



(10) **DE 10 2011 079 724 A1** 2012.06.14

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 079 724.6**

(22) Anmeldetag: **25.07.2011**

(43) Offenlegungstag: **14.06.2012**

(51) Int Cl.: **A61K 8/84 (2011.01)**

**A61Q 5/10 (2011.01)**

**A61K 8/40 (2011.01)**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

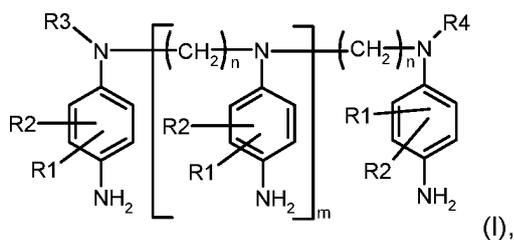
(71) Anmelder:  
**Henkel AG & Co. KGaA, 40589, Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:  
**Groß, Wibke, 41836, Hückelhoven, DE; Nemitz,  
Ralph, 41363, Jüchen, DE; Kroos, Astrid, 40789,  
Monheim, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Neue Oxidationsfarbstoffvorprodukte**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Mittel zum oxidativen Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, welches als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwickler-Typ mindestens eine oligomere Verbindung der Formel (I),



enthält.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Mittel zur oxidativen Farbveränderung von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, welches bestimmte kationische, oligomere p-Phenylendiaminderivate enthält, die Verwendung dieser Mittel als Farbveränderungsmittel von keratinhaltigen Fasern zur Verbesserung der Färberegebnisse sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

**[0002]** Die Veränderung von Form und Farbe der Haare stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Zur modischen Farbgestaltung von Frisuren oder zur Kaschierung von ergrautem oder gar weißem Haar mit modischen oder natürlichen Farbtönen greift der Verbraucher zu farbverändernden Mitteln.

**[0003]** Zur Bereitstellung farbverändernder kosmetischer Mittel, insbesondere für die Haut oder keratinhaltige Fasern wie beispielsweise menschliche Haare, kennt der Fachmann je nach Anforderungen an die Färbung bzw. Farbveränderung diverse Systeme.

**[0004]** Für permanente, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch intensive hervorragende, lang anhaltende Färberegebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen kann eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden, wobei in vielen Fällen weiterhin zusätzlich direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet werden.

**[0005]** Insbesondere oxidative Haarfärbemittel sind trotz ihrer vorteilhaften Färbereigenschaften für den Anwender mit Nachteilen behaftet. Insbesondere wird für einige der gängigen Oxidationsfarbstoffvorprodukte, darunter p-Phenylendiamin, vermutet, für manche Verbraucher irritierend oder reizend zu wirken und dadurch Sensibilisierungen oder gar allergische Reaktionen auszulösen. Daher besteht für diese Substanzen noch weiterhin Verbesserungsbedarf in ihrem physiologischen Verträglichkeitsprofil. Auf der Suche nach Ersatzstoffen wurden viele Verbindungen erforscht, die aber häufig unter anwendungstechnischen Problemen, insbesondere mangelndem Grauabdeckungsvermögen, leiden. Außerdem besteht trotz bereits hoch entwickelter Färbesysteme weiterhin Bedarf an Färbesystemen, die hervorragende Leuchtkraft und Intensität der Färbungen erreichen, gleichzeitig jedoch über eine sehr gute Haltbarkeit und eine hervorragende Homogenität verfügen.

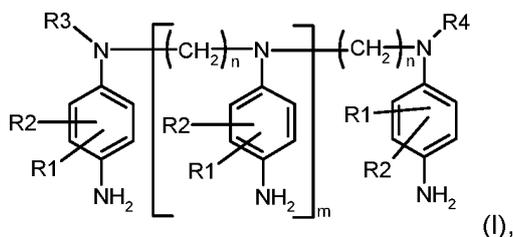
**[0006]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die oben genannten Nachteile oxidativer Haarfärbemittel herabzusenken. Die Färbemittel sollen intensive Färbungen mit hoher Farbigkeit und mit einer guten Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen, insbesondere mit guter Lichtechtheit und Waschechtheit, erzeugen, welche auch nach mehrmaligem Shampooieren der Haare keine Farbabschwächung oder Farbverschiebung erleiden. Darüber hinaus sollen die Färbungen möglichst wenig selektiv sein, d. h. auf unterschiedlich vorbehandeltem Haar möglichst gleichmäßige, einheitliche Färberegebnisse erzielen. Außerdem sollen die Färbemittel ein toxikologisch vorteilhaftes Profil besitzen.

**[0007]** Es wurde gefunden, dass sich bestimmte oligomere p-Phenylendiaminderivate als Oxidationsfarbstoffvorprodukte hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hoher Farbintensität und hervorragender Brillanz sowie exzellenter Grauabdeckung.

**[0008]** Kationische, oligomere direktziehende Farbstoffe zur Haarfärbung sind aus WO 2009090122 A2 und WO 2006134051 A1 bekannt.

**[0009]** Oligomere p-Phenylendiaminderivate als Oxidationsfarbstoffvorprodukte entsprechend nachfolgender Formel (I) sind bislang nicht bekannt.

**[0010]** Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Farbveränderung keratinischer Fasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es in einem kosmetischen Träger als Oxidationsfarbstoffvorprodukt von Entwickler-Typ mindestens eine Verbindung der Formel (I)



in der

R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe oder Halogen stehen,

R3 und R4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

n für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht und

m für eine ganze Zahl von 2 bis 40 steht,

und/oder dessen physiologisch verträgliches Salz enthält.

**[0011]** Unter keratinischen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie beispielsweise Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose verwendet werden.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Verbindungen der Formel (I) in einem kosmetischen Träger, bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole, Schaumformulierungen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte gemäß Formel (I) in eine pulverförmige oder auch tablettenförmige Formulierung zu integrieren.

**[0013]** Unterwässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

**[0014]** Im Folgenden werden Beispiele für die in Formel (I) genannten Substituenten R1, R2 sowie R3, R4, R5 und R6 exemplarisch genannt:

Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste sind -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>. Besonders bevorzugte Alkylreste sind Methyl und Ethyl. Beispiele für C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppen sind Vinyl, Prop-2-enyl (Allylgruppe), 2-Methyl-prop-2-enyl, But-3-enyl, But-2-enyl, Pent-4-enyl oder Pent-3-enyl. Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppen sind -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, wobei -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH bevorzugt ist. Beispiele für C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppen sind 2,3-Dihydroxypropylgruppe, 3,4-Dihydroxybutylgruppe, 2,4-Dihydroxybutylgruppe und 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen sind -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, bevorzugt Methoxygruppe (-OCH<sub>3</sub>). Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppen sind -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Beispiele für Halogen sind Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor und Chlor. Beispiele für Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppen sind -CH<sub>2</sub>CN, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CN. Beispiele für Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppen sind Benzyl, 1-Phenylethyl und 2-Phenylethyl.

**[0015]** Als oligomere Verbindungen werden Makromoleküle bezeichnet, die aus relativ wenigen miteinander verknüpften monomeren Untereinheiten bestehen. Die konstitutionelle Untereinheit ist im Fall der vorliegenden Erfindung eine p-Phenylendiamingruppe, welche an ein Polyethylendiamin-Grundgerüst gebunden ist. Die physikalischen Eigenschaften von Oligomeren ändern sich messbar durch Hinzufügen oder Wegnahme einer der konstitutionellen Einheiten. Hierdurch unterscheiden sich Oligomere von chemisch ansonsten gleich aufgebauten Polymeren. Definitionsgemäß liegt die Untergrenze der erfindungsgemäßen Oligomere bei 4 konstitutionellen Untereinheiten.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können durch Reaktion von Polyethyleniminen mit 4-Halogennitrobenzolderivaten (4-Fluornitrobenzol, 4-Chlornitrobenzol sowie deren Derivate) und anschließende Reduktion der Nitrogruppen synthetisiert werden. Für die spätere Farbreaktion auf dem Haar ist es zur Erzeugung intensiver Färbungen vorteilhaft, eine möglichst hohe Dichte an p-Phenylendiamineinheiten auf dem Polyethylenimingerüst zu generieren. Damit ist beim ersten Syntheseschritt eine möglichst komplette Umsetzung aller Aminogruppen des Polyethylenimingerüsts mit den 4-Fluornitrobenzolderivaten wünschenswert. Mit zunehmender Länge des Polyethylenimins ist eine komplette Umsetzung während der Reaktion auch bei Einsatz von großen Überschüssen an 4-Fluornitrobenzolderivaten nicht immer vollständig zu gewährleisten. Daher können die erfindungsgemäßen Entwicklerkomponenten untergeordnet auch Verbindungen enthalten, bei denen herstellungsbedingt anstelle einer oder mehrerer p-Phenylendiamineinheiten noch ein Wasserstoff am Stickstoff des Polyethylenimins verblieben war. Erfindungsgemäß vorzuziehen sind solche oligomere Entwickler, bei denen durchschnittlich wenigstens 90% aller Stickstoffe des Polyethylenimins eine p-Phenylendiamineinheit tragen.

**[0017]** In einer Ausführungsform des ersten Erfindungsgegenstands ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält, in der R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe oder ein Halogenatom stehen.

**[0018]** Eine weitere Ausführungsform des ersten Erfindungsgegenstands ist daher dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält, in der R3 und R4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, insbesondere für Wasserstoff, stehen.

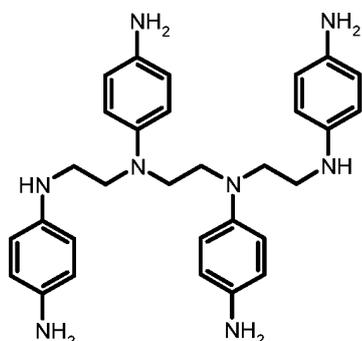
**[0019]** Besonders bevorzugt steht n für die Zahl 2 oder 3.

