

(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
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/76467 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/13, 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05172

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2000 (06.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 076.7 15. Juni 1999 (15.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, 42781 Haan (DE).

KOSBOTH, Celia [DE/DE]; Sternbuschweg 87, 47057 Duisburg (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstrasse 29, 40723 Hilden (DE). KOESTER, Josef [DE/DE]; Fährstrasse 226, 40221 Düsseldorf (DE). EGGERS, Anke [DE/DE]; Fürstenwall 137, 40215 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

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 00/76467 A1

(54) Title: HAIR-COLORANT PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: HAARFÄRBEPRÄPARATE

(57) Abstract: The invention relates to hair-colorant preparations, containing (a) between 0.2 and 25 % by weight alkoxyated carboxylic acid esters, (b) between 0.5 and 25 % by weight fatty-acid partial glycerides and (c) between 0.1 and 15 % by weight hair colorants. The total of 100 % by weight is obtained by adding water and optionally additional auxiliary agents and additives to the above quantities.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Haarfärbepreparate, enthaltend (a) 0,2 bis 25 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester, (b) 0,5 bis 25 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride und (c) 0,1 bis 15 Gew.-% Haarfärbstoffe mit der Massgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Haarfärbepräparate

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Haarfärbepräparate, die alkoxylierte Carbonsäureester, Fettsäurepartialglyceride und Haarfarbstoffe enthalten, sowie deren Verwendung als Netzmittel zur Herstellung von Haarfärbepräparaten.

Stand der Technik

Zubereitungen, die zum Färben und zur Pflege der Haare eingesetzt werden, enthalten in der Regel ein oder mehrere oberflächenaktive Substanzen, insbesondere auf Basis von anionischen oder amphoteren Tensiden. Die alleinige Anwendung von Tensiden in Haarfärbepräparaten, wie z.B. Cremes vom Öl-in-Wasser-Typ, würde jedoch zum Austrocknen der Haare führen, so daß in der Regel pflegende Substanzen zugesetzt werden. Nach wie vor besteht allerdings das Bedürfnis Haarfärbepräparate zur Verfügung zu stellen, die einen noch stärkeren Schutz der Haare beim Färben liefern und weiterhin der Schädigung der Haarstruktur durch Färbvorgänge bei guter Hautverträglichkeit entgegenwirken. Diese Präparate sollen sich zusätzlich durch eine gute Stabilität auch bei Temperaturlagerung auszeichnen.

Die Aufgabe der Erfindung hat folglich darin bestanden, Haarfärbepräparate zur Verfügung zu stellen, die nach der Anwendung die Haare wenig schädigen und stabilisieren und somit eine Erhaltung der Haarstruktur bewirken. Diese Mischungen sollen ebenfalls eine gute dermatologische Verträglichkeit aufweisen und sich durch eine gute Stabilität bei Temperaturlagerung auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbepräparate, enthaltend

- (a) 0,2 bis 25 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
- (b) 0,5 bis 25 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride und

(c) 0,1 bis 15 Gew.-% Haarfarbstoffe

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Haarfärbepreparate, vorzugsweise O/W-Cremezubereitungen, welche eine Mischung aus alkoxylierten Carbonsäureestern, ausgewählten Partialglyceriden und Färbepreparaten enthalten, zu einer Verbesserung der Haarstruktur und somit zu einer Stabilisierung und Erhaltung der Haare führen. Die Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß diese Mittel einen gleichzeitigen Schutz der Haare vor Austrocknung und Feuchtigkeitsverlust liefern und somit zu deren Schonung beitragen. Darüber hinaus zeigen diese Mischungen einen rückfettenden Effekt und gute dermatologische Verträglichkeit. Die resultierenden Haarfärbepreparate zeichnen sich hierbei durch eine besonders hohe Stabilität auch bei Temperaturlagerung aus.

