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

(19) Weltorganisation für geistiges **Eigentum**

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. April 2016 (21.04.2016)





(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2016/058749 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A610 5/04 (2006.01) A61K 8/44 (2006.01) **A61Q 5/06** (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)

PCT/EP2015/070358 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. September 2015 (07.09.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2014 220 916.1

15. Oktober 2014 (15.10.2014) DE

- (71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder: LECHNER, Torsten; Elbgaustraße 27, 22523 Hamburg (DE). LISSNER, Yvonne; Weinligstraße 8, 21073 Hamburg (DE). RAUTENBERG-GROTH, Birgit; Stockholmweg 1, 25479 Ellerau (DE).
- Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz





Bezeichnung : VERFAHREN ZUM GLEICHZEITIGEN PERMANENTEN UMFORMEN UND FÄRBEN KERATINISCHER FASERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the permanent shaping and color modification of keratin fibers, particularly human hair, in a single process, in which first a waving of the keratin fibers is carried out by means of a perming agent (M1) and subsequently an oxidative dyeing by means of a dyeing agent (M2). In a subsequent step and in order to fix the hair perming, a fixative (M3) is applied. The process according to the invention results in an uniform perming and dyeing result and leads only to small or no damage to the hair.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur permanenten Umformung und Farbveränderung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, in einem einzigen Prozess, bei welchem zunächst eine Wellung der keratinischen Fasern mittels eines Wellmittels (M1) und anschließend eine oxidative Färbung mittels eines Färbemittels (M2) erfolgt. Zur Fixierung der Dauerwelle wird in einem weiteren Schritt ein Fixiermittel (M3) aufgetragen. Das erfindungsgemäße Verfahren resultiert in einem gleichmäßigen Well- und Färbeergebnis und führt lediglich zu einer geringen bzw. zu keiner Schädigung der Haare.

WO 2016/058749

1

PCT/EP2015/070358

VERFAHREN ZUM GLEICHZEITIGEN PERMANENTEN UMFORMEN UND FÄRBEN KERATINISCHER FASERN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur permanenten Umformung und Farbveränderung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, in einem einzigen Prozess.

Eine dauerhafte Verformung keratinhaltiger Fasern wird üblicherweise derart durchgeführt, dass man die Faser mechanisch verformt und die Verformung durch geeignete Hilfsmittel festlegt. Vor und/oder nach dieser Verformung behandelt man die Faser mit einer keratinreduzierenden Zubereitung. Nach einem Spülvorgang wird die Faser dann in dem so genannten Fixierschritt mit einer Oxidationsmittelzubereitung behandelt, gespült und nach oder während des Fixierschritts von den Verformungshilfsmitteln (Wicklern, Papilloten) befreit. Wenn als keratinreduzierende Komponente ein Merkaptan, z.B. Ammoniumthioglykolat, verwendet wird, spaltet dieses einen Teil der Disulfid-Brücken des Keratin-Moleküls zu Thiol-Gruppen, so dass es zu einer Erweichung der Keratinfaser bzw. zu einer Quellung der Fasern unter Vergrößerung des Faserdurchmessers kommt. Bei der späteren oxidativen Fixierung werden erneut Disulfid-Brücken im Haarkeratin geknüpft, so dass das Keratingefüge in der vorgegebenen Verformung fixiert wird. Alternativ ist es bekannt, zur Haarverformung anstelle der Merkaptane Sulfit zu verwenden. Durch Hydrogensulfit-Lösungen und/oder Sulfit-Lösungen werden Disulfid-Brücken des Keratins in einer Sulfitolyse nach der Gleichung

$$R-S-S-R+HSO_3^{(-)} \rightarrow R-SH+R-S-SO_3^{(-)}$$

gespalten und auf diese Weise eine Erweichung der Keratinfaser erreicht. Hydrogensulfit-, sulfitbzw. disulfithaltige Reduktionsmittel weisen nicht den starken Eigengeruch der merkaptanhaltigen Mittel auf. Die Spaltung kann wie zuvor geschildert in einem Fixierschritt mit Hilfe eines Oxidationsmittels unter Bildung von neuen Disulfid-Brücken wieder rückgängig gemacht werden.

Wenn zusätzlich zur Umformung auch eine Färbung der keratinischen Faser gewünscht wird, kann die Färbung als separate Behandlung vor oder nach der erfolgten Umformung durchgeführt werden. Insbesondere im Falle einer oxidativen Färbung führt dies aber zu einer extremen Beanspruchung der keratinischen Fasern, da jede oxidative Behandlung der Fasern deren innere Struktur schädigt. Zudem ist ein solches Vorgehen sehr zeitaufwändig, da zwischen der Umformung und der Färbebehandlung eine Zeitspanne von 2 oder mehr Wochen vorgesehen werden muss, um die zuvor angeführten extremen Beanspruchungen und damit einhergehenden Schädigungen zu vermeiden. Es wurden daher bereits einige Verfahren zur gleichzeitigen Umformung und Färbung keratinischer Fasern, insbesondere Haare, vorgeschlagen. In vielen Fällen wird dazu im Fixierschritt eine Oxidationsmittelzubereitung eingesetzt, welche neben dem Oxidationsmittel direktziehende

WO 2016/058749

PCT/EP2015/070358

2

Farbstoffe und/oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält. Ein entsprechendes Vorgehen ist beispielsweise in DE 197 13 698 C1 beschrieben. Dieses Vorgehen hat jedoch den Nachteil, dass die Färbung gleichzeitig mit der Fixierung, d.h. zu einem Zeitpunkt erfolgt, zu dem die zu behandelnden Fasern auf Verformungshilfsmittel aufgebracht sind und dadurch unter mechanischer Spannung stehen. Dies behindert das gleichmäßige Aufbringen der Farbstoffe, so dass die Gefahr eines ungleichmäßigen Färbeergebnisses besteht.

Aus EP 0 352 375 A1 und EP 1 287 812 A2 sind Verfahren zur gleichzeitigen Umformung und Färbung von Haaren bekannt, bei welchen eine keratinreduzierende Zubereitung eingesetzt wird, die bereits die notwendigen direktziehenden Farbstoffe und/oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält. Zumindest ein Teil der jeweiligen keratinreduzierenden Zubereitung wird auf das Haar aufgebracht, nachdem dieses mechanisch verformt wurde. Die zur Färbung verwendeten direktziehenden Farbstoffe und/oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte weisen jedoch gegenüber der keratinreduzierenden Zubereitung nicht immer eine zufriedenstellende Stabilität auf, so dass im Falle der Reaktion der direktziehenden Farbstoffe und/oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte mit der keratinreduzierenden Zubereitung ungleichmäßige Umformungs- und Färbeergebnisse auftreten können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verformungs- und Färbeverfahren für keratinische Fasern, insbesondere für menschliches Haar, bereitzustellen, bei welchem die Umformung und die Färbung in einem einzigen Prozess durchgeführt werden können und welches ein vergleichbares oder besseres Umformungsergebnis liefert, die keratinischen Fasern gleichmäßig im gewünschten Farbton färbt und nur zu geringen oder sogar zu überhaupt keinen Haarschädigungen führt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, bei welchem die keratinischen Fasern nach Aufbringung einer Reduktionsmittelzusammensetzung und einer Färbezusammensetzung mittels Verformungshilfsmitteln verformt und die Verformung anschließend durch eine Fixierlösung fixiert wird. Das erfindungsgemäße Verfahren resultiert sowohl in einem hervorragenden Umformergebnis als auch in einer gleichmäßigen und intensiven Färbung bzw. Aufhellung. Zudem tritt bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensführung eine überraschend geringe bzw. überhaupt keine Haarschädigung auf. Die aufeinanderfolgende Durchführung des Umformungs- und Färbeschritts erlaubt eine signifikante Zeitersparnis gegenüber der Umformung und Färbung in zwei getrennten Verfahren.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur permanenten Umformung und Farbveränderung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, in einem einzigen Prozess, wobei das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte in der angegebenen Reihenfolge umfasst:

- (a) Applizieren einer wässrigen Zusammensetzung (M1), enthaltend mindestens eine keratinreduzierende Verbindung sowie mindestens ein Alkalisierungsmittel, auf die keratinischen Fasern und Belassen dieser Zusammensetzung (M1) für eine Zeit von 5 bis 50 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 45 °C auf den keratinischen Fasern,
- (b) Spülen der keratinischen Fasern und gegebenenfalls Trocknen der keratinischen Fasern mittels eines Handtuchs und/oder Föns,
- (c) Applizieren einer Zusammensetzung (M2), enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt und mindestens ein Oxidationsmittel, auf die keratinischen Fasern und Verformen der keratinischen Fasern unter Verwendung von Verformungshilfsmitteln,
- (d) Einwirken lassen der in Verfahrensschritt c) applizierten Zusammensetzung (M2) für 10 bis 35 Minuten.
- (e) Applizieren einer wässrigen Zusammensetzung (M3), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, auf die keratinischen Fasern und Belassen dieser Zusammensetzung (M3) für 30 Sekunden bis 15 Minuten auf den keratinischen Fasern,
- (f) Spülen der keratinischen Fasern unter Entfernung der Verformungshilfsmittel, und
- (q) gegebenenfalls Applizieren eines Nachbehandlungsmittels auf die keratinischen Fasern.