**[0020]** Bevorzugt steht m für eine Zahl 2 bis 25, besonders bevorzugt von 2 bis 10 und insbesondere von 2 bis 6.

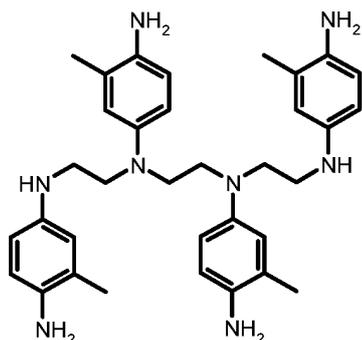
**[0021]** Eine weitere Ausführungsform des ersten Erfindungsgegenstands ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält, in der m für eine Zahl von 2 bis 6 steht.

**[0022]** Eine weitere Ausführungsform des ersten Erfindungsgegenstands ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält, die ausgewählt ist aus

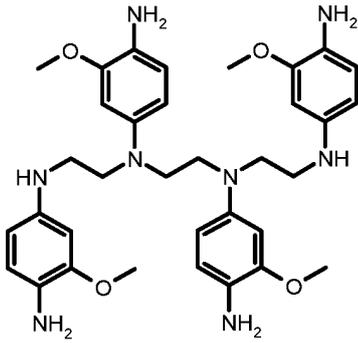
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)triethylentetramin



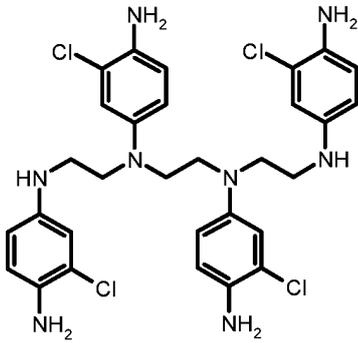
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)triethylentetramin



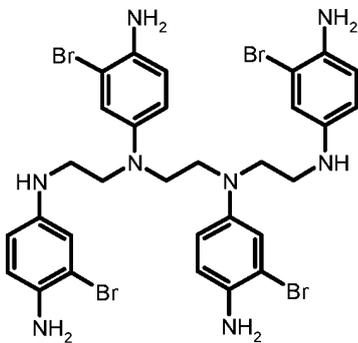
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methoxyphenyl)triethylentetramin



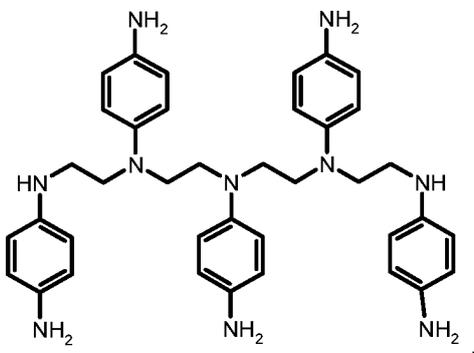
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-chlorophenyl)triethylentetramin



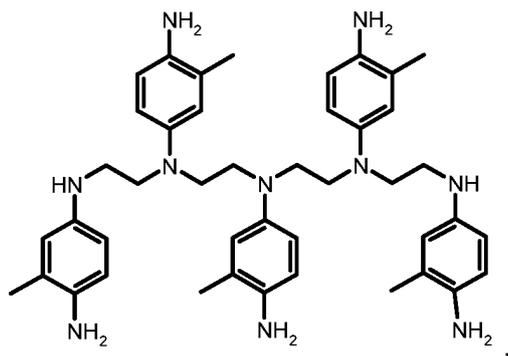
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-bromophenyl)triethylentetramin



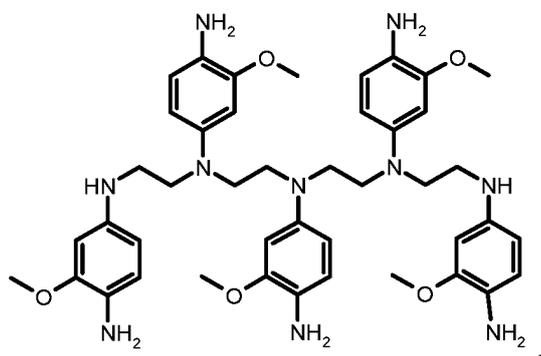
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-aminophenyl)tetraethylenpentamin



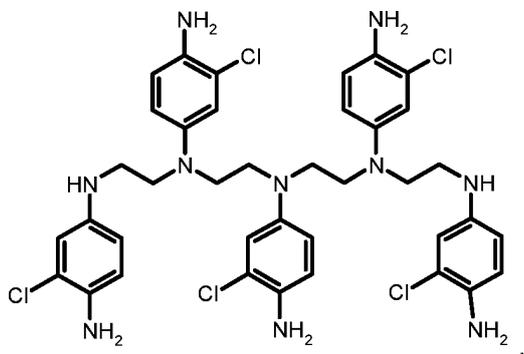
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-methylphenyl)tetraethylenpentamin



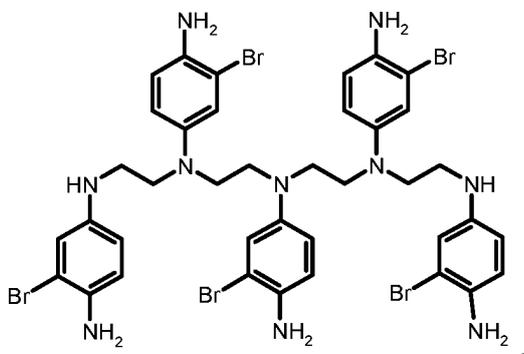
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-methoxyphenyl)tetraethylenpentamin



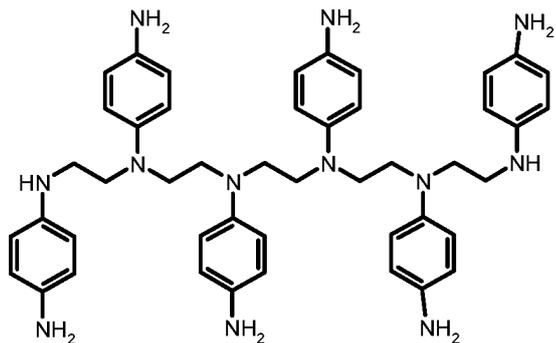
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-chlorphenyl)tetraethylenpentamin



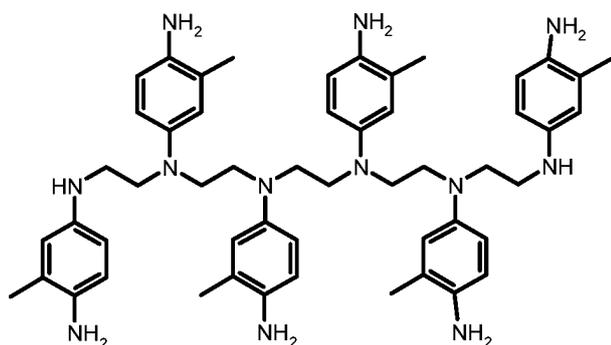
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-bromphenyl)tetraethylenpentamin



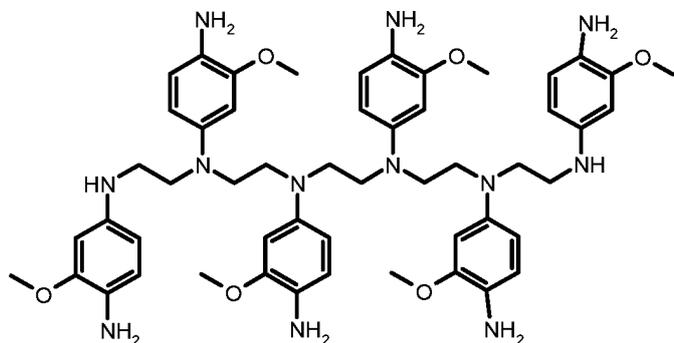
N,N',N'',N''',N''',N''''-Hexakis(4-aminophenyl)pentaethylenhexamin



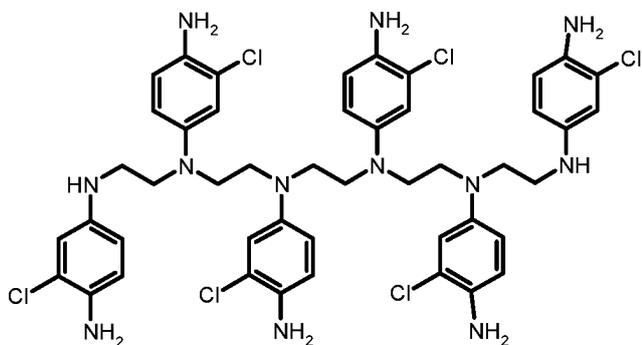
N,N',N'',N''',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-methylphenyl)pentaethylenhexamin



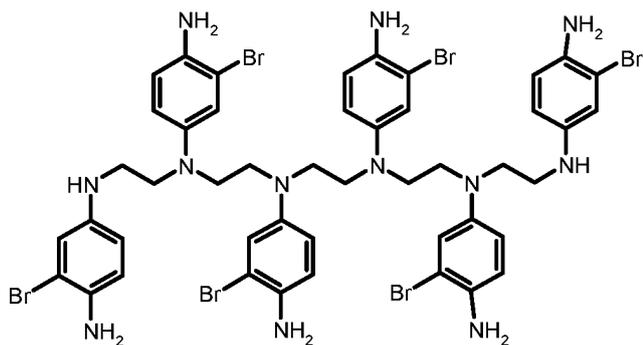
N,N',N'',N''',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-methoxyphenyl)pentaethylenhexamin



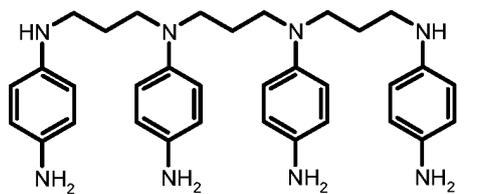
N,N',N'',N''',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-chlorophenyl)pentaethylenhexamin



