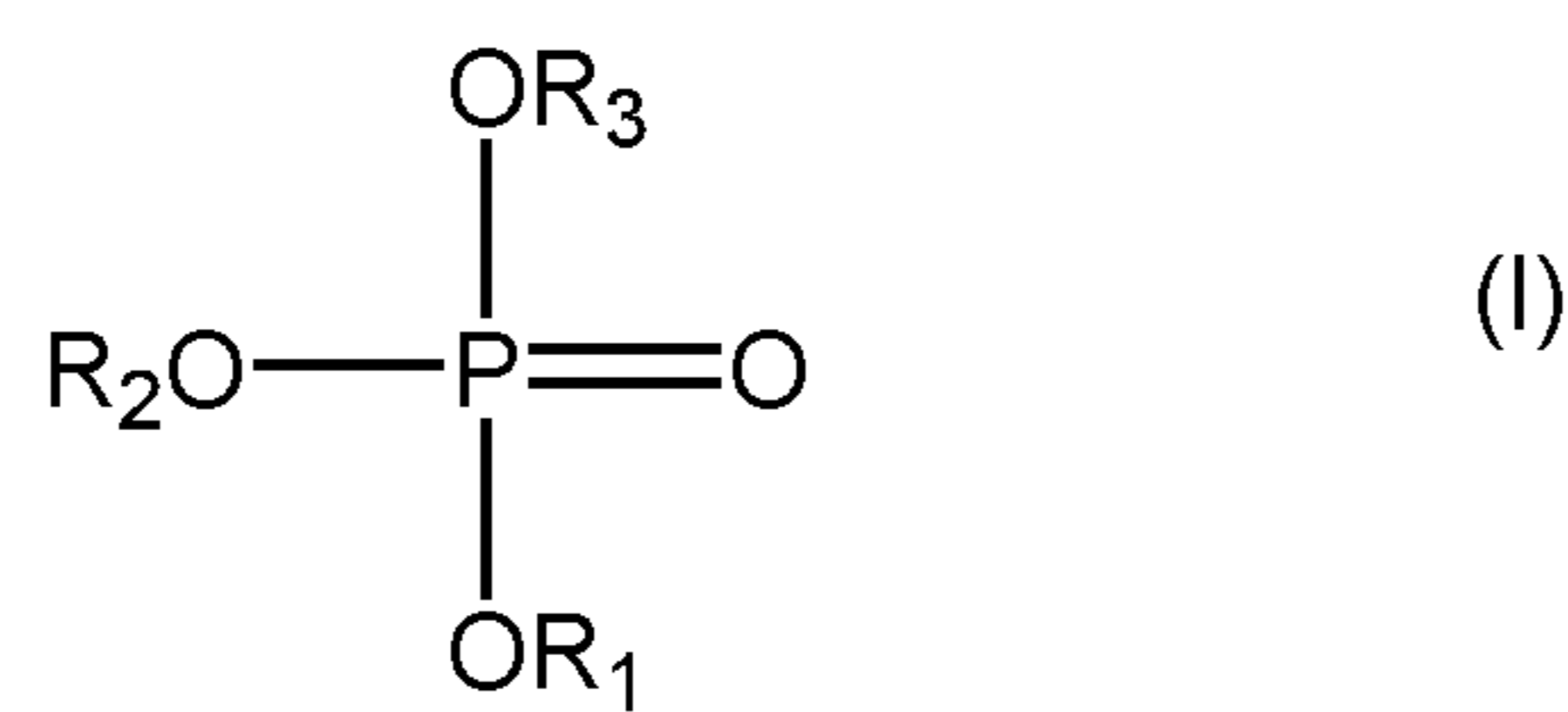
Liegt eine Phosphonat-Gruppe im Tensid vor, so kann diese über eine kovalente Bindung zwischen dem Phosphoratom und einem C-Atom an den hydrophoben Rest des Tensids gebunden sein. In

diesem Fall handelt es sich bei dem phosphorhaltigen Tensid um eine organische Phosphonsäure, die entweder in Form ihrer Säure oder auch in Form ihres Salzes, beispielsweise in Form ihres Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes eingesetzt werden kann.

Die vorbeschriebenen Phosphorsäureester- bzw. Phosphonsäuren sind abhängig von ihrem Substitutionsgrad anionische phosphorhaltige Tenside. Mit anionischen phosphorhaltigen Tensiden konnten besonders gute Effekte erzielt werden, aus diesem Grund sind diese ganz besonders bevorzugt.

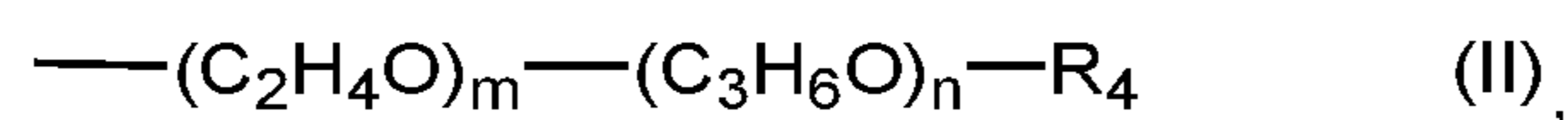
Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein anionisches phosphorhaltiges Tensid (a3) enthält.

Als explizit ganz besonders gut im Hinblick auf eine Verbesserung des Haargefühls haben sich Alkylphosphorsäureester (a3) der Formel (I) erwiesen,



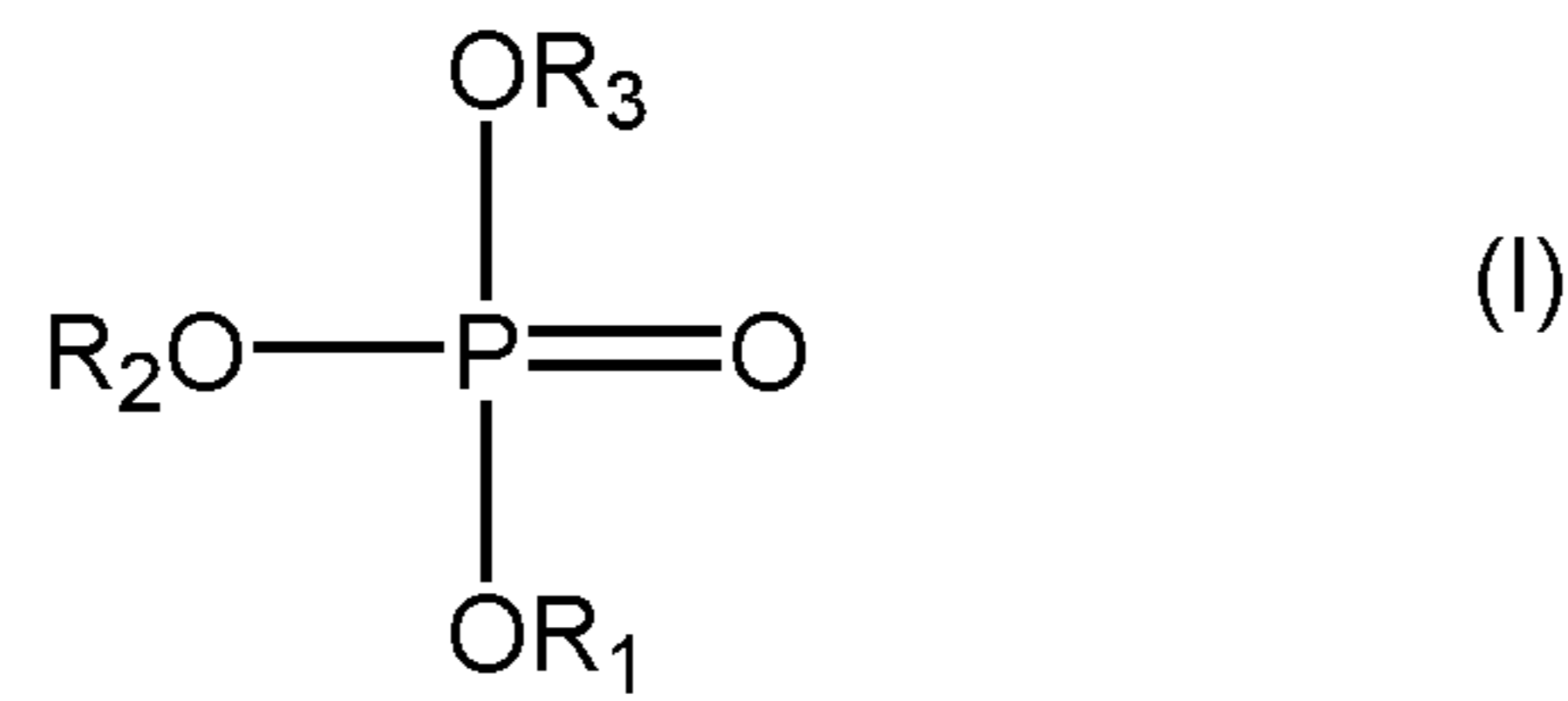
wobei

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation, ein Ammoniumion oder einen Rest der Formel (II) stehen



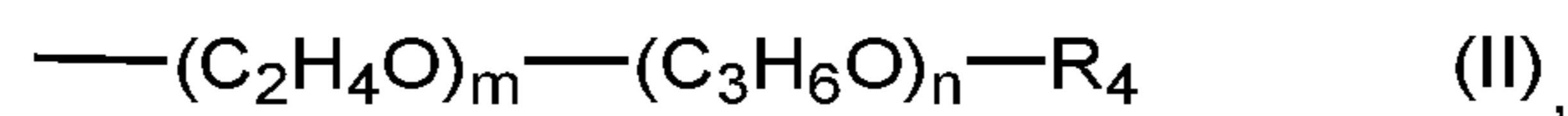
m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 20 stehen, und R<sub>4</sub> für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten C<sub>12-24</sub>-Alkylrest steht, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> für einen Rest der Formel (II) steht.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Alkylphosphorsäureester (a3) der Formel (I) enthält



wobei

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation, ein Ammoniumion oder einen Rest der Formel (II) stehen

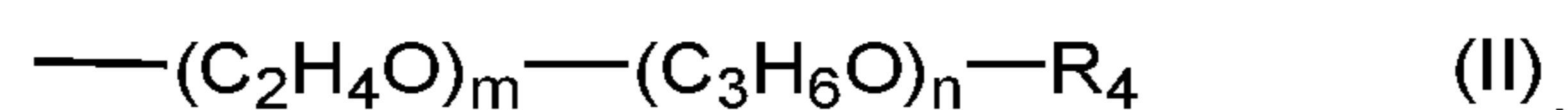


m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 20 stehen, und

R<sub>4</sub> für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten C<sub>12-24</sub>-Alkylrest steht,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> für einen Rest der Formel (II) steht.