Als keratinhaltige Fasern können prinzipiell alle tierischen Haare, z.B. Wolle, Rosshaar, Angorahaar, Pelze, Federn und daraus gefertigte Produkte oder Textilien eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Erfindung jedoch im Rahmen einer gleichzeitigen Haarumformung und Färbung, insbesondere der Dauerwellung und Färbung glatter Haare und daraus gefertigter Perücken, eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird die permanente Verformung und Farbverändung, also die Dauerwelle und oxidative Haarfärbung, in einem einzigen Prozess durchgeführt. In einem einzigen Prozess bedeutet hierbei, dass zwischen dem Ende des einen und dem Beginn des nächsten Verfahrensschrittes 30 Sekunden bis 2 Stunden, vorzugsweise 30 Sekunden bis 1 Stunde, bevorzugt 30 Sekunden bis 30 Minuten, insbesondere 30 Sekunden bis 15 Minuten, liegen.

Verformungshilfsmittel im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind bevorzugt sogenannte Dauerwellwickler oder Papilloten.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verfahren resultieren in einer Wellung der keratinischen Fasern bei gleichzeitiger Aufhellung oder Farbveränderung der Haarfarbe, welche vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegt. Bevorzugt wird daher als permanente Umformung eine Dauerwelle und als Farbveränderung eine Aufhellung oder Färbung durchgeführt.

Im ersten Verfahrensschritt (Verfahrensschritt a)) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die keratinischen Fasern unter Verwendung von Verformungshilfsmitteln verformt. Als Verformungshilfsmittel eignen sich in diesem Zusammenhang insbesondere Dauerwellwickler oder

4

Papilloten. Um das Aufbringen der keratinischen Fasern auf die Verformungshilfsmittel zu erleichtern, kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die keratinhaltigen Fasern vor dem Verfahrensschritt (a) mit Wasser befeuchtet oder mit einem Haarreinigungsmittel gewaschen werden. Die Verwendung eines Haarreinigungsmittels, insbesondere eines Haarshampoos, kann dann zweckmäßig sein, wenn die Haare stark verschmutzt sind. Nach Ausspülen des Haarshampoos werden die Haare mit einem Handtuch frottiert, so dass eine fühlbare Restfeuchtigkeit im Haar zurückbleibt. Weisen die Haare keine starke Verschmutzung auf, ist es bevorzugt, die keratinischen Fasern mit Wasser zu befeuchten, um eine Auftrennung in definierte, einzelne Haarsträhnen zu gewährleisten. Dies kann beispielsweise durch Besprühen der Fasern mit einer Flüssigkeit, bevorzugt mit Wasser, geschehen.

Die wässrige Zusammensetzung (M1) wird in Verfahrensschritt a) über einen Zeitraum von 5 bis 50 Minuten auf den keratinischen Fasern belassen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind jedoch eher kürzere Einwirkzeiten des Reduktionsmittels. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) für eine Zeit von 10 bis 50 Minuten, vorzugsweise von 10 bis 45 Minuten, bevorzugt von 10 bis 40 Minuten, insbesondere von 20 bis 40 Minuten, auf den keratinischen Fasern belassen wird. Die Verwendung eines Reduktionsmittels (M1) führt dazu, dass ein Teil der Disulfid-Brücken des Keratin-Moleküls zu Thiol-Gruppen reduziert wird, so dass es zu einer Erweichung der Keratinfasern kommt. Um ein gleichmäßiges Umformergebnis, insbesondere Dauerwellergebnis, zu erhalten, sollte das Reduktionsmittel (M1) gleichmäßig auf die keratinischen Fasern appliziert werden. Hierzu kann es bevorzugt sein, die Applikation des Reduktionsmittels mehrmals zu wiederholen.

Im Anschluss an die Einwirkzeit des Reduktionsmittels werden die keratinischen Fasern in einem zweiten Verfahrensschritt (Verfahrensschritt b)) unter Verwendung von Wasser ausgespült und gegebenenfalls mit einem Handtuch abfrottiert und/oder mit einem Fön getrocknet. Nach Abschluß des Frottierschritts bleibt eine fühlbare Restfeuchtigkeit in den keratinischen Fasern zurück, es liegen also keine trockenen keratinischen Fasern vor. Bei Verwendung eines Föns resultieren bevorzugt trockene keratinische Fasern. Unter trockenen keratinischen Fasern werden Fasern verstanden, deren Feuchtigkeitsgehalt mit der Feuchtigkeit der Luft im Wesentlichen im Gleichgewicht liegt oder welche die Feuchtigkeit aus der Luft der Umgebung aufnehmen.

Nach Spülung der keratinischen Fasern wird in Verfahrensschritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Zusammensetzung (M2), im nachfolgenden als auch als Färbemittel bezeichnet, auf die keratinischen Fasern appliziert und die keratinischen Fasern nach Aufbringung dieser Zusammensetzung unter Verwendung von Verformungshilfsmitteln verformt. Um eine gleichmäßige Benetzung der keratinischen Fasern sicherzustellen, kann es bevorzugt sein, dass Färbemittel mehrmals hintereinander auf die keratinischen Fasern zu applizieren. Das in dem Färbemittel

WO 2016/058749

PCT/EP2015/070358

vorhandene Oxidationsmittel, insbesondere Wasserstoffperoxid, führt zu zum einen zu einer teilweisen Oxidation der Thiol-Gruppen der erweichten keratinischen Fasern und damit zu einer Vorfixierung der umgeformten, insbesondere gewellten, keratinischen Fasern. Zum anderen führt das Oxidationsmittel in der Zusammensetzung (M2) zu einer Ausbildung der gewünschten Farbe aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten, insbesondere zu einer Aufhellung oder Färbung der keratinischen Fasern.

5

Um eine zu starke Beanspruchung und Schädigung der keratinischen Fasern während des erfindungsgemäßen Verfahrens zu vermeiden, werden in Verfahrensschritt (c) bevorzugt Verformungshilfsmittel eingesetzt, welche einen bestimmten Durchmesser aufweisen. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzten Verformungshilfsmittel einen Durchmesser von 1 bis 10 cm, vorzugsweise von 1 bis 8 cm, bevorzugt von 1 bis 6 cm, insbesondere von 2 bis 5 cm, aufweisen.

Die in Verfahrensschritt c) applizierte Zusammensetzung (M2) wird für einen Zeitraum von 10 bis 30 Minuten einwirken gelassen (Verfahrensschritt d)). Erfindungsgemäß bevorzugt sind jedoch eher kürzere Einwirkzeiten des Färbemittels. Erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (d) eingesetzte Zusammensetzung (M2) für eine Zeit von 20 bis 35 Minuten, vorzugsweise von 20 bis 30 Minuten, insbesondere von 20 bis 25 Minuten, auf den keratinischen Fasern belassen wird.

Um die keratinischen Fasern in der gewünschten Form ausreichend zu fixieren, wird in Verfahrensschritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine wässrige Zusammensetzung (M3), nachfolgend auch als Fixiermittel bezeichnet, auf die keratinischen Fasern aufgebracht und für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 15 Minuten auf den Fasern belassen. Durch den Einsatz eines Fixiermittels, welches ebenfalls ein Oxidationsmittel enthält, wird die vollständige Oxidation der Thiolgruppen des Haarkeratins zu Disulfidgruppen und damit die vollständige Fixierung der Fasern in der gewünschten Umformung sichergestellt. Um eine gleichmäßige Benetzung der keratinischen Fasern sicherzustellen, kann es bevorzugt sein, dass Fixiermittel mehrmals hintereinander auf die keratinischen Fasern zu applizieren.

Nach dem Ausspülen des Fixiermittels (M3) unter Entfernung der Verformungshilfsmittel in Verfahrensschritt f) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, ohne ein weiteres oxidatives Färbeverfahren durchführen zu müssen, unmittelbar eine Umformung, insbesondere Wellung, sowie Farbveränderung, insbesondere Aufhellung oder Färbung, der keratinischen Fasern erhalten, ohne die keratinischen Fasern durch die gleichzeitige Wellung und Aufhellung bzw. Färbung übermäßig zu schädigen. Hierdurch kann eine starke Zeitersparnis gegenüber der Durchführung der Wellung und Aufhellung bzw. Färbung als zwei separate Verfahren erreicht werden, da zwischen diesen Verfahren zur Vermeidung einer Haarschädigung üblicherweise eine gewisse Zeitspanne von 1 bis

6

3 Wochen liegen kann. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, wenn für die in Verfahrensschritt (f) durchgeführte Spülung der keratinischen Fasern Wasser mit einer Temperatur von 20 bis 45 °C verwendet wird.