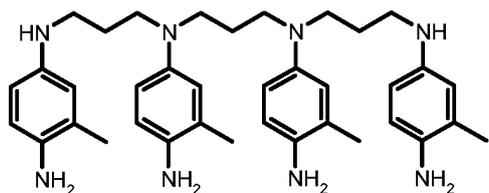
N,N',N'',N''',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-bromphenyl)pentaethylenhexamin



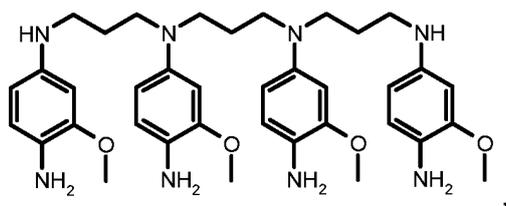
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)-1,5,9,13-tetraazatriecan



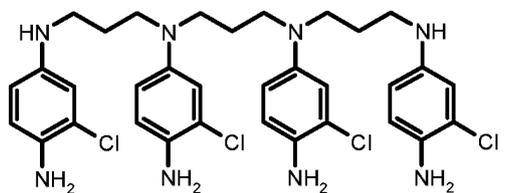
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)-1,5,9,13-tetraazatriecan



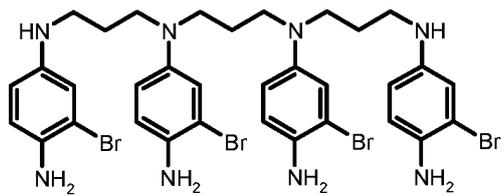
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methoxyphenyl)-1,5,9,13-tetraazatriecan



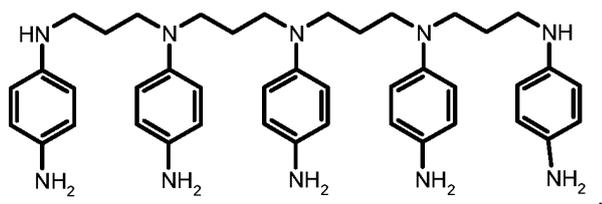
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-chlorphenyl)-1,5,9,13-tetraazatriecan



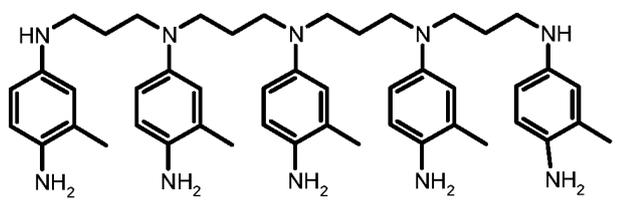
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-bromophenyl)-1,5,9,13-tetraazatridecan



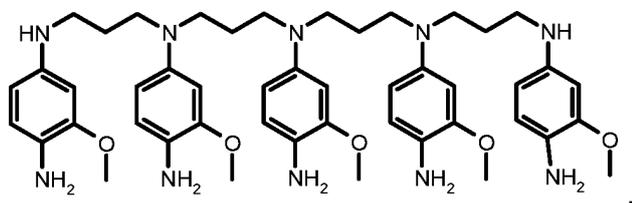
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-aminophenyl)-1,5,9,13,17-pentaazaheptadecan



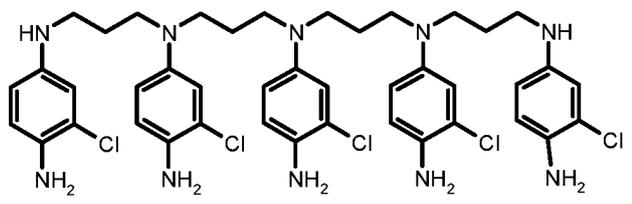
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-methylphenyl)-1,5,9,13,17-pentaaza-heptadecan



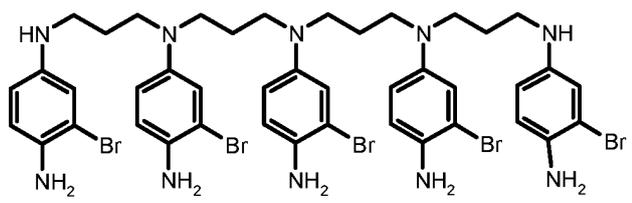
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-methoxyphenyl)-1,5,9,13,17-pentaaza-heptadecan



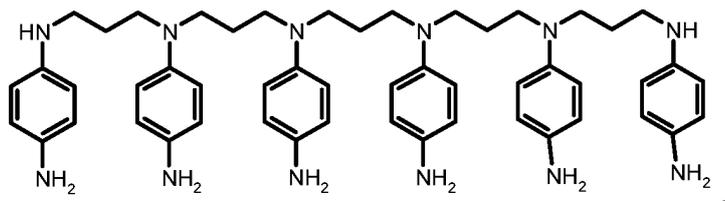
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-chlorophenyl)-1,5,9,13,17-pentaaza-heptadecan



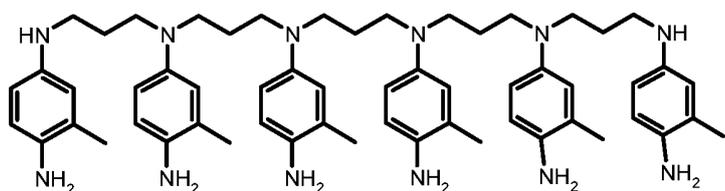
N,N',N'',N''',N''''-Pentakis(4-amino-3-bromophenyl)-1,5,9,13,17-pentaaza-heptadecan



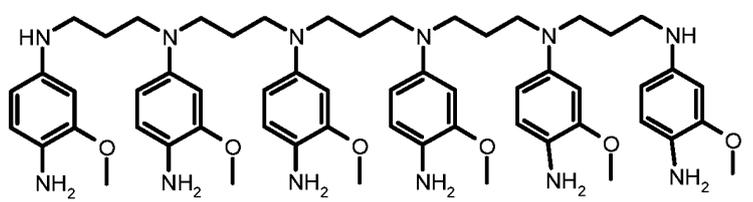
N,N',N'',N''',N''''-Hexakis(4-aminophenyl)-1,5,9,13,17,21-hexaaza-heneicosan



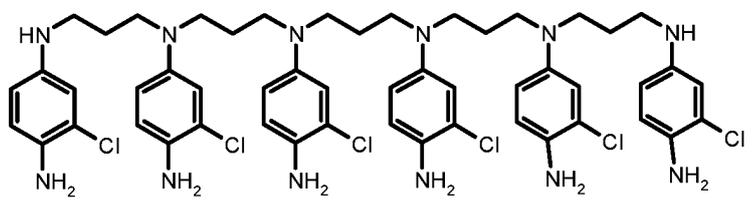
N,N',N'',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-methylphenyl)-1,5,9,13,17,21-hexaaza-heneicosan



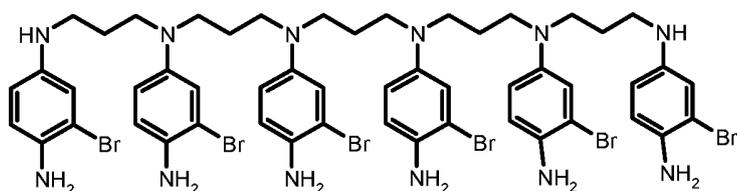
N,N',N'',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-methoxyphenyl)-1,5,9,13,17,21-hexaaza-heneicosan



N,N',N'',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-chlorophenyl)-1,5,9,13,17,21-hexaaza-heneicosan



N,N',N'',N''',N''''-Hexakis(4-amino-3-bromphenyl)-1,5,9,13,17,21-hexaaza-heneicosan



und/oder physiologischen verträglichen Salzen der vorstehenden Verbindungen.

**[0023]** Eine weitere Ausführungsform des ersten Erfindungsgegenstands ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält, die ausgewählt aus N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)triethyltetramin, N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)triethyltetramin, N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)-1,5,9,13-tetraazatridecan, N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)-1,5,9,13-tetraazatridecan und den physiologisch verträglichen Salzen der vorstehenden Verbindungen.

**[0024]** Die Verbindungen der Formel (I) können in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere der Chloride, der Sulfate und Bromide, eingesetzt werden. Weitere bevorzugte Salze sind von Sulfonsäuren abgeleitet, wie Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonsulfonate, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfate, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkansulfonate oder Trifluormethansulfonate. Abhängig von der Anzahl der in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Aminogruppen können Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Addukte als Salze vorliegen.

**[0025]** Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindungen gemäß der Formel (I) und/oder deren physiologisch verträglichen Salze in einem Gewichtsanteil von 0,001 bis 10, 0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthalten.

**[0026]** Die Verbindungen der Formel (I) können als alleinige, farbverändernde Verbindungen im erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein. Es ist erfindungsgemäß jedoch bevorzugt, wenn das Mittel zusätzlich mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Typ einer Kupplerkomponente enthält.

**[0027]** Kupplerkomponenten bilden im Rahmen der oxidativen Färbung allein keine signifikante Färbung aus, sondern benötigen stets die Gegenwart von Entwicklerkomponenten.

**[0028]** Kupplerkomponenten im Sinne der Erfindung erlauben mindestens eine Substitution eines chemischen Restes des Kupplers durch die oxidierte Form der Entwicklerkomponente. Dabei bildet sich kovalenten Bindungen zwischen Kuppler- und Entwicklerkomponente aus.

