

(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
29. Juni 2006 (29.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/066642 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
A61Q 5/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009795

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2005 (13.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 062 428.3
20. Dezember 2004 (20.12.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GODDINGER, Dieter** [DE/DE]; Dorfstr. 170C, 25336 Klein Nordende (DE). **SCHRÖDER, Thomas** [DE/DE]; Alsterredder 12c, 22395 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2006/066642 A1

(54) Title: SHAMPOO WHICH MODIFIES HAIR COLOUR

(54) Bezeichnung: HAARFARBVERÄNDERNDES SHAMPOO

(57) Abstract: The invention relates to a product for treating keratin fibres, which modifies the colour of keratin fibres, especially a hair treatment product that modifies hair colour. Said product is applied to the keratin fibres, especially hair, in the form of a foam. The invention also relates to a method for dyeing keratin fibres, especially hair.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein keratinfaserfarbveränderndes Keratinfaserbehandlungsmittel, insbesondere ein haarfarbveränderndes Haarbehandlungsmittel, das in Form eines Schaums auf die Keratinfasern, insbesondere Haare, appliziert wird sowie ein Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren.

Haarfarbveränderndes Shampoo

Die Erfindung betrifft ein keratinfaserfarbveränderndes Keratinfaserbehandlungsmittel, insbesondere haarfarbveränderndes Haarbehandlungsmittel, das in Form eines Schaums auf die Keratinfasern, insbesondere Haare, appliziert wird sowie ein Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren.

Die kosmetische Behandlung von Haut und Haaren ist ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Körperpflege. So wird menschliches Haar heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingmitteln. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sie können dazu dienen, die natürliche Haarfarbe gemäß den Wünschen und Bedürfnissen der entsprechenden Person leicht oder stärker zu nuancieren, eine gänzlich andere Haarfarbe zu erzielen oder unerwünschte Farbtöne, wie beispielsweise Grautöne, zu überdecken. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im Wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung.

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff unter einander oder unter Kupplung mit einer

oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muss üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Die Farbmoleküle werden an die Schuppenschicht des Haares angelagert und sind nach 6 bis 8 Haarwäschen wieder gewaschen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverhalten große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-0 530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so dass auf keine weitere Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muss. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten erzielt werden.

Gute Farbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Farbstärke aus. Weiterhin sind gute Schweiß-, Wärme-, Dauerwell-, Wasch- und Lichtechtheit gewünscht. Ferner sollten sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Es ist auch von

Vorteil, wenn die Substanzen eine hohe Löslichkeit in verschiedenen Basisformulierungen besitzen.

In jüngerer Zeit wurden auf dem Gebiet der Haarkosmetik sogenannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand üblicher mehrstufiger Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch den Verbraucher, zu verringern. Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Reinigung der Haare, zusätzliche Wirkstoffe, die früher den Haarnachbehandlungsmitteln oder Haarfärbemitteln vorbehalten waren. Der Verbraucher spart somit einen Anwendungsschritt.

Besonders geschätzt seitens des Verbrauchers sind haarfarbverändernde Shampoos, mit denen es möglich ist, bereits während der Haarwäsche die Haarfarbe gezielt zu verändern. Beispiele für solche Produkte sind spezielle Blondshampoos, um blondiertem Haar zusätzliche Farbreflexe zu geben, oder sogenannte Silver-Reflex-Shampoos, um ergrautem Haar den unerwünschten Gelbstich zu nehmen.

Derartige Kombinationspräparate aus Shampoo und Färbemittel, auch als Färbeshampoo bezeichnet, enthalten als Färbemittel üblicherweise Direktzieher. Die Konzentration an direktziehenden Farbstoffen ist in diesen Produkten, bedingt durch die Kombinationsanwendung mit einem Shampoo, relativ hoch.

Gemäß dem Stand der Technik werden Kombinationspräparate aus Shampoo und Färbemittel als Flüssigkeit oder Gel direkt aus der Tube oder Flasche auf das Haar aufgetragen oder vorher mit den Händen verrieben und dann auf das Haar aufgetragen. Aufgrund der Fließfähigkeit herkömmlicher Färbeshampoos ist eine auf den behaarten Teil der Kopfhaut beschränkte Applikation nicht möglich. Immer kommt auch die Kopfhaut um den Haaransatz herum mit dem Färbeshampoo in Kontakt und wird angefärbt. Oftmals führt die Anwendung von Färbeshampoos insbesondere bei dem unübten Verbraucher auch zur Anfärbung weiterer Hautpartien im Gesicht oder z.B. an den Händen.

Es war somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Färbeshampoo bereitzustellen, das die oben aufgezeigten Nachteile überwindet und damit angenehmer in der Anwendung ist.

Diese Aufgabe wird durch Bereitstellen eines keratinfaserfarbverändernden Keratinfaserbehandlungsmittels, insbesondere Haarbehandlungsmittels, das in Form eines Schaums auf die Keratinfasern appliziert wird, gelöst.

Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emulsionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 – 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 3 und 10, wobei Werte von 5 bis 8 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden.

Üblicherweise werden als Säuren Genußsäuren verwendet. Unter Genußsäuren werden solche Säuren verstanden, die im Rahmen der üblichen Nahrungsaufnahme aufgenommen werden und positive Auswirkungen auf den menschlichen Organismus haben. Genußsäuren sind beispielsweise Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure und Gluconsäure. Im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung von Zitronensäure und Milchsäure besonders bevorzugt.

Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin, Aminomethylpropanol, Triisopropanolamin, sowie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin. Mit diesen Basen werden auch gegebenenfalls auch in den Zusammensetzungen mitverwendete festigende und/oder fixierende Polymere neutralisiert oder teilneutralisiert, falls dies erforderlich ist.

Die Konfektionierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Lotion, als Aerosol, als Non-Aerosol Sprühlotion, welche mittels einer mechanischen Vorrichtung zum

Versprühen zum Einsatz kommt, als Aerosol-Schaum oder als Non-Aerosol Schaum, welcher in Kombination mit einer geeigneten mechanischen Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung vorliegt, ist erfindungsgemäß bevorzugt. Auch ein Einsatz in Form einer mit einem üblichen Verdicker verdickten wässrigen Lotion ist möglich, wenngleich jedoch erfindungsgemäß nicht bevorzugt.

