

(19)



(11)

EP 1 978 840 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.07.2016 Patentblatt 2016/27

(51) Int Cl.:
A45D 19/18 (2006.01) A45D 19/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07702713.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/000240

(22) Anmeldetag: **12.01.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/087978 (09.08.2007 Gazette 2007/32)

(54) **HILFSMITTEL ZUR MODISCHEN FARBVERÄNDERUNG KERATINHALTIGER FASERN**
AUXILIARY AGENT FOR STYLISHLY COLOURING KERATIN-CONTAINING FIBRES
ADJUVANT POUR LE CHANGEMENT DE COULEUR TENDANCE DE FIBRES KÉRATINIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **01.02.2006 DE 102006004958**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.2008 Patentblatt 2008/42

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: **ELBERG, Emilie**
40479 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 390 689 US-A- 4 020 854
US-A- 4 357 951

EP 1 978 840 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Färbung menschlicher Haare, in welchem unter Verwendung einer Folie mit gekennzeichnetem Lochraster gezielt einige Strähnen des Kopfhaars ausgewählt und anschließend mit einem Farbveränderungsmittel einer Farbveränderung unterworfen werden. Weiterhin ist eine Verpackungseinheit (Kit), enthaltend mindestens Farbveränderungsmittel, sowie besagte Abdeckungsfolie und eine daraus gefertigte Kopfabdeckung Gegenstand der Erfindung.

[0002] Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen vier Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich zwar durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet.

[0003] Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterozyklische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

[0004] Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Tolylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2-hydroxy-ethyl)-N,N'-bis(4-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.

[0005] Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcin-derivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

[0006] Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintritt.

[0007] Schließlich hat weiteres Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden.

[0008] Eine weitere Möglichkeit keratinhaltige Fasern zu färben, bietet die Verwendung von Färbemitteln, die eine Kombination aus Komponente

A Verbindungen, die eine reaktive Carbonylgruppe enthalten mit Komponente

B Verbindungen, ausgewählt aus (a) CH-aciden Verbindungen, (b) Verbindungen mit primärer oder sekundärer

Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen, (c) Aminosäuren, (d) aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden

enthalten. Die entsprechende Färbemethode (im folgenden Oxofärbung genannt) wird beispielweise in den Druckschriften WO-A1-99/18916, WO-A1-00/38638, WO-A1-01/34106 und WO-A1-01/47483 beschrieben. Die resultierenden Färbungen besitzen teilweise Farbechtheiten auf der keratinhaltigen Faser, die mit denen der Oxidationsfärbung vergleichbar sind. Das mit der schonenden Oxofärbung erzielbare Nuancenspektrum ist sehr breit und die erhaltene Färbung weist oftmals eine akzeptable Brillanz und Farbtiefe auf. Die vorgenannten Komponenten A und B, im weiteren als Oxofarbstoffvorprodukte bezeichnet, sind im allgemeinen selbst keine Farbstoffe, und eignen sich daher jede für sich genommen allein nicht zur Färbung keratinhaltiger Fasern. In Kombination bilden sie in einem nichtoxidativen Prozess Farbstoffe aus. Unter Verbindungen der Komponente B können allerdings auch entsprechende Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und/oder Kupplertyp mit oder ohne Einsatz eines Oxidationsmittels Verwendung finden. Somit läßt sich die Methode der Oxofärbung ohne weiteres mit dem oxidativen Färbesystem kombinieren.

[0009] Zur Aufhellung keratinhaltiger Fasern werden sogenannte Bleichmittel verwendet. Letztere enthalten Oxidationsmittel, welche auf den natürlichen Haarfarbstoff Melanin und gegebenenfalls auf in der Faser befindliche synthetische Farbstoffe oxidativ einwirken und dadurch eine Farbveränderung und optimalerweise eine Aufhellung der Haarfarbe verursachen. Die Grundlagen der Blondier- und oxidativen Färbeverfahren sind dem Fachmann bekannt und in einschlägigen Monographien, z.B. von K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, 1989, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, oder W. Umbach (Hrg.), Kosmetik, 2. Auflage, 1995, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, zusammenfassend beschrieben.

[0010] Der modebewusste Verbraucher sucht zur Durchführung einer kosmetischen Farbveränderung seines Kopfhaaars entweder einen Frisör auf, oder wird selbst die Farbveränderung seines Kopfhaaars mittels Selbstapplikation der Farbveränderungsmittel vollziehen. Die Selbstapplikation stellt insbesondere dann hohe Anforderungen an den Verbraucher, wenn ausgewählte Bereiche des Kopfhaaars farbverändert werden sollen. Dies ist insbesondere bei einer Strähnchenapplikation der Fall. Probleme bei der Strähnchenapplikation wirken sich häufig sichtbar auf die Inhomogenität in der Strähnchendichte und somit negativ auf den Gesamteindruck des Färbeergebnisses aus. Das Färbeergebnis wirkt nicht harmonisch und unprofessionell.

Ein harmonisches Bild einer Strähnchenfrisur bietet sich dem Betrachter genau dann, wenn die farbakzentuierten Strähnchen gleichmäßig über den gesamten Kopfhhaarbereich verteilt sind.

Ein besonders effektives Hilfsmittel für eine Selbstapplikation bietet die Verwendung einer Abdeckungsfolie des Kopfhaaars, die insbesondere in Form einer sogenannten Strähnchenhaube Anwendung findet. Die Abdeckungsfolie verfügt über ein über die Oberfläche der Folie, bzw. der Haube, verteiltes Lochraster. Mit einem weiteren Hilfsmittel in Form einer Häkelnadel ("Strähnchenzieher") werden Haarsträhnen, durch die Löcher der Haube hindurchgezogen. Diese Haarsträhnen werden dann unter Verwendung eines entsprechenden kosmetischen Mittels in ihrer Farbe verändert. Eine Strähnchenhaube nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 ist aus der US 4 357 951 A bekannt.

Allerdings bleibt die Anwendung der Strähnchenhaube besonders während der Selbstapplikation nicht ohne Nachteile. Der Verbraucher empfindet es als äußerst problematisch, dass die Löcher in der Abdeckungsfolie mit dem Strähnchenzieher nur durch probieren ungezielt aufzuspüren sind. Gleichfalls soll der Verbraucher je nach gewünschter Intensität des Strähnchenlooks, die Strähnchendichte über den gesamten Kopfhhaarbereich gleichmäßig bestimmen können. Der Zeitaufwand für die Durchführung sollte ebenfalls durch eine neue Technik reduziert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein zeitsparendes Verfahren bereitzustellen, welches dem Anwender, insbesondere im Rahmen der Selbstapplikation, ermöglicht, über den gesamten Kopfhhaarbereich gleichmäßig Strähnchen zu selektieren und diese in der Farbe zu verändern. Endergebnis soll eine homogen und harmonisch wirkende Farbveränderung sein, deren Intensität des Strähnchenlooks durch gezielte Beeinflussung der Strähnchendichte über den gesamten Kopfhhaarbereich einstellbar ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß der Anwender in kürzerer Zeit zu einem entsprechend verbesserten Farbveränderungsergebnis kommt, wenn die erfindungsgemäße Abdeckungsfolie verwendet wird.

[0011] Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine Abdeckungsfolie, die ein über die Oberfläche der Folie verteiltes Lochraster aufweist, in welchem die Löcher in sich abwechselnden Lochreihen 1 und Lochreihen 2 angeordnet sind, wobei jedes Loch des Lochrasters der Abdeckungsfolie sichtbar und/oder tastbar mit einer Lochkennzeichnung, ausgewählt aus einer von insgesamt drei verschiedenen Lochkennzeichnungen a, b und c, gekennzeichnet ist, mit der Maßgabe, dass

Lochreihe 1 entlang einer Vorzugsrichtung zu mindestens 80 % eine sich wiederholende Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b" enthält und

die Lochreihe 2 entlang derselben Vorzugsrichtung zu mindestens 80 % eine sich wiederholende Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a" enthält.

[0012] Eine Lochreihe ist erfindungsgemäß definiert als eine Menge von Löchern, die sich entlang einer gedachten Linie entweder ausgehend von einem Punkt auf einer Kante der Abdeckungsfolie entlang der Oberfläche der Abdeckungsfolie zu einem anderen Punkt auf einer Kante der Abdeckungsfolie, und/oder entlang des Umfangs von konzentrischen Dreiecken, Vierecken, Fünfecken etc. bis Kreisen oder Ellipsoiden, die sich um einen Punkt auf der Oberfläche der Abdeckungsfolie anordnen. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn diese gedachte Linie gerade ist. Eine Kante markiert definitionsgemäß das Ende der Fläche der Abdeckungsfolie.

