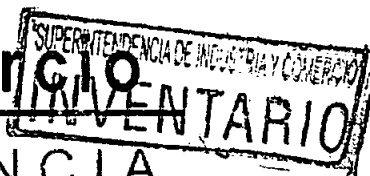




Organización y
Digitalización CSA Ltda.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION – PCT
FASE NACIONAL

EXPEDIENTE:

08-129718

TITULO: TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE
MENOR DETERIORO DEL CABELLO

CLASIFICACIÓN: A61K 8/46 (2006.01); A61Q 5/10 (2006.01)

SOLICITANTE: HENKEL AG & Co. KGaA

DOMICILIO: DÜSSELDORF – ALEMANIA.

APODERADO: MAURICIO PATIÑO BONNET

BOGOTA D.C. DICIEMBRE DE 2008

Rd.

r.m. 08-01-2009

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129718- -00000-0000

Fecha: 2008-12-05 14:48:31 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 284

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE :

- ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

SOLICITANTE	Nombre: HENKEL AG & Co. KGaA Dirección: Henkelstrasse 67, 40191 Dusseldorf, Alemania. Nacionalidad o Domicilio: Alemania. Teléfono: Fax:	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número:
REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: MAURICIO PATIÑO BONNET Dirección: Carrera 9 No 74-08 Oficina 403 Teléfono: 3268600 Fax: 3268610 E-mail: patmarks@prietocarrizosa.com.co	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número : 11.342.699 T.P 73.583
INVENTORES	FAVOR VER HOJA ANEXA CON INFORMACIÓN DE INVENTORES.	

PCT

Solicitud Internacional No: PCT/EP2007/004129 Fecha: 10 DE MAYO DE 2007
Publicación Internacional No: WO 2007/140856 A1 Fecha: 13 DE DICIEMBRE DE 2007

Título: TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO DEL CABELLO

Clasificación Internacional: A61K 8/46 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)

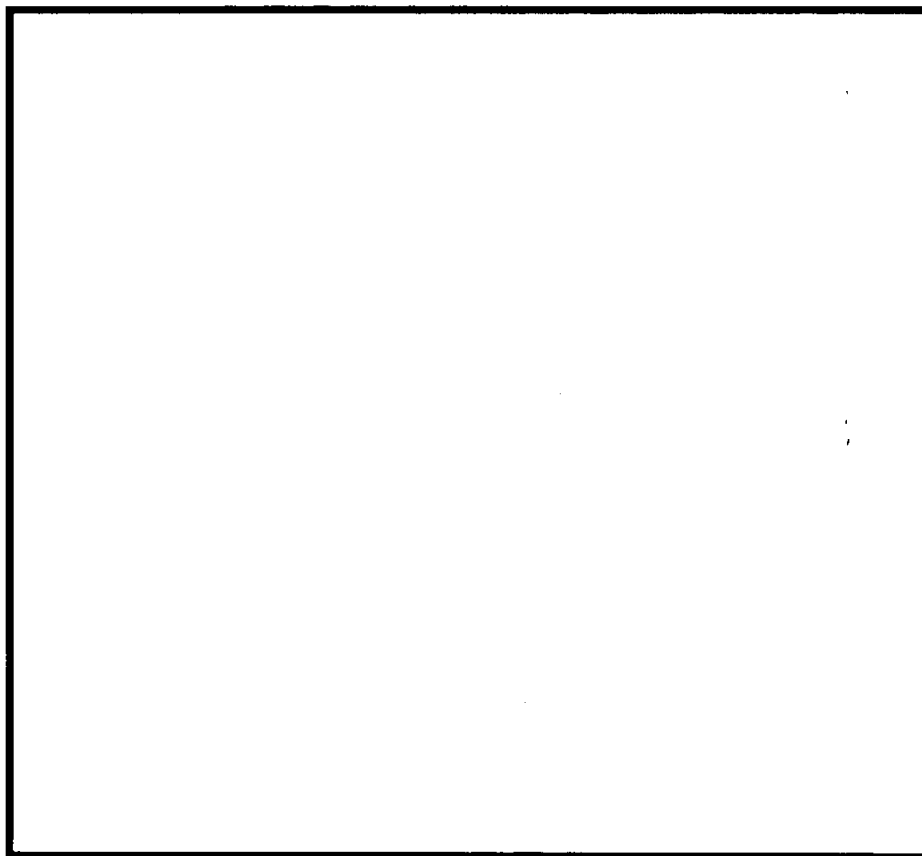
PRIORIDAD: SI ☒ NO ☐	País de origen	Fecha	Nº de solicitud
	ALEMANIA ALEMANIA	08/JUN/2006 16/AGO/2006	10 2006 027 036.3 10 2006 038 449.0

Comprobantes de pago No: 08-87065
08-87066
08-87067
08-87078
08-76414
Fecha: Noviembre 5 DE 2008
Septiembre 25 DE 2008

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

FIGURA CARACTERÍSTICA



Solicito la concesión de la patente:

NOMBRE: MAURICIO PATIÑO BONNET

FIRMA:

C.C. 11.342.699 T.P. 73.583

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

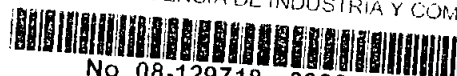
Moeller
Patefe
65354

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 87,065
FECHA : NOVIEMBRE 5 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129718-00000-0000

Fecha: 2008-12-05 14:48:31 Dep: 2020 NULCREACION
Ita: 11 PATENTE IYII Evt: 378 FASE NACIONAL I
Act: 411 PRESENTACION Folios: 284

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
PRIETO & CARRIZOSA S.A	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	99382850	05/11/2008	41,093,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
31		PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
TOTAL :			\$ 75,000.00

SON: SETENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Modelo
Patente
63354

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129718- -00000-0000

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 87,066
FECHA : NOVIEMBRE 5 DE 2008

Fecha: 2008-12-05 14:48:31 Dep: 2020 NULCREACIONE
Tra: 11 PATENTADO Lvs: 378 PASLNACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 284

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
PRIETO & CARRIZOSA S.A	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	99382850	05/11/2008	41,093,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
31		PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
TOTAL :			\$ 75,000.00

SON: SETENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Moller
Pahne
63354

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129718- -00000-0000

Fecha: 2008-12-05 14:48:31 Dep. 2020 NULCRLACIONI
Tia: 11 PATENTLIYI Lve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 284

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 87,067
FECHA : NOVIEMBRE 5 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
PRIETO & CARRIZOSA S.A	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	99382850	05/11/2008	41,093,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
31		PRORROGA DE TERMINOS	75,000.00
TOTAL :			\$ 75,000.00

SON: SETENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

6
Mopler
Pakute
83354

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 87,078
FECHA : NOVIEMBRE 5 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129718- -00000-0000

Fecha: 2008-12-05 14:48:31 Dep: 2020 NUECREACION
Tra: 11 PATENTILYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 284

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
PRIETO & CARRIZOSA S.A	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	99382850	05/11/2008	41,093,000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-04	PRESENTACION DE OBSERVACIONES	
12		MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	266,000.00
		TOTAL :	\$ 266,000.00

SON: DOSCIENTOS SESENTA Y SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Moeller
Pakute
63354

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 76,414
FECHA : SEPTIEMBRE 25 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129718- -00000-0000

Fecha: 2008-12-05 14:48:31 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYD Eje 378 FASE NACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios 284

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
PRIETO & CARRIZOSA S.A	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	73216	25/09/2008	15,578,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	21 CERTIFICACIONES
			11,000.00
		TOTAL :	\$ 11,000.00

SON: ONCE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

**PRIETO & CARRIZOSA
INTELLECTUAL PROPERTY
POWER OF ATTORNEY**

The undersigned H. Nicolas/Dr. M. J. Schmitt acting on behalf of and representing Henkel AG & Co. KGaA domiciled in Düsseldorf hereby appoint(s) MAURICIO PATIÑO, JORGE DI TERLIZZI and MARTÍN CARRIZOSA domiciled in Bogotá D.C., Republic of Colombia, as our true and legal attorneys 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 designs and models, commercial ensigns and names, trademarks, slogans, health licenses, copyrights and domain names as well as their assignments, extensions, renewals 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 plaintiffs or defendants, in any instance or appeal, before any judge, court, tribunal, corporation, public officer or authority in any judicial, administrative or police action, such as: action dealing with commercial ensigns and names; oppositions against trademark registrations; caducity and nullity actions; recovery actions; actions arising from obtainment and working of license agreements; actions dealing with unfair competition; criminal actions; actions claiming indemnity for damages, complaints or remarks on all sort of industrial property matters; the performance of precautionary measures, and in any other similar action, measure or appeal related to intellectual property matters.

To this effect, I (we) hereby authorize them to file applications, make descriptions, protests, amendments, declarations, oppositions, cancellations, recordals, 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, desisting, transacting, compromising, substituting and revoking substitutions, taking notifications, and appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed in _____ on this 1st day of July of 2008.
Düsseldorf

Henkel AG & Co. KGaA

Heinz Nicolas

Dr. Michael J. Schmitt

**PRIETO & CARRIZOSA
PROPIEDAD INTELECTUAL
PODER**

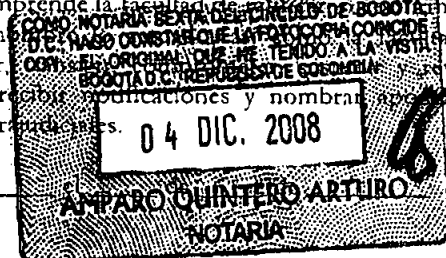
Yo (nosotros) _____, obrando en nombre propio y representación de _____, con domicilio en _____, nombro(amos) a MAURICIO PATIÑO, JORGE DI TERLIZZI y MARTÍN CARRIZOSA con domicilio en Bogotá D.C., República de Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente:

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, registro de marcas, registro de lemas comerciales, depósito de nombres y enseñas comerciales, registros sanitarios, derechos de autor y nombres de dominio así como sus traspasos, prórrogas, renovaciones 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, tales como acciones derivadas de nombre o enseña comerciales; 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 propiedad intelectual; al ejercicio de medidas cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o recursos similares relacionados con la propiedad intelectual.

A este efecto, los facultamos para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, apelaciones, inscripción de afectaciones 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 creyeran 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 _____ en mi (nuestro) nombre _____, con _____, para recibir, desistir, _____ y revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Firmado en _____



Notarial Certificate

URNr. Z 1588/2008

I, the undersigned Dr. Norbert Zimmermann, a German Notary duly admitted and sworn in with official residence at Düsseldorf, Germany, herewith certify the signatures:

- given before me by
Mr. Heinz Nicolas,
born on June 12th, 1958,
with business address D-40191 Düsseldorf, Henkelstraße 67, Germany,
personally known to me,
- given before me by
Dr. Michael J. Schmitt,
born on January 13th, 1964,
with business address D-40191 Düsseldorf, Henkelstraße 67, Germany,
personally known to me.

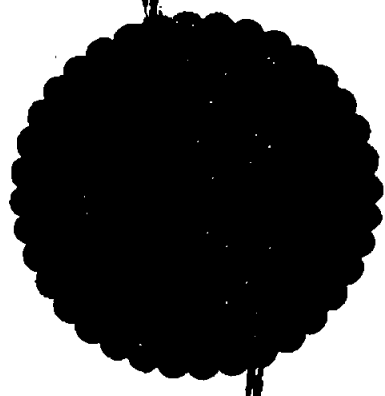
I certify and confirm that:

Henkel AG & Co. KGaA is a "Aktiengesellschaft & Co. Kommanditgesellschaft auf Aktien" with registered office at Düsseldorf, entered in the Commercial Register at Düsseldorf under No. HRB 4724.