Eine ganz besonders bevorzugte Applikationsform ist eine Aerosol- und/oder Non-Aerosol Sprühapplikation. Hierbei wird das erfindungsgemäße Mittel mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Flüssigkeit ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine für diesen Zweck bekannte, übliche schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und nach einer Einwirkzeit aus dem Haar ausgespült. Die Einwirkzeit beträgt dabei üblicherweise wenige Sekunden bis zu 45 Minuten. Die Einwirkzeit ist abhängig vom gewünschten Ergebnis wie beispielsweise der gewünschten Farbtiefe. Bevorzugt sind Einwirkzeiten zwischen 30 Sekunden und 30 Minuten. Besonders bevorzugt sind Einwirkzeiten von 30 Sekunden bis zu 15 Minuten.

Ein erfindungsgemäßer Haarschaum weist als zusätzliche Komponente ein chemisches Treibmittel und/oder eine mechanische Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter mechanischen Schäumvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein

Aerosolschaumkopf verwendet werden. Diese werden beispielsweise von der Firma Airspray unter der Handelsbezeichnung „Airfoamer“ angeboten. Die Schäumvorrichtungen mit der Handelsbezeichnung „Airfoamer“ sind dabei besonders bevorzugt. Insbesondere bevorzugt ist der Airfoamer mit der Typenbezeichnung G3.

Zur Ausgestaltung der Erfindung als Aerosolapplikation kann jedes entsprechende Aerosolventil verwendet werden, welches die erfindungsgemäße Sprütrate ermöglicht. Die Sprütrate beträgt 10 g je Sekunde. Bevorzugt sind Sprütraten von 5 g je Sekunde. Ganz besonders bevorzugt sind Sprütraten von mindestens 0,5 g je Sekunde und höchstens 3,5 g je Sekunde. Hierbei kann es vorteilhaft sein, wenn die Ventilöffnung einen Durchmesser von höchstens 0,4 mm aufweist. Eine Öffnung von 0,35 mm ist dabei bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Ventilöffnungen von höchstens 0,3 mm. Derartige Ventile können im Handel beispielsweise von den Firmen Seaquist Perfect Dispensing GmbH oder Coster Technologie Speciali s.p.a. bezogen werden.

Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Aerosolsprays müssen Treibgase verwendet werden. Die erfindungsgemäß bevorzugten Treibgase sind ausgewählt aus den Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan und iso-Pentan, Dimethylether, Kohlendioxid, Distickstoffoxid, Fluorkohlenwasserstoffen und Fluorchlorkohlenwasserstoffen sowie Mischungen dieser Substanzen. Ganz besonders bevorzugte Treibgase sind Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Isopentan, Dimethylether und die Gemische dieser zuvor genannten Treibgase jeweils untereinander. Erfindungsgemäß bevorzugteste Treibgase sind die Gemische von Dimethylether mit Kohlenwasserstoffen. Innerhalb der Gruppe der Kohlenwasserstoffe als Treibgasen sind bevorzugt sind n-Butan und Propan.

Vorteilhafterweise wird das Treibmittel so ausgewählt, daß es gleichzeitig als Lösungsmittel für weitere Inhaltsstoffe wie beispielsweise Parfümöle, Öl- und Wachskomponenten, den Fettstoffen (D), den Farbstoffvorprodukten oder den direktziehenden Farbstoffen dienen kann. Das Treibmittel kann dann als Lösungsmittel für diese letztgenannten Komponenten dienen, wenn diese bei 20 °C zu mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Treibmittel, in diesem löslich sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die genannten Kohlenwasserstoffe oder Mischungen der genannten Kohlenwasserstoffe mit Dimethylether als einziges Treibmittel. Die Erfindung umfaßt aber ausdrücklich auch die Mitverwendung von Treibmittel vom Typ der Fluorchlorkohlenwasserstoffe, insbesondere aber der Fluorkohlenwasserstoffe.

Die Treibgase sind in Mengen von 5 - 98 Gew.%, bevorzugt 10 - 98 Gew.% und besonders bevorzugt 20 - 98 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Aerosolzusammensetzung, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in handelsüblichen Aerosoldosen verpackt sein. Die Dosen können aus Weißblech oder aus Aluminium sein. Weiterhin können die Dosen innen beschichtet sein, um die Gefahr der Korrosion so gering wie möglich zu halten.

Zur weiteren Ausgestaltung wird ausdrücklich verwiesen auf Andreas Domsch, „Die kosmetischen Präparate“, Band II, Kapitel 4, Aerosole, Seite 259 folgende, Verlag für die chemische Industrie, H. Ziolkowsky Kg, Augsburg, 1992. Erfindungsgemäß umfasst ist selbstverständlich, dass der Aerosolbehälter aus Aluminoblockdosen, aber auch aus Kunststoffen wie PET oder Glas sein kann.

Zur Ausgestaltung der Erfindung als Non-Aerosol kann jede Sprühpumpe verwendet werden, welche die erfindungsgemäße Sprühdosis ermöglicht. Entsprechende Systeme sind beispielsweise im Handel erhältlich von der Firma Calmar Inc.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein keratinfaserfarbveränderndes Keratinfaserbehandlungsmittel, insbesondere ein haarfarbveränderndes Haarbehandlungsmittel, das in Form eines Schaums auf die Keratinfasern, insbesondere Haare, appliziert wird. Die abhängigen Ansprüche stellen bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes dar.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haarfasern.

Im Rahmen der der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Untersuchungen wurde überraschend gefunden, dass Färbeshampoos, die als Schaum appliziert werden, zu einer deutlich verringerten Anfärbung der Haut bei Hautkontakt führen und darüber hinaus durch gezieltere Applikation einen unerwünschten Hautkontakt und damit ein Anfärben der Haut weitgehend vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Keratinfaserbehandlungsmittel, insbesondere Haarbehandlungsmittel, können mit einem üblichen mechanischen Pumpschaumsystem, einem Pumpschäumer, oder mit einem Treibmittel aus einem üblichen Aerosol-Druckbehälter auf dem Haar appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können neben färbenden Wirkstoffen auch reinigende und pflegende Wirkstoffe enthalten.