[0013] Unter einer Vorzugsrichtung ist erfindungsgemäß eine Richtung entlang der gedachten Linie einer Lochreihe zu verstehen.

[0014] Die Löcher sind bevorzugt rund.

[0015] Die Löcher des Lochrasters haben bevorzugt einen Durchmesser von 0.1 bis 1.25 mm, insbesondere von 0.1 bis 0.75 mm.

[0016] Der Lochabstand wird vom Mittelpunkt des Lochs zum Mittelpunkt des Nachbarlochs entlang der Lochreihe bestimmt. Der Lochabstand benachbarter Löcher entlang der Lochreihe liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 mm.

[0017] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn entlang jeder Lochreihe des Lochrasters alle benachbarten Löcher einen äquidistanten Lochabstand besitzen. Dabei ist es wiederum bevorzugt, wenn der Betrag des Abstands zweier benachbarter Löcher entlang einer der beiden Lochreihen 1 oder 2 ein Produkt aus dem Abstand zweier benachbarter Löcher entlang der jeweils anderen Lochreihe mit einer ganzen Zahl größer Null ist.

[0018] Das Mengenverhältnis der Löcher mit den Lochkennzeichnungen a zu den Löchern mit den Lochkennzeichnungen b auf der Oberfläche der Abdeckungsfolie liegt bevorzugt im Bereich von 1 zu 1,4 bis 1 zu 1,7. Besonders bevorzugt beträgt dieses Verhältnis 1 zu 1,5.

[0019] Das Mengenverhältnis der Löcher mit den Lochkennzeichnungen a zu den Löchern mit den Lochkennzeichnungen c auf der Oberfläche der Abdeckungsfolie liegt bevorzugt im Bereich von 2,2 zu 1 bis 1,8 zu 1. Besonders bevorzugt beträgt dieses Verhältnis 2 zu 1.

[0020] Das Mengenverhältnis der Löcher mit den Lochkennzeichnungen a zu den Löchern mit den Lochkennzeichnungen b zu den Löchern mit den Lochkennzeichnungen c auf der Oberfläche der Abdeckungsfolie beträgt ganz besonders bevorzugt 2 zu 3 zu 1.

[0021] Der Art der Markierung der Lochkennzeichnungen ist keine Grenze gesetzt. Es können als sichtbare Markierungen in verschiedene Formen (wie z.B. Quadrat, Kreis, Kreuz, Gitter und Stern) und/oder Markierungen unterschiedlicher Farben als Lochkennzeichnung verwendet werden. Bevorzugt werden Markierungen unterschiedlicher Farben, wie beispielsweise rot, grün und blau, als Lochkennzeichnung verwendet. Diese Markierungen werden wiederum bevorzugt als Umrandung des Lochs auf der Folie, zum Beispiel durch drucken oder kleben, aufgebracht. Gleichfalls können tastbare Markierungen (haptische Markierungen) angebracht werden. Als haptische Markierungen dienen am Lochbereich lokalisierte Erhebungen oder Senkungen der Folienoberfläche, wie beispielsweise geprägte oder aufgeklebte oder aufgeschweißte Noppen, Rillen, Kegel oder Kugeln. Dabei ist jeder Lochkennzeichnung a, b und c jeweils eine haptische Markierung zuzuordnen. Insbesondere sind solche haptischen Markierungen günstig, wenn der Verbraucher die Strähnen an Bereichen setzen will, die selbst mit einem Spiegel schlecht einzusehen sind, wie z.B. der Hinterkopf.

[0022] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn eine Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a" der Lochreihe 1 und eine Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b" der unmittelbar folgenden Lochreihe 2 gegenüberliegende Seiten eines Vierecks bilden, in dessen Fläche kein Loch mit Lochkennzeichnung liegt wobei keiner der innenliegenden Eckwinkel des Vierecks kleiner als 45° ist. Die Lochkennzeichnungsreihenfolge liest sich in dem Viereck im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn entlang des Umfangs "Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b". Das gebildete Viereck ist bevorzugt ein Rechteck. Es ist bevorzugt, wenn mindestens 80 % der Fläche des gesamten Lochrasters, besonders bevorzugt mindestens 90 % der Fläche des gesamten Lochrasters aus besagten Vierecken aufgebaut wird.

[0023] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß die Lochreihen sich nicht schneiden.

[0024] In einer speziellen Ausführungsform sind die Lochreihen parallel angeordnet. Es ist bevorzugt, wenn dabei die Lochreihen untereinander den gleichen Abstand besitzen. Ganz besonders bevorzugt sind im Rahmen dieser speziellen Ausführungsform die Abstände der benachbarten Löcher entlang jeder Lochreihe und die Abstände der Lochreihen gleich.

[0025] Beispiele für Ausschnitte aus Abdeckungsfolien mit erfindungsgemäßigem Lochraster sind den Figuren 5 und 6 zu entnehmen. Die Lochkennzeichnung a entspricht in diesen Figuren dem Stern *. Die Lochkennzeichnung b entspricht in diesen Figuren dem Pluszeichen +. Die Lochkennzeichnung c entspricht in diesen Figuren dem Gitterzeichen #. In

Figur 5 beschreibt eine Lochreihe eine Wellenbewegung. Die Lochreihen 1 und 2 sind zueinander parallel. In Figur 6 beschreibt eine Lochreihe eine Gerade. Die Lochreihen 1 und 2 sind zueinander parallel. Die Lochkennzeichnungsfolgen "Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a" und die Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b" bilden in den Abbildungen 5 und 6 die Seiten eines ein Vierecks, das im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn entlang seines Umfangs die Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b" besitzt.

[0026] Die Abdeckungsfolien bestehen bevorzugt aus Materialien, die mit kosmetischen Farbveränderungsmitteln kompatibel sind, wie beispielsweise aus Polyethylen oder Polyvinylchlorid. Es ist möglich, die Abdeckungsfolie einlagig, oder mehrlagig, das heißt aus zwei oder mehr übereinanderliegenden Folienschichten, zu fertigen. Eine mehrlagige Ausführungsform der Abdeckungsfolie besteht bevorzugt aus zwei Folienschichten. Diese Folienschichten werden bevorzugt entlang der Kanten geklebt, gerändelt, genäht oder verschweißt. Gemäß zweilagiger Ausführungsform weist eine der Folienschichten bevorzugt keine vorgefertigten Löcher auf. Die andere Folienschicht trägt das bereits vorgestanzte Lochraster. Die Lochkennzeichnung kann sowohl auf der Folienschicht mit Lochraster, als auch auf der Folienschicht ohne vorgestanztem Lochraster angebracht sein, wobei die Lochkennzeichnungen bevorzugt auf der Folienschicht mit dem vorgestanzten Lochraster angebracht sind.

[0027] Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist eine Kopfbedeckung zur Abdeckung menschlicher Haare in Form einer Haube, welche mindestens eine Abdeckungsfolie des ersten Erfindungsgegenstandes enthält. Die besagte Abdeckungsfolie nimmt insbesondere den Teil der Haube ein, der bei Benutzung mit dem Kopfhaar in Kontakt kommt.

[0028] Die Haube hat bevorzugt die Gestalt eines Schiffchens oder eines Helms. Besonders bevorzugt ist die Helmform.

[0029] Ganz besonders bevorzugt ist eine Haube, wie sie in den Fig. 1 bis 4 abgebildet wird. Die Haube enthält zwei Seitenteile (1) und (2) sowie einen Mittelteil (3) und gegebenenfalls einen Schirmteil (4). Diese Teile sind an deren Kontaktstellen bevorzugt durch eine geschweißte und/oder genähte Naht (8) und (9) miteinander verbunden. Die Nähte und die außenliegenden Ränder der Teile (1), (2), (3) und (4) sind bevorzugt mit einem Saum umsäumt. Der Saum besteht bevorzugt aus dem Material der außenliegenden Folie. Zumindest die Teile (1), (2) und (3) der Haube werden aus der (bevorzugt zweilagigen) Abdeckungsfolie des ersten Erfindungsgegenstandes gefertigt.