Bei der in Verfahrensschritt a) eingesetzten wässrigen Zusammensetzung (M1) handelt es sich um ein Reduziermittel, welches mindestens eine keratinreduzierende Verbindung enthält. Erfindungsgemäß wird unter einer wässrigen Zusammensetzung eine Zusammensetzung verstanden, welche mindestens 50 Gew.% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalt. Diese wässrige Zusammensetzung (M1) kann in verschiedenen Formen, beispielsweise als Lotion, Öl-in-Wasser-Emulsion oder Wasser-in-Öl-Emulsion, vorliegen. Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die in Verfahrensschritt (b) eingesetzte Zusammensetzung (M1) als keratinreduzierende Verbindung mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Thioäpfelsäure, Phenylthioglykolsäure, Mercaptoethansulfonsäure sowie deren Salzen und Estern, Cysteamin, Cystein, Bunte-Salzen und Salzen der schwefligen Säure, Alkalidisulfiten, wie z.B. Natriumdisulfit (Na₂S₂O₅) und Kaliumdisulfit (K₂S₂O₅), sowie Magnesiumdisulfit und Ammoniumdisulfit ((NH₄)₂S₂O₅), Hydrogensulfiten als Alkali-, Magnesium-, Ammonium- oder Alkanolammonium-Salze auf Basis eines C2-C4-Mono-, Di- oder Trialkanolamins, sowie Sulfiten als Alkali-, Ammonium- oder Alkanolammonium-Salze auf Basis eines C2-C4-Mono-, Di- oder Trialkanolamins. Die vorgenannten Verbindungen sind in der Lage, die Disulfid-Brücken des Keratins zu Thiolgruppen zu reduzieren und auf diese Weise die zur Umformung erforderliche Erweichung der Keratinfasern zu gewährleisten.

Als besonders vorteilhaft im Rahmen dieser Ausführungsform hat es sich erwiesen, wenn die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) als keratinreduzierende Verbindung mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Cystein sowie deren Salzen, enthält. Die Verwendung der zuvor genannten keratinreduzierenden Verbindungen stellt eine ausreichende Reduzierung der Disulfidbrücken bei relativ geringen Einsatzkonzentrationen sicher, so dass die Entstehung von unangenehmen Gerüchen während der Umformung weitgehend vermieden werden kann.

Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) die mindestens eine keratinreduzierende Verbindung in einer Gesamtmenge von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 18 Gew.-%, bevorzugt von 9 bis 16 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M1). Der Einsatz derartiger Mengen stellt eine ausreichende Erweichung der Keratinfasern sicher, ohne jedoch die Fasern übermäßig zu schädigen oder während der Anwendung unangenehme Gerüche freizusetzen. Hierdurch kann ein gutes Umformungsergebnis ohne übermäßige Haarschädigungen erreicht werden.

Die in Verfahrensschritt a) eingesetzten Reduziermittel (M1) enthalten weiterhin mindestens ein Alkalisierungsmittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes sowie zur Unterstützung der Haarquellung bzw. der Vergrößerung des Haardurchmessers. Bevorzugt enthält die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) als Alkalisierungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropan, Alkali- und Ammoniumhydrogencarbonaten. Diese Alkalisierungsmittel sind selbst in Gegenwart der reduzierenden Verbindung(en) stabil und führen nicht zu Instabilitäten und pH-Wertschwankungen der Reduktionsmittel (M1).

In diesem Zusammenhang ist es von Vorteil, wenn die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) als Alkalisierungsmittel Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniumhydroxid enthält. Der Einsatz dieser Alkalisierungsmittel hat sich als besonders vorteilhaft im Hinblick auf die pH-Wertstabilität und Lagerstabilität der Reduktionsmittel (M1) erwiesen.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) das mindestens eine Alkalisierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M1). Der Einsatz der zuvor angeführten Mengen resultiert in einer hervorragenden Unterstützung der Haarquellung. Weiterhin wird bei Verwendung dieser Mengen die Einstellung der gewünschten pH-Werte von pH 5 bis pH 12 sichergestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Verfahrensschritt (b) bevorzugt eingesetzte Zusammensetzungen (M1) weisen daher einen pH-Wert von 5 bis 12, vorzugsweise von 5 bis 10, insbesondere von 5 bis 9,5, bei 20 °C auf.

Besonders gute Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden erhalten, wenn die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) ein Gewichtsverhältnis der keratinreduzierenden Verbindung zu dem Alkalisierungsmittel von 1:200 bis 1:1, vorzugsweise von 1:50 bis 1:1, bevorzugt von 1:30 bis 1:1, weiter bevorzugt von 1:20 bis 1:1, insbesondere von 1:10 bis 1:1, aufweist. Der Einsatz der zuvor genannten Gewichtsverhältnisse resultiert in einer besonders effektiven Haarerweichung bzw. Haarquellung und stellt damit ein langanhaltendes Umformungsergebnis sicher, welches auch durch den nachfolgenden Färbeschritt, insbesondere Aufhell- oder Färbeschritt, nicht signifikant beeinflusst wird.

Neben den zuvor genannten Inhaltsstoffen kann die wässrige Zusammensetzung (M1) weitere Wirkund Inhaltsstoffe enthalten. Bevorzugt enthält die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, ausgewählt aus der 8

Gruppe von (i) Tensiden; (ii) kationischen Polymeren; (iii) Proteinhydrolysaten; (iv) Ölen; (v) Verdickungsmitteln; sowie (vi) deren Mischungen.

Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind amphiphile (bifunktionelle) Verbindungen, welche aus mindestens einem hydrophoben und mindestens einem hydrophilen Molekülteil bestehen. Eine Basiseigenschaft von Tensiden und Emulgatoren ist die orientierte Absorption an Grenzflächen sowie die Aggregation zu Mizellen und die Ausbildung von lyotrophen Phasen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbare Tenside sind ausgewählt aus der Gruppe von nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden, kationischen Tensiden sowie deren Mischungen.

Erfindungsgemäß besonderes bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Reduktionsmittel (M1) eingesetzt, welche zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe von (i) Alkylenoxid-Anlagerungsprodukten an Alkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Carbonsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, welche jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol oder Carbonsäure enthalten; (ii) Carbonsäureestern von ethoxyliertem und/oder propoxyliertem Glycerin mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Carbonsäurekette und 1 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Glycerin; (iii) Alkylpolyglucosiden der Formel R¹O-[G]_p, worin R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht; sowie (iv) deren Mischungen enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung (M1) zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe von Alkylpolyglucosiden der Formel R1O-[G]p, worin R1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.%, insbesondere von 0,8 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1), enthalten. In der Formel R¹O-[G]_p gibt die Indexzahl p gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglucosiden, an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglucosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,7 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 20, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf der Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP

von 1-3, wie sie beispielsweise unter der INCI-Bezeichnung "Coco-Glucoside" im Handel erhältlich sind. Geeignete nichtionische Tenside sind weiterhin beispielsweise Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl, insbesondere die unter der INCI-Bezeichnung PEG-40 Hydrogenated Castor Oil und PEG-60 Hydrogenated Castor Oil bekannten Verbindungen.

Weiterhin können die wässrigen Zusammensetzungen (M1) zusätzlich mindestens ein anionisches Tensid enthalten. Bevorzugte anionische Tenside sind Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und bis zu 16 Glykolethergruppen im Molekül. Die anionischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1), eingesetzt.

Darüber hinaus ist es ebenfalls möglich, dass die Reduktionsmittel (M1) zusätzlich mindestens ein zwitterionisches und/oder amphoteres Tensid enthalten. Bevorzugte zwitterionische Tenside sind N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, N-Acyl-aminopropyl-N,N-di-Betaine, methylammoniumglycinate, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline. Ein besonders bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannt. Bevorzugte amphotere Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren. Besonders bevorzugte amphotere Tenside sind N-Kokosalkylaminopropionat, Kokosacylaminoethylaminopropionat und C₁₂-C₁₈-Acylsarcosin. Die zwitterionischen und/oder amphoteren Tenside werden einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1), eingesetzt.