Als färbende Wirkstoffe kommen insbesondere natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe und Vorstufen naturalogener Farbstoffe in Betracht.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Als Vorstufen naturalogener Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

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

Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocar-

bonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Sowohl die direktziehenden Farbstoffe als auch die Vorstufen naturalogener Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01-20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

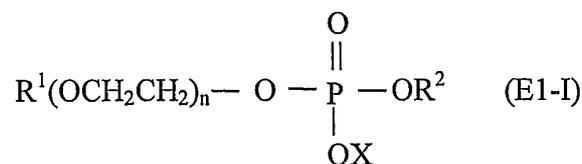
Die erfindungsgemäßen Mittel können des weiteren reinigende Wirkstoffe enthalten, insbesondere als Waschrohstoffe eingesetzte Tenside.

Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können, verstanden. Man unterscheidet Aniontenside 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. Weitergehende Definitionen und Eigenschaften von Tensiden finden sich in "H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994". Die zuvor wiedergegebene Begriffsbestimmung findet sich ab S. 190 in dieser Druckschrift.

Als anionische Tenside eignen sich in den erfindungsgemäßen Mitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Ka-

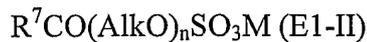
lium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniums Salze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel (E1-I),



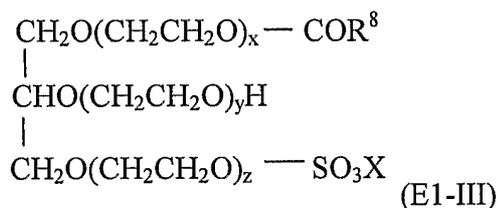
- in der R^1 bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Rest $(CH_2CH_2O)_nR^2$ oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder $NR^3R^4R^5R^6$, mit R^3 bis R^6 unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C_1 bis C_4 - Kohlenwasserstoffrest, steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (E1-II)



in der R^7CO - für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für CH_2CH_2 , $CHCH_3CH_2$ und/oder CH_2CHCH_3 , n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht, wie sie in der DE-OS 197 36 906.5 beschrieben sind,

- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (E1-III)



in der R^8CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (E1-III) eingesetzt, in der R^8CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wie sie beispielsweise in der EP-B1 0 561 825, der EP-B1 0 561 999, der DE-A1 42 04 700 oder von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960) und F.U.Ahmed in J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990) beschrieben worden sind,

- Amidethercarbonsäuren wie sie in der EP 0 690 044 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte aus $C_8 - C_{30}$ - Fettalkoholen mit Proteinhydrolysaten und/oder Aminosäuren und deren Derivaten, welche dem Fachmann als

Eiweissfettsäurekondensate bekannt sind, wie beispielsweise die Lamepon[®] - Typen, Gluadin[®] - Typen, Hostapon[®] KCG oder die Amisoft[®] - Typen.

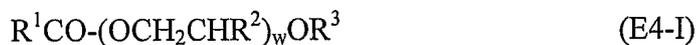
Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

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-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

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

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

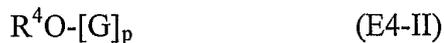
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- mit einem Methyl- oder C₂ – C₆ – Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol[®] LS, Dehydol[®] LT (Cognis) erhältlichen Typen,
- C₁₂-C₃₀-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen[®] HSP (Cognis) oder Sovermol – Typen (Cognis),
- alkoxylierte Triglyceride,
- alkoxylierte Fettsäurealkylester der Formel (E4-I)



in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder Methyl, R³ für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht,

- Aminoxide,
- Hydroxymischether, wie sie beispielsweise in der DE-OS 19738866 beschrieben sind,

- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate,
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Zuckertenside vom Typ der Alkyl- und Alkenyloligoglykoside gemäß Formel (E4-II),

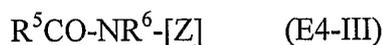


in der R^4 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), B. Salka in *Cosm.Toil.* 108, 89 (1993) sowie J. Kahre et al. in *SÖFW-Journal* Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (E4-II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p im einzelnen Molekül stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^4 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinal-

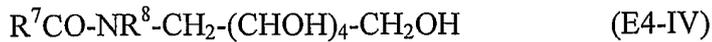
kohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹⁵ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- Zuckertenside vom Typ der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, ein nicht-ionisches Tensid der Formel (E4-III),



in der R⁵CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁶ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988). Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-

alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (E4-IV) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (E4-IV) eingesetzt, in der R^8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R^7CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (E4-IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C12/14-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Als bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

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

Weiterhin sind ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside die Zuckertenside. Diese können in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Mengen von 0,5 - 15 Gew.-% sind bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 - 7,5 Gew.-%.

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

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tenside (E) werden in Mengen von 0,1 - 45 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 - 25 Gew.%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäß verwendete Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls kationische Tenside (E5) vom Typ der quarternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltri-

methyllummoniumchlorid, Distearyl-dimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

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

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

Die kationischen Tenside sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Zu den erfindungsgemäß zwingenden Tensid und/oder Emulgatorkomponenten sind auch die wie folgt definierten Emulgatoren zu zählen: Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten,

welche die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W – Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O – Emulsionen. Unter einer Emulsion ist eine tröpfchenförmige Verteilung (Dispersion) einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit unter Aufwand von Energie zur Schaffung von stabilisierenden Phasengrenzflächen mittels Tensiden zu verstehen. Die Auswahl dieser emulgierenden Tenside oder Emulgatoren richtet sich dabei nach den zu dispergierenden Stoffen und der jeweiligen äußeren Phase sowie der Feinteiligkeit der Emulsion. Weiterführende Definitionen und Eigenschaften von Emulgatoren finden sich in „H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994“. Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise:

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanamide und Fettsäureglucamide,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen, zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov[®]68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Partialester von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- Sterine. Als Sterine wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterine) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine) isoliert werden. Beispiele für Zoosterine sind das Cholesterin und das Lanosterin. Beispiele

geeigneter Phytosterine sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterine, die sogenannten Mykosterine, isoliert.