Handelt es sich um die zweilagige Ausführungsform, besitzt bevorzugt die äußere Folienschicht ein vorgestanztes Lochraster, die innere Folienschicht weist keine Löcher auf. Beide übereinanderliegenden Folienschichten werden zum einen durch die Verbindungsnaht der Teile (1), (2) und (3), sowie zum anderen durch den Saum miteinander verbunden. Die Haube deckt, wenn sie über den Kopf gezogen wird, den Hinterkopf ab und besitzt vorne eine Öffnung für das Gesicht (siehe Fig. 2, der "Frontansicht"). Am oberen Teil des Gesichtsfeldes ist gegebenenfalls der Schirmteil (4) befestigt. Die äußere Kante der Teile (1), (2) und (3) und gegebenenfalls der Rand des Schirmteils werden wie zuvor beschrieben durch einen Saum eingefasst. Der Saum kann am unteren Bereich des Gesichtsfeldes über den Rand der Haube hinaus verlängert werden und bildet rechts und links die Bänder (5) und (6), mit denen die Haube am Kopf durch Zusammenknoten der Bänder unter dem Kinn befestigt werden kann. Fig. 2 und Fig. 4 zeigen einen Gummizug (7), welcher entlang der unteren Kante des Mittelteils (3) eingearbeitet werden kann. Durch den Gummizug wird ein straffer Sitz der Haube gewährleistet. Die Haube passt sich mit Hilfe des Gummizuges besser an unterschiedliche Kopfgrößen an.

[0030] Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Färbung menschlicher Haare, in welchem

- A in einem ersten Schritt das Kopfhaar mit einer Kopfbedeckung gemäß zweitem Erfindungsgegenstand abgedeckt wird,
 B anschließend durch gekennzeichnete Löcher der Kopfbedeckung Haarsträhnen gezogen werden,
 C auf die Haarsträhnen ein Farbveränderungsmittel aufgetragen und nach einer Einwirkzeit Z1 wieder abgespült wird,
 D die Kopfbedeckung entfernt wird,

wobei im Schritt B

- (i) für den Erhalt einer geringen Strähndichte die Haarsträhnen überwiegend durch Löcher mit der Lochkennzeichnung c gezogen werden,
 (ii) für den Erhalt einer mittleren Strähndichte die Haarsträhnen überwiegend durch Löcher mit der Lochkennzeichnung a gezogen werden,
 (iii) für den Erhalt einer hohen Strähndichte die Haarsträhnen überwiegend durch Löcher mit der Lochkennzeichnung b gezogen werden.

[0031] Als "überwiegend" ist eine Benutzungsquote der besagten Lochkennzeichnungskombination definiert, in der mindestens 90 %, insbesondere mindestens 95 %, der in Schritt B verwendbaren möglichen Löcher der ausgewählten Lochkennzeichnungskombination benutzt wurden und der Rest entweder nicht genutzt oder durch Auswahl von Löchern mit falscher Lochkennzeichnung genutzt wurde.

[0032] In Schritt B werden Faserbündel bzw. Haarsträhnen beispielsweise mit einem Strähnchenzieher durch die Löcher der Haube hindurchgezogen.

[0033] Es wird ein schärferer Kontrastübergang bewirkt, wenn die Haare trocken sind und das Farbveränderungsmittel in Schritt C auf das trockene Haar appliziert wird.

[0034] Die Strähnchen werden im Schritt C entweder vollständig oder partiell mit dem Farbveränderungsmittel behandelt. Bei einer vollständigen Behandlung werden vollständig farbveränderte Strähnchen erhalten. Bei einer partiellen Behandlung lassen sich beispielsweise die Faserspitzen oder andere ausgewählte Bereiche des Faserbündels selektiv nuancieren.

[0035] Das Farbveränderungsmittel wird zur vollständigen Behandlung bevorzugt mit den Händen unter Verwendung von entsprechend geeigneten Schutzhandschuhen auf die selektierten Fasersträhnen appliziert werden. Das Farbveränderungsmittel kann prinzipiell auch mit einem Applikator, wie beispielsweise einer Bürste oder einem Pinsel auf die zur Nuancierung vorgesehenen Strähnchen aufgetragen werden, insbesondere dann, wenn eine partielle Farbveränderung gewünscht ist.

[0036] Die Einwirkzeit Z1 beträgt bevorzugt 5 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt 20 bis 45 Minuten.

[0037] Das Farbveränderungsmittel enthält in einem kosmetischen Träger mindestens eine farbverändernde Komponente.

[0038] Das erfindungsgemäß eingesetzte Farbveränderungsmittel enthält einen kosmetischen Träger. Solche Träger sind beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die insbesondere für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Inhaltsstoffe in eine pulverförmige oder auch tablettenförmige Formulierung zu integrieren, welche vor der Anwendung in Wasser gelöst wird. Die Träger können insbesondere wässrig oder wässrig-alkoholisch sein.

[0039] Ein wässriger Träger enthält mindestens 50 Gew.-% Wasser.

[0040] Unter wässrig-alkoholischen Trägern sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die Farbveränderungsmittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

[0041] Die farbverändernde Komponente wird bevorzugt ausgewählt

(a) aus mindestens einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Typ der Entwicklerkomponenten und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einer Kupplerkomponente

und/oder

(b) aus Oxofarbstoffvorprodukten

und/oder

(c) aus mindestens einem direktziehenden Farbstoff

und/oder

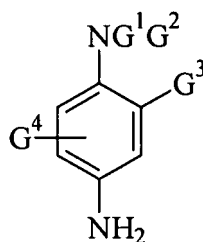
(d) aus mindestens einer Vorstufe naturanaloger Farbstoffe

und/oder

(e) aus mindestens einem Oxidationsmittel und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einem Bleichverstärker.

[0042] Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterozyklische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

[0043] Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (Ent1)



(Ent1)

wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁-bis C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G² steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁-bis C₄)-alkylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Acetylaminoalkoxyrest, einen C₁- bis C₄- Mesylaminoalkoxyrest oder einen C₁- bis C₄-Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G⁴ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest oder
- wenn G³ und G⁴ in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

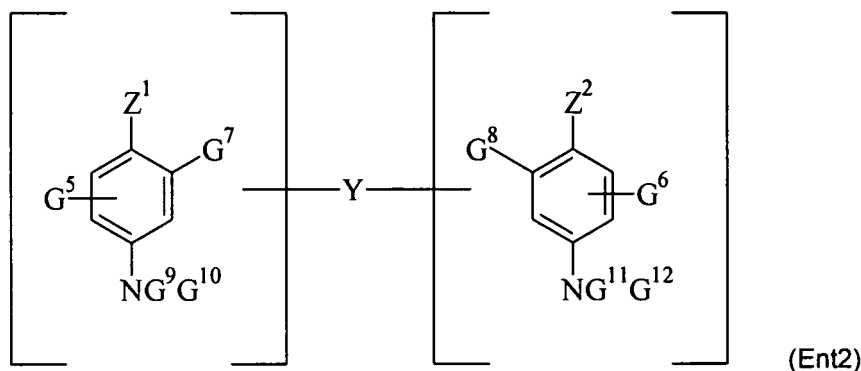
[0044] Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C₁- bis C₄-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C₁- bis C₄-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C₁-bis C₄-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (Ent1) sind insbesondere die Aminogruppen, C₁- bis C₄-Monoalkylaminogruppen, C₁-bis C₄-Dialkylaminogruppen, C₁- bis C₄-Trialkylammoniumgruppen, C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

[0045] Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (Ent1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylamoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

[0046] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (Ent1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

[0047] Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

[0048] Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Farbveränderungsmitteln gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (Ent2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

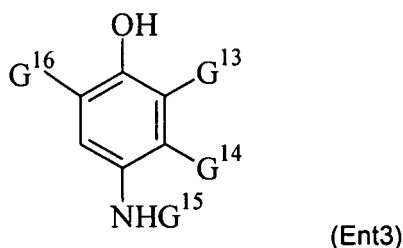
- Z¹ und Z² stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH₂-Rest, der gegebenenfalls durch einen C₁- bis C₄-Alkylrest, durch einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder C₁- bis C₈-Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- G⁵ und G⁶ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C₁-bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- G⁷, G⁸, G⁹, G¹⁰, G¹¹ und G¹² stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest,
- mit den Maßgaben, dass
- die Verbindungen der Formel (Ent2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (Ent2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

[0049] Die in Formel (Ent2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

[0050] Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (Ent2) sind insbesondere: N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylen-diamin, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethyldiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenyldiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0051] Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (Ent2) sind N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

[0052] Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (Ent3)



wobei:

- G¹³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C₁- bis C₄)-alkylaminorest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkyl-(C₁-bis C₄)-aminoalkylrest oder einen (Di-C₁- bis C₄-Alkylamino)-(C₁- bis C₄)-alkylrest, und
- G¹⁴ steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁-bis C₄)-alkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest oder einen C₁- bis C₄-Cyanoalkylrest,
- G¹⁵ steht für Wasserstoff, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Po-

lyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und

- G¹⁶ steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

[0053] Die in Formel (Ent3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

[0054] Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (Ent3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethyl-phenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(α,β-dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0055] Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (Ent3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,p-dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol.