Alkoxylierte Carbonsäureester

Alkoxylierte Carbonsäureester, die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Komponente (a) zwingend enthalten sind, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Veresterung von alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der Deutschen Offenlegungsschrift **DE 3914131 A**, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homolgenverteilung liefern. Nach diesem Verfahren können sowohl Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen als auch von mehrwertigen Alkoholen alkoxyliert werden. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung werden alkoxylierte Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen, die der allgemeinen Formel **(I)** folgen,



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest, abgeleitet von einer Carbonsäure, AlkO für Alkylenoxid und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest, abgeleitet von einem einwertigen aliphatischen Alkohol, steht. Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel **(I)**, in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30, vorzugsweise 6 bis 22 und insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -, $\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}$ - und/oder $\text{CH}_2\text{-CHCH}_3\text{O}$ -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 und/oder 2 Kohlenstoffatomen und insbesondere Methyl steht.

Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von linearen, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure.

AlkO steht für die Alkylenoxide, die mit den Carbonsäureestern umgesetzt werden und umfassen Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Ethylenoxid alleine.

Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen CH₂CH₂O-Rest, n für Zahlen von 5 bis 20 und R² für einen Methylrest steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylenoxid alkoxylierte Laurinsäuremethylester, Kokosfettsäuremethylester und Talgfettsäuremethylester.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die alkoxylierten Carbonsäureester in Mengen von 0,2 bis 25, vorzugsweise 0,2 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Fettsäurepartialglyceride

Fettsäurepartialglyceride, welche die Komponente (b) bilden, also Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische, können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der R³CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für R³CO oder OH und die Summe (m+n+q) für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R⁴ und R⁵ OH bedeutet. Typische Beispiele sind Mono-

und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

Haarfarbstoffe

Als Haarfarbstoffe, welche die Komponente (c) bilden, kommen beispielsweise **direktziehende Farbstoffe**, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole in Betracht, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Pikraminsäure und Rodol 9 R bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, (N-2,3-Dihydroxypropyl-2-nitro-4-trifluormethyl)-ami-nobenzol und 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid. Weiterhin können den Emulsionen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzer Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel zugesetzt werden.

Neben den Direktziehern können den Emulsionen auch **Oxidationsfarbstoffe**, bestehend aus Entwickler- und Kupplerkomponente zugesetzt werden. Als Entwicklerkomponenten werden beispielsweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Spezielle Vertreter sind u.a. p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2-Hydroxyethyl)-1,4-aminobenzol und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole sowie Pyridin-Derivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin und 2,6-Diaminopyridin.

Bezüglich weiterer Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Colipa-Liste, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt, Bezug genommen. Eine Übersicht zu

geeigneten Farbstoffen ist weiterhin der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zu entnehmen.

Tenside

Die erfindungsgemäßen Mittel können als bevorzugte Hilfs- und Zusatzstoffe anionische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise **J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124** oder **J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217** verwiesen. Der Anteil der Tenside an den Mitteln kann 0,1 bis 10 und vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% betragen.

Ölkomponenten

Die erfindungsgemäßen Mittel können bevorzugte Hilfs- und Zusatzstoffe 0,5 bis 25 und vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Ölkörper enthalten. Als Ölkörper beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Steaylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat,

Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylloleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkyl-ether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können desweiteren Kohlenwasserstoffe wie Squalan und Squalen eingesetzt werden.

Polymere Verdickungsmittel

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbepreparate weiterhin als Hilfs- und Zusatzstoffe polymere Verdickungsmittel, wie Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. Die Polymeren können in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% – bezogen auf die Haarfärbepreparate – eingesetzt werden.

Fettalkohole

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin als bevorzugte Hilfs- und Zusatzstoffe primäre aliphatische Fettalkohole der Formel (III) enthalten,

R⁶OH

(III)

in der R⁶ für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeosterylalkohol, 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 Roelenschen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Der Anteil der Fettalkohole in den Mitteln kann dabei 5 bis 50 und vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% betragen