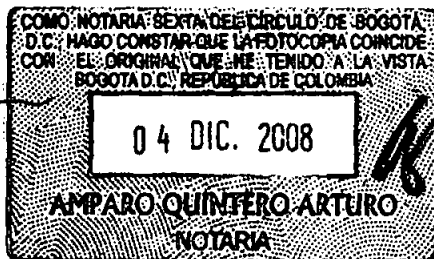
Dr. Michael J. Schmitt as „Prokurist“ (i.e. holder of procuration) and Mr. Heinz Nicolas as „Prokurist“ (i.e. holder of procuration) are duly authorized to represent and act legally with joint authority for and on behalf of Henkel AG & Co. KGaA.

I certify this upon today's inspection of the Commercial Register at the Local Court at Düsseldorf No. HRB 4724.

Düsseldorf, 1 July 2008



Zimmermann
Dr. Norbert Zimmermann
notary



Certificado Notarial

URNr. Z 1588/2008

Yo, el suscrito Dr. Norbert Zimmermann, un Notario Alemán debidamente admitido y jurado con residencia oficial en Düsseldorf, Alemania, por el presente certifico las firmas:

Dada ante mi por

El Señor Heinz Nicolas,

Nacido en Junio 12 de 1958,

Con dirección comercial D-40191 Düsseldorf, Henkelstraße 67, Alemania,

Compareció personalmente ante mí,

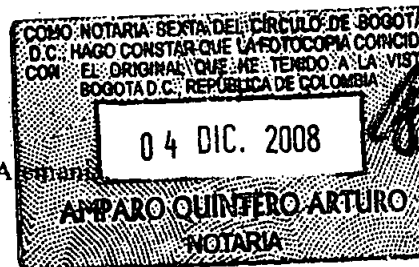
Dada ante mi por

Dr. Michael J. Schmitt

Nacido en Enero 13 de 1964,

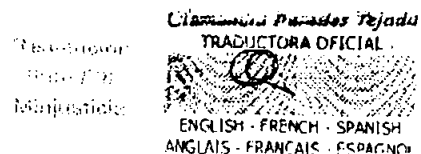
Con dirección comercial D-40191 Düsseldorf, Henkelstraße 67, Alemania,

Compareció personalmente ante mí,



Certifico y confirmo que:

- Henkel AG & Co. KGaA es un "Aktiengesellschaft & Co. Kommanditgesellschaft auf Aktien" con oficina registrada en Düsseldorf, anotado en el Registro Comercial en Dusseldorf bajo el Número HRB 4724.
- Dr. Michael J. Schmitt como "Prokurist" (i.e. titular de procuración) y el señor Heinz Nicolas como "Prokurist" (i.e. titular de procuración) estan debidamente



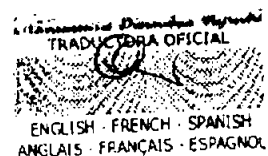
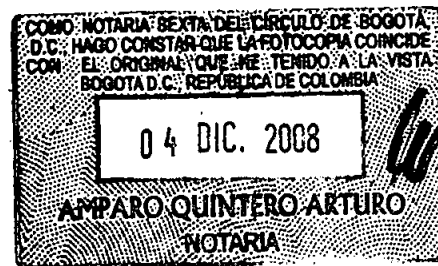
autorizados para representar y actuar legalmente con autoridad conjunta para y
en nombre de Henkel AG & Co. KGaA.

Yo certifico el presente bajo la inspección de hoy del Registro Comercial en la Corte
Local en Dusseldorf No. HRB 4724.

Dusseldorf, Julio 1 de 2008.

Firmado, Dr. Norbert Zimmermann

Notario



Traducción del idioma alemán no.: 214/08

Apostilla

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

1. País: República Federal de Alemania

Este documento publico

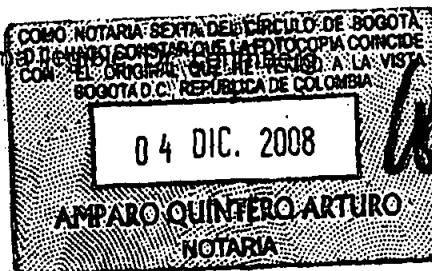
2. ha sido firmado por el notario Dr. Zimmermann
3. en su calidad de notario en Dusseldorf
4. esta provisto con el sello del notario

MINISTERIO DE JUSTICIA
 DEPARTAMENTO DE NOTARÍA
 BOGOTÁ D.C.

Confirmado

5. en Dusseldorf
6. el 4 de julio de 2008
7. por el presidente del juzgado regional
8. bajo el no.9101 Ea - 3225/2008
9. Sello: Hay un sello redondo del presidente del juzgado regional de Dusseldorf
10. Firma: en representación, hay una firma de la vicepresidenta del juzgado regional

189699
 Dorothee Grotz



Dorothee Grotz
 Traductora e Interpretadora Oficial
 Inscripción No. 2581 de Minjusticia

SOLICITUD DE PATENTE PCT/EP2007/004129 – FASE NACIONAL
TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO
DEL CABELLO

HOJA ANEXA

INFORMACIÓN SOBRE INVENTORES

Nombre: DÖRING, Thomas
Dirección: AZ 85254 Scottsdale, E.E.U.U.
Nacionalidad o Domicilio: Alemán.

Nombre: BROCKMANN, Claudia
Dirección: Waldenburger Weg 15, 40627 Düsseldorf, Alemania
Nacionalidad o Domicilio: Alemana.

Nombre: BABIEL, Sabine
Dirección: Walter-Karentz-Strasse 3, 47447 Moers, Alemania
Nacionalidad o Domicilio: Alemana.

Nombre: HOLLENBERG, Detlef
Dirección: Fliederweg 31, 40699 Erkrath, Alemania
Nacionalidad o Domicilio: Alemán.

DOCUMENTO DE CESIÓN ASSIGNMENT DOCUMENT

Los suscritos,
(We, the undersigned)

2) Claudia BROCKMANN
con domicilio en Dusseldorf, Alemania
(domiciled in)

3) Sabine BABIEL
con domicilio en Moers, Alemania
(domiciled in)

4) Detlef HOLLENBERG
con domicilio en Erkrath, Alemania
(domiciled in)

declaramos que somos los inventores de la invención que lleva el título
(declare that we are the inventors of the invention titled)

Oxidative Hair Treatment with Reduced Hair Damage

y que hemos cedido el derecho sobre esta invención en Colombia, junto con los privilegios
(and that we have assigned our rights over this invention in Colombia, together with its
privileges)

y anexidades a favor de Henkel AG & Co. KGaA
(and attachments, to) Düsseldorf, Alemania

2) C. Brockmann

Claudia Brockmann

3) S. Babel

Dr. Sabine Babel

4) Hollenberg

Dr. Detlef Hollenberg

Certificado Notarial

URNr. Z 2417 /2008

Yo, Dr. Norbert Zimmermann, Notario con residencia oficial en Blumenstr. 28, 40212 Düsseldorf, República Federal de Alemania, por el presente certifico la autenticidad de las firmas:

- realizada ante mi por
Doña Claudia Brockmann,
nacida el día 14 de diciembre de 1952,
de nacionalidad alemana,
con domicilio profesional en Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf, República Federal de Alemania,
identificada por su documento de identidad alemán, vigente,
- realizada ante mi por la
Dra. Sabine Babel,
nacida el día 11 de febrero de 1969,
de nacionalidad alemana,
con domicilio profesional en Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf, República Federal de Alemania,
identificada por su documento de identidad alemán, vigente,
- realizada ante mi por el
Dr. Detlef Hollenberg,
nacido el día 4 de julio de 1952,
de nacionalidad alemana,
con domicilio profesional en Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf, República Federal de Alemania,
identificado por su documento de identidad alemán, vigente.

Düsseldorf, 7 de octubre de 2008.



Norbert Zimmermann
Norbert Zimmermann
Notario

Apostilla

(Convención de la Haya del 5 octubre de 1961)

1. País: Alemania

Este documento publico

2. fue firmado por el notario Dr. Zimmermann

3. en su condición de notario en Düsseldorf

4. esta provisto con el sello del sello del notario

Certificado

5. en Düsseldorf

6. el 16 de octubre de 2008

7. por el presidente del juzgado regional

8. bajo el número: 9101 Ea- 4905/2008

9. Sello: hay un sello del presidente del juzgado regional de Düsseldorf

10. Firma: hay una firma ilegible, (Dr. Blaesing)

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2008 NOV 26 A 11:55
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

RECIBO DE LEGALIZACION
7330000
313

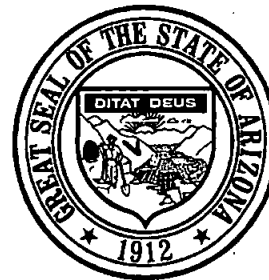
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
846837
Dorothee Grote
CURA FIRMADA EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
ASIGNACIONES INDICADAS

Dorothee Grote
Traductora e Interprete Oficial
Resolución No. 2501 de Minjusticia
1998



ARIZONA

Department of State



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by JULIE RUSSO

3. acting in the capacity of Notary Public

4. bears the seal/stamp of JULIE RUSSO - Notary Public

CERTIFIED

5. at Phoenix, Arizona

6. on Monday, September 22, 2008

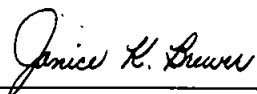
7. by the Secretary of State, State of Arizona

8. No. 227131

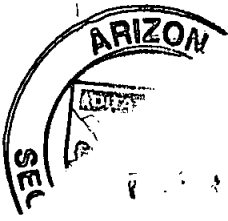
9. Seal / stamp

10. Signature





Janice K. Brewer
Secretary of State



COLOMBIA
H 07029 PCT/CO
1 von 2

DOCUMENTO DE CESIÓN ASSIGNMENT DOCUMENT

Los suscritos,
(We, the undersigned)

1) Thomas DÖRING
con domicilio en Scottsdale, USA
(domiciled in)

declaramos que somos los inventores de la invención que lleva el título
(declare that we are the inventors of the invention titled)

Oxidative Hair Treatment with Reduced Hair Damage

y que hemos cedido el derecho sobre esta invención en Colombia, junto con los privilegios
(and that we have assigned our rights over this invention in Colombia, together with its
privileges)

y anexidades a favor de Henkel AG & Co. KGaA
(and attachments, to) Düsseldorf, Alemania

1)

Thomas Döring
Dr. Thomas Döring

State of Arizona
County of Maricopa

Subscribed and sworn to before me
this 17th day of September, 2008.