[0056] Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

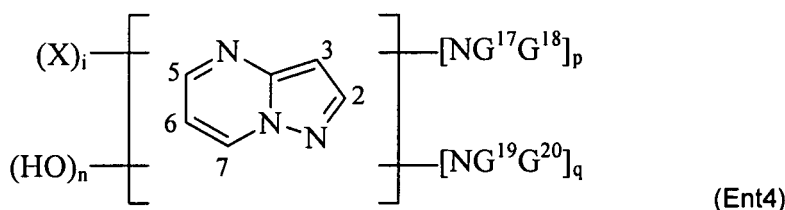
[0057] Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterozyklischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

[0058] Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(β-Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

[0059] Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

[0060] Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740 931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-(β-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

[0061] Bevorzugte Pyrazolopyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der folgenden Formel (Ent4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



wobei:

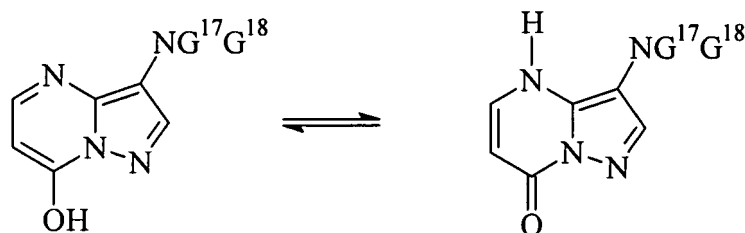
- G¹⁷, G¹⁸, G¹⁹ und G²⁰ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen (C₁- bis C₄)-Alkylamino-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen Di-[(C₁- bis C₄)-alkyl]-(C₁- bis C₄)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkyl- oder einen Di-(C₁- bis C₄)-[Hydroxyalkyl]-(C₁- bis C₄)-aminoalkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen Aryl-Rest,

einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkylamino-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen Di-[(C₁- bis C₄)-alkyl]- (C₁- bis C₄)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkyl- oder einen Di-(C₁- bis C₄-hydroxyalkyl)aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C₁- bis C₄-Alkyl- oder Di-(C₁- bis C₄-hydroxyalkyl)aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,

- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
 - p hat den Wert 0 oder 1,
 - q hat den Wert 0 oder 1 und
 - n hat den Wert 0 oder 1,
- mit der Maßgabe, dass
- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
 - wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ und NG¹⁹G²⁰ belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
 - wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ (oder NG¹⁹G²⁰) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

[0062] Die in Formel (Ent4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

[0063] Wenn das Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin der obenstehenden Formel (Ent4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



[0064] Unter den Pyrazolo[1,5-a]pyrimidinen der obenstehenden Formel (Ent4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomeres Gleichgewicht vorhanden ist.

[0065] Die Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine der obenstehenden Formel (Ent4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

[0066] Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcin-derivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate sowie heterozyklische Verbindungen verwendet.

[0067] Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluorä-

cetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,

- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxy-ethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}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 und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol

sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

[0068] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin und die physiologisch verträglichen Salzen der vorgenannten Verbindungen.

[0069] Die Farbveränderungsmittel enthalten die Entwicklerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Farbveränderungsmittel.

[0070] Die Farbveränderungsmittel enthalten die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Farbveränderungsmittel.

[0071] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Farbveränderungsmittel kann als farbverändernde Komponente in Form der Oxofarbstoffvorprodukte mindestens eine Kombination, aus mindestens einer Verbindung der Komponente

A Verbindungen, die eine reaktive Carbonylgruppe enthalten mit mindestens einer Verbindung der Komponente B Verbindungen, ausgewählt aus (a) CH-aciden Verbindungen, (b) Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen

enthalten.

[0072] Erfindungsgemäße Verbindungen mit einer reaktiven Carbonylgruppe (im Folgenden auch reaktive Carbonylverbindungen oder Komponente A genannt) besitzen mindestens eine Carbonylgruppe als reaktive Gruppe, welche mit den Verbindungen der Komponente B unter Ausbildung einer beide Komponenten verknüpfenden chemischen Bindung reagiert. Ferner sind erfindungsgemäß auch solche Verbindungen als Komponente A umfaßt, in denen die reaktive Carbonylgruppe derart derivatisiert bzw. maskiert ist, daß die Reaktivität des Kohlenstoffatoms der derivatisierten bzw. maskierten Carbonylgruppe gegenüber der Komponente B stets vorhanden ist. Diese Derivate sind bevorzugt Kondensationsverbindungen von reaktiven Carbonylverbindungen mit

12

den)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-Benzylidencyclopentanon, 2'-(4-Hydroxybenzyliden)-cyclopentanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclopentanon,

5-(4-Dimethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Diethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Methoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(2,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Piperidinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Morpholinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Pyrrolidinophenyl)penta-2,4-dienal,

6-(4-Dimethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Diethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Methoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(3,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(2,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Piperidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Morpholinophenyl)-hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Pyrrolidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on,

5-(4-Dimethylamino-1-naphthyl)penta-3,5-dienal, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-ethylcarbazol, 3-Acetyl-9-methylcarbazol, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazolaldehyd,

4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methylchinolinium, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-ethylchinolinium, 5-Formyl-1-benzylchinolinium-, 6-Formyl-1-benzylchinolinium-, 7-Formyl-1-benzylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-ethylchinolinium, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2'-Formylvinyl)-1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-benzimidazolium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-imidazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methyl-benzoxazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formyl-1-naphthyl)-3-methylbenzothiazolium-, 5-chlor-2-(4'-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-Salze, bevorzugt mit Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrachlorozinkat, Methylsulfat, Trifluormethansulfonat oder Tetrafluoroborat als Gegenion,

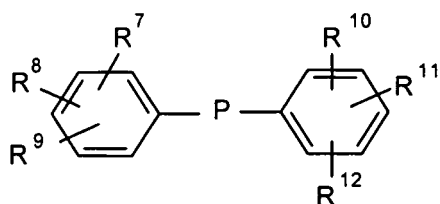
Isatin, 1-Methyl-isatin, 1-Allyl-isatin, 1-Hydroxymethyl-isatin, 5-Chlor-isatin, 5-Methoxy-isatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitro-isatin, 5-Sulfo-isatin, 5-Carboxy-isatin, Chinisatin, 1-Methylchinisatin, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden Verbindungen.

[0074] Als CH-acide werden im allgemeinen solche Verbindungen angesehen, die ein an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom tragen, wobei aufgrund von elektronenziehenden Substituenten eine Aktivierung der entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt wird. Unter CH-acide Verbindungen fallen erfindungsgemäß auch Enamine, die durch alkalische Behandlung von quaternierten N-Heterozyklen mit einer in Konjugation zum quartären Stickstoff stehenden CH-aciden Alkylgruppe entstehen.

[0075] Die CH-aciden Verbindungen der Komponente B sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 2,3-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1,2-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylbarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, 2-Cumaranon, 5-Hydroxy-2-cumaranon, 6-Hydroxy-2-cumaranon, 3-Methyl-1-phenylpyrazolin-5-on, Indan-1,2-dion, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, Benzoylacetanitril, 3-Dicyanmethylenindan-1-on, 2-Amino-4-imino-1,3-thiazolin-hydrochlorid, 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion, 2H-1,4-Benzoxazin-4H-3-on, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazoliumiodid, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazoliumiodid, 1-Ethyl-4-methyl-chinoliniumiodid, 1-Ethyl-2-methylchinoliniumiodid, 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methylchinoli-

nium-p-toluolsulfonat, und 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-p-toluolsulfonat.

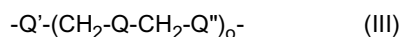
[0076] Bevorzugte primäre oder sekundäre aromatische Amine der Komponente B sind ausgewählt aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,3-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,4-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin, 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenol, 2,5-Diaminoanisol, 2,5-Diaminophenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-4-(2-hydroxy-ethoxy)phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 4-Methylaminophenol, 2-Methyl-5-aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Methyl-5-amino-4-chlorphenol, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 2-(Diethylaminomethyl)-4-aminophenol, 4-Amino-1-hydroxy-2-(2-hydroxyethylaminomethyl)-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-5-methyl-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-6-methyl-benzol, 2-Amino-5-acetamidophenol, 1,3-Dimethyl-2,5-diaminobenzol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, N,N-Dimethyl-3-aminophenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2,4-Diamino-5-(2-hydroxyethoxy)-toluol, 2,4-Diamino-5-methylphenol, 3,5-Diamino-2-methoxy-1-methylbenzol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 3,5-Diamino-2-methoxy-toluol, 2-Aminobenzoessäure, 3-Aminobenzoessäure, 4-Aminobenzoessäure, 2-Aminobenzoessäure, 2-Aminophenyllessigsäure, 3-Aminophenyllessigsäure, 4-Aminophenyllessigsäure, 2,3-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diaminobenzoessäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-Aminosalicylsäure, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-benzoessäure, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-Triaminobenzol, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 1-(2-Hydroxy-5-aminobenzyl)-2-imidazolidinon, 4-Amino-2-((4-[(5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl]piperazinyl)methyl)phenol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, aromatische Nitrile, wie 2-Amino-4-hydroxybenzonitril, 4-Amino-2-hydroxybenzonitril, 4-Aminobenzonitril, 2,4-Diaminobenzonitril, Nitrogruppenhaltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, [8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-azo]-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid, [8-[(4-Amino-3-nitrophenyl)-azo]-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid (Basic Brown 17), 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol, 1-Amino-2-nitro-4-[bis-(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Red Nr. 7), 2-Chlor-5-nitro-N-2-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-5-chlor-benzol (HC Red Nr. 10), 2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoessäure, 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppenhaltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der

- R⁷ für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkoxy- oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylgruppen substituiert sein kann, steht,
- R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁₋₄-Aminoalkyl- oder C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und
- P für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfoxy-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



in der

- Q eine direkte Bindung, eine CH₂- oder CHO-Gruppe bedeutet,
- Q' und Q'' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR¹³-Gruppe, worin R¹³ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine Hydroxy-C₁₋₄-alkylgruppe, wobei auch beide Gruppen zusammen mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können, bedeutet, die Gruppe O-(CH₂)_p-NH oder NH-(CH₂)_{p'}-O, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und
- o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfoxid, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenyldiamin und Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan.

[0077] Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

[0078] Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Diamino-pyridin, 2,5-Diaminopyridin, 2-(Aminoethylamino)-5-aminopyridin, 2,3-Diamino-pyridin, 2-Dimethylamino-5-aminopyridin, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-pyridin, 2,4,5-Triamino-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, N-[2-(2,4-Diaminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, N-[2-(4-Aminophenyl)aminoethyl]-N-(5-amino-2-pyridyl)-amin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 4,5,6-Triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Methylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,5-Diaminopyrimidin, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3,5-Diamino-1,2,4-triazol, 3-Aminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 1-Phenyl-4,5-diaminopyrazol, 1-(2-Hydroxyethyl)-4,5-diaminopyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol, 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin), 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 2-Aminochinolin, 3-Aminochinolin, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-Aminonicotinsäure, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-Aminoindazol, 6-Aminoindazol, 5-Aminobenzimidazol, 7-Aminobenzimidazol, 5-Aminobenzothiazol, 7-Aminobenzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholino-anilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-Aminoindol, 5-Aminoindol, 6-Aminoindol, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Weiterhin als heterocyclische Verbindungen können erfindungsgemäß die in der DE-U1-299 08 573 offenbarten Hydroxypyrimidine eingesetzt werden. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

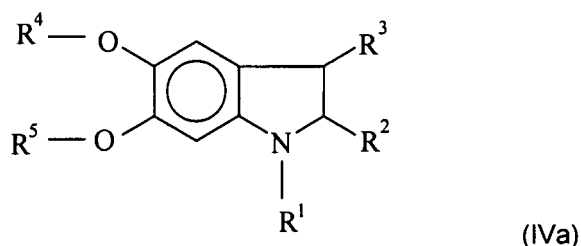
[0079] Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-Methylresorcin, 4-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-Methoxyphenol, 3-Methoxyphenol, 4-Methoxyphenol, 3-Dimethylaminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)phenol, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxy-phenylelessigsäure, 3,4-Dihydroxy-phenylelessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure und 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

[0080] Die Verbindungen der Komponente A und die Verbindungen der Komponente B werden vorzugsweise in dem Farbveränderungsmittel jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf

100 g des gesamten Farbveränderungsmittels, verwendet. Das molare Verhältnis von der Verbindung der Komponente A und der Verbindung der Komponente B kann im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegen, wobei vorzugsweise äquimolare Mengen eingesetzt werden. Das eigentliche Farbveränderungsmittel wird bei getrennter Lagerung der Komponenten A und B unmittelbar vor der Anwendung durch Mischen hergestellt.

[0081] Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt als Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Farbveränderungsmittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat.

[0082] Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IVa),



in der unabhängig voneinander

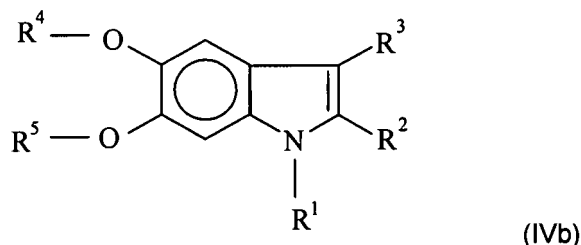
- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxy-alkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und
- R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

[0083] Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

[0084] Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IVb),



in der unabhängig voneinander

- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkyl-

gruppe, und

- R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

[0085] Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

[0086] Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

[0087] Bevorzugte direktziehende Farbstoffe, die als farbverändernde Komponente Verwendung finden, sind Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(β-hydroxyethyl)amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(β-hydroxyethyl)aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

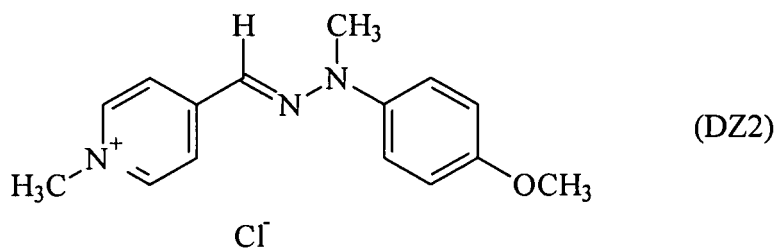
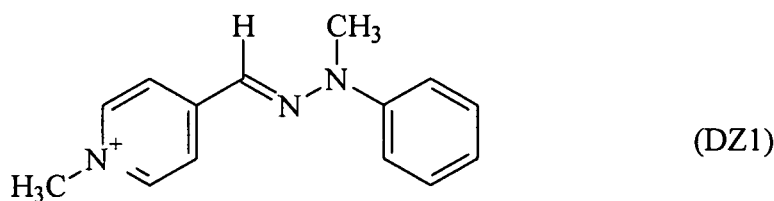
[0088] Ferner können die Farbveränderungsmittel des erfindungsgemäßen Verfahrens einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

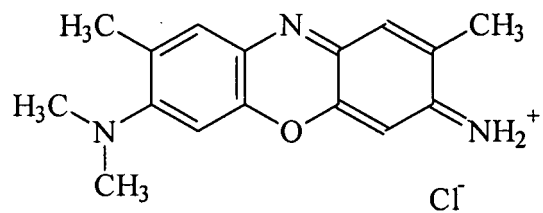
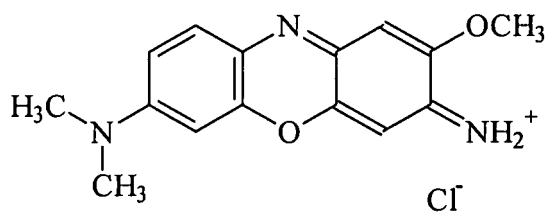
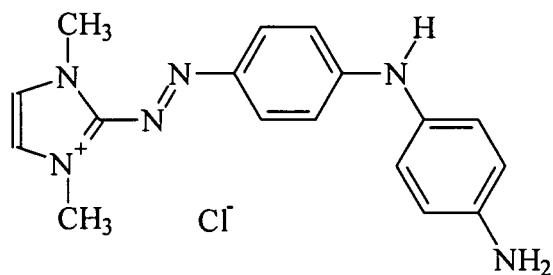
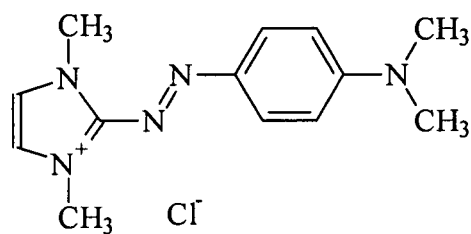
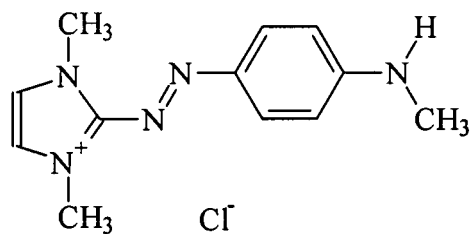
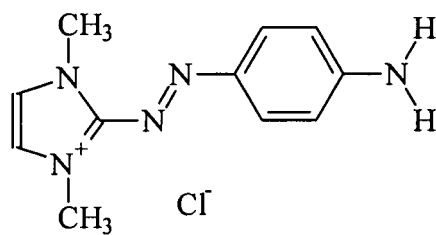
(a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,

