



(10) **DE 10 2022 211 975 A1** 2024.05.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2022 211 975.4**

(22) Anmeldetag: **11.11.2022**

(43) Offenlegungstag: **16.05.2024**

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

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/66 (2006.01)

A61K 8/44 (2006.01)

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

**Hamburg, DE; Hippe, Thomas, Dr., 25482 Appen,
DE**

(72) Erfinder:
**Klaas, Skrollan, 22769 Hamburg, DE; Roeseke,
Jana Marie, 25436 Tornesch, DE; Dallmann, Nele,
22765 Hamburg, DE; Straske, Fabian, 22089**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verbesserte Färbeverfahren mit Indigo**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verfahren zur Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, unter Verwendung eines Indigo produzierenden Pflanzenpulvers und eines Nachbehandlungsmittels.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, unter Verwendung eines Indigo produzierenden Pflanzenpulvers und eines Nachbehandlungsmittels.

[0002] Der Wunsch, die eigene Haarfarbe zu verändern, ist ein großes Bedürfnis vieler Verbraucher. 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, Haarfarbveränderungen mit hervorragenden Echtheitseigenschaften zu ermöglichen. Die genannten Azofarbstoffe stellen jedoch synthetische Farbstoffe dar.

[0003] Bei einer wachsenden Zahl an Verbrauchern besteht der Wunsch nach Haarfärbemitteln und Haarfärbverfahren, 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 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-hydroxytoluen, 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.

[0007] Bei Färbungen mit Indigo produzierenden Pflanzen wird häufig beobachtet, dass sich die Färbung über einen Zeitraum von bis zu 2 Wochen nach Applikation des Färbemittels ständig verändert und der finale Farbton erst nach diesem Zeitraum bestehen bleibt. Ab einer Konzentration von 2 Gew.-% Indigo produzierendem Pflanzenpulver in Wasser verändert sich der Farbton auf dem Haar in den ersten Tagen nach der Färbung von einem anfänglich türkis-blauen Ton zu einem rötlicheren und dunkleren Farbton, sodass ein lilafarbener Farbeindruck entsteht.

[0008] Aus WO2015082482A1 ist ein Verfahren zur Haarfärbung mit pulverisierten Pflanzenteilen aus Pflanzen, die Indigo produzieren, bekannt, bei dem das Haar nach der Indigo-Färbung, die in Gegenwart von Wasserstoffperoxid erfolgen kann, mit einer stark alkalischen Zusammensetzung nachbehandelt. Dadurch soll die Entwicklung des finalen Farbtons beschleunigt und die Veränderung der Farbe nach Abschluss des eigentlichen Färbvorgangs unterbunden werden. Allerdings wird durch den alkalischen pH und das Oxidationsmittel das Haar geschädigt.

Aufgabe

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verfahren zur Färbung keratinhaltiger Fasern, insbesondere menschlicher Haare, unter Verwendung von Pflanzen, die Indigo produzieren, bereitzustellen, mit denen das finale Farbergebnis der Indigo-Färbung möglichst schnell nach Abschluss des eigentlichen Färbvorgangs erhalten wird.

[0010] Überraschend wurde gefunden, dass mit den in den Patentansprüchen beschriebenen Färbverfahren unter Verwendung von Pflanzen, die Indigo produzieren, Ausfärbungen erzielt werden können, mit denen das finale Farbergebnis der Indigo-Färbung möglichst schnell nach Abschluss des eigentlichen Färbvorgangs erhalten wird.

[0011] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher 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 produzierendes Pflanzenpulver i) enthält, frei ist von Cystein und einen pH-Wert von 2,0 bis 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,0 bis 7,4, 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,
- f) direkt anschließend innerhalb einer Zeit von null Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt 10 Sekunden bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 1 bis 5 Minuten, Behandeln der Keratinfasern mit einem der folgenden Nachbehandlungsschritte:
 - f)i. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit Zusatz-freiem Wasser für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 - f)ii. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Cystein-Lösung (C), die einen pH-Wert unterhalb von 7,5 gemessen bei 20°C, aufweist, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 - f)iii. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Zusammensetzung (G), die mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) enthält, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 - f)iv. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Zusammensetzung (L), die Laccase (E.C. 1.10.3.2) enthält, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 - f)v. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Zusammensetzung (AT), die, bezogen auf ihr Gewicht, 1 - 20 Gew.-% eines anionischen Tensids enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 - 6, gemessen bei 20°C, aufweist, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,

wobei in dem Verfahren kein Wasserstoffperoxid und keine Ionen und Verbindungen von Metallen, die von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen verschieden sind, eingesetzt werden.

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

[0013] Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Indigo 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*.

[0014] Besonders bevorzugte Pflanzen, die Indigo produzieren, sind aus der Gattung *Indigofera* und insbesondere aus *Indigofera tinctoria* ausgewählt.

[0015] 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 enthalten, sind die Blätter dieser Pflanzen. Für die Anwendung als Fär-

bemittel für Keratinfasern werden die Pflanzenblätter der vorstehend genannten Pflanzengattungen und -arten getrocknet und gemahlen und als Pflanzenpulver eingesetzt.

[0016] 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.

[0017] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Pulver der Indigo 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 bevorzugt verwendete Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver der Indigo 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.

[0018] Weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver der Indigo 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.

[0019] Weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Färbemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Indigo 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.

[0020] Weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete 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.

[0021] Es wurde festgestellt, dass die gleichzeitige Anwendung einer wässrigen Dispersion von mindestens einem Pflanzenpulver i) aus mindestens einer Indigo produzierenden Pflanze mit Cystein auf Keratinfasern zu einer Rotverschiebung der erzielten Färbung der Keratinfasern führt, die im vorliegenden Fall unerwünscht ist.

[0022] Die erfindungsgemäß verwendeten Färbezusammensetzungen (A) sind daher dadurch gekennzeichnet, dass sie frei sind von Cystein, also kein Cystein enthalten.

[0023] 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.

[0024] Die erfindungsgemäß verwendeten Färbemittel enthalten weiterhin Wasser. Das Wasser dient dazu, das Pflanzenpulver zu dispergieren und das darin enthaltene Indican herauszulösen und der Reaktion zu Indigo zugänglich zu machen.

[0025] Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete 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.

[0026] 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 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,0 bis 7,4, aufweist, jeweils gemessen bei 20°C.