Die Zusammensetzung (M1) kann weiterhin mindestens ein kationisches Polymer enthalten. Unter kationischen Polymeren sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette Gruppen aufweisen, welche "temporär" oder "permanent" kationisch sein können. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, welche unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, welche ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei welchen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C₁₋₄-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Besonders bevorzugte kationische Polymere sind ausgewählt aus den Verbindungen mit der INCI-Bezeichnung "Polyquaternium". Besonders bevorzugt werden Polyquaternium-2, Polyquaternium-4,

Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-22, Polyquaternium-27, Polyquaternium-37 und Polyquaternium-39 eingesetzt; außerordentlich bevorzugt sind Polyquaternium-22, Polyquaternium-37 und Polyquaternium-39, Polyquaternium-22 ist am meisten bevorzugt.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

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

Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Die kationischen Polymere sind in der Zusammensetzung (M1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 0,25 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1), enthalten.

WO 2016/058749

11

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die wässrigen Zusammensetzungen (M1) zudem Proteinhydrolysate und/oder deren Derivate enthalten. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, welche durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate pflanzlichen und tierischen Ursprungs eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind kationisierte Proteinhydrolysate, wobei das zugrundeliegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder von biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder durch eine Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25.000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5.000 Dalton aufweist.

Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels guaternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI -Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimopnium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxyproypltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium

Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Silk, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein. Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

Die Proteinhydrolysate und deren Derivate werden bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1), eingesetzt. Eine Gesamtmenge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1), ist ganz besonders bevorzugt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es weiterhin bevorzugt sein, wenn die Reduktionsmittel (M1) mindestens ein Öl, ausgewählt aus der Gruppe von Sonnenblumenöl, Maisöl, Sojaöl, Kürbiskernöl, Traubenkernöl, Sesamöl, Haselnussöl, Aprikosenkernöl, Orangenöl Macadamianussöl, Araraöl, Rizinusöl, Avocadoöl sowie deren Mischungen, in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Mittels (M1), enthalten.

Besonders bevorzugt enthalten die Reduktionsmittel (M1) Orangenöl in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1).

Zur Verdickung der wässrigen Zusammensetzung (M1) können Verdickungsmittel verwendet werden. Als Verdickungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung eignen sich beispielsweise Substanzen, welche ausgewählt sind aus Celluloseethern, Xanthan-Gum, Sclerotium Gum, Succinoglucanen, Polygalactomannanen, Pectinen, Agar, Carragheen (Carrageenan), Traganth, Gummi arabicum, Karayagummi, Taragummi, Gellan, Gelatine, Propylenglycolalginat, Alginsäuren und deren Salze, Polyvinylpyrrolidonen, Polyvinylalkoholen, Polyacrylamiden, physikalisch (z. B. durch

Vorverkleisterung) und/oder chemisch modifizierten Stärken, Acrylsäure-Acrylat-Copolymeren, Acrylsäure-Vinylpyrrolidon-Copolymeren, Acrylsäure-Vinylpyrrolidon-Copolymeren, Acrylsäure-Vinylpyrrolidon-Copolymeren, Acrylsäure-Vinylpyrrolidon-Copolymeren, Methacrylsäure sowie deren Salzen. Besonders bevorzugte Verdickungsmittel sind ausgewählt aus Celluloseethern, insbesondere aus Hydroxyalkylcellulosen.

Das Verdickungsmittel wird in der Zusammensetzung (M1) bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M1), eingesetzt.

Bei der in Verfahrensschritt c) eingesetzten Zusammensetzung (M2) handelt es sich um ein oxidatives Haarfärbemittel, insbesondere um ein Färbemittel, welches die vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegende Haarfarbe aufhellt oder farblich verändert. Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die in Verfahrensschritt (d) eingesetzte Zusammensetzung (M2) daher mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt in Form einer Entwicklerkomponente und mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt in Form einer Kupplerkomponente. Bei Einsatz von Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp und vom Kupplertyp in den Färbemitteln (M2) werden besonders gute Färbeergebnisse erhalten.

Die Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es jedoch bevorzugt sein, deren Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Hydrobromide oder der Sulfate, einzusetzen.

Erfindungsgemäß sind Zusammensetzungen (M2) bevorzugt, welche die Entwickler- und Kupplerkomponenten jeweils in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) das mindestens eine Oxidationsfarbstoffvorprodukt in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthält.

Geeignete Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp sind beispielsweise p-Phenylendiamin und dessen Derivate. Bevorzugte p-Phenylendiamine werden ausgewählt aus einer oder mehrerer Verbindungen der Gruppe, welche gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-Chlorp-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylen-diamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin

phenylendiamin, N-(2-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyloxy)-p-phenylendiamin und N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, welche mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind. Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten werden ausgewählt aus N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Bevorzugte p-Aminophenole sind p-Aminophenol, N-Methyl-p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)phenol, 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)phenol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und dessen Derivaten, bevorzugt aus 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-4-chlorphenol und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen.

Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie Pyrimidin-Derivaten, Pyrazol-Derivaten, Pyrazolopyrimidin-Derivaten bzw. ihren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und deren physiologisch verträgliche Salze. Ein bevorzugtes Pyrazol-Derivat ist 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol sowie dessen physiologisch verträgliche Salze. Als Pyrazolopyrimidine sind insbesondere Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine bevorzugt.

Bevorzugte Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp sind daher ausgewählt aus der Gruppe, welche gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-pphenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-pphenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1Himidazol-1-yl)propyl]amin, N,N'-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-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-(4aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-amino-methylphenol, 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 oder den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylen-diamin, 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.

Die in Verfahrensschritt (d) eingesetzte Zusammensetzung (M2) enthält als Oxidationsfarbstoffvorprodukt neben mindestens einer Entwicklerkomponente weiterhin zusätzlich mindestens eine Kupplerkomponente. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind ausgewählt aus

- (A) m-Aminophenol und dessen Derivaten, insbesondere 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- (B) o-Aminophenol und dessen Derivaten, wie 2-Amino-5-ethylphenol,
- (C) m-Diaminobenzol und dessen Derivaten, wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxy-ethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol und 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}-amino)ethanol,
- (D) o-Diaminobenzol und dessen Derivaten,
- (E) Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivaten, insbesondere Resorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- (F) Pyridinderivaten, insbesondere 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Diamino-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin,
- (G) Naphthalinderivaten, wie1-Naphthol und 2-Methyl-1-naphthol,
- (H) Morpholinderivaten, wie 6-Hydroxybenzomorpholin,
- (I) Chinoxalinderivaten,
- (J) Pyrazolderivaten, wie 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- (K) Indolderivaten, wie 6-Hydroxyindol,
- (L) Pyrimidinderivaten oder
- (M) Methylendioxybenzolderivaten, wie 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind daher ausgewählt aus der Gruppe, welche 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-2methylphenol, 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-(2hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis(2,4-diaminophenyl)propan, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1methylbenzol, 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]-4,5dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl)amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2-hydroxyethyl)aminobenzol, Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 3,5-Diamino-2,6dimethoxypyridin, 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-Hydroxyindolin, 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 7-Hydroxyindolin oder den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 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, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 1-Naphthol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

In einer weiteren Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (d) eingesetzte Zusammensetzung (M2)als Oxidationsfarbstoffvorprodukt mindestens eine Entwickler- und Kupplerkomponente aus der Gruppe enthält, welche gebildet wird aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-pphenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-pphenylendiamin, 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1Himidazol-1-yl)propyllamin, 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-(4aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, 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 oder den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen, sowie zusätzlich mindestens eine Kupplerkomponente aus der Gruppe enthält, die gebildet wird aus 3-Aminophenol, 5-Amino-2methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 5-Amino-4chlor-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)-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-5-2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylmethylphenyl\amino\ethanol, phenyl\amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 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-Dihydroxynaphthalin, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 7-Hydroxyindolin oder den physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp und vom Kupplertyp werden bevorzugt in bestimmten Kombinationen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich folgende Kombinationen als besonders vorteilhaft erwiesen: p-Toluylendiamin / Resorcin; p-Toluylendiamin / 2-Methyl-resorcin; p-Toluylendiamin / 5-Amino-2-methylphenol; p-Toluylendiamin / 3-Aminophenol; 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol; p-Toluylendiamin p-Toluylen-diamin diaminophenoxy)propan; p-Toluylendiamin / 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)benzol; p-Toluylendiamin / 2-Amino-3-hydroxypyridin;p-Toluylendiamin / 1-Naphthol; 2-(2-Hydroxyethyl)-pphenylendiamin / Resorcin; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin / 2-Methylresorcin; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin / 5-Amino-2-methylphenol; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin / 3-Aminophenol; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin / 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin / 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propan; 2-(2-Hydroxyethyl)-pphenylendiamin / 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)benzol; 2-(2-Hydroxyethyl)-pphenylendiamin / 2-Amino-3-hydroxypyridin; 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin / 1-Naphthol; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin / Resorcin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin Methylresorcin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin / 5-Amino-2-methylphenol; 2-Methoxymethyl-pphenylendiamin 1 3-Aminophenol; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin 1.3-Bis(2.4diaminophenoxy)propan; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin 1-Methoxy-2-amino-4-(2-/ hydroxyethylamino)benzol; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin / 2-Amino-3-hydroxypyridin; 2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin / 1-Naphthol; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1yl)propyl]amin / Resorcin; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 2-Methylresorcin; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 5-Amino-2methylphenol; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 3-Aminophenol; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol; N-

(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)-propan; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)benzol; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 2-Amino-3-hydroxypyridin; N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin / 1-Naphthol; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / Resorcin; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / 2-Methylresorcin; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / 5-Amino-2-methylphenol; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / 3-Aminophenol; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)benzol; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / 2-Amino-3-hydroxypyridin; 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol / 1-Naphthol. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch auch möglich, neben den vorgenannten Kombinationen zusätzlich weitere Oxidationsfarbstoffvorprodukte in den gemäß Verfahrensschritt (c) verwendeten Zusammensetzung (M2) einzusetzen.