Die erfindungsgemäßen Mittel können mit Hilfe des Mikrodispersionsverfahren als Fettalkoholdispersionen hergestellt werden. Mikrodispersionen stellen optisch isotrope, thermodynamisch stabile Systeme dar, die eine wasserunlösliche Ölkomponente (hier: Fettalkoholpartialglyceride), Dispergatoren – vorzugsweise Alkylglucoside – und Wasser enthalten. Das klare bzw. transparente Aussehen der Mikrodispersionen ist eine Folge der geringen Teilchengröße der dispergierten Emulsionströpfchen. In diesem Zusammenhang hat sich erwiesen, daß Fettalkoholmikrodispersionen einen besonders vorteilhaften Einfluß auf die Herstellung und Lagerstabilität der resultierenden Haarfärbepreparate besitzen. Vorzugsweise werden Dispersionen eingesetzt, die eine Teilchengröße kleiner 50 µm, insbesondere kleiner 20 µm und besonders bevorzugt kleiner 10 µm aufweisen. Übersichten zu Herstellung und Anwendung von Mikrodispersionen finden sich von H. Eicke in **SÖFW-Journal**, **118**, 311 (1992) und Th. Förster et al. in **SÖFW-Journal**, **122**, 746 (1996); des weiteren sei auf die Druckschriften **DE 4411557 A1** (Henkel) und **EP 0687206 A1** (L'Oréal) verwiesen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendungen von Mitteln, enthaltend

- (a) 0,2 bis 25, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
- (b) 0,5 bis 25, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride und
- (c) 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% Haarfarbstoffe

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen, als Konsistenzgeber zur Herstellung von Haarfärbepreparaten, vorzugsweise von O/W-Färbecremes.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Bei den erfindungsgemäßen Haarfärbepreparaten handelt es sich vorzugsweise um O/W-Cremes, die als zusätzliche Hilfs- und Zusatzstoffe Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, Filmbildner, Quellmittel, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Solubilisatoren, Komplexbildner, Reduktionsmittel, Alkalisierungsmittel, Antioxidantien, Parfümöle und dergleichen enthalten können.

Die in den Mitteln enthaltenen Tenside, können in den Endzubereitungen gleichfalls als Emulgatoren dienen. Daneben können den Haarfärbepreparaten auch weitere Tenside bzw. **Co-Emulgatoren** zugesetzt werden, wie z.B.:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimeratisostearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin,
- (13) Polyalkylenglycole sowie
- (14) Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropylidimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt

ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-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 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldi-stearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin,

kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymer sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in **Cosm.Toil. 91, 27 (1976)**.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der **Antioxidantien** eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Auriothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B.

pmol bis $\mu\text{mol/kg}$), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Als **Komplexbildner** können EDTA, NTA, Phosphonsäuren, Triton B, Turpinal und Phenazetin eingesetzt werden. Des weiteren können **Reduktionsmittel**, wie beispielsweise Ascorbinsäure, Natriumsulfat, Natriumthiosulfat und dergleichen enthalten sein. Als **Alkalisierungsmittel** kommen Ammoniak, Monoethanolamine, (L)- Arginin, AMP usw. in Frage.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronello, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aro-

makomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamyglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Beispiele

Es wurden Haarfärbepreparate hergestellt, welche die erfindungsgemäßen Mittel 1 und 2 sowie die Vergleichsmischung V1 enthielten. Nach Anwendung dieser Haarfärbecremes wurde zur Untersuchung der Haarstruktur eine thermische Analyse der Humanhaare (Alkinco 6634) durchgeführt. Mit Hilfe der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (HP-DSC; F.J. Wortmann et al., J. Appl. Polym. Sci. 1993, **48**, S. 137ff.) kann hierbei der Umwandlungspunkt der behandelten Haarprobe im Vergleich zu einer unbehandelten Haarprobe (HP-DSC = 152,5°C) gemessen werden. Die Stabilität wurde visuell nach Lagerung über einen Zeitraum von 4 Wochen bei 40 °C durch Betrachtung der Trübung (+ = trüb; – = trübungsfrei) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Effekt von O/W-Haarfärbecremes am Haar und Stabilität der Cremes– Mengenangaben als Gew.-% Aktivsubstanz

Zusammensetzung / Performance	1	2	V1
C _{12/18} Kokosfettsäure + 2EO-Methylester	6	4	-
Monomuls® 90-O18 Glyceryl Oleate	10	10	-
HC Yellow	1,0	1,5	1,0
Lanette® O Cetylstearyl Alcohol	5	-	5
Ammoniak	2,0	2,0	2,0
Ammoniumchlorid	0,5	0,5	0,5
Tetrasodium EDTA	0,5	0,5	0,5
Dehyquart® E-CA Hydroxycetyl Hydroxyethyl Dimonium Chloride	1,0	1,0	1,0
Texapon® N70 Sodium Laureth Sulfate	2,5	2,5	2,5
Natriumsulfit	1,0	1,0	1,0
N,N'-Bis(4-aminophenyl)-piperidin	5,0	5,0	5,0
Resorcin	5,0	5,0	5,0
Wasser	ad 100		
Stabilität nach 4 W (40 °C)	-	-	+
Umwandlungspunkt nach HP-DSC	150,7	151,1	149,8