In den Alkylphosphorsäureestern (a3) der Formel (I) stehen die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation, ein Ammoniumion oder einen Rest der Formel (II)



Hierbei besteht die Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> für einen Rest der Formel (II) steht.

Im Rahmen einer Ausführungsform hat es sich als besonders bevorzugt erwiesen, wenn R<sub>1</sub> für einen Rest der Formel (II) steht und die beiden anderen Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation wie beispielsweise Na<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup> oder für ein Ammoniumion (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> stehen.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform hat es sich weiterhin als besonders bevorzugt erwiesen, wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (II) stehen und der Rest R<sub>3</sub> für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation wie beispielsweise ein Natriumkation (Na<sup>+</sup>) oder ein Kaliumkation (K<sup>+</sup>) oder für ein Ammoniumion (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> steht.

In dem Rest der Formel (II) stehen die Indices m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 20.

m gibt die Anzahl der Ethoxygruppen an, die sich zwischen der Phosphorsäure-Einheit und dem hydrophoben Rest R4 befinden. Bevorzugt steht m für eine ganze Zahl von 0 bis 10. Besonders bevorzugt steht m für die Zahl 0, d.h. in diesem Fall ist das entsprechende phosphorhaltige Tensid nicht ethoxyliert.

n gibt die Anzahl der Proxygruppen an, die sich zwischen der Phosphorsäure-Einheit und dem hydrophoben Rest R4 befinden. Bevorzugt steht n für eine ganze Zahl von 0 bis 20. Besonders bevorzugt steht n für die Zahl 0, d.h. in diesem Fall d.h. in diesem Fall ist das entsprechende phosphorhaltige Tensid nicht propoxyliert.

Der Rest R4 stellt in jeder Gruppierung der Formel (II) einen hydrophoben Rest dar, der in Form einer langkettigen Alkylkette vorliegt. R4 steht für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten C<sub>12-24</sub>-Alkylrest.

Besonders bevorzugt steht R4 für einen gesättigten, unverzweigten C<sub>12-24</sub>-Alkylrest.

Ganz besonders bevorzugt steht R4 für einen gesättigten, unverzweigten C<sub>12-20</sub>-Alkylrest.

Stehen zwei oder mehrere Reste aus R1, R2 und R3 für eine Gruppierung der Formel (II), so können die jeweiligen Reste R4 gleich oder verschieden sein.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Alkylphosphorsäureester (a3) der Formel (I) enthält, wobei

R<sub>1</sub> für einen Rest der Formel (II) steht, und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion stehen,

m und n für die Zahl 0 stehen, und

R<sub>4</sub> für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten C<sub>12-24</sub>-Alkylrest steht.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Alkylphosphorsäureester (a3) der Formel (I) enthält,

wobei

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (II) stehen, und

R<sub>3</sub> für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion stehen,

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 10 stehen, und

R<sub>4</sub> für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten C<sub>12-24</sub>-Alkylrest steht.

Wenn einer oder mehrere Reste R1, R2 und/oder R3 für ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion stehen, dann liegt die Phosphatgruppe in Form ihres Salzes vor, d.h. das negativ geladene Sauerstoffatom wird durch die Anwesenheit eines entsprechenden Äquivalents eines positiv geladenen Kations (Natrium-Kation, Kalium-Kation oder Ammonium-Kation) neutralisiert.

Erfindungsgemäß bevorzugte C<sub>12-24</sub>-Alkylphosphorsäureester bzw. Salze von C<sub>12-24</sub>-Alkylphosphorsäureestern sind ausgewählt aus den Monoestern von Phosphorsäure mit Laurylalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Pentadecylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Isocetylalkohol, Isostearylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Nonadecylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol oder Arachidonalkohol, die als Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolamin- oder Glucammoniumsalz, bevorzugt als Natrium-, Kalium-, Alkanolamin-, Trialkylammonium-, Triethanolamin-, 2-Amino-1-butanol-, 2-Amino-2-methyl-1-propanol-, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol-, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol oder Tris-(hydroxymethyl)aminomethan-Salz sowie als Salz der basischen Aminosäuren Ornithin, Lysin, Arginin und/oder Histidin, vorliegen können.

Bevorzugt sind die Kaliumsalze der genannten Phosphorsäuremonoester.

Besonders bevorzugt ist Dikaliummonocetylphosphat.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte C<sub>12-24</sub>-Alkylphosphorsäureester bzw. Salze von C<sub>12-24</sub>-Alkylphosphorsäureestern sind ausgewählt aus den Diestern von Phosphorsäure mit Laurylalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Pentadecylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Isocetylalkohol, Isostearylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Nonadecylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol oder Arachidonalkohol, die als Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolamin- oder Glucammoniumsalz, bevorzugt die entsprechenden Natrium-, Kalium-, Alkanolamin-, Trialkylammonium-, Triethanolamin-, 2-Amino-1-butanol-, 2-Amino-2-methyl-1-propanol-, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol-, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol- oder Tris-(hydroxymethyl)aminomethan-Salz sowie als Salz der basischen Aminosäuren Ornithin, Lysin, Arginin und/oder Histidin, vorliegen können.

Bevorzugt sind die Kaliumsalze der genannten Phosphorsäurediester.

Besonders bevorzugt ist Kaliumdicetylphosphat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es

- (a3) mindestens einen phosphorhaltiges Tensid enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Monoester von Phosphorsäure mit einer C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure, der Diester von Phosphorsäure mit zwei C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren, der ethoxylierten Monoester von

Phosphorsäure mit einer C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure, der ethoxylierten Diester von Phosphorsäure mit zwei C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren und deren Salzen.

Im Rahmen einer weiteren explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es

- (a3) mindestens ein phosphorhaltiges Tensid enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Monoester von Phosphorsäure mit einer C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure, der Diester von Phosphorsäure mit zwei C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren, der ethoxylierten Monoester von Phosphorsäure mit einer C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure, der ethoxylierten Diester von Phosphorsäure mit zwei C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren, der Kaliumsalzen und deren Natriumsalzen.

Weiterhin können auch Mischungen aus Mono-C<sub>12-20</sub>-Alkylphosphaten und Di-C<sub>12-20</sub>-Alkylphosphaten im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Mischungen aus Dikaliummonocetylphosphat und Kaliumdicetylphosphat.

Das oder die phosphorhaltigen Tenside bzw. Emulgatoren (a3) sind im erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen enthalten. Als besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung hat es sich erweisen, wenn das Mittel – bezogen auf sein Gesamtgewicht – ein oder mehrere phosphorhaltige Tenside in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 10,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 8,0 Gew.-% enthält.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels -

- (a3) ein oder mehrere phosphorhaltige Tenside in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 10,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 8,0 Gew.-% enthält.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten mindestens ein Salz von Cetylphosphat und/oder eine Mischung aus Dikaliummonocetylphosphat und Kaliumdicetylphosphat in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 10,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel.

Entsprechende phosphorhaltige Tenside bzw. Emulgatoren, umfassend Gemische aus Dikaliummonocetylphosphat und Kaliumdicetylphosphat, sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter der Bezeichnung Emulsiphos® 677660 (INCI-Bezeichnung: Potassium Cetyl Phosphate) von der Firma Symrise.

Des Weiteren hat es sich ebenfalls als bevorzugt erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein phosphorhaltiges Tensid (a3) der Formel (I) enthalten, bei dem der Rest R<sub>4</sub> für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten C<sub>12-22</sub>-Alkylrest, insbesondere für einen ungesättigten Alkylrest, ganz besonders bevorzugt für einen Oleylrest, steht.

Im Rahmen dieser Ausführungsform steht m bevorzugt für eine ganze Zahl von 0 bis 10, insbesondere für eine ganze Zahl von 1 bis 5. n steht bevorzugt für eine ganze Zahl von 0 bis 10, insbesondere für eine ganze Zahl von 0 bis 5.

Besonders gut geeignete Alkylphosphorsäureester (a3) sind beispielsweise der Diester aus Phosphorsäure und ethoxyliertem Laurylalkohol (INCI-Bezeichnung: Dilaureth-4 Phosphate), die unter der Handelsbezeichnung Hostaphat® KO 200 und die von der Firma Clariant vertriebene Mischung von Mono- und Diestern aus Phosphorsäure und Oleylalkohol (INCI-Bezeichnung: Oleyl Phosphate).