Besonders ansprechende Färbungen werden erhalten, wenn die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus der Gruppe von p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)amino-p-phenylendiamin, 1,3-Bis-[(2hydroxyethyl-4´-aminophenyl)amino]-propan-2-ol, 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10tetraoxadecan, 4-Aminophenol, 4- Amino-3-methylphenol, Bis-(5- amino-2-hydroxyphenyl)methan, 2,4,5,6- Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)pyrazol, deren physiologisch verträglichen Salze sowie deren Mischungen, und mindestens eine Kupplerkomponente, ausgewählt aus der Gruppe von Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Methyl-resorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4-Chlorresorcin, Resorcinmonomethylether, 5-Aminophenol, 5-Amino-2methylphenol, 5-(2-Hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3- Amino-4-chlor-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 3-Amino-2,4-Dichlorphenol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2´-hydroxyethyl)amino-anisolsulfat, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propan, 2-Amino-3hydroxypyridin, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 2,6-Bis-[(2´-hydroxyethyl)amino]-toluol, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 6-Hydroxybenzomorpholin, deren physiologisch verträglichen Salze sowie deren Mischungen, enthält.

Weiterhin ist es in diesem Zusammenhang bevorzugt, wenn die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus p-Toluylendiamin und dessen physiologisch verträglichen Salze, und mindestens eine Kupplerkomonente, ausgewählt aus der Gruppe von Resorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Aminophenol, deren physiologisch verträglichen Salze sowie deren Mischungen enthält. Bei Einsatz der zuvor genannten Oxidationsfarbstoffvorprodukte wird eine besonders gute Aufhellung oder Färbung erreicht, welche

eine hohe Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, wie Haarwäschen, UV-Licht, Schweiß und Reibung, aufweist.

Um eine ausgewogene und subtile Nuancenausbildung zu erhalten, kann es im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin vorgesehen sein, dass die in Verfahrensschritt (c) verwendete Zusammensetzung (M2) zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält. Bei direktziehenden Farbstoffen handelt sich um Farbstoffe, welche direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole.

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

Bevorzugte anionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den Bezeichnungen 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, Acid Black 52 und Tetrabromphenolblau bekannten Verbindungen. Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe sind dabei kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14, aromatischen Systeme, welche mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 und HC Blue 16, sowie Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51. Bevorzugte nichtionische direktziehende Farbstoffe sind 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, sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4nitrophenol, 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-(2'-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]benzoesäure, 6-Nitro-1,2,3,4tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

Weiterhin können als direktziehende Farbstoffe auch in der Natur vorkommende Farbstoffe eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Walnuss, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu und Alkannawurzel enthalten sind.

Bevorzugt enthält die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2).

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte (Entwickler und Kuppler) selbst sind nicht gefärbt. Die Bildung der eigentlichen Farbstoffe erfolgt erst durch den Kontakt der Oxidationsfarbstoffvorprodukte mit einem Oxidationsmittel (vorzugsweise Wasserstoffperoxid). In einer chemischer Reaktion werden die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzten Entwicklerkomponenten (wie beispielsweise p-Phenylendiamin-Derivate oder p-Aminophenolderivate) durch Wasserstoffperoxid zunächst oxidativ in eine reaktive Zwischenstufe, auch Chinonimin oder Chinondiimin genannt, überführt, welche dann in einer oxidativen Kupplungsreaktion mit den Kupplerkomponenten zum jeweiligen Farbstoff reagiert.

Die Zusammensetzungen (M2) enthalten daher zusätzlich ein oder mehrere Oxidationsmittel, welche von Luftsauerstoff verschieden sind. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Peroxodisulfate, Chlorite, Hypochlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid und/oder eines seiner festen Anlagerungsprodukte an organische oder anorganische Verbindungen in Frage.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe von Persulfaten, Chloriten, Wasserstoffperoxid und Anlagerungsprodukten von Wasserstoffperoxid an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) das mindestens eine Oxidationsmittel in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt von 2,0 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3,0 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 4,0 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthält. Diese Menge an Oxidationsmittel stellt zum einen eine ausreichende Fixierung der umgeformten keratinischen Fasern sicher und gewährleistet die Reaktion der eingesetzten Entwickler- und Kupplerkomponenten zu den gewünschten Farbstoffen. Falls als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid sowie dessen feste Anlagerungsprodukte eingesetzt werden, berechnet sich die vorstehend genannte Gesamtmenge auf 100%iges H₂O₂.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid. Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht

des Zusammensetzung (M2), enthält. Die vorstehend genannte Gesamtmenge berechnet sich hierbei auf 100%iges H_2O_2 .

Zur Erzielung einer verstärkten Aufhell- und Bleichwirkung kann die Zusammensetzung (M2) weiterhin mindestens ein Peroxo-Salz enthalten. Geeignete Peroxo-Salze sind anorganische Peroxoverbindungen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Ammoniumperoxodisulfat, Alkalimetallperoxodisulfaten, Ammoniumperoxomonosulfat, Alkalimetallperoxomonosulfaten, Alkalimetallperoxodiphosphaten und Erdalkalimetallperoxiden sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Peroxodisulfate, insbesondere Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

Die zuvor genannten Peroxosalze sind in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthalten.

Auch das Färbemittel (M2) kann mindestens ein Alkalisierungsmittel zur Einstellung eines basischen pH-Wertes enthalten. Die Einstellung eines basischen pH-Werts unter Verwendung des mindestens einen Alkalisierungsmittels ist erforderlich, um eine Öffnung der äußeren Schuppenschicht (Cuticula) zu gewährleisten und eine Penetration der Oxidationsfarbstoffvorprodukte in das Haar zu ermöglichen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) einen pH-Wert von pH 7,0 bis pH 14,0, vorzugsweise von pH 8,8 bis pH 11,0, bevorzugt von pH 9,0 bis pH 10,8, insbesondere von pH 9,2 bis pH 10,5, bei 20 °C aufweist.

Erfindungsgemäß einsetzbare, organische Alkalisierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus Alkanolaminen aus primären, sekundären oder tertiären Aminen mit einem C₂-C₆-Alkylgrundkörper, welcher mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus der Gruppe 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 2-Amino-2-methylpropan-1-ol und 2-Amino-2-methyl-propan-1,3-diol sowie deren Mischungen. Ein insbesondere bevorzugtes Alkanolamin ist Monoethanolamin. Geeignete basische Aminosäuren sind Lysin, Arginin und Ornithin. Erfindungsgemäße, anorganische Alkalisierungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat sowie deren Mischungen.

Erfindungsgemäß besonders Verfahren daher sind dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) als Alkalisierungsmittel mindestens eine

Verbindung aus der Gruppe von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropan, Alkali- und Ammoniumhydrogencarbonaten, enthält.

In diesen Zusammenhang ist es besonders bevorzugt, wenn die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) als Alkalisierungsmittel Ammoniak enthält. Hierdurch wird das Auftreten von unangenehmen Gerüchen während der oxidativen Färbung, insbesondere Aufhellung oder Färbung, vermieden.

Zur Einstellung eines basischen pH-Werts müssen die Alkalisierungsmittel in bestimmten Mengen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) daher das mindestens eine Alkalisierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M2).

Die Färbemittel (M2) können weitere Wirk- und Zusatzstoff enthalten. Es ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe von (i) Verdickungsmitteln; (ii) linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen; (iii) Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden; (iv) kationischen Polymeren; sowie (v) deren Mischungen, enthält.

Bevorzugt werden die Färbemittel (M2) als fließfähige Zubereitungen formuliert. Dabei sollten die Färbemittel so formuliert werden, dass diese sich einerseits gut am Anwendungsort auftragen und verteilen lassen, andererseits jedoch ausreichend viskos sind, so dass sie während der Einwirkzeit am Wirkort verbleiben und nicht verlaufen.