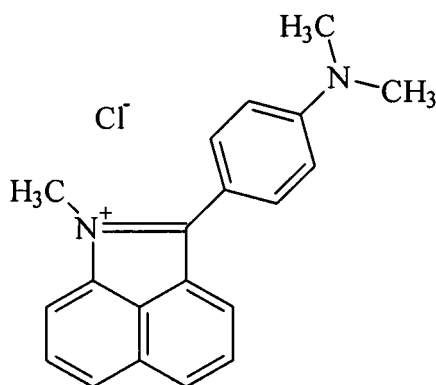
(b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie

(c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterozyklus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

[0089] Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:







(DZ9)

[0090] Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5), die auch unter den Bezeichnungen Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51 bekannt sind, sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c).

[0091] Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

[0092] Die Farbveränderungsmittel enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das anwendungsbereite Farbveränderungsmittel.

[0093] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

[0094] Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

[0095] Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

[0096] Eine oxidative Färbung kann generell in Gegenwart von Oxidationsfarbstoffvorprodukten grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt der natürlichen Pigmente des menschlichen Haars gewünscht ist. Dieser Aufhelleffekt kann unabhängig von der Färbemethode gewünscht sein. Die Gegenwart von Oxidationsfarbstoffvorprodukten ist demnach keine zwingende Voraussetzung für einen Einsatz von Oxidationsmitteln in den kosmetischen Zusammensetzungen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Als Oxidationsmittel kommt insbesondere Wasserstoffperoxid und/oder mindestens ein Anlagerungsprodukt davon, insbesondere an anorganische oder organische Verbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Magnesiumpercarbonat, Natriumpercarbamid, Polyvinylpyrrolidon- n H_2O_2 (n ist eine positive ganze Zahl größer 0), Harnstoffperoxid und Melaminperoxid in Frage. Das eigentliche Färbemittel wird bei getrennter Lagerung der Farbstoffvorprodukte und des Oxidationsmittels unmittelbar vor der Anwendung durch Mischen hergestellt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher das Farbveränderungsmittel vor der Applikation aus einer Zusammensetzung, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine farbverändernde Komponente, und einer weiteren Zusammensetzung, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel, gemischt.

[0097] Das eigentliche (oxidative) Haarfärbemittel wird zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung einer separaten Oxidationsmittelzusammensetzung mit der die farbverändernden Komponenten enthaltenen Zusammensetzung, bevorzugt im Gewichtsverhältnissbereich von 1 zu 4 bis 4 zu 1, insbesondere von 1 zu 2 bis 2 zu 1, hergestellt.

[0098] Erfindungsgemäß kann das Färbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z.B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme. Die Katalysatoren können auch in Gegenwart eines Oxidationsmittels verwendet werden.

[0099] Geeignete Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes oder in Form einer Komplexverbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung

der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

[0100] Geeignete Enzyme sind z.B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff die Oxidationsfarbstoffvorprodukte direkt oxidieren, wie beispielsweise die Laccasen, oder *in situ* geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z.B.

- Pyranose-Oxidase und z.B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,
- Glycerin-Oxidase und Glycerin,
- Pyruvat-Oxidase und Benztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholin-Oxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

[0101] Bei einer Anwendung von Oxidationsmitteln wird die anwendungsfertige Zubereitung zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung einer Zusammensetzung, enthaltend das Oxidationsmittel mit der Zusammensetzung, enthaltend die farbverändernden Komponenten, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Färbemittel in einem schwach alkalischen Milieu.

[0102] Für eine Farbveränderung mittels Aufhellung bzw. Bleichung der Haare werden bevorzugt neben den Oxidationsmitteln zusätzlich mindestens ein Bleichverstärker eingesetzt.

[0103] Bleichverstärker werden bevorzugt in Blondiermitteln zur Steigerung der Blondierwirkung des Oxidationsmittels, insbesondere des Wasserstoffperoxids, eingesetzt.

[0104] Als Bleichverstärker können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0105] Bleichverstärker sind bevorzugt Peroxoverbindungen. Unter die erfindungsgemäß bleichverstärkenden Peroxoverbindungen fallen keine Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxid an andere Komponenten und auch nicht Wasserstoffperoxid selbst. Die Auswahl der Peroxoverbindungen unterliegt darüber hinaus keinen Beschränkungen. Bevorzugte Peroxoverbindungen sind Peroxidisulfatsalze, Monopersulfatsalze, (insbesondere Ammoniumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat, Ammoniummonopersulfat, Kaliummonopersulfat, Natriummonopersulfat, Kaliumperoxidphosphat) und Peroxide (wie Bariumperoxid, Kalziumperoxid und Magnesiumperoxid). Unter diesen Peroxoverbindungen, die auch in Kombination eingesetzt werden können, sind erfindungsgemäß die anorganischen Verbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Peroxidisulfate, insbesondere Ammoniumperoxidisulfat.

[0106] Die Bleichverstärker sind in den erfindungsgemäß verwendeten anwendungsfertigen Farbveränderungsmitteln bevorzugt in Mengen von 5-30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 8-20 Gew.-%, enthalten.

[0107] Die Farbveränderungsmittel des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten, wenn sie als Bleichmittel fungieren, als bevorzugtes Alkalisierungsmittel mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus Ammoniak, Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxiden, -carbonaten, -hydrogencarbonaten, -hydroxycarbonaten, -metasilikaten und -carbaminen, sowie Alkaliphosphaten und Alkanolaminen, wie beispielsweise 2-Ethanolamin.

[0108] Das gebrauchsfertige Farbveränderungsmittel sollte in der Ausführungsform als Färb- bzw. Bleichmittel bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von pH 6 bis pH 12, insbesondere von pH 7,5 bis pH 11, aufweisen.

[0109] Die Farbveränderungsmittel können zusätzlich alle auf diesen Gebieten bekannten und üblicherweise verwendeten Wirk- und Hilfsstoffe enthalten.

[0110] In vielen Fällen enthalten die Farbveränderungsmittel zusätzlich mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden

auszuwählen.

[0111] Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-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 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- anionische Alkyloligoglykoside bzw. anionische Alkenyloligoglykosid-Derivate, ausgewählt aus Alkyl- und/oder Alkenyl-Oligoglykosidcarboxylaten, -sulfaten, -phosphaten und/oder -isethionaten, die sich von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden der allgemeinen Formel (V) ableiten,



mit der Bedeutung

R C₆₋₂₂-Alkyl oder C₆₋₂₂-Alkenyl,

G Glykoseinheit, die sich von einem Zucker mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableitet,

p Zahl von 1 bis 10,

insbesondere das Laurylglucosidcarboxylat, wie es als Plantapon® LGC von Cognis Deutschland erhältlich ist.

- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH₂-CH₂O)_x-CH₂-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremonoalkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel R-O(CH₂-CH₂O)_x-SO₃H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

[0112] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C₈-C₂₂-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

[0113] Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglykoside und deren ethoxilierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

[0114] Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R¹O-(Z)_x. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

[0115] Der Alkylrest R¹ enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt

sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0116] Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R¹ enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

[0117] Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R¹

- im wesentlichen aus C₈- und C₁₀-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₁₂- und C₁₄-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₈- bis C₁₆-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C₁₂- bis C₁₆-Alkylgruppen besteht.

[0118] Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

[0119] Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

[0120] Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, dass eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

[0121] Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

[0122] Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosal-
kyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacyl-
aminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18
C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevor-
zugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-
Derivat.

[0123] Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Al-
kylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylamino-
ethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

[0124] Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammonium-
verbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

[0125] Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bro-
mide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride,
z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldi-
methylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter
den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkyl-
ketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

[0126] Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch min-
destens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Es-
tersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und qua-

ternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepanex[®], Dehyquart[®] und Armocare[®] vertrieben. Die Produkte Armocare[®] VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart[®] F-75 und Dehyquart[®] AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

[0127] Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid[®] S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

[0128] Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

[0129] Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

[0130] Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat[®]100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

[0131] Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

[0132] Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

[0133] Ferner können die Farbveränderungsmittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinyl-pyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazolinium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaleine,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,

- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B₃, B₅, B₆, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin,
- Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien,

enthalten.