Ebenfalls eingesetzt werden können auch der Triester aus Phosphorsäure und ethoxyliertem Cetearylalkohol (INCI- Bezeichnung: Triceteareth-4 Phosphate), der Triester aus Phosphorsäure und ethoxyliertem Oleylalkohol (INCI- Bezeichnung: Trioeth-8 Phosphate) und der Triester aus Phosphorsäure und Oleylalkohol (INCI-Bezeichnung: Trioleyl Phosphate).

In Rahmen der dieser Erfindung zu Grunde liegenden Arbeiten hat es sich ebenfalls als vorteilhaft herausgestellt, wenn das erfindungsgemäße Mittel mindestens zwei verschiedene gegebenenfalls alkoxylierte Alkylphosphorsäureester (a3) enthält.

Mittel, enthaltend mindestens einen Dialkylphosphorsäureester und/oder mindestens einen ethoxylierten Monoalkylphosphorsäureester, sind erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt.

Sofern die erfindungsgemäßen Mittel zwei verschiedenen Alkylphosphorsäureester (a3) enthalten, hat sich ein Verhältnis von ethoxyliertem Monoalkylphosphorsäureester zu Dialkylphosphorsäureester von 1:5 bis 5:1, insbesondere von 1:1 bis 2:1, als besonders geeignet erwiesen.

Eine erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Alkylphosphorsäureesterkombination ist eine Kombination aus Oleth-5 Phosphat mit Dioleyl Phosphat, wie sie beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Crodafos® HCE von der Firma Croda vertrieben wird.

#### Fettbestandteile im Mittel

Als weiteren optionalen Bestandteil kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich auch noch mindestens einen Fettbestandteil enthalten.

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz mindestens eines Fettbestandteils dazu führt, dass das Mittel in Form einer Emulsion vorliegt, welche die optimale Viskosität besitzt und sich auch im Hinblick auf die Verbesserung des Haargefühls als vorteilhaft herausgestellt hat.

Bei den Fettbestandteilen handelt es sich um hydrophobe Substanzen, die in Gegenwart von Wasser unter Ausbildung von Mizell-Systemen Emulsionen formen können.

Unter „Fettbestandteilen“ werden im Sinne der Erfindung organische Verbindungen mit einer Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur (22 °C) und atmosphärischem Druck (760 mmHg) von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-% verstanden. Unter die Definition der Fettbestandteile fallen explizit nur ungeladene (d.h. nichtionische) Verbindungen. Fettbestandteile besitzen mindestens eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit mindestens 12 C-Atomen. Das Molgewicht der Fettbestandteile liegt bei maximal 5000 g/mol, bevorzugt bei maximal 2500 g/mol und besonders bevorzugt bei maximal 1000 g/mol. Bei den Fettbestandteilen handelt es sich weder um ethoxylierte, noch um polyoxyalkylierte noch um polyglycerylierte Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt werden die im Mittel enthaltenen Fettbestandteile (a4) ausgewählt aus der Gruppe C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäurediglyceride, der der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole und/oder der Kohlenwasserstoffe.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es

- (a4) mindestens einen Fettbestandteil aus der Gruppe der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäurediglyceride, der der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole und/oder der Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride, enthält.

Weiterhin als ganz geeigneten Fettbestandteil kann das Mittel auch mindestens ein C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglycerid, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglycerid und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäurediglycerid enthalten. Unter einem C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglycerid wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Triester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit drei Äquivalenten Fettsäure verstanden. Dabei können sowohl strukturgleiche als auch unterschiedliche Fettsäuren innerhalb eines Triglyceridmoleküls an den Esterbildungen beteiligt sein.

Unter Fettsäuren sind erfindungsgemäß gesättigte oder ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte, unsubstituierte oder substituierte C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren zu verstehen. Ungesättigte Fettsäuren können einfach oder mehrfach ungesättigt sein. Bei einer ungesättigten Fettsäure kann bzw. können deren C-C-Doppelbindung(en) die Cis- oder Trans-Konfiguration aufweisen.

Es zeichnen sich die Fettsäuretriglyceride durch besondere Eignung aus, bei welchen mindestens eine der Estergruppen ausgehend von Glycerin mit einer Fettsäure ausgebildet wird, die ausgewählt wird aus Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradekansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Petroselinäure [(Z)-6-Octadecensäure], Palmitoleinsäure [(9Z)-Hexadec-9-ensäure], Ölsäure [(9Z)-Octadec-9-ensäure], Elaidinsäure [(9E)-Octadec-9-ensäure], Erucasäure [(13Z)-Docos-13-ensäure], Linolsäure [(9Z, 12Z)-Octadeca-9,12-diensäure], Linolensäure [(9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure], Elaeostearinäure [(9Z,11E,13E)-Octadeca-9,11,3-triensäure], Arachidonsäure [(5Z,8Z,11Z,14Z)-Icosa-5,8,11,14-tetraensäure] und/oder Nervonsäure [(15Z)-Tetracos-15-ensäure].

Die Fettsäuretriglyceride können auch natürlichen Ursprungs sein. Die in Sojaöl, Erdnußöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Macadamianussöl, Moringaöl, Aprikosenkernöl, Marulaöl und/oder gegebenenfalls gehärtetem Rizinusöl vorkommenden Fettsäure-Triglyceride bzw. deren Gemische sind zum Einsatz im erfindungsgemäßen Produkt besonders geeignet.

Unter einem C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglycerid wird der Monoester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit einem Äquivalent Fettsäure verstanden. Hierbei kann entweder die mittlere Hydroxygruppe des Glycerins oder die endständige Hydroxygruppe des Glycerins mit der Fettsäure verestert sein.

Es zeichnen sich die C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglycerid durch besondere Eignung aus, bei welchen eine Hydroxygruppe des Glycerins mit einer Fettsäure verestert wird, wobei die Fettsäuren ausgewählt sind aus Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradekansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Petroselinäure [(Z)-6-Octadecensäure], Palmitoleinsäure [(9Z)-Hexadec-9-ensäure], Ölsäure [(9Z)-Octadec-9-ensäure], Elaidinsäure [(9E)-Octadec-9-ensäure], Erucasäure [(13Z)-Docos-13-ensäure], Linolsäure [(9Z, 12Z)-Octadeca-9,12-diensäure], Linolensäure [(9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure], Elaeostearinäure [(9Z,11E,13E)-Octadeca-9,11,3-triensäure], Arachidonsäure [(5Z,8Z,11Z,14Z)-Icosa-5,8,11,14-tetraensäure] oder Nervonsäure [(15Z)-Tetracos-15-ensäure].

Unter einem C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäurediglycerid wird der Diester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit zwei Äquivalenten Fettsäure verstanden. Hierbei können entweder die mittlere und eine endständige Hydroxygruppe des Glycerins mit zwei Äquivalenten Fettsäure verestert sein, oder aber beide endständigen Hydroxygruppen des Glycerins sind mit jeweils einer Fettsäure verestert. Das Glycerin kann hierbei sowohl mit zwei strukturgleichen als auch mit zwei unterschiedlichen Fettsäuren verestert sein.

Es zeichnen sich die Fettsäurediglyceride durch besondere Eignung aus, bei welchen mindestens eine der Estergruppen ausgehend von Glycerin mit einer Fettsäure ausgebildet wird, die ausgewählt wird aus Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Petroselinensäure [(Z)-6-Octadecensäure], Palmitoleinsäure [(9Z)-Hexadec-9-ensäure], Ölsäure [(9Z)-Octadec-9-ensäure], Elaidinäsäure [(9E)-Octadec-9-ensäure], Erucasäure [(13Z)-Docos-13-ensäure], Linolsäure [(9Z, 12Z)-Octadeca-9,12-diensäure], Linolensäure [(9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure], Elaeostearinäure [(9Z,11E,13E)-Octadeca-9,11,3-triensäure], Arachidonsäure [(5Z,8Z,11Z,14Z)-Icosa-5,8,11,14-tetraensäure] und/oder Nervonsäure [(15Z)-Tetracos-15-ensäure].

Ganz besonders gute Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Mittel mindestens ein C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglycerid enthielt, welches ausgewählt ist aus den Monoestern von Glycerin mit einem Äquivalent Fettsäure aus der Gruppe aus Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Petroselinensäure [(Z)-6-Octadecensäure], Palmitoleinsäure [(9Z)-Hexadec-9-ensäure], Ölsäure [(9Z)-Octadec-9-ensäure], Elaidinäsäure [(9E)-Octadec-9-ensäure], Erucasäure [(13Z)-Docos-13-ensäure], Linolsäure [(9Z, 12Z)-Octadeca-9,12-diensäure], Linolensäure [(9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure], Elaeostearinäure [(9Z,11E,13E)-Octadeca-9,11,3-triensäure], Arachidonsäure [(5Z,8Z,11Z,14Z)-Icosa-5,8,11,14-tetraensäure] und/oder Nervonsäure [(15Z)-Tetracos-15-ensäure].

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglycerid enthält, welches ausgewählt ist aus den Monoestern von Glycerin mit einem Äquivalent Fettsäure aus der Gruppe aus Dodecansäure, Tetradecansäure, Hexadecansäure, Tetracosansäure, Octadecansäure, Eicosansäure und/oder Docosansäure.

Erfindungsgemäß bevorzugte C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglyceride und C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäurediglyceride sind ausgewählt aus Monomyristoylglycerid, Monopalmitoylglycerid, Monostearoylglycerid, Monoarachinoylglycerid, Dimyristoylglycerid, Dipalmitoylglycerid, Distearoylglycerid und Diarachinoylglycerid sowie aus Mischungen hiervon. Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Mischungen sind Glyceride gehärteter, das heißt, hydrierter, bevorzugt vollständig hydrierter, Fettsäuren natürlicher Öle. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind gehärtete (hydrolysierte) Palmölglyceride.