- Phospholipide. Hierunter werden vor allem die Glucose-Phospholipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z.B. Eidotter oder Pflanzensamen (z.B. Sojabohnen) gewonnen werden, verstanden.
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen wie Sorbit,
- Polyglycerine und Polyglycerinderivate wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls® PGPH),
- Lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C – Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator mit einem HLB-Wert von 8 bis 18, gemäß den im Römpp-Lexikon Chemie (Hrg. J. Falbe, M.Regitz), 10. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1997), Seite 1764, aufgeführten Definitionen enthalten. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 – 15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

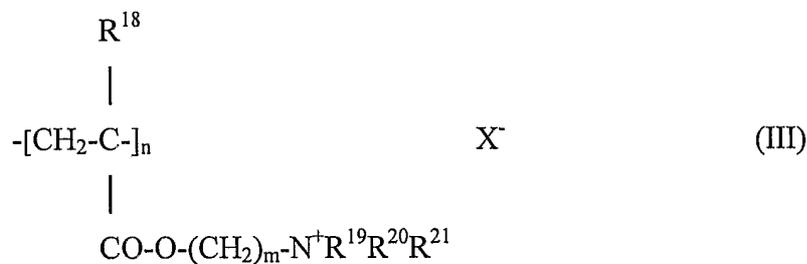
Unter den genannten Emulgatoren-Typen können die Emulgatoren, welche kein Ethylenoxid und/oder Propylenoxid im Molekül enthalten, ganz besonders bevorzugt sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kann die Wirkung mit Polymeren weiter gesteigert werden. Unter Polymeren sind sowohl natürliche als auch synthetische Polymere, welche anionisch, kationisch, amphoter geladen oder nichtionisch sein können, zu verstehen.

Unter kationischen Polymeren sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette Gruppen aufweisen, welche „temporär“ oder „permanent“ kationisch

sein kann. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C₁₋₄-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (III),



in der R¹⁸ = -H oder -CH₃ ist, R¹⁹, R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁₋₄-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X⁻ ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (III) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- R¹⁸ steht für eine Methylgruppe
- R¹⁹, R²⁰ und R²¹ stehen für Methylgruppen
- m hat den Wert 2.

Als physiologisch verträgliches Gegenionen X⁻ kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare[®] SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare[®] SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (III) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C₁₋₄-alkylester und Methacrylsäure-C₁₋₄-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare[®] SC 92 erhältlich.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat[®] und Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 und Polymer JR[®]400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate,
 - kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
 - kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat[®] 50,
 - kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia[®]Guar und Jaguar[®] vertriebenen Produkte,
 - Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
 - polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat[®]100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat[®]550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
 - Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat[®]734 und Gafquat[®]755 im Handel erhältlich,
 - Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat[®] FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden.
 - quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
 - Polyquaternium 17,
 - Polyquaternium 18 und

- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft[®] LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix[®] VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat[®] ASCP 1011, Gafquat[®] HS 110, Luviquat[®] 8155 und Luviquat[®] MS 370 erhältlich sind.

Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten „temporär kationischen“ Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen[®] CMF, Hydagen[®] HCMF, Kytamer[®] PC und Chitolam[®] NB/101 im Handel frei verfügbar sind. Chitosane sind deacetylierte Chitine, die in unterschiedlichen Deacetylierungsgraden und unterschiedlichen Abbaugraden (Molekulargewichten) im Handel erhältlich sind. Ihre Herstellung ist z.B. in DE 44 40 625 A1 und in DE 1 95 03 465 A1 beschrieben.

Besonders gut geeignete Chitosane weisen einen Deacetylierungsgrad von wenigstens 80 % und ein Molekulargewicht von $5 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$ (g/mol) auf.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Zubereitungen muß das Chitosan in die Salzform überführt werden. Dies kann durch Auflösen in verdünnten wäßrigen Säuren erfolgen. Als Säuren sind sowohl Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure als auch organische Säuren, z.B. niedermolekulare Carbonsäuren, Polycarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren geeignet. Weiterhin können auch höhermolekulare Alkylsulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren oder Organophosphorsäuren verwendet werden, soweit diese die erforderliche physiologische Verträglichkeit aufweisen. Geeignete Säuren zur Überführung des Chitosans in die Salzform sind z.B. Essigsäure, Glycolsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, 2-Pyrrolidinon-5-

carbonsäure, Benzoesäure oder Salicylsäure. Bevorzugt werden niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Glycolsäure oder Milchsäure verwendet.

Bei den anionischen Polymeren, welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes unterstützen können, handelt es sich um ein anionische Polymere, welche Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen. Beispiele für anionische Monomere, aus denen derartige Polymere bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

Als ganz besonders wirkungsvoll haben sich anionische Polymere erwiesen, die als alleiniges oder Co-Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthalten, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen kann.

Besonders bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik[®]11-80 im Handel erhältlich ist.

Innerhalb dieser Ausführungsform kann es bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die

Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel[®]305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds, das neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C₁₃-C₁₄-Isoparaffin) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7) enthält, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

Auch die unter der Bezeichnung Simulgel[®]600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

Ebenfalls bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol[®] im Handel erhältlich.

Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind ebenfalls farberhaltende Polymere. Ein mit 1,9-Decadiene vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze[®] QM im Handel erhältlich.

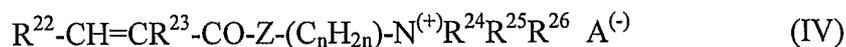
Weiterhin können als Polymere zur Steigerung der Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes amphotere Polymere als Bestandteil eingesetzt. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare amphotere Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

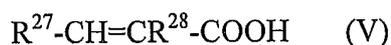
- (a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (IV),



in der R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^{24} , R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist

und

- (b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (V),



in denen R^{27} und R^{28} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R^{24} , R^{25} und R^{26} Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und $A^{(-)}$ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer dritten Variante weiterhin nichtionogene Polymere enthalten.

Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol[®] (BASF) vertrieben werden. Luviskol[®] VA 64 und Luviskol[®] VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind ebenfalls bevorzugte nichtionische Polymere.
- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal[®] und Benecel[®] (AQUALON) vertrieben werden.
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol[®] (BASF) vertrieben werden.
- Siloxane. Diese Siloxane können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Geeignet sind sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Siloxane, wobei als nichtflüchtige Siloxane solche Verbindungen verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 200 °C liegt. Bevorzugte Siloxane sind Polydi-alkylsiloxane, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan, Polyalkylarylsiloxane, wie beispielsweise Polyphenylmethylsiloxan, ethoxylierte Polydi-alkylsiloxane sowie Polydi-alkylsiloxane, die Amin- und/oder Hydroxy-Gruppen enthalten.

- Glycosidisch substituierte Silicone gemäß der EP 0612759 B1.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, daß die verwendeten Zubereitungen mehrere, insbesondere zwei verschiedene Polymere gleicher Ladung und/oder jeweils ein ionisches und ein amphoterer und/oder nicht ionisches Polymer enthalten.

Unter dem Begriff Polymer sind erfindungsgemäß ebenfalls spezielle Zubereitungen von Polymeren wie sphärische Polymerpulver zu verstehen. Es sind verschiedene Verfahren bekannt, solche Mikrokugeln aus verschiedenen Monomeren herzustellen, z.B. durch spezielle Polymerisationsverfahren oder durch Auflösen des Polymeren in einem Lösungsmittel und Versprühen in ein Medium, in dem das Lösungsmittel verdunsten oder aus den Teilchen herausdiffundieren kann. Ein solches Verfahren ist z.B. aus EP 466 986 B1 bekannt. Geeignete Polymerisate sind z.B. Polycarbonate, Polyurethane, Polyacrylate, Polyolefine, Polyester oder Polyamide. Besonders geeignet sind solche sphärischen Polymerpulver, deren Primärpartikeldurchmesser unter 1 μm liegt. Solche Produkte auf Basis eines Polymethacrylat-Copolymers sind z.B. unter dem Warenzeichen Polytrap[®] Q5-6603 (Dow Corning) im Handel. Andere Polymerpulver, z.B. auf Basis von Polyamiden (Nylon 6, Nylon 12) sind mit einer Teilchengröße von 2 – 10 μm (90 %) und einer spezifischen Oberfläche von ca. 10 m^2/g unter der Handelsbezeichnung Orgasol[®] 2002 DU Nat Cos (Atochem S.A., Paris) erhältlich. Weitere sphärische Polymerpulver, die für den erfindungsgemäßen Zweck geeignet sind, sind z.B. die Polymethacrylate (Micropearl M) von SEPPIC oder (Plastic Powder A) von NIKKOL, die Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (Plastic Powder FP) von NIKKOL, die Polyethylen- und Polypropylen-Pulver (ACCUREL EP 400) von AKZO, oder auch Silikonpolymere (Silicone Powder X2-1605) von Dow Corning oder auch sphärische Cellulosepulver.

Die Polymere sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, sind besonders bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel kann durch die Verwendung von Proteinhydrolysaten und deren Derivaten das Schaumbild weiter verbessert werden. Insbesondere die Feinblasigkeit und die Stabilität des Schaumes sowie das Gefühl des Schaumes selbst, als auch das Gefühl der keratinischen Fasern nach der Anwendung des Schaumes werden durch Proteinhydrolysate optimiert.

Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden.

Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan[®] (Cognis), Promois[®] (Interorgana), Collapuron[®] (Cognis), Nutrilan[®] (Cognis), Gelita-Sol[®] (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein[®] (Inolex) und Kerasol[®] (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Reis-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin[®] (Cognis), DiaMin[®] (Diamalt), Lexein[®] (Inolex) und Crotein[®] (Croda) erhältlich. Ganz besonders bevorzugt kann der Einsatz der Seidenproteine Sericin und Fibroin sowie dessen Derivaten sein.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische oder einzelne Aminosäuren wie beispielsweise Arginin, Lysin, Histidin oder Pyrroglutaminsäure eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche

Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamepon[®] (Cognis), Gluadin[®] (Cognis), Lexein[®] (Inolex), Crolastin[®] (Croda) oder Crotein[®] (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind auch kationisierte Proteinhydrolysate, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder von biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quarternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI – Bezeichnungen im „International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook“, (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Cocodimonium

Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Silk, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein. Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

In den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln sind die Proteinhydrolysate und deren Derivate in Mengen von 0,01 – 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, sind ganz besonders bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Schaumes durch Fettstoffe weiter optimiert

werden. Die Fettstoffe verbessern insbesondere die Cremigkeit des ausgebrachten Schaumes sowie das Gefühl des Schaumes bei der Anwendung als auch die Kämmbarkeiten der mit diesem Schaum behandelten keratinischen Fasern. Weiterhin schützen sie zusätzlich die Kopfhaut vor Anfärbungen und tragen zu einer verbesserten Hautverträglichkeit der Schaumzusammensetzung bei.

Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wäßriger Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten zu verstehen.

Als Fettsäuren können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 – 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 – 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol[®] 871 und Emersol[®] 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor[®] IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen Edenor[®] (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge 0,5 – 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 – 5 Gew.% sind.

Als Fettalkohole können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit C₆ – C₃₀-, bevorzugt C₁₀ – C₂₂- und ganz

besonders bevorzugt C₁₂ – C₂₂- Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol[®], z.B. Stenol[®] 1618 oder Lanette[®], z.B. Lanette[®] O oder Lorol[®], z.B. Lorol[®] C8, Lorol[®] C14, Lorol[®] C18, Lorol[®] C8-18, HD-Ocenol[®], Crodacol[®], z.B. Crodacol[®] CS, Novol[®], Eutanol[®] G, Guerbitol[®] 16, Guerbitol[®] 18, Guerbitol[®] 20, Isofol[®] 12, Isofol[®] 16, Isofol[®] 24, Isofol[®] 36, Isocarb[®] 12, Isocarb[®] 16 oder Isocarb[®] 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona[®], White Swan[®], Coronet[®] oder Fluilan[®] käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 – 10 Gew.-% eingesetzt.