Julie Russo
Notary Public

My commission expires: April 30, 2010



Suscrito y jurado ante mí el 17 de septiembre de 2008

Firmado el Notario Publico

JULIE RUSSO

Estado de Arizona- Condado de Maricopa

Mi Comisión expira en Abril 30 de 2010

ARIZONA

DEPARTAMENTO DE ESTADO

APOSTILLE

(Convenio de la Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento Público

2. Firmado por: JULIE RUSSO

3. Actuando en calidad de: Notario Publico

4. Lleva el sello de JULIE RUSSO – Notario Público

CERTIFICADO

5. En Phoenix, Arizona

6. El Lunes, 22 de Septiembre de 2008

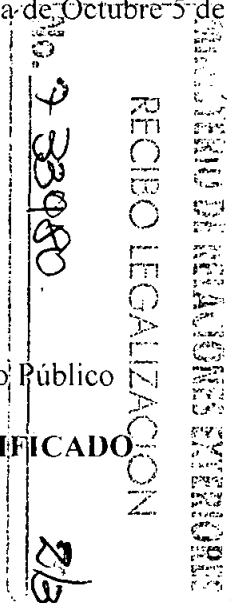
7. Por el Secretario de Estado, Estado de Arizona

8. No. **227131**

9. Sello del Estado de Arizona

10. Firma: Janice K. Brewer

Secretaria de Estado



2008 NOV 26 A 11:53
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

846836
General Paredes
COPIA DE LA ORIGINAL EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
AS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

Resolución
6694/78
Minjusticia

Glenn Davis rejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

PRIETO & CARRIZOSA
ABOGADOS

SOLICITUD DE PATENTE PCT/EP2007/004129 – FASE NACIONAL
TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO
DEL CABELLO

DOCUMENTACIÓN ANEXA

A) Textos en traducidos al Español:

1. Traducción al castellano del formulario PCT/IB/306 – notificación con respecto al cambio de nombre de Henkel AG & Co. KGAA.
2. Traducción al castellano del formulario PCT/IB/306 – notificación con respecto a la corrección de la dirección del inventor DÖRING.
3. Traducción al castellano del formulario PCT/IB/306 – notificación con respecto al cambio de nombre de la inventora Sabine BABIEL.
4. Traducción al castellano de la solicitud tal como fue publicada bajo WO 2007/140856 A1.
5. Traducción al castellano del formulario PCT/ISA/210 - informe de la búsqueda internacional

B) Textos en el Idioma Original de tramitación (Inglés):

1. Copia del formulario PCT/IB/306 – notificación con respecto al cambio de nombre de Henkel AG & Co. KGAA.
 2. Copia del formulario PCT/IB/306 – notificación con respecto a la corrección de la dirección del inventor DÖRING.
 3. Copia del formulario PCT/IB/306 – notificación con respecto al cambio de nombre de la inventora Sabine BABIEL.
 4. Copia de la solicitud tal como fue publicada bajo WO 2007/140856 A1.
 5. Copia del formulario PCT/ISA/210 - informe de la búsqueda internacional
-

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES

De la OFICINA INTERNACIONAL

PCT

Notificación de registro de una modificación

(regla PCT 92bis.1 e
Instrucciones Administrativas, sección 422)

A:

HENKEL AG & CO. KGAA
VTP Patente
40194 Düsseldorf
ALEMANIA

Fecha de envío (día/mes/año): 10 de julio de 2008 (10.07/2008)	
Referencia del solicitante o del agente: H 07029 WO	NOTIFICACIÓN IMPORTANTE
Solicitud Internacional N°: PCT/EP 2007/004129	Fecha de presentación (día/mes/año): 10 de mayo de 2007 (10.05.2007)

1. Las siguientes indicaciones aparecen en los registros concernientes a: ☒ el solicitante ☐ el inventor ☐ el agente ☐ el representante común		
Nombre y dirección: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN Henkelstr. 57 40589 Düsseldorf Alemania	País de Nacionalidad DE	País de Residencia DE
	Teléfono N°:	
	Facsímil N°:	
	Telex N°:	
2. La Oficina Internacional notifica por este medio al solicitante que se registró la siguiente modificación, concerniente a: ☐ la persona ☒ el nombre ☐ el domicilio ☐ la nacionalidad ☐ la residencia		
Nombre y dirección: HENKEL AG & CO. KGAA Henkelstr. 67 40589 Düsseldorf Alemania	País de Nacionalidad DE	País de Residencia DE
	Teléfono N°:	
	Facsímil N°:	
	Telex N°:	
3. Otras observaciones, si son necesarias: La dirección de arriba también ha sido registrada con respecto a la dirección postal, como está indicada en el campo de dirección del encabezamiento de este formulario.		
6. Se envía una copia de esta notificación a:		
☒ la Oficina receptora ☒ las Oficinas designadas concernientes ☐ el Organismo de Búsqueda Internacional ☐ las Oficinas seleccionadas concernientes ☐ el Organismo de Examen Preliminar Internacional ☐ otros:		

La Oficina Internacional de WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Suiza Facsímil N°: +41 22 338 82 70	Funcionario autorizado: Nissen Diana e-mail: Diana.Nissen@wipo.int Teléfono N°: +41 22 338 80 54
--	---

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES

De la OFICINA INTERNACIONAL

PCT

Notificación de registro de una modificación

(regla PCT 92bis.1 e
Instrucciones Administrativas, sección 422)

A:

HENKEL AG & CO. KGAA
VTP Patente
40194 Düsseldorf
ALEMANIA

Fecha de envío (día/mes/año): 29 de agosto de 2008 (29/08/2008)	
Referencia del solicitante o del agente: H 07029 WO	NOTIFICACIÓN IMPORTANTE
Solicitud Internacional N°: PCT/EP 2007/004129	Fecha de presentación (día/mes/año): 10 de mayo de 2007 (10.05.2007)

1. Las siguientes indicaciones aparecen en los registros concernientes a:

☒ el solicitante ☒ el inventor ☐ el agente ☐ el representante común

Nombre y dirección: DÖRING, Thomas Waldstr. 1 41542 Dormagen Alemania	País de Nacionalidad DE	País de Residencia DE
	Teléfono N°:	
	Facsímil N°:	
	Telex N°:	

2. La Oficina Internacional notifica por este medio al solicitante que se registró la siguiente modificación, concerniente a:

☐ la persona ☐ el nombre ☒ el domicilio ☐ la nacionalidad ☒ la residencia

Nombre y dirección: DÖRING, Thomas 15101 N Scottsdale Rd Scottsdale, AZ 85254 Estados Unidos de América	País de Nacionalidad DE	País de Residencia US
	Teléfono N°:	
	Facsímil N°:	
	Telex N°:	

3. Otras observaciones, si son necesarias:

5. Se envía una copia de esta notificación a:

☒ la Oficina receptora ☒ las Oficinas designadas concernientes

☐ el Organismo de Búsqueda Internacional ☐ las Oficinas seleccionadas concernientes

☐ el Organismo de Examen Preliminar Internacional ☐ otros:

La Oficina Internacional de WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Suiza	Funcionario autorizado: Aumaitre Chantal e-mail: pt05.pct@wipo.int Teléfono N°: +41 22 338 74 05
Facsímil N°: +41 22 338 89 75	

TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES

De la OFICINA INTERNACIONAL

PCT

Notificación de registro de una modificación

(regla PCT 92bis.1 e Instrucciones Administrativas , sección 422)

A:

HENKEL AG & CO. KGAA
VTP Patente
40194 Düsseldorf
ALEMANIA

Fecha de envío (día/mes/año): 29 de agosto de 2008 (29/08/2008)	
Referencia del solicitante o del agente: H 07029 WO	NOTIFICACIÓN IMPORTANTE
Solicitud Internacional N°: PCT/EP 2007/004129	Fecha de presentación (día/mes/año): 10 de mayo de 2007 (10.05.2007)

1. Las siguientes indicaciones aparecen en los registros concernientes a: ☒ el solicitante ☒ el inventor ☐ el agente ☐ el representante común									
Nombre y dirección: KAINZ, Sabine Walter-Karenz-Str. 3 47447 Moers Alemania	<table><tr><td>País de Nacionalidad DE</td><td>País de Residencia DE</td></tr><tr><td colspan="2">Teléfono N°:</td></tr><tr><td colspan="2">Facsímil N°:</td></tr><tr><td colspan="2">Telex N°:</td></tr></table>	País de Nacionalidad DE	País de Residencia DE	Teléfono N°:		Facsímil N°:		Telex N°:	
País de Nacionalidad DE	País de Residencia DE								
Teléfono N°:									
Facsímil N°:									
Telex N°:									
2. La Oficina Internacional notifica por este medio al solicitante que se registró la siguiente modificación, concerniente a: ☐ la persona ☒ el nombre ☐ el domicilio ☐ la nacionalidad ☐ la residencia									
Nombre y dirección: BABIEL, Sabine Walter-Karenz-Str. 3 47447 Moers Alemania	<table><tr><td>País de Nacionalidad DE</td><td>País de Residencia DE</td></tr><tr><td colspan="2">Teléfono N°:</td></tr><tr><td colspan="2">Facsímil N°:</td></tr><tr><td colspan="2">Telex N°:</td></tr></table>	País de Nacionalidad DE	País de Residencia DE	Teléfono N°:		Facsímil N°:		Telex N°:	
País de Nacionalidad DE	País de Residencia DE								
Teléfono N°:									
Facsímil N°:									
Telex N°:									
3. Otras observaciones, si son necesarias:									
4. Se envía una copia de esta notificación a: ☒ la Oficina receptora ☒ las Oficinas designadas concernientes ☐ el Organismo de Búsqueda Internacional ☐ las Oficinas seleccionadas concernientes ☐ el Organismo de Examen Preliminar Internacional ☐ otros:									

La Oficina Internacional de WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Suiza Facsímil N°: +41 22 338 89 75	Funcionario autorizado: Aumaitre Chantal e-mail: pt05.pct@wipo.int Teléfono N°: +41 22 338 74 05
--	---

- (12) **Publicación de la solicitud internacional bajo PCT**
 (19) **Organización Mundial de Propiedad Intelectual**
Oficina Internacional
 (43) **Fecha de publicación internacional : 13 de diciembre de 2007**
(13.12.2007)
 (10) **Número de publicación internacional: WO 2007/140856 A1**
-

- (51) **Clasificación internacional de patentes:**
A61K 8/46 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)
 (21) **Número de solicitud internacional: PCT/EP2007/004129**
 (22) **Fecha de presentación internacional: 10 de mayo de 2007 (10.05.2007)**
 (25) **Idioma de la presentación: alemán**
 (26) **Idioma de la publicación: alemán**
 (30) **Datos de prioridad:**
 10 2006 027 036.3 del 8 de junio de 2006 (08.06.2006) DE
 10 2006 038 449.0 del 16 de agosto de 2006 (16.08.2006) 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): DÖRING, Thomas**
 [DE/DE]; Waldstrasse 1, 41542 Dormagen (DE). **BROCKMANN, Claudia**
 [DE/DE]; Waldenburger Weg 15, 40627 Düsseldorf (DE). **KAINZ, Sabine**
 [DE/DE]; Walter-Karentz-Strasse 3, 47447 Moers (DE). **HOLLENBERG,**
Detlef [DE/DE]; Fliederweg 31, 40699 Erkrath (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, DE,
 DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
 LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
 OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
 TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LV, MC, MT, 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 and 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: TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO DEL CABELLO

(57) Resumen: Durante un tratamiento capilar oxidante los ácidos alfa-lipoicos y sus derivados son particularmente apropiados para reducir el deterioro del cabello y la irritación del cuero cabelludo. Por medio de un método para el tratamiento del cabello por oxidación, en el cual se aplica en el cabello una sustancia cosmética oxidante que contiene, en un vehículo cosmético, al menos una sustancia oxidante y después de un período de acción se retira enjuagando el cabello, donde inmediatamente antes de aplicar el medio cosmético oxidante se aplica una sustancia cosmética que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y después de un período de acción opcionalmente se retira enjuagando el cabello y/o las sustancias cosméticas oxidantes contienen además, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados fue posible reducir exitosamente los daños en el cabello causados el proceso oxidante y también reducir la irritación del cuero cabelludo.

TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO DEL CABELLO

La presente invención se refiere al uso cosmético de ácido alfa-lipoico y sus derivados durante el tratamiento capilar por oxidación para reducir el deterioro del cabello y mejorar la sensación en el cuero cabelludo. También son objeto de la invención un respectivo método para el tratamiento oxidante del cabello, así como los productos que se utilizan en el mismo.