**[0029]** Erfindungsgemäße Kupplerkomponenten werden bevorzugt als mindestens eine Verbindung aus einer der folgenden Klassen ausgewählt:

- m-Aminophenol und/oder dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
- o-Diaminobenzol und/oder dessen Derivate,
- o-Aminophenolderivate, wie beispielsweise o-Aminophenol,
- Naphthalinderivate mit mindestens einer Hydroxygruppe,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzol und/oder deren Derivate,
- Pyridinderivate,
- Pyrimidinderivate,
- Monohydroxyindol-Derivate und/oder Monoaminoindol-Derivate,
- Monohydroxyindolin-Derivate und/oder Monoaminoindolin-Derivate,
- Pyrazolonderivate, wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Morpholinderivate, wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin oder 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate, wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,

Gemische aus zwei oder mehreren Verbindungen aus einer oder mehreren dieser Klassen sind im Rahmen dieser Ausführungsform ebenso erfindungsgemäß.

**[0030]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten werden ausgewählt unter 3-Amino-phenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-Aminophenol, 3-Phenylendiamin, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenylpropan, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenylamino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2-hydroxyethyl)aminobenzol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 7-Hydroxyindolin oder Gemischen dieser Verbindungen oder den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen. Ganz besonders bevorzugt ist dabei Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Aminophenol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 1-Naphthol sowie eines deren physiologisch verträglichen Salze.

**[0031]** Die Kupplerkomponenten werden bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel, verwendet.

**[0032]** Die nachfolgenden Kombinationen eines erfindungsgemäßen Entwicklers mit ausgewählten Kupplern sind dabei besonders vorteilhaft:

N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)triethylentetramin und eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-(2,4-Diaminophen-

oxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, Resorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin.

**[0033]** N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)triethylentetramin und eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, Resorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin.

**[0034]** N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)-1,5,9,13-tetraazatridecan, und eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, Resorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin.

**[0035]** N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)-1,5,9,13-tetraazatridecan und eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan, Resorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin.

**[0036]** In den voranstehend bevorzugten Kombinationen aus Oxidationsfarbstoffvorprodukten kann es erfindungsgemäß ebenfalls vorteilhaft, anstelle der ungeladenen Verbindung ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindung einzusetzen.

**[0037]** Um eine ausgewogene und subtile Nuancenausbildung zu erzielen, ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn weitere farbgebende Komponenten im erfindungsgemäßen Mittel enthalten sind.

**[0038]** Es kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn das Mittel mindestens eine weitere farbgebende Komponente enthält, die ausgewählt ist aus zusätzlichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwickler-Typ und/oder direktziehenden Farbstoffen.

**[0039]** Neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwickler-Typ gemäß Formel (I) können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklerkomponente enthalten.

**[0040]** Bevorzugte weitere Entwicklerkomponenten werden ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, 4-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)phenol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen. Besonders bevorzugte zusätzliche Entwicklerkomponenten sind dabei p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, und/oder 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

**[0041]** Die zusätzlichen Entwicklerkomponenten werden bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel, verwendet.

**[0042]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthalten. Dabei handelt es sich um Farbstoffe, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole.

**[0043]** Die direktziehenden Farbstoffe werden jeweils bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, eingesetzt. Die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen beträgt vorzugsweise höchstens 3 Gew.-%.

**[0044]** Direktziehende Farbstoffe können in anionische, kationische und nichtionische direktziehende Farbstoffe unterteilt werden, die der Anforderungen der Trägerbasis vom Fachmann ausgewählt und eingesetzt werden.

**[0045]** Bevorzugte anionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen Bromphenolblau, Tetrabromphenolblau, Acid Yellow 1, Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 52, Pigment Red 57:1, Acid Blue 7, Acid Green 50, Acid Violet 43, Acid Black 1 und Acid Black 52 bekannten Verbindungen.

**[0046]** Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe sind Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 16, Basic Blue 347 (Cationic Blue 347/Dystar), Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 sowie Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51.

**[0047]** Als nichtionische direktziehende Farbstoffe eignen sich insbesondere nichtionische Nitro- und Chinonfarbstoffe und neutrale Azofarbstoffe. Bevorzugte nichtionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9 bekannten Verbindungen, sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

**[0048]** Es ist nicht erforderlich, dass die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

**[0049]** Die erfindungsgemäßen Mittel können neben der Verbindung gemäß Formel (I) auch naturanaloge Farbstoffe enthalten. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Vorstufen naturanaloger Farbstoffe enthalten, werden bevorzugt als luftoxidative Färbemittel verwendet. In dieser Ausführungsform werden die besagten Zusammensetzungen folglich nicht mit einem zusätzlichen Oxidationsmittel versetzt.

**[0050]** Die Farbstoffvorstufen naturanaloger Farbstoffe werden jeweils bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung, eingesetzt. Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins, insbesondere 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin sowie 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, sowie weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols, insbesondere 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, sowie physiologisch verträgliche Salze der vorstehend genannten Verbindungen.

**[0051]** Im Falle der oxidativen Färbungen kann die Entwicklung der Farbe grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Dieser Aufhelleffekt kann unabhängig von der Färbemethode gewünscht sein. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Peroxodisulfate, Chlorite, Hypochlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder und/oder eines seiner festen Anlagerungsprodukte an organische oder anorganische Verbindungen in Frage.

**[0052]** Um eine vorzeitige, unerwünschte Reaktion der Oxidationsfarbstoffvorprodukte durch das Oxidationsmittel zu verhindern, werden Oxidationsfarbstoffvorprodukte und Oxidationsmittel selbst zweckmäßigerweise getrennt voneinander konfektioniert und erst unmittelbar vor der Anwendung in Kontakt gebracht.

**[0053]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel bevorzugt, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen mindestens zweier Zubereitungen hergestellt wird, wobei die mindestens zwei Zubereitungen in mindestens zwei getrennt kon-

fektionierten Containern bereitgestellt werden und wobei ein Container ein Färbemittel (A), welches in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt gemäß Formel (I) enthält, und ein weiterer Container eine Oxidationsmittelzubereitung (B), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, enthält.

**[0054]** Bevorzugt enthält die Oxidationsmittelzubereitung (B) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid und/oder eines seiner festen Anlagerungsprodukte an organische oder anorganische Verbindungen, wie Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat.

**[0055]** Bevorzugt beträgt die Menge an Oxidationsmittel im anwendungsbereiten Mittel 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% insbesondere bevorzugt zu 3 bis 6 Gew.-% (berechnet als 100%iges  $H_2O_2$ ), jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel.

**[0056]** Solche Oxidationsmittelzubereitungen sind vorzugsweise wässrige, fließfähige Oxidationsmittelzubereitungen. Dabei sind bevorzugte Zubereitungen dadurch gekennzeichnet, dass die fließfähige Oxidationsmittelzubereitung – bezogen auf ihr Gewicht – 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 80 Gew.-%, weiter bevorzugt 60 bis 77,5 Gew.-% und insbesondere 65 bis 75 Gew.-% Wasser enthält.

**[0057]** Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte aktiviert. Solche Katalysatoren sind z. B. bestimmte Enzyme, Iodide, Chinone oder Metallionen.

**[0058]** Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erweisen, wenn die Oxidationsmittelzubereitungen mindestens einen Stabilisator oder Komplexbildner enthalten. Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Komplexbildner und Stabilisatoren sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Ethylendiamindibbernsteinsäure (EDDS), Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamindiglutarsäure (EDGA), 2-Hydroxypropylendiamindibbernsteinsäure (HPDS), Glycinamid-N,N'-dibbernsteinsäure (GADS), Ethylendiamin-N,N'-diglutarsäure (EDDG), 2-Hydroxypropylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure (HPDDS), Diaminoalkyldi-(sulfobernsteinsäure) (DDS), Ethylendicysteinsäure (EDC), Ethylendiamin-N,N'-bis(ortho-hydroxyphenyl)essigsäure (EDDHA), N-2-Hydroxyethylamin-N,N'-diessigsäure, Glyceryliminodiessigsäure, Iminodiessigsäure-N-2-hydroxypropylsulfonsäure, Asparaginsäure-N-carboxymethyl-N-2,5-hydroxypropyl-3-sulfonsäure,  $\beta$ -Alanin-N,N'-diessigsäure, Asparaginsäure-N,N'-diessigsäure, Asparaginsäure-N-monoessigsäure, Dipicolinsäure, sowie deren Salze und/oder Derivate, geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate, Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) sowie deren höhere Homologe, oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure), Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Cyclodextrine, sowie Alkalistannate (Natriumstannat), Alkalipyrophosphate (Tetranatriumpyrophosphat, Dinatriumpyrophosphat), Alkaliphosphate (Natriumphosphat), und Phosphorsäure sowie deren Salze.

**[0059]** Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

**[0060]** Erfindungsgemäß bevorzugte Komplexbildner sind stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, und Phosphonate, vorzugsweise Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate und insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) bzw. dessen Di- oder Tetranatriumsalz und/oder Ethylendiamintetra(methylenphosphonat) (EDTMP) bzw. dessen Hexanatriumsalz und/oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) bzw. dessen Hepta- oder Octanatriumsalz.

**[0061]** Die Färbezubereitung und gegebenenfalls Oxidationsmittelzubereitung enthalten weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. So hat es sich erfindungsgemäß als bevorzugt erwiesen, wenn die Färbezubereitung und/oder die Oxidationsmittelzubereitung mindestens ein Verdickungsmittel enthält. Bezüglich dieser Verdickungsmittel be-

stehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Es können sowohl organische als auch rein anorganische Verdickungsmittel zum Einsatz kommen.

**[0062]** Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Verdickungsmittel um ein anionisches, synthetisches Polymer. Bevorzugte anionische Gruppen sind die Carboxylat- und die Sulfonatgruppe.

**[0063]** Beispiele für anionische Monomere, aus denen die polymeren anionischen Verdickungsmittel bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 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 Maleinsäureanhydrid sowie insbesondere 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

**[0064]** 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. Ebenfalls bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik®11-80 im Handel erhältlich ist.

**[0065]** Innerhalb dieser ersten Ausführungsform kann es weiterhin 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, Itaconsäuremono- und -diester, Vinylpyrrolidinon, Vinylether und Vinylester.

**[0066]** Die anionischen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymerisate oder -Copolymerisate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten.

