



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-109215

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Agente colorante para el cabello que
contiene copolímeros de silicio orgánico con
grupos amino y grupos polioxiálquilenos, así como
su uso.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL A61K 7/13

71. SOLICITANTE Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien

DOMICILIO Düsseldorf, Alemania

74. APODERADO Luis Patiño Leyra

22. BOGOTÁ, D. C., 26 de Octubre de 2006

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

26-NOV-06

①

SOLICITUD DE :



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN

Dirección: Henkelstrasse 67,
40589 Düsseldorf, Alemania

Nacionalidad o Domicilio: Düsseldorf, Alemania
Lugar de Constitución: Alemania

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: LUIS PATIÑO LEYVA

Dirección Cra. 11a No. 94-76-Of. 308

Teléfono: 6161948

Fax: 6163976

E-mail: 3268670.

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número 2.930.616 TP 2698

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: KLEEN Astrid

Dirección: Fischers Allee 12b,

Nacionalidad o Domicilio: 22763 Hamburg, Alemania

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/013758

Fecha Diciembre 3 de 2004

Publicación Internacional No. WO 2005/102253 A1

Fecha Noviembre 3 de 2005

⑥ Título (54) AGENTE COLORANTE PARA EL CABELLO QUE CONTIENE COPOLÍMEROS DE SILICIO ORGÁNICO CON GRUPOS AMINO Y GRUPOS POLIOXIALQUILENO, ASÍ COMO SU USO.

⑦

Clasificación Internacional (51) A61K 7/13

⑧

PRIORIDAD:

SI



NO



(33) País de Origen

Alemania

(32) Fecha

Abril 28 de 2004

(31) Numero de Solicitud

10 2004 020 501.9

⑨

Comprobante de pago 06 - 82,119

Fecha Octubre 24 de 2006

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario , ver reverso de esta página.

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros Reporte de Búsqueda Internacional.

(11) FIGURA CARACTERISTICA

(12) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUIS PATIÑO LEYVA

FIRMA: 

C.C. 2.930.616 Bogotá T.P. 2698

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario , ver reverso de esta página.

Continuación nombre, dirección y domicilio de inventores:

<u>Nombre</u>	<u>Dirección</u>	<u>Domicilio</u>
ROHLAND Christa	Elsternnnweg 21,	40468 Dusseldorf, Alemania
SCHWARTZ Stephan	Breslaustr. 18,	22880 Wedel, Alemania
WEISHAUPT Sarah	Kornträgergang 12,	20355 Hamburg, Alemania

Otros anexos que se acompañan a la solicitud.

Formulario No. PCT/RO/101 correspondiente a la solicitud de patente internacional, con su traducción al castellano.

Formulario PCT/ISA/210 referente a Informe de Búsqueda Internacional.

Formulario PCT/RO/105 correspondiente a notificación de la referencia internacional y de la fecha de presentación internacional.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 82,119
FECHA : OCTUBRE 24 DE 2006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-109215- -00000-0000
Fec: 2006-10-26 16:58:03 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra 11 PATENTEMII
Fvm: 378 FAGENACIONALI
Adi 411 PRESENTACION Fechos: 135

***** CONSIGNACION *****

DEBITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
GUSTAVO HOLLNANN 6	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	48143655	23/10/2006	926,000.00
GUSTAVO HOLLNANN 6	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	50105007	24/10/2006	970,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

Ref.: 59166

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. November 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/102253 A1 ✓

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/013758**

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2004 (03.12.2004)

(25) Erfindungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 020 501.9 26. April 2004 (26.04.2004) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]**; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEIN, Astrid**
[DE/DE]; Fischers Allee 12b, 22763 Hamburg (DE).
ROHLAND, Christa [DE/DE]; Elsternweg 21, 40468
Düsseldorf (DE). **SCHWARTZ, Stephan** [DE/DE];
Breslaustr. 18, 22880 Wedel (DE). **WEISHAUPT, Sarah**
[DE/DE]; Kornitzergang 12, 20355 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, **CO**, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **HAIR DYE AGENT COMPRISING ORGANOSILICON COPOLYMERS WITH AMINO GROUPS AND
POLYOXYALKYLENE GROUPS AND USE THEREOF**

(54) Bezeichnung: **HAARFÄRBEMITTEL ENTHALTEND ORGANOSILIKON-COPOLYMERE MIT AMINOGRUPPEN UND
POLYOXYALKYLENGRUPPEN SOWIE DEREN VERWENDUNG**

(57) Abstract: The invention relates to organosilicon copolymers containing polyoxyalkylene blocks and polysiloxane blocks as
block co-polymers and at least two covalently bonded amino groups in the polymer main chain or at the chain ends used in agents
for oxidative colouring of keratin fibres, in particular, of human hair.

(57) Zusammenfassung: Organosilikon-Copolymere, die als Blockcopolymer Polyoxyalkylenblöcke, Polysiloxanblöcke und min-
destens zwei in der Polymerhauptkette oder an den Kettenenden kovalent gebundene Aminogruppen enthalten, werden in Mitteln
zur oxidativen Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare verwendet.

WO 2005/102253 A1

**HAARFÄRBEMITTEL ENTHALTEND ORGANOSILIKON-COPOLYMERE MIT AMINOGRUPPEN
UND POLYOXYALKYLENGRUPPEN SOWIE DEREN VERWENDUNG**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Organosilikon-Copolymeren in Mitteln zur oxidativen Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, derartige Mittel und Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare.

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.

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden so genannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, so genannte 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. Häufig werden auch Kombinationen von Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente so genannte 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 empfindlich, so dass eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintreten kann. Ein Nachteil derartiger temporärer Färbungen liegt darin begründet, dass diese

Färbungen sich zu dem natürlichen Haarton hinzu addieren und somit nur Nuancen ermöglichen, die dunkler als der Ausgangston sind. Daher werden auch Färbemittel auf Basis von direktziehenden Farbstoffen häufig in Kombination mit Oxidationsmittelzubereitungen angewendet, um neben der eigentlichen Färbung den Ausgangsfarbtönen der Fasern aufzuhellen.

Beide Prozesse bedingen daher den Einsatz starker Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Dies kann das zu färbende Haar schädigen. Diesen Schädigungen muss dann mit entsprechenden Pflegeprodukten entgegengewirkt werden.

Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung Kämmbarkeit, Halt und Fülle der Haare verbessert und die Splissrate verringert.

Die WO 99/09939 betrifft ein Haarkonditioniermittel, das unter anderem Polyoxoalkylenamin-Silikon-Copolymere enthält. Die Copolymere sind dabei vorzugsweise Blockcopolymer. In den Beispielen wird unter anderem ein Polyoxoalkylen-Aminosilikon-Copolymer des Typs $(AB)_n$ eingesetzt, das von OSI unter der Bezeichnung Silsoft® A 843 erhältlich ist. In der Schrift wird insbesondere auf Konditioniermittel eingegangen. Daneben wird pauschal auf Dauerwellmittel, Mittel zum Auflösen von Frisuren, Färbe- oder Entfärbemittel hingewiesen. Mittel zur oxidativen Haarfärbung sind nicht erwähnt.

WO 01/41721 betrifft kosmetische Zusammensetzungen, die ein Blockcopolymer des Typs $(AB)_n$ enthalten, wobei A ein Polysiloxanblock und B ein Block ist, der mindestens zwei quartäre Ammoniumgruppen aufweist. Die kosmetischen Zusammensetzungen verleihen Haaren verbesserte kosmetische Eigenschaften wie leichte Kämmbarkeit, Volumen und Glanz. Sie werden insbesondere in Mitteln zum Waschen oder Konditionieren von Haaren eingesetzt. Es wird auch wiederum pauschal auf den Einsatz in Dauerwellmitteln, Mitteln zur Auflösung von Frisuren, Färbe- und Entfärbemitteln hingewiesen. Es ist wiederum kein Hinweis auf Mittel zur oxidativen Haarfärbung enthalten.

Die WO 97/32917 betrifft die Verwendung von Aminosilikon-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren als Weichmacher für insbesondere Textilien. Als weitere Anwendungsgebiete wird unter anderem die Behandlung von Haaren genannt.

Die Verwendung von Silsoft® A-553 und Silsoft® A-454 von OSI als farberhaltende Konditioniermittel ist ferner in Eurocosmetics 3-2002, Seiten 20 bis 24 beschrieben.

Weiterhin wurden in jüngster Zeit so genannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand der üblichen mehrstufigen Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch den Verbraucher, zu verringern.

Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Färbung der Haare, zusätzlich Wirkstoffe, die früher den Haarnachbehandlungsmitteln vorbehalten waren. Der Konsument spart somit einen Anwendungsschritt; gleichzeitig wird der Verpackungsaufwand verringert, da ein Produkt weniger gebraucht wird.

Die im Rahmen derartiger Kombinationspräparate einsetzbaren Wirkstoffe müssen insbesondere hinsichtlich ihrer Stabilität hohen Ansprüchen genügen, da die Färbecremes üblicherweise einen hohen pH-Wert und die Oxidationsmittelzubereitungen einen niedrigen pH-Wert aufweisen. Ferner sind Unverträglichkeiten der verschiedenen Wirkstoffe untereinander und somit eine geringe Lagerstabilität zu vermeiden. Daher sind viele in Nachbehandlungsmitteln verwendete Inhaltsstoffe für Kombinationspräparate ungeeignet.

Es besteht weiterhin ein Bedarf an Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen mit guten pflegenden Eigenschaften, die direkt in Mitteln zur oxidativen Haarfärbung eingesetzt werden können. Ferner besteht weiterhin Nachfrage an Mitteln zur oxidativen Haarfärbung, die eine erhöhte Farbintensität aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln zur Verbesserung der Nass- und Trockenkämmbarkeit der Haare sowie der Erhöhung der Farbintensität, die direkt in Mitteln zur oxidativen Haarfärbung mitverwendet werden können. Die Mittel sollen damit für Kombinationspräparate geeignet sein.

Vorzugsweise sollen die Pflegemittel schon in geringen Einsatzmengen eine hohe Wirksamkeit zeigen.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Organosilikon-Copolymeren, die als Blockcopolymer Polyoxyalkylenblöcke, Polysiloxanblöcke und mindestens zwei in der Polymerhauptkette oder an den Kettenenden kovalent gebundene Aminogruppen enthalten, in Mitteln zur oxidativen Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass Organosilikon-Copolymere, die als Blockcopolymer Polyoxyalkylenblöcke, Polysiloxanblöcke und mindestens zwei in der Polymerhauptkette oder an den Kettenenden kovalent gebundene Aminogruppen enthalten, vorteilhaft in Mitteln zur oxidativen Färbung insbesondere menschlicher Haare eingesetzt werden können und bei der Anwendung die Nass- und Trockenkämmbarkeit der Haare verbessern, sowie die Farbintensität der Haarfärbung erhöhen. Die durch den Einsatz der Organosilikon-Copolymere erreichte Pflegewirkung hält auch nach mehreren Haarwäschen an, so dass das Organosilikon-Copolymer eine Depotwirkung auf dem Haar zeigt. Schon in geringen Einsatzkonzentrationen wird eine signifikante Pflegeleistung erreicht.

Die erfindungsgemäß in Mitteln zur oxidativen Färbung eingesetzten Organosilikon-Copolymere sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt. Dabei kann beispielsweise auf die vorstehend genannten Schriften verwiesen werden.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die genannten organischen Organosilikon-Copolymere eine hohe Verträglichkeit mit Mitteln zur oxidativen Haarfärbung zeigen und auch unter den Einsatzbedingungen dieser Mittel stabil sind und ihre vorteilhafte Wirkung beibehalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosilikon-Copolymere sind vorzugsweise statistische oder random Blockcopolymere aus Polyoxyalkylenblöcken und Polysiloxanblöcken. Die Anzahl und Länge der Blöcke kann dabei frei gewählt werden. Die Copolymere enthalten mindestens 2, vorzugsweise mindestens 4 in

der Polymerhauptkette oder an den Kettenenden kovalent gebundene Aminogruppen.

Vorzugsweise enthält das Organosilikon-Copolymer Polyoxyethylen- und Polyoxypropylenblöcke und Polydimethylsiloxanblöcke.

Dabei kann das Organosilikon-Copolymer primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen aufweisen. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weist das Blockcopolymer primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, besonders bevorzugt primäre und sekundäre Aminogruppen auf. Gemäß einer zweiten Ausführungsform weist das Blockcopolymer tertiäre Aminogruppen auf.

Vorzugsweise weist das Organosilikon-Copolymer Wiederholeinheiten der allgemeinen Formel (I) auf



mit der Bedeutung

- x Zahl von 3 bis 500,
- a Zahl von 1 bis 300,
- b Zahl von 0 bis 300,
- R unabhängig voneinander zweiwertiger organischer Rest, der über Bindungen Si-C und C-N in die Polymerhauptkette eingebunden ist,
- R' unabhängig voneinander zweiwertiger organischer Rest, der über Bindungen C-O und C-N in die Polymerhauptkette eingebunden ist.

Besonders bevorzugt bedeuten dabei x eine Zahl von 5 bis 300, a eine Zahl von 5 bis 200, b eine Zahl von 4 bis 200, R einen linearen C₂₋₂₀-Alkylrest und R' einen linearen C₂₋₁₀-Alkylrest, die jeweils durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert und durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- unterbrochen sein können.

Besonders bevorzugt ist x eine Zahl von 10 bis 300, a eine Zahl von 5 bis 100, b eine 5 bis 100, R ein linearer C₃₋₁₀-Alkylrest, der durch mindestens eine OH-Gruppe substituiert und durch mindestens eine Gruppe -O- unterbrochen ist. R' bedeutet besonders bevorzugt einen linearen C₁₋₅-Alkylrest.

Dabei liegen besonders bevorzugt endständig primäre Aminogruppen vor. Besonders bevorzugt ist ein Copolymer, das zwei endständige primäre Aminogruppen und zwei in der Kette befindliche sekundäre Aminogruppen aufweist. Besonders bevorzugt weist das Blockcopolymer auch zusätzlich mindestens 2, besonders bevorzugt genau 2 Hydroxylgruppen auf.

R ist insbesondere ein Ethylen-, Propylen- oder Butylen-Rest, die besonders bevorzugt linear sind, oder es handelt sich um den Rest $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OH})\text{CH}_2$.

R' ist besonders bevorzugt ein zweiwertiger Alkylenrest wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenrest, die insbesondere linear sind.

Besonders bevorzugt wird ein Copolymer der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{SiMe}_2)(-\text{O}-\text{SiMe}_2)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}-\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})\text{C}_3\text{H}_8\text{NH}_2$.

Die Siloxanblöcke liegen vorzugsweise zu 50 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt 70 bis 85 mol-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer, vor.

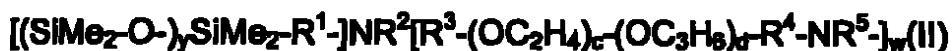
Der Amingehalt liegt vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,5 meq/g des Copolymers in einer 30 %igen Lösung in Dipropylenglykol. Besonders bevorzugt beträgt die Menge 0,05 bis 0,2 meq/g.

Das Molekulargewicht des Blockcopolymer liegt besonders bevorzugt zwischen 5000 und 1000000, insbesondere 10000 bis 200000.

Die Herstellung des Blockcopolymers kann nach bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung eines Silikondiepoxides oder eines Dichlorsilikons mit einem Polyoxyalkylendiamin.

Insbesondere wird das unter der Bezeichnung Silsoft® A-843 von OSI, Greenwich, CT, erhältliche Produkt eingesetzt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das Organosilikon-Copolymer tertiäre Aminogruppen auf. Dabei weist das Organosilikon-Copolymer bevorzugt Wiederholeinheiten der allgemeinen Formel (II) auf



mit der Bedeutung

y Zahl von 3 bis 500,

v Zahl von 1 bis 50,

w Zahl von 1 bis 50,

c Zahl von 1 bis 300,

d Zahl von 0 bis 300,

R¹ unabhängig voneinander zweiwertiger organischer Rest, der über Bindungen Si-C und C-N in die Polymerhauptkette eingebunden ist,

R³, R⁴ unabhängig voneinander zweiwertige organische Reste, die über Bindungen N-C und C-O in die Polymerhauptkette eingebunden sind,

R⁵ C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl, die durch OH substituiert sein können.

Besonders bevorzugt sind Wiederholeinheiten der allgemeinen Formel (II), in denen y eine Zahl von 5 bis 300, c eine Zahl von 5 bis 200, d eine Zahl von 4 bis 200, R¹, R³, R⁴ unabhängig voneinander lineare C₂₋₂₀-Alkylreste bedeuten, die jeweils durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert und durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- unterbrochen sein können, und R², R⁵ unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl bedeuten.

Blockcopolymere der allgemeinen Formel (II) sind beispielsweise als Silsoft® A-553 von OSI erhältlich.

Die Organosilikon-Copolymere können auch in Form von Umsetzungsprodukten, insbesondere Salzen, von Fettsäuren eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Fettsäuren sind C₁₆₋₃₀-Fettsäuren, ein besonders bevorzugtes Beispiel ist Stearinsäure. Ein derartiges geeignetes Produkt ist Silsoft® A-454 von OSI.

Nach INCI könnte die Bezeichnung Dimethicone Bisamino Hydroxyethylhydroxypropyl Copolyol/TEA Stearates sein.

In der allgemeinen Formel (II) kann R¹ dieselbe Bedeutung haben wie R in der allgemeinen Formel (I). R³ kann die gleiche Bedeutung haben wie R' in der allgemeinen Formel (I). Es kann sich dabei insbesondere um Reste handeln, die durch Hydroxylgruppen substituiert und/oder durch Sauerstoffatome

unterbrochen sind. Bevorzugt ist eine Kombination aus einer Hydroxylgruppe und einem unterbrechenden Sauerstoffatom, die an nicht benachbarten Kohlenstoffatomen vorliegen.

R^4 kann dieselbe Bedeutung wie R^3 haben, es kann sich jedoch auch um einen C_{1-6} , vorzugsweise C_{2-3} -Alkylenrest handeln.

Gezielte Reste und deren Bedeutungen sind unter anderem in WO 97/32917 angegeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Organosilikon-Copolymere erfolgt besonders bevorzugt ebenfalls wie in WO 97/32917 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere werden in den Mitteln zur oxidativen Färbung vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel, eingesetzt.

Sie werden dabei insbesondere zur Verbesserung der Nass- und Trockenkämmbarkeit der Haare sowie zur Erhöhung der Farbintensität der Haarfärbemittel eingesetzt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird das Produkt Silsoft® A 843 von OSI eingesetzt.

Die Erfindung betrifft auch ein Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschliche Haare, enthaltend neben Farbstoffvorprodukten mindestens ein Blockcopolymer, wie es vorstehend beschrieben ist. Darüber hinaus enthält das Mittel vorzugsweise mindestens eine Entwicklerkomponente als Farbstoffvorprodukt. Es kann ferner bevorzugt mindestens eine Kupplerkomponente enthalten. Zudem kann es bevorzugt mindestens einen direkt ziehenden Farbstoff enthalten.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Färbemittel eingesetzt, die keinen Ammoniak enthalten.

Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass ein Einsatz der Blockcopolymere direkt in Haarfärbemitteln zur oxidativen Haarfärbung nicht nur zu einer signifikanten Verbesserung der Nass- und Trockenkämmbarkeit des Haares direkt nach der Färbung führt, sondern zusätzlich eine Intensivierung der Farbe erzielt wird. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die Pflege zahlreiche Shampoowäschen übersteht und damit eine Depotwirkung für das Organosilikon-Copolymer vorliegt.

Weitere wichtige Vorteile des erfindungsgemäß verwendeten Copolymers bei der Formulierung von Haarfärbemitteln sind die gute Wasserlöslichkeit und die Stabilität der Verbindungen in stark alkalischem Medium. Zudem zeigen die Copolymere im Vergleich zu bekannten Mitteln eine geringere Viskositätsveränderung, so dass für die Formulierung von Haarfärbemitteln ein größerer Bereich an Einsatzmengen der Copolymere zugänglich ist. Im Vergleich mit anderen, üblicherweise in Haarfärbemitteln verwendeten Pflegepolymeren zeigten sich für die erfindungsgemäßen Copolymere auch signifikante Pflegeleistungen bei wesentlichen geringeren Einsatzkonzentrationen.

Nachstehend werden die weiteren möglichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel zur oxidativen Haarfärbung näher erläutert.

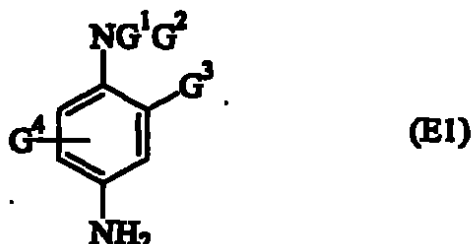
In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel mindestens ein Farbstoffvorprodukt. Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Färbemitteln eingesetzten Farbstoffvorprodukte unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können als Farbstoffvorprodukte

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- oder Kuppler-Typ, und
- Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

Als Farbstoffvorprodukt enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel bevorzugter Weise mindestens eine Entwicklerkomponente. Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten

Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



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-Mesyldaminoalkoxyrest oder einen C₁- bis C₄-Carbamoyldaminoalkoxyrest;
- 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-Alkyldioxogruppe, wie beispielsweise eine Ethyldioxogruppe bilden.

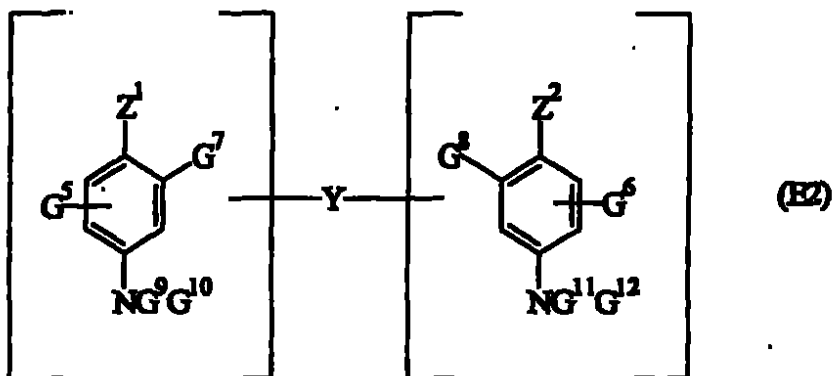
Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten, C₁- bis C₄-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C₁- bis C₄-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder 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. 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 (E1) sind insbesondere die Aminogruppen, C₁- bis C₄-Monoalkylaminogruppen, C₁- bis C₄-Dialkylaminogruppen, C₁- bis C₄-Trialkylammoniumgruppen, C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) 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-methyl-anilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-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-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

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

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Farbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

- Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH_2 -Rest, der gegebenenfalls durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, durch einen C_1 - bis C_4 -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 Alkylkette 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 C_1 - bis C_6 -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
 - G^6 und G^8 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
 - G^7 , G^8 , G^9 , G^{10} , G^{11} und G^{12} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest,
- mit den Maßgaben, dass

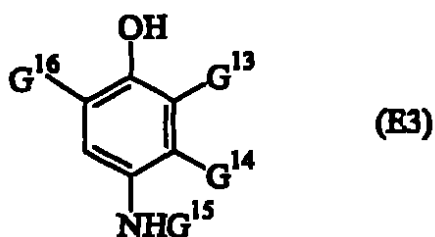
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethyldiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(4-methylaminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethyldiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 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.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 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.

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 (E3)



wobei:

- G^{13} steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(C_1$ - bis C_4)-Alkoxy- $(C_1$ - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen Hydroxy- $(C_1$ - bis C_4)-alkylaminorest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl- $(C_1$ - bis C_4)-aminoalkylrest oder einen $(Di-C_1$ - bis C_4 -Alkylamino)- $(C_1$ - bis C_4)-alkylrest, und
- G^{14} steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(C_1$ - bis C_4)-Alkoxy- $(C_1$ - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder einen C_1 - bis C_4 -Cyanoalkylrest,
- G^{15} steht für Wasserstoff, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G^{16} steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom:

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(α -hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β -hydroxyethyl-aminomethyl)-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.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol.

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.

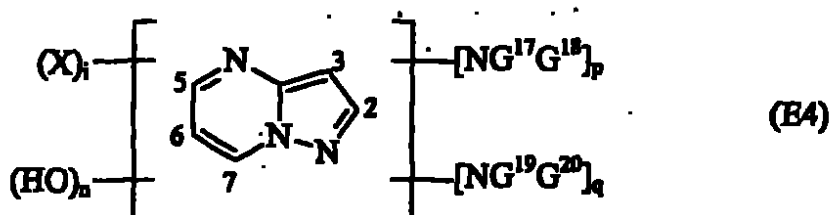
Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

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.