En la actualidad se trata el cabello humano de muchas maneras con preparaciones cosméticas capilares. Entre estos tratamientos se cuenta la higiene del cabello con champúes, el cuidado y la regeneración con enjuagues y tratamientos terapéuticos, así como la decoloración, teñido y conformación del cabello con tinturas, tonalizadores, productos para ondular y preparaciones para acondicionamiento.

El teñido permanente por oxidación, así como la decoloración y la fijación por ondulación permanente se realizan principalmente en forma de tratamientos capilares por oxidación en presencia de medios oxidante tales como peróxido de hidrógeno. Sin embargo, lamentablemente el medio oxidante no sólo logra el efecto cosmético deseado, sino que también daña la estructura de queratina del cabello. La cistina propia de la queratina se oxida para dar ácido cistéico, lo cual tiene un efecto negativo sobre la estabilidad, el tacto y el aspecto de las fibras capilares.

Los cabellos deteriorados de esta manera son opacos y ásperos. En casos extremos pueden llegar a quebrarse.

Además, durante el tratamiento capilar por oxidación, el cuero cabelludo se pone en contacto con el medio de oxidación. Por esta razón, un voluntario sensible sometido al tratamiento muchas veces tiene una sensación desagradable en el cuero cabelludo durante el tratamiento capilar por oxidación. Esta sensación desagradable se describe generalmente como escozor o picazón.

Según la publicación de la US-A-20030180337 se puede usar ácido alfa-lipoico para combatir los daños erosivos causados por la oxidación. Sin embargo, no se describe el uso de ácido alfa-lipoico conjuntamente con un medio oxidante en el marco de un tratamiento oxidante del cabello.

El objeto de la presente invención es reducir los efectos secundarios de tratamientos oxidantes del cabello que se han descrito durante el tratamiento capilar por oxidación sin reducir el grado de efectividad del cosmético oxidante, particularmente en cuanto a intensidad y solidez del color, decoloración o efecto de ondulación.

Ahora se comprobó sorpresivamente que este objetivo se logra de manera sobresaliente usando ácido alfa-lipoico. El efecto se produce durante el tratamiento capilar oxidante.

El primer objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso cosmético de ácido alfa-lipoico y/o su derivado,

- para reducir el daño producido en el cabello por la oxidación,
- para reducir la irritación del cuero cabelludo,
- para paliar sensaciones desagradables en el cuero cabelludo tales como particularmente escozor o picazón, durante un tratamiento oxidante del cabello.

La reducción del grado de agresión del cabello se manifiesta p. ej. en un peinado más fácil del cabello o en la consolidación de la estructura interna del cabello, es decir una mejor conservación de la estructura interna natural del cabello. Esta conservación mejorada de la estructura interior del cabello tiene lugar a pesar del tratamiento oxidante simultáneo o inmediatamente posterior del cabello.

Según la invención, se entiende por tratamiento oxidante del cabello la acción de una sustancia cosmética oxidante que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un medio oxidante, sobre el cabello.

En el contexto de la invención, los medios oxidantes son diferentes del oxígeno del aire y del ácido alfa-lipoico o sus derivados y poseen un potencial oxidante tal que permiten formar puentes disulfuro dentro o entre las proteínas de la queratina capilar y/o aclarar por oxidación el pigmento natural (melanina) y/o oxidar un producto precursor de colorante oxidante del tipo de los reveladores.

Como medio oxidante se usa preferentemente peróxido de hidrógeno y/o al menos un producto de adición del mismo,

particularmente en compuestos inorgánicos u orgánicos, como por ejemplo, perborato sódico, percarbonato sódico, percarbonato de magnesio, percarburo de sodio, polivinilpirrolidona- n H_2O_2 (n es un número entero positivo mayor que 0), peróxido úrico y peróxido de melanina.

Según la invención, la sustancia cosmética oxidante también puede aplicarse en el cabello junto con un catalizador que activa la oxidación del sustrato, como p. ej. productos precursores de colorantes oxidantes o melanina. Tales catalizadores son p. ej., iones metálicos, yoduros, quinonas o determinadas enzimas.

Iones metálicos apropiados son p. ej. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Al^{3+} . Particularmente apropiados son aquí, Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} . En principio, los iones metálicos se pueden usar en forma de cualquier sal fisiológicamente tolerable o en forma de un compuesto complejo. Las sales preferidas son los acetatos, sulfatos, halogenuros, lactatos y tartratos. Mediante el uso de estas sales metálicas es posible, tanto acelerar la formación de una coloración como actuar puntualmente sobre un matiz de color.

Son enzimas apropiadas p. ej., peróxidasas, que pueden aumentar claramente el efecto de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno. Según la invención, también son apropiadas aquellas enzimas que, con ayuda de oxígeno del aire producen, in situ, pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno y activan de esta manera biocatalítica la

oxidación de los productos precursores de colorantes. Son catalizadores particularmente apropiados para la oxidación de productos precursores de colorantes, las denominadas óxido-reductasas donadoras de 2 electrones en combinación con los sustratos específicos de las mismas, p. ej.,

- piranosa-oxidasa y p. ej., D-glucosa o galactosa,
- glucosa-oxidasa y D-glucosa,
- glicerina-oxidasa y glicerina,
- piruvato-oxidasa y ácido benzo-tartárico o sus sales,
- alcohol-oxidasa y alcohol (MeOH, EtOH),
- lactato-oxidasa y ácido láctico y sus sales,
- tirosinasa-oxidasa y tirosina,
- uricasa y ácido úrico o sus sales,
- colina-oxidasa y colina,
- aminoácido-oxidasa y aminoácidos.

El medio cosmético oxidante contiene preferentemente 1,0 a 10 % en peso, particularmente 3,0 a 10,0 % en peso, en cada caso referido al peso de los productos listos para usar.

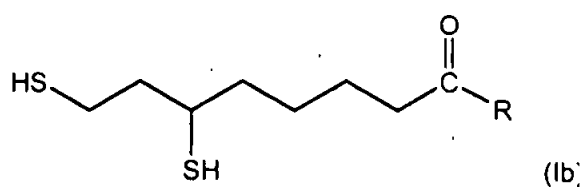
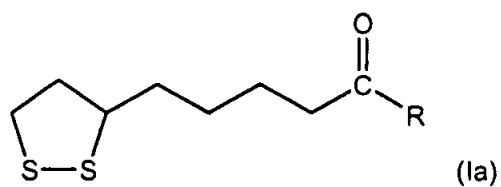
Los derivados de ácido alfa-lipoico se usan preferentemente inmediatamente antes o durante el tratamiento capilar oxidante en forma de un medio que contiene ácido alfa-lipoico (o su derivado) en un vehículo cosmético.

En el contexto de la invención, se entiende por inmediatamente antes del tratamiento oxidante del cabello,

un uso al que sigue directamente el tratamiento oxidante del cabello, en el cual el producto que contiene ácido alfa-lipoico (o un derivado del mismo) ha sido retirado del cabello por medio de un enjuague o preferentemente se ha dejado en el cabello y el cabello preferentemente todavía está mojado o por lo menos presenta una humedad residual perceptible. Entre los ejemplos de medios de tratamiento previo apropiados se pueden consultar los puntos 2.4 y 2.5 de los ejemplos que aparecen en esta solicitud.

Todas las formas de realización se refieren al ácido alfa-lipoico y/o sus derivados, es decir al ácido alfa-lipoico libre, a derivados del ácido alfa-lipoico (entre los que caen, entre otros y como forma reducida del ácido alfa-lipoico, también el ácido 6-8-dimercaptooctánico (ácido dihidrolipoico) y sus derivados) así como a las formas de sal de los respectivos compuestos de ácido alfa-lipoico.

Los compuestos del grupo del ácido alfa-lipoico o sus derivados que se usan según la invención responden preferentemente a la fórmula (Ia) o a la respectiva forma reducida de la fórmula (Ib),



en la cual, R es, en cada caso un radical

-NR'R" donde R' y R" son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C₁-C₂₂), un grupo alquenilo(C₂-C₂₂), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₂₀), un grupo sulfoalquil(C₁-C₆) o un grupo carboxialquilo(C₁-C₆) opcionalmente sustituido, o

-OM, donde M significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C₁-C₂₂), un grupo alquenilo(C₂-C₂₂), un grupo hidroxialquilo(C₁-C₂₀) o un equivalente de un catión mono o polivalente.

Como grupo carboxialquilo(C₁-C₆) opcionalmente sustituido se usan preferentemente aquellos fragmentos carboxialquilo(C₁-C₆) que derivan de aminoácidos o oligopéptidos (que están formados preferentemente por 2 a 10 aminoácidos). Los aminoácidos preferidos son, en cada caso, glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, fenilalanina, tirosina, triptófano, metionina, serina, treonina, arginina, lisina, histidina, cisteína, ácido aspárgico, asparagina, ácido glutámico, glutamina.

Son grupos alquilo(C₁-C₂₂) preferidos, metilo, etilo, n-propilo, iso-propil, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, ter-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, 2-etil-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, 16-metilheptadecilo, n-octadecilo, n-eicocilo.

Los grupos hidroxialquilo(C₁-C₂₂) de la invención presentan uno o más grupos hidroxilo. También se incluyen los denominados polioles, así como glicósidos.

Son grupos alquenilo (C_1-C_{22}) preferidos: alilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, octadec-9-en-1-ilo (particularmente el isómero Z), octadeca-9,12-dien-1-ilo, (particularmente el isómero *all-Z*), octadeca-9,12,15-trien-1-ilo (particularmente el isómero *all-Z*).

Se prefiere que según la fórmula (Ia) o (Ib) el radical R represente un grupo -OM, en el cual M significa un átomo de hidrógeno o un equivalente de un catión mono o polivalente.

Son apropiados como compuestos de ácido alfa-lipoico particularmente preferidos aquellos que responden a la fórmula (Ia).

Si los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se encuentran presentes como ácido ($R = -OM$), el radical M significa un átomo de hidrógeno. El fragmento -COOM de la fórmula (Ia) o (Ib) (con $R = -OM$) forma en este caso, un grupo carboxilo. Cuando los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se encuentran presentes como sal, M del radical R significa un equivalente de un catión mono o polivalente. El catión mono o polivalente M^{z+} con un número de carga z de uno o superior, sirve por razones de neutralidad eléctrica exclusivamente para compensar la carga negativa simple del fragmento de carboxilato $-COO^-$ de la fórmula (Ia) o (Ib) que se encuentra presente en caso de formación de la sal. El equivalente del respectivo catión que se debe usar para ello asciende a $1/z$. En el caso de formación de la sal, el

fragmento $-\text{COOM}$ ($R = -\text{OM}$) de las fórmulas (Ia) o (Ib) representan el grupo: $-\text{COO}^- \frac{1}{2} (\text{M}^{2+})$.

Como cationes mono o polivalentes M^{2+} se pueden usar, en principio, todos los cationes tolerables desde el punto de vista fisiológico. Especialmente se trata de cationes metálicos de metales tolerables desde el punto de vista fisiológico del grupo formado por Ia, Ib, IIa, IIb, IIIb, VIa o VIII de la tabla periódica de elementos, iones amonio, así como compuestos orgánicos catiónicos con un átomo de nitrógeno quaternizado. Estos últimos se forman p. ej. por protonización de aminas orgánicas primarias, secundarias o terciarias con un ácido tal como p. ej. con compuestos de la fórmula (I) en su forma ácida, o por quaternización permanente de dichas aminas orgánicas. Son ejemplos de estos compuestos orgánicos de amonio catiónicos: 2-etanolamonio y 2-etanoltrimetilamonio. En la fórmula (Ia) o (Ib), M representa preferentemente un átomo de hidrógeno, un ión amonio, un ión de metal alcalino, medio equivalente de un ión de metal alcalinotérreo o medio equivalente de un ión de zinc, con particular preferencia un átomo de hidrógeno, un ión amonio, un ión sodio, un ión potasio, medio ión calcio, medio ión magnesio o medio ión zinc.