[0027] Die erfindungsgemäß verwendeten Färbemittel weisen einen pH-Wert von 2,0 bis 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,0 bis 7,4, auf, jeweils gemessen bei 20°C.

[0028] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens wird der pH-Wert der wässrigen Färbezusammensetzung (A) nicht durch den Zusatz einer Säure oder einer Base beeinflusst, sondern entspricht dem pH-Wert, der durch das dispergierte Pflanzenpulver erzeugt wird. In einer weiteren 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.

[0029] 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.

[0030] Erfindungsgemäß bevorzugt geeignete korrespondierende Säure-Base-Paare sind solche, die die erfindungsgemäß verwendete wässrige Färbezusammensetzung (A) im pH-Wert-Bereich von 2,0 bis 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,0 bis 7,4, jeweils gemessen bei 20°C, stabilisieren.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Zur Variation des pH-Wertes sind daher weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Färbemittel und Färbeverfahren 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.

[0034] 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.

[0035] Prinzipiell sind aber auch andere Puffersysteme geeignet.

[0036] 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.

[0037] Für höhere pH-Werte 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 etwa 11,0 einstellen.

[0038] Die geeigneten Einwaagen der Puffersalze, um den gewünschten pH-Wert einzustellen, kann die Fachperson entsprechenden Handbüchern entnehmen.

[0039] Bevorzugte erfindungsgemäße Färbemittel und Färbeverfahren sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen kein Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

[0040] 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 verschie-

denen Metallionen, der in Spuren Mengen 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.

[0041] Sofern Salze zugegen sein sollen, sind erfindungsgemäß geeignet die Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, insbesondere die Salze von Natrium, Kalium und Magnesium, bevorzugt die Salze von Natrium und Kalium.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] Bezüglich weiterer bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Färbeverfahren gilt mutatis mutandis das zu den erfindungsgemäß verwendeten Färbemitteln und Färbezusammensetzungen (A) Gesagte.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] Nach Ablauf der Einwirkzeit für die Färbezusammensetzung (A) werden die Keratinfasern mit Wasser gespült, um die Färbezusammensetzung (A) auszuwaschen.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß bevorzugten Färbezusammensetzungen (A) können optional weitere Zusatzstoffe, 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.

[0055] 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-Fraktionen und Stärke-Derivaten wie Amylose, Amylopektin und Dextrinen, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Gummi Arabicum, Pektinen, Dextranen und Guar Gum sowie Mischungen hiervon.

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] Auch eine Kombination von Carboxymethylcellulose und Xanthan (vorzugsweise Xanthan mit der INCI-Bezeichnung Xanthan Gum) kann erfindungsgemäß bevorzugt sein.

[0059] 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).

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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).

[0066] Andere erfindungsgemäß besonders bevorzugte Färbezusammensetzungen (A) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie kein aliphatisches Lösemittel, ausgewählt aus C₁-C₄-Alkanolen und C₂-C₄-Polyolen, enthalten.

[0067] Um die erfindungsgemäß verwendeten Färbezusammensetzungen (A) für den Anwender auch sensorisch attraktiv zu gestalten, sind weitere erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Färbezusammensetzungen (A) dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Parfümöl enthalten, das mindestens eine Duftstoffverbindung bzw. Riechstoffverbindung enthält.

[0068] Die Definition eines Riechstoffs im Sinne der vorliegenden Anmeldung entspricht der fachmännisch üblichen Definition, wie sie dem RÖMPP Chemie Lexikon, Stand Dezember 2007, entnommen werden kann. Danach ist ein Riechstoff eine chemische Verbindung mit Geruch und/oder Geschmack, der die Rezeptoren der Haarzellen des olfaktorischen Systems erregt (adäquater Reiz). Die hierzu notwendigen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind eine niedrige Molmasse von maximal 300 g/mol, ein hoher Dampfdruck, minimale Wasser- und hohe Lipidlöslichkeit sowie schwache Polarität und das Vorliegen mindestens einer osmophoren Gruppe im Molekül. Um flüchtige, niedermolekulare Substanzen, die üblicherweise und auch im Sinne der vorliegenden Anmeldung nicht als Riechstoff, sondern vornehmlich als Lösemittel angesehen und verwendet werden, wie beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol und Aceton, von erfindungsgemäßen

Riechstoffen abzugrenzen, weisen erfindungsgemäße Riechstoffe eine Molmasse von 74 bis 300 g/mol auf, enthalten mindestens eine osmophile Gruppe im Molekül und weisen einen Geruch und/oder Geschmack auf, das heißt, sie erregen die Rezeptoren der Haarzellen des olfaktorischen Systems. Beispiele für Duft- und Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmecyclat.

[0069] Erfindungsgemäß außerordentlich bevorzugt verwendete 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.

Nachbehandlungsschritte der erfindungsgemäßen Färbeverfahren

f)i)

[0070] In einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden die mit Indigo gefärbten Keratinfasern nach dem Ausspülen des Färbemittels erneut für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 20 bis 110 Minuten, besonderes bevorzugt 30 bis 100 Minuten, außerordentlich bevorzugt 45 bis 90 Minuten, mit Zusatz-freiem Wasser gespült oder in Zusatz-freiem Wasser eingeweicht.

[0071] Unter Zusatz-freiem Wasser wird erfindungsgemäß Wasser verstanden, das keine weiteren zugesetzten Stoffe enthält. Erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele hierfür sind Leitungswasser und Stadtwasser. Aber auch entionisiertes Wasser gilt als Zusatz-freies Wasser.

f)ii)

[0072] In einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden die mit Indigo gefärbten Keratinfasern nach dem Ausspülen des Färbemittels erneut für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten mit einer wässrigen Cystein-Lösung (C), die einen pH-Wert unterhalb von 7,5 gemessen bei 20°C, aufweist, gespült oder in einer wässrigen Cystein-Lösung (C), die einen pH-Wert unterhalb von 7,5 gemessen bei 20°C, aufweist, eingeweicht.

[0073] 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.

[0074] Erfindungsgemäß außerordentlich bevorzugt verwendete Cystein-Lösungen (C) 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 der Cystein-Lösung (C), enthalten ist.

[0075] 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.