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-Dimethyl-amino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Tri-aminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE-A-38 43 892, DE-A-41 33 957 und Patentanmeldungen WO-A-94/08 969, WO-A-94/08 970, EP-A-740 931 und DE-A-195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Di-amino-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 -hydroxy-ethyl)-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-(α -aminoethyl)-amino-1,3-dimethyl-pyrazol, 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.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



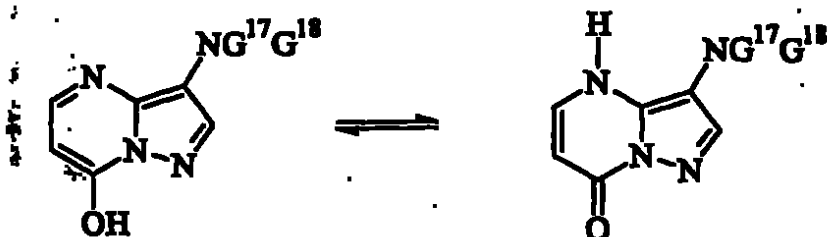
wobei:

- G^{17} , G^{18} , G^{19} und G^{20} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(C_1$ - bis C_4)-Alkoxy- $(C_1$ - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen $(C_1$ - bis C_4)-Alkylamino- $(C_1$ - bis C_4)-alkylrest, einen Di- $[(C_1$ - bis C_4)-alkyl]- $(C_1$ - bis C_4)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(C_1$ - bis C_4)-[Hydroxyalkyl]- $(C_1$ - bis C_4)-aminoalkylrest,
 - die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen $(C_1$ - bis C_4)-Alkylamino- $(C_1$ - bis C_4)-alkylrest, einen Di- $[(C_1$ - bis C_4)-alkyl]- $(C_1$ - bis C_4)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(C_1$ - bis C_4 -hydroxyalkyl)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder Di- $(C_1$ - bis C_4 -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 $NG^{17}G^{18}$ und $NG^{19}G^{20}$ 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 $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$ (oder $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) 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:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin;

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

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel kationische Farbstoffvorprodukte vom Kuppler- und/oder Entwicklertyp enthalten, wie sie beispielsweise in den Offenlegungsschriften WO-A1-99/03 819, WO-A2-99/03 834, WO-A1-99/03 836, WO-A1-99/48 856, WO-A1-99/48 874, WO-A1-99/48 875, WO-A2-00/42 971, WO-A1-00/42 979, WO-A1-00/42 980, WO-A1-00/43 356, WO-A1-00/43 367, WO-A1-00/43 368, WO-A1-00/43 386, WO-A1-00/43 388, WO-A1-00/43 389, WO-A1-00/43 396, EP-A1-0 984 006, EP-A1-0 984 007 und EP-A1-0 989 128 beschrieben werden.

Besonders bevorzugte kationische Farbstoffvorprodukte sind

[2-(2',5'-Diamino-phenoxy)-ethyl]-diethyl-methyl-ammonium-chlorid,

[2-(4'-Amino-phenylamino)-propyl]-trimethyl-ammonium-chlorid,

[4-(4'-Amino-phenylamino)-pentyl]-diethyl-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid,

1-[[5'-Amino-2'-(2"-hydroxyethylamino)-phenylcarbonyl]-methyl]-1,4-dimethyl-piperazin-1-ium-chlorid,

1,4-Bis-1-[3-[3'-(2",5"-diamino-phenoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium]-butan-dichlorid,

1,3-Bis-1-[3-[3'-(2",5"-diamino-phenoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium]-chlorid

N,N'-Bis-[3-N-methyl-4-N-(4'-amino-anilin)-ethyl]-1,1,4,4-tetramethyl-diammonium-1,3-propan-dibromid,

1,3-Bis-1-[3-[3'-[(4"-amino-3"-methyl-anilin)-N-propyl]]-3H-imidazol-1-ium]-propan-dichlorid

1,3-Bis-1-[3-[3'-[(4"-amino-anilin)-N-propyl]]-3H-imidazol-1-ium]-propan-dichlorid

1,3-Bis-1-[3-[3'-[(4"-amino-2"-methyl-anilin)-N-propyl]]-3H-imidazol-1-ium]-propan-dichlorid

3-[3-(4'-Amino-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid

[3-(2',5'-Diamino-phenoxy)-propyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid

3-[3-(4'-Amino-3'-methyl-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid

3-[3-(4'-Amino-2'-methyl-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid

1-[2-(4'-Amino-2'-methoxy-phenylamino)-ethyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 3-[3-(4'-Amino-2'-fluoro-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 3-[3-(4'-Amino-2'-cyano-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 3-[2-(2',5'-Diamino-phenyl)-ethyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 1-[2-[(4'-Amino-phenyl)-ethyl-amino]-ethyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 N,N-Bis-[2-(3'-methyl-3H-imidazol-1-ium)-ethyl]-4-amino-anilin-chlorid
 3-[2-(4'-Amino-phenylamino)-butyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 [2-(2',4'-Diamino-phenoxy)-ethyl]-diethyl-methyl-ammonium-chlorid
 1-[3-(2',4'-Diamino-phenoxy)-propyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 1-[(3'-Hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 1,4-Bis-1-[3-[3-(2',4'-diamino-phenoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium]-butan-dichlorid
 3-[(3'-Hydroxy-4'-methansulfonylamino-phenylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 3-[(3',5'-Dichloro-2'-hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 1-[(3',5'-Dichloro-2'-hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-1,4-dimethyl-piperazin-1-ium-chlorid
 3-[(4'-Acetylamino-2'-hydroxy-phenylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 4-[3-[(3'-Hydroxy-naphthalen-2'-carbonyl)-amino]-propyl]-4-methyl-morpholin-4-ium-iodid
 3-[(1'-Hydroxy-naphthalen-2'-ylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 3-[(5'-Acetylamino-1'-hydroxy-naphthalen-2'-ylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 3-[(1'-Hydroxy-5'-methanesulfonylamino-naphthalen-2'-ylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 [3-(4'-Amino-2',5'-dimethyl-2H-pyrazol-3'-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyethyl)-dimethyl-ammonium-chlorid
 1,3-Bis-[(2'-hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-3H-imidazol-1-ium-chlorid
 1-[2-(6'-Amino-benzo[1,3]dioxol-5'-ylamino)-ethyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid

3-[2-(6'-Amino-benzo[1,3]dioxol-5'-ylamino)-ethyl]-1-(4-(3-[2-(6"-amino-benzo[1,3]dioxol-5"-ylamino)-ethyl]-3H-imidazol-1-ium)-butyl)-3H-imidazol-1-ium-dichlorid

3-[3-(3'-Amino-5'-methyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7'-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyethyl)-3H-imidazol-1-ium-chlorid

1,3-Bis-1-[3-(3-[(2'-amino-anilin)-N-propyl]-3H-imidazol-1-ium)-propan-dibromid
N,N'-Bis-[3-N-(2'-amino-anilin)-N-propyl]-1,1,3,3-tetramethyl-diammonium-1,3-propan-dibromid

3-[3-(2'-Aminophenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid
[2-(2'-Aminophenylamino)-ethyl]-trimethylammonium-chlorid und

3-(4'-Hydroxy-1'-methyl-1H-Indol-5'-ylmethyl)-1-methyl-pyridinium-methosulfat.

Weiterhin sind erfindungsgemäß Färbemittel bevorzugt, die als Farbstoffvorprodukt mindestens eine Kupplerkomponente enthalten. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere, 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind:

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-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-Diaminophenoxyethanol, 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 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
- Methylenedioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylenedioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylenedioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylenedioxybenzol.

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.

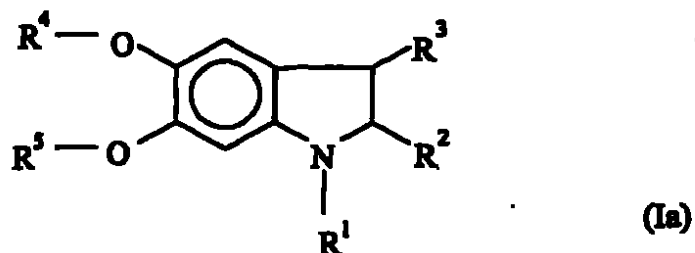
Sofern es sich bei den Farbstoffvorprodukten um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze

herstellen. Alle Aussagen beziehen sich daher sowohl auf die in freier Form vorliegenden Verbindungen als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-/Kupplertyp sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als Farbstoffvorprodukte sind weiterhin Vorstufen naturanaloger Farbstoffe erfindungsgemäß bevorzugt. Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt 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 Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (Ia),



in der unabhängig voneinander

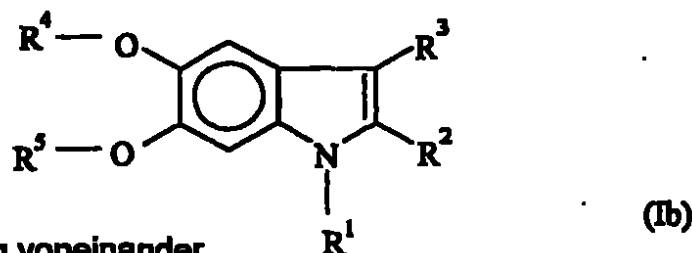
- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₄-Polyhydroxyalkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,

- R^4 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-R^6$, in der R^6 steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und
- R^5 steht für eine der unter R^4 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.

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.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Ib),



In der unabhängig voneinander

- R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -, eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe oder eine C_2 - C_4 -Polyhydroxyalkylgruppe,
- R^2 steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,
- R^4 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-R^6$, in der R^6 steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und
- R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen,

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

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.

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.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren; z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Indolin- oder Indolderivat in Haarfärbemitteln in Kombination mit mindestens einer Aminosäure oder einem Oligopeptid einzusetzen. Die Aminosäure ist vorteilhafterweise eine α -Aminosäure; ganz besonders bevorzugte α -Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin, Serin und Histidin, insbesondere Arginin.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Färbemittel mindestens einen direktziehenden Farbstoff. Dabei spielt es für die erfindungswesentliche Lehre keine Rolle, ob das Färbemittel nur auf direktziehenden Farbstoffen basiert oder ob es diese zur Erzielung der gewünschten färberischen Effekte in Kombination mit den oben genannten Farbstoffvorprodukten enthält.

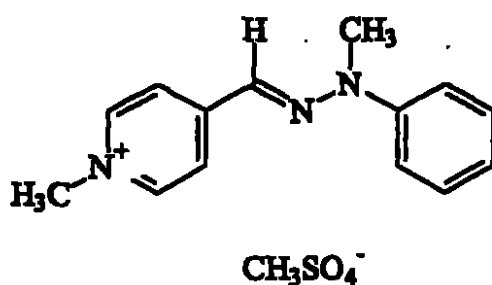
Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow

12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9 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, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

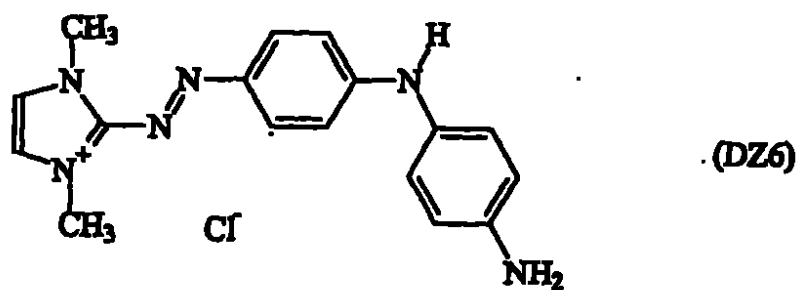
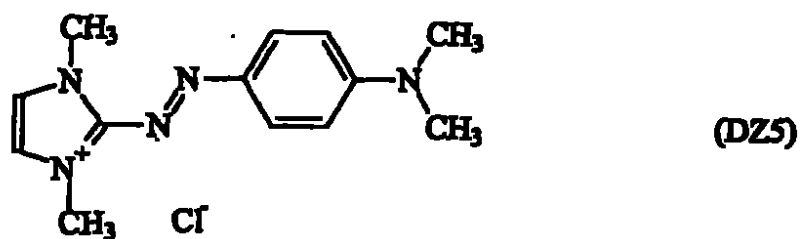
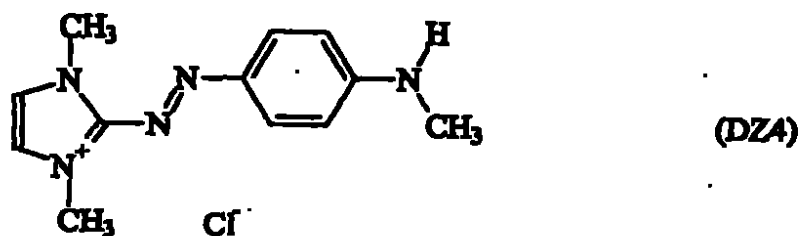
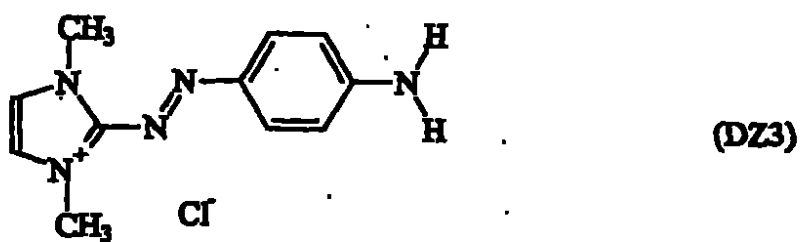
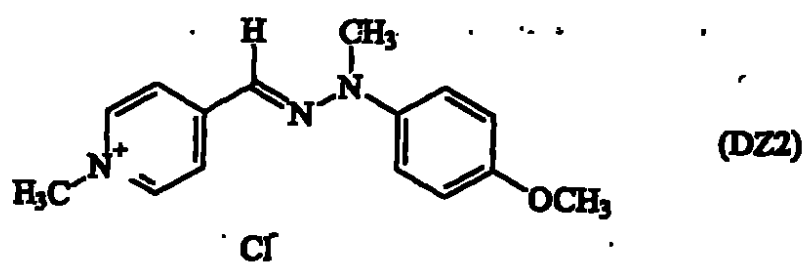
Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

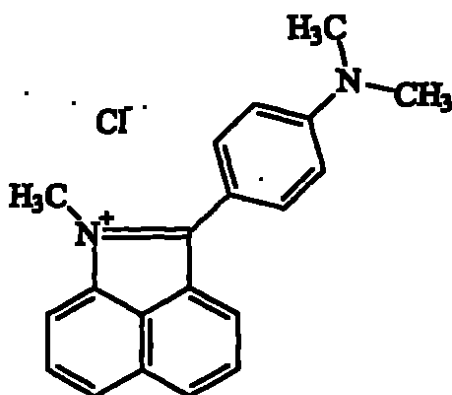
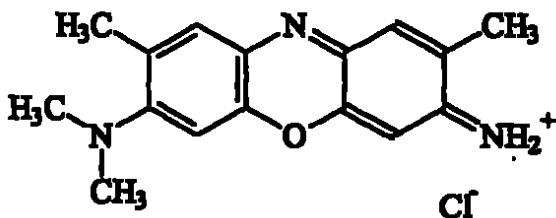
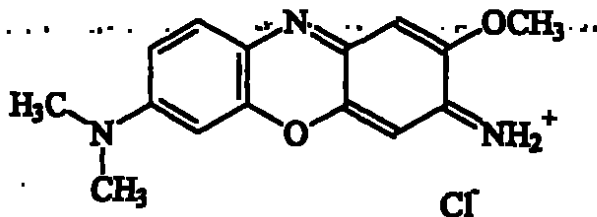
- (i) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (ii) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (iii) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus 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.

Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (iii) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



(DZ1)





Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5) sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (iii).

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

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

Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die

Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeargebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Malbach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von ω -Aminosäuren wie ω -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich. Ammoniak ist ein ganz besonders bevorzugtes Alkalisierungsmittel.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur

Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxdase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Unabhängig davon, welches der oben genannten Vorgehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt wird, kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, dass dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche 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 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.

Unabhängig von der Art des Färbemittels, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, das Färbemittel unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittelzubereitung zu vermischen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern bei dem eines der erfindungsgemäßen Mittel unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittelzubereitung vermischt wird, die resultierende Anwendungszubereitung auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zunächst reine Färbecreme auf das Haar aufgetragen und nach einer Einwirkungszeit ein Mittel, erhältlich durch Mischung der eigentlichen Färbecreme mit der Oxidationsmittelzubereitung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, bei dem eines der erfindungsgemäßen Mittel auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkungszeit eine zweite Zubereitung, die unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung eines der erfindungsgemäßen Mittel mit einer Oxidationsmittelzubereitung erhalten wird, auf die Fasern aufgebracht wird und nach einer Einwirkungszeit die Fasern gründlich gespült werden.

Obwohl prinzipiell alle in der Haarfärbung bekannten Oxidationsmittel eingesetzt werden können, ist Wasserstoffperoxid erfindungsgemäß bevorzugt. Die Oxidationsmittelzubereitung auf Basis des Wasserstoffperoxids weist vorzugsweise einen pH-Wert von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 4, auf. Unmittelbar vor der Anwendung werden üblicherweise die Farbstoff(vorprodukt)zubereitung und die Oxidationsmittelzubereitung in einem Mengenverhältnis von 4:1 bis 1:3, insbesondere von 2:1 bis 1:1, vermischt. Die resultierende Anwendungszubereitung sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12, insbesondere von 9 bis 11, aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 10 und 60°C, insbesondere zwischen 15 und 40 °C, liegen. Die Anwendung erfolgt bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut. Zur Verkürzung der Einwirkungszeit beziehungsweise zur Verbesserung des Färbeergebnisses kann eine

Anwendung unter Wärmezufuhr, beispielsweise...unter einer Wärmehaube erfolgen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 60, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Anwendungszubereitung mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung. Diese quaternäre Ammoniumverbindung kann erfindungsgemäß Bestandteil der Färbecreme und/oder der Oxidationsmittelzubereitung sein. Es ist aber erfindungsgemäß bevorzugt, dass die quaternäre Ammoniumverbindung Bestandteil der Oxidationsmittelzubereitung ist.

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

Weitere bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind aber auch die so genannten Esterquats. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind die Alkylamidoamine. 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.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein 2-Komponenten-Kit zur Färbung keratinischer Fasern, umfassend eine erste Zubereitung wie vorstehend beschrieben sowie eine zweite Zubereitung, enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung.

Im Bezug auf die im Rahmen dieses Gegenstandes einsetzbaren Oxidationsmittel und quaternären Ammoniumverbindungen sei auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten diese Mittel 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.

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 Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, 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 Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester 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 Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, 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 Hydroxyalkylenpropylenglykolether 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.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8-C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. 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,
- $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C_8-C_{22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie

- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel $R^1O-(Z)_x$. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R^1 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 so genannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R^1 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.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R^1

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

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.

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.

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.

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.

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 $-\text{COO}^{(-)}$ - oder $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die so genannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{18} -Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -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-Alkyl-sarcosine, 2-Alkylaminopropionsäu-

ren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Neben den oben bereits genannten quaternären Ammoniumverbindungen stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside dar.

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

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.

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

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt noch einen weiteren konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
 - Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternisierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternisierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat® 734 und Gafquat® 755 im Handel erhältlich.
 - Vinylpyrrolidon-Metholimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
 - quaternisierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium-2,
 - Polyquaternium-17,
 - Polyquaternium-18 und
 - Polyquaternium-27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kepheline sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate und Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate bekannten Substanzen. Diese werden

beispielsweise von der Firma Mona unter den Handelsbezeichnungen Phospholipid EFA[®], Phospholipid PTC[®] sowie Phospholipid SV[®] vertrieben.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- 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/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid 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,
- quaternisierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-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, Pyrrolidincarbonsäuren 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, Brennnessel, 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, Elbsch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyester oder Polyalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindlessigsäure 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.

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.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung näher erläutern.

Beispiele

Es wurden folgende Färbemittel hergestellt (alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile)

1. Färbecreme A - D

Fettalkoholgemisch C ₁₂ -C ₁₈	7,5
Eutanol G ⁵	1,0
Eumulgin® B1 ⁴	0,5
Eumulgin® B2 ¹	0,4
Plantacare® 1200 ²	3,0
Dehyton® K ³	2,5
Ammoniumsulfat	0,5
Natriumsulfit	0,8
Farbstoffgemisch a - d	wie in Tabelle 1 angegeben
Ammoniak (25-%ig in Wasser)	ad pH 10
Wasser	ad 100

¹ Cetearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (COGNIS)

² C12-16-Fettalkohol-1,4-glucosid (ca. 50% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Lauryl Glucoside) (COGNIS)

³ Fettsäureamid mit Betainstruktur (ca. 30 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine) (Henkel)

⁴ Cetylstearylalkohol + 12 EO (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-12) (COGNIS)

⁵ 2-Octyldodecylfettalkohol, INCI-Bezeichnung: Octyldodecanol (COGNIS)

Tabelle 1:

Farbstoffgemisch	a	b	c	d
PTD Sulfat	0.3	0.2	0.17	0.4
TAP Sulfat				1.6
Oxyrot	0.9	0.36		0.05
Resorcin				0.1
2-Methylresorcin			0.03	1.0
4-Chlorresorcin	0.08		0.12	
m-Aminophenol			0.03	
Methylgelb	0.1			
p-Amino-o-kresol	0.9	0.1		
2,7-Dihydroxynaphthalin		0.17		
6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol		0.1		

Zur Ausfärbung wurde jeweils 1 Teil der oben beschriebenen Färbemittel mit 1 Teil einer 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Gegebenenfalls wurde zuvor das zu untersuchende Pflegepolymer (I = Silsoft® A843, II = Polymer JR 400 von Amerchol, III = Silsoft® A454, IV = Polymer W 37194 von Stockhausen) eingesetzt. Die Pflegepolymere II und IV sind dabei Vergleichsprodukte aus dem Stand der Technik. Beim Polymer W 37194 von Stockhausen handelt es sich um ein Copolymerisat von Acrylsäure-Natriumsalz und Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid in Wasser. Beim Polymer JR 400 von Amerchol handelt es sich um eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, nach INCI als Polyquaternium-10 bezeichnet.

Insbesondere das Polymer W 37194 führt zu Viskositätsproblemen beim Einsatz in höheren Konzentrationen.

Diese Anwendungszubereitung wurde auf naturweißes Humanhaar (von Alkinco) im Flottenverhältnis 1 : 4 aufgebracht, dort für 30 Minuten belassen und dann ausgespült. Die Ergebnisse der Ausfärbungen wurden farbmetrisch untersucht und sind nachfolgend zusammengestellt:

Färbemittel	A	B	C	D
Färbeergebnis	kupferrot	kupfergold	braun	rot

Es wurde farbmetrisch nach CieLAB die Buntheit C^* bestimmt, vergleiche WO 01/21145. Nach der Regel ΔC^* (Buntheitsdifferenz) = C^* Probe - C^* Standard bedeutet dies bei ΔC^* positiv, dass das Muster reiner in der Farbe ist. Die erhaltenen Werte belegen, dass durch Zusatz von Polymer eine reinere Farbe erzielt wird. Am vorteilhaftesten ist der Zusatz von Polymer I in 0.5 % Konzentration; gefolgt von Polymer III:

Färbemittel	A	B	C	D
C^* (ohne Polymer)	24.69	27.36	14.37	26.44
C^* (mit 0.75 % AS I)	-	-	17.12	-
C^* (mit 0.5 % AS I)	27.98	29.64	16.78	29.25
C^* (mit 0.75 % AS II)	26.25	29.52	16.16	27.94
C^* (mit 0.5 % AS II)	26.83	28.55	16.15	27.82
C^* (mit 0.75 % AS III)	-	-	16.88	28.03
C^* (mit 0.5 % AS III)	-	-	16.97	28.87
C^* (mit 0.75 % ASI)	-	-	16.55	28.03

Es wurden weiterhin die a^* -Werte bestimmt. Nach der Formel Δa^* (Farbdifferenz an der rot/grün-Achse) = a^* Probe - a^* Muster gilt, dass bei Δa^* positiv das Muster roter ist. Die erhaltenen Werte zeigen, dass durch Zusatz von Polymer für die hier überwiegend ausgewählten Rotnuancen ein roteres Farbergebnis erzielt wird. Auch hier zeigt sich das Polymer I, insbesondere in 0.5 % Konzentration, als bestes Additiv, Polymer III als zweitbestes Additiv.