Es hat sich als bevorzugt erwiesen, ein oder mehrere C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremono-, C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuredi- und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride in ganz bestimmten Mengenbereichen im Mittel einzusetzen.

Im Hinblick auf die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Mittel – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – ein oder mehrere C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremono-, C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuredi- und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 15,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 10,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,8 bis 5,0 Gew.-% enthielt.

Weiterhin als ganz besonders bevorzugte Fettbestandteile werden in diesem Zusammenhang die Bestandteile aus der Gruppe der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäurediglyceride und/oder der Kohlenwasserstoffe verstanden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden explizit nur nichtionische Substanzen als Fettbestandteile betrachtet. Geladene Verbindungen wie beispielsweise Fettsäuren und ihre Salze werden nicht als Fettbestandteil verstanden.

Bei den C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen kann es sich um gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, lineare oder verzweigte Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen handeln.

Beispiele für bevorzugte lineare, gesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole sind Dodecan-1-ol (Dodecylalkohol, Laurylalkohol), Tetradecan-1-ol (Tetradecylalkohol, Myristylalkohol), Hexadecan-1-ol (Hexadecylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol), Octadecan-1-ol (Octadecylalkohol, Stearylalkohol), Arachylalkohol (Eicosan-1-ol), Heneicosylalkohol (Heneicosan-1-ol) und/oder Behenylalkohol (Docosan-1-ol).

Bevorzugte lineare, ungesättigte Fettalkohole sind (9Z)-Octadec-9-en-1-ol (Oleylalkohol), (9E)-Octadec-9-en-1-ol (Elaidylalkohol), (9Z,12Z)-Octadeca-9,12-dien-1-ol (Linoleylalkohol), (9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-trien-1-ol (Linolenoylalkohol), Gadoleylalkohol ((9Z)-Eicos-9-en-1-ol), Arachidonalkohol ((5Z,8Z,11Z,14Z)-Eicosa-5,8,11,14-tetraen-1-ol), Erucylalkohol ((13Z)-Docos-13-en-1-ol) und/oder Brassidylalkohol ((13E)-Docosen-1-ol).

Die bevorzugten Vertreter für verzweigte Fettalkohole sind 2-Octyl-dodecanol, 2-Hexyl-Dodecanol und/oder 2-Butyl-dodecanol.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es einen oder mehrere C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole aus der Gruppe aus Dodecan-1-ol (Dodecylalkohol, Laurylalkohol), Tetradecan-1-ol (Tetradecylalkohol, Myristylalkohol), Hexadecan-1-ol (Hexadecylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol), Octadecan-1-ol (Octadecylalkohol, Stearylalkohol), Arachylalkohol (Eicosan-1-ol), Heneicosylalkohol (Heneicosan-1-ol), Behenylalkohol (Docosan-1-ol), (9Z)-Octadec-9-en-1-ol (Oleylalkohol), (9E)-Octadec-9-en-1-ol (Elaidylalkohol), (9Z,12Z)-Octadeca-9,12-dien-1-ol (Linoleylalkohol), (9Z,12Z,15Z)-Octadeca-

9,12,15-trien-1-ol (Linolenoylalkohol), Gadoleylalkohol ((9Z)-Eicos-9-en-1-ol), Arachidonalkohol ((5Z,8Z,11Z,14Z)-Eicosa-5,8,11,14-tetraen-1-ol), Erucylalkohol ((13Z)-Docos-13-en-1-ol), Brassidylalkohol ((13E)-Docosen-1-ol), 2-Octyl-dodecanol, 2-Hexyl-Dodecanol und/oder 2-Butyl-dodecanol enthält.

Es hat sich als ganz besonders bevorzugt erwiesen, ein oder mehrere C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole in ganz bestimmten Mengenbereichen einzusetzen.

Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn die das Mittel – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – einen oder mehrere C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole in einer Gesamtmenge von 2,0 bis 50,0 Gew.-%, bevorzugt von 3,0 bis 30,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 4,0 bis 20,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 5,0 bis 15,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 5,0 bis 10,0 Gew.-% enthält.

Weiterhin als ganz besonders bevorzugten Fettbestandteil kann das Mittel auch mindestens einen Kohlenwasserstoff enthalten.

Kohlenwasserstoffe sind ausschließlich aus den Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Verbindungen mit 8 bis 80 C-Atomen. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang insbesondere aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Mineralöle, flüssige Paraffinöle (z.B. Paraffinum Liquidum oder Paraffinum Perliquidum), Isoparaffinöle, halbfeste Paraffinöle, Paraffinwachse, Hartparaffin (Paraffinum Solidum), Vaseline und Polydecene.

Als besonders geeignet haben sich in diesem Zusammenhang flüssige Paraffinöle (Paraffinum Liquidum und Paraffinum Perliquidum) erwiesen. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoff um Paraffinum Liquidum, auch Weißöl genannt. Bei Paraffinum Liquidum handelt es sich um ein Gemisch gereinigter, gesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, das größtenteils aus Kohlenwasserstoffketten mit einer C-Kettenverteilung von 25 bis 35 C-Atomen besteht.

Ganz besonders gute Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Mittel mindestens einen Kohlenwasserstoff enthielt, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Mineralöle, der flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle, halbfeste Paraffinöle, Paraffinwachse, Hartparaffin (Paraffinum Solidum), Vaseline und Polydecene.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe in einer Gesamtmenge von in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,7 bis 10,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,9 bis 5,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 4,0 Gew.-% enthält.

Das oder die zuvor beschriebenen Fettbestandteile können als separate Inhaltsstoffe den erfindungsgemäßen Mittel zugesetzt werden. Es hat sich weiterhin jedoch ebenfalls als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das oder die phosphorhaltigen Tenside (a3) in Form eines Handelsproduktes kommerziell erworben werden, welches eine Abmischung mit mindestens einem Fettbestandteil darstellt.

So umfasst der ganz besonders bevorzugte kommerziell erhältlicher Rohstoff Emulsiphos® 677660 neben dem Gemisch aus Dikaliummonocetylphosphat und Kaliumdicetylphosphat weiterhin auch gehärtete Palmölglyceride (INCI-Bezeichnung: Potassium Cetyl Phosphate, Hydrogenated Palm Glycerides), d.h. ein Gemisch aus C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäureglyceriden. Im Handel erhältlich ist Emulsiphos® 677660 von der Firma Symrise.

#### Wassergehalt im Mittel

Bei dem zuvor beschriebenen Mittel handelt es sich um ein anwendungsbereites Mittel, welches auf das keratinische Material appliziert werden kann. Dieses anwendungsbereite Mittel besitzt bevorzugt einen hohen Wasseranteil. Es hat sich herausgestellt, dass besonders die Mittel besonders gut geeignet sind, die – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – 50,0 bis 98,0 Gew.-%, bevorzugt 60,0 bis 90,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 70,0 bis 90,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 75,0 bis 90,0 Gew.-% Wasser enthalten.

In einer weiteren explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – 50,0 bis 98,0 Gew.-%, bevorzugt 60,0 bis 90,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 70,0 bis 90,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 75,0 bis 90,0 Gew.-% Wasser enthält.

#### weitere optionale Inhaltstoffe im Mittel

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen erfindungswesentlichen Bestandteilen (a1) bis (a3) kann das Mittel zusätzlich auch noch weitere optionale Inhaltsstoffe enthalten.

So kann das Mittel beispielsweise ein filmbildendes Polymer enthalten. Das filmbildende Polymer kann zum Beispiel ausgewählt ist aus der Gruppe aus Polyvinylpyrrolidon (PVP), Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Styren-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Ethylen-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Propylen-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylformamid-Copolymeren und/oder Vinylpyrrolidon/Vinylalkohol-Copolymeren, explizit ganz besonders bevorzugt Polyvinylpyrrolidon (PVP).

Weitere geeignete filmbildende Polymere können ausgewählt sein aus der Gruppe der Copolymere von Acrylsäure, der Copolymere der Methacrylsäure, der Homopolymere oder Copolymere von

Acrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäureamiden, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons, der Copolymere des Vinylalkohols, der Copolymere des Vinylacetats, der Homopolymere oder Copolymere des Ethylens, der Homopolymere oder Copolymere des Propylens, der Homopolymere oder Copolymere des Styrens, der Polyurethane, der Polyester und/oder der Polyamide.

Es haben sich insbesondere die filmbildenden Polymere als gut geeignet erwiesen, die aus der Gruppe der synthetischen Polymere, der durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymere oder der natürlichen Polymere ausgewählt werden.

Weitere besonders gut geeignete filmbildende Polymere können ausgewählt werden aus den Homopolymere oder Copolymeren von Olefinen, wie beispielsweise Cycloolefinen, Butadien, Isopren oder Styren, Vinylethern, Vinylamiden, den Estern oder Amiden von (Meth)Acrylsäure mit mindestens einer C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, einer Arylgruppe oder einer C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkylgruppe.

Weitere filmbildende Polymere können ausgewählt sein aus den Homo- oder Copolymeren von Isooctyl-(meth)acrylat; Isononyl-(meth)acrylat; 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat; Lauryl-(meth)acrylat; isopentyl-(meth)acrylat; n-Butyl-(meth)acrylat; Isobutyl-(meth)acrylat; Ethyl-(meth)acrylat; Methyl-(meth)acrylat; tert-Butyl-(meth)acrylat; Stearyl-(meth)acrylat; Hydroxyethyl-(meth)acrylat; 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat; 3-Hydroxypropyl-(meth)acrylat und/oder Gemischen hiervon.