Als natürliche oder synthetische Wachse können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Trittau.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern, welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol[®] S) und Di-n-octylether (Cetiol[®] OE) können bevorzugt sein.
- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von C₆ – C₃₀ - Fettsäuren mit C₂ – C₃₀ – Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäurenanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen.

- Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit[®] IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol[®] SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft[®] 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol[®] 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat (Cetiol[®] LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol[®] J 600), Isopropylpalmitat (Rilanit[®] IPP), Oleyl Oleate (Cetiol[®]), Laurinsäurehexylester (Cetiol[®] A), Di-n-butyladipat (Cetiol[®] B), Myristylmyristat (Cetiol[®] MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol[®] SN), Ölsäuredecylester (Cetiol[®] V).
- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,
 - symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol[®] CC),
 - Mono,- Di- und Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin, wie beispielsweise Monomuls[®] 90-018, Monomuls[®] 90-L12 oder Cutina[®] MD.

Die Einsatzmenge beträgt 0,1 – 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 – 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 – 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 6 – 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 10-35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes gesteigert werden kann, wenn er mit Hydroxycarbonsäureestern kombiniert wird. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der β -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, Zuckersäure, Schleimsäure oder Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente

dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 – 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C₁₂-C₁₅-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol[®] der EniChem, Augusta Industriale. Die Einsatzmenge der Hydroxycarbonsäureester beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.% bezogen auf das Mittel, bevorzugt 0,1 – 10 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,1 – 5 Gew.%.

Ebenfalls als vorteilhaft hat sich die Verwendung von Vitaminen, Provitaminen und Vitaminvorstufen sowie deren Derivaten erwiesen.

Dabei sind erfindungsgemäß solche Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt, die üblicherweise den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

Zur Gruppe der als **Vitamin A** bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A₁) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A₂). Das β-Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A-Alkohol sowie dessen Ester wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Zur **Vitamin B-Gruppe** oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin B₁ (Thiamin)
- Vitamin B₂ (Riboflavin)
- Vitamin B₃. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
- Vitamin B₅ (Pantothersäure und Panthenol) und dessen Vorstufe Pantolacton. Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols, kationisch derivatisierte Panthenole sowie Pantolacton. Einzelne Vertreter

sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B₅-Typs sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

- Vitamin B₆ (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal).

Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt. Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls bevorzugt sein.

Vitamin E (Tocopherole, insbesondere α -Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Vitamin F. Unter dem Begriff „Vitamin F“ werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3a*S*,4*S*, 6a*R*)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-*d*]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber zwischenzeitlich der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 0,01 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, E und H.

Panthenol und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

Schließlich lassen sich die vorteilhaft in den Schaumzusammensetzungen Pflanzenextrakte verwenden. Pflanzenextrakte können dabei das Färbeergebnis optimieren. Das Farbergebnis wird dadurch brillanter und leuchtender im Glanz.

Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

Ganz besonders für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind die Extrakte aus Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedrigere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Kombination mit Stoffen, welche primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten, weiter in ihrer Wirkung optimiert werden können. Als Beispiele für derartige Aminoverbindungen seien genannt Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-propandiol sowie basische Aminosäuren wie beispielsweise Lysin, Arginin oder Histidin. Selbstverständlich können diese Amine auch in Form der entsprechenden Salze mit anorganischen und/oder organischen Säuren eingesetzt werden, wie beispielsweise als Ammoniumcarbonat, Ammoniumcitrat, Ammoniumoxalat, Ammoniumtartrat oder Lysinhydrochlorid. Die Amine werden mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff gemeinsam in Verhältnissen von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 3:1 bis 1:3 und ganz besonders bevorzugt in stöchiometrischen Mengen, eingesetzt.

Selbstverständlich können diese erfindungsgemäßen Zubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise:

- Verdickungsmittel wie Gelatine oder Pflanzengumme, beispielsweise Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone und Schichtsilikate wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol, die Ca-, Mg- oder Zn – Seifen,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- Parfümöle,
- Dimethylisorbid,
- Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat,
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise α - und β -Hydroxycarbonsäuren, Wirkstoffe wie Allantoin und Bisabolol,
- Cholesterin,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Ceramide. Unter Ceramiden werden N-Acylsphingosin (Fettsäureamide des Sphingosins) oder synthetische Analogen solcher Lipide (sogenannte Pseudo-Ceramide) verstanden,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere,

- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α -Mercaptoethansulfonsäure,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien,
- Desoxyzucker,
- Pflanzenglycoside,
- Polysaccharide wie Fucose oder Rhamnose.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. die Monographie von Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emulsionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, grobe, instabile, ein oder mehrphasige Schüttelmixturen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Diese werden in der Regel auf wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Basis formuliert. Als alkoholische Komponente kommen dabei niedere Alkanole sowie Polyole wie Propylenglykol und Glycerin zum Einsatz. Ethanol und Isopropanol sind bevorzugte Alkohole. Wasser und Alkohol können in der wäßrig-alkoholischen Basis in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 vorliegen. Wasser sowie wäßrig-alkoholische Mischungen, die bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-%, Alkohol, bezogen auf das Gemisch Alkohol/Wasser, enthalten, können erfindungsgemäß bevorzugte Grundlagen sein. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 – 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 2 und 7, wobei Werte von 3 bis 5 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden. Üblicherweise werden als Säuren Genußsäuren verwendet. Unter Genußsäuren werden solche Säuren verstanden, die im Rahmen der üblichen Nahrungsaufnahme aufgenommen

werden und positive Auswirkungen auf den menschlichen Organismus haben. Genußsäuren sind beispielsweise Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure und Gluconsäure. Im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung von Zitronensäure und Milchsäure besonders bevorzugt. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin sowie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform für die Anwendung auf dem Haar werden diese Zubereitungen als Haarkur oder Haarconditioner formuliert. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß dieser Ausführungsform können nach Ablauf dieser Einwirkzeit mit Wasser oder einem zumindest überwiegend wasserhaltigen Mittel ausgespült werden; bevorzugt werden sie jedoch, wie oben ausgeführt, auf dem Haar belassen. Dabei kann es bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung eines reinigenden Mittels, eines Wellmittels oder anderen Haarbehandlungsmitteln auf das Haar aufzubringen. In diesem Falle dient die erfindungsgemäße Zubereitung als Farbschutz für die nachfolgenden Anwendungen.