[0134] Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

[0135] Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Verpackungseinheit (Kit), enthaltend

- mindestens einen Container C1, enthaltend ein Farbveränderungsmittel und
- mindestens eine Kopfbedeckung des zweiten Erfindungsgegenstandes.

[0136] Das Farbveränderungsmittel liegt bevorzugt als Zweikomponentenprodukt in zwei Containern C1a und C1b in dem Kit vor. Wenn es sich um ein oxidatives Färbemittel handelt, befindet sich in Container C1a die sogenannte Färbecreme, welche in einem kosmetischen Träger die Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält, und im Container 1 b wird eine Wasserstoffperoxidhaltige Zusammensetzung aufbewahrt.

Wenn es sich um ein Färbemittel der Oxofärbung handelt, können die Verbindungen der Komponente A in Container C1a und die Verbindungen der Komponente B in Container C1b getrennt gelagert werden.

[0137] Die Container C1a und C1b können zwei eigenständige Behältnisse oder verschiedene Kammern innerhalb eines Zwei- oder Mehrkammerbehältnisses, beispielsweise einer Mehrkammertube, einer Mehrkammeraerosoldose oder einer Mehrkammerflasche, sein. Solche Behältnisse sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Während des Entnahmevorgangs aus einem Mehrkammerbehältnis kann vor oder nach dem Austritt des Inhalts aus besagtem Behältnis eine Mischung des jeweiligen Inhalts der einzelnen Kammern erfolgen.

[0138] Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Kit zusätzlich einen Container C2, enthaltend ein Konditionierungsmittel, umfassen.

[0139] Das Kit kann zusätzlich eine Gebrauchsanweisung enthalten, welche die Anwendung des Kits gemäß des Verfahrens des dritten Erfindungsgegenstandes vorschreibt.

[0140] Darüber hinaus kann das Kit zusätzlich optional Applikationshilfen, Anmischgefäße oder Schutzhandschuhe enthalten.

Patentansprüche

1. Abdeckungsfolie, die ein über die Oberfläche der Folie verteiltes Lochraster aufweist, in welchem die Löcher in sich abwechselnden Lochreihen 1 und Lochreihen 2 angeordnet sind, wobei jedes Loch des Lochrasters der Abdeckungsfolie sichtbar und/oder tastbar mit einer Lochkennzeichnung, ausgewählt aus einer von insgesamt drei verschiedenen Lochkennzeichnungen a, b und c, **gekennzeichnet ist, dadurch gekennzeichnet**, dass

Lochreihe 1 entlang einer Vorzugsrichtung zu mindestens 80 % eine sich wiederholende Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b" enthält

und

die Lochreihe 2 entlang derselben Vorzugsrichtung zu mindestens 80 % eine sich wiederholende Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a" enthält.

2. Abdeckungsfolie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** entlang jeder Lochreihe des Lochrasters alle benachbarten Löcher einen äquidistanten Lochabstand besitzen.
3. Abdeckungsfolie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Lochabstand benachbarter Löcher entlang der Lochreihe bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 mm liegt.
4. Abdeckungsfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mengenverhältnis der Löcher mit den Lochkennzeichnungen a zu Löchern mit den Lochkennzeichnungen b auf der Oberfläche der Abdeckungsfolie im Bereich von 1 zu 1,4 bis 1 zu 1,7, insbesondere bei 1 zu 1,5, liegt.
5. Abdeckungsfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mengenverhältnis der Löcher mit den Lochkennzeichnungen a zu Löchern mit den Lochkennzeichnungen c auf der Oberfläche der Abdeckungsfolie im Bereich von 2,2 zu 1 bis 1,8 zu 1, insbesondere bei 2 zu 1, liegt.
6. Abdeckungsfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung a / Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung a" der Lochreihe 1 und eine Lochkennzeichnungsfolge "Lochkennzeichnung b / Lochkennzeichnung c / Lochkennzeichnung b" der unmittelbar folgenden Lochreihe 2 gegenüberliegende Seiten eines Vierecks bilden, in dessen Fläche kein Loch mit Lochkennzeichnung liegt wobei keiner der innenliegenden Eckwinkel des Vierecks kleiner als 45° ist.
7. Kopfabdeckung zur Abdeckung menschlicher Haare in Form einer Haube, welche mindestens eine Abdeckungsfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
8. Kopfabdeckung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Haube zwei Seitenteile (1) und (2) sowie einen Mittelteil (3) und gegebenenfalls einen Schirmteil (4) enthält.
9. Verfahren zur Färbung menschlicher Haare, in welchem

A in einem ersten Schritt das Kopfhaar mit einer Kopfbedeckung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8 abgedeckt wird,
B anschließend durch gekennzeichnete Löcher der Kopfbedeckung Haarsträhnen gezogen werden,
C auf die Haarsträhnen ein Farbveränderungsmittel aufgetragen und nach einer Einwirkzeit Z1 wieder abgespült wird,
D die Kopfbedeckung entfernt wird,

wobei im Schritt B

- (i) für den Erhalt einer geringen Strähndendichte die Haarsträhnen überwiegend durch Löcher mit der Lochkennzeichnung c gezogen werden,
- (ii) für den Erhalt einer mittleren Strähndendichte die Haarsträhnen überwiegend durch Löcher mit der Lochkennzeichnung a gezogen werden,
- (iii) für den Erhalt einer hohen Strähndendichte die Haarsträhnen überwiegend durch Löcher mit der Lochkennzeichnung b gezogen werden.

10. Kit, enthaltend

- mindestens einen Container C1, enthaltend ein Farbveränderungsmittel und
- mindestens eine Kopfbedeckung nach einem der Ansprüche 7 oder 8.

Claims

1. A covering sheet which comprises a hole grid which is distributed over the surface of the sheet and in which the

holes are arranged alternately in hole row 1 and hole row 2, each hole of the hole grid of the covering sheet being visibly and/or tangibly **characterized by** a hole marking selected from one of a total of three different hole markings a, b and c, **characterized in that**

at least 80% of hole row 1 contains, along a preferred direction, a repeating hole marking sequence "hole marking a / hole marking b / hole marking a / hole marking b / hole marking c / hole marking b" and

at least 80% of hole row 2 contains, along the same preferred direction, a repeating hole marking sequence "hole marking b / hole marking c / hole marking b / hole marking a / hole marking b / hole marking a".

2. The covering sheet according to claim 1, **characterized in that** all adjacent holes have an equidistant hole spacing along each hole row of the hole grid.

3. The covering sheet according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the hole spacing of adjacent holes along the hole row is preferably in the range of from 5 to 20 mm.

4. The covering sheet according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the quantity ratio of the holes comprising hole markings a to holes comprising hole markings b on the surface of the covering sheet is in the range of between 1 to 1.4 and 1 to 1.7, in particular is 1 to 1.5.

5. The covering sheet according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the quantity ratio of the holes comprising hole markings a to holes comprising hole markings c on the surface of the covering sheet is in the range of between 2.2 to 1 and 1.8 to 1, in particular is 2 to 1.

6. The covering sheet according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** a hole marking sequence "hole marking a / hole marking b / hole marking a" of hole row 1 and a hole marking sequence "hole marking b / hole marking c / hole marking b" of the immediately following hole row 2 form opposing sides of a quadrilateral, in the face of which there is no hole comprising a hole marking, none of the inside corner angles of the quadrilateral being smaller than 45°.

7. A head covering for covering human hair in the form of a hood, which contains at least one covering sheet according to one of claims 1 to 7.

8. The head covering according to claim 7, **characterized in that** the hood contains two side parts (1) and (2) and a middle part (3) and optionally a peak part (4).

9. A method for coloring human hair, in which

A in a first step, the head hair is covered with a head covering according to claim 7 or 8,

B subsequently, hair strands are pulled through marked holes of the head covering,

C a color-changing agent is applied to the hair strands and rinsed off again after a reaction time Z1,

D the head covering is removed,

wherein, in step B,

(i) to obtain a low strand thickness, the hair strands are mainly pulled through holes having hole marking c,

(ii) to obtain an average strand thickness, the hair strands are mainly pulled through holes having hole marking a,

(iii) to obtain a high strand thickness, the hair strands are mainly pulled through holes having hole marking b.

10. A kit comprising

- at least one container C1 containing a color-changing agent, and
- at least one head covering according to claim 7 or 8.

Revendications

1. Film de revêtement qui comporte une trame de perforations, réparties sur la surface du film, dans laquelle les perforations sont disposés selon des rangées de perforations 1 et des rangées de perforations 2 alternées, chaque

perforation de la trame de perforation du film de revêtement étant caractérisée de façon visible et/ou palpable au moyen d'un repère de perforation, choisi parmi un total de trois repères de perforation différents a, b et c, **caractérisé en ce que**

5 la rangée de perforations 1 contient le long d'une direction préférée à au moins 80% une succession récurrente de repères de perforation « repère de perforation a/repère de perforation b/repère de perforation a/repère de perforation b/repère de perforation c »
et
10 la rangée de perforations 2 contient le long de la même direction préférentielle à au moins 80% une succession récurrente de repères de perforation « repère de perforation a/repère de perforation b/repère de perforation a/repère de perforation b/repère de perforation c ».

2. Film de revêtement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, le long de chaque rangée de perforations de la trame de perforations, toutes les perforations adjacentes sont espacées de façon équidistante.

15 3. Film de revêtement selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** des perforations adjacentes le long de la rangée de perforations présentent un espacement de préférence dans la gamme de 5 à 20 mm.

20 4. Film de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le rapport quantitatif perforations ayant les repères de perforation a sur perforations avec les repères de perforation b sur la surface du film de revêtement est dans la gamme allant de 1:1,4 à 1:1,7, et en particulier est de 1:1,5.

25 5. Film de revêtement selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le rapport quantitatif perforations avec les repères de perforations a sur perforations ayant les repères de perforation c sur la surface du film de revêtement est dans la gamme allant de 2,2:1 à 1,8:1, en particulier est de 2:1.

30 6. Film revêtement selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**une succession de repères de perforation « repère de perforation a/repère de perforation b/repère de perforation a » de la rangée de perforations 1 et une succession de repères de perforation « repère de perforation b/repère de perforation b/repère de perforation b » de la rangée immédiatement suivante 2 forment des côtés opposés d'un quadrilatère dont la surface ne comporte aucune perforation ayant un repère de perforation, aucun angle de coin intérieur du quadrilatère étant inférieur à 45°.

35 7. Couvre-tête destiné à couvrir des cheveux humains sous la forme d'un bonnet, qui comprend au moins un film de revêtement selon l'une des revendications 1 à 7.

8. Couvre-tête selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le bonnet contient deux parties latérales (1) et (2) et une partie centrale (3) et éventuellement une partie formant écran (4).

40 9. Procédé de coloration de cheveux humains, dans lequel,

A dans une première étape, les cheveux sont recouverts avec un couvre-tête selon l'une des revendications 7 ou 8,
B puis des mèches de cheveux sont tirées à travers des perforations repérées,
45 C une composition de changement de couleur est appliquée sur les mèches de cheveux et est rincée à nouveau après un temps d'action Z1,
D le couvre-tête est retiré,

dans l'étape B

50 (i) les mèches de cheveux sont tirées principalement à travers des perforations ayant le repère de perforation c pour obtenir une faible densité de mèches,
(ii) les mèches de cheveux sont tirées principalement à travers des perforations ayant le repère de perforation a pour obtenir une densité de mèches moyenne,
(iii) les mèches de cheveux sont tirées principalement à travers des perforations ayant le repère de perforation b pour obtenir une densité de mèches élevée.

10. Kit comprenant

EP 1 978 840 B1

- au moins un récipient C1 contenant une composition de changement de couleur et
- au moins un couvre-chef selon la revendication 7 ou 8.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

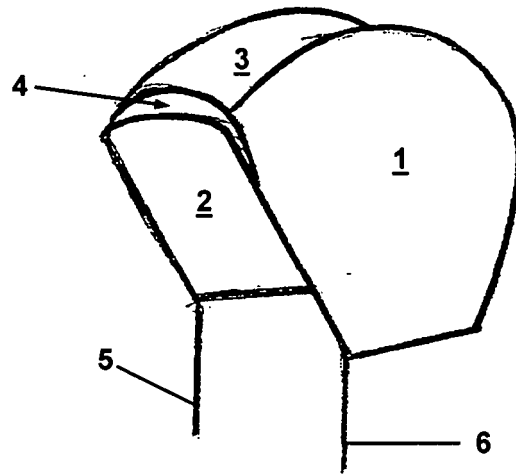


Fig.1

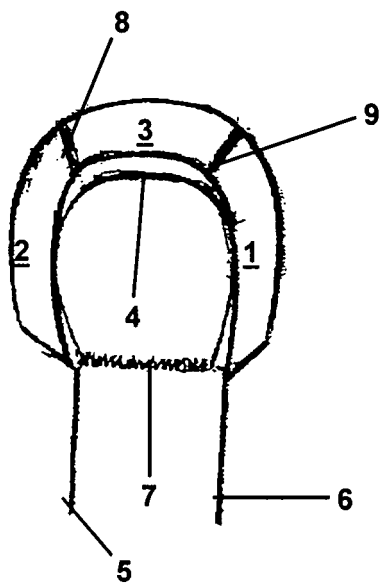


Fig.2

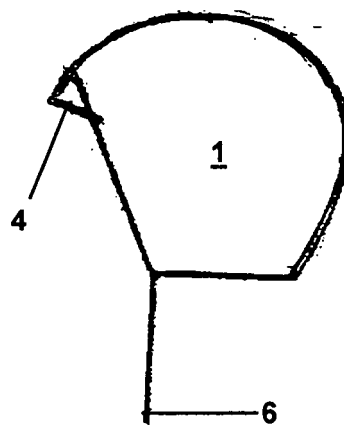


Fig.3

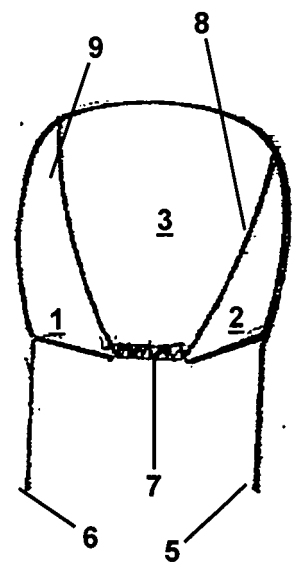
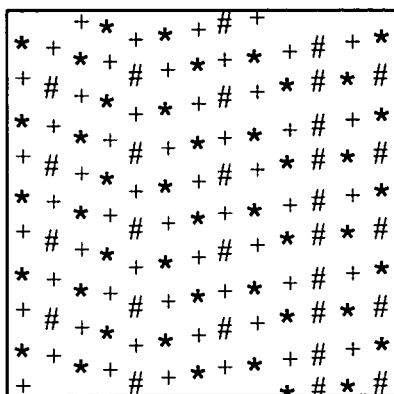
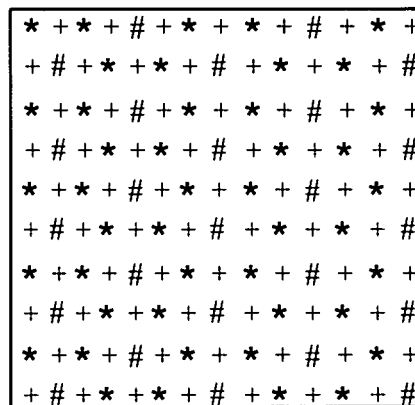


Fig.4



(Fig. 5)



(Fig. 6)

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 530229 B1 [0007]
- WO 9918916 A1 [0008]
- WO 0038638 A1 [0008]
- WO 0134106 A1 [0008]
- WO 0147483 A1 [0008]
- US 4357951 A [0010]
- GB 1026978 A [0058]
- GB 1153196 A [0058]
- DE 2359399 [0059]
- JP 02019576 A [0059]
- WO 9615765 A [0059]
- DE 3843892 [0060]
- DE 4133957 [0060]
- WO 9408969 A [0060]
- WO 9408970 A [0060]
- EP 740931 A [0060]
- DE 19543988 [0060]
- DE 29908573 U1 [0078]
- EP 998908 A2 [0088]
- DE 3725030 A [0111]
- DE 3723354 A [0111]
- DE 3926344 A [0111]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **VON K. SCHRADER.** Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1989 [0009]
- Kosmetik. Georg Thieme Verlag, 1995 [0009]
- **KH. SCHRADER.** Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika. Hüthig Buch Verlag, 1989 [0095] [0134]