Weitere filmbildende Polymere können ausgewählt sein aus den Homo- oder Copolymeren von (Meth)acrylamid; N-Alkyl-(meth)acrylamiden, insbesondere solchen mit C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> Alkylgruppen, wie beispielsweise N-Ethyl-acrylamid, N-tert-butyl-acrylamid, le N-Octyl-crylamid; N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl-(meth)acrylamid.

Weitere geeignete anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein geeignetes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyl<sup>®</sup> 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure; geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20.

Auf dem Markt befindliche Polymere sind beispielsweise Aculyl<sup>®</sup> 22 (Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Copolymer), Aculyl<sup>®</sup> 28 (Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer), Structure 2001<sup>®</sup> (Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer), Structure 3001<sup>®</sup> (Acrylates/Ceteth-20 Itaconate

Copolymer), Structure Plus® (Acrylates/Aminoacrylates C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer), Carbopol® 1342, 1382, Ultrez 20, Ultrez 21 (Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), Synthalen W 2000® (Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer) oder das Rohme und Haas vertriebene Soltex OPT (Acrylates/C12-22 Alkyl methacrylate Copolymer).

Als geeignete Polymere auf der Basis von Vinyl-Monomeren können beispielsweise genannt werden die Homo- und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, des Vinylcaprolactams, des Vinyl-(C1-C6-)alkyl-Pyrrols, des Vinyl-oxazols, des Vinyl-thiazols, des Vinylpyrimidins, des Vinylimidazols.

Weiterhin geeignet sind die Copolymere Octylacrylamid/acrylates/ butylaminoethyl-methacrylate copolymer, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 von NATIONAL STARCH kommerziell vertrieben wird, oder auch die Copolymere von Acrylates/Octylacrylamide die unter den Handelsnamen DERMACRYL® LT und DERMACRYL® 79 von NATIONAL STARCH vertrieben werden.

Als geeignete Polymere auf der Basis von Olefinen können beispielsweise genannt werden die Homo- und Copolymere des Ethylens, des Propylens, des Butens, des Isoprens und des Butadiens.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform können als filmbildenden hydrophoben Polymere die Block-Copolymeren eingesetzt werden, die mindestens einen Block aus Styren oder den Derivaten des Styrens umfassen. Bei diesen Block-Copolymeren kann es sich um Copolymere handeln, die neben einem Styren-Block einen oder mehrere weitere Blöcke enthalten, wie beispielsweise Styren/Ethylen, Styren/Ethylen/Butylen, Styren/Butylen, Styren/Isopren, Styren/Butadien. Entsprechende Polymere werden von der BASF unter dem Handelsnamen „Luvitol HSB“ kommerziell vertrieben.

Wenn im erfindungsgemäßen Mittel prinzipiell auch sowohl anionische als auch kationische und/oder nichtionische Polymere eingesetzt werden können, so hat es sich als ganz besonders bevorzugt erwiesen, weitere ionische Verbindungen nicht oder nur in geringen Mengen einzusetzen. Mit anderen Worten konnte insbesondere dann eine besonders starke Verbesserung der Farbintensität erzielt werden, wenn das Mittel eine vorwiegend nichtionische Basis darstellte und daher kationische und anionische Polymere entweder gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen enthielt. Aus diesem Grund ist hat es sich als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen anionischen Polymer unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt. Weiterhin hat es als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen kationischen Polymeren unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt. Der Mengenanteil an kationischen bzw. anionischem Polymer ist hierbei jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels bezogen.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels –

- der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen anionischen Polymere unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt, und
- der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen kationischen Polymere unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-\text{COO}^{(-)}$  - oder  $-\text{SO}_3^{(-)}$  - Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline 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.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_8$  -  $\text{C}_{24}$  - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-\text{COOH}$ - oder  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Amino-propionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine.

Beispiele für ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$  - Acylsarcosin.

Weiterhin können die Mittel zusätzlich auch mindestens ein kationisches Tensid enthalten. Unter kationischen Tensiden werden Tenside, also grenzflächenaktive Verbindungen, mit jeweils einer oder mehreren positiven Ladungen verstanden. Kationische Tenside enthalten ausschließlich positive Ladungen. Üblicherweise sind diese Tenside aus einem hydrophoben Teil und einer hydrophilen Kopfgruppe aufgebaut, wobei der hydrophobe Teil in der Regel aus einem Kohlenwasserstoff-Gerüst (z.B. bestehend aus einer oder zwei linearen oder verzweigten Alkylketten) besteht, und die positive(n) Ladung(en) in der hydrophilen Kopfgruppe lokalisiert sind. Beispiele für kationische Tenside sind

- quartäre Ammoniumverbindungen, die als hydrophobe Reste ein oder zwei Alkylketten mit einer Kettenlänge von 8 bis 28 C-Atomen tragen können,
- quartäre Phosphoniumsalze, substituiert mit einer oder mehreren Alkylketten mit einer Kettenlänge von 8 bis 28 C-Atomen oder
- tertiäre Sulfonium-Salze.

Weiterhin kann die kationische Ladung auch in Form einer Onium-Struktur Bestandteil eines heterozyklischen Ringes (z.B. eines Imidazoliumringes oder eines Pyridiniumringes) sein. Neben der funktionellen Einheit, welche die kationische Ladung trägt, kann das kationische Tensid auch weitere ungeladene funktionelle Gruppen beinhalten, wie dies beispielsweise bei Esterquats der Fall ist. Die kationischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels – eingesetzt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel auch mindestens ein anionisches Tensid enthalten. Als anionische Tenside werden oberflächenaktive Mittel mit ausschließlich anionischen Ladungen (neutralisiert durch ein entsprechendes Gegenkation) bezeichnet. Beispiele für anionische Tenside sind Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 16 Glykoethergruppen im Molekül.

Wenn im erfindungsgemäßen Mittel prinzipiell auch sowohl anionische als auch kationische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden können, so hat es sich als ganz besonders bevorzugt erwiesen, weitere ionische Verbindungen nicht oder nur in geringen Mengen einzusetzen. Mit anderen Worten konnte insbesondere dann eine besonders starke Verbesserung der Farbintensität erzielt werden, wenn das Mittel eine vorwiegend nichtionische Basis darstellte und daher kationische und anionische Tenside entweder gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen enthielt. Aus diesem Grund ist es sich als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen anionischen Tenside unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt. Weiterhin hat es sich als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen kationischen Tenside unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt. Der Mengenanteil an kationischen bzw. anionischem Tensid ist hierbei jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels bezogen.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels -

- der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen anionischen Tenside unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt, und
- der Gesamtgehalt aller im Mittel enthaltenen kationischen Tenside unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt.

Die Mittel können ferner auch noch weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Lösungsmittel, Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecitin und Kepheline; Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine; faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose; Farbstoffe zum Anfärben des Mittels; Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol; Aminosäuren und Oligopeptide; Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate; pflanzliche Öle; Lichtschutzmittel und UV-Blocker; Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol; Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole; Ceramide oder Pseudoceramide; Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen; Pflanzenextrakte; Fette und Wachse wie Fettalkohole, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine; Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate; Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere; Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat; sowie Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft.

Die Auswahl dieser weiteren Stoffe wird der Fachmann gemäß der gewünschten Eigenschaften der Mittel treffen. Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher verwiesen. Die zusätzlichen Wirk- und Hilfsstoffe werden in den erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt in Mengen von jeweils 0,0001 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels, eingesetzt.

#### pH-Wert der Mittel

Die pH-Werte des erfindungsgemäßen Mittels kann auf einen leicht sauren bis alkalischen pH-Wert eingestellt werden. Ganz besonders bevorzugt besitzt das Mittel einen pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 10,0, bevorzugt von 6,0 bis 9,5, weiter bevorzugt von 6,0 bis 8,7 und ganz besonders bevorzugt von 6,0 bis 7,5.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es Wasser enthält und einen pH-Wert von 5,0 bis 10,0, bevorzugt von 6,0 bis 9,5, weiter bevorzugt von 6,0 bis 8,7 und ganz besonders bevorzugt von 6,0 bis 7,5 besitzt.

Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes können die dem Fachmann bekannten Alkalisierungsmittel und Acidifizierungsmittel verwendet werden. Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

Als Alkalisierungsmittel können die Mittel beispielsweise Ammoniak, Alkanolamine und/oder basische Aminosäuren enthalten.

Die in dem erfindungsgemäßen Mittel einsetzbaren Alkanolamine werden bevorzugt ausgewählt aus primären Aminen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das erfindungsgemäße Mittel als Alkalisierungsmittel ein Alkanolamin ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol enthält.

Als Aminosäure im Sinne der Erfindung gilt eine organische Verbindung, die in ihrer Struktur mindestens eine protonierbare Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder eine -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthält. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\alpha$ -(alpha)-Aminocarbonsäuren und  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, wobei  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren besonders bevorzugt sind.

Unter basischen Aminosäuren sind erfindungsgemäß solche Aminosäuren zu verstehen, welche einen isoelektrischen Punkt pI von größer 7,0 besitzen.

Basische  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren enthalten mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können beide möglichen Enantiomere als spezifische Verbindung oder auch deren Gemische, insbesondere als Racemate, gleichermaßen eingesetzt werden. Es ist jedoch besonders vorteilhaft, die natürlich bevorzugt vorkommende Isomerenform, üblicherweise in L-Konfiguration, einzusetzen.