In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel kann es bevorzugt sein, wenn die Mittel als Mikroemulsion vorliegen. Unter Mikroemulsionen werden im Rahmen der Erfindung ebenfalls sogenannte „PIT“-Emulsionen verstanden. Bei diesen Emulsionen handelt es sich im Prinzip um Systeme mit den 3 Komponenten Wasser, Öl und Emulgator, die bei Raumtemperatur als Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsion vorliegen. Beim Erwärmen dieser Systeme bilden sich in einem bestimmten Temperaturbereich (üblicherweise als Phaseninversiontemperatur oder „PIT“ bezeichnet) Mikroemulsionen aus, die sich bei weiterer Erwärmung in Wasser-in-Öl(W/O)-Emulsionen umwandeln. Bei anschließendem Abkühlen werden wieder O/W-Emulsionen gebildet, die aber auch bei Raumtemperatur als Mikroemulsionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner als 400 nm, insbesondere mit einem Teilchendurchmesser von etwa 100-300 nm, vorliegen. Einzelheiten bezüglich dieser sehr stabilen, niedrigviskosen Systeme, für die sich die Bezeichnung „PIT-Emulsionen“ allgemein durchgesetzt hat, sind einer Vielzahl von Druckschriften zu entnehmen, für die stellvertretend die Veröffentlichungen in

Angew. Chem. 97, 655-669 (1985) und Adv. Colloid Interface Sci 58, 119-149 (1995) genannt werden.

Erfindungsgemäß können solche Mikro- oder „PIT“-Emulsionen bevorzugt sein, die einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 200 nm aufweisen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen kann beispielsweise in der Art erfolgen, daß zunächst die Phaseninversionstemperatur des Systems bestimmt wird, indem man eine Probe der auf übliche Weise hergestellten Emulsion erhitzt und unter Verwendung eines Leitfähigkeitsmeßgerätes die Temperatur bestimmt, bei der die Leitfähigkeit stark abnimmt. Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit der zunächst vorhandenen O/W-Emulsion nimmt dabei in der Regel über einen Temperaturbereich von 2 bis 8 °C von ursprünglich mehr als 1 mS/cm auf Werte unterhalb von 0,1 mS/cm ab. Dieser Temperaturbereich entspricht dann dem Phaseninversions-Temperaturbereich. Nachdem somit der Phaseninversions-Temperaturbereich bekannt ist, kann man die zunächst wie üblich hergestellte Emulsion aus Ölkomponente, nichtionogenem Emulgator, zumindest Teilen des Wassers sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten auf eine Temperatur erhitzen, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches liegt, sodann abkühlen und gegebenenfalls weitere Komponenten sowie das restliche Wasser hinzufügen. Alternativ kann auch die Herstellung der Mikroemulsion direkt bei einer Temperatur erfolgen, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches liegt. Die so hergestellte Mikroemulsion wird dann auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches, üblicherweise Raumtemperatur, abgekühlt.

Der Begriff Färbevorgang umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Verfahren, bei denen auf das, gegebenenfalls angefeuchtete, Haar ein Färbemittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird oder ganz auf dem Haar belassen wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und

Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Wie bereits zuvor erwähnt ist es im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre ganz besonders bevorzugt bevorzugt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen direkt Färbe- oder Tönungsmittel einzuarbeiten.

Die Zusammensetzung des Färbe- oder Tönungsmittels unterliegt keinen prinzipiellen Einschränkungen.

Als Farbstoff(vorprodukt)e können

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und Kuppler-Typ,
 - natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe und
 - Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate,
- sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte

Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,

- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol,

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

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

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

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Als Vorstufen naturalogener Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-

5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

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

Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die

Verwendung von ω -Aminosäuren wie ω -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel, oder auch Enzyme die Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbatoxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Weiterhin kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form

eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das haarfarbverändernde Mittel als Shampoo vor.

Bezüglich weiterer üblicher Inhaltsstoffe wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten Monographien, beispielsweise K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg verwiesen.

Beispiele (alle Beispiele in Gew. % Aktivsubstanz):

Tönungsshampoo

Natriumlaurylethersulfat mit 2 Mol EO	14,0
Cocoamidopropylbetain	10,0
Akypo [®] RLM 45 NV ¹	14,7
Plantacare [®] 1200 UP	4,0
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,3
Cremophor [®] RH 40 ²	0,8
Farbstoff C.I. 12 719	0,02
Farbstoff C.I. 12 251	0,02
Farbstoff C.I. 12 250	0,04
Dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-2(3H)-furanon	0,5
Farbstoff C.I. 42 090	0,03
Konservierung (entsprechend den für Kosmetika zugelassenen)	0,25
Parfümöl	q.s.
Eutanol [®] G ³	0,3
Gluadin [®] WQ	1,0
Honeyquat [®] 50	1,0
Salcare [®] SC 96	0,5
Wasser	ad 100

¹ Laurylalkohol+4,5 Ethylenoxid-essigsäure-Natriumsalz (20,4 % Aktivsubstanz) (CHEM-Y)

² Rizinus-Öl, hydriert + 45 Ethylenoxid (INCI - Bezeichnung: PEG-40 Hydrogenated Castor Oil) (BASF)

³ 2-Octyldodecanol (Guerbet-Alkohol) (INCI - Bezeichnung: Octyldodecanol) (COGNIS)

Die Rezeptur wird in einen Schaumspender abgefüllt und daraus angewendet. Ein besonders geeigneter Schaumspender ist beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Airfoamer von der Fa. Airspray im Markt.

Beim Waschen der Haare mit diesem Tönungs-Shampoo erhalten diese einen glänzenden, hellblonden Farbton.