**[0067]** Bevorzugte anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein bevorzugtes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyl® 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure; geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20. Derartige Copolymere werden von der Firma Rohm & Haas unter der Handelsbezeichnung Aculyl® 22 sowie von der Firma National Starch unter den Handelsbezeichnungen Structure® 2001 und Structure® 3001 vertrieben.

**[0068]** Bevorzugte anionische Copolymere sind weiterhin 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 Tetraallyloxythan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylenbisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in den Handelsprodukten Sepigel®305 und Simulgel® 600 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieser Verbindungen, die neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>-Isoparaffin beziehungsweise Isohexadecan) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7 beziehungsweise Polysorbate-80) enthalten, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

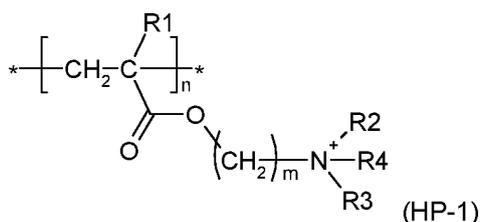
**[0069]** Auch Polymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind bevorzugte Verdickungsmittel. Ein mit 1,9-Decadien vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze®QM im Handel erhältlich.

**[0070]** Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich mindestens ein anionisches Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Polymerisat oder -Copolymerisat. Bevorzugte Polymerisate dieser Art sind:

- Polymerisate z. B. aus wenigstens 10 Gew.-% Acrylsäure-Niedrigalkylester, 25 bis 70 Gew.-% Methacrylsäure und ggf. bis zu 40 Gew.-% eines weiteren Comonomeren,
- Mischpolymerisate aus 50 bis 75 Gew.-% Ethylacrylat, 25 bis 35 Gew.-% Acrylsäure und 0 bis 25 Gew.-% anderer Comonomeren bekannt. Geeignete Dispersionen dieser Art sind im Handel erhältlich, z. B. unter der Handelsbezeichnung Latekoll® D (BASF).
- Copolymerisate aus 50 bis 60 Gew.-% Ethylacrylat, 30 bis 40 Gew.-% Methacrylsäure und 5 bis 15 Gew.-% Acrylsäure, vernetzt mit Ethylenglycoldimethacrylat.

**[0071]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem Verdickungsmittel um ein kationisches synthetisches Polymer. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

**[0072]** Homopolymere der allgemeinen Formel (HP-1),



in der R1 = -H oder -CH<sub>3</sub> ist, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X<sup>-</sup> ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (HP-1) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische polymere Gelbildner. Im Rahmen dieser Polymeren sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- R1 steht für eine Methylgruppe
- R2, R3 und R4 stehen für Methylgruppen
- m hat den Wert 2,

**[0073]** 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.

**[0074]** Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid) 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 Vernetzungsgagens.

**[0075]** 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 Komponente: 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.

**[0076]** Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (HP-1) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester und Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymeren oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomeren in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50%-ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

**[0077]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden natürlich vorkommende Verdickungsmittel eingesetzt. Bevorzugte Verdickungsmittel dieser Ausführungsform sind beispielsweise nichtionischen Guargums. Erfindungsgemäß können sowohl modifizierte als auch unmodifizierte Guargums zum Einsatz kommen. Nicht-modifizierte Guargums werden beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Jaguar® C von der Firma Rhone Poulenc vertrieben. Erfindungsgemäß bevorzugte modifizierte Guargums enthalten C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkylgruppen. Bevorzugt sind die Gruppen Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl und Hydroxybutyl. Derart modifizierte Guargums sind im Stand der Technik bekannt und können beispielsweise durch Reaktion der Guargums mit Alkylenoxiden hergestellt werden. Der Grad der Hydroxyalkylierung, der der Anzahl der verbrauchten Alkylenoxidmoleküle im Verhältnis zur Zahl der freien Hydroxygruppen der Guargums entspricht, liegt bevorzugt zwischen 0,4 und 1,2. Derart modifizierte Guargums sind unter den Handelsbezeichnungen Jaguar® HP8, Jaguar® HP60, Jaguar® HP120, Jaguar® DC 293 und Jaguar® HP105 der Firma Rhone Poulenc im Handel erhältlich.

**[0078]** Weiterhin geeignete natürliche Verdickungsmittel sind ebenfalls bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

**[0079]** Gemäß dieser Ausführungsform bevorzugt sind weiterhin Biosaccharidgums mikrobiellen Ursprungs, wie die Skleroglucangums oder Xanthangums, Gums aus pflanzlichen Exsudaten, wie beispielsweise Gummi arabicum, Ghatti-Gummi, Karaya-Gummi, Tragant-Gummi, Carrageen-Gummi, Agar-Agar, Johannisbrotkernmehl, Pektine, Alginate, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Cellulose-derivate, wie beispielsweise Methylcellulose, Carboxyalkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen.

**[0080]** Bevorzugte Hydroxyalkylcellulosen sind insbesondere die Hydroxyethylcellulosen, die unter den Bezeichnungen Cellosize® der Firma Amerchol und Natrosol® der Firma Hercules vertrieben werden. Geeignete Carboxyalkylcellulosen sind insbesondere die Carboxymethylcellulosen, wie sie unter den Bezeichnungen Blanose® von der Firma Aqualon, Aquasorb® und Ambergum® von der Firma Hercules und Cellgon® von der Firma Montello vertrieben werden.

**[0081]** Bevorzugt sind weiterhin Stärke und deren Derivate. Stärke ist ein Speicherstoff von Pflanzen, der vor allem in Knollen und Wurzeln, in Getreide-Samen und in Früchten vorkommt und aus einer Vielzahl von Pflanzen in hoher Ausbeute gewonnen werden kann. Das Polysaccharid, das in kaltem Wasser unlöslich ist und in siedendem Wasser eine kolloidale Lösung bildet, kann beispielsweise aus Kartoffeln, Maniok, Bataten, Maranta, Mais, Getreide, Reis, Hülsenfrüchte wie beispielsweise Erbsen und Bohnen, Bananen oder dem Mark bestimmter Palmensorten (beispielsweise der Sagopalme) gewonnen werden. Erfindungsgemäß einsetzbar sind natürliche, aus Pflanzen gewonnene Stärken und/oder chemisch oder physikalisch modifizierte Stärken. Eine Modifizierung lässt sich beispielsweise durch Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen an einer oder mehreren der Hydroxylgruppen der Stärke erreichen. Üblicherweise handelt es sich um Ester, Ether oder Amide der Stärke mit gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Resten. Besonders vorteilhaft ist eine mit einer 2-Hydroxypropylgruppe veretherte Maisstärke, wie sie beispielsweise von der Firma National Starch unter der Handelsbezeichnung Amaze® vertrieben wird.

**[0082]** Aber auch nichtionische, vollsynthetische Polymere, wie beispielsweise Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidinon, sind als erfindungsgemäße Verdickungsmittel einsetzbar. Bevorzugte nichtionische, vollsynthetische Polymere werden beispielsweise von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Luviskol® vertrieben. Derartige nichtionische Polymere ermöglichen, neben ihren hervorragenden verdickenden Eigenschaften, auch eine deutliche Verbesserung des sensorischen Gefühls der resultierenden Zubereitungen.

**[0083]** Als anorganische Verdickungsmittel haben sich Schichtsilikate (polymere, kristalline Natriumdisilicate) als besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung erwiesen. Insbesondere Tone, insbesondere Magnesium Aluminium Silicate, wie beispielsweise Bentonit, besonders Smektite, wie Montmorillonit oder Hectorit, die gegebenenfalls auch geeignet modifiziert sein können, und synthetische Schichtsilikate, wie beispielsweise das von der Firma Süd Chemie unter der Handelsbezeichnung Optigel® vertriebene Magnesiumschichtsilikat, sind bevorzugt.

**[0084]** Zur weiteren Steigerung der Leistung der Oxidationsmittelzubereitung können der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine gegebenenfalls hydratisierte SiO<sub>2</sub>-Verbindung zugesetzt. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, die gegebenenfalls hydratisierten SiO<sub>2</sub>-Verbindungen in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,15 Gew.-% bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße

wasserfreie Zusammensetzung, einzusetzen. Die Mengenangaben geben dabei jeweils den Gehalt der SiO<sub>2</sub>-Verbindungen (ohne deren Wasseranteil) in den Mitteln wieder.

**[0085]** Hinsichtlich der gegebenenfalls hydratisierten SiO<sub>2</sub>-Verbindungen unterliegt die vorliegende Erfindung prinzipiell keinen Beschränkungen. Bevorzugt sind Kieselsäuren, deren Oligomeren und Polymeren sowie deren Salze. Bevorzugte Salze sind die Alkalisalze, insbesondere die Kalium und Natriumsalze. Die Natriumsalze sind ganz besonders bevorzugt.

**[0086]** Die gegebenenfalls hydratisierten SiO<sub>2</sub>-Verbindungen können in verschiedenen Formen vorliegen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die SiO<sub>2</sub>-Verbindungen in Form von Kieselgelen (Silicagel) oder besonders bevorzugt als Wasserglas eingesetzt. Diese SiO<sub>2</sub>-Verbindungen können teilweise in wässriger Lösung vorliegen.

**[0087]** Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Wassergläser, die aus einem Silikat der Formel (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Na<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(K<sub>2</sub>O)<sub>p</sub> gebildet werden, wobei n steht für eine positive rationale Zahl und m und p stehen unabhängig voneinander für eine positive rationale Zahl oder für 0, mit den Maßgaben, dass mindestens einer der Parameter m oder p von 0 verschieden ist und das Verhältnis zwischen n und der Summe aus m und p zwischen 1:4 und 4:1 liegt. Bevorzugt sind Metasilikate, in denen das Verhältnis zwischen n und der Summe aus m und p bei 1:2 oder darunter liegt.