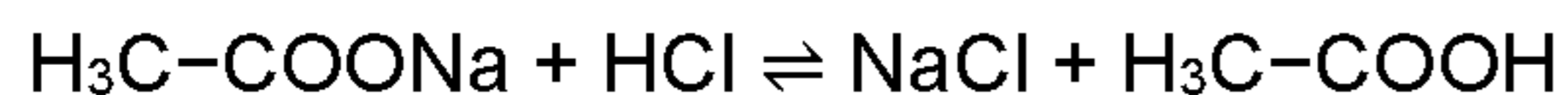
Die basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, besonders bevorzugt aus Arginin und Lysin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkalisierungsmittel um eine basische Aminosäure aus der Gruppe Arginin, Lysin, Ornithin und/oder Histidin handelt.

Darüber hinaus kann das Mittel weitere Alkalisierungsmittel, insbesondere anorganische Alkalisierungsmittel enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare, anorganische Alkalisierungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Ebenfalls erfindungsgemäß ist die Einstellung des gewünschten pH-Werte über ein Puffersystem. Unter einem Puffer oder einem Puffersystem wird üblicherweise ein Gemisch aus einer schwachen oder mittelstarken Säure (z. B. Essigsäure) mit einem praktisch völlig dissoziierten Neutralsalz derselben Säure (z. B. Natriumacetat) verstanden. Wird etwas Base oder Säure zugegeben, so ändert sich der pH-Wert kaum (Pufferung). Die Wirkung der in einer Pufferlösung enthaltenen Puffersubstanzen beruht auf der Abfangreaktion von Wasserstoff- bzw. Hydroxid-Ionen unter Bildung schwacher Säuren bzw. Basen aufgrund ihres Dissoziationsgleichgewichts.

Ein Puffersystem kann aus einem Gemisch einer anorganischen oder organischen Säure und einem korrespondierenden Salz dieser Säure ausgebildet werden.

Säuren können gepuffert werden durch alle Salze aus schwachen Säuren und starken Basen, Basen durch Salze aus starken Säuren und schwachen Basen. Die starke (vollständig in Ionen dissoziierte) Salzsäure kann z. B. durch Zusatz von Natriumacetat abgepuffert werden. Entsprechend dem Gleichgewicht



wird Salzsäure durch Natriumacetat unter Bildung von Kochsalz in die schwache Essigsäure übergeführt, die in Gegenwart eines Natriumacetat-Überschusses nur zu einem sehr geringen Anteil dissoziiert. Puffer, die sowohl gegenüber Säuren als auch Basen wirken, sind Gemische aus schwachen Säuren und ihren Salzen.

Literaturbekannte Beispiele für Puffersysteme sind Essigsäure/Natriumacetat, Borsäure/Natriumborat, Phosphorsäure/Natriumphosphat und Hydrogencarbonat/Soda.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels kann zum Beispiel durch Zusatz eines anorganischen oder organischen Puffersystems eingestellt werden. Unter einem anorganischen Puffersystem wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Mischung aus einer anorganischen Säure und ihrer konjugierten korrespondierenden anorganischen Base verstanden.

Unter einem organischen Puffersystem wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Mischung aus einer organischen Säure und ihrer konjugierten korrespondierenden Base verstanden. Bedingt durch den organischen Säure-Rest ist auch die konjugierte korrespondierende Base der organischen

Säure ebenfalls organisch. Hierbei kann das zur Neutralisation der Ladung des Säure-Anions vorhandene Kation anorganisch oder organisch sein.

Beispiele für anorganische Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Bei Phosphorsäure handelt es sich um eine mittelstarke Säure, die ganz besonders bevorzugt ist.

Eine ganz besonders gut geeignete anorganische Säure ist Kaliumdihydrogenphosphat. Kaliumdihydrogenphosphat besitzt die Summenformel  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und trägt die CAS-Nummer 7778-77-0. Kaliumdihydrogenphosphat besitzt eine molare Masse von 136,09 g/mol. Es ist gut löslich in Wasser (222 g/l bei 20 °C) und reagiert in Wasser sauer. Eine 5 %ige Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat in Wasser besitzt einen pH-Wert von 4,4.

Eine weitere ganz besonders gut geeignete anorganische Säure ist Natriumdihydrogenphosphat. Natriumdihydrogenphosphat besitzt die Summenformel  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und trägt die CAS-Nummern 7558-80-7 (Anhydrat), 10049-21-5 (Monohdrat) und 13472-35-0 (Dihydrat). Das wasserfreie Natriumdihydrogenphosphat besitzt eine molare Masse von 119,98 g/mol. Natriumdihydrogenphosphat reagiert in wässriger Lösung sauer.

Besonders bevorzugt als korrespondierendes Salz der vorgenannten beiden Säuren ist Dikaliumhydrogenphosphat. Dikaliumhydrogenphosphat besitzt die Summenformel  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und trägt die CAS-Nummern 7758-11-4 (wasserfrei) und 16788-57-1 (Trihydrat). Das wasserfreie Dikaliumhydrogenphosphat besitzt eine molare Masse von 174,18 g/mol. Dikaliumhydrogenphosphat reagiert in wässriger Lösung alkalisch.

Ebenfalls besonders bevorzugt als korrespondierendes Salz der vorgenannten beiden Säuren ist Dinatriumhydrogenphosphat. Dinatriumhydrogenphosphat besitzt die Summenformel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und trägt die CAS-Nummern 7558-79-4 (wasserfrei), 10028-24-7 (Dihydrat), 7782-85-6 (Heptahydrat) und 10039-32-4 (Dodecahydrat). Das wasserfreie Dinatriumhydrogenphosphat besitzt eine molare Masse von 141,96 g/mol. Dinatriumhydrogenphosphat reagiert in wässriger Lösung alkalisch.

Beispiele für organische Säuren sind Zitronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Äpfelsäure, Malonsäure und Maleinsäure.

Beispiele für die korrespondierenden Salze dieser organischen Säuren sind die Natrium- und Kaliumsalze der Zitronensäure, die Natrium- und Kaliumsalze der Bernsteinsäure, die Natrium- und Kaliumsalze der Weinsäure, die Natrium- und Kaliumsalze der Milchsäure, die Natrium- und Kaliumsalze der Essigsäure, die Natrium- und Kaliumsalze der Äpfelsäure, die Natrium- und Kaliumsalze der Malonsäure und die die Natrium- und Kaliumsalze der Maleinsäure

### Verfahren zum Färben von Keratinmaterial

Die zuvor beschriebenen Mittel lassen sich hervorragend in Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere von menschlichen Haaren einsetzen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:

- (1) Anwendung eines Färbemittels auf dem keratinischem Material, wobei das Färbemittel ein Mittel ist, wie es bei der Beschreibung der ersten Erfindungsgegenstand im Detail offenbart wurde,
- (2) Einwirken des Färbemittels auf dem keratinischen Material und
- (3) Ausspülen des Färbemittels mit Wasser.

In Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Mittel des ersten Erfindungsgegenstand auf dem keratinische Material, bei dem es sich ganz besonders bevorzugt um menschliche Haare handelt, angewendet.

In Schritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Mittel dann nach seiner Applikation auf das keratinische Material einwirken gelassen. In diesem Zusammenhang sind verschiedene Einwirkzeiten von beispielsweise 30 Sekunden bis 60 Minuten denkbar.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Färbesystems liegt jedoch darin, dass auch in sehr kurzen Zeiträumen nach kurzen Einwirkzeiten ein intensive Farbergebnis erzielt werden kann. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, wenn die Anwendungsmischung nach ihrer Applikation nur für vergleichsweise kurze Zeiträume von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten, und besonders bevorzugt von 1 bis 5 Minuten auf dem Keratinmaterial verbleibt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch das

- (2) Einwirken des Färbemittels auf dem keratinischen Material für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten, und besonders bevorzugt von 1 bis 5 Minuten.

Im Anschluss an das Einwirken der Anwendungsmischung auf das Keratinmaterial wird diese schließlich in Schritt (3) des Verfahrens mit Wasser ausgespült.

Hierbei kann die Anwendungsmischung in einer Ausführungsform nur mit Wasser, d.h. ohne Zuhilfenahme eines Nachbehandlungsmittels oder eines Shampoos, ausgewaschen werden. Auch die Anwendung eines Nachbehandlungsmittels oder Conditioners in Schritt (6) ist prinzipiell denkbar.

Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung und zur Erhöhung des Anwendungskomforts hat es sich jedoch als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, das Ausspülen des Mittels in Schritt (3) ausschließlich mit Wasser ohne Zuhilfenahme eines weiteren Nachbehandlungsmittels, Shampoos oder Conditioners vorzunehmen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch das

- (3) Ausspülen des Färbemittels ausschließlich mit Wasser.

Betreffend die weiteren bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahrens gilt *mutatis mutandis* das zum erfindungsgemäßen Mittel gesagte.