Patentansprüche

1. Keratinfaserfarbveränderndes Keratinfaserbehandlungsmittel, insbesondere haarfarbveränderndes Haarbehandlungsmittel, das in Form eines Schaums auf die Keratinfasern, insbesondere Haare, appliziert wird.
2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mit Hilfe eines mechanischen Pumpschaumsystems oder mit einem Treibmittel aus einem Aerosol-Druckbehälter auf den Keratinfasern appliziert wird.
3. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Shampoo ist.
4. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass es direktziehende, Farbstoffe und/oder Vorstufen naturanaloger Farbstoffe enthält.
5. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass es Tenside enthält.
6. Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel gemäß einem der Ansprüche 1-5 auf das feuchte oder nasse Haar als Schaum aufgetragen wird und nach einiger Zeit, üblicherweise 1-45 Minuten, wieder ausgespült wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
 PCT/EP2005/009795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 A61Q5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 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 practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 15 148 A1 (GOLDWELL GMBH) 21 February 2002 (2002-02-21) claims; examples	1-5
X	DE 37 20 143 A1 (L'OREAL; L'OREAL S.A., PARIS, FR) 17 December 1987 (1987-12-17) claims	1-5
X	EP 1 297 818 A (KPSS-KAO PROFESSIONAL SALON SERVICES GMBH) 2 April 2003 (2003-04-02) paragraphs '0019! - '0021!, '0008!	1,2,4-6
X	EP 1 250 908 A (KPSS-KAO PROFESSIONAL SALON SERVICES GMBH) 23 October 2002 (2002-10-23) paragraphs '0016! - '0018!, '0008!	1,2,4-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 December 2005	Date of mailing of the international search report 30/12/2005
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Boeker, R
--	-------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/009795

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 321 128 A (HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG) 25 June 2003 (2003-06-25) claims 10-19; examples -----	1,2,4,5
X	DE 198 47 883 A1 (WELLA AG) 20 April 2000 (2000-04-20) claims; examples -----	1,2,4-6
X	DE 22 06 274 A1 (SINGER, JOACHIM, 6900 HEIDELBERG) 16 August 1973 (1973-08-16) page 2, last paragraph - page 3, last paragraph; claims -----	1,2,4,5
X	DE 199 59 480 A1 (WELLA AG) 21 June 2001 (2001-06-21) claims; example 2 -----	1,2,4,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10015148	A1	21-02-2002	NONE
DE 3720143	A1	17-12-1987	AU 610502 B2 23-05-1991
			AU 7426987 A 17-12-1987
			BE 1000614 A3 21-02-1989
			CA 1338490 C 30-07-1996
			CH 672730 A5 29-12-1989
			DK 306187 A 17-12-1987
			ES 2004303 A6 16-12-1988
			FR 2599970 A1 18-12-1987
			GB 2191780 A 23-12-1987
			IT 1211340 B 18-10-1989
			JP 2111457 C 21-11-1996
			JP 8032618 B 29-03-1996
			JP 63258403 A 25-10-1988
			LU 86474 A1 20-01-1988
			NL 8701400 A 18-01-1988
			SE 502479 C2 30-10-1995
			SE 8702483 A 17-12-1987
			US 4900326 A 13-02-1990
EP 1297818	A	02-04-2003	NONE
EP 1250908	A	23-10-2002	DE 10118889 A1 24-10-2002
EP 1321128	A	25-06-2003	DE 10163257 A1 03-07-2003
DE 19847883	A1	20-04-2000	NONE
DE 2206274	A1	16-08-1973	NONE
DE 19959480	A1	21-06-2001	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/LP2005/009795

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61Q5/10				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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, PAJ				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	DE 100 15 148 A1 (GOLDWELL GMBH) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Ansprüche; Beispiele	1-5		
X	DE 37 20 143 A1 (L'OREAL; L'OREAL S.A., PARIS, FR) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) Ansprüche	1-5		
X	EP 1 297 818 A (KPSS-KAO PROFESSIONAL SALON SERVICES GMBH) 2. April 2003 (2003-04-02) Absätze '0019! - '0021!, '0008!	1,2,4-6		
X	EP 1 250 908 A (KPSS-KAO PROFESSIONAL SALON SERVICES GMBH) 23. Oktober 2002 (2002-10-23) Absätze '0016! - '0018!, '0008! ----- -/--	1,2,4-6		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> *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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 anderen 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
22. Dezember 2005		30/12/2005		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Boeker, R		

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 321 128 A (HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH & CO. KG) 25. Juni 2003 (2003-06-25) Ansprüche 10-19; Beispiele -----	1,2,4,5
X	DE 198 47 883 A1 (WELLA AG) 20. April 2000 (2000-04-20) Ansprüche; Beispiele -----	1,2,4-6
X	DE 22 06 274 A1 (SINGER, JOACHIM, 6900 HEIDELBERG) 16. August 1973 (1973-08-16) Seite 2, letzter Absatz - Seite 3, letzter Absatz; Ansprüche -----	1,2,4,5
X	DE 199 59 480 A1 (WELLA AG) 21. Juni 2001 (2001-06-21) Ansprüche; Beispiel 2 -----	1,2,4,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009795

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10015148	A1	21-02-2002	KEINE
DE 3720143	A1	17-12-1987	AU 610502 B2 23-05-1991
		AU 7426987 A	17-12-1987
		BE 1000614 A3	21-02-1989
		CA 1338490 C	30-07-1996
		CH 672730 A5	29-12-1989
		DK 306187 A	17-12-1987
		ES 2004303 A6	16-12-1988
		FR 2599970 A1	18-12-1987
		GB 2191780 A	23-12-1987
		IT 1211340 B	18-10-1989
		JP 2111457 C	21-11-1996
		JP 8032618 B	29-03-1996
		JP 63258403 A	25-10-1988
		LU 86474 A1	20-01-1988
		NL 8701400 A	18-01-1988
		SE 502479 C2	30-10-1995
		SE 8702483 A	17-12-1987
		US 4900326 A	13-02-1990
EP 1297818	A	02-04-2003	KEINE
EP 1250908	A	23-10-2002	DE 10118889 A1 24-10-2002
EP 1321128	A	25-06-2003	DE 10163257 A1 03-07-2003
DE 19847883	A1	20-04-2000	KEINE
DE 2206274	A1	16-08-1973	KEINE
DE 19959480	A1	21-06-2001	KEINE