**[0088]** Neben den durch die Summenformel beschriebenen Komponenten können die Wassergläser in geringen Mengen noch weitere Zusatzstoffe, wie beispielsweise Phosphate oder Magnesiumsalze, enthalten.

**[0089]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Wassergläser werden unter anderem von der Firma Henkel unter den Bezeichnungen Ferrosil<sup>®</sup> 119, Natronwasserglas 40/42, Portil<sup>®</sup>A, Portil<sup>®</sup>AW und Portil<sup>®</sup> W und von der Firma Akzo unter der Bezeichnung Britesil<sup>®</sup> C20 vertrieben.

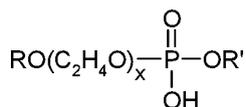
**[0090]** Vorzugsweise sind die Zubereitung (A) und/oder gegebenenfalls die Oxidationsmittelzubereitung (B) als fließfähigen Zubereitungen konfektioniert.

**[0091]** Vorzugsweise wird den fließfähigen Zubereitungen (A) und/oder (B) weiterhin ein Emulgator bzw. ein Tensid zugesetzt, wobei oberflächenaktive Substanzen je nach Anwendungsgebiet als Tenside oder als Emulgatoren bezeichnet werden und aus anionischen, kationischen, zwitterionischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden und Emulgatoren ausgewählt sind. Diese Stoffe werden nachfolgend ausführlich beschrieben.

**[0092]** Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie beispielsweise 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-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>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 α-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen,
- α-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylethersulfate der Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>SO<sub>3</sub>H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether,
- 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



in der R bevorzugt für einen aliphatischen, gegebenenfalls ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R' für Wasserstoff, einen Rest  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}$  und x und y unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylglykolester der Formel  $\text{RC}(\text{O})\text{O}(\text{alkO})_n\text{SO}_3\text{H}$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, alk für  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCH}_3\text{CH}_2$  und/oder  $\text{CH}_2\text{CHCH}_3$  und n für eine Zahl von 0,5 bis 5 steht,
- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate.

**[0093]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül.

**[0094]** Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfat-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 Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

**[0095]** Unter amphoteren 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 -COOH- oder - $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete amphotere 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 amphotere Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Acylsarcosin.

**[0096]** Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Färbe- und Aufhellmittel weitere, nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe, enthalten. 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 1 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, wie beispielsweise beispielsweise Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, aber auch Stearyl-, Isostearyl- und Oleylalkohol, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- mit einem Methyl- oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 1 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,
- Polyglycerinester und alkoxylierte Polyglycerinester, wie beispielsweise Poly(3)glycerindiisostearat (Handelsprodukt: Lameform®TGI (Henkel)) und Poly(2)glycerinpolyhydroxy-stearat (Handelsprodukt: Dehymuls®PGPH (Henkel)).
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen® HSP (Cognis) oder Sovermol-Typen (Cognis),
- höher alkoxylierte, bevorzugt propoxylierte und insbesondere ethoxylierte, Mono-, Di- und Triglyceride, wie beispielsweise Glycerinmonolaurat + 20 Ethylenoxid und Glycerinmonostearat + 20 Ethylenoxid,
- Aminoxide,
- Hydroxymischether,
- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate und Sorbitanmonolaurat + 20 Mol Ethylenoxid (EO),
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,

- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Fettsäure-N-alkylglucamide,
- Alkylphenole und Alkylphenolalkoxyate mit 6 bis 21, insbesondere 6 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 1 bis 30 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten. Bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind beispielsweise Nonylphenol + 9 EO und Octylphenol + 8 EO;
- Alkylpolyglykoside entsprechend der allgemeinen Formel  $RO-(Z)_x$ , wobei R für Alkyl, Z für Zucker sowie x für die Anzahl der Zuckereinheiten steht. Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können lediglich einen bestimmten Alkylrest R enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

**[0097]** Als nichtionische Tenside eignen sich insbesondere  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga. Insbesondere die nichtethoxylierten Verbindungen haben sich als besonders geeignet erwiesen.

**[0098]** Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside der Formel  $RO-(Z)_x$  bei denen R

- im Wesentlichen aus  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im Wesentlichen aus  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im Wesentlichen aus  $C_8$ - bis  $C_{15}$ -Alkylgruppen oder
- im Wesentlichen aus  $C_{12}$ - bis  $C_{15}$ -Alkylgruppen oder
- im Wesentlichen aus  $C_{16}$  bis  $C_{18}$ -Alkylgruppen besteht.

**[0099]** Diese Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass als Zuckerbaustein Z beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden können. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

**[0100]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 2,0 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,8 beträgt.

**[0101]** Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

**[0102]** Als weitere 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.

**[0103]** Besonders bevorzugte nichtionogene oberflächenaktive Substanzen sind dabei wegen der einfachen Verarbeitbarkeit Substanzen, die kommerziell als Feststoffe oder Flüssigkeiten in reiner Form erhältlich sind. Die Definition für Reinheit bezieht sich in diesem Zusammenhang nicht auf chemisch reine Verbindungen. Vielmehr können, insbesondere wenn es sich um Produkte auf natürlicher Basis handelt, Mischungen verschiedener Homologen eingesetzt werden, beispielsweise mit verschiedenen Alkylkettenlängen, wie sie bei Produkten auf Basis natürlicher Fette und Öle erhalten werden. Auch bei alkoxylierten Produkten liegen üblicherweise Mischungen unterschiedlicher Alkoxylierungsgrade vor. Der Begriff Reinheit bezieht sich in diesem Zusammenhang vielmehr auf die Tatsache, dass die gewählten Substanzen bevorzugt frei von Lösungsmitteln, Stellmitteln und anderen Begleitstoffen sein sollen.

**[0104]** 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 eingegrenzter Homologenvverteilung kann bevorzugt sein.

**[0105]** Die anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder amphoteren Tenside werden in Mengen von 0, 1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsbereiten Mittels, eingesetzt.

**[0106]** Erfindungsgemäß bevorzugt sind ebenfalls kationische Tenside vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, 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. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

**[0107]** Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt und zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

**[0108]** Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats". 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® 180 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

**[0109]** 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.

**[0110]** In einer bevorzugten Ausführungsform können nicht-ionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen bevorzugt sein.

**[0111]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes durch Emulgatoren gesteigert werden. Solche 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,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-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, Fettsäurealkanolamide und Fettsäureglucamide,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-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 bis 6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- Sterine, wobei als Sterine eine Gruppe von Steroiden verstanden wird, 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, vor allem Glucose-Phospholipide, die z. B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z. B. Eidotter oder Pflanzensamen (z. B. Sojabohnen) gewonnen werden,
- 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.

**[0112]** Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des anwendungsbereiten Mittel.

**[0113]** Nichtionogene Emulgatoren bzw. Tenside 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.

**[0114]** Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidinon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidinon, Vinylpyrrolidinon/Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenglykole und Polysiloxane;
- Silikone wie flüchtige oder nicht flüchtige, geradkettige, verzweigte oder cyclische, vernetzte oder nicht vernetzte Polyalkylsiloxane (wie Dimethicone oder Cyclomethicone), Polyarylsiloxane und/oder Polyalkylarylsiloxane, insbesondere Polysiloxane mit organofunktionelle Gruppen, wie substituierten oder unsubstituierten Aminen (Amodimethicone), Carboxyl-, Alkoxy- und/oder Hydroxylgruppen (Dimethiconcopolyole), lineare Polysiloxan(A)-Polyoxyalkylen(B)-Blockcopolymer, gepfropften Silikonpolymere mit nicht silikonhaltigem, organischen Grundgerüst oder mit Polysiloxan-Grundgerüst, wie beispielsweise das unter der INCI-Bezeichnung Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone vertriebene Handelsprodukt Abil B 8832 der Firma Degussa, oder deren Gemischen;
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinyl-pyrrolidinon-Copolymere, Vinylpyrrolidinon-Imidazolium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol;
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Diallyldimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, t-Butylaminoethylmethacrylat/N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid/Acrylat(/Methacrylat)-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidinon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-t-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- weitere Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephalline sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisorbid und 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,
- Aminosäuren und Oligopeptide, insbesondere Arginin und/oder Serin,
- Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, wie beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, oder Mandel-, Reis-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensations-produkte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate,

- pflanzliche Öle, beispielsweise Macadamianussöl, Kukuinussöl, Palmöl, Amaranthsamenöl, Pfirsichkernöl, Avocadoöl, Olivenöl, Kokosöl, Rapsöl, Sesamöl, Jojobaöl, Sojaöl, Erdnussöl, Nachtkerzenöl und Teebaumöl
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genusssäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole;
- Ceramide, bevorzugt die Sphingolipide wie Ceramide I, Ceramide II, Ceramide 1, Ceramide 2, Ceramide 3, Ceramide 5 und Ceramide 6, oder Pseudoceramide, wie insbesondere N-(C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Acyl)-(C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-acyl)-hydroxyprolin,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie beispielsweise die Extrakte aus Aloe Vera, Angelica, Anis, Aprikose, Benzoe, Bergamotte, Birke, Brennnessel, Calmus, Cassis, Costus, Eibisch, Eichenrinde, Elemi, Estragon, Fichtennadel, Galbanum, Geranium, Ginseng, Grapefruit, Guajakholz, grünem Tee, Hamamelis, Hauhechel, Hopfen, Huf-lattich, Ingwerwurzel, Iris, Jasmin, Kamille, Kardamon, Klee, Klettenwurzel, Kiefer, Kiwi, Kokosnuss, Koriander, Kümmel, Latschen, Lavendel, Lemongras, Lilie, Limone, Lindenblüten, Litchi, Macis, Malve, Mandel, Mango, Melisse, Melone, Meristem, Myrrhe, Neroli, Olibanum, Opoponax, Orange, Patchouli, Petitgrain, Pinie, Quendel, Rooibos, Rosen, Rosmarin, Rosskastanie, Sandelholz, Salbei, Schachtelhalm, Schafgarbe, Sellerie, Tanne, Thymian, Wacholder, Weinblättern, Weißdorn, Weizen, Wiesenschaumkraut, Ylang-Ylang, Zeder und Zitrone.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft,
- Antioxidantien.