[0076] Bevorzugt verwendete Cystein-Lösungen (C) weisen einen pH-Wert von 2,0 bis 7,1, bevorzugt von 4,0 bis 7,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 6,6, außerordentlich bevorzugt von 5,5 bis weniger als 6,5, auf, jeweils gemessen bei 20°C.

f)iii)

[0077] In einer dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden die mit Indigo gefärbten Keratinfasern nach dem Ausspülen des Färbemittels erneut für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten mit einer wässrigen Zusammensetzung (G), die mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) enthält, gespült

oder in einer wässrigen Zusammensetzung (G), die mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) enthält, einge-
weicht.

Glycosylasen (E.C. 3.2)

[0078] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) aus mindestens einer Glycosidase (E.C. 3.2.1) ausgewählt. Unter Glycosidasen (E.C. 3.2.1) werden Enzyme verstanden, die O-Glycosyl-Komponenten und S-Glycosyl-Komponenten hydrolysieren.

[0079] Erfindungsgemäß bevorzugte Glycosidasen (E.C. 3.2.1) sind aus einer Gruppe von Enzymen ausgewählt, die im Allgemeinen als Cellulasen bezeichnet werden.

[0080] Der Begriff „Cellulase“, wie hierin verwendet, bezeichnet Enzyme, die die Hydrolyse von 1,4-beta-D-Glucosidbindungen, die in Cellulose (Cellobiose) und/oder Lichenin und/oder beta-D-Glucanen vorhanden sind, katalysieren. Cellulasen sind oft auch in der Lage, die 1,4-Bindungen in beta-D-Glucanen zu hydrolysieren, die neben den 1,4-Bindungen auch 1,3-Bindungen besitzen. Cellulasen sind in der Lage, Cellulose zu beta-Glucose zu spalten. Folglich wirken Cellulasen insbesondere auf cellulosehaltige oder cellulosederivat-haltige Reste und katalysieren deren Hydrolyse. Der entscheidende Faktor, ob ein Enzym eine Cellulase im Rahmen der Erfindung ist, ist seine Fähigkeit, 1,4-beta-D-Glucosidbindungen in Cellulose zu hydrolysieren.

[0081] Der Begriff „Cellulase-Aktivität“ ist hier definiert als ein Enzym, das die Hydrolyse von 1,4-beta-D-Glucosidbindungen in beta-1,4-Glucan (Cellulose) katalysiert. Die Celluloseaktivität wird mit einer Standardmethode gemessen, z. B. wie folgt: Cellulasen setzen Glucose aus CMC (Carboxymethylcellulose) frei. Die Proben werden unter definierten Reaktionsbedingungen (100 mM Natriumphosphatpuffer pH 7,5, 40°C, 15 min) mit einem Substrat (1,25 Gew.-% CMC) inkubiert. Bei der Reaktion mit p-Hydroxybenzoesäurehydrazid (PAHBAH) in Gegenwart von Wismut entsteht ein gelber Farbstoff, der photometrisch bei 410 nm bestimmt werden kann. Voraussetzung ist ein alkalischer pH-Wert während der Farbreaktion. Die der Färbung entsprechende Menge an freigesetztem Zucker ist ein Maß für die Enzymaktivität (Lever, Anal. Biochem., 1972, 47 & 1977, 81).

[0082] Cellulasen lassen sich in drei Kategorien einteilen:

1. Endoglucanase (E.C. 3.2.1.4), auch als Endo-1,4-beta-glucanase, beta-1,4-Glucanase, Avicelase, beta-1,4-Endoglucanhydrolase, endo-1,4-beta-D-Glucanohydrolase, Carboxymethylcellulase oder Cellulodextrinase bezeichnet;
2. Cellulose-1,4-beta-cellobiosidase (non-reducing end) (E.C. 3.2.1.91), auch als Exoglucanase, 1,4-beta-Cellobiohydrolase, 4-beta-D-Glucan-Cellobiohydrolase (non-reducing end), Avicelase, exo-1,4-beta-D-Glucanase oder Exocellobiohydrolase bezeichnet, setzt durch Hydrolyse der (1->4)-beta-D-glucosidischen Bindungen in Cellulose und Cellotetraose Cellobiose aus den nicht-reduzierenden Enden der beta-D-Glucanketten frei;
3. beta-Glucosidase (EC 3.2.1.21), auch als Cellobiase, beta-D-Glucosidglucohydrolase, Amygdalase oder Gentobiase bezeichnet, hydrolysiert terminale, nicht-reduzierende beta-D-Glucosyl-Gruppen unter Freisetzung von beta-D-Glucose.

[0083] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mindestens eine Glycosidase (E.C. 3.2.1) ausgewählt aus endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4), beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21), exo-1,4-beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.74), Cellulose-1,4-beta-cellobiosidase (E.C. 3.2.1.176), exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) und Oligoxyloglucan-reduzierender endspezifischer Cellobiohydrolase (E.C. 3.2.1.150) sowie Mischungen dieser Enzyme.

[0084] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mindestens eine Glycosidase (E.C. 3.2.1) ausgewählt aus endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4), beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) und exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) sowie Mischungen dieser Enzyme.

[0085] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäß verwendete Zusammensetzung (G) eine Enzymmischung, umfassend mindestens eine endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4), mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) und mindestens ein Enzym, ausgewählt aus mindestens einer exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) und mindestens einer Oligoxyloglucan-reduzierenden endspezifischen Cellobiohydrolase (E.C. 3.2.1.150) sowie Mischungen hiervon, enthält.

[0086] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G) eine Enzymmischung, umfassend mindestens eine endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4), mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) und mindestens eine exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) enthält.

[0087] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G) eine Enzymmischung, umfassend mindestens eine endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4) in einer Gesamtmenge von 20 - 35 Gew.-%, mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) in einer Gesamtmenge von 15 - 25 Gew.-%, und - in einer Gesamtmenge von 25 - 35 Gew.-% - mindestens ein Enzym, ausgewählt aus mindestens einer exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) und mindestens einer Oligoxyloglucan-reduzierenden endspezifischen Cellobiohydrolase (E.C. 3.2.1.150) sowie Mischungen hiervon, enthält, wobei die Mengenangaben auf das Gesamtgewicht der Enzymmischung bezogen sind.

[0088] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G) eine Enzymmischung, umfassend mindestens eine endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4) in einer Gesamtmenge von 20 - 35 Gew.-%, mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) in einer Gesamtmenge von 15 - 25 Gew.-% und mindestens eine exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) in einer Gesamtmenge von 25 - 35 Gew.-% enthält, wobei sich die Mengenangaben auf das Gesamtgewicht der Enzymmischung beziehen.