Particularmente preferidos son los compuestos seleccionados de ácido alfa-lipoico y/o su forma reducida (ácido 6,8-ácido dimercaptooctánico), respectivamente en forma de ácido libre y/o en forma de sal. Muy

particularmente apropiado es el ácido alfa-lipoico (fórmula (Ia): $R = -OM$) en forma del ácido libre o en forma de sal.

El ácido alfa-lipoico o sus derivados que se usa según la invención tiene un centro quiral en el átomo de carbono en posición seis de la estructura de carbono. Para el uso según la invención, la estereoquímica del ácido alfa-lipoico o del derivado no es esencial. En consecuencia, según la invención se pueden usar las formas libres de enantiómeros y también cualquier mezcla de enantiómeros (como particularmente racematos).

El ácido alfa-lipoico o sus derivados así como sus respectivas formas reducidas se usan preferentemente en un vehículo cosmético. Según la invención, son vehículos cosméticos apropiados, particularmente cremas, emulsiones, geles o también soluciones espumosas que contienen tensioactivos, tales como p. ej. shampoos, aerosoles de espuma u otras preparaciones apropiadas para ser usadas en el cabello. También es concebible integrar los componenetes en una formulación en polvo o en forma de tableta que pueda ser disuelta en agua antes de su uso. Los vehículos cosméticos pueden ser particularmente acuosos o acuoso-alcóhólicos.

Un vehículo cosmético acuoso contiene al menos 50 % en peso de agua.

En el contexto de la presente invención se entiende por vehículos cosméticos acuoso-alcóhólicos, soluciones acuosas que contienen 3 a 70 % en peso de un alcohol- C_1-C_4 ,

particularmente etanol o isopropanol. Las sustancias de la invención pueden contener adicionalmente otros disolventes orgánicos como p. ej. metoxibutanol, alcohol bencílico, etildiglicol o 1,2-propilenglicol. Se prefieren todos los disolventes orgánicos solubles en agua.

Cuando se usa simultáneamente la sustancia oxidante cosmética y una sustancia cosmética que contiene ácido alfa-lipoico o sus derivados, ambas sustancias se pueden mezclar inmediatamente antes de su aplicación o aplicarse en el cabello sucesivamente sin un paso intermedio de enjuague. Por eso, en una forma de realización preferida, la sustancia cosmética oxidante contiene adicionalmente ácido alfa-lipoico y/o sus derivados.

Otro objeto de la invención son productos cosméticos que contienen, en un vehículo cosmético, una combinación de:

- (i) al menos un medio oxidante y
- (ii) al menos un compuesto seleccionados del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados.

Con motivo de la descripción del primer objeto de la invención ya se han mencionado los respectivos derivados de ácido alfa-lipoico y sus representantes preferidos

Son vehículos cosméticos preferidos los del primer objeto de la invención.

También se definieron allí los respectivos medios oxidantes y sus representantes preferidos.

Los productos cosméticos de acuerdo con la invención contienen los compuestos seleccionados del grupo formado por

ácido alfa-lipoico y sus derivados, preferiblemente en cantidades de 0,001 a 5,0 % en peso, con más preferencia de 0,01 a 2,0 % en peso, muy preferentemente de 0,1 a 1 % en peso, referido en cada caso al peso del producto listo para usar.

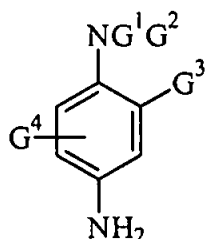
Según la invención se prefiere usar el producto de la invención durante un cambio de color del cabello. Con este fin, los productos cosméticos contienen adicionalmente al menos un componente modificador del color.

A su vez, el componente modificador del color se selecciona preferentemente:

- (a) de al menos un producto precursor de un colorante oxidante del tipo de los componentes de revelado y opcionalmente también al menos un componente de acople y/o
- (b) de productos precursores de oxocolorantes y/o
- (c) de al menos un colorante de efecto directo y/o
- (d) de al menos un precursor de colorantes análogos de los naturales y/o
- (e) de al menos un intensificador de decoloración.

Como componentes de revelado se usan habitualmente aminas aromáticas primarias con otro grupo hidroxilo o amino libre o sustituido que se encuentra en posición para- o orto, derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol, así como 2,4,5,6-tetraminopirimidina y sus derivados.

Según la invención puede ser preferido usar como componente revelador un derivado de p-fenilendiamina o una de sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico. Particularmente preferidos son los derivados de p-fenilendiamina de la fórmula (Ent1)



(Ent1)

en la cual

- G¹ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo-C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo-C₁-C₄, un radical polihidroxialquilo-C₂-C₄, un radical alcoxi-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄, un radical 4'-aminofenilo o un radical alquilo-C₁-C₄, que está sustituido con un grupo nitrogenado, un radical fenilo o un radical 4'-aminofenilo;
- G² representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo-C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo-C₁-C₄, un radical polihidroxialquilo-C₂-C₄, un radical alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo-(C₁-C₄) o un radical alquilo-C₁-C₄, que está sustituido con un grupo que contiene nitrógeno;
- G³ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, como un átomo de cloro-, bromo-, yodo- o flúor, un radical alquilo-C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo-C₁-C₄, un radical polihidroxialquilo-C₂-C₄, un radical

- hidroxialquilo-C₂-C₄, un radical acetilaminoalcoxi-C₁-C₄, un radical mesilaminoalcoxi-C₁-C₄ o un radical carbamoilaminoalcoxi-C₁-C₄;
- G⁴ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo-C₁-C₄ o
 - cuando G³ y G⁴ están en posición orto entre sí, pueden formar juntos un grupo puente α,ω-alquilendioxo, como p. ej. un grupo etilendioxi.

Entre los ejemplos usados como sustituyentes de los radicales alquilo-C₁-C₄ mencionaremos los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo. Etilo y metilo son radicales alquilo preferidos. Según la invención son radicales alquilo-C₁-C₄ preferidos, p. ej. un grupo metoxi o un grupo etoxi. También se pueden mencionar como ejemplos preferidos de un grupo hidroxialquilo-C₁-C₄, un grupo hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo o 4-hidroxibutilo. Un grupo 2-hidroxietilo es particularmente preferido. Un grupo polihidroxialquilo-C₂-C₄ particularmente preferidos es el grupo 1,2-dihidroxietilo. Según la invención, son ejemplos de átomos de halógeno, átomos de F-, Cl- o Br-. Se prefieren especialmente los átomos de Cl. Los demás términos utilizados derivan, según la invención de las definiciones dadas en la presente. Son ejemplos de grupos que contienen nitrógeno de la fórmula (Ent1) particularmente los grupos amino, los grupos monoalquilamino-C₁-C₄, los grupos dialquilamino-C₁-C₄, los grupos trialquilamonio-C₁-C₄, los grupos monohidroxialquilamino-C₁-C₄, imidazolinio y amonio.

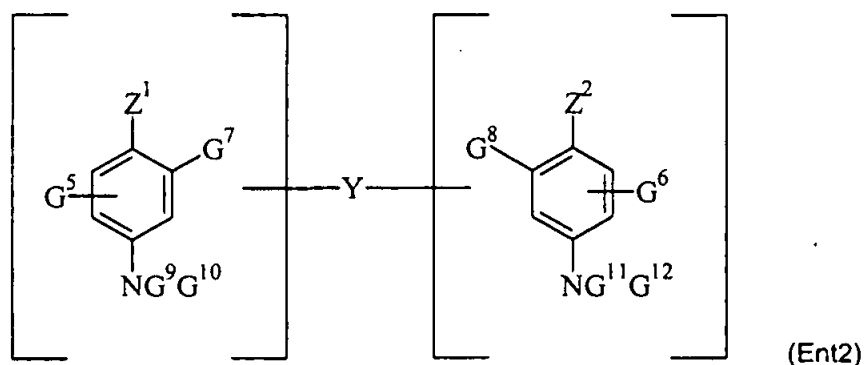
Las p-fenilendiaminas de la fórmula (Ent1) se seleccionan de p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-cloro-p-fenilendiamina, 2,3-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dietil-p-fenilendiamina, 2,5-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietil-p-fenilendiamina, N,N-dipropil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metil-(N,N-dietil)-anilina, N,N-bis-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino-2-cloranilina, 2-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-(α,β -dihidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-flúor-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 -hidroxietil)-p-fenilendiamina, N-(β,γ -dihidroxipropil)-p-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, 2-(β -hidroxietiloxi)-p-fenilendiamina, 2-(β -acetilaminoetiloxi)-p-fenilendiamina, N-(β -metoxietil)-p-fenilendiamina y 5,8-diaminobenzo-1,4-dioxano, así como sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico.

Según la invención son derivados de p-fenilendiamina de la fórmula (Ent1) muy particularmente preferidos: p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-(α,β -dihidroxietil)-p-fenilendiamina y N,N-bis-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina.

Según la invención también puede ser preferido usar como componente revelador compuestos que contienen al menos

dos núcleos aromáticos sustituidos con grupos amino- y/o hidroxilo.

Entre los componentes de revelado de dos núcleos que se pueden usar en las sustancias de la invención se pueden mencionar particularmente los compuestos que responden a la siguiente fórmula (Ent2), así como sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico:



en la cual:

- Z^1 y Z^2 representan, independientemente entre sí, un radical hidroxilo- o NH_2- , que opcionalmente está sustituido por un radical alquilo- C_1-C_4 , por un radical hidroxialquilo- C_1-C_4 y/o por un puente Y o que opcionalmente es parte de un sistema de anillo puenteado,
- el puente Y representa un grupo alquileno con 1 a 14 átomos de carbono, como p. ej. una cadena alquilo lineal o ramificada o un anillo alquilo, que pueden ser interrumpidos o terminados por uno o varios grupos que contienen nitrógeno y/o uno o varios heteroátomos como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno y eventualmente

por uno o varios radicales hidroxilo o alquilo-C₁-C₈ o un enlace directo,

- G⁵ y G⁶ representan independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo-C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo-C₁-C₄, un radical polihidroxialquilo-C₂-C₄, un radical aminoalquilo-C₁-C₄ o una unión directa con el puente Y,
- G⁷, G⁸, G⁹, G¹⁰, G¹¹ y G¹² representan independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, una unión directa con el puente Y o un radical alquilo-C₁-C₄,

con la condición que

- los compuestos de la fórmula (Ent2) solamente contengan un puente Y por molécula y
- los compuestos de la fórmula (Ent2) contengan al menos un grupo amino que presente al menos un átomo de hidrógeno.

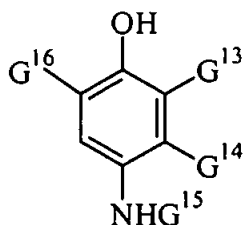
Según la invención, los sustituyentes usados en la fórmula (Ent2) se definen en forma análoga a lo descripto más arriba.

Los componentes de revelado de dos núcleos de la fórmula (Ent2) que se prefieren son particularmente: N,N'-bis(β-hidroxietil)-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-metilaminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-dietil-N,N'-bis-

(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)-metano, 1,3-bis-(2,5-diaminofenoxi)-propan-2-ol, 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 tolerables desde el punto de vista fisiológico.