Patentansprüche

1. Haarfärbepreparate, enthaltend

- (a) 0,2 bis 25 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
- (b) 0,5 bis 25 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride und
- (c) 0,1 bis 15 Gew.-% Haarfarbstoffe

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten,



in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen CH₂CH₂O-, CHCH₃CH₂O- und/oder CH₂-CHCH₃O-Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 1 bis 30 und R² für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten, in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen CH₂CH₂O-Rest, n für Zahlen von 5 bis 20 und R² für einen Methylrest steht.
4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Fettsäurepartialglyceride der Formel (II) enthalten,



in der R³CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für R³CO oder OH und die Summe (a+b+c) für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R⁴ und R⁵ OH bedeutet.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (c) direktziehende Farbstoffe und/oder Oxidationsfarbstoffe enthalten.
6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten.
7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin Ölkomponenten enthalten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/ oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/ oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen, Dialkylethern, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen.
8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin polymere Verdickungsmittel enthalten.
9. Verwendung von Mitteln, enthaltend
 - (a) 0,2 bis 25 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
 - (b) 0,5 bis 25 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride und
 - (c) 0,1 bis 15 Gew.-% Haarfarbstoffe

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen, als Konsistenzgeber zur Kaltherstellung von Haarfärbepräparaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K7/13 A61K7/06

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)

IPC 7 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	GB 2 242 358 A (BOOTS CO PLC) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,7,39	1-4
X	US 5 876 705 A (OKUYAMA YOSHINARI ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) column 23, line 2; claim 1	1-4
A	WO 98 27944 A (DIAS LOUIS CARLOS ;PRATT DOMINIC (GB); DUNBAR JAMES CHARLES (GB);) 2 July 1998 (1998-07-02) page 46; claim 1	1-4

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

25 September 2000

Date of mailing of the international search report

06/10/2000

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

Beys, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2242358	A	02-10-1991	NONE
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 5876705	A	02-03-1999	AU 7435596 A 07-05-1997
			BR 9611006 A 13-07-1999
			CA 2234851 A 24-04-1997
			EP 0859583 A 26-08-1998
			JP 11513687 T 24-11-1999
			WO 9714396 A 24-04-1997
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
WO 9827944	A	02-07-1998	AU 5695798 A 17-07-1998
			BR 9714075 A 09-05-2000
			CN 1246046 A 01-03-2000
			CZ 9902214 A 17-11-1999
			EP 0951270 A 27-10-1999
			NO 993058 A 13-08-1999
			PL 334247 A 14-02-2000
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05172

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13 A61K7/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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 ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 242 358 A (BOOTS CO PLC) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Ansprüche 1,7,39 ---	1-4
X	US 5 876 705 A (OKUYAMA YOSHINARI ET AL) 2. März 1999 (1999-03-02) Spalte 23, Zeile 2; Anspruch 1 ---	1-4
A	WO 98 27944 A (DIAS LOUIS CARLOS ; PRATT DOMINIC (GB); DUNBAR JAMES CHARLES (GB);) 2. Juli 1998 (1998-07-02) Seite 46; Anspruch 1 -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2000

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

Beys, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/05172

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2242358 A	02-10-1991	KEINE	
US 5876705 A	02-03-1999	AU 7435596 A BR 9611006 A CA 2234851 A EP 0859583 A JP 11513687 T WO 9714396 A	07-05-1997 13-07-1999 24-04-1997 26-08-1998 24-11-1999 24-04-1997
WO 9827944 A	02-07-1998	AU 5695798 A BR 9714075 A CN 1246046 A CZ 9902214 A EP 0951270 A NO 993058 A PL 334247 A	17-07-1998 09-05-2000 01-03-2000 17-11-1999 27-10-1999 13-08-1999 14-02-2000