[0089] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G) eine Enzymmischung, umfassend mindestens eine endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4) in einer Gesamtmenge von 20 - 35 Gew.-%, mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) in einer Gesamtmenge von 15 - 25 Gew.-%, weiterhin - in einer Gesamtmenge von 25 - 35 Gew.-% - mindestens ein Enzym, ausgewählt aus mindestens einer exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) und mindestens einer Oligoxyloglucan-reduzierenden endspezifischen Cellobiohydrolase (E.C. 3.2.1.150) sowie Mischungen hiervon, sowie in einer Gesamtmenge bis 100 Gew.-% mindestens ein weiteres Enzym mit Cellulase-Aktivität, enthält, wobei sich die Mengenangaben auf das Gesamtgewicht der Enzymmischung beziehen.

[0090] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G) eine Enzymmischung, umfassend mindestens eine endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4) in einer Gesamtmenge von 20 - 35 Gew.-%, mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) in einer Gesamtmenge von 15 - 25 Gew.-%, und mindestens eine exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) in einer Gesamtmenge von 25 - 35 Gew.-%, sowie in einer Gesamtmenge bis 100 Gew.-% mindestens ein weiteres Enzym mit Cellulase-Aktivität, enthält, wobei sich die Mengenangaben auf das Gesamtgewicht der Enzymmischung beziehen. Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Zusammensetzungen (G) enthalten, jeweils bezogen auf ihr Gewicht, mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) in einer Gesamtmenge von 0,0001 - 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,002 - 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,003 - 0,04 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,01 - 0,03 Gew.-%.

[0091] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G), bezogen auf ihr Gewicht, mindestens eine Glycosidase (E.C. 3.2.1), ausgewählt aus mindestens einer Cellulase, in einer Gesamtmenge von 0,0001 - 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,002 - 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,003 - 0,04 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,01 - 0,03 Gew.-%, enthält.

[0092] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G), bezogen auf ihr Gewicht, mindestens eine Glycosidase (E.C. 3.2.1), ausgewählt aus endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4), beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) und exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) sowie Mischungen dieser Enzyme, in einer Gesamtmenge von 0,0001 - 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,002 - 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,003 - 0,04 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,01 - 0,03 Gew.-%, enthält.

[0093] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (G), bezogen auf ihr Gewicht, mindestens eine Glycosidase (E.C. 3.2.1), ausgewählt aus mindestens einer endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4), mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) und mindestens einem Enzym, ausgewählt aus mindestens einer exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) und mindestens einer Oligoxyloglucan-reduzierenden endspezifischen Cellobiohydrolase (E.C. 3.2.1.150) sowie Mischungen hiervon, in einer Gesamtmenge von 0,0001 - 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 0,1

Gew.-%, weiter bevorzugt 0,002 - 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,003 - 0,04 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,01 - 0,03 Gew.-%, enthält.

[0094] In erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Zusammensetzungen (G) beträgt der Wassergehalt 40 - 99 Gew.-%, bevorzugt 50 - 97 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 - 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung (G).

f)iv)

[0095] In einer vierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden die mit Indigo gefärbten Keratinfasern nach dem Ausspülen des Färbemittels erneut für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten mit einer wässrigen Zusammensetzung (L), die Laccase (E.C. 1.10.3.2) enthält, gespült oder in einer wässrigen Zusammensetzung (L), die Laccase (E.C. 1.10.3.2) enthält, eingeweicht.

[0096] Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Zusammensetzungen (L) enthalten, jeweils bezogen auf ihr Gewicht, 0,0001 - 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 0,3 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,05 - 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,06 - 0,15 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,07 - 0,1 Gew.-% Laccase (E.C. 1.10.3.2).

[0097] In erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Zusammensetzungen (L) beträgt der Wassergehalt 40 - 99 Gew.-%, bevorzugt 50 - 97 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 - 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung (L).

f)v)

[0098] In einer vierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden die mit Indigo gefärbten Keratinfasern nach dem Ausspülen des Färbemittels erneut für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten mit einer wässrigen Zusammensetzung (AT), die, bezogen auf ihr Gewicht, 1 - 20 Gew.-% eines anionischen Tensids enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 - 6, gemessen bei 20°C, aufweist, gespült oder in einer wässrigen Zusammensetzung (AT), die, bezogen auf ihr Gewicht, 1 - 20 Gew.-% eines anionischen Tensids enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 - 6, gemessen bei 20°C, aufweist, eingeweicht.

[0099] Als anionische Tenside eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe, die eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe, beispielsweise eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe, und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 24 C-Atomen im Molekül aufweisen, mit Ausnahme von linearen und verzweigten Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und deren Salzen (Seifen). Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe, polyethoxylierte Ethercarbonsäuren, Acylsarcoside, Acyltauride, Acylisethionate, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 1 bis 6 Ethylenoxidgruppen, lineare Alkansulfonate, lineare alpha-Olefin-sulfonate, Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit bis zu 6 Doppelbindungen, alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren, C₈-C₂₀-Alkylsulfate und C₈-C₂₀-Alkylethersulfate mit 1 bis 15 Oxyethylgruppen, Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate, sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether, Ester von Weinsäure oder Zitronensäure mit ethoxylierten oder propoxylierten Fettalkoholen, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate, sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester, sowie Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate. Bevorzugte anionische Tenside sind ausgewählt aus C₈-C₂₀-Alkylsulfaten, C₈-C₂₀-Alkylethersulfaten und C₈-C₂₀-Ethercarbonsäuren, jeweils mit 8 bis 20 C-Atomen in der Alkylgruppe und 0 bis 12 Ethylenoxidgruppen im Molekül. Besonders bevorzugt ist Natriumlaureth(2)sulfat.

[0100] Die erfindungsgemäß verwendete Anionensid-Zusammensetzung (AT) hat einen pH-Wert im Bereich von 3 - 6, bevorzugt 4 - 5,5, besonders bevorzugt 4,5 - 5, jeweils gemessen bei 20°C.

Ausführungsbeispiele

[0101] Die nachstehend dargestellten Ausführungsbeispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn hierauf zu beschränken.

[0102] Die Farbdifferenz, auch als dE oder ΔE bezeichnet, lässt sich farbmetrisch 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. Alle nachfolgend dargestellten farbmetrischen Messungen wurden mit dem Farbmetrik-Gerät Spectraflash SF 600 von der Firma Datacolor durchgeführt.

[0103] 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.

[0104] 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:

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

[0105] Je größer der Wert für ΔE ist, desto stärker ausgeprägt ist die Farbdifferenz.

[0106] 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.

[0107] Der Farbabstand (ΔE) zwischen unbehandelter Strähne und behandelter Strähne wurde gemäß der nachfolgenden Formel berechnet:

$$\Delta E = \sqrt{(L_v - L_n)^2 + (a_v - a_n)^2 + (b_v - b_n)^2},$$

mit

L_v, a_v, b_v : Farbmetriewerte für unbehandelte Strähne

L_n, a_n, b_n : Farbmetriewerte für behandelte Strähne

[0108] Um 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.

[0109] Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Färbezusammensetzung (A) wurden 2,5 g Indigo-Pulver in 47,5 Gramm entmineralisiertem Wasser (5 Gew.-% der gesamten Dispersion) dispergiert. Nach 2 Minuten Rühren der Dispersion wurde eine Büffelbauchhaar-Strähne (Pinselkörper rund gebunden, ca. 8 cm freie Haare) 30 Minuten lang in die Färbezusammensetzung (A) gelegt und dabei gerührt (Flottenverhältnis: 50 Gramm Färbezusammensetzung auf 1 Gramm Haarsträhne, pH-Wert: 6,46 - 7,29). Anschließend wurde die Färbezusammensetzung (A) von den Strähnen abgewaschen, indem die Strähnen 30 Sekunden lang unter fließendem entionisiertem Wasser unter 20-maligem Kämmen gespült (20°C) wurden. Danach wurden die Haarsträhnen mit einem handelsüblichen Haartrockner in einem definierten Abstand ($d = 10 \text{ cm}$) und einer definierten Temperatur ($T = 80 \pm 5^\circ\text{C}$) unter 20-fachem Kämmen getrocknet.

[0110] Die Kontrollsträhnen wurden ebenfalls wie oben beschrieben behandelt und nicht weitergehend nachbehandelt.

[0111] Folgende Pflanzenrohstoffe wurden eingesetzt:

„C30-Indigo Leaves Powder“ (Indigofera tinctoria L.); pulverförmige Blätter von Indigofera tinctoria pH-Wert der 5 Gew.-%igen Dispersion in Wasser: 6,8 bis 7,2 (20°C)

Bezugsquelle: Couleurs de Plantes, rue de l'Arsenal, 17300 Rochefort, Frankreich oder

„Indigo Powder“ (Indigofera tinctoria L.); pulverförmige Blätter von Indigofera tinctoria pH-Wert der 5 Gew.-%igen Dispersion in Wasser: 6,8 bis 7,2 (20°C)

Bezugsquelle: Matha Exports International LLP, Ashram, Indien

[0112] Direkt anschließend, das heißt, innerhalb einer Zeit von null Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt 10 Sekunden bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 1 bis 5 Minuten, nach dem Trocknen der Strähnen erfolgte - außer für die Kontrollsträhnen - jeweils eine von fünf verschiedenen Nachbehandlungen, wie im Folgenden beschrieben.

f)i) Nachbehandlung mit Wasser

[0113] Eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens umfasst die Nachbehandlung der frisch Indigo-gefärbten Strähnen mit reinem, das heißt Zusatz-freiem, entmineralisiertem Wasser. Dafür wurden die frisch gefärbten Indigo-Strähnen in 50 ml entmineralisiertes Wasser (20°C, Flottenverhältnis: 50 Gramm Zusatz-freies entmineralisiertes Wasser auf 1 Gramm Haarsträhne) gegeben. Diese wurden für 1,5 Stunden darin gerührt und anschließend, wie vorstehend beschrieben, gekämmt und getrocknet.

[0114] Direkt nach der Nachbehandlung konnte im Vergleich zur Kontroll-Strähne ein etwas weniger grüner und etwas bläulicherer Farbton (ΔE 6,1) beobachtet werden.

[0115] Der ΔE -Wert zwischen den Mittelwerten der frisch gefärbten mit Wasser-Nachbehandlung und der Strähnen 14 Tage nach Färbung und Wasser-Nachbehandlung beträgt 1,8. Der entsprechende ΔE -Wert der Kontrollsträhnen zwischen beiden Messzeitpunkten beträgt 18,5. Die Unterschiede zwischen der Kontrollsträhne und den Strähnen mit Wassernachbehandlung sind im Folgenden aufgeführt (Einzelmessungen, Mittelwerte und ΔE -Werte siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: L*, a*, b*, ΔE -Werte (Mittelwerte) der Indigo-Färbungen mit Wasser-Nachbehandlung (erfindungsgemäß) und ohne Wasser-Nachbehandlung (Kontrolle)

Batch Name	CIE L Muster	CIE a Muster	CIE b Muster
Tag 0 (direkt nach Färbung)			
Indigo-Färbung ohne Wassernachbehandlung (Kontrolle)	45,4	-13,0	-6,8
Indigo-Färbung mit Wassernachbehandlung (erfindungsgemäß)	43,1	-7,4	-7,4
Unterschied Kontrolle und Wasser-Strähne: $\Delta E = 6,1$			
Tag 14			
Indigo-Färbung ohne Wassernachbehandlung (Kontrolle)	36,0	1,4	-13,6
Indigo-Färbung mit Wassernachbehandlung (erfindungsgemäß)	42,5	-6,2	-8,6
Unterschied Kontrollsträhnen und Wasser-Strähnen:		$\Delta E = 11,2$	
Unterschied Wasser-Strähnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 1,8$	
Unterschied Kontrollsträhnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 18,5$	

[0116] Auch nach 14 Tagen sind die mit Wasser nachbehandelten Strähnen blau gefärbt und zeigen einen deutlich weniger ausgeprägten Rotton/Lilaton als die Kontrollsträhnen (siehe Tabelle 1). Durch die Nachbehandlung mit Wasser wird die Bildung des Rotstichs nach 14 Tagen deutlich vermindert bzw. aufgehalten.

[0117] Durch die Wasser-Nachbehandlung wird von Beginn an ein klarerer Blauton erzielt. Nach der Färbung der Strähne bleibt das Farbergebnis mit einem ΔE von 1,8 konstanter und stabiler als die Kontrollsträhne mit einem ΔE von 18,5.

f)ii) Nachbehandlung mit Cystein

[0118] Eine zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens umfasst die Nachbehandlung der frisch Indigo-gefärbten Strähnen mit einer wässrigen Cystein-Lösung (C).