**[0115]** Die Auswahl dieserweiteren Stoffe wird der Fachmann gemäß der gewünschten Eigenschaften der Mittel treffen.

**[0116]** Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

**[0117]** Die zusätzlichen Wirk- und Hilfsstoffe werden in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von jeweils 0,0001 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Anwendungsmischung, eingesetzt.

**[0118]** Für die starke Aufhellung sehr dunklen Haares ist der alleinige Einsatz von Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukten an organische beziehungsweise anorganische Verbindungen oftmals nicht ausreichend. Die erfindungsgemäßen Mittel können daher zusätzlich noch weitere Blondier- und/oder Bleichmittel enthalten.

**[0119]** Wird neben der Färbung der keratinischen Faser eine starke Aufhellung gewünscht, so ist daher es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn zusätzlich eine Blondierzubereitung (C), enthaltend mindestens einen Bleichaktivator, der Mischung aus Oxidationsmittelzubereitung (B) und der Zubereitung (A), enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt gemäß Formel (I), beigemischt wird.

**[0120]** Es kann dabei unerheblich sein, ob zunächst eine Mischung aus (A) und (B) hergestellt wird, und anschließend die Blondierzubereitung (C) zugemischt wird, oder ob eine davon verschiedene Reihenfolge

der Vermischung der einzelnen Komponenten genutzt wird. Es ist bevorzugt, die einzelnen Zubereitungen in möglichst naher zeitlicher Abfolge zu vermischen und das anwendungsbereite Mittel vorzugsweise zeitnah auf die keratinischen Fasern zu applizieren.

**[0121]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Mittel zum Bleichen und Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Vermischen von mindestens einer Oxidationsmittelszubereitung (B), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus Wasserstoffperoxid dessen Anlagerungsverbindungen an feste Träger, mindestens einer Blondierzubereitung (C), enthaltend mindestens einen Bleichkraftverstärker, und mindestens einer Zubereitung (A), enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt gemäß Formel (I), vor der Anwendung hergestellt wird.

**[0122]** In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich als Blondierzubereitung (C) mindestens eine anorganische Peroxoverbindung enthält. Vorzugsweise ist die anorganische Peroxoverbindung ausgewählt aus Ammoniumpersulfat, Alkalimetallpersulfaten, Ammoniumperoxomonosulfat, Alkalimetallhydrogenperoxomonosulfaten, Alkalimetallperoxodiphosphaten und Erdalkalimetallperoxiden. Besonders bevorzugte anorganische Peroxoverbindung als Bleichkraftverstärker sind Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumhydrogenperoxomonosulfat, Kaliumperoxodiphosphat, Magnesiumperoxid und Bariumperoxid, insbesondere Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

**[0123]** Die anorganischen Peroxo-Verbindungen sind vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthalten.

**[0124]** Der Einsatz von Persulfatsalzen bzw. Peroxodisulfatsalzen erfolgt in der Regel in Form eines gegebenenfalls entstaubten Pulvers oder eines in Form gepressten Formkörpers.

**[0125]** Es kann jedoch erfindungsgemäß vorteilhaft sein, wenn die Mittel frei von anorganischen Peroxoverbindungen sind. Die erfindungsgemäßen Mittel können daher jedoch anstelle und/oder zusätzlich zu den festen Peroxoverbindungen einen weiteren Bleichkraftverstärker enthalten.

**[0126]** Als zusätzliche Bleichkraftverstärker können im Rahmen dieser Erfindung Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren und/oder substituierte Perbenzoesäure ergeben, Kohlensäurederivate, Alkylcarbonate und -carbamate sowie Silylcarbonate und -carbamate eingesetzt werden.

**[0127]** Als Bleichverstärker, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, sind Substanzen geeignet, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. i-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

**[0128]** Als Bleichverstärker vom Typ der Kohlensäurederivate können erfindungsgemäß bevorzugt Carbonatsalze bzw. Hydrogencarbonatsalze eingesetzt werden. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) sowie Erdalkalimetall- (insbesondere Calcium-), -carbonatsalze bzw. -hydrogencarbonatsalze. Besonders bevorzugte Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatsalze sind Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat. Diese besonders bevorzugten Salze können allein oder in deren Mischungen von mindestens zwei Vertretern als Bleichverstärker verwendet werden.

**[0129]** Als weitere zusätzliche Bleichverstärker können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure und ortho-Phthalsäure, enthalten sein.

**[0130]** Die neben oder anstelle von Peroxoverbindungen eingesetzten Bleichkraftverstärker sind in den erfindungsgemäßen, kosmetischen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthalten.

**[0131]** Obwohl prinzipiell keine Einschränkungen hinsichtlich der Formulierung der Blondierzubereitung (C) bestehen, hat es sich erfindungsgemäß als bevorzugt erwiesen, wenn die Zubereitung (C) wasserfrei formuliert ist.

**[0132]** Wasserfrei im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet einen Wassergehalt bezogen auf die Zubereitung (C) von weniger als 5 Gew.-%, insbesondere von weniger als 2 Gew.-%. Blondierzubereitungen, die weniger als 0,1 Gew.-% Wasser, enthalten können erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sein. Die Zubereitung (C) ist vorzugsweise als Pulver oder als wasserfreie Paste formuliert.

**[0133]** In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform kann das Mittel in der Zubereitung (C) als Bleichkraftverstärker mindestens ein kationisches Pyridinium-Derivat enthalten. Insbesondere sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die als kationisches Pyridinium-Derivat mindestens eine Verbindung aus 2-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat und/oder 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat und/oder N-Methyl-3,4-dihydroisocholinium-p-toluolsulfonat.

**[0134]** Eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass das anwendungsbereite Mittel einen pH-Wert zwischen 7 und 11, insbesondere zwischen 8 und 10,5, insbesondere bevorzugt zwischen 8,5 und 10,0, besitzt.

**[0135]** Üblicherweise wird der pH-Wert mit pH-Stellmitteln eingestellt. Zur Einstellung des pH-Werts sind dem Fachmann in der Kosmetik gängige Acidifizierungs- und Alkalisierungsmittel geläufig. Die zur Einstellung des pH-Wertes verwendbaren Alkalisierungsmittel werden typischerweise gewählt aus anorganischen Salzen, insbesondere der Alkali- und Erdalkalimetalle, organischen Alkalisierungsmitteln, insbesondere Aminen, basischen Aminosäuren und Alkanolaminen, und Ammoniak. Erfindungsgemäß bevorzugte Acidifizierungsmittel sind Genuss-Säuren, wie beispielsweise Zitronensäure, Essigsäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, sowie verdünnte Mineralsäuren.

**[0136]** Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

**[0137]** Erfindungsgemäß einsetzbare, organische Alkalisierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus Alkanolaminen aus primären, sekundären oder tertiären Aminen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus der Gruppe 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 2-Amino-2-methylpropan-1-ol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol und Triethanolamin.

**[0138]** Es hat sich aber im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Erfindung herausgestellt, dass weiterhin erfindungsgemäß bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zusätzlich ein anorganisches Alkalisierungsmittel enthalten. Das erfindungsgemäße, anorganische Alkalisierungsmittel wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat. Ganz besonders bevorzugt sind Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid.

**[0139]** Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus L-Arginin, D-Arginin, D/L-Arginin, L-Lysin, D-Lysin, D/L-Lysin, besonders bevorzugt L-Arginin, D-Arginin, D/L-Arginin als ein Alkalisierungsmittel im Sinne der Erfindung eingesetzt.

**[0140]** Schließlich ist ein weiteres bevorzugtes Alkalisierungsmittel Ammoniak.

**[0141]** Bevorzugt werden die Alkalisierungsmittel in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthalten.

**[0142]** Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemäßen Mittel auch direkt vor der Anwendung aus zwei oder mehreren getrennt verpackten Zubereitungen hergestellt werden. Dies bietet sich insbesondere zur Trennung inkompatibler Inhaltsstoffe an, um eine vorzeitige Reaktion zu vermeiden. Eine Auftrennung in Mehrkom-

ponentensysteme bietet sich insbesondere dort an, wo Inkompatibilitäten der Inhaltsstoffe zu erwarten oder zu befürchten sind. Das anwendungsbereite Mittel wird bei solchen Systemen vom Verbraucher direkt vor der Anwendung durch Vermischen der Komponenten hergestellt. Ein Färbe- und/oder Aufhellungsmittel, bei dem die Oxidationsfarbstoffvorprodukte zunächst getrennt von der Oxidationsmittelzubereitung, enthaltend bevorzugt Wasserstoffperoxid, vorliegen, ist dabei bevorzugt.

**[0143]** Eine bevorzugte Darreichungsform des erfindungsgemäßen Mittels ist eine Verpackungseinheit (Kit-of-Parts), welche in getrennt voneinander konfektionierten Containern

- in einem Container A mindestens eine Zubereitung (A) enthält, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt gemäß der Formel (I), und
- in einem Container B mindestens eine Oxidationsmittelzubereitung (B), enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel, enthält.

**[0144]** Wird ein besonders starker Aufhelleffekt gewünscht, so ist eine bevorzugte weitere Darreichungsform des erfindungsgemäßen Mittels eine Verpackungseinheit (Kit-of-Parts), welche in getrennt voneinander konfektionierten Containern

- in einem Container mindestens eine Zubereitung (A), enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt gemäß der Formel (I),
- in einem Container B mindestens eine Oxidationsmittelzubereitung (B), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, und
- in einem Container C mindestens eine Blondierzubereitung (C), enthaltend mindestens einen Bleichkraftverstärker, enthält.

**[0145]** Bevorzugt enthält die Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-Parts) zusätzlich eine Gebrauchsanleitung. Darüber hinaus kann es bevorzugt sein, wenn weiterhin eine Applikationshilfe, wie beispielsweise ein Kamm oder ein Pinsel, und/oder eine persönliche Schutzausrüstung, wie beispielsweise Einweg-Handschuhe dem Kit beigelegt ist.