Färbemittel	A	B	C	D
A* (ohne Polymer)	21.94	16.24	4.76	23.79
a* (mit 0.75 % AS I)	23.38	-	5.26	24.87
a* (mit 0,5 % AS I)	23.06	17.39	5.44	24.99
a* (mit 0,75 % AS II)	21.81	17.11	5.03	23.73
a* (mit 0,5 % ASII)	21.75	17.03	5.11	23.71
a* (mit 0,75 % AS III)	22.76	-	-	24.85
a* (mit 0.5 % AS III)	22.98	-	5.33	24.88
a* (mit 0.75 % AS IV)	22.55	-	5.18	23.99

Des Weiteren wurde die Waschbeständigkeit der Nuancen auf normal bewittertem Haar geprüft. Farbmetrisch wurde die Rest-Farblintensität (Farbstärke) F [%] im Vergleich zur jeweils ungewaschenen Strähne (= 100 % Farblintensität) bestimmt. Die Färbung der Strähnen wurde farbmetrisch an 4 Meßpunkten mit dem Gerät Datacolor Text Flash, der Firma Data Color International vermessen, die Messergebnisse mit der Software Data Color Tools QC gemäß Formel (I) ausgewertet und in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Als Referenz diente die Färbung einer ungewaschenen Strähne

$$\frac{K/S_{Probe}}{K/S_{Referenz}} * 100 = \text{Farbstärke}[\%]$$

mit K = Absorptionskoeffizient
S = Streukoeffizient
K/S = Reflektionskoeffizient

Die Messergebnisse zeigen deutlich, dass durch Zusatz von Polymer eine bessere Waschbeständigkeit erzielt wird. Am vorteilhaftesten ist hier das Polymer III, gefolgt von Polymer I:

Färbemittel	A	B	C	D
F (ohne Polymer)	82.3	75.8	79.3	85.4
F (mit 0.75 % AS I)	-	78.9	91.8	97.5
F (mit 0,5 % AS I)	88.0	82.9	91.2	91.6
F (mit 0.75 % AS II)	84.2	75.1	88.7	92.9
F (mit 0,5 % AS II)	83.9	77.2	82.5	89.3
F (mit 0.75 % AS III)	89.9	85.7	95.3	97.4
F (mit 0,5 % AS III)	89.5	84.9	94.9	97.0
F (mit 0,75 % AS IV)	85.3	79.9	-	90.5

Weiterhin wurde die Waschbeständigkeit der Nuancen auf stark strapaziertem Haar geprüft. Farbmetrisch wurde die Rest-Farbintensität (Färbestärke) F [%] im Vergleich zur jeweils ungewaschenen Strähne (= 100 % Farbintensität) bestimmt. Die Messergebnisse zeigen deutlich, dass durch Zusatz von Polymer eine bessere Waschbeständigkeit erzielt wird. Am vorteilhaftesten ist wiederum das Polymer III:

Färbemittel	A	B	C	D
F (ohne Polymer)	66.6	-	62.4	-
F (mit 0.75 % AS I)	-	-	-	-
F (mit 0.5 % AS I)	84.9	-	70.7	-
F (mit 0.75 % AS II)	79.2	-	68.0	-
F (mit 0.5 % AS II)	72.3	-	63.5	-
F (mit 0.75 % AS III)	82.3	-	72.5	93.7
F (mit 0.5 % AS III)	85.7	-	78.1	93.8
F (mit 0.75 % AS IV)	82.9	-	70.2	90.8

Als weiterer Parameter wurde die Avivageleistung der Polymere im Vergleich getestet (In Färbemittel C). Es wurde im Testsalon an 5 Modellen geprüft. Dabei wurde die Avivage nach Schulnotensystem beurteilt:

Polymer	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5
I, 0.5 %	1	1	1.5	1	1
I, 0.75 %	1	1	1	1	1
II, 0.5 %	2.5	2	3	2.5	2.5
II, 0.75 %	2.5	2	2.5	2.5	2.5
III, 0.5 %	2	1.5	2	2	2
III, 0.75 %	1.5	1	2	1.5	1.5
ohne	4	3.5	4	3	4.5

Ergebnis: Polymer I und III sind auch in geringerer Konzentration als II besser in der Avivage.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiloxan-Copolymere zeigen im Vergleich zu den Vergleichspolymeren eine konstante Viskosität, unabhängig

vom Elektrolytgehalt. Zudem zeigen die Cremeemulsionen, die die erfindungsgemäßen Organosiloxan-Copolymere enthalten, eine bessere Konsistenz.

Im Vergleich zu Polymer JR 400 liefert Silsoft® A-843 bereits in wesentlich geringeren Einsatzkonzentrationen eine signifikante Pflegeleistung, die mit steigender Menge zunimmt. Im Vergleich um Polymer W 37194 kann eine verbesserte Farb- und Pflegeleistung der Formulierung bei geringerer Einsatzkonzentration erzielt werden.

2. Färbecreme E

50%ige KOH	2,45
Carbomer® 934	0,15
TiO ₂	0,5
Polyethylenglykol 600	0,8
Laurethsulfat Na, 27%ig	4,4
Lanetta ⁷ E	0,5
Kallumoleinseife, 12,5%ig	3,0
Emulgln B2	3,0
Eutanol G	2,0
Cetyl/Stearylalkohol 50:50	10,2
Cutina® AGS	2,0
Cutina® GMS-SE	1,0
Farbstoffgemisch	5,8
Tetranatrium EDTA	0,1
Tetranatrium EDTA	0,2
Silsoft® A-843	0,5
Merquat ¹¹ Plus 3330	1,5
Ascorbinsäure	0,05
Natriumsulfit	0,2
Monoethanolamin	3,0
Essential Oil 14213	0,14
Wasser	ad 100

Farbstoffgemisch:

Hochdisperse Kieselsäure	0,25
p-Toluoldiaminsulfat	3,24
Resorcin	0,81
m-Aminophenol	0,16
4-Chlorresorcin	0,57
2,4-Diaminophenoxyethanol 2 HCl	<u>0,58</u>
	5,6

Entwickler F

Dipicollinsäure	0,1
50%ige KOH	0,3
Natriumbenzoat	0,04
Natriumpyrophosphat	0,1
Turpinal ¹² SL	0,4
1,2-Propylenglykol	0,4
Cetyl/Stearylalkohol 50 : 50	4,0
Dehyquart ¹³ B	0,75
Emulgin B2	1,2
Paraffinöl	0,3
50%ige H ₂ O ₂	6,2 bzw. 12,2 bzw. 8,4

Färbecreme und Entwickler (mit 4 % H₂O₂) werden im Gewichtsverhältnis 1 : 2 bei der Anwendung gemischt. Die Einwirkzeit beträgt etwa 20 Minuten.

6	Acrylsäure quervernetzt mit Polyalkylenpolyether (INCI-Bezeichnung: Carbomer) (Noveon)
7	Fettalkoholsulfat-Natrium-Salz (INCI-Bezeichnung: Sodium Cetearyl Sulfate) (Henkel)
8	Ethylenglykoldistearat (Cognis)
9	Glycerylstearat (INCI-Bezeichnung: Oleyl Stearate SE) (Cognis)
10	INCI-Bezeichnung: Linoleamidopropyl-PG-dimoniumchloridphosphate (Uniqema)
11	Dimethyldialkylammoniumchlorid-Acrylsäure-Acrylamid-Terpolymer (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-39) (Ondeo-Nalco)
12	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) (INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua) (Solutia)
13	Stearyltrimethylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Steartrimonium Chloride) (Cognis)

Patentansprüche:

1. Verwendung von Organosilikon-Copolymeren, die als Blockcopolymer Polyoxyalkylenblöcke, Polysiloxanblöcke und mindestens zwei in der Polymerhauptkette oder an den Kettenenden kovalent gebundene Aminogruppen enthalten, in Mitteln zur oxidativen Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosiloxan-Copolymer ein statistisches oder random Blockcopolymer aus Polyoxyalkylenblöcken und Polysiloxanblöcken ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilikon-Copolymer Polyoxyethylen- und Polyoxypropylenblöcke und Polydimethylsiloxanblöcke enthält.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilikon-Copolymer primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilikon-Copolymer Wiederholeinheiten der allgemeinen Formel (I) aufweist



mit der Bedeutung

- x Zahl von 3 bis 500,
 a Zahl von 1 bis 300,
 b Zahl von 0 bis 300,
 R unabhängig voneinander zweiwertiger organischer Rest, der über Bindungen Si-C und C-N in die Polymerhauptkette eingebunden ist,

R' unabhängig voneinander zweiwertiger organischer Rest, der über Bindungen C-O und C-N in die Polymerhauptkette eingebunden ist.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass x eine Zahl von 5 bis 300, a eine Zahl von 5 bis 200, b eine Zahl von 4 bis 200, R einen linearen C₂₋₂₀-Alkylrest und R' einen linearen C₂₋₁₀-Alkylrest bedeuten, die jeweils durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert und durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- unterbrochen sein können.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass x eine Zahl von 10 bis 300, a eine Zahl von 5 bis 100, b eine Zahl von 5 bis 100, R einen linearen C₂₋₁₀-Alkylrest, der durch mindestens eine OH-Gruppe substituiert und durch mindestens eine Gruppe -O- unterbrochen ist, und R' einen linearen C₁₋₅-Alkylrest bedeuten.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilikon-Copolymer endständig primäre Aminogruppen aufweist.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilikon-Copolymer tertiäre Aminogruppen aufweist.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilikon-Copolymer Wiederholeinheiten der allgemeinen Formel (II) aufweist



mit der Bedeutung

y Zahl von 3 bis 500,

v Zahl von 1 bis 50,

w Zahl von 1 bis 50,

c Zahl von 1 bis 300,

d Zahl von 0 bis 300,

R¹ unabhängig voneinander zweiwertiger organischer Rest, der über Bindungen Si-C und C-N in die Polymerhauptkette eingebunden ist,

R^3, R^4 unabhängig voneinander zweiwertige organische Reste, die über Bindungen N-C und C-O in die Polymerhauptkette eingebunden sind, R^5 C_{1-6} -Alkyl oder Phenyl, die durch OH substituiert sein können.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass y eine Zahl von 5 bis 300, c eine Zahl von 5 bis 200, d eine Zahl von 4 bis 200, R^1, R^3, R^4 unabhängig voneinander lineare C_{2-20} -Alkylreste bedeuten, die jeweils durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert und durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- unterbrochen sein können, und R^2, R^5 unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkyl bedeuten.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Organosilikon-Copolymer mit einer C_{18-24} -Fettsäure umgesetzt ist.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Organosilikon-Copolymere zur Verbesserung der Nass- und Trockenkämmbarkeit der Haare dienen.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosilikon-Copolymere zur Erhöhung der Farbtintensität dienen.
15. Mittel zur oxidativen Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, enthaltend neben Farbstoffvorprodukten Organosilikon-Copolymere, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert sind.
16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es als Farbstoffvorprodukt mindestens eine Entwicklerkomponente enthält.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Kupplerkomponente enthält.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen direkt ziehenden Farbstoff enthält.

19. Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel nach einem der Ansprüche 15 bis 18 unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittelzubereitung vermischt wird, die resultierende Anwendungszubereitung auf die Fasern aufgebracht wird und nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird.
20. Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel nach einem der Ansprüche 15 bis 18 auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkungszeit eine zweite Zubereitung, die unmittelbar vor der Anwendung durch Mischen eines der Mittel der Ansprüche 15 bis 18 mit einer Oxidationsmittelzubereitung erhalten wird, auf die Fasern aufgebracht wird und nach einer Einwirkungszeit die Fasern gründlich gespült werden.
21. Zwei-Komponenten-Kit zur Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, umfassend eine erste Zubereitung nach einem der Ansprüche 15 bis 18 sowie eine zweite Zubereitung, enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel.

- (12) **Publicación de la solicitud Internacional bajo PCT**
 (19) **Organización Mundial de Propiedad Intelectual**
Oficina Internacional
 (43) **Fecha de publicación internacional : 03 de noviembre de 2005**
(03.11.2005)
 (10) **Número de publicación Internacional: WO 2005/102253 A1**
-

- (51) **Clasificación Internacional de patentes: A61K 7/13**
 (21) **Número de solicitud internacional: PCT/EP2004/013758**
 (22) **Fecha de presentación Internacional: 3 de diciembre de 2004**
(03.12.2004)
 (25) **Idioma de la presentación: alemán**
 (26) **Idioma de la publicación: alemán**
 (30) **Antecedentes de prioridad:**
 10 2004 020 501.9 del 26 de abril de 2004 (26.04.2004) DE
 (71) **Solicitante (para todos los estados designados con excepción de**
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];
 Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).
 (72) **Inventores; y**
 (75) **Inventor/Solicitante (solamente para US): KLEEN, Astrid [DE/DE];**
 Fischers Allee 12b, 22763 Hamburg (DE). ROHLAND, Christa [DE/DE];
 Elsterweg 21, 40468 Düsseldorf (DE). SCHWARTZ, Stephan [DE/DE];
 Breslaustrasse 18, 22880 Wedel (DE). WEISHAUPT, Sarah [DE/DE];
 Komträgergang 12, 20355 Hamburg (DE).
 (81) **Estados designados (en la medida en que no se indique lo contrario,**
para cada tipo de protección nacional disponible): AE, AG, AL, AM, AT,
 AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
 DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
 IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
 MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
 SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
 VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 (84) **Estados designados (en la medida en que no se indique lo contrario,**
para cada tipo de protección regional disponible): Patente ARIPO (BW,
 GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Patente
 euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea
 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT,
 LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF,
 CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- con el informe de búsqueda internacional
-

Véanse las explicaciones („Guidance Notes on Codes an Abbreviations“) al comienzo de cada edición regular de la Gaceta-PCT para la explicación del código de dos dígitos y de las otras abreviaturas

(54) Título: AGENTE COLORANTE PARA EL CABELLO QUE CONTIENE COPOLÍMEROS DE SILICIO ORGÁNICO CON GRUPOS AMINO Y GRUPOS POLIOXIALQUILENO, ASÍ COMO SU USO

(57) Resumen

La invención se refiere a copolímeros de organosilicona con bloques de polioxialquileo y bloques de polisiloxano en forma de copolímeros de bloque y al menos dos grupos amino unidos covalentemente en la cadena polimérica principal o en los extremos de la cadena usados en agentes para la coloración por oxidación de fibras queratínicas, en particular, del cabello humano.

WO 2005/102253

PCT/EP2004/013758

AGENTE COLORANTE PARA EL CABELLO QUE CONTIENE COPOLÍMEROS DE
SILICIO ORGÁNICO CON GRUPOS AMINO Y GRUPOS POLIOXIALQUILENO,
ASÍ COMO SU USO

La presente invención se refiere al uso de copolímeros de organosilicona en agentes para la coloración por oxidación de fibras queratínicas, en particular, del cabello humano, a agentes de este tipo y a procedimientos para teñir fibras queratínicas, en especial del cabello humano.

El cabello humano se trata en la actualidad de múltiples formas con preparaciones cosméticas para cabellos. Aquí pertenecen, por ejemplo, la limpieza de cabellos con champúes, el cuidado y la regeneración con enjuagues y curas, así como la decoloración, el teñido y la modificación de los cabellos con tinturas, tonalizadores, productos para ondulación y preparaciones para *styling*. En este caso, los agentes para modificar o matizar el color del cabello desempeñan un papel preponderante.

Para tinturas intensas y duraderas con las correspondientes propiedades de solidez, se utilizan las llamadas tinturas por oxidación. Las tinturas de este tipo contienen usualmente precursores de colorantes por oxidación, los llamados componentes para el revelado y componentes para la copulación. Los componentes para el

revelado forman bajo la influencia de agentes oxidantes o de oxígeno del aire entre sí o por copulación con uno o varios componentes de copulación los colorantes propiamente dichos. A menudo, también se emplean combinaciones de colorantes por oxidación y colorantes de absorción directa para lograr matices especiales. Las tinturas por oxidación se caracterizan por excelentes y duraderos resultados de color.

Para teñidos temporales se emplean usualmente tinturas o tonalizadores, que contienen como componente de color los llamados agentes de absorción directa. En este caso, se trata de moléculas de colorante que se absorben directamente sobre el cabello y que no requieren de ningún proceso oxidativo para formar el color. A estos colorantes pertenece, por ejemplo, el henna conocido ya de la Antigüedad para colorear cuerpos y cabellos. Estos teñidos son, por lo general, sensibles al champú, de modo que se puede producir un desplazamiento del matiz no deseado o incluso una "decoloración" visible. Una desventaja de estos tintes temporarios radica en que ellos se agregan a la tonalidad natural del cabello y así sólo permiten matices que son más oscuros que la tonalidad inicial. Por ello, también se usan tinturas a base de colorantes de absorción directamente a menudo en combinación con preparaciones con agentes oxidantes, a fin de aclarar el tono inicial de las fibras, además de la coloración propiamente dicha.

Ambos procesos generan, por este motivo, la aplicación de fuertes agentes oxidantes tales como, por ejemplo, soluciones de peróxido de hidrógeno. Esto puede dañar el cabello por teñir. Se deben contrarrestar estos daños con productos cosméticos pertinentes.

Por ello, desde hace tiempo es usual someter a los cabellos a un tratamiento posterior especial. En este caso, se tratan los cabellos, usualmente en forma de un enjuague, con principios activos especiales, por ejemplo sales de amonio cuaternario o polímeros especiales. Por medio de este tratamiento, se mejoran según la formulación la posibilidad de peinado, la duración y el peso del cabello y se reduce el índice de florecimiento del cabello.

El documento WO 99/09939 se refiere a un acondicionador de cabello que contiene, entre otros, copolímeros de polioxialquilenamina-silicona. Los copolímeros son, en este caso, con preferencia, copolímeros en bloque. En los ejemplos, se usa, entre otros, un copolímero de polioxialquileno-aminosilicona del tipo (AB)_n, que se puede obtener de OSi con el nombre Silsoft® A 843. En el documento se hace mención en especial de acondicionadores. Además, se hace remisión en general a productos para permanentes, agentes para desarmar peinados, tinturas o decolorantes. No se mencionan agentes para la coloración del cabello por oxidación.

El documento WO 01/41721 se refiere a composiciones cosméticas que contienen un copolímero de bloque del tipo $(AB)_n$, en donde A es un bloque de polisiloxano y B es un bloque que presenta al menos dos grupos de amonio cuaternario. Las composiciones cosméticas otorgan al cabello mejores propiedades cosméticas como buena posibilidad de peinado, volumen y brillo. En especial se emplean productos para el lavado o el acondicionado de cabellos. A su vez, también se hace remisión en general a productos para permanentes, agentes para desarmar peinados, tinturas y decolorantes. A su vez, no hay indicios de agentes para la coloración del cabello por oxidación.

El documento WO 97/32917 se refiere al uso de copolímeros de bloque de aminosilicona-óxido de polialquileno como suavizantes en especial para textiles. Como otras áreas de aplicación se menciona, por ejemplo, el tratamiento de cabellos.

El uso de Silsoft® A-553 y Silsoft® A-454 de OSi como acondicionador que conserva el color se describe además en Eurocosmetics 3-2002, páginas 20 a 24.

Además, hace poco, se desarrollaron los llamados preparados combinados para reducir el gasto a los procedimientos usuales en varias etapas, en especial para la aplicación directa por el usuario.

Estos preparados contienen, además de los componentes usuales, por ejemplo para teñir los cabellos, adicionalmente principios activos que estaban reservados antes para los agentes de postratamiento capilar. El consumidor ahorra así un paso de aplicación; al mismo tiempo se reduce el gasto de empaquetamiento, ya que se usa un producto menos.

Los principios activos útiles en el marco de estos preparados combinados deben satisfacer altos requerimientos en especial en cuanto a su estabilidad, ya que las cremas colorantes usualmente presentan un alto valor pH y las preparaciones de agentes oxidantes un valor pH bajo. También se deben evitar las intolerancias de los distintos principios activos entre sí y, así, una menor estabilidad al almacenamiento. Por eso, muchos ingredientes utilizados en agentes de postratamiento son inapropiados para preparados combinados.

También existe una demanda de principios activos o combinaciones de principios activos con buenas propiedades cosméticas que se pueden usar directamente en agentes para el teñido de cabellos por oxidación. Además, existe otra demanda de agentes para la tintura de cabellos por oxidación que presentan una mayor intensidad de color.

Es objeto de la presente invención la preparación de agentes para mejorar la posibilidad de peinado en húmedo y en seco de los cabellos, así como aumento de la intensidad

de color que se pueden utilizar también directamente en agentes para la tintura de cabellos por oxidación. Los agentes deben ser apropiados, así, para los preparados combinados.

Con preferencia, los productos cosméticos ya deben mostrar una alta eficacia con pequeñas cantidades de aplicación.

Los objetos se resuelven según la invención por medio del uso de copolímeros de organosilicona que contienen, como copolímeros de bloque, bloques de polioxialquileno, bloques de polisiloxano y al menos dos grupos amino unidos covalentemente en la cadena polimérica principal o en los extremos de la cadena, en agentes para la coloración por oxidación de fibras queratínicas, en especial de cabello humano.

Según la invención se halló que los copolímeros de organosilicona que contienen, como copolímeros de bloque, bloques de polioxialquileno, bloques de polisiloxano y al menos dos grupos amino unidos covalentemente en la cadena polimérica principal o en los extremos de la cadena, se pueden usar ventajosamente en productos para la coloración por oxidación en especial de cabellos humanos y que al aplicarlos, mejoran la posibilidad de peinado en húmedo y en seco de los cabellos, así como elevan la intensidad del color de la tintura para cabellos. La acción cosmética

lograda por la aplicación de los copolímeros de organosilicona se mantiene incluso después de varios lavados, de modo que el copolímero de organosilicona muestra un efecto de depósito en el cabello. Ya en pequeñas concentraciones de aplicación se logra un rendimiento cosmético significativo.

Los copolímeros de organosilicona empleados según la invención en agentes para la coloración por oxidación son en conocidos en estado de la técnica. En este caso, se puede hacer remisión por ejemplo a los documentos antes mencionados.

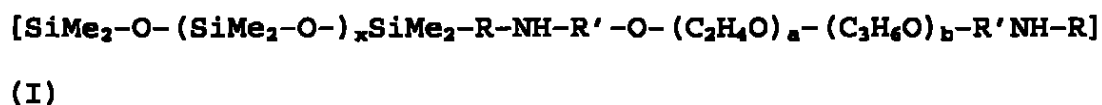
Se halló según la invención que los copolímeros de organosilicona orgánicos mencionados muestran una elevada tolerancia con agentes para la tintura del cabello por oxidación y también son estables bajo estas condiciones de aplicación de estos agentes y conservan su ventajosa acción.

Los copolímeros de organosilicona empleados según la invención son con preferencia copolímeros de bloque estadísticos o aleatorios de bloques de polioxialquileno y bloques de polisiloxano. La cantidad y longitud de los bloques se puede elegir libremente en este caso. Los copolímeros contienen al menos 2, con preferencia al menos 4 grupos amino unidos covalentemente en la cadena polimérica principal o en los extremos de la cadena.

Con preferencia, el copolímero de organosilicona contiene bloques de polioxietileno y bloques de polioxipropileno y bloques de polidimetilsiloxano.

En este caso, el copolímero de organosilicona puede presentar grupos amino primarios y/o secundarios y/o terciarios. De acuerdo con una forma de realización de la invención, el copolímero de bloque presenta grupos amino primarios y/o secundarios, con preferencia especial, grupos amino primarios y secundarios. De acuerdo con una segunda forma de realización, el copolímero de bloque presenta grupos amino terciarios.

Con preferencia, el copolímero de organosilicona presenta unidades de repetición de la fórmula general (I)



con el significado

x número de 3 a 500,

a número de 1 a 300,

b número de 0 a 300,

R radical orgánico divalente, independiente entre sí, que está incorporado a través de enlaces Si-C y C-N en la cadena polimérica principal,

R' radical orgánico divalente, independiente entre sí, que está incorporado a través de enlaces C-O y C-N en la cadena polimérica principal.

En este caso, x es en especial un número de 5 a 300, a es un número de 5 a 200, b es un número de 4 a 200, R es un radical alquileo C_{2-20} lineal y R' es un radical alquileo C_{2-10} lineal, que pueden estar cada uno sustituidos con uno o varios grupos OH y interrumpidos por uno o varios grupos adyacentes -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O-.

Con preferencia especial, x es un número de 10 a 300, a es un número de 5 a 100, b es un número de 5 a 100, R es un radical alquileo C_{3-10} lineal, que puede estar sustituido con al menos un grupo OH y que está interrumpido por al menos un grupo -O-. R' es, con preferencia especial, un radical alquileo C_{1-5} lineal.

En este caso, están presentes grupos amino primarios terminales con especial preferencia. Se prefiere en especial un copolímero que presenta grupos amino primarios terminales y dos grupos amino secundarios que se hallan en la cadena. El copolímero de bloque presenta muy preferentemente además al menos 2, con preferencia especial precisamente 2 grupos hidroxilo.

R es en especial un radical etileno, propileno o butileno, que son en especial lineales, o se trata del radical $CH_2CH_2CH_2OCH(OH)CH_2-$.

R' es, con preferencia especial, un radical alquileo divalente como radical etileno, propileno o butileno, que en especial son lineales.

Se prefiere en especial un copolímero de la fórmula general
$$\text{H}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{SiMe}_2)(-\text{O}-\text{SiMe}_2)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}-\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2.$$

Los bloques de siloxano están presentes con preferencia del 50 al 95% en moles, con preferencia especial del 70 al 85% en moles, referido a todo el copolímero de bloque.

El contenido de amina está comprendido con preferencia en el rango de 0,02 a 0,5 meq/g del copolímero en una solución al 30% en dipropilenglicol. Con preferencia especial, la cantidad es de 0,05 a 0,2 meq/g.

El peso molecular del copolímero en bloque está preferentemente entre 5000 y 1000000, en especial entre 10000 y 200000.