[0119] Dafür wurden 0,5 g (R)-(+)-Cystein in 49,5 Gramm entmineralisiertem Wasser (1 Gew.-% der gesamten Lösung, pH-Wert: 5,47) gelöst, 2 Minuten gerührt und die frisch gefärbten Indigo-Strähnen hinzugegeben

(Flottenverhältnis: 50 Gramm Cystein-Lösung (C) auf 1 g Haarsträhne). Diese wurden für 30 Minuten darin gerührt und anschließend, wie vorstehend beschrieben, gekämmt und getrocknet.

[0120] Direkt nach der Nachbehandlung konnte im Vergleich zur Kontroll-Strähne ein etwas weniger grüner und etwas bläulicherer Farbton (ΔE 6,3) beobachtet werden.

[0121] Der ΔE -Wert zwischen den Mittelwerten der frisch gefärbten mit Cystein-Nachbehandlung und der Strähnen 14 Tage nach Färbung und Cystein-Nachbehandlung beträgt 3,9. Der entsprechende ΔE -Wert der Kontrolle zwischen beiden Messzeitpunkten beträgt 18,5. Die Unterschiede zwischen der Kontrollsträhne und den Strähnen mit Cystein-Nachbehandlung sind im Folgenden aufgeführt (Einzelmessungen, Mittelwerte und ΔE -Werte siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-, ΔE -Werte (Mittelwerte) der Indigo-Färbungen mit Cystein-Nachbehandlung (erfindungsgemäß) und ohne Cystein-Nachbehandlung (Kontrolle)

Batch Name	CIE L Muster	CIE a Muster	CIE b Muster
Tag 0 (direkt nach Färbung)			
Indigo-Färbung ohne Cystein-Nachbehandlung (Kontrolle)	45,4	-13,0	-6,8
Indigo-Färbung mit Cystein-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	47,8	-7,7	-9,3
Unterschied Kontrolle und Cystein-Strähne: $\Delta E = 6,3$			
Tag 14			
Indigo-Färbung ohne Cystein-Nachbehandlung (Kontrolle)	36,0	1,4	-13,6
Indigo-Färbung mit Cystein-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	46,6	-4,1	-10,0
Unterschied Kontrollsträhnen und Cystein-Strähnen:		$\Delta E = 12,5$	
Unterschied Cystein-Strähnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 3,9$	
Unterschied Kontrollsträhnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 18,5$	

[0122] Auch nach 14 Tagen ist die mit Cystein nachbehandelte Strähne blau gefärbt und zeigt einen deutlich weniger ausgeprägten Rotton/Lilaton als die Kontrollsträhne (siehe Tabelle 2). Durch die Nachbehandlung mit Cystein wird die Bildung des Rotstichs nach 14 Tagen deutlich vermindert bzw. aufgehalten.

[0123] Durch die Nachbehandlung mit 1 Gew.-% Cystein in wässriger Lösung wird von Beginn an ein klarerer Blauton erzielt. Im Verlauf nach der Färbung der Strähne bleibt das Farbergebnis mit einem ΔE von 3,9 stabiler als die Kontrollsträhne mit einem ΔE von 18,5.

f)iii) Nachbehandlung mit Glycosylase

[0124] Eine dritte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens umfasst die Nachbehandlung der frisch Indigo-gefärbten Strähnen mit einer wässrigen Zusammensetzung (G), die mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) enthält.

[0125] Zur Herstellung der Zusammensetzung (G) wurde eine Glycosylasen-Mischung (E.C. 3.2) eingesetzt, die von der Firma Novozymes bezogen wurde, im Folgenden als „Cellulase-Blend“ bezeichnet. Diese Enzymmischung umfasste mindestens eine endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4) in einer Gesamtmenge von 20 - 35 Gew.-%, mindestens eine beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) in einer Gesamtmenge von 15 - 25 Gew.-%, weiterhin mindestens ein Enzym, ausgewählt aus mindestens einer exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) und mindestens einer Oligoxyloglucan-reduzierenden endspezifischen Cellobiohydrolase (E.C. 3.2.1.150) sowie Mischungen hiervon in einer Gesamtmenge von 25 - 35 Gew.-%, sowie in einer Gesamtmenge bis 100 Gew.-% mindestens ein weiteres Enzym mit Glycosylase-Aktivität, wobei sich die Mengenangaben auf das Gesamtgewicht der Enzymmischung beziehen. Der Enzym-Aktivsubstantzgehalt im verwendeten Rohstoff, der als wässrige Zusammensetzung vorlag, betrug 190 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, das heißt 19 Gew.-%. Weiterhin

enthielt der „Cellulase-Blend“, bezogen auf sein Gewicht, 66 Gew.-% Wasser und 15 Gew.-% einer Sucrose/D-Glucose-Mischung.

[0126] Zur Herstellung der Zusammensetzung (G) wurden 100 µl „Cellulase-Blend“ mit entmineralisiertem Wasser auf 50 Gramm Lösung (0,038 Gew.-% Enzymgehalt, pH 7 (20°C)) aufgefüllt, 2 Minuten gerührt und die frisch gefärbten Indigo-Strähnen hinzugegeben (Flottenverhältnis: 50 Gramm Lösung auf 1 Gramm Haarsträhne). Diese wurden für 30 Minuten darin gerührt und anschließend, wie vorstehend beschrieben, gekämmt und getrocknet.

[0127] Direkt nach der Nachbehandlung konnte im Vergleich zur Kontroll-Strähne ein etwas weniger grüner Farbton (ΔE 4,1) beobachtet werden.