**[0146]** Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der Mehrkomponentenverpackungseinheit (Kit-of-Parts) gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

**[0147]** Das eigentliche Haarfärbemittel wird zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung der Zubereitungen (A) mit (B) sowie gegebenenfalls (C) hergestellt. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 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.

**[0148]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Färben und gegebenenfalls Aufhellen menschlicher Haare, bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel gemäß obiger Vorgaben auf das Haar aufgetragen wird, für eine Einwirkzeit von 5 bis 45 Minuten, bevorzugt von 8 bis 35 Minuten, auf dem Haar belassen wird, und aus dem Haar ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

**[0149]** Während der Einwirkzeit des Mittels auf der Faser kann es vorteilhaft sein, den Färbevorgang durch Wärmezufuhr zu unterstützen. Die Wärmezufuhr kann durch eine externe Wärmequelle, wie z. B. warme Luft eines Warmluftgebläses, als auch, insbesondere bei einer Haarfärbung am lebenden Probanden, durch die Körpertemperatur des Probanden erfolgen. Bei letzterer Möglichkeit wird üblicherweise die zu färbende Partie mit einer Haube abgedeckt. Insbesondere liegt die Temperatur während der Einwirkzeit zwischen 10°C und 45°C, insbesondere zwischen 20°C und 40°C. Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren.

**[0150]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels in oxidativen Färbemitteln für menschliche Haare zur Verbesserung der Graubdeckung, der Egalisierung, der Farbintensität, der Haltbarkeit und/oder der Farbigkeit der Färbeergebnisse.

**[0151]** Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

**[0152]** Schließlich betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung Verbindungen gemäß Formel (I) des ersten Erfindungsgegenstands. Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen dieser Verbindungen gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Mitteln Gesagte.

#### Beispiele – Synthesebeispiele

Synthesebeispiel 1: N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)triethylentetramin, Hydrochloridsalz (E1)

##### 1.1. Synthese von N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-nitrophenyl)triethylentetramin

**[0153]** 25,0 g (0,16 mol) 4-Chlornitrobenzol wurden zusammen mit 5,8 g (0,04 mol) Triethylentetramin und 8,8 g (0,08 mol) Natriumcarbonat in 100 ml Dimethylsulfoxid für 96 h auf 95°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz auf Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein etwas klebriger Feststoff ab, der abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 14,7 g (58,8%).

##### 1.2. Synthese von N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)triethylentetramin, Hydrochloridsalz (E1)

**[0154]** 14,0 g (22,2 mmol) N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-nitrophenyl)triethylentetramin aus Stufe 1.1. wurden in einem Gemisch aus 900 ml Ethanol und 100 ml Wasser gelöst, als Katalysator wurden 0,5 g Palladium auf Kohle (5%) hinzugegeben. Dann wurde diese Lösung des Eduktes im Autoklaven bei RT und einem Wasserstoffdruck von 10 bis 15 bar reduziert. Nach Beendigung der Reduktion wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit 150 ml einer 20%igen wässrigen Salzsäurelösung versetzt. Anschließend wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck komplett eingeeengt, wobei das Produkt als Rückstand in Form eines dunkelbraunen, kristallinen Feststoffes zurück blieb. Ausbeute: 2,9 g (23,6%).

#### Beispiele - Färbebeispiele

##### Herstellung der Färbecreme

**[0155]** Es wurden die folgende Färbecreme hergestellt:

Hydrenol D	8,5 Gew.-%
Lorol tech.	2,0 Gew.-%
Texapon NSO UP	20,0 Gew.-%
Dehyton K	12,5 Gew.-%
Eumulgin B2	0,75 Gew.-%
Natriumsulfit	1,0 Gew.-%
Ammoniumsulfat	1,0 Gew.-%
Entwicklerkomponente E1	3 mmol
Kupplerkomponente	3 mmol
Wasser	ad 100 Gew.-%

##### Eingesetzte Rohstoffe:

Hydrenol D	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol, (INCI-Bezeichnung: Cetearylalcohol; Cognis)
Lorol, techn.	C <sub>12</sub> -/C <sub>18</sub> -Fettalkohol, (INCI-Bezeichnung: Cetearylalcohol; Cognis)
Texapon NSO U	P Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Na-Salz (28% Lösung) (INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate; Cognis)
Dehyton K	Cocoyl-betain (INCI-Bezeichnung: Cocamidopropyl betaine; Cognis)
Eumulgin B2	C <sub>15</sub> -/C <sub>18</sub> -Fettalkohol, ethoxyliert (20 EO) (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-10; Cognis)

**[0156]** Hydrenol D und Lorol, techn. wurden zusammen mit Texapon NSO-UP, Dehyton K und Eumulgin B2 bei 80°C aufgeschmolzen. Dann wurde die Schmelze mit dem in einem Teil des Wassers gelösten Natriumsulfit und Ammoniumsulfat emulgiert. Der erfindungsgemäße Entwickler wurde in Propylenglykol und einem weite-

ren Teil der angegebenen Wassermenge unter Erhitzen gelöst und unter Rühren hinzugegeben. Der Kuppler wurde ebenfalls in einem Teil der angegebenen Wassermenge gelöst und unter Rühren hinzugegeben. Dann wurde die Formulierung auf 100% mit Wasser aufgefüllt und kalt gerührt.

**[0157]** Die auf diese Weise erhaltene Färbecreme wurde im Verhältnis 2:1 mit der folgenden Entwicklerdispersion mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von 3% vermischt.

Dipicolinsäure	0,1 Gew.-%
Natriumpyrophosphat	0,03 Gew.-%
Turpinal SL	1,50 Gew.-%
Texapon N28	2,00 Gew.-%
Acrysol 22	0,60 Gew.-%
Wasserstoffperoxid, 50 Gew.-%ig	6,00 Gew.-%
Natronlauge, 45 Gew.-%ig	0,80 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%

#### Eingesetzte Rohstoffe:

Turpinal SL	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (ca. 58–61% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (Solutia)
Texapon N28	Laurylethersulfat-Natrium-Salz (mind. 26,5% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (Cognis)
Acrysol 22	Acrylpolymer (ca. 29.5 – 30.5% Festkörper in Wasser; INCI-Bezeichnung: Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Copolymer)

#### Vermischen mit der Entwicklerdispersion und Anwendung

**[0158]** Für den Färbeprozess wurde jeweils auf eine Strähne zu 80% ergrauten Haares (Kerling) die 4-fache Menge der anwendungsbereiten Mischung appliziert. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 32°C wurden die Strähnen ausgespült und mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen. Die Färbung der Strähnen wurde nach dem Trocknen visuell unter der Tageslichtlampe beurteilt. Die Färberegebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

#### E1: N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)triethylentetramin, Hydrochloridsalz

Beispiel	Kupplerkomponente	erhaltene Nuance	Farbintensität
E1-1	Resorcin	olivbraun	++
E1-2	3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin	dunkelgrau	+++
E1-3	5-Amino-2-methylphenol	violettbraun	++
E1-4	3-Amino-2-hydroxypyridin	brokatbraun	+++
E1-5	1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan	dunkelblau	+++
E1-6	2,7-Dihydroxynaphthalin	olivbraun	+

Farbintensität: +++ hoch ++ mittel + niedrig

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

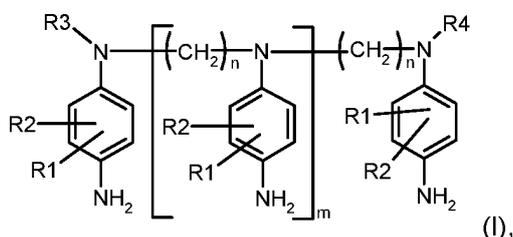
*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- WO 2009090122 A2 [\[0008\]](#)
- WO 2006134051 A1 [\[0008\]](#)

## Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Farbveränderung keratinischer Fasern, **dadurch gekennzeichnet**, dass es in einem kosmetischen Träger als Oxidationsfarbstoffvorprodukt von Entwickler-Typ mindestens eine Verbindung der Formel (I)



in der

R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe oder Halogen stehen,

R3 und R4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe steht,

n für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht und

m für eine ganze Zahl von 2 bis 40 steht,

und/oder dessen physiologisch verträgliches Salz enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel (I) enthält, in der R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe oder Halogen stehen.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel (I) enthält, in der R3 und R4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, insbesondere für Wasserstoff, stehen.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung der Formel (I) enthält, in der m für eine Zahl von 2 bis 6 steht.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (I) ausgewählt wird aus der Gruppe, die gebildet wird aus N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)triethyltetramin, N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)triethyltetramin, N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-aminophenyl)-1,5,9,13-tetraazatridecan, N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-amino-3-methylphenyl)-1,5,9,13-tetraazatridecan und den physiologisch verträglichen Salzen der vorstehenden Verbindungen.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die Verbindungen gemäß der Formel (I) in einem Gewichtsanteil von 0,001 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler-Typ enthält, welches ausgewählt wird aus der Gruppe, die gebildet wird aus 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-Aminophenol, 3-Phenylendiamin, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 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, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl]amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2-hydroxyethyl)aminobenzol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihy-

droxynaphthalin, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 7-Hydroxyindolin und deren physiologisch verträglichen Salzen.

8. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in oxidativen Färbemitteln für menschliche Haare zur Verbesserung der Grauabdeckung, der Egalisierung, der Farbtintensität, der Haltbarkeit und/oder der Farbigkeit der Färbeergebnisse.

9. Verbindungen der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

10. Verpackungseinheit (Kit-of-Parts), dadurch gekennzeichnet, dass die Verpackungseinheit in getrennt voneinander konfektionierten Containern mindestens einen Container A, enthaltend mindestens ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, und mindestens einen Container B, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel, umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen