



(10) **DE 10 2023 202 219 A1** 2024.09.19

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2023 202 219.2**

(22) Anmeldetag: **13.03.2023**

(43) Offenlegungstag: **19.09.2024**

(51) Int Cl.: **A61K 8/97 (2017.01)**

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/44 (2006.01)

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

(72) Erfinder:
**Klaas, Skrollan, 22769 Hamburg, DE; Roeseke,
Jana Marie, 25436 Tornesch, DE; Dallmann, Nele,
22765 Hamburg, DE; Straske, Fabian, 20359
Hamburg, DE; Hippe, Thomas, Dr., 25482 Appen,
DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	44 09 143	A1
DE	10 2007 027 856	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verbessertes Indigo-basiertes Färbemittel**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Mittel sowie ein Verfahren zur Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, unter Verwendung eines Indigo oder Indirubin produzierenden Pflanzenpulvers, Isatin und Cystein.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Mittel sowie ein Verfahren zur Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, unter Verwendung eines Indigo oder Indirubin produzierenden Pflanzenpulvers in Kombination mit Isatin und Cystein.

[0002] Der Wunsch, die eigene Haarfarbe zu verändern, ist ein großes Bedürfnis vieler Verbraucher*innen. Um dieses Bedürfnis zu befriedigen, stellt die kosmetische Industrie eine vielfältige Produktpalette bereit. Haarfärbemittel, die eine besonders langanhaltende Färbung mit hoher Deckkraft erzielen, sind meist Oxidationsfärbemittel. Diese setzen Oxidationsmittel ein, die die Haarstruktur schädigen können. Bestimmte kationische direktziehende Azofarbstoffe sind ebenfalls in der Lage, Haarfarbeveränderungen mit hervorragenden Echtheitseigenschaften zu ermöglichen. Die genannten Azofarbstoffe stellen jedoch synthetische Farbstoffe dar.

[0003] Bei einer wachsenden Zahl an Verbraucher*innen besteht der Wunsch nach Haarfärbemitteln und Haarfärbeverfahren, die auf Naturfarbstoffen beruhen, auch wenn diese Mittel und Verfahren den vorgenannten Mitteln und Verfahren häufig an Echtheitseigenschaften, Deckkraft und Farbenvielfalt unterlegen sind.

[0004] Neben dem Färben mit Henna, das aus der Pflanze *Lawsonia inermis* gewonnen wird, ist auch die Färbung der Haare mit Pflanzen, aus denen sich Indigo oder Indirubin produzieren lässt, bereits seit langem bekannt.

Stand der Technik

[0005] Im Stand der Technik hat es nicht an Bemühungen gefehlt, die Färbung von Keratinfasern, insbesondere des menschlichen Haars, mit Indigo zu verbessern.

[0006] Ebenfalls beliebt ist der Zusatz von Naturfarbstoffen zu oxidativen Haarfärbemitteln. Dabei wird die Färbecreme kurz vor der Applikation auf das Haar mit einer Wasserstoffperoxid-haltigen wässrigen Zubereitung vermischt. Die Färbecreme enthält überwiegend Oxidationsfarbstoffvorprodukte, beispielsweise Toluol-2,5-diaminsulfat, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-hydroxyethyl-aminoanisolsulfat, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 4-Amino-m-cresol und m-Aminophenol; der Gehalt an Naturfarbstoffen dient lediglich zur Nuancierung. Die so erzielte Färbung ist also im Wesentlichen eine übliche oxidative Färbung mit hohen Echtheitseigenschaften. Das Problem der mangelnden Haftung des Naturfarbstoffs spielt bei derartigen Produkten eine untergeordnete Rolle. Aus WO2015082482A1 ist ein Verfahren zur oxidativen Haarfärbung bekannt, bei dem in Gegenwart von Wasserstoffperoxid pulverisierte Pflanzenteile aus Pflanzen, die Indigo produzieren, eingesetzt werden, aber keine Oxidationsfarbstoffvorprodukte. In jedem Fall wird das Haar durch das Oxidationsmittel geschädigt.

[0007] Bei der Färbung keratinischer Fasern mit Indigo konnte bisher, ohne spezielle Bedingungen zu schaffen, wie beispielsweise eine Vor- oder Nachbehandlung oder bestimmte Wirkstoffe zuzusetzen, ab einer Konzentration von 2 Gew.-% Indigo produzierendes Pflanzenpulver in Wasser ca. zwei Wochen nach Färbung stets eine Farbverschiebung von einem anfänglich türkis-blauen Ton zu einem rötlicheren und dunkleren Farbton, sodass ein lila-farbener Farbeindruck entsteht, beobachtet werden.

[0008] Aus DE4211450A1 sind nicht-oxidative Haarfärbemittel bekannt, die Isatin in Kombination mit mindestens einer Aminosäure, beispielweise Cystein, oder einem aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten wasserlöslichen Oligopeptid in einem wässrigen Träger enthalten.

Aufgabe

[0009] Eine Aufgabe war es, Mittel und Verfahren zur Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, unter Verwendung von Pflanzen, die Indigo oder Indirubin produzieren, bereitzustellen, mit denen eine breitere Palette an Ausfärbungen erzielt werden kann. Insbesondere sollten Färbungen jenseits des typischen Indigo-Blau, insbesondere Färbungen mit einer Verschiebung in wärmere Farbbereiche, bereitgestellt werden. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Mittel und Verfahren zur Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, unter Verwendung von Pflanzen, die Indigo oder Indirubin produzieren, bereitzustellen, mit denen das finale Farbergebnis möglichst bald nach Abschluss des eigentlichen Färbeprozesses erhalten wird.

[0010] Überraschend wurde gefunden, dass mit den in den Patentansprüchen beschriebenen Färbemitteln und mit dem in den Patentansprüchen beschriebenen Färbeverfahren unter Verwendung von Pflanzen, die Indigo oder Indirubin produzieren, in Kombination mit Cystein und Isatin direkt nach der Färbeprozedur eine intensiv magentafarbene Haarfärbung erzielt werden konnte. Auch konnte erreicht werden, dass das finale Farbergebnis bereits kurz nach Abschluss des eigentlichen Färbevorgangs erhalten wurde und sich dieses Farbergebnis - anders als für Färbungen mit Indigo oft typisch - in den Tagen nach Abschluss des Färbevorgangs nicht mehr veränderte. Es wurden weder der für Indigo charakteristische initiale türkis-blaue Farbton noch der finale Lilaton auf der Haarfaser gebildet.

[0011] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur nicht-oxidativen Färbung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend Wasser, Cystein, Isatin und mindestens ein Indigo oder Indirubin produzierendes Pflanzenpulver i), wobei das Mittel einen pH-Wert von 2,0 bis weniger als 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, aufweist, jeweils gemessen bei 20°C.

[0012] Die Bezeichnungen „erfindungsgemäßes Färbemittel“ und Färbezusammensetzung (A) werden in der vorliegenden Anmeldung synonym gebraucht.

[0013] Mit Raumtemperatur wird, sofern nichts anderes angegeben ist, eine Temperatur von 20°C bezeichnet.

[0014] Alle pH-Wert-Angaben beziehen sich auf Messungen bei 20°C.

[0015] Erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Indigo oder Indirubin produzierende(n) Pflanze(n) aus mindestens einer Art der folgenden Gattungen ausgewählt ist/sind:

- Indigofera, insbesondere Indigofera tinctoria, Indigo suffruticosa, Indigofera articulata, Indigofera arrecta, Indigofera heterantha „Gerardiana“, Indigofera argentea oder Indigofera longiracemosa;
- Isatis, insbesondere Isatis tinctoria (Färberwaid);
- Persicaria, insbesondere Persicaria tinctoria (Färber-Knöterich);
- Wrightia, insbesondere Wrightia tinctoria;
- Calanthe, insbesondere Calanthe veratrifolia; und
- Baphicacanthus cusia, synonym Strobilanthes cusia.

[0016] Besonders bevorzugte Pflanzen, die Indigo oder Indirubin produzieren, sind aus der Gattung Indigofera und insbesondere aus Indigofera tinctoria ausgewählt.

[0017] Die Pflanzen der vorstehend genannten Gattungen und Arten enthalten keine oder nur geringe Mengen an Indigo und Indirubin. Stattdessen ist in den Pflanzen die Verbindung Indican enthalten, eine Vorstufe von Indigo und Indirubin. Die Pflanzenteile der vorstehend genannten Pflanzengattungen und -arten, die reich an Indican sind und auch Indigo oder Indirubin enthalten, sind die Blätter dieser Pflanzen. Für die Anwendung als Färbemittel für Keratinfasern werden die Pflanzenblätter der vorstehend genannten Pflanzengattungen und -arten getrocknet und gemahlen und als Pflanzenpulver eingesetzt.

[0018] Erfindungsgemäß bevorzugte Pflanzenpulver weisen eine Teilchengröße von weniger als 500 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 120 µm - 200 µm, außerordentlich bevorzugt im Bereich von 150 µm - 180 µm, auf. Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Pflanzenpulver weisen eine Schüttdichte im Bereich von 0,20 - 0,60 g/cm³, besonders bevorzugt im Bereich von 0,25 - 0,40 g/cm³ auf. Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Pflanzenpulver weisen, bezogen auf ihr Gewicht, einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 - 6,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 - 3,0 Gew.-%. Dabei wird der Feuchtigkeitsgehalt nach 3 Stunden Trocknen bei 105°C bestimmt.

[0019] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Pulver der Indigo oder Indirubin produzierenden Pflanze, bezogen auf sein Gewicht, zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 80 - 100 Gew.-%, aus den Blättern der Pflanze besteht. Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver der Indigo oder Indirubin produzierenden Pflanze eine Teilchengröße von weniger als 500 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 120 µm - 200 µm, außerordentlich bevorzugt im Bereich von 150 µm - 180 µm, außerdem eine Schüttdichte im

Bereich von 0,20 - 0,60 g/cm³, besonders bevorzugt im Bereich von 0,25 - 0,40 g/cm³ und, bezogen auf sein Gewicht, einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 - 6,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 - 3,0 Gew.-% aufweist.

[0020] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver der Indigo oder Indirubin produzierenden Pflanze die Verbindung Indican in einer Menge von 2 - 5 Gew.-%, bevorzugt 2,5 - 4,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 - 4,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pulvers, enthält.

[0021] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Indigo oder Indirubin produzierendes Pflanzenpulver i) in einer Gesamtmenge von 1 - 80 Gew.-%, bevorzugt 2 - 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 - 25 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 4 - 15 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 5 - 10 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 6 - 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.

[0022] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass pulverförmige Blätter von *Indigofera tinctoria* in einer Menge von 1 - 80 Gew.-%, bevorzugt 2 - 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 - 25 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 4 - 15 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 5 - 10 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 6 - 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten sind.

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass Cystein in einer Menge von 0,1 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 - 2,0 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 1,0 - 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.

[0024] Cystein als chirale Aminosäure besitzt ein stereogenes Zentrum und kann in spiegelbildlicher Form auftreten, nämlich in Form des L-Cysteins und des D-Cysteins. Sowohl L-Cystein als auch D-Cystein sowie die Gemische hiervon sind von der vorliegenden Erfindung umfasst. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können demnach beide möglichen Enantiomere als spezifische Verbindung oder auch deren Gemische, insbesondere als Racemate, gleichermaßen eingesetzt werden. Es ist erfindungsgemäß jedoch besonders vorteilhaft, die natürlicherweise vorkommende Isomerenform, hier das L-Cystein, einzusetzen.

[0025] Erfindungsgemäß außerordentlich bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass L-Cystein in einer Menge von 0,1 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 - 2,0 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 1,0 - 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.

[0026] Eine wässrige Lösung von Cystein reagiert sauer. Eine 1 Gew.-%ige Lösung von L-Cystein in entionisiertem Wasser weist einen pH-Wert von 6,49 auf, gemessen bei 20°C. Cystein stellt damit kein Alkalisierungsmittel dar.

[0027] Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Pulver aus den Blättern von *Indigofera tinctoria* reagieren in wässriger Dispersion in etwa neutral, mit geringen Abweichungen zwischen einem leicht sauren und einem leicht alkalischen pH-Bereich. Eine 5 Gew.-%ige Dispersion von gemahlenden Blättern von *Indigofera tinctoria* in entionisiertem Wasser weist einen pH-Wert von 6,6 bis 7,4, bevorzugt 6,8 bis 7,2, besonders bevorzugt 6,9 bis 7,1 auf, jeweils gemessen bei 20°C.

[0028] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass Isatin in einer Menge von 0,01 - 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 - 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,08 - 0,3 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,1 - 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.

[0029] Für die erfindungsgemäßen Wirkungen hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn Cystein in molarem Überschuss zu Isatin enthalten ist.

[0030] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass Cystein in molarem Überschuss zu Isatin enthalten ist.

[0031] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Cystein zu Isatin 1,5 bis 20, bevorzugt 3 bis 18, besonders bevorzugt 5 bis 15, außerordentlich bevorzugt 10 bis 13 beträgt.

[0032] Die erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten weiterhin Wasser. Das Wasser dient dazu, das Pflanzenpulver zu dispergieren und das darin enthaltene Indican herauszulösen und der Reaktion zu Indigo und Indirubin zugänglich zu machen.

[0033] Erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass Wasser in einer Menge von 19,9 - 95,0 Gew.-%, bevorzugt 30,0 - 90,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 50,0 - 88,0 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 60,0 - 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.

[0034] Die erfindungsgemäßen Färbemittel weisen einen pH-Wert von 2,0 bis weniger als 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, auf, jeweils gemessen bei 20°C.

[0035] Eine Dispersion von 5 Gew.-% gemahlene Blättern von *Indigofera tinctoria* in entionisiertem Wasser, in dem weiterhin 1 Gew.-% L-Cystein und 0,1 Gew.-% Isatin gelöst sind, weist einen pH-Wert von 7,4 auf, gemessen bei 20°C, wobei sich die Mengenangaben auf das Gewicht der gesamten wässrigen Zubereitung beziehen.

[0036] Im pH-Bereich um den sich in der Mischung aus gemahlene Blättern von *Indigofera tinctoria*, Cystein und Isatin in entionisiertem Wasser spontan einstellenden pH von 7,0 bis 7,4, also insbesondere von 5,0 bis 8,0, bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, jeweils gemessen bei 20°C, werden bereits sehr gute Färbeergergebnisse erzielt.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens wird der gewünschte pH-Wert der wässrigen Färbezusammensetzung (A) mit Hilfe einer Säure oder einer Base eingestellt. Bevorzugte Säuren sind ausgewählt aus Citronensäure, Milchsäure, Gluconsäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Galactarsäure (Schleimsäure), Weinsäure, Äpfelsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure sowie Mischungen dieser Säuren. Bevorzugte Basen sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Arginin, Lysin, Monoethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methylpropan-1-ol sowie Mischungen dieser Basen.

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens wird der gewünschte pH-Wert der wässrigen Färbezusammensetzung (A) mit Hilfe eines Puffersystems, ausgewählt aus einer Mischung aus einer mittelstarken oder schwachen Säure mit ihrer konjugierten bzw. korrespondierenden Base (bzw. des jeweiligen Salzes) und einer Mischung aus einer mittelstarken oder schwachen Base mit ihrer konjugierten bzw. korrespondierenden Säure, eingestellt.

[0039] Erfindungsgemäß bevorzugt geeignete korrespondierende Säure-Base-Paare sind solche, die die erfindungsgemäß verwendete wässrige Färbezusammensetzung (A) im pH-Wert-Bereich von 2,0 bis weniger als 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, jeweils gemessen bei 20°C, stabilisieren. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Puffersysteme für die erfindungsgemäß verwendete wässrige Färbezusammensetzung (A) sind ausgewählt aus

- Ammoniak/Ammoniumsalz-Mischungen, wobei das Ammoniumsalz bevorzugt ausgewählt ist aus Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Ammoniumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumacetat, Ammoniumglycolat, Ammoniumgluconat, Ammoniumtartrat, Ammoniumlactat, sowie Mischungen dieser Ammoniumsalze, besonders bevorzugt ausgewählt aus Ammoniumchlorid, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat, außerordentlich bevorzugt ausgewählt aus Ammoniumchlorid,

- Mischungen aus Hydrogenphosphat und Dihydrogenphosphat, insbesondere den Alkalimetallsalzen von Hydrogenphosphat und Dihydrogenphosphat, besonders bevorzugt den Natriumsalzen oder/und den Kaliumsalzen von Hydrogenphosphat und Dihydrogenphosphat,

- Mischungen aus Alkalimetallhydrogencarbonat mit Alkalimetallcarbonat, insbesondere Mischungen aus Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat mit Natrium- oder Kaliumcarbonat,

- Mischungen aus Citronensäure und ihren Salzen, insbesondere den Alkalimetallcitrat, insbesondere den Natriumsalzen, insbesondere Trinatriumcitrat,

- Mischungen aus Weinsäure und ihren Salzen, insbesondere den Alkalimetalltartraten, insbesondere den Kaliumsalzen, insbesondere Kaliumhydrogentartrat,

- Mischungen aus Phthalsäure und ihren Salzen, insbesondere den Kaliumsalzen, insbesondere Kaliumhydrogenphthalat,
- Mischungen aus Milchsäure und ihren Salzen, insbesondere Milchsäure/Natriumlactat-Mischungen,
- Mischungen aus Gluconsäure und ihren Salzen, insbesondere Gluconsäure/Natriumgluconat-Mischungen,
- Mischungen aus Bernsteinsäure und ihren Salzen, insbesondere den Natriumsalzen, insbesondere Natriumhydrogensuccinat und Dinatriumsuccinat, sowie
- Mischungen aus Äpfelsäure und ihren Salzen, insbesondere den Natriumsalzen, insbesondere Natriumhydrogenmalat und Dinatriummalat, sowie
- Ammoniak/Ammoniumsalz-Mischungen, wobei das Ammoniumsalz bevorzugt ausgewählt ist aus Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Ammoniumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumacetat, Ammoniumglycolat, Ammoniumgluconat, Ammoniumtartrat. Ammoniumlactat, sowie Mischungen dieser Ammoniumsalze, besonders bevorzugt ausgewählt aus Ammoniumchlorid, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat, außerordentlich bevorzugt ausgewählt aus Ammoniumchlorid.

[0040] Andere Puffersysteme, z.B. Essigsäure/Natriumacetat, sind prinzipiell ebenfalls erfindungsgemäß geeignet. Aufgrund des Essiggeruchs ist ein solcher Puffer allerdings nicht für die Herstellung eines kosmetischen Marktproduktes akzeptabel.

[0041] Zur Variation des pH-Wertes sind daher weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbemittel und Färbefahrer sind dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Färbezusammensetzung (A) zur pH-Einstellung ein Puffersystem, ausgewählt aus einer Mischung aus einer mittelstarken oder schwachen Säure bzw. Base mit ihrer konjugierten bzw. korrespondierenden Base bzw. korrespondierenden Säure, enthält.

[0042] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbeverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Färbezusammensetzung (A) zur pH-Einstellung im basischen Bereich ein Puffersystem, ausgewählt aus einer Ammoniak/Ammoniumsalz-Mischung, enthält. Bevorzugte Ammoniumsalze, die den stark basischen pH-Wert der wässrigen Ammoniak-Lösung auf einen weniger basischen pH-Wert abpuffern, sind ausgewählt aus Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Ammoniumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumacetat, Ammoniumglycolat, Ammoniumgluconat, Ammoniumtartrat. Ammoniumlactat, sowie Mischungen dieser Ammoniumsalze. Ammoniumchlorid, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat sind besonders bevorzugt. Außerordentlich bevorzugt ist Ammoniumchlorid.

Prinzipiell sind aber auch andere Puffersysteme geeignet.

[0043] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbeverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Färbezusammensetzung (A) zur pH-Einstellung ein Puffersystem, ausgewählt aus einer Hydrogenphosphat-Salz/Dihydrogenphosphat-Salz-Mischung, enthält. Geeignete Salze sind die Natriumsalze und die Kaliumsalze von Hydrogenphosphat und Dihydrogenphosphat. Mit Hydrogenphosphat-Salz/Dihydrogenphosphat-Salz-Mischungen lassen sich pH-Werte im Bereich von 7,1 bis etwa 8,2 einstellen.

[0044] Für höhere pH-Werte bis $\text{pH} < 10,0$ sind Mischungen aus Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat mit Natrium- oder Kaliumcarbonat geeignet. Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbeverfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Färbezusammensetzung (A) zur pH-Einstellung ein Puffersystem, ausgewählt aus einer Mischung aus Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat mit Natrium- oder Kaliumcarbonat enthält. Geeignete Salze sind die Natriumsalze und die Kaliumsalze von Hydrogencarbonat und Carbonat. Mit Hydrogencarbonat-Salz/Carbonat-Salz-Mischungen lassen sich pH-Werte im Bereich von etwa 9,0 bis $< 10,0$ einstellen.

[0045] Die geeigneten Einwaagen der Puffersalze, um den gewünschten pH-Wert einzustellen, kann die Fachperson entsprechenden Handbüchern entnehmen.