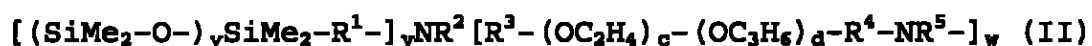
La preparación del copolímero de bloque se puede realizar de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo por reacción de un diepóxido de silicona o una diclorosilicona con una polioxialquilendiamina.

En especial, se emplea el producto que se obtiene con el nombre de Silsoft® A-843 de OSi, Greenwich, CT.

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, el copolímero de organosilicona presenta grupos

17

amino terciarios. En este caso, el copolímero de organosilicona presenta preferentemente unidades de repetición de la fórmula general (II)



con el significado

- y número de 3 a 500,
- v número de 1 a 50,
- w número de 1 a 50,
- c número de 1 a 300,
- d número de 0 a 300,
- R¹ radical orgánico divalente, independiente entre sí, que está incorporado a través de enlaces Si-C y C-N en la cadena polimérica principal,
- R³, R⁴ radicales orgánicos divalentes independientes entre sí, que están incorporados a través de enlaces N-C y C-O en la cadena polimérica principal,
- R⁵ alquilo C₁₋₆ o fenilo, que pueden estar sustituidos con OH.

Se prefieren en especial unidades de repetición de la fórmula general (II), en las que y es un número de 5 a 300, c es un número de 5 a 200, d es un número de 4 a 200, R¹, R³, R⁴ son, de modo independiente entre sí, radicales alquilenos C₂₋₂₀ lineales, que pueden estar sustituidos en

✗

cada caso con uno o varios grupos OH y interrumpidos por uno o varios grupos no adyacentes -O-, -C(O)-, -O-C(O), -C(O)-O- y R^2 , R^5 son, de modo independiente entre sí, alquilo C_{1-4} .

Los copolímeros de bloque de la fórmula general (II) se pueden obtener, por ejemplo, como Silsoft® A553 de OSi.

Los copolímeros de organosilicona también se pueden emplear en forma de producción de reacción, en especial sales de ácidos grasos. Los ejemplos de ácidos grasos apropiados son ácidos grasos C_{16-30} , un ejemplo de especial preferencia es el ácido esteárico. Un producto apropiado de este tipo es Silsoft® A-454 de OSi.

De acuerdo con INCI, el nombre podría ser dimeticona bisamino hidroxietildihidroxipropil copoliol/estearato de TEA.

En la fórmula general (II), R^1 puede tener el mismo significado que R en la fórmula general (I). R^3 puede tener el mismo significado que R' en la fórmula general (I). En este caso, se puede tratar en especial de radicales que están sustituidos con grupos hidroxilo y/o con átomos de oxígeno. Se prefiere una combinación de un grupo hidroxilo y un átomo de oxígeno de interrupción que están en átomos de carbono no adyacentes.

R^4 puede tener el mismo significado que R^5 , pero se puede tratar de un radical alquileo C_{1-6} , con preferencia un radical alquileo C_{2-3} .

Los radicales apropiados y sus significados se indican, por ejemplo, en el documento WO 97/32917.

La preparación de los copolímeros de organosilicona empleados según la invención se realiza con preferencia especial como se describe en el documento WO 97/32917.

Los copolímeros de bloque según la invención se emplean en los agentes para la coloración por oxidación con preferencia en cantidades del 0,1 al 20% en peso, con preferencia especial del 0,2 al 5% en peso, en particular del 0,3 al 3% en peso, referido a toda la tintura para cabello.

En este caso, se usan en especial para mejorar la capacidad de peinado en húmedo y en seco del cabello, así como para aumentar la intensidad del color de las tinturas para cabello.

Según la invención, se prefiere muy en particular el producto Silsoft® A 843 de OSi.

La invención también se refiere a un agente para la coloración de fibras queratínicas, en especial de cabellos humanos, que contiene además de precursores de colorantes, al menos un copolímero de bloque tal como se describió con anterioridad. Más allá de ello, el agente contiene con preferencia al menos un componente para el revelado como precursor de colorante. Además, con preferencia puede contener al menos un componente de copulación. También puede



contener preferentemente al menos un colorante de absorción directa.

De acuerdo con una forma de realización de especial preferencia, se emplean tinturas que no contienen amoníaco.

Por fibras queratínicas se entienden según la invención pieles, lana, plumas y en especial cabello humano.

Según la invención se halló que una aplicación de los copolímeros de bloque directamente en las tinturas para cabellos para la coloración por oxidación no sólo produce una mejora significativa de la posibilidad de peinado del cabello en húmedo y en seco directamente después de la tintura, sino que también logra una intensificación del color. Además, se pudo observar que el cosmético soporta numerosos lavados con champú y así hay una acción de depósito para el copolímero de organosilicona.

Otras ventajas importantes del copolímero utilizado según la invención en la formulación de tinturas para cabello son la buena hidrosolubilidad y la estabilidad de los compuestos en medio fuertemente alcalino. Por otra parte, los copolímeros muestran en comparación con los agentes conocidos una escasa alteración de la viscosidad, de modo que para la formulación de las tinturas para cabellos es accesible una mayor gama de aplicaciones de los copolímeros. En comparación con otros polímeros cosméticos que se utilizan habitualmente en tinturas de cabellos,

7

también se mostraron para los copolímeros según la invención rendimientos cosméticos significativos en caso de concentraciones de aplicación considerablemente menores.

A continuación se explicarán con mayor detalle los demás componentes posibles de agentes según la invención para la tintura de cabellos por oxidación.

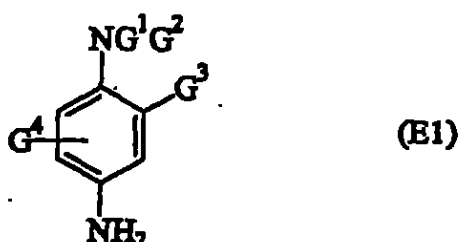
En una primera forma de realización preferida, las tinturas según la invención contienen al menos un precursor de colorante. En cuanto a los precursores de colorantes empleados según la invención, la presente invención no está sujeta a ninguna limitación. Las tinturas según la invención pueden contener como precursores de colorantes

- precursores de colorantes por oxidación del tipo de revelador o copulador, y
- precursores de colorantes de naturaleza análoga, como derivados de indol e indolina, así como mezclas de representantes de estos grupos.

Como precursor de colorante, las tinturas según la invención contienen de manera preferida al menos un componente para el revelado. Como componentes para el revelado se usan habitualmente aminas aromáticas primarias con otro grupo hidroxilo o amino que se halla en posición para o en posición para, libre o sustituido, derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-

aminopirazol, así como 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y sus derivados.

Se puede preferir según la invención el uso de un derivado de fenilendiamina o una de sus sales de tolerancia fisiológica como componente revelador. Se prefieren en especial los derivados de p-fenilendiamina de la fórmula (E1)



en donde

- G^1 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4), un radical 4'-aminofenilo o un radical alquilo C_1 a C_4 , que está sustituido con un grupo nitrogenado, un radical fenilo o un radical 4'-aminofenilo;
- G^2 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4) o un radical alquilo C_1 a C_4 , que está sustituido con un grupo nitrogenado;
- G^3 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, como un átomo de cloro, bromo, yodo o flúor, un radical alquilo C_1 a

C₄, un radical monohidroxialquilo C₁ a C₄, un radical polihidroxialquilo C₂ a C₄, un radical hidroxialcoxi C₁ a C₄, un radical acetilaminoalcoxi C₁ a C₄, un radical mesilaminoalcoxi C₁ a C₄ o un radical carbamoilaminoalcoxi C₁ a C₄;

- G⁴ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo C₁ a C₄ o

- cuando G³ y G⁴ están en posición orto entre sí, pueden formar juntos un grupo α,ω -alquilendioxo en puente, como por ejemplo un grupo etilendioxi.

Los ejemplos para los radicales alquilo C₁ a C₄ mencionados como sustituyentes en los compuestos según la invención son los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo. Etilo y metilo son radicales alquilo preferidos. Los radicales alcoxi C₁ a C₄ preferidos según la invención son, por ejemplo, un grupo metoxi o un grupo etoxi. Además, como ejemplos preferidos de un grupo hidroxialquilo C₁ a C₄ se pueden mencionar un grupo hidroximetilo, o un grupo 2-hidroxietilo, un grupo 3-hidroxipropilo o un grupo 4-hidroxibutilo. Se prefiere en especial un grupo 2-hidroxietilo. Ejemplos de átomos de halógeno son, según la invención, átomos de F, Cl o Br, se prefieren muy especialmente los átomos de Cl. Los otros términos utilizados se derivan según la invención de las definiciones dadas aquí. Los ejemplos de grupos nitrogenados de la

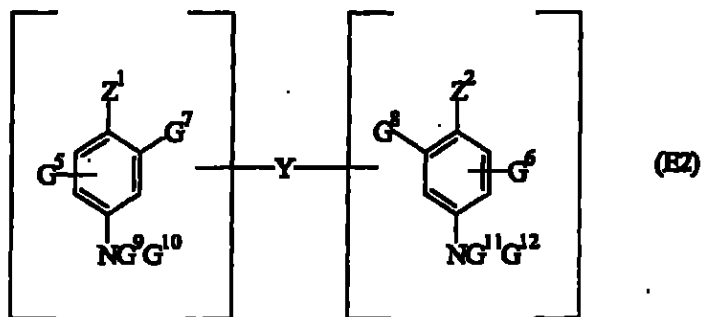
fórmula (E1) son, en especial, los grupos amino, grupos monoalquilamino C_1 a C_4 , grupos dialquilamino C_1 a C_4 , grupos trialquilamonio C_1 a C_4 , grupos monohidroxialquilamino C_1 a C_4 , imidazolinio y amonio.

Las p-fenilendiaminas de la fórmula (E1) de especial preferencia se seleccionan de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-cloro-p-fenilendiamina, 2,3-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dietil-p-fenilendiamina, 2,5-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietil-p-fenilendiamina, N,N-dipropil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metil-(N,N-dietil)-anilina, N,N-bis-(β -hidroxietyl)-p-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(β -hidroxietyl)-amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(β -hidroxietyl)-amino-2-cloroanilina, 2-(β -hidroxietyl)-p-fenilendiamina, 2-fluoro-p-fenilendiamina, 2-isopropil-p-fenilendiamina, N-(β -hidroxipropil)-p-fenilendiamina, 2-hidroximetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-p-fenilendiamina, N,N-(etil, β -hidroxietyl)-p-fenilendiamina, N-(β,γ -dihidroxipropil)-p-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, 2-(β -hidroxietylloxi)-p-fenilendiamina, 2-(β -acetilaminoetiloxi)-p-fenilendiamina, N-(β -metoxietyl)-p-fenilendiamina y 5,8-diaminobenzo-1,4-dioxano, así como sus sales de tolerancia fisiológica.

Los derivados de p-fenilendiamina de la fórmula (E1) de muy especial preferencia según la invención son p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina y N,N-bis-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina.

Además, según la invención se puede preferir el uso de compuestos que contengan como componente revelador por lo menos dos núcleos aromáticos que están sustituidos con grupos amino y/o hidroxilo.

Por componentes de reveladores de dos núcleos que se pueden usar en las composiciones colorantes según la invención, se pueden mencionar en especial los compuestos que corresponden a la siguiente fórmula (E2), así como sus sales de tolerancia fisiológica:



en donde:

- Z^1 y Z^2 son, de modo independiente entre sí, un radical hidroxilo o NH_2 , que están eventualmente sustituidos con un radical alquilo C_1 a C_4 , con un radical hidroxialquilo C_1 a C_4 y/o con un puente Y ó eventualmente es parte de un sistema de anillos en puente,

27

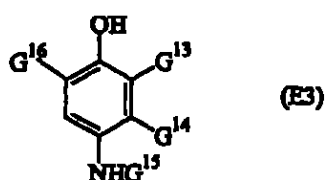
- el puente Y es un grupo alquileo con 1 a 14 átomos de carbono tal como, por ejemplo, una cadena de alquileo lineal o ramificada o un anillo alquileo que puede estar interrumpido o finalizado por uno o varios grupos nitrogenados y/o uno o varios heteroátomos como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno y eventualmente puede estar sustituido con uno o varios radicales hidroxilo o radicales alcoxi C₁ a C₄, o un enlace directo,
- G⁵ y G⁶ son, de modo independiente entre sí, un átomo de hidrógeno o halógeno, un radical alquilo C₁ a C₄, un radical monohidroxialquilo C₁ a C₄, un radical polihidroxialquilo C₂ a C₄, un radical aminoalquilo C₁ a C₄ o una unión directa con el puente Y,
- G⁷, G⁸, G⁹, G¹⁰, G¹¹ y G¹² son, de modo independiente entre sí, un átomo de hidrógeno, una unión directa con el puente Y o un radical alquilo C₁ a C₄,
con la condición de que
- los compuestos de la fórmula (E2) sólo contengan un puente Y por molécula y
- los compuestos de la fórmula (E2) contengan por lo menos un grupo amino, que al menos lleva un átomo de hidrógeno.

Los sustituyentes utilizados en la fórmula (E2) se definen, según la invención, de forma análoga a las realizaciones anteriores.

Los componentes de reveladores de dos núcleos preferidos de la fórmula (E2) son, en especial: N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropan-2-ol, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina, N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4-metil-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-dietil-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)-metano, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, N,N'-bis-(2-hidroxi-5-aminobencil)-piperazina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina y 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)1,4,7,10-tetraoxadecano y sus sales de tolerancia fisiológica.

Los componentes de reveladores de dos núcleos de especial preferencia de la fórmula (E2) son N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropan-2-ol, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)metano, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano y 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano o una de sus sales de tolerancia fisiológica.

Además, se puede preferir según la invención la aplicación como componente de revelador un derivado de p-aminofenol o una de sus sales de tolerancia fisiológica. En especial se prefieren derivados de p-aminofenol de la fórmula (E3)



en donde:

- G^{13} es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4), un radical aminoalquilo C_1 a C_4 , un radical hidroxí-alquil (C_1 a C_4)-amino, un radical hidroxialcoxi C_1 a C_4 , un radical hidroxialquil C_1 a C_4 -aminoalquilo (C_1 a C_4) o un radical (di-alquil C_1 a C_4 -amino)-alquilo (C_1 a C_4) y
- G^{14} es un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4), un radical aminoalquilo C_1 a C_4 o un radical cianoalquilo C_1 a C_4 ,
- G^{15} es hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical fenilo o un radical bencilo y
- G^{16} es hidrógeno o un átomo de halógeno.

Los sustituyentes utilizados en la fórmula (E3) se definen según la invención de forma análoga a las realizaciones anteriores.

Los p-aminofenoles preferidos de la fórmula (E3) son en especial p-aminofenol, N-metil-p-aminofenol, 4-amino-3-metil-fenol, 4-amino-3-fluorofenol, 2-hidroximetilamino-4-aminofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-(β -hidroxietoxi)-fenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetil-fenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β -hidroxietil-aminometil)-fenol, 4-amino-2-fluorofenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-2,6-diclorofenol, 4-amino-2-(dietil-aminometil)-fenol, así como sus sales de tolerancia fisiológica.

Los compuestos de la fórmula (E3) de muy especial preferencia son p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol y 4-amino-2-(dietilaminometil)-fenol.

Además, el componente de revelador puede estar seleccionado de o-aminofenol y sus derivados tales como, por ejemplo, 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-5-metilfenol o 2-amino-4-clorofenol.

Además, el componente de revelador puede estar seleccionado de componentes de revelador heterocíclicos tales como, por ejemplo, los derivados de piridina, pirimidina, pirazol, pirazol-pirimidina y sus sales de tolerancia fisiológica.

Los derivados de piridina preferidos son, en especial, los compuestos que se describen en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, tales como 2,5-diamino-piridina, 2-(4'-



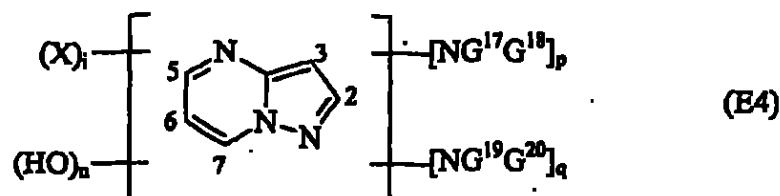
metoxifenil)-amino-3-amino-piridina, 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, 2-(β -metoxietil)-amino-3-amino-6-metoxi-piridina y 3,4-diamino-piridina.

Los derivados de pirimidina preferidos son, en especial, los compuestos que se describen en la patente alemana DE 2 359 399, la patente japonesa JP 02019576 A2 o la patente WO 96/15765, tales como 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2-dimetil-amino-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina y 2,5,6-triaminopirimidina.

Los derivados de pirazol preferidos son, en especial, los compuestos que se describen en las patentes DE-A-38 43 892, DE-A-41 33 957 y las solicitudes de patente WO-A94/08 969, WO-A-94/08 970, EP-A-740 931 y DE-A-195 43 988, tales como 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)-pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-ter.-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-ter.-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxi-etil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-

hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(β -aminoetil)-amino-1,3-dimetil-pirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol y 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)-amino-1-metilpirazol.

Los derivados preferidos de pirazol-pirimidina son, en especial, los derivados de la pirazol-[1,5-a]-pirimidina de la siguiente fórmula (E4) y sus formas tautoméricas, siempre que haya un equilibrio tautomérico:



en donde:

- G^{17} , G^{18} , G^{19} y G^{20} son, de modo independiente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical arilo, un radical hidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4), un radical aminoalquilo C_1 a C_4 , que eventualmente puede estar protegido con un radical acetil-ureído o un radical sulfonilo, un radical alquil (C_1 a C_4)-amino-alquilo (C_1 a C_4), un radical di-[alquil (C_1 a C_4)]-aminoalquilo (C_1 a C_4), en donde los radicales dialquilo

forman eventualmente un ciclo de carbono o un heterociclo con 5 ó 6 miembros de la cadena, un radical hidroxialquilo C_1 a C_4 o un radical di-[hidroxialquil]-(C_1 a C_4)-aminoalquilo (C_1 a C_4),

- los radicales X son, de modo independiente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical arilo, un radical hidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical aminoalquilo C_1 a C_4 , un radical alquil (C_1 a C_4)-amino-alquilo (C_1 a C_4), un radical di-[alquil (C_1 a C_4)]-aminoalquilo (C_1 a C_4), en donde los radicales dialquilo forman eventualmente un ciclo de carbono o un heterociclo con 5 ó 6 miembros de la cadena, un radical hidroxialquilo C_1 a C_4 o un radical di-(hidroxialquil C_1 a C_4)aminoalquilo, un radicales amino, un radical alquilo C_1 a C_4 o di-(hidroxialquil C_1 a C_4)-amino, un átomo de halógeno, un grupo de ácido carboxílico o un grupo de ácido sulfónico,

- i tiene el valor 0, 1, 2 ó 3,

- p tiene el valor 0 ó 1,

- q tiene el valor 0 ó 1 y

- n tiene el valor 0 ó 1,

con la condición de que

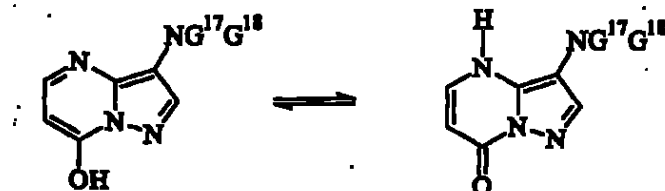
- la suma de $p + q$ sea distinta de 0,

-cuando $p + q$ es igual a 2, n tiene el valor 0 y los grupos $NG^{17}G^{18}$ y $NG^{19}G^{20}$ ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);

- cuando $p + q$ es igual a 1, n tiene el valor 1, y los grupos $NG^{17}G^{18}$ (o $NG^{19}G^{20}$) y el grupo OH ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7).

Los sustituyentes utilizados en la fórmula (E4) se definen según la invención de forma análoga a las realizaciones anteriores.

Cuando la pirazol-[1,5-a]-pirimidina de la fórmula anterior (E4) contiene un grupo hidroxilo en una de las posiciones 2, 5 6 7 del sistema de anillos, hay un equilibrio tautomérico que está representado, por ejemplo, en el siguiente esquema:



Entre las pirazol-[1,5-a]-pirimidinas de la fórmula anterior (E4) se pueden mencionar, en especial:

- pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina;
- 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina;
- pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina;
- 2,7-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina;
- 3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol;

- 3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol;
- 2-(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol;
- 2-(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol;
- 2-[(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]etanol;
- 2-[(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]etanol;
- 5,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina;
- 2,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina;
- 3-amino-7-dimetilamino-2,5-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidina;

así como sus sales de tolerancia fisiológica y sus formas tautoméricas cuando hay un equilibrio tautomérico.

Las pirazol-[1,5-a]-pirimidinas de la fórmula anterior (E4) se pueden preparar, tal como se describió en la literatura, por medio de ciclación a partir de un aminopirazol o de hidrazina.

Además, los agentes según la invención pueden contener precursores de colorantes catiónicos del tipo copulador y/o revelador tal como se describen, a modo de ejemplo, en las patentes WO-A1-99/03 819, WO-A2-99/03834, WO-A1-99/03 836, WO-A 1-99/48 856, WO-A 1-99/48 874, WO-A 1-99/48 875, WO-A2-00/42 971, WO-A1-00/42 979, WO-A1-00/42 980, WO-A1-00/43 356, WO-A1-00/43 367, WO-A1-00/43 368, WO-A1-00/43 386, WO-

A1-00/43 388, WO-A1-00/43 389, WO-A1-00/43 396, EP-A1-0 984 006, EP-A1-0 984 007 y EP-A1-0 989 128.

Los precursores de colorantes catiónicos de especial preferencia son

cloruro de [2-(2',5'-diamino-fenoxi)-etil]-dietil-metil-amonio,

cloruro de [2-(4'-amino-fenilamino)-propil]-trimetil-amonio,

cloruro de [4-(4'-amino-fenilamino)-pentil]-dietil-(2-hidroxietil)-amonio,

cloruro de 1-{[5'-amino-2'-(2"-hidroxietilamino)-fenilcarbamoil]-metil}-1,4-dimetilpiperazin-1-io,

dicloruro de 1,4-bis-1-{3-(3'-(2",5"-diamino-fenoxi)-propil]-3H-imidazol-1-io}-butano,

cloruro de 1,3-bis-[3'-(2",5"-diamino-fenoxi)-propil]-3H-imidazol-1-io

dibromuro de N,N'-bis-[3-N-metil-4-N-(4'-amino-anilin)-etil]-1,1,4,4-tetrametildiamonio-1,3-propano,

dicloruro de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4"-amino-3"-metil-anilin)-N-propil]}-3H-imidazol-1-io}propano

dicloruro de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4"-amino-anilin)-N-propil]}-3H-imidazol-1-io}-propano

dicloruro de 1,3-bis-1-{3-{3'-[(4"-amino-2"-metil-anilin)-N-propil]}-3H-imidazol-1-io}propano

cloruro de 3-[3-(4'-amino-fenilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de [3-(2',5'-diamino-fenoxi)-propil]-3-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[3-(4'-amino-3'-metil-fenilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[3-(4'-amino-2'-metil-fenilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 1-[2-(4'-amino-2'-metoxi-fenilamino)-etil]-3-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[3-(4'-amino-2'-fluoro-fenilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io,

cloruro de 3-[3-(4'-amino-2'-ciano-fenilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[2-(2',5'-diamino-fenil)-etil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 1-{2-[(4'-amino-fenil)-etil-amino]-etil}-3-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de N,N-bis-[2-(3'-metil-3H-imidazol-1-io)-etil]-4-amino-anilina

cloruro de 3-[2-(4'-amino-fenilamino)-butil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de [2-(2',4'-diamino-fenoxi)-etil]-dietil-metil-amonio

cloruro de 1-[3-(2',4'-diamino-fenoxi)-propil]-3-metil-3H-imidazol-1-io

83

cloruro de 1-[(3'-hidroxi-4'-metil-fenilcarbamoil)-metil]-3-metil-3H-imidazol-1-io

dicloruro de 1,4-bis-1-{3-[3-(2',4'-diamino-fenoxi)-propil]-3H-imidazol-1-io}-butano

cloruro de 3-[(3'-hidroxi-4'-metansulfonilamino-fenilcarbamoil)-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[(3',5'-dicloro-2'-hidroxi-4'-metil-fenilcarbamoil)-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 1-[(3',5'-dicloro-2'-hidroxi-4'-metil-fenilcarbamoil)-metil]-1,4-dietil-piperazin-1-io

cloruro de 3-[(4'-acetilamino-2'-hidroxi-fenilcarbamoil)-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

yoduro de 4-{3-[(3'-hidroxi-naftalen-2'-carbonil)-amino]-propil}-4-metil-morfolin-4-io

cloruro de 3-[(1'-hidroxi-naftalen-2'-ilcarbamoil)-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[(5'-acetilamino-1'-hidroxi-naftalen-2'-ilcarbamoil)-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[(1'-hidroxi-5'-metansulfonilamino-naftalen-2'-ilcarbamoil)-metil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de [3-(4'-amino-2',5'-dimetil-2H-pirazol-3'-ilamino)-propil]-(2-hidroxietil)dimetil-amonio

cloruro de 1,3-bis-[(2'-hidroxi-4'-metil-fenilcarbamoil)-metil]-3H-imidazol-1-io



cloruro de 1-[2-(6'-amino-benzo[1,3]dioxol-5'-ilamino)-etil]-3-metil-3H-imidazol-1-io

dicloruro de 3-[2-(6'-amino-benzo[1,3]dioxol-5'-ilamino)-etil]-1-(4-{3-[2-(6''-aminobenzo[1,3]dioxol-5''-ilamino)-etil]-3H-imidazol-1-io}-butil)-3H-imidazol-1-io

cloruro de 3-[3-(3'-amino-5'-metil-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7'-ilamino)-propil]-1-(2-hidroxietil)-3H-imidazol-1-io,

dibromuro de 1,3-bis-1-{3-[3-[(2'-amino-anilín)-N-propil]]}-3H-imidazol-1-io}-propano

dibromuro de N,N'-bis-[3-N-(2'-amino-anilín)-N-propil]-1,1,3,3-tetrametil-diamonio-1,3-propano

cloruro de 3-[3-(2'-aminofenilamino)-propil]-1-metil-3H-imidazol-1-io

cloruro de [2-(2'-aminofenilamino)-etil]-trimetilamonio y

metosulfato de 3-(4'-hidroxi-1'-metil-1H-indol-5'-ilmetil)-1-metil-piridinio.

Además, se prefieren, según la invención, colorantes que contienen como producto básico colorante al menos un componente de copulación. Como componentes de copulación se usan, por lo general, derivados de m-fenilendiamina, naftenos, resorcina y derivados de resorcina, pirazolonas y derivados de m-aminofenol. Como sustancias de copulación son apropiadas, en especial, 1-nafteno, 1,5-, 2,7- y 1,7-dihidroxinaftalina, 5-amino-2-metilfenol, m-aminofenol, resorcina, monometiléter de resorcina, m-fenilendiamina, 1-

fenil-3-metilpirazolon-5,2,4-dicloro-3-aminofenol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, 2-cloro-resorcina, 4-cloro-resorcina, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina y 2-metil-4-cloro-5-aminofenol.

Los componentes de copulación preferidos según la invención son:

- m-aminofenol y sus derivados tales como, por ejemplo, 5-amino-2-metilfenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxietil-4-aminofenoxietanol, 2,6-dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoroacetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)-amino-2-metilfenol, 3-(dietilamino)fenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 1,3-dihidroxietil-5-(metilamino)-benceno, 3-(etilamino)-4-metilfenol y 2,4-dicloro-3-aminofenol,
- o-aminofenol y sus derivados,
- m-diaminobenceno y sus derivados tales como, por ejemplo, 2,4-diaminofenoxietanol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenil)-propano, 2,6-bis-(2-hidroxietilamino)-1-metilbenceno y 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)-aminobenceno,
- o-diaminobenceno y sus derivados tales como, por ejemplo, ácido 3,4-diaminobenzoico y 2,3-diamino-1-metilbenceno,



- derivados di- o trihidroxibenceno tales como, por ejemplo, resorcina, monometiléter de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, pirogallol y 1,2,4-trihidroxibenceno,
- derivados de piridina tales como, por ejemplo, 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina y 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina,
- derivados de naftalina tales como, por ejemplo, 1-nafteno, 2-metil-1-nafteno, 2-hidroximetil-1-nafteno, 2-hidroxietil-1-nafteno, 1,5-dihidroхинаftalina, 1,6-dihidroхинаftalina, 1,7-dihidroхинаftalina, 1,8-dihidroхинаftalina, 2,7-dihidroхинаftalina y 2,3-dihidroхинаftalina,
- derivados de morfolina tales como, por ejemplo, 6-hidroxibenzomorfolina y 6-amino-benzomorfolina,
- derivados de quinoxalina tales como, por ejemplo, 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina,
- derivados de pirazol tales como, por ejemplo, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona,
- derivados de indol tales como, por ejemplo, 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol y 7-hidroxiindol,
- derivados de pirimidina tales como, por ejemplo, 4,6-diaminopirimidina, 4-amino-2,6-dihidroxipirimidina, 2,4-

diamino-6-hidroxi pirimidina, 2,4,6-trihidroxi pirimidina, 2-amino-4-metilpirimidina, 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina y 4,6-dihidroxi-2-metilpirimidina, o

- derivados de metilendioxi benceno tales como, por ejemplo, 1-hidroxi-3,4-metilendioxi benceno, 1-amino-3,4-metilendioxi benceno y 1-(2'-hidroxi etil)-amino-3,4-metilendioxi benceno.

Los componentes de copulación de especial preferencia son 1-nafteno, 1,5-, 2,7- y 1,7-dihidroxi naftalina, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 2-amino-3-hidroxi piridina, resorcina, 4-cloro resorcina, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina y 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina.

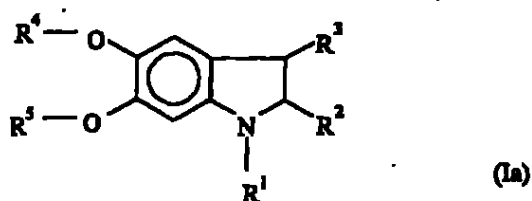
Siempre que en el caso de los precursores de colorantes se trate de compuestos amino, se pueden preparar a partir de ellos de manera usual las sales por adición de ácidos conocidas. Por ello, todas las afirmaciones se refieren tanto a los compuestos existentes en forma libre, como también a sus sales hidrosolubles, de tolerancia fisiológica. Los ejemplos de sales de este tipo son los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los fosfatos, los acetatos, los propionatos, los citratos y los lactatos.

Los precursores de colorantes de oxidación del tipo revelador/copulador están contenidos en los agentes según la invención en cantidades del 0,01 al 20% en peso, con

preferencia del 0,1 al 5% en peso, en cada caso referido al agente total.

Como precursores de colorantes se prefieren, además, precursores de colorantes análogos a los naturales conforme a la invención. Como precursores de colorantes análogos a los naturales se usan preferentemente indoles e indolinas, que presentan al menos un grupo hidroxilo o amino, con preferencia como sustituyente en el anillo hexagonal. Estos grupos pueden llevar otros sustituyentes, por ejemplo, en forma de una eterificación o esterificación del grupo hidroxilo o una alquilación del grupo amino. En una segunda forma de realización de preferencia, los colorantes contienen al menos un derivado de indol y/o indolina.

Muy apropiados como precursores de colorantes de cabellos análogos a los naturales son los derivados de la 5,6-dihidroxiindolina de la fórmula (Ia)



en donde, de modo independiente entre sí,

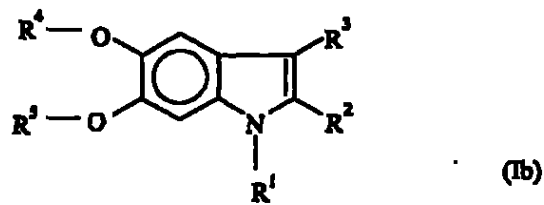
- R^1 es hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_4 , un grupo hidroxialquilo C_1-C_4 o un grupo polihidroxialquilo C_2-C_4 ,

- R³ es hidrógeno o un grupo -COOH, en donde el grupo -COOH también puede estar presente en forma de sal como un catión de tolerancia fisiológica,
- R³ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,
- R⁴ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -CO-R⁶, en donde R⁶ es un grupo alquilo C₁-C₄, y
- R⁵ es uno de los grupos mencionados en R⁴, así como las sales de tolerancia fisiológica de estos compuestos con un ácido orgánico o inorgánico.

Los derivados de especial preferencia de la indolina son la 5,6-dihidroxiindolina, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina, ácido 5,6-dihidroxiindolin-2-carboxílico, así como la 6-hidroxiindolina, la 6-aminoindolina y la 4-aminoindolina.

Se han de destacar en especial dentro de este grupo N-metil-5,6dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina y en especial la 5,6-dihidroxiindolina.

Como precursores de colorantes para cabellos de naturaleza análoga son excelentemente apropiados también los derivados del 5,6-dihidroxiindol de la fórmula (Ib),



en donde, de modo independiente entre sí,

- R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄, un grupo hidroxialquilo C₁-C₄ o un grupo polihidroxialquilo C₂-C₄,
- R² es hidrógeno o un grupo -COOH, en donde el grupo -COOH también puede estar presente en forma de sal con un catión de tolerancia fisiológica,
- R³ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,
- R⁴ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -CO-R⁶, en donde R⁶ es un grupo alquilo C₁-C₄, y
- R⁵ es uno de los grupos mencionados en R⁴,

así como sales de tolerancia fisiológica de estos compuestos con un ácido orgánico o inorgánico.

Los derivados de especial preferencia del indol son 5,6-dihidroxiindol, N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol, ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, 6-hidroxiindol, 6-aminoindol y 4-aminoindol.

Dentro de este grupo se deben destacar N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol, así como en especial el 5,6-dihidroxiindol.

Los derivados de indolina e indol se pueden usar en los colorantes empleados en el marco del procedimiento según la invención tanto como bases libres como también en forma de sus sales de tolerancia fisiológica con ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, de los clorhidratos, los sulfatos y los bromhidratos. Los derivados de indol o indolita están contenidos usualmente en cantidades del 0,05-10% en peso, con preferencia 0,2-5% en peso.

En otra forma de realización, se puede preferir emplear el derivado de indolina o indol en tinturas para cabellos en combinación con al menos un aminoácido o un oligopéptido. El aminoácido es ventajosamente un α -aminoácido; los α -aminoácidos de muy especial preferencia son arginina, ornitina, lisina, serina e histidina, en especial arginina.

En una segunda forma de realización preferida de la presente invención, los colorantes contienen al menos un colorante directo. En este caso, para la doctrina esencial de la invención, no desempeña un papel importante el hecho de que la tintura sólo se base en colorantes directos o que los contenga para obtener los efectos de tintura deseados en combinación con los precursores de colorantes antes mencionados.

Los colorantes directos son usualmente nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles. Los colorantes directos

preferidos son los compuestos conocidos entre los nombres internacionales o marcas comerciales HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9 y Acid Black 52, así como 1,4-diamino-2-nitrobenceno, 2-amino-4-nitrofenol, 1,4-bis-(β -hidroxietil)-amino-2-nitrobenceno, 3-nitro-4-(β -hidroxietil)-aminofenol, 2-(2'-hidroxietil)amino-4,6-dinitrofenol, 1-(2'-hidroxietil)amino-4-metil-2-nitrobenceno, 1-amino-4-(2'-hidroxietil)-amino-5-cloro-2-nitrobenceno, 4-amino-3-nitrofenol, 1-(2'-ureidoetil)-amino-4-nitrobenceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, 2-hidroxí-1,4-naftoquinona, hidroxietil-2-nitro-toluidina, ácido picrámico y sus sales, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxí-4-nitrobenceno.

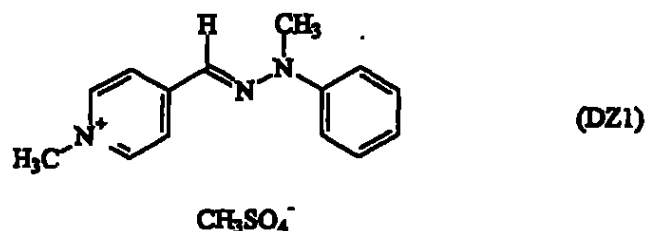
Además, los agentes según la invención pueden contener un colorante directo catiónico. En este caso, se prefieren en especial

(i) colorantes catiónicos de trifenilmetano, como, por ejemplo, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 y Basic Violet 14,

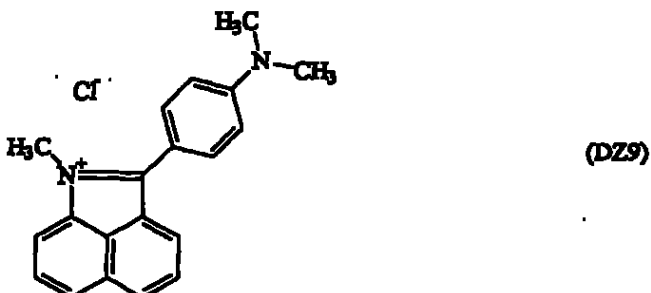
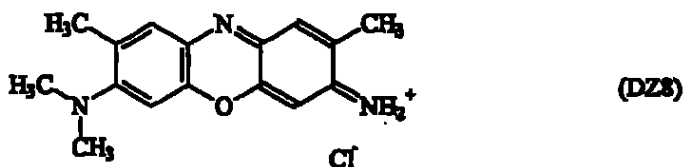
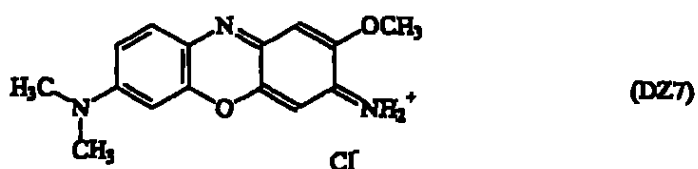
(ii) sistemas aromáticos que están sustituidos con un grupo nitrogenado cuaternario tales como, por ejemplo, Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como

(iii) colorantes directos que contienen un heterociclo que presenta al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, tal como se mencionan a modo de ejemplo en el documento EP-A2-998 908, al que se hace referencia explícita en este lugar, en las reivindicaciones 6 a 11.

Los colorantes directos catiónicos preferidos del grupo (iii) son en especial los siguientes compuestos:



4



Los compuestos de las fórmulas (DZ1), (DZ3) y (DZ5) son colorantes directos catiónicos del grupo (iii) de muy especial preferencia.

Los agentes según la invención de acuerdo con esta forma de realización contienen los colorantes directos preferentemente en una cantidad del 0,01 al 20% en peso, referido a todo el colorante.

Además, las preparaciones según la invención también pueden contener colorantes naturales tal como están contenidos, por ejemplo, en henna roja, henna neutra, henna negra, flores de camomila, madera de sándalo, té negro, corteza de arraclán, salvia, palo de campeche, raíz de rubia, catechu, cedro y alcana.

No es necesario que los precursores de colorantes de oxidación o los colorantes directos representen en cada caso compuestos unitarios. Más bien pueden estar contenidos en los colorantes para cabellos según la invención, originados por los procedimientos de preparación para los distintos colorantes, en cantidades menores, otros componentes, siempre que no afecten negativamente el resultado de la tintura o que se deban excluir por otros motivos, por ejemplo, un tema toxicológico.

Respecto de los colorantes aplicables en tinturas y tonalizadores para el cabello según la invención también se hace expresa referencia a la monografía de Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, capítulo 7 (páginas 248-250; colorantes directos) así como capítulo 8, páginas 264-267; precursores de colorantes de oxidación), publicada como volumen 7 de la serie "Dermatology" (ed.: Ch., Culnan y H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986, así como el "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", de la Comunidad Europea, asequible en forma de disquete del Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

Las tinturas para cabello, en especial cuando la decoloración se realiza de forma oxidativa, ya sea con oxígeno del aire o con otros agentes oxidantes tal como

peróxido de hidrógeno, se regulan por lo común de ligeramente ácido a alcalino, es decir, en valores pH en el rango de aproximadamente 5 a 11. Para ello, las tinturas contienen agentes alcalinizantes, usualmente hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco o aminas orgánicas. Los agentes alcalinizantes preferidos son monoetanolamina, monoisopropanolamina, 2-amino-2-metil-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metilbutanol y trietanolamina, así como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. En especial la monoetanolamina, la trietanolamina, así como el 2-amino-2-metil-propanol y el 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol se prefieren en el marco de este grupo. También es posible el uso de ω -aminoácidos tal como ácido ω -aminocaproico como agente alcalinizante. El amoníaco es un agente alcalinizante de muy especial preferencia.

Si la formación de los colores de cabellos reales se realiza en el marco de un proceso oxidativo, de esta manera se pueden usar agentes oxidantes usuales tales como, en especial, peróxido de hidrógeno o sus productos de acumulación en urea, melamina o borato de sodio. La oxidación con el oxígeno del aire como único agente oxidante también puede ser preferible. También es posible realizar la oxidación con ayuda de enzimas, al utilizar las enzimas tanto para generar peruniones oxidantes, como también para

incrementar la acción de una escasa cantidad de agentes oxidantes existentes. De esta manera, las enzimas (clase de enzimas 1: oxidorreductasas) transmiten electrones de los componentes para el revelado (agentes de reducción) al oxígeno del aire. En este caso, se prefieren las oxidasas tales como tirosinasa y lacasa, pero también glucosa oxidasa, uricasa o piruvato oxidasa. Además, se menciona el procedimiento de potenciar la acción de pequeñas cantidades (por ejemplo, 1% y menos, referido a todo el agente) de peróxido de hidrógeno por medio de peroxidasas.

En especial, en el caso de un color que sea difícil de teñir, la preparación se puede aplicar sobre el cabello con los precursores de colorantes sin previa mezcla con el componente de oxidación. Después de un período de acción de 20 a 30 minutos, eventualmente tras un enjuague intermedio, se aplica el componente de oxidación. Después de otro período de acción de 10 a 20 minutos, se enjuaga y, si se desea, se lava con champú. En esta forma de realización y de acuerdo con una primera variante, en la que la anterior aplicación de los precursores de colorantes debe producir una mejor penetración en el cabello, se regula el agente correspondiente en un valor pH de aproximadamente 4 a 7. De acuerdo con una segunda variante, primero se prefiere una oxidación con aire, en donde el agente aplicado presenta preferentemente un valor pH de 7 a 10. En el caso de la

ulterior posoxidación acelerada, se puede preferir el uso de soluciones ácidas de peroxidisulfato como agente oxidante.

Sin tener en cuenta de cuál de los procedimientos mencionados se elige en el marco del procedimiento según la invención, se puede sustentar y aumentar la conformación de la coloración añadiendo al agente determinados iones metálicos. Iones metálicos de este tipo son, por ejemplo, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Al^{3+} . En este caso, son particularmente apropiados Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} . Los iones metálicos se pueden emplear en principio en forma de cualquier sal de tolerancia fisiológica. Las sales preferidas son los acetatos, sulfatos, halogenuros, lactatos y tartratos. Al usar estas sales metálicas, se puede acelerar tanto la conformación de la coloración, como también afectar dirigidamente el tono del color.

Independientemente del tipo de tintura, se prefiere según la invención que la tintura se mezcle inmediatamente antes de usar con una preparación de agente oxidante.

Otro objeto de la presente invención es, por ello, un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en el que se mezcla uno de los agentes según la invención inmediatamente antes de usar con una preparación de agente oxidante, se aplica la preparación de aplicación resultante sobre las fibras y, tras un período de acción, se vuelve a enjuagar.

En otra forma de realización de la presente invención, primero se aplica crema colorante pura sobre el cabello y, tras un período de acción, un agente que se obtiene por mezcla de la real crema colorante con la preparación de agente oxidante.

Otro objeto de la presente invención es, por este motivo, un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en el que uno de los agentes según la invención se aplica sobre las fibras; después de un período de acción, se aplica sobre las fibras una segunda preparación que se obtiene inmediatamente antes de emplearla por mezcla de uno de los agentes según la invención con una preparación de agente oxidante, y después de un período de acción, las fibras se enjuagan a fondo.

A pesar de que, en principio, se pueden utilizar todos los agentes oxidantes conocidos en el teñido del cabello, se prefiere peróxido de hidrógeno según la invención. La preparación de agente oxidante a base del peróxido de hidrógeno presenta con preferencia un valor pH de 1 a 6, en especial de 2 a 4. Inmediatamente antes de la aplicación, se mezclan usualmente la preparación (de producto básico) colorante y la preparación de agente oxidante en una relación en cantidad de 4:1 a 1:3, en especial de 2:1 a 1:1. La preparación resultante para aplicar deberá presentar preferentemente un valor pH comprendido en el rango de 6 a

12, en especial de 9 a 11. Se prefiere en especial el uso de las tinturas para cabellos en un ambiente ligeramente alcalino. Las temperaturas de uso pueden estar comprendidas dentro de un rango de entre 10 y 60 °C, en especial de entre 15 y 40 °C. La aplicación se realiza preferentemente a la temperatura del cuero cabelludo. Para acortar el período de acción o bien para mejorar el resultado de la tintura, se puede llevar a cabo una aplicación con suministro de calor, por ejemplo, bajo un secador. Tras un período de acción de aproximadamente 5 a 60, en especial de 15 a 30 minutos, se separa la tintura para cabellos por medio de enjuague del cabello por teñir. El posterior lavado con un champú no se realiza cuando se utilizó un vehículo con fuerte contenido de tensioactivos, por ejemplo, un champú colorante.

En una forma de realización preferida de la invención, la preparación de aplicación contiene al menos un compuesto de amonio cuaternario. Este compuesto de amonio cuaternario puede ser componente de la crema colorante y/o de la preparación de agente oxidante. Pero se prefiere según la invención que el compuesto de amonio cuaternario sea parte integrante de la preparación de agente oxidante.

Los compuestos de amonio cuaternario preferidos son halogenuros de amonio, en especial cloruros y bromuros, tales como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio,

por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de beheniltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio, así como los compuestos de imidazolio conocidos por las denominaciones INCI Quaternium-27 y Quaternium-83. Las largas cadenas de alquilo de los tensioactivos antes mencionados presentan preferentemente 10 a 18 átomos de carbono. Se prefiere especialmente el cloruro de esteariltrimetilamonio.

Otros compuestos de amonio cuaternario preferidos son también los llamados ésterquats. En el caso de estos compuestos, se trata de sustancias conocidas que contienen tanto al menos una función éster, como también al menos un grupo amonio cuaternario como elemento estructural. Los ésterquats preferidos son sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con trietanolamina, sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas. Los productos de este tipo se comercializan por ejemplo con las marcas Stepantex[®], Dehyquart[®] y Armocare[®]. Los productos Armocare[®] VGH-70, un cloruro de N,N-bis(2-palmitoiloxietil)dimetilamonio, así como Dehyquart[®] F-75, Dehyquart[®] C-4046, Dehyquart[®] L80 y

Dehyquart[®] AU-35 son los ejemplos de los ésterquats de este tipo.

Otros compuestos de amonio cuaternario preferidos según la invención son las alquilamidoaminas. Las alquilamidoaminas se preparan usualmente por amidación de ácidos grasos naturales o sintéticos y cortes de ácidos grasos con dialquilaminoaminas. Un compuesto especialmente apropiado según la invención de este grupo de sustancias representa la estearamidopropil-dimetilamina asequible en el mercado bajo el nombre de Tegoamid[®] S 18.

Otro objeto de la presente invención es un kit de 2 componentes para el teñido de fibras queratínicas, que comprende una primera preparación tal como se describió con anterioridad, así como una segunda preparación que contiene al menos un agente oxidante y al menos un compuesto de amonio cuaternario.

Respecto de los agentes oxidantes y compuestos de amonio cuaternario que se pueden usar en el marco de este objeto, se remite a las formas de realización anteriores.

Los agentes según la invención también pueden contener todos los principios activos, aditivos y coadyuvantes conocidos para estas preparaciones. En muchos casos, estos agentes contienen al menos un tensioactivo, en donde en principio son apropiados los tensioactivos tanto aniónicos como también zwitteriónicos, anfóliticos, no iónicos y

catiónicos. Sin embargo, en muchos casos se mostró favorable seleccionar los tensioactivos de tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos.

Como tensioactivos aniónicos son apropiados en las preparaciones según la invención todas las sustancias tensioactivas aniónicas apropiadas para usar en el cuerpo humano. Ellas se caracterizan por un grupo aniónico hidrosolubilizante como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipofílico con aproximadamente 10 a 22 átomos de C. Adicionalmente, en la molécula pueden estar contenidos grupos glicol o poliglicoléter, grupos éster, éter y amida, así como grupos hidroxilo. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos apropiados son, en cada caso en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de las sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 ó 3 átomos de C en el grupo alcohol,

- ácidos grasos lineales con 10 a 22 átomos de C (jabones),
- ácidos carboxílicos de éter de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, en donde R es un grupo alquilo lineal con 10 a 22 átomos de C y $x = 0 \text{ ó } 1 \text{ a } 16$,
- acilsarcósidos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- aciltáuridos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- acilisetionatos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- mono- y -dialquilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y

alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula, así como en especial sales de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} saturados y en especial insaturados, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

Los tensioactivos no ionógenos contienen como grupo hidrofílico, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo polialquilenglicoléter o una combinación de grupo poliol y poliglicoléter. Estos compuestos son, por ejemplo,

- productos de acumulación de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno en alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de C, en ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C y en alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,
- mono- y -diésteres de ácidos grasos $C_{12}-C_{22}$ de productos de acumulación de 1 a 30 moles de óxido de etileno en glicerina,
- alquilmono- y -oligoglucósidos C_8-C_{22} y sus análogos etoxilados, así como
- productos de acumulación de 5 a 60 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y aceite de ricino endurecido.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son alquilpoliglucósidos de la fórmula general $R^1O-(Z)_x$. Estos compuestos se caracterizan por medio de los siguientes parámetros.