Es hat sich daher erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen, wenn die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) mindestens ein Verdickungsmittel aus der Gruppe von (i) anionischen, synthetischen Polymeren; (ii) kationischen, synthetischen Polymeren; (iii) natürlich vorkommenden Verdickungsmitteln, wie nichtionischen Guargums, Skleroglucangums oder Xanthangums, Gummi arabicum, Ghatti-Gummi, Karaya-Gummi, Tragant-Gummi, Carrageen-Gummi, Agar-Agar, Johannisbrotkernmehl, Pektinen, Alginaten, Stärke-Fraktionen und Derivaten, wie Amylose, Amylopektin und Dextrinen, sowie Cellulosederivaten, wie beispielsweise Methylcellulose, Carboxyalkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen; (iv) nichtionischen, synthetischen Polymeren, wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidinon; (v) anorganischen Verdickungsmitteln, insbesondere Schichtsilikaten wie beispielsweise Bentonit, besonders Smektite, wie Montmorillonit oder Hectorit; sowie (vi) deren Mischungen, in einer Gesamtmenge von 0,0005 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 1,0 Gew.-%,

insbesondere von 0,008 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, wenn der lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkohol mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist aus der Gruppe von Myristylalkohol (1-Tetradecanol), Cetylalkohol (1-Hexadecanol), Stearylalkohol (1-Octadecanol), Cetearylalkohol, 2-Octyldodecanol, Arachylalkohol (Eicosan-1-ol), Gadoleylalkohol ((9Z)-Eicos-9-en-1-ol), Arachidonalkohol ((5Z,8Z,11Z,14Z)-Eicosa-5,8,11,14-tetraen-1-ol), vorzugsweise Cetylalkohol und/oder Cetearylalkohol, und in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 5,0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthalten ist.

Bevorzugt können die Färbemittel (M2) weiterhin mindestens einen Partialester aus einem Polyol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und linearen gesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 30, insbesondere 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Partialester hydroxyliert sein können, in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 3,0 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthalten. Solche Partialester sind insbesondere die Mono- und Diester von Glycerin oder die Monoester von Propylenglycol oder die Mono- und Diester von Ethylenglycol oder die Mono-, Di-, Tri- und Tetraester von Pentaerythrit jeweils mit linearen gesättigten $C_{12} - C_{30}$ -Carbonsäuren, welche hydroxyliert sein können, insbesondere diejenigen mit Palmitin- und Stearinsäure, die Sorbitanmono-, -di- oder -triester von linearen gesättigten $C_{12} - C_{30}$ -Carbonsäuren, welche hydroxyliert sein können, insbesondere diejenigen von Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder von Mischungen dieser Fettsäuren und die Methylglucosemono- und -diester von linearen gesättigten $C_{12} - C_{30}$ -Carbonsäuren, welche hydroxyliert sein können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es vorgesehen sein, dass die Färbemittel (M2) mindestens einen Polyolpartialester, ausgewählt aus Glycerinmonostearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerindistearat, Glycerindipalmitat, Ethylenglycolmonostearat, Ethylenglycolmonopalmitat, Ethylenglycoldistearat, Ethylenglycoldipalmitat, sowie Mischungen hiervon, insbesondere Mischungen aus Glycerinmonostearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerindistearat Glycerindipalmitat in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 3,0 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthalten.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die Zusammensetzung (M2) mindestens ein Tensid enthält. Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind amphiphile (bifunktionelle) Verbindungen, welche aus mindestens einem hydrophoben und mindestens einem hydrophilen Molekülteil bestehen. Eine Basiseigenschaft von Tensiden und Emulgatoren ist die orientierte Absorption an Grenzflächen sowie die Aggregation zu Mizellen und die Ausbildung von lyotrophen Phasen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die in Verfahrensschritt (c) eingesetzten Zusammensetzungen (M2) mindestens ein nichtionisches Tensid in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 7,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2).

Das nichtionische Tensid ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von ethoxylierten nichtionischen Tensiden mit einem HLB-Wert oberhalb von 10, insbesondere oberhalb von 13, Estern aus einer Carbonsäure mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und einem linearen oder verzweigten Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Decyloleat, Alkylpolyglucosiden der Formel R¹O-[G]_p, worin R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, sowie deren Mischungen.

Ethoxylierte nichtionische Tenside mit einem HLB-Wert oberhalb von 10, insbesondere oberhalb von 13 sind in den Färbemitteln (M2) bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 6,0 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthalten. Um die zuvor genannten HLB-Werte zu erreichen muss das nichtionische Tensid einen ausreichend hohen Ethoxylierungsgrad besitzen. In diesem Zusammenhang ist es daher von Vorteil, wenn das ethoxylierte nichtionische Tensid mindestens 12 Ethylenoxideinheiten enthält. Neben den entsprechend ethoxylierten Alkoholen, insbesondere Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol und Behenylalkohol, sind erfindungsgemäß insbesondere die Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl besonders geeignet. Das mindestens eine ethoxylierte nichtionische Tensid ist bevorzugt ausgewählt aus Tensiden mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-12, Steareth-12, Ceteareth-12, Ceteth-20, Steareth-20, Ceteareth-30, Steareth-30, Ceteareth-30, Oleth-7, Oleth-30, Ceteareth-50, PEG-40 Hydrogenated Castor Oil und PEG-60 Hydrogenated Castor Oil sowie Mischungen dieser Substanzen, besonders bevorzugt ausgewählt aus Ceteareth-20 und Oleth-7.

Akylpolyglycoside der Formel R¹O-[G]_p sind in den Färbemitteln (M2) bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthalten. Die Indexzahl p in der obigen Formel gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglucosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglucosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,7 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von

primären Alkoholen mit 4 bis 20, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf der Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1-3, wie sie beispielsweise unter der INCI-Bezeichnung "Coco-Glucoside" im Handel erhältlich sind.

Die wässrige Zusammensetzung (M2) kann weiterhin mindestens ein kationisches Polymer enthalten. Geeignete kationische Polymere sowie deren Mengen sind bereits im Zusammenhang mit der Zusammensetzung (M1) angeführt worden. Erfindungsgemäß besonderes bevorzugt enthalt die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) als kationisches Polymer ein Polymer aus N,N'-bis[3-(Dimethylamino)propyl]harnstoff und 1,1'-Oxy-bis-(2-Chlorethan) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2).

Bei der in Verfahrensschritt e) eingesetzten Zusammensetzung (M3) handelt es sich um ein Fixiermittel, welches die auf den Verformungshilfsmitteln befindlichen keratinischen Fasern in dieser Form fixiert. Unter Fixierung wird erfindungsgemäß die Oxidation der Thiolgruppen des Haarkeratins zu Disulfidgruppen verstanden.

Die Zusammensetzungen (M3) enthalten daher ein oder mehrere Oxidationsmittel, welche von Luftsauerstoff verschieden sind. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Peroxodisulfate, Chlorite, Hypochlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid und/oder eines seiner festen Anlagerungsprodukte an organische oder anorganische Verbindungen in Frage.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe von Persulfaten, Chloriten, Wasserstoffperoxid und Anlagerungsprodukten von Wasserstoffperoxid an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) das mindestens eine Oxidationsmittel in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 7,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M3), enthält. Diese Menge an Oxidationsmittel stellt eine ausreichende Fixierung der umgeformten keratinischen Fasern sicher. Falls als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid sowie dessen feste Anlagerungsprodukte eingesetzt werden, berechnet sich die vorstehend genannte Gesamtmenge auf 100%iges H₂O₂.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid. Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet,

dass die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 7,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zusammensetzung (M2), enthält. Die vorstehend genannte Gesamtmenge berechnet sich hierbei auf 100%iges H₂O₂.

Das Fixiermittel (M3) kann zusätzlich mindestens eine Säure zur Einstellung eines sauren pH-Wertes enthalten. Die Einstellung eines sauren pH-Werts unter Verwendung der mindestens einen Säure ist erforderlich, um die Stabilität des eingesetzten Oxidationsmittels sicherzustellen. Bevorzugte Säuren sind ausgewählt aus Dipicolinsäure, Genusssäuren, wie beispielsweise Zitronensäure, Essigsäure, Apfelsäure, Milchsäure und Weinsäure, verdünnten Mineralsäuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Schwefelsäure, sowie Mischungen hiervon.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) einen pH-Wert von 1 bis 7, vorzugsweise von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 6, bei 20 °C aufweist.