[0046] Bevorzugte erfindungsgemäße Färbemittel und Färbeverfahren sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen kein Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

[0047] Bevorzugte erfindungsgemäße Färbemittel und Färbeverfahren sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen keine Ionen und Verbindungen von Metallen, die von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen verschieden sind, eingesetzt werden. Der Gehalt an von Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen verschiedenen Metallionen, der in Spurenmengen im verwendeten Wasser, z. B. im Leitungswasser oder Stadtwasser, enthalten ist, bleibt hierbei unberücksichtigt. So kann Leitungswasser durchschnittlich 2 mg Kupferionen pro Liter enthalten, also etwa 0,0002 Gew.-% Kupferionen. Die maximale Konzentration an von Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen verschiedenen Metallionen, beträgt in erfindungsgemäß bevorzugten Färbemitteln 0,00001 - 0,002 Gew.-%, bevorzugt 0,0001 bis 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,0007 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Färbemittel.

[0048] Sofern Salze zugegen sein sollen, sind erfindungsgemäß die Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, insbesondere die Salze von Natrium, Kalium und Magnesium, bevorzugt die Salze von Natrium und Kalium geeignet.

[0049] Erfindungsgemäß unerwünscht sind insbesondere die Salze und Verbindungen von Aluminium, den Übergangsmetallen und den Lanthanoiden. Auch die genannten Metalle in ihrer elementaren Form kommen in den erfindungsgemäßen Färbemitteln und Färbeverfahren nicht zum Einsatz.

[0050] In herkömmlichen Färbemitteln und Färbeverfahren mit Naturfarbstoffen werden häufig Verbindungen, insbesondere Salze, von Metallen, die von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen verschieden sind, eingesetzt, um die Adhäsion des Naturfarbstoffs auf den Keratinfasern zu verbessern. Die vorliegenden erfindungsgemäßen Färbemittel und Färbeverfahren können auf den Einsatz von Ionen und Verbindungen von Metallen, die von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen verschieden sind, verzichten.

[0051] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur nicht-oxidativen Färbung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das folgende Verfahrensschritte in der angegebenen Reihenfolge umfasst:

- a) Bereitstellung einer wässrigen Färbezusammensetzung (A), die mindestens ein Indigo oder Indirubin produzierendes Pflanzenpulver i), weiterhin Cystein und weiterhin Isatin enthält und einen pH-Wert von 2,0 bis weniger als 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, aufweist, jeweils gemessen bei 20°C,
- b) Auftragen der wässrigen Färbezusammensetzung (A) auf die Keratinfasern,
- c) Einwirkenlassen für eine Zeit von 30 Sekunden bis 60 Minuten, bevorzugt 5 bis 45 Minuten, besonders bevorzugt 15 bis 30 Minuten,
- d) Spülen der Keratinfasern mit Wasser,
- e) optional Trocknen der Keratinfasern,

wobei in dem Verfahren kein Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

[0052] Im Verfahrensschritt b) wird auf die zu färbenden Keratinfasern, die bevorzugt trocken sind, eine wässrige Färbezusammensetzung (A) appliziert, die einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis weniger als 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, aufweist, jeweils gemessen bei 20°C.

[0053] Überraschend wurde festgestellt, dass sich die zeitliche Entwicklung des Färbeergebnisses auf den Keratinfasern beschleunigen lässt, wenn das Einwirkenlassen der Färbezusammensetzung (A) unter Zufuhr von Wärme erfolgt, beispielsweise durch eine Wärmelampe oder eine Trockenhaube oder einen Föhn. Erfindungsgemäß bevorzugte Färbeverfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Einwirkenlassen der Färbezusammensetzung (A) unter Zufuhr von Wärme erfolgt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbeverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Einwirkenlassen der Färbezusammensetzung (A) unter Zufuhr von Wärme bei einer Temperatur von 25 - 60 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 30 - 50 °C, außerordentlich bevorzugt bei einer Temperatur von 35 - 40 °C, erfolgt.

[0054] Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Färbeverfahren gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäßen Färbemitteln und Färbezusammensetzungen (A) Gesagte.

[0055] Um das Haar schonende Potenzial der Naturfarbstoffe zu bewahren, beschränkt sich das beanspruchte Verfahren bevorzugterweise auf solche Verfahren, bei denen die keratinischen Fasern in einem Zeitraum von bis zu 7 Tagen vor der Applikation der erfindungsgemäßen Färbezusammensetzung (A) nicht mit einem Oxidationsmittel behandelt wurden.

[0056] Zu den Oxidationsmitteln, die üblicherweise in der Haarkosmetik zu Einsatz kommen, mit denen aber eben erfindungsgemäß keine Haarbehandlung stattfinden soll, und zwar auch nicht als Vorbehandlung, zählen Wasserstoffperoxid, Persulfate, Perbromate, Percarbonate, Perborate und Percarbamide. Der in der Umgebungsluft enthaltene Sauerstoff stellt im erfindungsgemäßen Kontext kein Oxidationsmittel dar.

[0057] Um das Haar schonende Potenzial der Naturfarbstoffe zu bewahren, beschränken sich erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren auf solche Verfahren, bei denen die keratinischen Fasern in einem Zeitraum von bis zu 7 Tagen vor der Applikation der erfindungsgemäßen Färbezusammensetzung (A) nicht mit einer Keratin reduzierenden Verbindung behandelt wurden.

[0058] Bevorzugt werden die Keratinfasern nach dem Ausspülen der Färbezusammensetzung (A) getrocknet. Das Trocknen kann ohne aktive Zufuhr von Wärme erfolgen. Das Trocknen kann aber auch unter Zufuhr von Wärme bei einer Temperatur von 25 - 120 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 30 - 80 °C, außerordentlich bevorzugt bei einer Temperatur von 35 - 60 °C, erfolgen. Die Zufuhr von Wärme erfolgt bevorzugt durch eine Wärmelampe, einen Trockenstab, eine Trockenhaube, ein Glätteisen oder einen Föhn.

[0059] Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens ist, dass man die Färbezusammensetzung (A) nach der Applikation auf die Keratinfasern dort für eine Zeit von 30 Sekunden bis 60 Minuten, bevorzugt 5 bis 45 Minuten, besonders bevorzugt 20 bis 35 Minuten, außerordentlich bevorzugt 25 bis 30 Minuten einwirken lässt.

[0060] Nach Ablauf der Einwirkzeit für die Färbezusammensetzung (A) werden die Keratinfasern mit Wasser gespült, um die Färbezusammensetzung (S) auszuwaschen.

[0061] Optional können die Keratinfasern nach diesem Spülschritt getrocknet werden. Das Trocknen kann mit einem saugfähigen Tuch, beispielsweise einem Handtuch erfolgen. Das handtuchtrockene Haar kann optional auch noch teilweise oder komplett mit einem Föhn oder einem anderen Wärmespender getrocknet werden. Auch das Trocknen lassen der Keratinfasern an der Luft ist möglich.

[0062] Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Färbeverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen keine Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden. Typische Oxidationsfarbstoffvorprodukte sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(1,2-dihydroxyethyl)phenol, 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)phenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(4-Amino-3-methylphenyl)-N-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]amin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophen-oxo)propan-2-ol, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,3-Diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo-[1,2-a]-pyrazol-1-on, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxy-ethanol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 2-Aminophenol, 3-Phenylendiamin, 2-(2,4-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis(2,4-di-aminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis(2,4-diamino-phenyl)propan, 2,6-Bis(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl]amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin, 1-Amino-3-bis-(2-hydroxyethyl)aminobenzol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-di-methylpyridin, 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 und 7-Hydroxyindolin.