[0128] Der ΔE -Wert zwischen den Mittelwerten der frisch gefärbten Cellulase-nachbehandelten Strähnen und den Cellulase-nachbehandelten Strähnen 14 Tage nach Färbung und Cellulase-Nachbehandlung beträgt 4,8. Der entsprechende ΔE -Wert der Kontrolle zwischen beiden Messzeitpunkten beträgt 18,5. Die Unterschiede zwischen der Kontrollsträhne und den Strähnen mit Zugabe von Cellulase sind im Folgenden aufgeführt (Einzelmessungen, Mittelwerte und ΔE -Werte siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-, ΔE -Werte [Mittelwerte] der Indigo-Färbungen mit Cellulase-Nachbehandlung (erfindungsgemäß) und ohne Cellulase-Nachbehandlung (Kontrolle)

Batch Name	CIE L Muster	CIE a Muster	CIE b Muster
Tag 0 (direkt nach Färbung)			
Indigo-Färbung ohne Cellulase-Nachbehandlung (Kontrolle)	45,4	-13,0	-6,8
Indigo-Färbung mit Cellulase-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	45,0	-8,9	-6,9
Unterschied Kontrolle und Cellulase-Strähne: $\Delta E = 4,1$			
Tag 14			
Indigo-Färbung ohne Cellulase-Nachbehandlung (Kontrolle)	36,0	1,4	-13,6
Indigo-Färbung mit Cellulase-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	43,3	-5,0	-9,1
Unterschied Kontrollsträhnen und Cellulase-Strähnen:		$\Delta E = 10,7$	
Unterschied Cellulase-Strähnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 4,8$	
Unterschied Kontrollsträhnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 18,5$	

[0129] Auch nach 14 Tagen ist die mit Cellulase nachbehandelte Strähne blau gefärbt und zeigt einen deutlich weniger ausgeprägten Rotton/Lilaton als die Kontrollsträhne (siehe Tabelle 3). Durch die Nachbehandlung mit Cellulase wird die Bildung des Rotstichs nach 14 Tagen deutlich vermindert bzw. aufgehalten.

[0130] Durch die Cellulase-Nachbehandlung wird von Beginn an ein klarerer Blauton erzielt. Im Verlauf nach der Färbung der Strähne bleibt das Farbergebnis mit einem ΔE von 4,8 stabiler als die Kontrollsträhne mit einem ΔE von 18,5.

f)iv) Nachbehandlung mit Laccase

[0131] Eine vierte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens umfasst die Nachbehandlung der frisch Indigo-gefärbten Strähnen mit einer wässrigen Zusammensetzung (L), die Laccase (E.C. 1.10.3.2) enthält.

[0132] Zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung (L) wurde eine wässrige Laccase-Zubereitung (E.C. 1.10.3.2) von der Firma Novozymes eingesetzt, die einen Aktivsubstanzgehalt von 6,25 Gew.-% aufwies.

[0133] Zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung (L) wurden 600 µl Laccase-Zubereitung mit entmineralisiertem Wasser auf 50 Gramm (0,075 Gew.-% Enzymgehalt, pH 7 (20°C)) aufgefüllt, 2 Minuten lang gerührt und die frisch gefärbten Indigo-Strähnen hinzugegeben (Flottenverhältnis: 50 Gramm Laccase-Lösung (L) auf 1 g Haarsträhne). Diese wurden für 30 Minuten darin gerührt und anschließend, wie vorstehend beschrieben, gekämmt und getrocknet.

[0134] Direkt nach der Nachbehandlung konnte im Vergleich zur Kontroll-Strähne ein etwas weniger grüner und etwas bläulicherer Farbton (ΔE 4,6) beobachtet werden. Der ΔE -Wert zwischen den Mittelwerten der frisch gefärbten, mit Laccase nachbehandelten Strähnen und den mit Laccase nachbehandelten Strähnen 14 Tage nach Färbung und Laccase-Nachbehandlung beträgt 7,0. Der entsprechende ΔE -Wert der Kontrolle zwischen beiden Messzeitpunkten beträgt 18,5. Die Unterschiede zwischen der Kontrollsträhne und den Strähnen mit Zugabe von Laccase sind im Folgenden aufgeführt (Einzelmessungen, Mittelwerte und ΔE -Werte siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: L*, a*, b*, ΔE -Werte [Mittelwerte] der Indigo-Färbungen mit Laccase-Nachbehandlung (erfindungsgemäß) und ohne Laccase-Nachbehandlung (Kontrolle)

Batch Name	CIE L Muster	CIE a Muster	CIE b Muster
Tag 0 (direkt nach Färbung)			
Indigo-Färbung ohne Laccase-Nachbehandlung (Kontrolle)	45,4	-13,0	-6,8
Indigo-Färbung mit Laccase-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	45,7	-8,4	-7,1
Unterschied Kontrolle und Laccase-Strähne: $\Delta E = 4,6$			
Tag 14			
Indigo-Färbung ohne Laccase-Nachbehandlung (Kontrolle)	36,0	1,4	-13,6
Indigo-Färbung mit Laccase-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	42,7	-2,8	-10,0
Unterschied Kontrollsträhnen und Laccase-Strähnen:		$\Delta E = 8,7$	
Unterschied Laccase-Strähnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 7,0$	
Unterschied Kontrollsträhnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 18,5$	

[0135] Nach 14 Tagen ist die mit Laccase nachbehandelte Strähne blau gefärbt und zeigt einen weniger ausgeprägten Rotton/Lilaton als die Kontrollsträhne (siehe Tabelle 4). Durch die Nachbehandlung mit Laccase wird die Bildung des Rotstichs nach 14 Tagen vermindert.

[0136] Durch die Laccase-Nachbehandlung wird von Beginn an ein klarerer Blauton erzielt. Im Verlauf nach der Färbung der Strähne bleibt das Farbergebnis mit einem ΔE von 7,0 stabiler als die Kontrollsträhne mit einem ΔE von 18,5.

f)v) Nachbehandlung mit saurer Aniontensid-Lösung

[0137] Eine fünfte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens umfasst die Nachbehandlung der frisch Indigo-gefärbten Strähnen mit einer wässrigen Zusammensetzung (AT), die, bezogen auf ihr Gewicht, 1 - 20 Gew.-% eines anionischen Tensids enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 - 6, gemessen bei 20°C, aufweist.

[0138] Zur Herstellung der wässrigen Zusammensetzung (AT) wurde eine wässrige Lösung von 12,5 Gew.-% Natriumlaurethsulfat hergestellt, die mit Citronensäure auf einen pH-Wert von 4,5 (20°C) eingestellt war, und die frisch gefärbten Indigo-Strähnen hinzugegeben (Flottenverhältnis: 50 Gramm Aniontensid-Lösung (AT) auf 1 g Haarsträhne). Diese wurden für 30 Minuten darin gerührt und anschließend, wie vorstehend beschrieben, gekämmt und getrocknet.