Los componente revelador de dos núcleos de la fórmula (Ent2) muy particularmente preferidos son N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)-metano, 1,3-bis-(2,5-diaminofenoxi)-propan-2-ol, 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 tolerables desde el punto de vista fisiológico.

Según la invención también puede ser preferido usar como componente revelador, un derivado de p-aminofenol o una de sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico. Particularmente preferidos son los derivados de p-aminofenol de la fórmula (Ent3)



(Ent3)

en la cual:

- G¹³ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo-C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo-C₁-C₄, un radical polihidroxialquilo-C₂-C₄, un radical alcoxi-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄, un radical aminoalquilo-C₁-C₄, un radical hidroxialquilamino-C₁-C₄, un radical hidroxialquilo-C₂-C₄, un radical hidroxialquilo-C₁-C₄-aminoalquilo-C₁-C₄ o un radical dialquilamino-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄, y
- G¹⁴ representa un átomo de hidrógeno- o de halógeno, un radical alquilo-C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo-C₁-C₄, un radical polihidroxialquilo-C₂-C₄, un radical alcoxi-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄, un radical aminoalquilo-C₁-C₄ o un radical cianoalquilo-C₁-C₄,
- G¹⁵ representa hidrógeno, un radical alquilo-C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo-C₁-C₄, un radical polihidroxialquilo-C₂-C₄, un radical fenilo o un radical bencilo, y
- G¹⁶ representa hidrógeno o un átomo de halógeno.

Según la invención, los sustituyentes usados en la fórmula (Ent3) se definen en forma análoga a lo descripto más arriba.

Los p-aminofenoles de la fórmula (Ent3) que son preferidos son particularmente, 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-metil-fenol, 4-amino-2-hidroximetilofenol, 4-amino-2-metoximetil-fenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β -hidroxietiloaminometil)-fenol, 4-amino-2-((α,β ,dihidroxietil)-fenol, 4-amino-2-fluorofenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-2,6-diclorofenol, 4-amino-2-(dietil-aminometil)-fenol así como sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico.

Los compuestos muy particularmente preferidos de la fórmula (Ent3) son p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(α,β -dihidroxietil)-fenol y 4-amino-2-(dietil-aminometil)-fenol.

El componente revelador también se puede seleccionar de o-aminofenol y sus derivados, como p. ej. 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-5-metil fenol o 2-amino-4-clorofenol.

El componente revelador también se puede seleccionar de componentes de revelado heterocíclicos, como p. ej. los derivados de piridina, pirimidina, pirazol, pirazol-pirimidina y sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico.

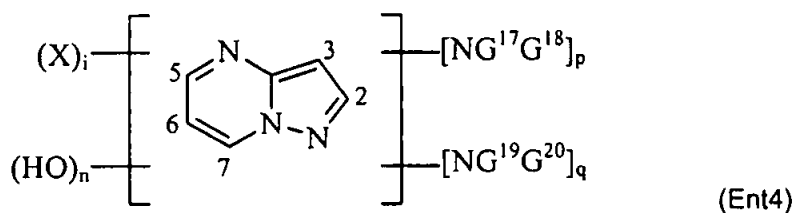
Los derivados de piridin preferidos son particularmente los compuestos que se describen en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, tales como 2,5-diamino-piridina, 2-(4'-metoxifenil)amino-3-amino-piridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 2-(β -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina y 3,4-diamino-piridina.

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

Los derivados de pirazol preferidos son particularmente los compuestos que se describen en las patentes DE 3 843 892, DE 4 133 957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740 931 y DE 195 43 988, tales

como 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietyl)-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 -hidroxietyl)-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-(2-aminoetyl)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol y 3,5-diamino-4-(β -hidroxietyl)amino-1-metil pirazol.

Los derivados pirazol de pirimidina preferidos son particularmente los derivados del pirazol[1,5a]opirimidina de la siguiente fórmula (Ent4) y sus formas tautómeras en el caso que exista un equilibrio tautomérico:



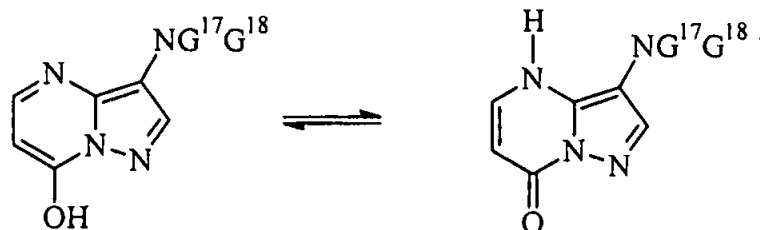
en la cual

- G^{17} , G^{18} , G^{19} y G^{20} representan independientemente entre si, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo- C_1-C_4 , un radical arilo, un radical hidroxialquilo- C_1-C_4 , un radical polihidroxialquilo- C_2-C_4 , un radical alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , un radical aminoalquilo- C_1-C_4 que opcionalmente puede estar protegido por un radical acetil-ureido o sulfonilo, un radical alquilamino- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , un radical dialquilo- C_1-C_4 -aminoalquilo- C_1-C_4 , en donde los radicales dialquilo forman opcionalmente un ciclo o un heterociclo de carbono con 5 o 6 miembros en la cadena, un radical hidroxialquilo- C_1-C_4 o di-[hidroxialquilo- C_1-C_4]-aminoalquilo- C_1-C_4 ,
- Los radicales X representan independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo- C_1-C_4 , un radical arilo, un radical hidroxialquilo- C_1-C_4 , un radical polihidroxialquilo- C_2-C_4 , un radical aminoalquilo- C_1-C_4 , un radical alquilamino- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , un radical di-[alquilo- C_1-C_4]-aminoalquilo- C_1-C_4 , donde los radicales dialquilo forman opcionalmente un ciclo o un heterociclo de carbono con 5 o 6 miembros en la cadena, un radical hidroxialquilo- C_1-C_4 o di-(hidroxialquilo- C_1-C_4)-aminoalquilo, un radical amino, un radical alquilo- C_1-C_4 o di-(hidroxialquilo- C_1-C_4)-amino, un átomo de halógeno, un grupo de ácido carboxílico o un grupo de ácido sulfónico,

- i tiene un valor de 0, 1, 2 o 3,
 - p tiene un valor de 0 o 1,
 - q tiene un valor de 0 o 1 y
 - n tiene un valor de 0 o 1,
- con la condición que
- la suma de $p + q$ no sea igual a 0,
 - cuando $p + q$ sea igual a 2, n tenga un valor 0, y los grupos NG17G18 y NG19G20 ocupen las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);
 - cuando $p + q$ sea igual a 1, n tenga el valor 1, y los grupos NG17G18 (o NG19G20) y el grupo OH ocupen las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);

Según la invención, los sustituyentes usados en la fórmula (Ent4) se definen en forma análoga a los definidos más arriba.

Cuando la pirazol[1,5-a]pirimidina de la fórmula (Ent4) contiene un grupo hidroxilo en una de las posiciones 2, 5 o 7 del anillo, existe un equilibrio tautomérico, que se representa a modo de ejemplo en el siguiente esquema:



Entra las pirazol-[1,5-a]pirimidinas de la fórmula (Ent4) se pueden mencionar particularmente:

- 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-hidroxietil)amino]-etanol;
- 2-[(7-aminopirazol[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)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 tolerables desde el punto de vista fisiológico y sus formas tautómeras si existe un equilibrio tautomérico.

Las pirazol[1,5-a]pirimidinas de la fórmula (Ent4) se pueden obtener por ciclización a partir de un aminopirazol o una hidrazina, tal como se describe en la bibliografía.

Como componentes de acople se usan, en general, derivados de m-fenilendiamina, naftoles, resorcina y

derivados de resorcina, pirazolonas y derivados de m-aminofenol, así como compuestos heterocíclicos.

Según la invención, son componentes de acople preferidos:

- m-aminofenol y sus derivados como p. ej. 5-amino-2-metilfenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-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-dihidroxi-5-(metilamino)-benceno, 3-etilamino-4-metilfenol y 2,4-dicloro-3-aminofenol,
- o-aminofenol y sus derivados,
- m-diaminobenceno y sus derivados como p. ej. 2,4-diaminofenoxi-etanol, 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, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-2-metoxi-5-metilfenil}amino)etanol, 2-({3-[(2-hidroxietil)amino]-4,5-dimetilfenil}amino)etanol, 2-[3-morfolin-4-ilfenil}amino]etanol, 3-amino-4-(2-metoxietoxi)-5-metilfenilamino y 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)-aminobenceno,

- o-diaminobenceno y sus derivados como p. ej. ácido 3,4-diaminobenzoico y 2,3-diamino-1-metilbenceno,
- derivados de di- o trihidroxibenceno como p. ej. resorcina, monometiléter de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, pirogalol y 1,2,4-trihidroxibenceno,
- derivados de piridina como p. ej. 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 como p. ej. 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 2-hidroximetil-1-naftol, 2-hidroxietil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftalina, 1,6-dihidroxi-naftalina, 1,7-dihidroxi-naftalina, 1,8-dihidroxi-naftalina, 2,7-dihidroxi-naftalina y 2,3-dihidroxi-naftalina,
- derivados de morfolina como p. ej. 6-hidroxibenzomorfolina y 6-aminobenzomorfolina,
- derivados de quinoxalina como p. ej. 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina
- derivados de pirazol como p. ej. 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona,
- derivados de indol como p. ej. 4-hidroxindol, 6-hidroxindol y 7-hidroxindol,

- derivados de pirimidina, como p. ej. 4,6-diaminopirimidina, 4-amino-2,6-dihidroxipirimidina, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 2,4,6-trihidroxipirimidina, 2-amino-4-metilpirimidina, 2-amino-4-hidroxi-6-metil pirimidina y 4,6-dihidroxi-2-metilpirimidina, o
- derivados de metilendioxibenceno como p. ej. 1-hidroxi-3,4-metilendioxibenceno, 1-amino-3,4-metilendioxibenceno y 1-(2'-hidroxietyl)-amino-3,4-metilendioxibenceno así como sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico con sales.

Según la invención son particularmente preferidos los siguientes componentes de acople: 1-naftol, 1,5-, 2,7- y 1,7-dihidroxi-naftalina, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 2-amino-3-hidroxipiridina, resorcina, 4-clororesorcina, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina y 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina y las sales tolerables desde el punto de vista fisiológico de los compuestos mencionados.

Los productos cosméticos según la invención contienen preferentemente la siguiente cantidad del componente revelador: 0,005 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 5 % en peso, en cada caso referido a todo el producto.

Los productos cosméticos según la invención contienen preferentemente la siguiente cantidad de componente de acople: 0,005 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 5 % en peso, siempre referido a todo el producto.

La sustancia de la invención puede contener, como componente modificador del color en forma de los productos precursores de oxocolorantes al menos una combinación de al menos un compuesto formado por los siguientes componentes:

- 1 Compuestos que contienen un grupo reactivo carbonilo con al menos un compuesto del componente,
- 2 Compuestos seleccionados de: (a) compuestos ácidos CH, (b) compuestos con un grupo amino primario o secundario o un grupo hidroxilo, seleccionado de aminas aromáticas primarias o secundarias, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno y compuestos hidroxilo aromáticos.