[0063] Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß bevorzugten Färbezusammensetzungen (A) können optional weitere Zusatzstoffe enthalten, um die Anwendungseigenschaften dieser Zusammensetzungen zu

optimieren. Bevorzugte Zusatzstoffe sind insbesondere Verdickungsmittel, die dafür sorgen, dass die Färbezusammensetzung (A) während der Anwendung besser auf dem Haar verbleibt.

[0064] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Färbezusammensetzungen (A) enthalten mindestens einen oder mehrere hydrophile Verdicker, der bevorzugt ausgewählt ist aus Polysacchariden, die chemisch und/oder physikalisch modifiziert sein können. Als hydrophile Verdicker sind Verbindungen aus der Gruppe der Polysaccharide erfindungsgemäß besonders bevorzugt, da die Grundgerüste der Polysaccharide natürlichen Ursprungs und biologisch abbaubar sind. Bevorzugte hydrophile Polysaccharid-Verdickungsmittel sind ausgewählt aus Cellulosen, Celluloseethern von C1-C4-Alkoholen, Celluloseestern, Xanthan Gum, Alginsäuren (sowie ihren entsprechenden physiologisch verträglichen Salzen, den Alginaten), Agar Agar (mit dem in Agar Agar als Hauptbestandteil vorhandenen Polysaccharid Agarose), Stärke-Fractionen und Stärke-Derivaten wie Amylose, Amylopektin und Dextrinen, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Gummi Arabicum, Pektinen, Dextranen und Guar Gum sowie Mischungen hiervon.

[0065] Erfindungsgemäß bevorzugte Celluloseether von C1-C4-Alkoholen und Celluloseester sind ausgewählt aus Methylcellulosen, Ethylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen (wie beispielsweise Hydroxyethylcellulose), Methylhydroxyalkylcellulosen und Carboxymethylcellulosen (wie beispielsweise solche mit der INCI-Bezeichnung Cellulose Gum) sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0066] In bevorzugten Ausführungsformen ist im Hinblick auf eine zuverlässige Viskositätseinstellung und rückstandsfreie Anwendung auf Keratinfasern und der Kopfhaut als hydrophiler Verdicker Xanthan Gum enthalten. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist im Hinblick auf eine zuverlässige Viskositätseinstellung und rückstandsfreie Anwendung auf Keratinfasern und der Kopfhaut als hydrophiler Verdicker Carboxymethylcellulose (vorzugsweise Carboxymethylcellulose mit der INCI-Bezeichnung Cellulose Gum) enthalten. Carboxymethylcellulose kann in einer bevorzugten Ausführungsform als einziger hydrophiler Verdicker enthalten sein. Besonders bevorzugt ist eine Kombination von Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose.

[0067] Auch eine Kombination von Carboxymethylcellulose und Xanthan (vorzugsweise Xanthan mit der INCI-Bezeichnung Xanthan Gum) kann erfindungsgemäß bevorzugt sein.

[0068] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbezusammensetzungen (A) enthalten mindestens einen hydrophilen Verdicker in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 4 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1 bis 3,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Färbezusammensetzung (A).

[0069] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Färbezusammensetzungen (A), jeweils bezogen auf ihr Gewicht, 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 1,2 bis 2,0 Gew.-%, Xanthan Gum.

[0070] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Färbezusammensetzungen (A), jeweils bezogen auf ihr Gewicht, 0,1 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 2,8 Gew.-%, Carboxymethylcellulose.

[0071] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Färbezusammensetzungen (A), jeweils bezogen auf ihr Gewicht, 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 1,2 bis 2,0 Gew.-%, Hydroxyethylcellulose.

[0072] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbezusammensetzungen (A) enthalten mindestens ein organisches Lösemittel, das eine Phenylgruppe im Molekül aufweist. Bevorzugt ist dieses Lösemittel ausgewählt aus Phenoxyethanol, Benzylalkohol sowie Mischungen hiervon. Überraschend wurde festgestellt, dass sich derartige aromatische Lösemittel positiv auf die Färbeergebnisse des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens auswirken können; dies wurde insbesondere beobachtet, wenn die Färbezusammensetzung (A) ein derartiges aromatisches Lösemittel enthält.

[0073] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß bevorzugten Färbezusammensetzungen (A), jeweils bezogen auf ihr Gewicht, 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,8 bis 1,0 Gew.-%, mindestens eines organischen Lösemittels, das eine Phenylgruppe im Molekül aufweist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Färbezusammensetzungen (A), jeweils bezogen auf ihr

Gewicht, 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,8 bis 1,0 Gew.-%, mindestens eines organischen Lösemittels, ausgewählt aus Phenoxyethanol, Benzylalkohol sowie Mischungen hiervon.

[0074] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbezusammensetzungen (A) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein aliphatisches Lösemittel, ausgewählt aus C₁-C₄-Alkanolen und C₂-C₄-Polyolen, enthalten, insbesondere ausgewählt aus Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Glycerin und 1,3-Butylenglycol, sowie Mischungen dieser Lösemittel, allerdings nur in einer Gesamtmenge von 0,01 - 8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 - 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Färbezusammensetzung (A).

[0075] Andere erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbezusammensetzungen (A) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie kein aliphatisches Lösemittel, ausgewählt aus C₁-C₄-Alkanolen und C₂-C₄-Polyolen, enthalten.

[0076] Um die erfindungsgemäßen Färbezusammensetzungen (A) für den Anwender*innen auch sensorisch attraktiv zu gestalten, sind weitere erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbezusammensetzungen (A) dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Parfümöhl enthalten, das mindestens eine Duftstoffverbindung bzw. Riechstoffverbindung enthält.

[0077] Erfindungsgemäß außerordentlich bevorzugte Färbezusammensetzungen (A) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Duftstoff in einer Gesamtmenge von 0,01 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 - 2 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 1 - 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Färbezusammensetzung (A), enthalten.

Ausführungsbeispiele

[0078] Die nachstehend dargestellten Ausführungsbeispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn hierauf zu beschränken.

[0079] Als Beispiel für die Erfindung wurde folgende erfindungsgemäße Färbezusammensetzung (A) hergestellt:

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Färbezusammensetzung (A-1)

gemahlene Blätter von <i>Indigofera tinctoria</i> L.*	2,50 Gramm
(R)-(+)-Cystein (L-Cystein)	0,50 Gramm
Isatin	0,05 Gramm
Wasser, entmineralisiert	46,95 Gramm
pH-Wert (20°C)	7,4
* pulverförmige Blätter von <i>Indigofera tinctoria</i> , pH-Wert der 5 Gew.-%igen Dispersion in Wasser: 6,8 bis 7,2 (20°C)	

[0080] In 46,95 Gramm entmineralisiertem Wasser wurden 2,5 g Indigo-Pulver dispergiert und 0,5 g L-Cystein sowie 0,05 g Isatin hinzugegeben und gelöst. Unter Rühren wurde diese Dispersion auf einer Rührplatte auf ca. 37 °C ± 1 °C erwärmt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde eine Büffelbauchhaar-Strähne (rund gebunden, ca. 8 cm freie Haare) 30 Minuten lang in diese Dispersion (Färbezusammensetzung (A-1)) gelegt und dabei gerührt.

[0081] Das Flottenverhältnis, also das Gewicht an Färbemittel pro Gramm Haar, betrug 50 g Färbemittel pro 1 g Haar (50:1).

[0082] Nach Beendigung des Färbevorgangs wurden die Haarsträhnen 30 Sekunden lang unter fließendem entionisiertem Wasser unter 20-maligem Kämmen gespült (20°C).

[0083] Danach wurden die Haarsträhnen mit einem handelsüblichen Haartrockner in einem definierten Abstand (d = 10 cm) und einer definierten Temperatur (T = 80 ± 5 °C) unter 20-fachem Kämmen getrocknet.

Bestimmung der Färbeergebnisse mit Hilfe spektrophotometrischer Messungen

[0084] Alle farbmtrischen Messungen wurden mit dem Farbmetrik-Gerät Spectraflash SF 600 von der Firma Datacolor durchgeführt.

[0085] Die Farbdifferenz, auch als dE oder ΔE bezeichnet, lässt sich farbmtrisch gut mit einem Farbmessgerät bestimmen, mit dem die Farben im L^*, a^*, b^* -Farbraum vermessen werden, beispielsweise mit einem Farbmessgerät der Firma Datacolor, Typ Spectraflash SF 600.

[0086] Unter dem L^*, a^*, b^* -Farbraum wird der CIELAB-Farbenraum verstanden. Der L-Wert steht dabei für die Helligkeit der Färbung (schwarz-weiß-Achse); je größer der Wert für L ist, desto heller ist die Färbung. Der a-Wert steht für die rot-grün-Achse des Systems; je größer dieser Wert ist, umso mehr ist die Färbung ins Rote verschoben. Der b-Wert steht für die gelb-blau-Achse des Systems; je größer dieser Wert ist, umso mehr ist die Färbung ins Gelbe verschoben.

[0087] Die Farbverschiebung ΔE , also die Farbdifferenz zwischen zwei (Haar-)Farben, für die jeweils eine L^*, a^*, b^* -Wertekombination bestimmt wurde, wird gemäß folgender Formel berechnet:

$$\Delta E = \left(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2 \right)^{0,5}$$

[0088] Je größer der Wert für ΔE ist, desto stärker ausgeprägt ist die Farbdifferenz.

[0089] Für die Spektrophotometermessungen wurden ein D65-Leuchtmittel und eine diffuse / 8° optische Konfiguration verwendet. Die spektralen Reflexionsdaten für jede Probe von 380 nm bis 700 nm wurden unter Verwendung der DCI Color-Software in kolorimetrische Daten umgewandelt. Reflexionsmessungen wurden für jede Haarprobe bestimmt, wobei der Mittelwert aus 4 Messungen aufgezeichnet wurde.

[0090] Der Farbabstand (ΔE) zwischen ungefärbter Strähne und gefärbter Strähne (mit Indigo/Cystein/Isatin oder mit Indigo allein) wurde gemäß der nachfolgenden Formel berechnet:

$$\Delta E = \sqrt{(Lv - Ln)^2 + (av - an)^2 + (bv - bn)^2},$$

mit

L_v, a_v, b_v : Farbmetrikerwerte für gefärbte Strähne

L_n, a_n, b_n : Farbmetrikerwerte für ungefärbte Strähne

[0091] Um außerdem die zeitliche Entwicklung der finalen Farbe nachzuvollziehen, wurden die Messungen am Tag 0 direkt nach der Färbung und 14 Tage nach der Färbung durchgeführt und miteinander verglichen.

Tabelle 2: L^* -, a^* -, b^* -, ΔE -Werte der Indigo-Färbungen mit Cystein/Isatin und Indigo allein

[0092] Die Unterschiede zwischen der Kontrollsträhne und den Strähnen mit Zugabe von Cystein/Isatin direkt nach der Färbung bei 37 °C (Tag 0) und 14 Tage nach der Färbung sind im Folgenden aufgeführt (Mittelwerte).

Batch Name	CIE L Muster	CIE a Muster	CIE b Muster
Tag 0			
Indigo ohne Cystein/Isatin (Kontrolle) Mittelwert	45,4	-13,0	-6,8
Indigo + Cystein + Isatin (37°C) Mittelwert	36,6	27,0	-7,4
Unterschied Kontrolle und Cystein/Isatin-Strähne: $\Delta E = 40,9$			
Tag 14			
Indigo ohne Cystein/Isatin (Kontrolle) Mittelwert	36,0	1,4	-13,6
Indigo + Cystein + Isatin (37°C) Mittelwert	34,8	30,5	-8,0
Unterschied Kontrolle und Cystein-Strähne/Isatin: $\Delta E = 26,3$			

[0093] Die Zugabe von Cystein und Isatin zur Dispersion des Indigofera tinctoria-Blätterpulvers hat zur Folge, dass kein blau-türkiser, sondern ein intensiv magentafarbener Ton auf der Haarfaser nach der Färbung zu sehen ist (siehe Tabelle 2). Die Veränderung des Farbtons dieser Strähne in den zwei Wochen nach Färbung wird insgesamt noch gleichmäßiger, ist aber zu vernachlässigen (ΔE von ca. 1 bis 3).

[0094] Bei der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Färbung kann im Gegensatz zur Kontrolle direkt nach der Behandlung der Magenta-Ton auf der Haarsträhne beobachtet werden.

Einfluss der Färbetemperatur

[0095] Die gleiche Färbung, die allerdings bei 20°C durchgeführt wurde, zeigt einen Rosastich direkt nach der Behandlung. Dieser war aufgrund der verbleibenden Feuchtigkeit nicht quantifizierbar. Allerdings entwickelt sich ein unregelmäßiger stärkerer Rot-Magenta-Ton während des anschließenden Föhns (Temperatur mit 5 cm Abstand zum Föhn: 96 °C, mit 15 cm Abstand zum Föhn: 79 °C). Der Farbabstand zwischen Färbung bei 37 °C mit anschließendem Föhnen und der Färbung bei 20°C mit anschließendem Föhnen betrug $\Delta E = 12,7$.

Tabelle 3: L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-, ΔE -Werte der Indigo-Färbungen mit Cystein/Isatin und Indigo allein, Färbung bei 20°C und Föhnen

[0096] Die Unterschiede zwischen der Kontrollsträhne und den Strähnen mit Zugabe von Cystein/Isatin direkt nach der Färbung bei 20 °C (Tag 0) nach der Färbung sind im Folgenden aufgeführt (Mittelwerte).

Batch Name	CIE L Muster	CIE a Muster	CIE b Muster
Tag 0			
Indigo ohne Cystein/Isatin (Kontrolle) Mittelwert	45,4	-13,0	-6,8
Indigo + Cystein + Isatin (20°C) Mittelwert	47,1	21,7	-2,6
Unterschied Kontrolle und Cystein/Isatin-Strähne (Färbung bei 20°C): $\Delta E = 12,7$			

Einfluss des pH-Werts des Färbemittels auf das Farbergebnis

[0097] Im Folgenden wird aufgezeigt, wie sich der pH-Wert der Färbedispersion auf das Farbergebnis auswirkt.

[0098] Die Herstellung der Färbemittel und die Färbung der Strähnen erfolgt nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren. In der Dispersion (A-1) aus Indigoblättern, 1 Gew.-% Cystein und 0,1 Gew.-% Isatin in Wasser stellt sich spontan ein pH-Wert von 7,4 ein. Der pH-Wert weiterer erfindungsgemäßer Färbedispersionen wurde mit Natronlauge oder Salzsäure auf 3, 5, 8 und 10 eingestellt, jeweils gemessen bei 20°C. Die Ausfärbungen wurden bei 37 °C durchgeführt. Alle Strähnen wurden im Anschluss an die Färbung nach dem üblichen Protokoll ausgewaschen und getrocknet (s. o.). Die Farbergebnisse wurden mit denen des beim „spontanen“ pH-Wert von 7,4 erzielten Werte verglichen. Die Färbedispersion mit pH 10 ist nicht erfindungsgemäß (V-1).

Tabelle 4: L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-, ΔE -Werte der Indigo-Färbungen mit Cystein und Isatin bei 37 °C und verschiedenen pH-Werten direkt nach der Färbung (Tag 0)

Indigofärbung mit Cystein + Isatin bei 37 °C, Tag 0														
pH spontan (7,4)			pH 3 (A-2)			pH 5 (A-3)			pH 8 (A-4)			pH 10 (V-1)		
36,6	27,0	-7,4	40,6	24,7	-4,0	34,0	29,6	-4,8	34,2	25,2	-7,1	65,3	7,7	10,8
Unterschied zu pHspontan:			$\Delta E = 5,8$			$\Delta E = 4,5$			$\Delta E = 2,9$			$\Delta E = 39,1$		

[0099] Es ist zu beobachten, dass die Farbtintensität und der Magentaton bei pH 5 zunehmen. Das Ergebnis der Färbedispersion bei pH 3 verliert mit einem ΔE von 5,8 zur Dispersion mit dem spontanen pH von 7,4 an Dunkelheit (Intensität) und Röte. Bei pH 8 nimmt lediglich die Dunkelheit (Intensität) zu - der a^{*}-Wert, der die

Rotintensität wiedergibt, sinkt leicht im Vergleich zur Strähne, die bei pH 7,4 gefärbt wurde. Bei pH 10 (nicht erfindungsgemäß) ist die erwünschte Farbe nicht auf der Haarfaser zu sehen.

[0100] Die aufgeführten Daten lassen den Schluss zu, dass Indigo in Kombination mit Cystein und Isatin in der Farbdispersion bei pH 5 das dunkelste bzw. intensivste und am stärksten rote Ergebnis hervorruft. Die Farbdispersion im leicht alkalischen Bereich (pH 8) kommt dem Farbergebnis mit dem spontanen pH-Wert (7,4) am nächsten ($\Delta E = 2,9$). Bei pH 10 der Dispersion wird kein vergleichbares Farbergebnis zum sich spontan einstellenden pH-Wert von 7,4 erzielt.

Vergleich der erfindungsgemäßen Färbemittel mit der Lehre der DE4211450A1

[0101] Der Unterschied zwischen einem aus DE4211450A1 bekannten Färbemittel, enthaltend Isatin und Cystein, und einem erfindungsgemäßen Färbemittel, enthaltend Indigo-Pflanzenblätter, Isatin und Cystein, soll anhand der folgenden Messreihe verdeutlicht werden. Zur Herstellung des Vergleichsfärbemittels gemäß DE4211450A1 wurden 0,5 g (R)-(+)-Cystein (1 Gew% der gesamten Lösung) und 0,05 g Isatin (0,1 Gew% der gesamten Lösung) in 49,45 Gramm entmineralisiertem Wasser gelöst.

[0102] Versuchsreihe A: Anschließend wurde diese Lösung auf 37 °C erwärmt, eine Haarsträhne für 30 Minuten in die Lösung gelegt und konstant bei 37 °C \pm 1 °C gerührt (Flottenverhältnis: 50 ml für 1 g Haarsträhne; pH: ca. 6,7, gemessen bei 20°C).

[0103] Versuchsreihe B: In eine weitere vorbeschriebene, nicht erwärmte Cystein-Isatin-Lösung wurde eine Haarsträhne für 30 Minuten in die Lösung gelegt und konstant bei 20 °C gerührt (Flottenverhältnis: 50 ml für 1 g Haarsträhne; pH: ca. 6,7, gemessen bei 20°C).

[0104] Nach den Färbevorgängen A oder B wurde die Lösung von der Strähne abgewaschen (30 Sekunden unter fließendem entionisiertem Wasser, zwanzigmal kämmen bei 20°C) und die Strähne getrocknet (Haartrockner, Abstand $d = 10$ cm, Temperatur: $T = 80 \pm 5$ °C, zwanzigmal kämmen).

[0105] Das Ergebnis wird mit dem Farbergebnis der mit dem erfindungsgemäßen Färbemittel A-1 bei 37 °C oder bei 20°C behandelten Strähne verglichen, siehe Tabellen 5 und 6.

Tabelle 5: Vergleich zwischen erfindungsgemäßer Behandlung mit Indigo und Cystein und Isatin bei 37 °C und nicht-erfindungsgemäßer Behandlung mit Cystein und Isatin bei 37 °C direkt nach dem Ausspülen und dem Föhnen (dargestellt sind die L^* , a^* , b^* -Werte)

Indigofärbung mit Cystein + Isatin bei 37 °C			Cystein + Isatin in Wasser bei 37 °C		
36,6	27,0	-7,4	59,4	17,8	19,8
Unterschied: $\Delta E = 36,3$					

[0106] Die nicht erfindungsgemäße Behandlung der Strähne bewirkt eine Färbung mit einem deutlich helleren Farbton (höherer L^* -Wert), der weniger in die rötliche und mehr in die gelbliche Richtung tendiert ($\Delta E = 36,3$).

Tabelle 6: Vergleich zwischen erfindungsgemäßer Behandlung mit Indigo und Cystein und Isatin bei 20 °C und nicht-erfindungsgemäßer Behandlung mit Cystein und Isatin bei 20 °C direkt nach dem Ausspülen und dem Föhnen (dargestellt sind die L^* , a^* , b^* -Werte)

Indigofärbung mit Cystein + Isatin bei 20°C			Cystein + Isatin in Wasser bei 20°C		
47,1	21,7	-2,6	69,9	4,1	14,7
Unterschied: $\Delta E = 33,6$					

[0107] Die nicht erfindungsgemäße Behandlung der Strähne bewirkt eine Färbung mit einem deutlich helleren Farbton (höherer L^* -Wert), der weniger in die rötliche-magentafarbene Richtung tendiert ($\Delta E = 33,6$).

Einfluss des Reduktionsmittels

[0108] Im Folgenden wird aufgezeigt, wie sich der Austausch von Cystein gegen ein anderes Reduktionsmittel auf das Farbergebnis auswirkt.