## Beispiele

1. Formulierungen

Es wurden die folgenden Formulierungen hergestellt (alle Angaben, sofern nichts anderes angegeben ist, in Gew.-%):

Färbemittel	(V1)	(E1)	(E2)
Cetylalkohol	3,0	3,0	3,0
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohole (Lorol techn.)	3,0	3,0	3,0
Phenoxyethanol	0,8	0,8	0,8
Natriumsalicylat	0,4	0,4	0,4
Unipure Red LC 3071 (CI 15850)	1,0	1,0	1,0
Dow Corning 2-8566 (Siloxanes and Silicones, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-2-methylpropyl Me, Di-Me-Siloxane“	1,0	1,0	1,0
1,2-Propandiol	10,0	10,0	10,0
Kaliumdihydrogenphosphat	0,35	0,35	0,35
Dinatriumhydrogenphosphat	0,72	0,72	0,72
Cetareth-30 (Cetearylalkohol, ethoxylated 30 EO)	3,0	--	--
Emulsiphos 677660 (INCI-Bezeichnung: Potassium Cetyl Phosphate, Hydrogenated Palm Glycerides), Symrise	---	3,0	---
Crodafos® HCE (INCI-Bezeichnung: Oleth-5 Phosphat mit Diolethyl Phosphat), Croda	---	---	3,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

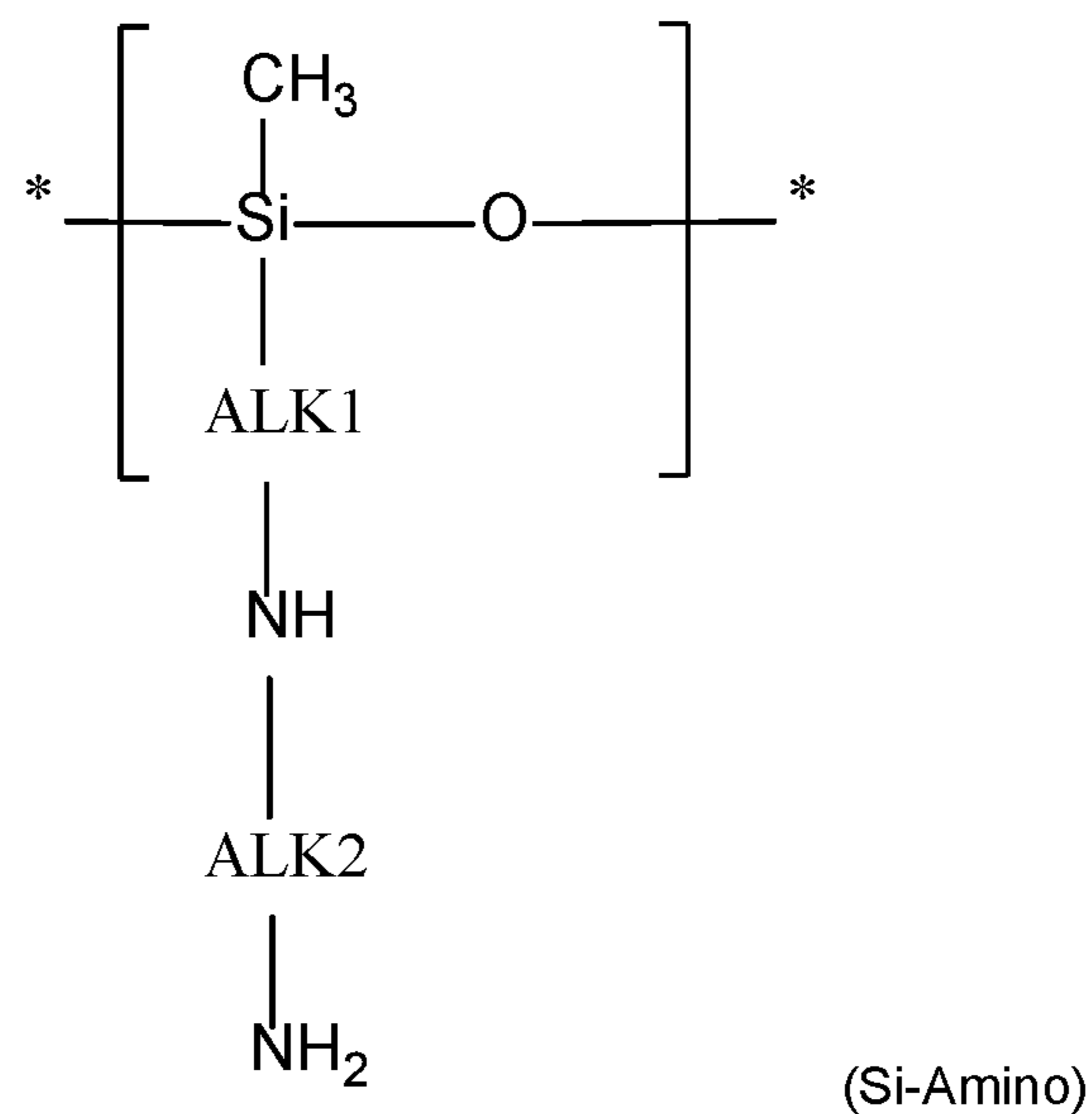
2. Anwendung

Nach der Herstellung wurde das jeweilige Mittel (V1, E1 und E2) auf Haarsträhnen (Kerling, Euronaturhaar weiß, Flottenverhältnis: 1 g Mittel pro g Haarsträhne) appliziert. Das Mittel wurde für drei Minuten einwirken gelassen. Im Anschluss daran wurden die Haarsträhne gründlich (1 Minute) mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann durch geschulte Personen hinsichtlich des Haargefühls bewertet.

Färbemittel	(V1)	(E1)	(E2)
Haargefühl	belegt, schwer, unnatürlich, strohig,	weich, glatt, natürlich	weich, glatt, natürlich
Färbung	rot +++	rot +++	rot +++

## Patentansprüche

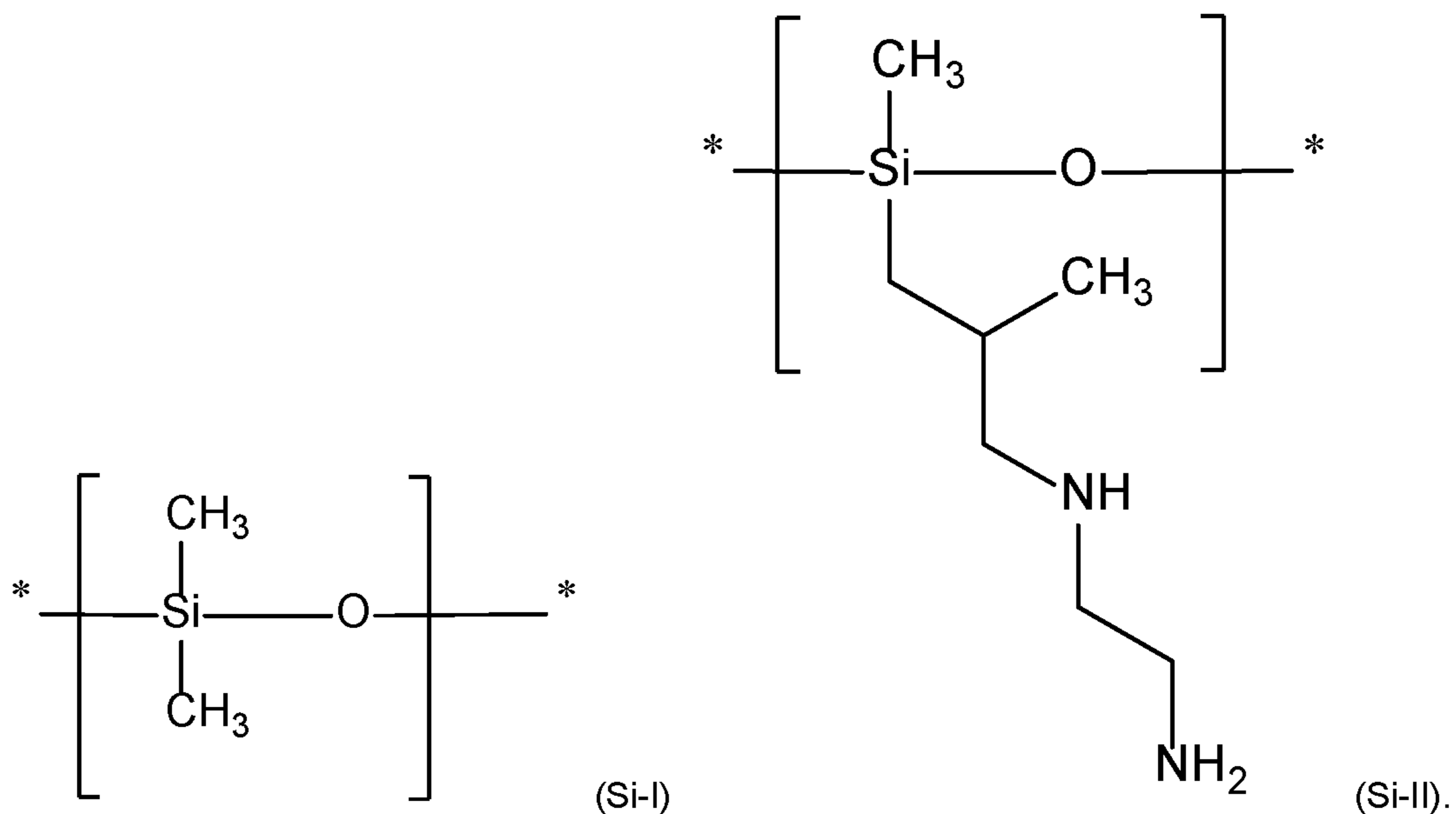
1. Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend
  - (a1) mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer, und
  - (a2) mindestens ein Pigment, und
  - (a3) mindestens eine phosphorhaltige organische Verbindung.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) mit mindestens einer sekundären Aminogruppe enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2 dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) enthält, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (Si-Amino) umfasst,