El radical alquilo R^1 contiene 6 a 22 átomos de carbono y puede ser tanto lineal como también ramificado. Se prefieren radicales alifáticos lineales primarios y ramificados en metilo en posición 2. Estos radicales alquilo son, por ejemplo, 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo, 1-cetilo y 1-estearilo. Se prefieren en especial 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo. En caso de usar los llamados "oxoalcoholes" como sustancias de partida, preponderan compuestos con una cantidad impar de átomos de carbono en la cadena de alquilo.

Los alquilpoliglucósidos que se pueden usar según la invención pueden contener, por ejemplo, sólo un determinado radical alquilo R^1 . Pero usualmente, estos compuestos se preparan a partir de grasas y aceites naturales o aceites minerales. En este caso, como radicales alquilo R existen mezclas correspondientes a los compuestos de partida o bien correspondientes a cada elaboración de estos compuestos.

Se prefieren en especial aquellos alquilpoliglucósidos en los que R^1 está compuesto

- esencialmente de grupos alquilo C_8 y C_{10} ,
- esencialmente de grupos alquilo C_{12} y C_{14} ,
- esencialmente de grupos alquilo C_8 a C_{16} o
- esencialmente de grupos alquilo C_{12} a C_{16} .

Como unidad de azúcar Z se puede usar cualquier mono- u oligosacárido. Usualmente, se emplean azúcares con 5 ó 6

átomos de carbono, así como los correspondientes oligosacáridos. Estos azúcares son, por ejemplo, glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa, ribosa, xilosa, lixosa, alosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, talasa y sacarosa. Las unidades de azúcar preferidas son glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa y sacarosa; la glucosa es particularmente preferida.

Los alquilpoliglucósidos que se pueden usar según la invención contienen en promedio 1 a 5 unidades de azúcar. Se prefieren alquilpoliglucósidos con valores x de 1,1 a 1,6. Se prefieren muy especialmente los alquilglucósidos, en los que x es 1,1 a 1,4.

Los alquilglucósidos pueden servir, además de su acción tensioactiva, para mejorar la fijación de componentes perfumados al cabello. El especialista hará uso para el caso de que se desee una acción del perfume en el cabello después del período de tratamiento, con preferencia a esta clase de sustancias como otro componente de las preparaciones según la invención.

También se pueden emplear homólogos alcoxilados de los alquilpoliglucósidos mencionados según la invención. Estos homólogos pueden contener en promedio hasta 10 unidades de óxido de etileno y/o unidades de óxido de propileno por unidad de alquilglucósido.

Además se pueden usar tensioactivos zwitteriónicos en especial como cotensioactivos. Se denominan tensioactivos zwitteriónicos aquellos compuestos surfactantes que en la molécula llevan al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $-\text{COO}^{(-)}$ o $-\text{SO}_3^{(-)}$. Los tensioactivos zwitteriónicos particularmente apropiados son las llamadas betaínas como glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el alquil-dimetilamonio-glicinato de coco, glicinatos de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de acilaminopropil-dimetilamonio de coco y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethyl-imidazolinás con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo, así como el acilaminoethylhidroxiethylcarboximetilglicinato de coco. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido con el nombre INCI de cocamidopropilbetaína.

Asimismo son apropiados especialmente como cotensioactivos los tensioactivos anfóliticos. Por tensioactivos anfóliticos se entienden aquellos compuestos tensioactivos que además de un grupo alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ o acilo, contienen en la molécula al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$ y son capaces de formar sales internas. Los ejemplos de tensioactivos anfóliticos apropiados son N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-

alquiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alquil-amidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquil-sarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos con 8 a 18 átomos de C cada uno en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfóliticos de especial preferencia son el N-alquilaminopropionato de coco, el acilaminoetilaminopropionato de coco y la acilsarcosina C₁₂₋₁₈.

Además de los compuestos de amonio cuaternario recién mencionados, los hidrolizados proteicos cuaternarios representan otros tensioactivos catiónicos que se pueden usar según la invención.

Un ejemplo de derivado de azúcar cuaternario que se puede usar como tensioactivo catiónico está representado por el producto comercial Glucquat® 100, de acuerdo con la nomenclatura INCI, un "cloruro de laurilmetil-glucet-10 hidroxipropildimONIO".

En el caso de los compuestos utilizados como tensioactivos con grupos alquilo, se puede tratar de sustancias unitarias. Sin embargo, por lo general se prefiere en la preparación de estos compuestos partir de materias primas nativas vegetales o animales, de modo que se obtienen así mezclas de sustancias con diferentes longitudes de la cadena de alquilo en función de la pertinente materia prima.

En el caso de los tensioactivos que representan productos de acumulación de óxido de etileno y/o de óxido de propileno en alcoholes grasos o derivados de estos productos de acumulación, se pueden usar tanto productos con una distribución de homólogos "normal", como también aquellos con una distribución de homólogos más ceñida. Por distribución de homólogos "normal" se entienden, en este caso, mezclas de homólogos que se obtienen en la reacción de alcohol graso y óxido de alquileo al usar metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholes de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones de homólogos ceñidas se obtienen, por el contrario, cuando se usan como catalizadores, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metales alcalinotérreos de ácidos etercarboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinotérreos. El uso de productos con distribución de homólogos ceñida puede ser preferido.

Además, los agentes según la invención también pueden contener preferentemente otro principio activo acondicionador, seleccionado del grupo que se forma con tensioactivos catiónicos, polímeros catiónicos, alquilamidoaminas, aceites parafínicos, aceites vegetales y aceites sintéticos.

Como principios activos acondicionadores se pueden preferir polímeros catiónicos. Ellos son, por lo general,

polímeros que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo, en forma de un grupo amonio.

Los polímeros catiónicos preferidos son, por ejemplo, - derivados celulósicos cuaternarios, tal como se pueden obtener en el mercado con los nombres Celquat[®] y Polymer JR[®]. Los compuestos Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 y Polymer JR[®] 400 son derivados celulósicos cuaternarios preferidos.

- copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios de dialquilaminoacrilato y -metacrilato, como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona-dimetilaminometacrilato cuaternarios con dietilsulfato. Estos compuestos son asequibles en el mercado con las denominaciones Gafquat[®] 734 y Gafquat[®] 755.

- copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, tal como se ofrecen con el nombre Luviquat[®]

- alcohol polivinílico cuaternario,

así como los polímeros conocidos con los nombres

- poliquaternium-2,

- poliquaternium-17,

- poliquaternium-18 y

- poliquaternium-27

con átomos de nitrógeno cuaternario en la cadena polimérica principal.



Se prefieren en especial los polímeros catiónicos de los cuatro primeros grupos recién mencionados, se prefieren muy especialmente poliquaternium-2, poliquaternium-10 y poliquaternium-22.

Asimismo se pueden utilizar como principios activos acondicionadores los aceites parafínicos, los oligómeros preparados sintéticamente alquenos, así como aceites vegetales tales como aceite de jojoba, aceite de girasol, aceite de naranja, aceite de almendra, aceite de germen de trigo y aceite de carozo de durazno.

Otros compuestos también apropiados como acondicionadores del cabello son fosfolípidos, por ejemplo lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalina, así como las sustancias conocidas con las denominaciones INCI cloruro de linolamidopropil-PG-dimonio fosfatado, cloruro de cocamidopropil-PG-dimonio fosfatado y cloruro de estearamidopropil-PG-dimonio fosfatado. Ellos son comercializados por ejemplo por la empresa Mona con las marcas comerciales Phospholipid EFA[®], Phospholipid PTC[®] así como Phospholipid SV[®].

Otros principios activos, coadyuvantes y aditivos son, a modo de ejemplo,

- polímeros no iónicos tales como, por ejemplo, copolímeros de vinilpirrolidona-vinilacrilato, polivinilpirrolidona y

copolímeros de vinilpirrolidona-vinilacetato y polisiloxanos,

- polímeros zwitteriónicos y anfotéricos tales como, por ejemplo, copolímeros de cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metil-metacrilato/ter-

butilaminoetilmetacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato

- polímeros aniónicos tales como, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de vinilacetato/ácido crotónico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, copolímeros de vinilacetato/butilmaleato/isobornilacrilato, copolímeros de metilviniléter/anhídrido de ácido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/etilacrilato/ter.-butil-acrilamida,

- espesantes tales como agar-agar, goma guar, alginatos, goma xantan, goma arábiga, goma caraya, flor de harina de algarroba, goma de semillas de lino, dextranos, derivados celulósicos, por ejemplo, metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados tales como amilosa, amilopectina y dextrina, arcillas tales como, por ejemplo, bentonita o hidrocoloides totalmente sintéticos tales como, por ejemplo, alcohol polivinílico,

- estructurantes tales como ácido maleico y ácido láctico,

- hidrolizados proteínicos, en especial hidrolizados de elastina, colágeno, queratina, albúmina, proteína de soja y proteína de trigo, sus productos de condensación con ácidos grasos, así como hidrolizados proteínicos cuaternarios,
- aceites perfumados, dimetilisosorbida y ciclodextrinas,
- solventes y solubilizantes tales como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina y dietilenglicol,
- principios activos mejoradores de la estructura de las fibras, en especial mono-, di- y oligosacáridos tales como, por ejemplo, glucosa, galactosa, fructosa, levulosa y lactosa,
- aminas cuaternarias tales como metosulfato de metil-1-alquilamidoetil-2-alquilimidazolinio,
- antiespumantes tales como siliconas,
- colorantes para teñir el agente,
- principios activos anticaspa tales como piroctona olamina, omadina de cinc y climbazol,
- productos antisolares, en especial benzofenonas derivadas, derivados de ácido cinámico y triazinas,
- sustancias para regular el valor del pH tales como, por ejemplo, ácidos usuales, en especial ácidos y bases estimulantes,
- principios activos tales como alantofina, ácidos pirrolidoncarboxílicos y sus sales, así como bisabolol,

- vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas, en especial de los grupos A, B₃, B₅, B₆, C, E, F y H,
- extractos vegetales tales como los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, camomila, raíz de bardana, cola de caballo, espinillo, flores de tilo, almendra, aloe vera, pinocha, castaña de India, madera de sándalo, enebro, coco, mango, damasco, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, rosmarina, abedul, malva, cardamina, serpol, milenrama, tomillo, melisa, gatuña, tusilago, altea, meristema, ginseng y raíz de jengibre,
- colesterol,
- productos que brindan consistencia tales como ésteres de azúcar, poliolésteres o poliolalquiléteres,
- grasas y ceras tales como esperma de ballena, cera de abejas, cera montán y parafinas,
- alcanolamidas de ácidos grasos,
- formadores de complejos tales como EDTA, NTA, ácido β -alanindiacético y ácidos fosfónicos,
- sustancias de hinchamiento y penetración, tales como glicerina, propilenglicolmonoetiléter, carbonatos, hidrógeno-carbonatos, guanidinas, ureas, así como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
- opacificantes tales como látex, copolímeros de estireno/PVP y estireno/acrilamida,

- agentes nacarantes tales como etilenglicolmono- y -diestearato, así como PEG-3-diestearato,
- pigmentos,
- estabilizantes para peróxido de hidrógeno y otros agentes oxidantes,
- propelentes tales como mezclas de propano-butano, N_2O , éter dimetílico, CO_2 y aire,
- antioxidantes.

Respecto de otros componentes facultativos, así como las cantidades de estos componentes empleadas se hace remisión expresa a los manuales pertinentes conocidos por el especialista, por ejemplo, Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989.

Los siguientes ejemplos explicarán el objeto de la presente solicitud con mayor detalle.

Se prepararon las siguientes tinturas (todas las indicaciones de cantidades, siempre que no se indique otra cosa, son partes en peso).

1. Crema colorante A - D

Mezcla de alcoholes grasos $C_{12}-C_{18}$	7,5
Eutanol G ⁵	1,0
Eumulgin [•] B14	0,5
Eumulgin [•] B21	0,4

Plantacare [°] 1200 ²	3,0
Dehyton [°] K ³	2,5
Sulfato de amonio	0,5
Sulfito de sodio	0,8
Mezcla de colorantes a - d	como se indica en la tabla 1
Amoníaco (al 25% en agua)	ad pH 10
Agua	ad 100
¹ alcohol estearílico con aproximadamente 20 unidades de OE (nombre INCI: Ceteareth-20) (COGNIS)	
² 1,4-glucósido de alcohol graso C ₁₂₋₁₆ (aproximadamente 50% de sustancia activa; nombre INCI: laurilglucósido) (COGNIS)	
³ amida de ácido graso con estructura betaínica (aproximadamente 30% de sustancia activa; nombre INCI: Cocamidopropilbetaína) (Henkel)	
⁴ alcohol cetilestearílico + 12 unidades de OE (nombre INCI: Ceteareth-12) (COGNIS)	
⁵ alcohol graso de 2-octildodecilo, nombre INCI: octildodecanol (COGNIS)	

Tabla 1 : .

Mezcla de colorantes	a	b	c	d
Sulfato de PTD	0,3	0,2	0,17	0,4
Sulfato de TAP				1,6

Oxirrojo	0,9	0,36		0,05
Resorcina				0,1
2-metilresorcina			0,03	1,0
4-clororesorcina	0,08		0,12	
m-aminofenol			0,03	
Amarillo metilo	0,1			
p-Amino-o-cresol	0,9	0,1		
2,7-dihidroxinaftalina		0,17		
6-cloro-4-nitro-2-aminofenol		0,1		

Para la coloración se mezclaron 1 parte de la tintura antes descrita con 1 parte de una solución al 6% de peróxido de hidrógeno. Eventualmente, antes se empleó el polímero cosmético por ensayar (I = Silsoft® A843, II = Polymer JR 400 de Amerchol, III = Silsoft® A454, IV = Polymer W 37194 de Stockhausen). Los polímeros cosméticos II y IV son, en este caso, productos comparativos del estado de la técnica. En el caso del Polymer W 37194 de Stockhausen, se trata de un copolimerizado de sal sódica de ácido acrílico y cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio en agua. En el caso del Polymer JR 400 de Amerchol, se trata de una hidroxietilcelulosa cuaternaria, denominada según INCI poliquaternium-10.

En especial el Polymer W 37194 lleva a problemas de viscosidad al usarlo en altas concentraciones.



Esta preparación de uso se aplicó sobre cabello humano canoso natural (de Alkinco) en una relación de baño de tintura de 1 : 4, se dejó allí durante 30 minutos y luego se enjuagó. Los resultados de las coloraciones se ensayaron colorimétricamente y se resumen a continuación:

Tintura	A	B	C	D
Resultado de coloración	rojo cobrizo	oro cúprico	marrón	rojo

Se determinó la saturación C* colorimétricamente de acuerdo con CieLAB, compárese el documento WO 01/21145. Según la regla, ΔC^* (diferencia de saturación) = C* muestra - C* estándar, esto significa con ΔC^* positivo que la muestra es más pura en el color. Los valores obtenidos comprueban que por adición de polímero se logra un color más puro. Lo más ventajoso en la adición de polímero I en 0,5% de concentración, seguido de polímero III:

Tintura	A	B	C	D
C* (sin polímero)	24,69	27,36	14,37	26044
C* (con 0,75% de AS I)	-	-	17,12	-
C* (con 0,5% de AS I)	27,98	29,64	16,78	29,25
C* (con 0,75% de AS II)	26,25	29,52	16,16	27,94



C* (con 0,5% de AS II)	26,83	28,55	16,15	27,82
C* (con 0,75% de AS III)	-	-	16,88	28,03
C* (con 0,5% de AS III)	-	-	16,97	28,87
C* (con 0,75% de AS II)	-	-	16,55	28,03

Además, se determinaron los valores de a^* . De acuerdo con la fórmula Δa^* (diferencia de color en el eje rojo/verde) = a^* muestra - a^* modelo rige que en el caso de Δa^* positivo, el modelo es más rojo. Los valores obtenidos muestran que, con la adición de polímero para los matices de rojo seleccionados de forma preponderante, se logra un resultado de color más rojo. También aquí se muestra el polímero I, en especial con una concentración del 0,5%, como mejor aditivo, el polímero III como segundo mejor aditivo.

Tintura	A	B	C	D
a^* (sin polímero)	21,94	16,24	4,76	23,79
a^* (con 0,75% de AS I)	23,38	-	5,26	24,87
a^* (con 0,5% de AS I)	23,06	17,39	5,44	24,99
a^* (con 0,75% de AS II)	21,81	17,11	5,03	23,73
a^* (con 0,5% de AS II)	21,75	17,03	5,11	23,71
a^* (con 0,75% de AS III)	22,76	-	-	24,85
a^* (con 0,5% de AS III)	22,98	-	5,33	24,88
a^* (con 0,75% de AS IV)	22,55	-	5,18	23,99

71

Además, se ensayó la resistencia al lavado de los matices sobre cabello normal expuesto a la intemperie. Se determinó colorimétricamente la intensidad del color residual (intensidad de color) F [%] en comparación con las mechas sin lavar correspondientes (= 100% de intensidad de color). La coloración de las mechas se midió colorimétricamente en 4 puntos de medición con el equipo Datacolor Text Flash de la empresa Data Color International, se evaluaron los resultados de la medición con el software Data Color Tools QC de acuerdo con la fórmula (I) y se resumieron en las siguientes tablas. Como referencia sirvió la coloración de una mecha no lavada.

$$\frac{K/S_{\text{muestra}}}{K/S_{\text{referencia}}} * 100 = \text{intensidad de color [\%]}$$

con

K = coeficiente de absorción

S = coeficiente de Strue

K/S = coeficiente de reflexión

Los resultados de medición muestran claramente que, por adición de polímero, se logra una mejor resistencia al lavado. El más ventajoso es, en este caso, el polímero III, seguido por el polímero I:

Tintura	A	B	C	D
F(sin polímero)	82,3	75,8	79,3	85,4
F (con 0,75% de AS I)	-	78,9	91,8	97,5
F (con 0,5% de AS I)	88,0	82,9	91,2	91,6
F (con 0,75% de AS II)	84,2	75,1	88,7	92,9
F (con 0,5% de AS II)	83,9	77,2	82,5	89,3
F (con 0,75% de AS III)	89,9	85,7	95,3	97,4
F (con 0,5% de AS III)	89,5	84,9	94,9	97,0
F (con 0,75% de AS IV)	85,3	79,9	-	90,5

Además, se ensayó la resistencia al lavado de los matices en cabello muy gastado. Se determinó colorimétricamente la intensidad del color residual (intensidad de color) F [%] en comparación con las mechas sin lavar correspondientes (= 100% de intensidad de color). Los resultados de medición muestran claramente que, por adición de polímero, se logra una mejor resistencia al lavado. El más ventajoso es, a su vez, el polímero III:

Tintura	A	B	C	D
F(sin polímero)	66,6	-	62,4	-
F (con 0,75% de AS I)	-	-	-	-
F (con 0,5% de AS I)	84,9	-	70,7	-
F (con 0,75% de AS II)	79,2	-	68,0	-

F (con 0,5% de AS II)	72,3	-	63,5	-
F (con 0,75% de AS III)	82,3	-	72,5	93,7
F (con 0,5% de AS III)	85,7	-	78,1	93,8,
F (con 0,75% de AS IV)	82,9	-	70,2	90,8

Como otro parámetro se ensayó el rendimiento de avivage de los polímeros en comparación (en tintura C). Se ensayó en un salón de pruebas con 5 modelos. En este caso, se evaluó el avivage según el sistema de notas escolares.

Polímero	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5
I, 0,5 %	1	1	1,5	1	1
I, 0,75 %	1	1	1	1	1
II, 0,5 %	2,5	2	3	2,5	2,5
II, 0,75 %	2,5	2	2,5	2,5	2,5
III, 0,5 %	2	1,5	2	2	2
III, 0,75 %	1,5	1	2	1,5	1,5
sin	4	3,5	4	3	4,5

Resultado: los polímeros I y III también son mejores que el II en una pequeña concentración en el avivage.

Los copolímeros de organosilicona aplicados según la invención muestran, en comparación con los polímeros comparativos, una viscosidad constante, independientemente del contenido electrolítico. Además, las emulsiones en crema



que contienen los copolímeros de organosilicona de la invención, muestran una mejor consistencia.

En comparación con Polymer JR 400, Silsoft[•] A-843 proporciona ya en concentraciones de aplicación considerablemente menores un rendimiento cosmético significativo, que aumenta con una mayor cantidad. En comparación con el Polymer W 37194, se puede lograr un mejor rendimiento cosmético y de color de la formulación con una menor concentración de aplicación.

2. Crema colorante E

KOH al 50%	2,45
Carbomer ⁶ 934	0,15
TiO ₂	0,5
Polietilenglicol 600	0,6
Lauretsulfato sódico al 27%	4,4
Lanette ⁷ E	0,5
Jabón de oleína de potasio al 12,5%	3,0
Emulgin B2	3,0
Eutanol G	2,0
Alcohol cetil/estearílico 50:50	10,2
Cutina ⁸ AGS	2,0
Cutina ⁹ GMS-SE	1,0
Mezcla de colorantes	5,6
EDTA tetrasódica	0,1

EDTA tetrasódica	0,2
Silsoft [®] A-843	0,5
Merquat ¹¹ Plus 3330	1,5
Ácido ascórbico	0,05
Sulfito de sodio	0,2
Monoetanolamina	3,0
Aceite esencial 14213	0,14
Agua	ad 100

Mezcla de colorantes:

Ácido silícico muy disperso	0,25
p-toluendiaminsulfato	3,24
Resorcina	0,81
m-aminofenol	0,16
4-clororesorcina	0,57
2,4-diaminofenoxietanol 2 HCl	<u>0,58</u>
	5,6

Revelador F

Ácido dipicolínico	0,1
KOH al 50%	0,3
Benzoato de sodio	0,04
Pirofosfato sódico	0,1
Turpinal ¹² SL	0,4
1,2-propilenglicol	0,4

Alcohol cetil/estearílico 50 : 50	4,0
Dehyquart ¹³ B	0,75
Emulgina B2	1,2
Aceite parafínico	0,3
H ₂ O ₂ al 50%	6,2 o 12,2 u 8,4

La crema colorante y el revelador (con 4% de H₂O₂) se mezclan en una relación den peso de 1 : 2 en la aplicación. El período de acción es de aproximadamente 20 minutos.

6	ácido acrílico con enlaces cruzado con polialquilenpoliéter (nombre INCI: Carbómero) (Noveno)
7	sal sódica de sulfato de alcohol graso (nombre INCI: cetearilsulfato de sodio) (Henkel)
8	diestearato de etilenglicol (Cognis)
9	estearato de glicerilo (nombre INCI: olicerilestearato SE) (Cognis)
10	Nombre INCI: cloruro de linolamidopropil-PG-dimonio fosfatado (Unigema)
11	terpolímero de cloruro de dimetildialquilamonio-ácido acrílico-acrilamida (nombre INCI: poliquaternium-39) (Ondeo-Nalco)
12	ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) (nombre INCI: ácido etidrómico, Aqua) Solutia)
13	cloruro de esteariltrimetilamonio (nombre INCI: cloruro

	de este artrimonio) (Cognis)
--	------------------------------

78

REIVINDICACIONES

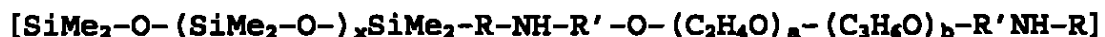
1. Uso de copolímeros de organosilicona que contienen, como copolímero de bloque, bloques de polioxialquileno, bloques de polisiloxano y al menos dos grupos amino unidos de forma covalente en la cadena polimérica principal o en los extremos de la cadena, en agentes para la coloración por oxidación de fibras queratínicas, en especial de cabello humano.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero de organosiloxano es un copolímero de bloque estadístico o aleatorio de bloques de polioxialquileno y bloques de polisiloxano.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el copolímero de organosilicona contiene bloques de polioxietileno y polioxipropileno y bloques de polidimetilsiloxano.

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el copolímero de organosilicona presenta grupos amino primarios y/o secundarios.

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el copolímero de organosilicona presenta unidades de repetición de la fórmula general (I)



(I)

con el significado

x número de 3 a 500,

a número de 1 a 300,

b número de 0 a 300,

R radical orgánico divalente, independiente entre sí, que está incorporado a través de enlaces Si-C y C-N en la cadena polimérica principal,

R' radical orgánico divalente, independiente entre sí, que está incorporado a través de enlaces C-O y C-N en la cadena polimérica principal.

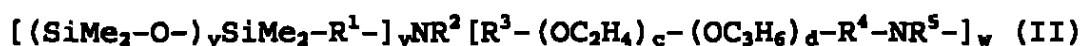
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque x es un número de 5 a 300, a es un número de 5 a 200, b es un número de 4 a 200, R es un radical alquileo C_{2-20} lineal y R' es un radical alquileo C_{2-10} lineal, que pueden estar sustituidos cada uno con uno o varios grupos OH y que pueden estar interrumpidos por uno o varios grupos no adyacentes -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)O-.

7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque x es un número de 10 a 300, a es un número de 5 a 100, b es un número de 5 a 100, R es un radical alquileo C_{3-10} lineal que está sustituido con al menos un grupo OH y que está interrumpido por al menos un grupo -O-, y R' es un radical alquileo C_{1-5} lineal.

8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque el copolímero de organosilicona presenta grupos amino primarios terminales.

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el copolímero de organosilicona presenta grupos amino terciarios.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el copolímero de organosilicona presenta unidades de repetición de la fórmula general (II)



con el significado

y número de 3 a 500,

v número de 1 a 50,

w número de 1 a 50,

c número de 1 a 300,

d número de 0 a 300,

R¹ radical orgánico divalente, independiente entre sí, que está incorporado a través de enlaces Si-C y C-N en la cadena polimérica principal,

R³, R⁴ radicales orgánicos divalentes independientes entre sí, que están incorporados a través de enlaces N-C y C-O en la cadena polimérica principal,

R^5 alquilo C_{1-6} o fenilo, que pueden estar sustituidos con OH.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque y es un número de 5 a 300, c es un número de 5 a 200, d es un número de 4 a 200, R^1 , R^3 , R^4 son, de modo independiente entre sí, radicales alquilenos C_{2-20} lineales, que pueden estar sustituidos en cada caso con uno o varios grupos OH e interrumpidos con uno o varios grupos no adyacentes -O-, -C(O)-, -O-C(O), -C(O)-O-, y R^2 , R^5 son, de modo independiente entre sí, alquilo C_{1-4} .

12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el copolímero de organosilicona se hace reaccionar con un ácido graso C_{16-24} .

13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde los copolímeros de organosilicona sirven para mejorar la posibilidad de peinado húmedo y seco de los cabellos.

14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque los copolímeros de organosilicona sirven para aumentar la intensidad del color.

15. Agente para la coloración por oxidación de fibras queratínicas, en especial de cabellos humanos, que contienen, además de precursores de colorantes, copolímeros de organosilicona, tal como se definen en una de las reivindicaciones 1 a 12.

16. Agente de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque es contiene como precursor de colorante al menos un componente para revelado.

17. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 ó 16, caracterizado porque contiene al menos un componente para la copulación.

18. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque contiene al menos un colorante de absorción directa.

19. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, en especial de cabellos humanos, caracterizado porque se mezcla un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 18 inmediatamente antes de usar con una preparación de agente oxidante, se aplica la preparación resultante sobre las fibras y se enjuaga después de un período de acción.

20. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, en especial cabellos humanos, caracterizado porque se aplica un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 18 sobre las fibras, después de un período de acción se aplica sobre las fibras una segunda preparación que se obtiene inmediatamente antes de usar por mezcla de uno de los agentes de las reivindicaciones 15 a 18 con una preparación de agente oxidante y se enjuagan las fibras a fondo después de un período de acción.

21. Kit de dos componentes para teñir fibras queratínicas, en especial cabellos humanos, que comprende una primera preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 18, así como una segunda preparación, que contiene al menos un agente oxidante.

International Application No

PCT/EP2004/013758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 356 802 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 29 October 2003 (2003-10-29) claims 21,25 page 2, lines 27-52, paragraph 3-5 page 3, lines 7-9 pages 13-15; example 3	1-21
X	WO 99/09939 A (L'OREAL; RESTLE, SERGE; CAUWET-MARTIN, DANIELE) 4 March 1999 (1999-03-04) cited in the application claims 1,22 page 1, lines 14-17 page 28, line 6 pages 35-36; examples 6,7	1-21
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents:**

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grillenberger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/013758

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 910 302 A (HALLORAN ET AL) 8 June 1999 (1999-06-08) claims 1-5 column 1, lines 7-9 column 1, lines 51-57 column 1, lines 63-67 column 8, lines 35-38 -----	1-21
Y	LEIDREITER H I, OESTREICH S: "Kombinationen von aminofunktionellen Siliconderivaten mit kationischen Alkylammoniumverbindungen ergeben ausgewogene Haarbehandlungsmittel" SÖFW - SEIFEN ÖLE FETTE WACHSE, vol. 10, 2002, pages 70-74, XP001205385 Zusammenfassung; 1.Herstellung von aminofunktionellem Siloxan figure 1 -----	1-21
A	GB 2 168 082 A (BEECHAM GROUP PLC) 11 June 1986 (1986-06-11) claim 1 page 4; example 4 -----	1-21
A	FR 2 783 416 A (L'OREAL) 24 March 2000 (2000-03-24) pages 61-62; examples 1,2 -----	1-21
A, P	WO 2004/064794 A (EUGENE PERMA FRANCE; DUCHERON, GERARD; JAUFFRET, HELENE) 5 August 2004 (2004-08-05) the whole document -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

116

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013758

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1356802	A	29-10-2003	AU 2003231227 A1	03-11-2003
			AU 2003234320 A1	03-11-2003
			CA 2482480 A1	30-10-2003
			EP 1356802 A1	29-10-2003
			EP 1356803 A1	29-10-2003
			WO 03088936 A1	30-10-2003
			WO 03088937 A1	30-10-2003
			US 2003211064 A1	13-11-2003
			US 2003219396 A1	27-11-2003
WO 9909939	A	04-03-1999	FR 2767473 A1	26-02-1999
			AT 235215 T	15-04-2003
			AU 729045 B2	25-01-2001
			AU 9078598 A	16-03-1999
			BR 9815601 A	19-06-2001
			CA 2302816 A1	04-03-1999
			CN 1268048 A	27-09-2000
			DE 69812649 D1	30-04-2003
			DE 69812649 T2	18-09-2003
			EP 1009366 A1	21-06-2000
			ES 2195381 T3	01-12-2003
			WO 9909939 A1	04-03-1999
			HU 0003514 A2	28-02-2001
			JP 3588589 B2	10-11-2004
			JP 2001513534 T	04-09-2001
			PL 338836 A1	20-11-2000
			PT 1009366 T	31-07-2003
			RU 2183448 C2	20-06-2002
			US 6589519 B1	08-07-2003
US 5910302	A	08-06-1999	US 5879671 A	09-03-1999
GB 2168082	A	11-06-1986	NONE	
FR 2783416	A	24-03-2000	FR 2783416 A1	24-03-2000
			AU 728730 B2	18-01-2001
			AU 5046299 A	21-03-2000
			BR 9906738 A	15-08-2000
			CA 2309302 A1	09-03-2000
			CN 1275074 A	29-11-2000
			EP 1049447 A1	08-11-2000
			WO 0012057 A1	09-03-2000
			HU 0004429 A2	28-04-2001
			JP 2002523441 T	30-07-2002
			PL 340346 A1	29-01-2001
			RU 2201201 C2	27-03-2003
			ZA 200001564 A	25-10-2000
WO 2004064794	A	05-08-2004	FR 2849774 A1	16-07-2004
			WO 2004064794 A1	05-08-2004

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 356 802 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 29. Oktober 2003 (2003-10-29) Ansprüche 21,25 Seite 2, Zeilen 27-52, Absatz 3-5 Seite 3, Zeilen 7-9 Seiten 13-15; Beispiel 3	1-21
X	WO 99/09939 A (L'OREAL; RESTLE, SERGE; CAUWET-MARTIN, DANIELE) 4. März 1999 (1999-03-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,22 Seite 1, Zeilen 14-17 Seite 28, Zeile 6 Seiten 35-36; Beispiele 6,7	1-21
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Grillenberger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 910 302 A (HALLORAN ET AL) 8. Juni 1999 (1999-06-08) Ansprüche 1-5 Spalte 1, Zeilen 7-9 Spalte 1, Zeilen 51-57 Spalte 1, Zeilen 63-67 Spalte 8, Zeilen 35-38	1-21
Y	LEIDREITER H I, OESTREICH S: "Kombinationen von aminofunktionellen Siliconderivaten mit kationischen Alkylammoniumverbindungen ergeben ausgewogene Haarbehandlungsmittel" SÖFW - SEIFEN ÖLE FETTE WACHSE, Bd. 10, 2002, Seiten 70-74, XP001205385 Zusammenfassung; 1.Herstellung von aminofunktionellem Siloxan Abbildung 1	1-21
A	GB 2 168 082 A (BEECHAM GROUP PLC) 11. Juni 1986 (1986-06-11) Anspruch 1 Seite 4; Beispiel 4	1-21
A	FR 2 783 416 A (L'OREAL) 24. März 2000 (2000-03-24) Seiten 61-62; Beispiele 1,2	1-21
A,P	WO 2004/064794 A (EUGENE PERMA FRANCE; DUCHERON, GERARD; JAUFFRET, HELENE) 5. August 2004 (2004-08-05) das ganze Dokument	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013758

118

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1356802	A	29-10-2003	AU 2003231227 A1	03-11-2003
			AU 2003234320 A1	03-11-2003
			CA 2482480 A1	30-10-2003
			EP 1356802 A1	29-10-2003
			EP 1356803 A1	29-10-2003
			WO 03088936 A1	30-10-2003
			WO 03088937 A1	30-10-2003
			US 2003211064 A1	13-11-2003
			US 2003219396 A1	27-11-2003
WO 9909939	A	04-03-1999	FR 2767473 A1	26-02-1999
			AT 235215 T	15-04-2003
			AU 729045 B2	25-01-2001
			AU 9078598 A	16-03-1999
			BR 9815601 A	19-06-2001
			CA 2302816 A1	04-03-1999
			CN 1268048 A	27-09-2000
			DE 69812649 D1	30-04-2003
			DE 69812649 T2	18-09-2003
			EP 1009366 A1	21-06-2000
			ES 2195381 T3	01-12-2003
			WO 9909939 A1	04-03-1999
			HU 0003514 A2	28-02-2001
			JP 3588589 B2	10-11-2004
			JP 2001513534 T	04-09-2001
			PL 338836 A1	20-11-2000
			PT 1009366 T	31-07-2003
			RU 2183448 C2	20-06-2002
			US 6589519 B1	08-07-2003
US 5910302	A	08-06-1999	US 5879671 A	09-03-1999
GB 2168082	A	11-06-1986	KEINE	
FR 2783416	A	24-03-2000	FR 2783416 A1	24-03-2000
			AU 728730 B2	18-01-2001
			AU 5046299 A	21-03-2000
			BR 9906738 A	15-08-2000
			CA 2309302 A1	09-03-2000
			CN 1275074 A	29-11-2000
			EP 1049447 A1	08-11-2000
			WO 0012057 A1	09-03-2000
			HU 0004429 A2	28-04-2001
			JP 2002523441 T	30-07-2002
			PL 340346 A1	29-01-2001
			RU 2201201 C2	27-03-2003
			ZA 200001564 A	25-10-2000
WO 2004064794	A	05-08-2004	FR 2849774 A1	16-07-2004
			WO 2004064794 A1	05-08-2004

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Referencia Internacional PCT/EP 2004/013758
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD <i>IPC 7 A61K7/13</i>		
Según la clasificación internacional de patentes (IPK) o la clasificación internacional la IPK		
B. AMBITOS INVESTIGADOS Material mínimo investigado (Sistema de clasificación y símbolos de clasificación) <i>IPC 7 A61K</i>		
Publicaciones investigadas pero no pertenecientes al material mínimo investigado, en tanto pertenezcan al ámbito investigado		
Banco electrónico de datos consultado durante la búsqueda internacional (nombre del banco de datos y expresiones de búsqueda eventualmente empleadas) <i>EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE</i>		
C. ANTECEDENTES CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría	Denominación de la publicación, así como, de ser requerido, indicación de las piezas consideradas	Con referencia a reivindicación N°
X	<i>EP 1 356 802 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY)</i> <i>28 de octubre de 2003 (2003.10.29)</i> <i>reivindicaciones 21, 25</i> <i>página 2, renglones 27 – 52; párrafos 3 – 5</i> <i>página 3, renglones 7 – 9; páginas 13 – 15; ejemplo 3</i>	1 – 21
X	<i>WO 99/09939 A (L'OREAL; RESTLE, SERGE; CAUWET-MARTIN, DANIELE)</i> <i>4 de marzo de 1999 (1999.03.04)</i> <i> mencionado en la solicitud</i> <i>reivindicaciones 1, 22</i> <i>Página 1, renglones 14 – 17; página 28, renglón 6;</i> <i>páginas 35 – 36; ejemplos 6, 7</i>	1 – 21
☒ Otras publicaciones están listadas en la continuación del campo C		☒ Ver familia de patentes en el anexo
"A" Categorías particulares indicadas en publicaciones que define el estado general de la técnica pero no considerada como particularmente importante "B" documento anterior pero publicado recién o después de la de la fecha de presentación internacional "L" publicación adecuada para hacer aparecer como dudosa una reivindicación de prioridad, o mediante la cual debe ser considerada la fecha de divulgación de otra publicación mencionada en el informe de búsqueda o que es indicada por otra razón particular (como realizada) "O" publicación que se refiere a una revelación oral, a una utilización, a una exposición o a otras disposiciones "P" publicación realizada antes de la fecha de presentación internacional pero luego de la fecha de prioridad reivindicada	"T" publicaciones posteriores a las difundidas en la fecha de presentación internacional o de la fecha de prioridad y que no colisionan con la solicitud, sino que solo están indicadas para mayor entendimiento del principio fundamental de la invención o de la teoría sobre la cual se basa "X" publicación de particular importancia: la invención reivindicada no puede ser considerada, solo como consecuencia de esta publicación, como novedosa o apoyarse en una actividad inventiva "Y" publicación de particular importancia: la invención reivindicada no puede ser considerada como apoyada en una actividad inventiva cuando puede ser relacionada con una o varias otras publicaciones de esta categoría y tal relación es notoria para un especialista "Z" publicación que es miembro de la misma familia	
Fecha de finalización de la búsqueda internacional	Fecha de envío del Informe de Búsqueda Internacional	
<i>18 de marzo de 2005</i>	<i>30.03.2005</i>	
Nombre y Código Postal de ISA	Funcionario Apoderado	
European Patent Office – P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel.: (+31-70) 340-2040; Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	<i>Grillenberger, S</i>	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Referencia Internacional
PCT/EP 2004/013758

C. (continuación) ANTECEDENTES CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría	Denominación de la publicación, así como, de ser requerido, indicación de las piezas consideradas	Con referencia a reivindicación N°
Y	US 5 910 302 A (HALLOORAN ET AL.) 8 de junio de 1999 (1999.06.08) reivindicaciones 1 – 5 columna 1, renglones 7 – 9 columna 1, renglones 51 – 57 columna 1, renglones 63 – 67 columna 8, renglones 35 – 38	1 – 21
Y	LEIDREITER H I, OESTREICH S: "Kombinationen von aminofunktionellen Siliconderivaten mit kationischen Alkylammoniumverbindungen ergeben ausgewogene Haarbehandlungsmittel" SÖFW – SEIFEN, ÖLE, FETTE, WACHSE vol 10, 2002, pp. 70 – 74, XP001205385 resumen; 1. Herstellung von aminofunktionellem Siloxan figura 1	
A	GB 2 168 082 A (BEECHAM GROUP PLC) 11 de junio de 1986 reivindicación 1 página 4; ejemplo 4	1 – 21
A	FR 2 783 416 A (EUGENE PERMA FRANCE; DUCHERON, GERARD, JAUFRET, HELENE) 5 de agosto de 2004 (2004.08.05) todo el documento	1 – 21
A, P		1 – 21

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL						Referencia Internacional	
Detalle de publicaciones que pertenecen a la misma familia de patentes						PCT/EP 2004/013758	
Documentos de Patente citados en el Informe de Búsqueda			Fecha de la publicación		Miembros de la familia de patentes		Fecha de la publicación
EP	1356802	A	29.10.2003	AU	2003231227	A1	03.11.2003
				AU	2003234320	A1	03.11.2003
				CA	2482480	A1	30.10.2003
				EP	1356802	A1	29.10.2003
				EP	1356803	A1	29.10.2003
				WO	03088936	A1	30.10.2003
				WO	03088937	A1	30.10.2003
				US	2003211064	A1	13.11.2003
				US	2003219396	A1	27.11.2003
WO	9909939	A	04.03.1999	FR	2767473	A1	26.02.1999
				AT	235215	T	15.04.2003
				AU	729045	B2	25.01.2001
				AU	9078598	A	16.03.1999
				BR	9815601	A	19.06.2001
				CA	2302816	A1	04.03.1999
				CN	1268048	A	27.09.2000
				DE	69812649	D1	30.04.2003
				DE	69812649	T2	18.09.2003
				EP	1009366	A1	21.06.2000
				ES	2195381	T3	01.12.2003
				WO	9909939	A1	04.03.1999
				HU	0003514	A2	287.02.2001
				JP	3588589	B2	10.11.2004
				JP	2001513534	T	04.09.2001
				PL	338836	A1	20.11.2000
				PT	1009366	T	31.07.2003
				RU	2183448	C2	20.06.2002
				US	6589519	B1	08.07.2003
US	5910302	A	08.06.1999	US	5879671	A	09.03.1999
GB	2168082	A	11.06.1986	NINGUNO			
FR	2783416	A	24.03.2000	FR	2783416	A1	24.03.2000
				AU	728730	B2	18.01.2000
				AU	5046299	A	21.03.2000
				BR	9906738	A	15.08.2000
				CA	2309302	A1	09.03.2000
				CN	1275074	A	29.11.2000
				EP	1049447	A1	08.11.2000
				WO	0012057	A1	09.03.2000
				HU	0004429	A2	28.04.2001
				JP	2002523441	T	30.07.2002
				PL	340346	A1	29.01.2001
				RU	2201201	C2	27.03.2003
				ZA	200001564	A	25.10.2000
WO	2004064794	A	05.08.2004	FR	2849774	A1	16.07.2004
				WO	2004064794	A1	05.08.2004

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: ANMELDEAMT

PCT

An HENKEL KGaA Patente (Vtr) D-40191 Düsseldorf ALLEMAGNE	Patentabteilung Eing. 03. Jan. 2005 Fristen: <i>Diplom</i> <i>ts</i>
---	---

MITTEILUNG DES INTERNATIONALEN
AKTENZEICHENS UND DES
INTERNATIONALEN ANMELDEDATUMS

(Regel 20.5.c) PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

21 12 2004

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

H 05241 WO

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013758

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)

03/12/2004

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

26/04/2004

Anmelder

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

Bezeichnung der Erfindung

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationalen Anmeldung das oben genannte internationale Aktenzeichen und internationale Anmeldedatum zuerkannt worden ist.
2. Weiterhin wird dem Anmelder mitgeteilt, daß das Aktenexemplar der internationalen Anmeldung dem Internationalen Büro am oben angegebenen Absendedatum übermittelt worden ist.

3. ☐ Sonstiges: _____

* Das Internationale Büro überwacht die Übermittlung des Aktenexemplars durch das Anmeldeamt und unterrichtet den Anmelder über dessen Eingang (mit Formblatt PCT/IB/301). Ist das Aktenexemplar bei Ablauf des vierzehnten Monats nach dem Prioritätsdatum noch nicht eingegangen, teilt das Internationale Büro dies dem Anmelder mit (Regel 22.1.c)).

Name und Postanschrift des Anmeldeamts



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elisabeth Spelser *ES*
Tel: (+70) 3401023

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 2004 / 013758	
Internationales Anmeldedatum 03 DEC 2004 (03.12.2004)	
Name des Anmeldeamts und "PCT International Application" EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION	
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen) H 05241 WO	

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG Verwendung von Organosilikon-Copolymeren in Haarfärbemitteln	
Feld Nr. II ANMELDER ☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Henkelstr. 67 40589 Düsseldorf DEUTSCHLAND	Telefonnr.: 0211 / 797 - 1635 Telefaxnr.: 0211/798-7607 Fernschreibnr.: Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	
Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) KLEEN,Astrid Fischers Allee 12b 22763 Hamburg DEUTSCHLAND	Diese Person ist: ☐ nur Anmelder ☒ Anmelder und Erfinder ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	
☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.	
Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT	
Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☐ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.) Henkel KGaA VTP Patente 40191 Düsseldorf DEUTSCHLAND	Telefonnr.: 0211 / 797 - 1635 Telefaxnr.: 0211 / 798 - 7607 Fernschreibnr.: Registrierungsnr. des Anwalts beim Amt:
☒ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.	

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

ROHLAND, Christa
Elsternweg 21
40468 Düsseldorf
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☒ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

SCHWARTZ, Stephan
Breslaustr. 18
22880 Wedel
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☒ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

WEISHAUPT, Sarah
Kornträgergang 12
20355 Hamburg
DEUTSCHLAND

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☒ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
☐ Anmelder und Erfinder
☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungsnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. V BESTIMMUNGEN

Die Einreichung dieses Antrags umfaßt gemäß Regel 4.9 Absatz a die Bestimmung aller Vertragsstaaten, für die der PCT am internationalen Anmeldedatum verbindlich ist, und insoweit verfügbar, für jede Art von Schutzrecht und sowohl für ein regionales als auch für ein nationales Patent.

Dennoch wird

- ☒ DE Deutschland nicht für ein nationales Schutzrecht bestimmt
☐ KR Republik Korea nicht für ein nationales Schutzrecht bestimmt
☐ RU Russische Föderation nicht für ein nationales Schutzrecht bestimmt

(Obenstehende Kästchen können angekreuzt werden, um die betreffenden Bestimmungen (unwiderruflich) auszuschließen, um zu vermeiden daß eine frühere nationale Anmeldung, deren Priorität beansprucht wird, nach nationalem Recht ihre Wirkung verliert. Siehe die Anmerkungen zu Feld Nr. V für die Folgen solcher nationalen Rechtsvorschriften in diesen und bestimmten anderen Staaten).

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH

Die Priorität der folgenden früheren Anmeldung(en) wird hiermit in Anspruch genommen:

Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat oder Mitglied der WTO	regionale Anmeldung:* regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 26-Apr-2004	102004020501.9	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.

Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist (sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist):

☐ sämtliche Zeilen ☐ Zeile (1) ☐ Zeile (2) ☐ Zeile (3) ☐ weitere, siehe Zusatzfeld

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, geben Sie mindestens einen Staat an, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums oder Mitglied der Welthandelsorganisation ist und für den oder das die frühere Anmeldung eingereicht wurde:

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr) Aktenzeichen Staat (oder regionales Amt)

Feld Nr. VIII ERKLÄRUNGEN

Die Felder Nr. VIII (i) bis (v) enthalten die folgenden Erklärungen (Kreuzen Sie unten die entsprechenden Kästchen an und geben Sie in der rechten Spalte für jede Erklärung deren Anzahl an) :

- ☐ Feld Nr. VIII (i) Erklärung hinsichtlich der Identität des Erfinders :
☐ Feld Nr. VIII (ii) Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, ein Patent zu beantragen und zu erhalten :
☐ Feld Nr. VIII (iii) Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen :
☐ Feld Nr. VIII (iv) Erfindererklärung (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika) :
☐ Feld Nr. VIII (v) Erklärung hinsichtlich unschädlicher Offenbarungen oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit :

Anzahl der
Erklärungen

Feld Nr. IX KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält:	Dieser internationalen Anmeldung liegen die folgenden Unterlagen bei (kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an und geben Sie in der rechten Spalte jeweils die Anzahl der beiliegenden Exemplare an)	Anzahl
(a) auf Papier, die folgende Anzahl Blätter:		
Antrag (inklusive Erklärungsblätter) :	1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung :	1
Beschreibung (ohne Sequenzprotokoll und/oder diesbezügliche Tabellen) :	2. ☐ Original einer gesonderten Vollmacht :	
Ansprüche :	3. ☐ Original einer allgemeinen Vollmacht :	
Zusammenfassung :	4. ☐ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 2964 :	
Zeichnungen :	5. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift :	
Teilanzahl :	6. ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer(n) gekennzeichnet: (1) :	1
Sequenzprotokoll :	7. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache: :	
diesbezügliche Tabellen :	8. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material :	
(für beide, Anzahl der Blätter, soweit auf Papier eingereicht wird, unabhängig davon, ob zusätzlich auch in computerlesbarer Form eingereicht wird; siehe unter (c))	9. ☐ Sequenzprotokoll in computerlesbarer Form (Art und Anzahl der Datenträger)	
Gesamtanzahl :	(i) ☐ Kopie ausschließlich für die Zwecke der internationalen Recherche nach Regel 13ter (und nicht als Teil der internationalen Anmeldung) :	
57	(ii) ☐ (nur falls Felder (b)(i) oder (c)(i) in der linken Spalte angekreuzt wurden) zusätzliche Kopien einschließlich, soweit zutreffend, einer Kopie für die Zwecke der internationalen Recherche nach Regel 13ter :	
	(iii) ☐ zusammen mit entsprechender Erklärung, daß die Kopie(n) mit dem in der linken Spalte aufgeführten Sequenzprotokoll identisch ist :	
	10. ☐ Tabellen in computerlesbarer Form im Zusammenhang mit Sequenzprotokoll (Art und Anzahl der Datenträger)	
	(i) ☐ Kopie ausschließlich für die Zwecke der internationalen Recherche nach Abschnitt 802(b-quater) (und nicht als Teil der internationalen Anmeldung) :	
	(ii) ☐ (nur falls Felder (b)(ii) oder (c)(ii) in der linken Spalte angekreuzt wurden) zusätzliche Kopien einschließlich, soweit zutreffend, einer Kopie für die Zwecke der internationalen Recherche nach Abschnitt 802(b-quater) :	
	(iii) ☐ zusammen mit entsprechender Erklärung, daß die Kopie(n) mit dem in der linken Spalte aufgeführten Tabellen identisch ist (sind) :	
	11. ☐ Sonstige (einzeln auflisten): :	
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):	Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird:	Deutsch

Feld Nr. X UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS, DES ANWALTS ODER DES GEMEINSAMEN VERTRETERS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

Dr. Ludwig

Dr. Kann

Vom Anmeldeamt auszufüllen		2. Zeichnungen: ☐ eingegangen: ☐ nicht eingegangen:
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	03 DEC 2004 (03.12.04)	
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:		
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:		
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. ☐ Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben	

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES

De: ORGANISMO RECEPTOR

A HENKEL KGaA Patente (VTP) D-40191 Düsseldorf ALEMANIA		PCT NOTIFICACIÓN DE LA REFERENCIA INTERNACIONAL Y DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN INTERNACIONAL (Regla PCT 20.5.(c))	
		Fecha de envío (día/mes/año) 21.12.2004 (sellado)	
Referencia del solicitante o del agente H 05241 WO		NOTIFICACIÓN IMPORTANTE	
Referencia internacional PCT/EP 2004/013758	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 03.12.2004	Fecha de prioridad (día/mes/año) 26.04.2004	
Solicitante HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN			
Título de la invención			

1. Mediante la presente se notifica al solicitante que a la solicitud internacional se le otorgaron la referencia internacional y la fecha de presentación internacional mencionadas arriba. 2. Se notifica también al solicitante que el ejemplar del legajo de la solicitud internacional ha sido enviado a la Oficina Internacional en la fecha de envío mencionada arriba 3. ☐ Otros
* La Oficina Internacional monitorea el envío del ejemplar del legajo por parte del organismo de presentación y notifica al solicitante acerca de su ingreso (con el formulario PCT/IB/301). En caso de que el ejemplar del legajo no hubiera ingresado en el término de 14 meses a partir de la fecha de prioridad, esto será informado al solicitante a través de la oficina internacional (regla 22.1.c)).