[0109] Die Herstellung der Färbemittel und die Färbung der Strähnen erfolgte nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Neben der erfindungsgemäßen Dispersion (A-1) aus 5 Gew.-% Indigoblättern, 1 Gew.-% Cystein und 0,1 Gew.-% Isatin in Wasser wurde eine Vergleichsdispersion (V-2) aus 5 Gew.-% Indigoblättern, 1 Gew.-% Ascorbinsäure und 0,1 Gew.-% Isatin in Wasser hergestellt. Ein Ansatz wurde bei 20 °C und ein anderer Ansatz bei 37 °C auf Haarsträhnen ausgefärbt. Beide Strähnen wurden im Anschluss nach üblichem Protokoll ausgewaschen und getrocknet (s. o.). Der pH-Wert der Dispersion mit Indigo, Ascorbinsäure und Isatin lag spontan, das heißt, ohne Zugabe weiterer pH-Stellmittel, bei 5,0 (gemessen bei 20 °C). Die erzielten Farbergebnisse sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 7: Vergleich zwischen erfindungsgemäßer Behandlung mit Indigo und Cystein und Isatin bei 37 °C und nicht-erfindungsgemäßer Behandlung mit Indigo und Ascorbinsäure und Isatin bei 37 °C direkt nach dem Ausspülen und dem Föhnen (dargestellt sind die L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-Werte)

erfindungsgemäßes Farbergebnis (Tag 0)			nicht-erfindungsgemäßes Farbergebnis (Tag 0)		
36,6	27,0	-7,4	39,60	24,35	-0,32
Unterschied: $\Delta E = 8,1$					

[0110] Der Einsatz von Ascorbinsäure statt Cystein bewirkt, dass bei einer Färbung bei 37 °C ein etwas weniger dunkles, rotes und bläulicheres Ergebnis erzielt wird. Die beiden Farbergebnisse unterscheiden sich mit $\Delta E = 8,1$ voneinander.

Tabelle 8: Vergleich zwischen erfindungsgemäßer Behandlung mit Indigo und Cystein und Isatin bei 20 °C und nicht-erfindungsgemäßer Behandlung mit Indigo und Ascorbinsäure und Isatin bei 20 °C direkt nach dem Ausspülen und dem Föhnen (dargestellt sind die L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-Werte)

Indigofärbung mit Cystein + Isatin bei 20 °C			Indigofärbung mit Ascorbinsäure + Isatin bei 20 °C		
Tag 0					
47,1	21,7	-2,6	58,03	13,33	11,38
Unterschied: $\Delta E = 19,6$					

[0111] Der Unterschied zwischen erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen Farbergebnissen ist bei der Färbung bei 20 °C größer als bei der Färbung bei 37 °C: $\Delta E = 19,6$ statt 8,1. Die mit Ascorbinsäure behandelte Strähne (nicht erfindungsgemäß) ist deutlich heller, weniger rot und gelblicher als die erfindungsgemäß gefärbte Strähne.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- WO 2015082482 A1 [0006]
- DE 4211450 A1 [0008, 0101]

Patentansprüche

1. Mittel zur nicht-oxidativen Färbung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend Wasser, Cystein, Isatin und mindestens ein Indigo oder Indirubin produzierendes Pflanzenpulver i), wobei das Mittel einen pH-Wert von 2,0 bis weniger als 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, aufweist, jeweils gemessen bei 20°C.
2. Mittel zur nicht-oxidativen Färbung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Cystein in molarem Überschuss zu Isatin enthalten ist.
3. Mittel zur nicht-oxidativen Färbung nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Indigo oder Indirubin produzierende(n) Pflanze(n) aus mindestens einer Art der folgenden Gattungen ausgewählt ist/sind:
 - Indigofera, insbesondere Indigofera tinctoria, Indigo suffruticosa, Indigofera articulata, Indigofera arrecta, Indigofera heterantha „Gerardiana“, Indigofera argentea oder Indigofera longiracemosa;
 - Isatis, insbesondere Isatis tinctoria (Färberwaid);
 - Persicaria, insbesondere Persicaria tinctoria (Färber-Knöterich);
 - Wrightia, insbesondere Wrightia tinctoria;
 - Calanthe, insbesondere Calanthe veratrifolia; und
 - Baphicacanthus cusia, synonym Strobilanthes cusia, wobei die Indigo oder Indirubin produzierende(n) Pflanze(n) bevorzugt aus der Gattung Indigofera und insbesondere aus Indigofera tinctoria ausgewählt ist/sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver der Indigo oder Indirubin produzierenden Pflanze, bezogen auf sein Gewicht, zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 80 - 100 Gew.-%, aus den Blättern der Pflanze besteht.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver der Indigo oder Indirubin produzierenden Pflanze Indican in einer Menge von 2 - 5 Gew.-%, bevorzugt 2,5 - 4,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 - 4,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pulvers, enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Indigo oder Indirubin produzierendes Pflanzenpulver i) in einer Gesamtmenge von 1 - 80 Gew.-%, bevorzugt 2 - 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 - 25 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 4 - 15 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 5 - 10 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 6 - 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet**, dass pulverförmige Blätter von Indigofera tinctoria in einer Menge von 1 - 80 Gew.-%, bevorzugt 2 - 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 - 25 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 4 - 15 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 5 - 10 Gew.-%, weiter außerordentlich bevorzugt 6 - 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten sind.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet**, dass Cystein in einer Menge von 0,1 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 - 2,0 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 1,0 - 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet**, dass Isatin in einer Menge von 0,01 - 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 - 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,08 - 0,3 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,1 - 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1-9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Wasser in einer Menge von 19,9 - 95,0 Gew.-%, bevorzugt 30,0 - 90,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 50,0 - 88,0 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 60,0 - 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten ist.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1-10, **dadurch gekennzeichnet**, dass kein Wasserstoffperoxid enthalten ist.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1-11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das molare Verhältnis von Cystein zu Isatin 1,5 bis 20, bevorzugt 3 bis 18, besonders bevorzugt 5 bis 15, außerordentlich bevorzugt 10 bis 13 beträgt.

13. Verfahren zur nicht-oxidativen Färbung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das folgende Verfahrensschritte in der angegebenen Reihenfolge umfasst:

- a) Bereitstellung einer wässrigen Färbezusammensetzung (A), die mindestens ein Indigo oder Indirubin produzierendes Pflanzenpulver i), weiterhin Cystein und Isatin enthält und einen pH-Wert von 2,0 bis weniger als 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,7 bis weniger als 7,5, aufweist, jeweils gemessen bei 20°C,
- b) Auftragen der wässrigen Färbezusammensetzung (A) auf die Keratinfasern,
- c) Einwirkenlassen für eine Zeit von 30 Sekunden bis 60 Minuten, bevorzugt 5 bis 45 Minuten, besonders bevorzugt 15 bis 30 Minuten,
- d) Spülen der Keratinfasern mit Wasser,
- e) optional Trocknen der Keratinfasern, wobei in dem Verfahren kein Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

14. Färbeverfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Einwirkenlassen der Färbezusammensetzung (A) unter Zufuhr von Wärme erfolgt, bevorzugt bei einer Temperatur von 25 - 60 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 30 - 50 °C, außerordentlich bevorzugt bei einer Temperatur von 35 - 40 °C.

15. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Färbezusammensetzung (A) ein Mittel gemäß einem der Ansprüche 2-12 ist.

Es folgen keine Zeichnungen