Según la invención, los compuestos con un grupo carbonilo reactivo (de aquí en adelante también compuestos de carbonilo reactivos o componente 1) poseen al menos un grupo carbonilo como grupo reactivo, el cual reacciona con los compuestos del componente 2 con formación de un enlace químico que une ambos componentes. Según la invención, también se consideran como componente 1, aquellos compuestos en los cuales el grupo reactivo carbonilo es derivado o enmascarado de manera tal que la reactividad del átomo de carbono del grupo carbonilo derivado o enmascarado siempre está presente con respecto al componente 2. Estos derivados son preferentemente compuestos de condensación de compuestos reactivos de carbonilo con:

- a) aminas y sus derivados con formación de iminas u oximas en calidad de compuesto de condensación
- b) alcoholen con formación de acetales o cetales en calidad de compuesto de condensación
- c) agua con formación de hidratos en calidad de compuesto de condensación de aldehídos.

El componente 1 se selecciona preferentemente del grupo formado por acetofenona, propiofenona, 2-hidroxiacetofenona

3-hidroxiacetofenona	4-hidroxiacetofenona	2-
hidroxipropiofenona,	3-hidroxipropiofenona,	4-
hidroxipropiofenona,	2-hidroxibutirofenona,	3-
hidroxibutirofenona,	4-hidroxibutirofenona,	2,4-
dihidroxiacetofenona	2,5-dihidroxiacetofenona	2,6-
dihidroxiacetofenona	2,3,4-trihidroxiacetofenona	3,4,5-
trihidroxiacetofenona	2,4,6-trihidroxiacetofenona	2,4,6-
trimetoxiacetofenona	3,4,5-trimetoxiacetofenona	3,4,5-
trimetoxi-acetofenon-dietilcetal,	4-hidroxi-3-metoxi-	
acetofenona,	3,5-dimetoxi-4-hidroxiacetofenona,	4-
aminoacetofenona,	4-dimetilaminoacetofenona,	4-
morfolinoacetofenona,	4-piperidinacetofenona,	4-
imidazolinacetofenona,	2-hidroxi-5-bromo-acetofenona,	4-
hidroxi-3-nitroacetofenona,	ácido acetofenona-2-carboxílico,	
ácido	acetofenona-4-carboxílico,	4-
hidroxibenzofenona,	2-aminobenzofenona,	4,4'-
dihidroxibenzofenona,	2,4-dihidroxibenzofenona,	2,4,4'-
trihidroxibenzofenona,	2,3,4-trihidroxibenzofenona,	2-
hidroxi-1-acetonaftona,	1-hidroxi-2-acetonaftona,	cromona,

ácido cromon-2-carboxílico, flavona, 3-hidroxiflavona,
 3,5,7-trihidroxiflavona, 4',5,7-trihidroxiflavona, 5,6,7-
 trihidroxiflavona, cuercetina, 1-indanona, 9-fluorenona, 3-
 hidroxifluorenona, antrona, 1,8-dihidroxiantrona,
 vainillina, coniferilaldehído, 2-metoxibenzaldehído, 3-
 metoxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 2-
 etoxibenzaldehído, 3-etoxibenzaldehído, 4-etoxibenzaldehído,
 4-hidroxi-2,3-dimetoxibenzaldehído, 4-hidroxi-2,5'-dimetoxi-
 benzaldehído, 4-hidroxi-2,6-dimetoxi-benzaldehído, 4-
 hidroxi-2-metil-benzaldehído, 4-hidroxi-3-metil-
 benzaldehído, 4-hidroxi-2,3-dimetilbenzalaldehído, 4-hidroxi-
 2,5-dimetil-benzaldehído, 4-hidroxi-2,6-dimetil-
 benzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldehído, 4-
 hidroxi-3,5-dimetil-benzaldehído, 3,5-dietoxi-4-hidroxi-
 benzaldehído, 2,6-dietoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 3-hidroxi-
 4-metoxi-benzaldehído, 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído, 2-
 etoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 3-etoxi-4-hidroxi-
 benzaldehído, 4-etoxi-2-hidroxi-benzaldehído, 4-etoxi-3-
 hidroxi-benzaldehído, 2,3-dimetoxibenzaldehído, 2,4-
 dimetoxibenzaldehído, 2,5-dimetoxibenzaldehído, 2,6-
 dimetoxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 3,5-
 dimetoxibenzaldehído, 2,3,4-trimetoxibenzaldehído, 2,3,5-
 trimetoxibenzaldehído, 2,3,6-trimetoxibenzaldehído, 2,4,6-
 trimetoxibenzaldehído, 2,4,5-trimetoxibenzaldehído, 2,5,6-
 trimetoxibenzaldehído, 2-hidroxibenzaldehído, 3-
 hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 2,3-
 dihidroxibenzaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, 2,5-

dihidroxibenzaldehído, 2,6-dihidroxibenzaldehído, 3,4-
 dihidroxibenzaldehído, 3,5-dihidroxibenzaldehído, 2,3,4-
 trihidroxibenzaldehído, 2,3,5-trihidroxibenzaldehído, 2,3,6-
 trihidroxibenzaldehído, 2,4,6-trihidroxibenzaldehído, 2,4,5-
 trihidroxibenzaldehído, 2,5,6-trihidroxibenzaldehído, 4-
 hidroxibenzaldehído, 4-dimetilaminobenzaldehído, 4-
 dietilaminobenzaldehído, 4-dimetilamino-2-
 hidroxibenzaldehído, 4-dietilamino-2-hidroxibenzaldehído, 4-
 pirrolidinobenzaldehído, 4-morfolinobenzaldehído, 2-
 morfolinobenzaldehído, 4-piperidinobenzaldehído, 2-metoxi-1-
 naftaldehído, 4-metoxi-1-naftaldehído, 2-hidroxibenzaldehído,
 2,4-dihidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 3-
 metoxibenzaldehído, 2-hidroxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído,
 2,4-dimetoxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído,
 4-dimetilamino-1-naftaldehído, aldehído 2-
 metoxibenzaldehído, aldehído 4-metoxibenzaldehído, aldehído 4-
 hidroxibenzaldehído, aldehído 3,5-dimetoxibenzaldehído,
 4-hidroxibenzaldehído, aldehído 4-dimetilaminobenzaldehído, aldehído
 2-dimetilaminobenzaldehído, 2-cloro-4-dimetilaminobenzaldehído,
 4-dimetilamino-2-metilbenzalaldehído, aldehído 4-dietilamino-
 cinámico, 4-dibutilamino-benzaldehído, 4-difenilamino-
 benzaldehído, 4-dimetilamino-2-metoxibenzaldehído, 4-(1-
 imidazolil)-benzalaldehído, piperonal, 2,3,6,7-tetrahidro-
 1H,5H-benzo[*ij*]quinolizin-9-carboxaldehído, 2,3,6,7-
 tetrahidro-8-hidroxibenzaldehído, 1H,5H-benzo[*ij*]quinolizin-9-
 carboxaldehído, N-etilcarbazol-3-aldehído, 2-formilmetilen-

1,3,3-trimetilindolina (aldehído de Fischers o tribasen-
aldehído), 2-indolaldehído, 3-indolaldehído, 1-metilindol-3-
aldehído, 2-metilindol-3-aldehído, 1-acetilindol-3-aldehído,
3-acetilindol, 1-metil-3-acetilindol, 2-(1',3',3'-trimetil-
2-indoliniliden)-acetaldehído, 1-metilpirrol-2-aldehído, 1-
metil-2-acetilpirrol, 4-piridinaldehído, 2-piridinaldehído,
3-piridinaldehído, 4-acetilpiridina, 2-acetilpiridina, 3-
acetilpiridina, piridoxal, quinolin-3-aldehído, quinolin-4-
aldehído, antipirin-4-aldehído, furfural, 5-nitrofurfural,
2-tenoil-trifluoracetona, cromon-3-aldehído, 3-(5'-nitro-2'-
furil)-acroleína, 3-(2'-furil)-acroleína y imidazol-2-
aldehído, 1,3-diacetilbenceno, 1,4-diacetilbenceno, 1,3,5-
triacetilbenceno, 2-benzoil-acetofenona, 2-
(4'-metoxibenzoil)-acetofenona, 2-(2'-furoil)-acetofenona, 2-
(2'-piridoil)-acetofenona y 2-(3'-piridoil)-acetofenona
bencilidenacetona, 4-hidroxibencilidenacetona, 2-
hidroxibencilidenacetona, 4-metoxibencilidenacetona, 4-
hidroxi-3-metoxibencilidenacetona, 4-dimetilaminobenciliden-
acetona, 3,4-metilen-dioxibenciliden-acetona, 4-pirrolidin-
bencilidenacetona, 4-piperidin-bencilidenacetona, 4-
morfolin-bencilidenacetona, 4-dietilamino-bencilidenacetona,
3-benciliden-2,4-pentandiona, 3(4'-hidroxibenciliden)-2,4-
pentandiona, 3-(4'-dimetilaminobenciliden)-2,4-pentandiona,
2-bencilidenciclohexanona, 2-(4'-hidroxibenciliden)-
ciclohexanona, 2-(4'-dimetilaminobenciliden)-ciclohexanona,
2-benciliden-1,3-ciclohexandiona, 2-(4'-hidroxibenciliden)-
1,3-ciclohexanona, 3-(4'-dimetilaminobenciliden)-1,3-

ciclohexandiona, 2-benciliden-5,5-dimetil-1,3-
 ciclohexandiona, 2-(4'-hidroxibenciliden)-5,5-dimetil-1,3-
 ciclohexandiona, 2-(4'-hidroxi-3-metoxibenciliden)-5,5-
 dimetil-1,3-ciclohexandiona, 2-(4'-dimetilaminobenciliden)-
 5,5-dimetil-1,3-ciclohexandiona, 2-bencilidenciclopentanona,
 2'-(4-hidroxibenciliden)-ciclopentanona, 2-(4'-dimetil-
 aminobenciliden)-ciclopentanona, 5-(4-dimetilaminofenil)-
 penta-2,4-dienal, 5-(4-dietilaminofenil)penta-2,4-dienal, 5-
 (4-metoxifenil)penta-2,4-dienal, 5-(3,4-dimetoxifenil)penta-
 2,4-dienal, 5-(2,4-dimetoxifenil)penta-2,4-dienal, 5-(4-
 piperidinifenil)penta-2,4-dienal, 5-(4-morfolinifenil)penta-
 2,4-dienal, 5-(4-pirrolidinifenil)penta-2,4-dienal, 6-(4-
 dimetilaminofenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-dietilaminofenil)
 hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-metoxifenil)hexa-3,5-dien-2-ona,
 6-(3,4-dimetoxifenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(2,4-
 dimetoxifenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 6-(4-piperidinifenil)hexa-
 3,5-dien-2-ona, 6-(4-morfolinifenil)-hexa-3,5-dien-2-ona, 6-
 (4-pirrolidinifenil)hexa-3,5-dien-2-ona, 5-(4-dimetilamino-1-
 naftil)penta-3,5-dienal, 2-nitrobenzaldehído, 3-
 nitrobenzaldehído, 4-nitrobenzaldehído, 4-metil-3-
 nitrobenzaldehído, 3-hidroxi-4-nitrobenzaldehído, 4-hidroxi-
 3-nitrobenzaldehído, 5-hidroxi-2-nitrobenzaldehído, 2-
 hidroxi-5-nitrobenzaldehído, 2-hidroxi-3-nitrobenzaldehído,
 2-flúor-3-nitrobenzaldehído, 3-metoxi-2-nitrobenzaldehído,
 4-cloro-3-nitrobenzaldehído, 2-cloro-6-nitrobenzaldehído, 5-
 cloro-2-nitrobenzaldehído, 4-cloro-2-nitrobenzaldehído, 2,4-
 dinitrobenzaldehído, 2,6-dinitrobenzaldehído, 2-hidroxi-3-