[0139] Direkt nach der Aniontensid-Nachbehandlung konnte im Vergleich zur Kontroll-Strähne ein etwas weniger grüner und etwas bläulicherer Farbton (ΔE 6,8) beobachtet werden.

[0140] Der ΔE -Wert zwischen den Mittelwerten der frisch gefärbten mit dem Aniontensid nachbehandelten und ebendieser Strähnen 14 Tage nach Färbung und Nachbehandlung beträgt 6,1. Der entsprechende ΔE -Wert der Kontrolle zwischen beiden Messzeitpunkten beträgt 18,5. Die Unterschiede zwischen der Kontrollsträhne und den Strähnen mit Waschversuch-Nachbehandlung sind im Folgenden aufgeführt (Einzelmessungen, Mittelwerte und ΔE -Werte siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-, ΔE -Werte [Mittelwerte] der Indigo-Färbungen mit Aniontensid-Nachbehandlung (erfindungsgemäß) und ohne Aniontensid-Nachbehandlung (Kontrolle)

Batch Name	CIE L Muster	CIE a Muster	CIE b Muster
Tag 0 (direkt nach Färbung)			
Indigo-Färbung ohne Aniontensid-Nachbehandlung (Kontrolle)	45,4	-13,0	-6,8
Indigo-Färbung mit Aniontensid-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	43,9	-6,9	-9,5
Unterschied Kontrolle und Aniontensid-Strähne: $\Delta E = 6,8$			

Tag 14			
Indigo-Färbung ohne Aniontensid-Nachbehandlung (Kontrolle)	36,0	1,4	-13,6
Indigo-Färbung mit Aniontensid-Nachbehandlung (erfindungsgemäß)	41,0	-1,4	-11,6
Unterschied Kontrollsträhnen und Aniontensid-Strähnen:		$\Delta E = 6,1$	
Unterschied Aniontensid-Strähnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 6,6$	
Unterschied Kontrollsträhnen Tag 0 und Tag 14:		$\Delta E = 18,5$	

[0141] Nach 14 Tagen ist die mit Aniontensid nachbehandelte Strähne blau gefärbt und zeigt einen weniger ausgeprägten Rotton/Lilaton als die Kontrollsträhne (siehe Tab. 5s). Durch die Aniontensid-Nachbehandlung wird die Bildung des Rotstichs nach 14 Tagen vermindert. Durch die Aniontensid-Nachbehandlung wird von Beginn an ein klarerer Blauton erzielt. Im Verlauf nach der Färbung der Strähne bleibt das Farbergebnis mit einem ΔE von 6,6 stabiler als die Kontrollsträhne mit einem ΔE von 18,5.

Patentansprüche

1. 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 produzierendes Pflanzenpulver i) enthält, frei ist von Cystein und einen pH-Wert von 2,0 bis 10,0, bevorzugt von 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 8,0, außerordentlich bevorzugt von 6,0 bis 7,4, 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,
- f) direkt anschließend innerhalb einer Zeit von null Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt 10 Sekunden bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 1 bis 5 Minuten, Behandeln der Keratinfasern mit einem der folgenden Nachbehandlungsschritte:
 - f)i. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit Zusatz-freiem Wasser für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 - f)ii. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Cystein-Lösung (C), die einen pH-Wert

unterhalb von 7,5 gemessen bei 20°C, aufweist, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 f)iii. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Zusammensetzung (G), die mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) enthält, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 f)iv. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Zusammensetzung (L), die Laccase (E.C. 1.10.3.2) enthält, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,
 f)v. Spülen oder Einweichen der Keratinfasern mit einer wässrigen Zusammensetzung (AT), die, bezogen auf ihr Gewicht, 1 - 20 Gew.-% eines anionischen Tensids enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3 - 6, gemessen bei 20°C, aufweist, für einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten, wobei in dem Verfahren kein Wasserstoffperoxid und keine Ionen und Verbindungen von Metallen, die von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen verschieden sind, eingesetzt werden.

2. Färbeverfahren nach Anspruch 1, **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.

3. Färbeverfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Indigo 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 produzierende(n) Pflanze(n) bevorzugt aus der Gattung Indigofera und insbesondere aus Indigofera tinctoria ausgewählt ist/sind.

4. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver der Indigo 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. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver der Indigo 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. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung (A) mindestens ein Indigo 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 der Zusammensetzung (A), enthält.

7. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung (A) 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 der Zusammensetzung (A), enthält.

8. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Cystein-Lösung (C) in Schritt f)ii), bezogen auf ihr Gewicht, 0,1 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 - 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 - 1 Gew.-% Cystein enthält.

9. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung (A) 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 der Zusammensetzung (A), enthält.

10. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Cystein-Lösung (C) einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis 7,1, bevorzugt von 4,0 bis 7,0, besonders bevorzugt von 5,0 bis 6,6, außerordentlich bevorzugt von 5,5 bis weniger als 6,5, aufweist, jeweils gemessen bei 20°C.

11. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-10, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt f)iii) die mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) ausgewählt ist aus mindestens einer Glycosidase (E.C. 3.2.1).
12. Färbeverfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Glycosidase (E.C. 3.2.1) ausgewählt ist aus mindestens einer Cellulase.
13. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Glycosidase (E.C. 3.2.1) oder mindestens eine Cellulase ausgewählt ist aus endo-1,4-beta-Glucanase (E.C. 3.2.1.4), beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.21), exo-1,4-beta-Glucosidase (E.C. 3.2.1.74), Cellulose-1,4-beta-cellobiosidase (E.C. 3.2.1.176), exo-1,4-beta-D-Glucanase (E.C. 3.2.1.91) und Oligoxyloglucan-reduzierende endspezifische Cellobiohydrolase (E.C. 3.2.1.150) sowie Mischungen dieser Enzyme.
14. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung (G), bezogen auf ihr Gewicht, mindestens eine Glycosylase (E.C. 3.2) in einer Gesamtmenge von 0,0001 - 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 0,1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,002 - 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,003 - 0,04 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,01 - 0,03 Gew.-%, enthält.
15. Färbeverfahren nach einem der Ansprüche 1-14, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt f)iv) die Zusammensetzung (L), bezogen auf ihr Gewicht, 0,0001 - 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 0,3 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,05 - 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,06 - 0,15 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,07 - 0,1 Gew.-% Laccase (E.C. 1.10.3.2) enthält.

Es folgen keine Zeichnungen