wobei

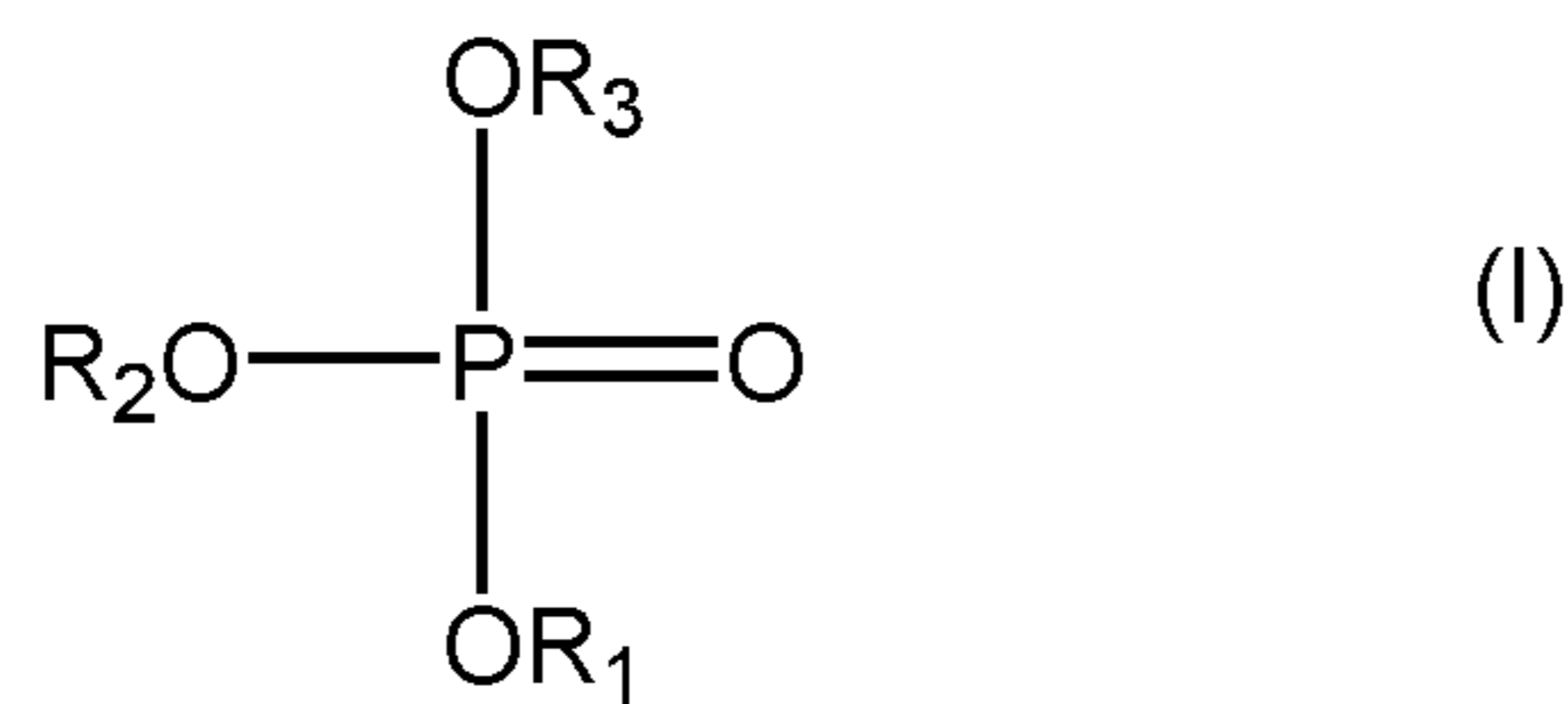
ALK1 und ALK2 unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe stehen.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein aminofunktionalisiertes Silikonpolymer (a1) enthält, das Struktureinheiten der Formel (Si-I) und der Formel (Si-II) umfasst



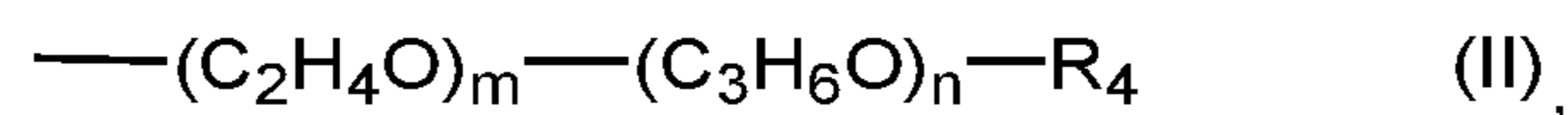
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels – ein oder mehrere aminofunktionalisierte Silikonpolymere (a1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,3 bis 3,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,4 bis 2,5 Gew.-% enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein anorganisches Pigment (a2) enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbigen Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein organisches Pigment (a2) enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blaue Pigmente mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelbe Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grüne Pigmente mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orange Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, rote Pigmente mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915 und/oder CI 75470.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - ein oder mehrere Pigmente (a2) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 1,5 Gew.-% enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein phosphorhaltiges Tensid (a3), bevorzugt mindestens ein anionisches, phosphorhaltiges Tensid, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Alkylphosphorsäureester (a3) der Formel (I) enthält



wobei

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation, ein Ammoniumion oder einen Rest der Formel (II) stehen



m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 20 stehen, und

R<sub>4</sub> für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten C<sub>12-24</sub>-Alkylrest steht,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> für einen Rest der Formel (II) steht.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es
- (a3) mindestens ein phosphorhaltiges Tensid enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Monoester von Phosphorsäure mit einer C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure, der Diester von Phosphorsäure mit zwei C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren, der ethoxylierten Monoester von Phosphorsäure mit einer C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure, der ethoxylierten Diester von Phosphorsäure mit zwei C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren und deren Salzen.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels -

- (a3) ein oder mehrere phosphorhaltige Tenside in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1,0 bis 10,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 8,0 Gew.-% enthält.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es
- (a4) mindestens einen Fettbestandteil aus der Gruppe der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuremonoglyceride, der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäurediglyceride, der der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole und/oder der Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt der C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuretriglyceride, enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es Wasser enthält und einen pH-Wert von 5,0 bis 10,0, bevorzugt von 6,0 bis 9,5, weiter bevorzugt von 6,0 bis 8,7 und ganz besonders bevorzugt von 6,0 bis 7,5 besitzt.
15. Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:
- (1) Anwendung eines Färbemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14 auf dem keratinischem Material,
  - (2) Einwirken des Färbemittels auf dem keratinischen Material und
  - (3) Ausspülen des Färbemittels mit Wasser.
16. Verfahren nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch das
- (2) Einwirken des Färbemittels (a) auf dem keratinischen Material für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten, und besonders bevorzugt von 1 bis 5 Minuten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2020/075598**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>A61K 8/55</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/898</i> (2006.01)i; <i>A61Q 5/06</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61Q; A61K  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014298594 A1 (WESER GABRIELE [DE] ET AL) 09 October 2014 (2014-10-09) example 1 claims paragraph [0002]	1-16
Y	US 2011182839 A1 (NUMATA CHIHO [JP]) 28 July 2011 (2011-07-28) claims examples 1-4; tables 1-4 paragraph [0005]	1-16
Y	EP 3058934 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 24 August 2016 (2016-08-24) paragraph [0034] - paragraph [0039] paragraph [0140]	1-16
Y	DE 102013226102 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18 June 2015 (2015-06-18) paragraph [0014] - paragraph [0015] claims	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>09 December 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>18 December 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Cismaru, L</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/075598**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2014298594	A1	09 October 2014	DE	102011089221	A1	20 June 2013
				EP	2794021	A2	29 October 2014
				US	2014298594	A1	09 October 2014
				WO	2013092087	A2	27 June 2013
-----							
US	2011182839	A1	28 July 2011	JP	5823689	B2	25 November 2015
				JP	WO2009113562	A1	21 July 2011
				TW	200942268	A	16 October 2009
				US	2011182839	A1	28 July 2011
				WO	2009113562	A1	17 September 2009
-----							
EP	3058934	A1	24 August 2016	CN	107278150	A	20 October 2017
				EP	3058934	A1	24 August 2016
				MX	363736	B	01 April 2019
				US	2016235655	A1	18 August 2016
				WO	2016133808	A1	25 August 2016
-----							
DE	102013226102	A1	18 June 2015	DE	102013226102	A1	18 June 2015
				WO	2015090804	A1	25 June 2015
-----							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K8/55 A61K8/898 A61Q5/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61Q A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2014/298594 A1 (WESER GABRIELE [DE] ET AL) 9. Oktober 2014 (2014-10-09) Beispiel 1 Ansprüche Absatz [0002]	1-16
Y	----- US 2011/182839 A1 (NUMATA CHIHO [JP]) 28. Juli 2011 (2011-07-28) Ansprüche Beispiele 1-4; Tabellen 1-4 Absatz [0005]	1-16
Y	----- EP 3 058 934 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 24. August 2016 (2016-08-24) Absatz [0034] - Absatz [0039] Absatz [0140]	1-16
	-----	-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Dezember 2020		18/12/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Cismaru, L

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2013 226102 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18. Juni 2015 (2015-06-18) Absatz [0014] - Absatz [0015] Ansprüche -----	1-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/075598

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2014298594 A1	09-10-2014	DE 102011089221 A1 EP 2794021 A2 US 2014298594 A1 WO 2013092087 A2	20-06-2013 29-10-2014 09-10-2014 27-06-2013
-----			
US 2011182839 A1	28-07-2011	JP 5823689 B2 JP WO2009113562 A1 TW 200942268 A US 2011182839 A1 WO 2009113562 A1	25-11-2015 21-07-2011 16-10-2009 28-07-2011 17-09-2009
-----			
EP 3058934 A1	24-08-2016	CN 107278150 A EP 3058934 A1 MX 363736 B US 2016235655 A1 WO 2016133808 A1	20-10-2017 24-08-2016 01-04-2019 18-08-2016 25-08-2016
-----			
DE 102013226102 A1	18-06-2015	DE 102013226102 A1 WO 2015090804 A1	18-06-2015 25-06-2015
-----			