Das Fixiermittel (M3) kann zusätzlich mindestens einen im Zusammenhang mit den Zusammensetzungen (M1) und (M2) beschriebenen Wirk- und Inhaltsstoff enthalten. Besonders bevorzugt enthält das Fixiermittel (M3) neben den zuvor angeführten Wirk- und Inhaltsstoffen mindestens ein nichtionisches Tensid in Form von Aminoxiden, insbesondere Dimethylkokosalkylaminoxid, sowie mindestens ein kationisches Tensid vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterguats und der Amidoamine.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, welche sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Carbonsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Carbonsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Carbonsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare®

VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

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

Die kationischen Tenside werden bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M3), eingesetzt. Eine Gesamtmenge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M3), ist besonders bevorzugt.

Die vorliegende Erfindung wird insbesondere durch nachfolgende Punkte skizziert:

- Verfahren zur permanenten Umformung und Farbveränderung keratinischer Fasern in einem einzigen Prozess, wobei das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte in der angegebenen Reihenfolge umfasst:
 - (a) Applizieren einer wässrigen Zusammensetzung (M1), enthaltend mindestens eine keratinreduzierende Verbindung sowie mindestens ein Alkalisierungsmittel, auf die keratinischen Fasern und Belassen dieser Zusammensetzung (M1) für eine Zeit von 5 bis 50 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 45 °C auf den keratinischen Fasern,
 - (b) Spülen der keratinischen Fasern und gegebenenfalls Trocknen der keratinischen Fasern mittels eines Handtuchs und/oder Föns,
 - (c) Applizieren einer Zusammensetzung (M2), enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt und mindestens ein Oxidationsmittel, auf die keratinischen Fasern und Verformen der keratinischen Fasern unter Verwendung von Verformungshilfsmitteln,
 - (d) Einwirken lassen der in Verfahrensschritt c) applizierten Zusammensetzung (M2) für 10 bis 35 Minuten,
 - (e) Applizieren einer wässrigen Zusammensetzung (M3), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, auf die keratinischen Fasern und Belassen dieser Zusammensetzung (M3) für 30 Sekunden bis 15 Minuten auf den keratinischen Fasern,
 - (f) Spülen der keratinischen Fasern unter Entfernung der Verformungshilfsmittel, und
 - (g) gegebenenfalls Applizieren eines Nachbehandlungsmittels auf die keratinischen Fasern.
- 2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass als permanente Umformung eine Dauerwelle und als Farbveränderung eine Aufhellung oder Färbung durchgeführt werden.
- 3. Verfahren nach einem der Punkte 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzten Verformungshilfsmittel einen Durchmesser von 1 bis 10 cm,

- vorzugsweise von 1 bis 8 cm, bevorzugt von 1 bis 6 cm, insbesondere von 2 bis 5 cm, aufweisen.
- 4. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) die mindestens eine keratinreduzierende Verbindung in einer Gesamtmenge von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 18 Gew.-%, bevorzugt von 9 bis 16 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M1), enthält.
- 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) als Alkalisierungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropan, Alkali- und Ammoniumhydrogencarbonaten, enthält.
- Verfahren nach Punkt 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) als Alkalisierungsmittel Natriumhydrogencarbonat und/oder Monoethanolamin enthält.
- 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) das mindestens eine Alkalisierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M1), enthält.
- 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) einen pH-Wert von 5 bis 12, vorzugsweise von 5 bis 10, insbesondere von 5 bis 9,5, bei 20 °C aufweist.
- 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) ein Gewichtsverhältnis der keratinreduzierenden Verbindung zu dem Alkalisierungsmittel von 1:200 bis 1:1, vorzugsweise von 1:50 bis 1:1, bevorzugt von 1:30 bis 1:1, weiter bevorzugt von 1:20 bis 1:1, insbesondere von 1:10 bis 1:1, aufweist.
- 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) das mindestens eine Oxidationsfarbstoffvorprodukt in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthält.
- 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zusammensetzung (M2), enthält.

- 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) als Alkalisierungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropan, Alkali- und Ammoniumhydrogencarbonaten, enthält.
- 13. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) das mindestens eine Alkalisierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M2), enthält.
- 14. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 7,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zusammensetzung (M2), enthält.
- 15. Verfahren nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) einen pH-Wert von 1 bis 7, vorzugsweise von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 6, bei 20 °C aufweist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

30

Beispiele

1. Wässrige Zusammensetzung (M1) - Wellmittel

Die wässrige Zusammensetzung (M1) in Form eines Wellmittels wurde durch Vermischen der nachfolgend aufgeführten Bestandteile erhalten.

Tabelle 1: Wellmittel

Rohstoff	Menge (Gew%)
Natrosol HR 250 ¹	0,3
Monoethanolaminthioglycolat, 83 %	18
Monoethanolamin	1,3
Natriumhydrogencarbonat	2,8
HEDP, 60%	0,1
Plantacare 2000 UP ²	4,0
Orangenöl, süß	0,05
Gluadin W 40 BP ³	0,1
Polyquaternium-6	0,1
Calendula KBA Herabsec ⁴	0,1
Parfüm	0,5
Wasser	Ad 100

¹ Natrosol HR 250 (INCI-Bezeichnung: Hydroxyethylcellulose; Ashland)

2. Oxidatives Färbemittel (M2)

Die im Folgenden beschriebene Färbecreme der Tabelle 2 wurde hergestellt und jeweils unmittelbar vor der Anwendung im Verhältnis 1:1 mit der in Tabelle 3 angegebenen Oxidationsmittelzubereitung O1 vermischt:

Rohstoff	Menge (Gew%)
Carbopol 934 ⁵	0,2
Lanette E ⁶	0,8
Genapol LRO liquid ⁷	4,8
KOH, 50%ig	0,17
Edenor PK 1805 ⁸	0,45
Cutina GMS 9	4,4
2-Octyldodecanol	2,2
Cetearylalkohol	13,2
Ceteareth-20	3,3
Titaniumdioxid	0,5

² Plantacare 2000 UP (INCI-Bezeichnung: Decyl glucoside, Agua (Water); BASF)

³ Gluadin W 40 BP (INCI-Bezeichnung: Hydrolyzed wheat protein; BASF)

⁴ Calendula KBA Herabsec (INCI-Bezeichnung: Maltodextrin, Calendula Officinalis Flower Extract; Lipoid)

Natriumsulfit, wasserfrei	0,1
Phospholipid EFA 10	0,1
Tetranatrium EDTA	0,2
Merquat Plus 3330 11	1,5
Ascorbinsäure	0,05
Ammoniak, 25 %ig	12
Puricare LS 9658 12	1,0
p-Toluylendiaminsulfat	0,077
Resorcin	0,042
Parfüm	0,4
Wasser	ad 100

⁵ Carbopol 934 (INCI-Bezeichnung: Carbomer, Lubrizol)

Tabelle 3: Oxidationsmittelzubereitung O1

Rohstoff	Gew%
Natriumbenzoat	0,04
Dipicolinsäure	0,1
Dinatriumpyrophosphat	0,1
KOH, 50%ig	0,2
1,2-Propandiol	0,5
HEDP	0,25
Paraffinöl	2,0
Lanette O 13	3,6
Eumulgin B 2 ¹⁴	1,2
Wasserstoffperoxid, 50%ig	18,2
Wasser	ad 100,0

¹³ Lanette O (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol; BASF)

3. Wässrige Zusammensetzung (M3) - Fixiermittel

Die wässrige Zusammensetzung (M3) in Form eines Fixiermittels wurde durch Vermischen der nachfolgend aufgeführten Bestandteile erhalten.

⁶ Lanette E (INCI-Bezeichnung: Decyl glucoside, Aqua (Water); BASF)
⁷ Genapol LRO liquid (INCI-Bezeichnung: Sodium laureth sulfate; Clariant)

⁸ Edenor PK 1805 (INCI-Bezeichnung: Öleic acid; Emery)

⁹ Cutina GMS (INCI-Bezeichnung: Glyceryl stearate; BASF)

¹⁰ Phospholipid EFA (INCI-Bezeichnung: Linoleamidopropyl PG-Dimonium chloride phosphate PEG-60 Hydrogenated Castor Oil, Croda)

¹¹ Merquat Plus 3330 (INCI-Bezeichnung: Polyquaterniuim-39; Lubrizol)

¹² Puricare LS 9658 (INCI-Bezeichnung: Water, Glycerine, Moringa Pterygosperma seed extract; BASF)

¹⁴ Eumulgin B 2 (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20, BASF)

Tabelle 1: Fixiermittel

Rohstoff	Gew%
50%ige NaOH	0,1
Polyquaternium-6	0,2
Dehyquart A CA ¹⁵	0,3
HEDP, 60 %ig	1,7
Aromox MCD W ¹⁶	3,0
Wasserstoffperoxid, 50%ig	4,0
Wasser	ad 100,0

¹⁵ Dehyquart A CA (INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cetrimonium chloride; BASF)

4. Versuchsdurchführung und Beurteilung der Ergebnisse:

Ungeschädigtes Haar wurde mit Wasser angefeuchtet und mit einem Handtuch frottiert. Das gemäß Punkt 1 hergestellte Wellmittel wurde auf die abfrottierten Haare aufgetragen und für eine Einwirkzeit von 5 bis 30 Minuten auf den Haaren belassen. Anschließend wurden die Haare mit Wasser mit einer Temperatur von 30 °C ausgespült und gegebenenfalls mit einem Handtuch frottiert.