Nombre y dirección postal del organismo de presentación Oficina de Patentes Europea, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel.: (+31-70)340-2040 Fax: +31-70)340-3016	Funcionario apoderado Elisabeth Speiser (sellado y firmado) tel.: (070) 3401023 (sellado)
---	---

Únicamente para la oficina receptora

PCT
SOLICITUD

El abajo firmante solicita que la presente
Solicitud Internacional
sea procesada de acuerdo con el
Tratado de Cooperación Internacional
en Materia de Patentes

PCT/EP 2004/013758 (sellado) Solicitud Internacional N°
03 DIC 2004 (03.12.2004) (sellado) Fecha de presentación Internacional
OFICINA DE PATENTES EUROPEA (sellado) SOLICITUD INTERNACIONAL pct (sellado) Nombre del organismo receptor y "Solicitud PCT Internacional"

Referencia del solicitante o del agente: H 05241 WO (en caso deseado) (máximo: 12 caracteres)
--

Campo N° I TITULO DE LA INVENCIÓN Empleo de copolímeros organosiliconados en colorantes capilares	
Campo N° II SOLICITANTE ☐ Esta persona es también inventor	
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre; para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia). Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Henkelstr. 67 40589 Düsseldorf ALEMANIA	Teléfono N° 0211 / 797 - 1635 Facsimil N° 0211 / 798 - 7607 Teleprinter N° N° de registro del solicitante ante la Oficina
Estado (esto es, país) de nacionalidad: DE	Estado (esto es, país) de residencia: DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de: ☐ Todos los estados designados ☒ Todos los estados designados excepto US ☐ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario	
Campo N° III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)	
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre; para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia). KLEEN, Asrid Fischers Allee 12b 22763 Hamburg ALEMANIA	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo) N° de registro del solicitante ante la Oficina
Estado (esto es, país) de nacionalidad: DE	Estado (esto es, país) de residencia: DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de: ☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario	
☒ Otros solicitantes y/u (otros) inventores están indicados en una hoja de continuación.	
Campo N° IV AGENTE O REPRESENTANTE COMUN; O DIRECCION PARA CORRESPONDENCIA	
La persona identificada abajo por este medio/ha sido autorizada a actuar en nombre de(los) solicitante(s) ante los organismos internacionales competentes ☒ Agente ☐ Representante común	
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre; para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país). Henkel KGaA VTP Patente 40181 Düsseldorf ALEMANIA	Teléfono N° 0211 / 797 - 1635 Facsimil N° 0211 / 798 - 7607 Teleprinter N° N° de registro del Agente ante la Oficina
☒ Dirección Postal: marcar este casillero cuando no está/ha sido autorizado ningún agente o representante común, utilizando el espacio de arriba en lugar de indicar una dirección particular a la cual debe ser enviada la correspondencia.	

Continuación de Campo Nº III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)	
Si no es utilizado ninguno de los siguientes subcampos, no incluir esta hoja en el requerimiento	
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo)
ROHLAND, Christa Elsternweg 21 40468 Düsseldorf ALEMANIA	Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Estado (esto es, país) de nacionalidad: DE	Estado (esto es, país) de residencia: DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo)
SCHWARTZ, Stephan Breslaustr. 18 22880 Wedel ALEMANIA	Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Estado (esto es, país) de nacionalidad: DE	Estado (esto es, país) de residencia: DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo)
WEISHAUP, Sarah Kornträgergang 12 20355 Hamburg ALEMANIA	Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Estado (esto es, país) de nacionalidad: DE	Estado (esto es, país) de residencia: DE
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
Nombre y dirección: (Apellido seguido por el nombre: para una persona jurídica, la denominación oficial completa. La dirección debe incluir el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este campo es la del estado de residencia del solicitante (esto es, país) si no se indica abajo el estado de residencia).	Esta persona es: ☐ solo solicitante ☒ solicitante e inventor ☐ solo inventor (si este casillero está marcado, no completar abajo)
	Nº de registro del solicitante ante la Oficina
Estado (esto es, país) de nacionalidad:	Estado (esto es, país) de residencia:
Esta persona es solicitante a los propósitos de:	☐ Todos los estados designados ☐ Todos los estados designados excepto US ☒ Únicamente US ☐ Los estados indicados en el campo suplementario
☐ Otros solicitantes y/u (otros) inventores están indicados en una hoja de continuación.	

Campo N° V

DESIGNACIONES

La presentación de esta solicitud constituye, bajo la regla 4.9(a), la designación de todos los países signatarios vinculados por el PCT a la fecha de la presentación internacional, para el otorgamiento de todo tipo de protección disponible y, cuando corresponde, para el otorgamiento de patentes tanto regionales como nacionales.

No obstante:

☒

DE Alemania no es designada para ningún tipo de protección nacional

☐

KR La República de Corea no es designada para ningún tipo de protección nacional

☐

RU La Federación Rusa no es designada para ningún tipo de protección nacional

(las casillas de arriba pueden ser utilizadas para excluir (irrevocablemente) las designaciones concernientes a los fines de evitar el cese del efecto, bajo la ley nacional, de una solicitud nacional anterior para la cual se reivindica la prioridad. Ver las notas del campo N° V para las consecuencias de las prescripciones de tal ley nacional en este y otros países.)

Campo N° VI

REIVINDICACIÓN DE PRIORIDAD

Por este medio se reivindica la prioridad de la(s) siguiente(s) solicitud(es):

Fecha de presentación de la solicitud anterior (día/mes/año)	Número de la Solicitud anterior	Cuando la solicitud anterior es:		
		Solicitud nacional: país o miembro de WTO	Solicitud regional: * Oficina regional	Solicitud internacional: Oficina receptora
Item (1) 26 abr 2004 (26-04-2004)	102004020501.9	DE		
Item (2)				
Item (3)				

☐

Otras reivindicaciones de prioridad están indicadas en el campo suplementario

Se solicita a la oficina receptora preparar y transmitir a la Oficina Internacional una copia certificada de la(s) solicitud(es) anterior(es) (solo si la solicitud anterior fue presentada ante el organismo que es la oficina receptora a los fines de la presente solicitud internacional) identificada(s) arriba como:

☐

Todos los Items

☐

Item (1)

☐

Item (2)

☐

Item (3)

☐

item (4)

☐

Item (5)

☐

otros, ver campo suplementario

* Cuando la solicitud anterior es una solicitud ARIPO, indicar en el campo suplementario a lo menos un país participe de la Convención de París para la Protección de la Propiedad Industrial o un miembro de la Organización Mundial de Comercio ante el cual se presentó la solicitud anterior (regla 4.10(b)(ii):

Campo N° VII

Organismo de Búsqueda Internacional

Elección de Organismo de Búsqueda Internacional (ISA): (indicar el organismo elegido cuando dos o más Organismos de Búsqueda Internacional son competentes para llevar a cabo la búsqueda internacional; se puede utilizar el código de dos letras):

ISA/EP

Solicitud para utilizar resultados de búsquedas anteriores; referencia a tal búsqueda: (cuando una búsqueda anterior fue llevada a cabo por o solicitada ante el Organismo de Búsqueda Internacional):

Fecha(día/mes/año)

Número

País (u oficina regional)

Campo N° VIII

Declaraciones

En los campos VIII(i) a (v) están contenidas las siguientes declaraciones (marcar abajo los casilleros correspondientes e indicar en la columna derecha la cantidad de cada tipo de declaración):

		Cantidad de declaraciones
☐	Campo N° VIII(i) Declaración sobre la identidad del inventor	:
☐	Campo N° VIII(ii) Declaración sobre el carácter del solicitante y la fecha de presentación internacional a aplicar para el otorgamiento de la patente	:
☐	Campo N° VIII(iii) Declaración sobre el carácter del solicitante y la fecha de presentación internacional a aplicar para reivindicar la prioridad de la solicitud anterior	:
☐	Campo N° VIII(iv) Declaración sobre actividad inventiva (solo para los propósitos de designación de US)	:
☐	Campo N° VIII(v) Declaración sobre revelaciones no perjudiciales o excepciones por falta de novedad	:

Formulario PCT/RO/101 (hoja 2) (enero 2004)

Ver Notas en el formulario de Solicitud

2

Campo N° IX		Listado de verificación; Lengua de presentación	
Esta solicitud internacional contiene: a) en forma de papel, la siguiente cantidad de hojas Solicitud (Incluyendo hojas de declaración) : 4 Descripción (excluyendo listados de secuencias y/o tablas relacionadas con los mismos) : 48 Reivindicaciones : 4 Resumen : 1 Ilustraciones : 0 Subtotal cantidad de hojas : 57 Protocolo de secuencias : Tablas relacionadas : (para ambos, cantidad real de hojas si está presentado en forma de papel, esté o no presentado también en forma legible por computadora; ver (c) más abajo) Total cantidad de hojas : 57 b) ☐ Solo en forma legible por computadora (Sección 80(a)(i)) (i) ☐ Protocolo de secuencias (ii) ☐ Tablas relacionadas c) ☐ También en forma legible por computadora (Sección 80(a)(ii)) (i) ☐ Protocolo de secuencias (ii) ☐ Tablas relacionadas Tipo y cantidad de soportes (disquete, CD-ROM- CD-R, u otro) En los cuales están contenidos los ☐ Protocolo de secuencias ☐ Tablas relacionadas Las copias adicionales deben ser indicadas en los ítem 9(ii) y/o 10 (ii), en la columna derecha)		Esta solicitud internacional está acompañada por los ítem siguientes (marcar abajo los casilleros aplicables e indicar en la columna derecha la cantidad de cada ítem): 1. ☒ Hoja de cálculo de tasas : 1 2. ☐ Poder separado original del agente : 3. ☐ Poder general original del agente : 4. ☐ Copia del poder general del agente, N° de referencia si existe: ...2964..... : 5. ☐ Declaración explicando la falta de firma : 6. ☒ Documento(s) de prioridad identificado(s) en el campo: VI como ítem: (1)..... : 1 7. ☐ Traducción de la solicitud internacional al (idioma): : 8. ☐ Indicaciones separadas concernientes a organismos u otro material biológico depositados : 9. ☐ Listados de secuencias en forma legible por computadora (indicar tipo y cantidad de soportes) (i) ☐ Copia suministrada solo a los fines de la búsqueda internacional, según la regla 13ter (y no como parte de la solicitud internacional) : (ii) ☐ (solo si el casillero (b)(i) o (c)(i) está marcado en la columna izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando corresponde, la copia destinada a la búsqueda internacional según la regla 13ter : (iii) ☐ junto con declaraciones relevantes para identificar la(s) copia(s) con los listados de secuencias mencionados en la columna izquierda 10. ☐ Tablas en forma legible por computadora relacionadas con los listados de secuencias (indicar tipo y cantidad de soportes) (i) ☐ Copia suministrada solo a los fines de la búsqueda internacional, según la regla 802 (b-quater) (y no como parte de la solicitud internacional) : (ii) ☐ (solo si el casillero (b)(ii) o (c)(ii) está marcado en la columna izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando corresponde, la copia destinada a la búsqueda internacional según la regla 802 (b-quater) : (iii) ☐ junto con declaraciones relevantes para identificar la(s) copia(s) con las tablas mencionadas en la columna izquierda : 11. ☐ Otros (especificar): : Figura de las ilustraciones que pueden acompañar el resumen : Lengua de presentación de la Solicitud internacional : Alemán	
Campo N° X Firma del solicitante, agente o representante común Próximo a cada una de las firmas indicar el nombre de la persona, firmante y la capacidad por la cual firma (si tal capacidad no es obvia por lectura de la solicitud) SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT (firmado) Dr. Ludwig (firmado) Dr. Kann			

Para uso exclusivo de la Oficina Receptora

1. Fecha de recepción real de la solicitud internacional pretendida: 03 DIC 2004 (03.12.2004) (sellado)	2. Ilustraciones ☐ Recibidas ☐ No recibidas
3. Fecha corregida de la recepción real debido a escritos o ilustraciones que completan la solicitud internacional pretendida y recibidos más tarde pero en término:	
4. Fecha de recepción en término de las correcciones requeridas según artículo PCT 11(2):	
5. Organismo de Búsqueda Internacional (cuando dos o más son competentes) ISA/	
6. ☐ Transmisión de copia de búsqueda demorada hasta el pago de la tasa de búsqueda	

Para uso exclusivo de la Oficina Internacional

Fecha de recepción de la copia registrada por la Oficina Internacional: Formulario PCT/RO/101 (última hoja) (enero 2004)	Ver Notas en el formulario de Solicitud
---	---

G. HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA.

G. HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA.

The undersigned Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
acting on behalf of and representing of

Yo (nosotros)

obrando en nombre propio y representación de
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, con domicilio en Henkelstrasse 47, D-
40191 Düsseldorf, Alemania, nombro(amos) a
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO y/o LUIS
PATIÑO LEYVA, con domicilio en Bogotá D.C.,
República de Colombia, Cra 11 No. 94-76, Oficina
308, apoderado verdadero y legal con poder especial,
amplio y suficiente:

, domiciled in

, hereby appoint(s) GUSTAVO HOLLMANN
RESTREPO and/or LUIS PATIÑO LEYVA,
domiciled in Bogotá D.C., Republic of Colombia,
as our true and legal attorney with the necessary
powers:

1) To apply to the administrative, judicial and
police authorities of the Republic of Colombia, in
any instance or appeal, for obtaining registration
of patents, utility models, industrial models, as
well as their assignments, extensions and changes
of name; 2) To prepare, apply for, obtain, execute
and register contracts, licenses, authorizations and
registrations of any kind; 3) To intervene as
plaintiff or defendant, in any instance or appeal,
before any judge, court, tribunal, corporation,
public officer or authority in any judicial,
administrative or police action, caducity and
nullity actions; recovery actions, actions arising
from obtaining and working of license agreements;
actions dealing with unfair competition; criminal
actions; actions claiming indemnity for damages,
complaints or remarks on patent matters; the
performance of precautionary measures, and in
any other similar action, measure or appeal related
to patents.

To this effect, I (we) hereby authorize him to file
applications, make descriptions, protests,
amendments, declarations, oppositions,
cancellations, appeals and claims; to pay taxes,
quotas and liens as provided by Law; to waive or
abandon granted rights or rights in process of
being granted, to receive all kind of documents
and securities; to issue the respective releases and,
in general, to take, before said authorities,
pertinent steps to the above mentioned purposes
and take all measures they may deem advisable to
protect my (our) interests, with all other necessary
legal faculties, and I (we) hereby declare as good
and valid whatever the attorneys should do to my
(our) benefit.

This power comprises the authority to ratify or
confirm on my (our) behalf any action, as well as
the faculty of receiving, conciliating, desisting,
transacting, compromising, substituting and
revoking substitutions, taking notifications, and
appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed in on this day of of
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

1) Para recabar de las oficinas y autoridades
colombianas administrativas, judiciales y de policía
en cualquier instancia o recurso, la obtención de
patentes de invención, modelos de utilidad, dibujos y
modelos industriales, así como sus trasposos,
prórrogas y cambios de nombre; 2) Elaborar, tramitar,
solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar
contratos, licencias, autorizaciones y registros de
cualesquiera clases; 3) Intervenir como demandante o
como demandado en cualquier instancia y recurso y
ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario
público o autoridad en acciones judiciales,
administrativas y de policía; acciones reivindicatorias;
acciones derivadas de la obtención o explotación de
licencias; acciones de competencia desleal, demandas
penales y civiles; acciones de indemnización de
perjuicios, reclamos u observaciones a cualquier
asunto sobre patentes; al ejercicio de medidas
cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o
recursos similares relacionados con patentes.

A este efecto, lo facultamos para elevar solicitudes,
formular descripciones, enmiendas, protestas,
declaraciones, oposiciones, cancelaciones,
apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y
gravámenes prescritos por la Ley; renunciar o
desistir a derechos concedidos o en curso de
concesión; recibir toda clase de documentos y valores
dando al descargo respectivo, y en general, para dar
ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al
efecto indicado y tomar todas las medidas que
creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros)
intereses, con todas las facultades necesarias, y por
este documento desde ahora declaro(amos) válido y
bueno todo cuanto los apoderados hicieren en mi
(nuestro) beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar, o
confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado, así
como la facultad de recibir, conciliar, desistir,
transigir, comprometer, sustituir y revocar
sustituciones, recibir notificaciones y nombrar
apoderados judiciales o extra-judiciales.

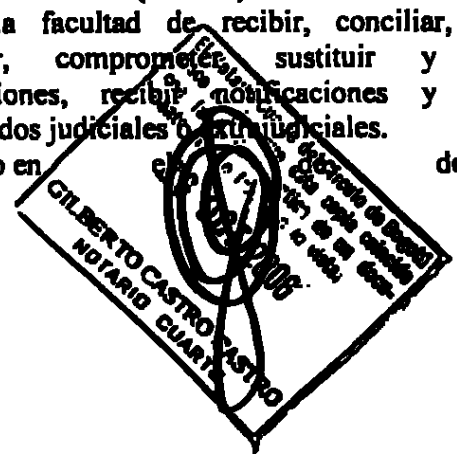
Firmado en de

ppa.

Dr. Endrés

ppa.

Gracita



**CERTIFICATION
COMPANIES**

The undersigned Dr. Linnea Grink
certifies: that the preceding signature(s) reading
Mr. Grack and Dr. E. E. E. is(are) authentic; that
the signer(s) at present fill(s) the position of
proxies of Hennekyga; that he
(they) is (are) empowered to grant this power; and
that said company exists, accomplishes its social
object and is organized in Dachau
in accordance with the Laws of Germany.
All the foregoing facts are known to me due to my
having examined the respective documents to
which I attest.

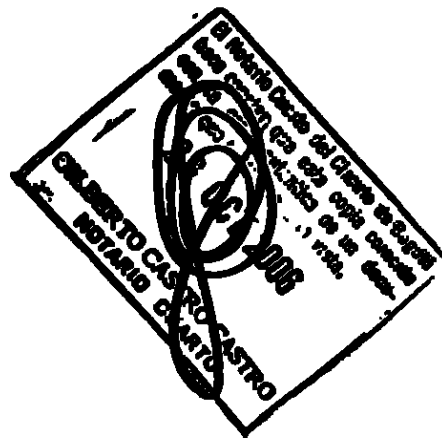
Signed in Dachau on this 7th day of April of 1906.



**CERTIFICACIÓN
SOCIEDADES**

El (la) infrascrito(a) _____
certifica: que la(s) firma(s) que antecede(n) y
dice(n) _____
es(son) auténtica(s); que el(los) signatario(s)
desempeña(n) actualmente el (los) cargo(s) de
_____; que tiene(n) facultad
para otorgar dicho poder, y que dicha compañía
existe, cumple su objeto social y está organizada en
_____ conforme a las Leyes de
_____. Todas los hechos anteriores le
constan, por haber examinado los documentos
respectivos y de todo ello da fe.

Firmado en _____ el _____ de _____ de _____.



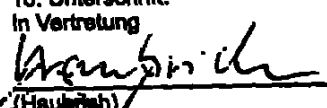
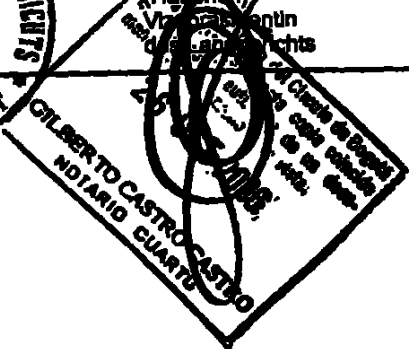
Hiermit beglaube ich die vor mir anerkannten Unterschriften von

1. Frau Ingeborg Graefe,
 2. Herrn Dr. Helmut Endres,
- beide geschäftsansässig Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf.

Weiterhin bescheinige ich aufgrund Einsichtnahme in das Handelsregister des Amtsgerichtes Düsseldorf HRB 4724 vom 07. April 2004, dass Frau Graefe und Herr Dr. Endres gemeinsam als Prokuristen zur Vertretung der Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien mit dem Sitz in Düsseldorf berechtigt sind.

Düsseldorf-Benrath, den 07. April 2004

(Dr. Linnenbrink)
Notar

APOSTILLE (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1. Land: Bundesrepublik Deutschland	
Diese öffentliche Urkunde	
2. ist unterschrieben von Notar <u>Dr. Linnenbrink</u>	
3. in seiner Eigenschaft als Notar in Düsseldorf	
4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des Notars	
Bestätigt	
5. in Düsseldorf	6. am: <u>13. April 2004</u>
7. durch den Präsidenten des Landgerichts	
8. unter Nr. 9101 Ea - <u>1249/2004</u>	
9. Stempel:	10. Unterschrift: In Vertretung
	
	

[Traducción Oficial del Alemán]**Registro Notarial No. 490/2004 Dr.L**

Autentico oficialmente las firmas que aparecen anteriormente, las cuales fueron reconocidas en mi presencia como las suyas propias por

1. Señora Ingeborg Graefe,
2. Señor Dr. Helmut Endres

ambos con domicilio comercial en Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf.

Al mismo tiempo, después de la revisión llevada a cabo en el Registro Comercial HRB 4724 del Juzgado Municipal de Düsseldorf el día 07 de Abril del 2004, certifico que la Señora Graefe y el Señor Dr. Endres está autorizados en su calidad de Apoderados para representar conjuntamente a la compañía Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien domiciliada en Düsseldorf.

Düsseldorf-Benrath, 07 de Abril del 2004

Dr. Linnenbrink, Notario en Frankfurt Düsseldorf
(Firma y Sello Oficial)

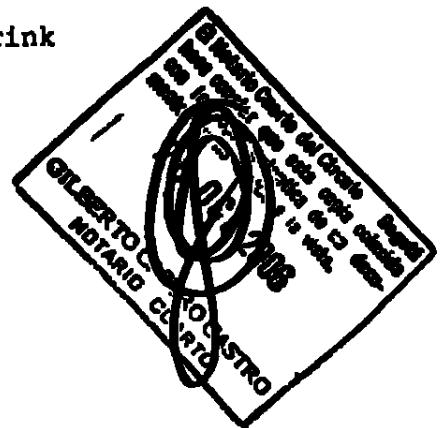
APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por: El Notario Dr. Linnenbrink
3. En su calidad de: Notario en Düsseldorf
4. Y lleva el sello: Del mencionado Notario

Confirmado

5. En: Düsseldorf
6. El día: 13 de Abril del 2004
7. Por: El Presidente del Tribunal Regional
8. Bajo el No.: 9101 Ea - 1249/2004
9. Sello: EL PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL DÜSSELDORF
10. Firma: en representación: Haubrich,
Vicepresidente del Tribunal Regional



ADOLF WATZKE
Traductor Oficial
Res. 2432 Ministerio

SECRET

ADUIF WATHE

20227

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES DE

PO of A...

2004 MAY 10 10:53

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTA FE DE BOGOTA D.C.