Nach Ausspülen des Wellmittels wurde das gemäß Punkt 2 hergestellte oxidative Färbemittel auf die Haare aufgetragen. Anschließend wurde eine Haarsträhne in der Breite der verwendeten Wickler abgeteilt und glatt gekämmt. Die Haarsträhne wurde mittig zwischen ein Blatt gefaltetes Spitzenpapier gelegt und auf Wickler mit einem Durchmesser von jeweils 2 bis 5 cm aufgewickelt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis alle Haare auf Wickler gewickelt sind. Das oxidative Färbemittel wird für eine Einwirkzeit von 10 bis 30 Minuten auf den Haaren belassen.

Zur Fixierung wurde das gemäß Punkt 3 hergestellte Fixiermittel auf die auf den Wicklern befindlichen Haare appliziert und für eine Einwirkzeit von 30 Sekunden bis 10 Minuten auf den Haaren belassen. Anschließend wurden die Haare mit Wasser mit einer Temperatur von 30 °C ausgespült, mit einem Handtuch frottiert und mit einem Fön getrocknet.

Es resultierte ein gleichmäßiges Well- und Färbeergebnis, wobei die Haare durch das erfindungsgemäße Verfahren nur äußerst gering bzw. überhaupt nicht geschädigt wurden.

¹⁶ Aromox MCD W (INCI-Bezeichnung: Cocamin oxid, Akzo Nobel)

Patentansprüche

 Verfahren zur permanenten Umformung und Farbveränderung keratinischer Fasern in einem einzigen Prozess, wobei das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte in der angegebenen Reihenfolge umfasst:

- (a) Applizieren einer wässrigen Zusammensetzung (M1), enthaltend mindestens eine keratinreduzierende Verbindung sowie mindestens ein Alkalisierungsmittel, auf die keratinischen Fasern und Belassen dieser Zusammensetzung (M1) für eine Zeit von 5 bis 50 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 45 °C auf den keratinischen Fasern,
- (b) Spülen der keratinischen Fasern und gegebenenfalls Trocknen der keratinischen Fasern mittels eines Handtuchs und/oder Föns,
- (c) Applizieren einer Zusammensetzung (M2), enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt und mindestens ein Oxidationsmittel, auf die keratinischen Fasern und Verformen der keratinischen Fasern unter Verwendung von Verformungshilfsmitteln,
- (d) Einwirken lassen der in Verfahrensschritt c) applizierten Zusammensetzung (M2) für 10 bis 35 Minuten,
- (e) Applizieren einer wässrigen Zusammensetzung (M3), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, auf die keratinischen Fasern und Belassen dieser Zusammensetzung (M3) für 30 Sekunden bis 15 Minuten auf den keratinischen Fasern,
- (f) Spülen der keratinischen Fasern unter Entfernung der Verformungshilfsmittel, und
- (g) gegebenenfalls Applizieren eines Nachbehandlungsmittels auf die keratinischen Fasern.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzten Verformungshilfsmittel einen Durchmesser von 1 bis 10 cm, vorzugsweise von 1 bis 8 cm, bevorzugt von 1 bis 6 cm, insbesondere von 2 bis 5 cm, aufweisen.
- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) die mindestens eine keratinreduzierende Verbindung in einer Gesamtmenge von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 18 Gew.-%, bevorzugt von 9 bis 16 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M1), enthält.
- 4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) als Alkalisierungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropan, Alkali- und Ammoniumhydrogencarbonaten, enthält.

- 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) das mindestens eine Alkalisierungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung (M1), enthält.
- 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Zusammensetzung (M1) ein Gewichtsverhältnis der keratinreduzierenden Verbindung zu dem Alkalisierungsmittel von 1:200 bis 1:1, vorzugsweise von 1:50 bis 1:1, bevorzugt von 1:30 bis 1:1, weiter bevorzugt von 1:20 bis 1:1, insbesondere von 1:10 bis 1:1, aufweist.
- 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) das mindestens eine Oxidationsfarbstoffvorprodukt in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (M2), enthält.
- 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Zusammensetzung (M2) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zusammensetzung (M2), enthält
- 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 7,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zusammensetzung (M2), enthält.
- 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt (e) eingesetzte Zusammensetzung (M3) einen pH-Wert von 1 bis 7, vorzugsweise von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 6, bei 20 °C aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/070358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61Q5/04 A61Q5/06

A61K8/44

A61Q5/10

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61Q A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUME	CUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Υ	US 5 340 367 A (SCHULTZ THOMAS M [US] ET AL) 23 August 1994 (1994-08-23) claim 17	1-10			
Υ	US 4 630 621 A (PONTANI SUSANNE [US]) 23 December 1986 (1986-12-23) claims 1-11; examples 1-3	1-10			
Υ	EP 0 260 716 A1 (BRISTOL MYERS CO [US]) 23 March 1988 (1988-03-23) claims 1-15	1-10			
Υ	WO 2010/072514 A2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; EMMERLING WINFRIED [DE]; RAUTENBERG-GROTH BI) 1 July 2010 (2010-07-01) claims 1-11	1-10			

Further documents are listed in the continuation of Box C.	X See patent family annex.	
* Special categories of cited documents :	"T" later document published after the international filing date or priority	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	step when the document is taken alone	
cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
27 October 2015	10/11/2015	
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wörth, Christian	

V

V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/070358

	ation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	EP 1 797 865 A2 (HENKEL KGAA [DE]) 20 June 2007 (2007-06-20) claims 1-11	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/070358

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5340367 A	23-08-1994	NONE	
US 4630621 A	23-12-1986	NONE	
EP 0260716 A	1 23-03-1988	AU 595370 B2 AU 7831187 A BR 8704826 A EP 0260716 A1 JP S6388115 A MX 171290 B US 5161553 A	29-03-1990 24-03-1988 17-05-1988 23-03-1988 19-04-1988 18-10-1993 10-11-1992
WO 2010072514 A	2 01-07-2010	DE 102008064218 A1 EP 2361079 A2 WO 2010072514 A2	01-07-2010 31-08-2011 01-07-2010
EP 1797865 A	2 20-06-2007	DE 102005061023 A1 EP 1797865 A2	21-06-2007 20-06-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/070358

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61Q5/04 A61Q5/06

A61K8/44

A61Q5/10

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A61Q A61K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	US 5 340 367 A (SCHULTZ THOMAS M [US] ET AL) 23. August 1994 (1994-08-23) Anspruch 17	1-10
Y	US 4 630 621 A (PONTANI SUSANNE [US]) 23. Dezember 1986 (1986-12-23) Ansprüche 1-11; Beispiele 1-3	1-10
Υ	EP 0 260 716 A1 (BRISTOL MYERS CO [US]) 23. März 1988 (1988-03-23) Ansprüche 1-15	1-10
Υ	WO 2010/072514 A2 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; EMMERLING WINFRIED [DE]; RAUTENBERG-GROTH BI) 1. Juli 2010 (2010-07-01) Ansprüche 1-11	1-10
	-/	

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2015	10/11/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wörth, Christian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/070358

EP 1 797 865 A2 (HENKEL KGAA [DE])			Data American Ale
EP 1 797 865 A2 (HENKEL KGAA [DE]) 20. Juni 2007 (2007-06-20) Ansprüche 1-11			+
	ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile EP 1 797 865 A2 (HENKEL KGAA [DE]) 20. Juni 2007 (2007-06-20) Ansprüche 1-11	+

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/070358

Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5340367 A	23-08-1994	KEINE	
US 4630621 A	23-12-1986	KEINE	
EP 0260716 A	23-03-1988	AU 595370 B2 AU 7831187 A BR 8704826 A EP 0260716 A1 JP \$6388115 A MX 171290 B US 5161553 A	29-03-1990 24-03-1988 17-05-1988 23-03-1988 19-04-1988 18-10-1993 10-11-1992
WO 2010072514 A	2 01-07-2010	DE 102008064218 A1 EP 2361079 A2 WO 2010072514 A2	01-07-2010 31-08-2011 01-07-2010
EP 1797865 A2	2 20-06-2007	DE 102005061023 A1 EP 1797865 A2	21-06-2007 20-06-2007