metoxi-5-nitrobenzaldehído, 4,5-dimetoxi-2-nitrobenzaldehído, 6-nitropiperonal, 2-nitropiperonal, 5-nitrovainillina, 2,5-dinitrosalicilaldehído, 5-bromo-3-nitrosalicilaldehído, ácido 3-nitro-4-formilbencenosulfónico, 4-nitro-1-naftaldehído, aldehído 2-nitrocínámico, aldehído 3-nitrocínámico, aldehído 4-nitrocínámico, 9-metil-3-carbazolaldehído, 9-etil-3-carbazolaldehído, 3-acetilcarbazol, 3,6-diacetil-9-etilcarbazol, 3-acetil-9-metilcarbazol, 1,4-dimetil-3-carbazolaldehído, 1,4,9-trimetil-3-carbazolaldehído, 4-formil-1-metilpiridinio-, 2-formil-1-metilpiridinio-, 4-formil-1-etilpiridinio-, 2-formil-1-etilpiridinio-, 4-formil-1-bencilpiridinio-, 2-formil-1-bencilpiridinio-, 4-formil-1,2-dimetilpiridinio-, 4-formil-1,3-dimetilpiridinio-, 4-formil-1-metilquinolinio-, 2-formil-1-metilquinolinio-, 4-acetil-1-metilpiridinio-, 2-acetil-1-metilpiridinio-, 4-acetil-1-metilquinolinio-, 5-formil-1-metilquinolinio-, 6-formil-1-metilquinolinio-, 7-formil-1-metilquinolinio-, 8-formil-1-metilquinolinio-, 5-formil-1-etilquinolinio-, 6-formil-1-etilquinolinio-, 7-formil-1-etilquinolinio-, 8-formil-1-etilquinolinio-, 5-formil-1-bencilquinolinio-, 6-formil-1-bencilquinolinio-, 7-formil-1-bencilquinolinio-, 8-formil-1-bencilquinolinio-, 5-formil-1-alilquinolinio-, 6-formil-1-alilquinolinio-, 7-formil-1-alilquinolinio- y 8-formil-1-alilquinolinio-, 5-acetil-1-metilquinolinio-, 6-acetil-1-metilquinolinio-, 7-acetil-1-metilquinolinio-, 8-acetil-1-metilquinolinio-, 5-acetil-1-etilquinolinio-, 6-

acetil-1-etilquinolinio-, 7-acetil-1-etilquinolinio-, 8-
acetil-1-etilquinolinio, 5-acetil-1-bencilquinolinio-, 6-
acetil-1-bencilquinolinio-, 7-acetil-1-bencilquinolinio-, 8-
acetil-1-bencilquinolinio, 5-acetil-1-alilquinolinio-, 6-
acetil-1-alilquinolinio-, 7-acetil-1-alilquinolinio- y 8-
acetil-1-alilquinolinio, 9-formil-10-metilacridinio-, 4-(2'-
formilvinil)-1-metilpiridinio-, 1,3-dimetil-2-(4'-
formilfenil)-benzimidazolio-, 1,3-dimetil-2-(4'-
formilfenil)-imidazolio-, 2(4'-formilfenil)-3-
metilbenzotiazolio-, 2-(4'-acetilfenil)-3-
metilbenzotiazolio-, 2-(4'-formilfenil)-3-metilbenzoxazolio-
, 2-(5'-formil-2'-fural)-3-metilbenzotiazolio-, 2-(5'-
formil-2'-fural)-3-metilbenzotiazolio-, 2-(5'-formil-2'-
tienil)-3-metilbenzotiazolio-, 2-(3'-formilfenil)-3-
metilbenzotiazolio-, 2-(4'-formil-1-naftil)-3-
metilbenzotiazolio-, 5-cloro-2-(4'-formilfenil)-3-
metilbenzotiazolio-, sales de 2-(4'-formilfenil)-3,5-
dimetilbenzotiazolio, preferentemente con sulfonato de
benceno, sulfonato de p-tolueno, sulfonato de metano,
perclorato, sulfato, cloruro, bromuro, yoduro
tetraclorocincato, metilsulfato, trifluormetansulfonato o
tetrafluoroborato como contraión, isatina, 1-metil-isatina,
1-alilo-isatina, 1-hidroximetil-isatina, 5-cloro-isatina, 5-
metoxi-isatina, 5-nitroisatina, 6-nitro-isatina, 5-sulfo-
isatina, 5-carboxi-isatina, quinisatina, 1-metilquinisatina,
así como cualquier mezcla de los compuestos mencionados.

Se consideran ácidos CH, en general, aquellos compuestos que presentan un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono alifático, con lo cual se logra una activación de las respectivas uniones carbono-hidrógeno por medio de sustituyentes de efecto inductivo negativo. Entre los compuestos ácidos CH también se cuentan, según la invención, las enaminas que se forman por tratamiento alcalino de heterociclos N cuaternizados con un grupo alquilo ácido CH que está en conjugación con el nitrógeno cuaternario.

Los compuestos ácidos CH del componente 2 se seleccionan preferentemente del grupo formado por yoduro de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, p-toluensulfonato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, metansulfonato de 1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio, 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina (Base de Fischer), yoduro de 2,3-dimetil-benzotiazolio, p-toluensulfonato de 2,3-dimetil-benzotiazolio, p-toluenosulfonato de 2,3-dimetil-nafto[1,2-d]tiazolio, p-toluenosulfonato de 3-etil-2-metilnafto[1,2-d]tiazolio, rodanina, ácido rodanin-3-acético, yoduro de 1,4-dimetilquinolinio, yoduro de 1,2-dimetilquinolinio, ácido barbitúrico, ácido tiobarbitúrico, ácido 1,3-dimetiltiobarbitúrico, ácido 1,3-dietiltiobarbitúrico, ácido 1,3-dietilbarbitúrico, oxindol, 3-indoxilacetato, 2-cumaranona, 5-hidroxi-2-cumaranona, 6-hidroxi-2-cumaranona, 3-metil-1-fenilpirazolin-5-ona, indan-1,2-diona, indan-1,3-diona, indan-1-ona, benzoilacetonitrilo, 3-

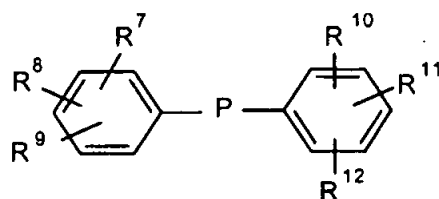
dicianmetilenindan-1-ona, hidrocioruro de 2-amino-4-imino-1,3-tiazolina, 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona, 2H-1,4-benzoxazin-4H-3-ona, yoduro de 3-etil-2-metil-benzoxazolio, yoduro de 3-etil-2-metilbenzotiazolio, yoduro de 1-etil-4-metil-quinolinio, yoduro de 1-etil-2-metilquinolinio, yoduro de 1,2,3-trimetilquinoxalinio, p-toluenosulfonato de 3-etil-2-metil-benzoxazolio, p-toluenosulfonato de 3-etil-2-metilbenzotiazolio, p-toluenosulfonato de 1-etil-4-metil-quinolinio, p-toluenosulfonato de 1-etil-2-metilquinolinio, y p-toluenosulfonato de 1,2,3-trimetilquinoxalinio.

Las aminos aromáticas primarias o secundarias preferidas del componente 2 se seleccionan de N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietyl-p-fenilendiamina, N-(2-hidroxietil)-N-etil-p-fenilendiamina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, N-(2-metoxietil)-p-fenilendiamina, 2,3-dicloro-p-fenilendiamina, 2,4-dicloro-p-fenilendiamina, 2,5-dicloro-p-fenilendiamina, 2-cloro-p-fenilendiamina, 2,5-dihidroxil-4-morfolinoanilina, 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol, 2-amihometil-4-aminofenol, 2-hidroximetil-4-aminofenol, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,5-diaminotolueno, 2,5,-diaminofenol, 2,5-diaminoanisol, 2,5,diaminofenetol, 4-amino-3-metilfenol, 2-(2,5-diaminofenil)-etanol, 2,4-diaminofenoxietanol, 2-(2,5-diaminofenoxi)-etanol, 3-amino-4-(2-hidroxietiloxi)fenol, 3,4-metilendioxiifenol, 3,4-metilendioxiianilina, 3-amino-2,4-diclorofenol, 4-metilaminofenol, 2-metil-5-aminofenol, 3-metil-4-aminofenol,

2-metil-5-(2-hidroxietilamino)fenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-metil-5-amino-4-clorofenol, 5-(2-hidroxietilamino)-4-metoxi-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 2-(dietilaminometil)-4-aminofenol, 4-amino-1-hidroxi-2-(2-hidroxietilaminometil)-benceno, 1-hidroxi-2-amino-5-metil-benceno, 1-hidroxi-2-amino-6-metil-benceno, 2-amino-5-acetamidofenol, 1,3-dimetil-2,5-diaminobenceno, 5-(3-hidroxipropilamino)-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, N,N-dimetil-3-aminofenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 5-amino-4-fluoro-2-metilfenol, 2,4-diamino-5-fluorotolueno, 2,4-diamino-5-(2-hidroxietoxi)-tolueno, 2,4-diamino-5-metilfenetol, 3,5-diamino-2-metoxi-1-metilbenceno, 2-amino-4-(2-hidroxietilamino)-anisol, 2,6-bis-(2-hidroxietilamino)-1-metilbenceno, 1,3-diamino-2,4-dimetoxibenceno, 3,5-diamino-2-metoxi-tolueno, ácido 2-aminobenzoico, ácido 3-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico, ácido 2-aminofenilacético, ácido 3-aminofenilacético, ácido 4-aminofenilacético, ácido 2,3-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminobenzoico, ácido 2,5-diaminobenzoico, ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido 3,5-diaminobenzoico, ácido 4-aminosalicílico, ácido 5-aminosalicílico, ácido 3-amino-4-hidroxi-benzoico, ácido 4-amino-3-hidroxi-benzoico, ácido 2-aminobencenosulfónico, ácido 3-aminobencenosulfónico, ácido 4-aminobencenosulfónico, ácido 3-amino-4-hidroxibencenosulfónico, ácido 4-amino-3-hidroxinaftalina-1-sulfónico, ácido 6-amino-7-hidroxinaftalina-2-sulfónico, ácido 7-amino-4-hidroxinaftalina-2-sulfónico, ácido 4-amino-

5-hidroxinaftalina-2,7-disulfónico, ácido 3-amino-2-naftoico, ácido 3-aminoftálico, ácido 5-aminoisoftálico, 1,3,5-triaminobenceno, 1,2,4-triaminobenceno, 1,2,4,5-tetraminobenceno, 2,4,5-triaminofenol, pentaminobenceno, hexaminobenceno, 2,4,6-triaminoresorcina, 4,5-diaminobencenocatequina, 4,6-diaminopirogalol, 1-(2-hidroxi-5-aminobencil)-2-imidazolidinona, 4-amino-2-((4-[(5-amino-2-hidroxifenil)metil]piperacinil)metil)fenol, 3,5-diamino-4-hidroxibencenocatequina, 1,4-bis-(4-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, nitrilos aromáticos, como 2-amino-4-hidroxibenzonitrilo, 4-amino-2-hidroxibenzonitrilo, 4-aminobenzonitrilo, 2,4-diaminobenzonitrilo, compuestos amino que contienen grupos nitro como 3-amino-6-metilamino-2-nitro-piridina, ácido picramínico, cloruro de [8-[(4-amino-2-nitrofenil)-azo]-7-hidroxi-naft-2-il]-trimetilamonio, cloruro de [8-((4-amino-3-nitrofenil)azo)-7-hidroxi-naft-2-il]-trimetilamonio (Basic Brown 17), 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno, 1-amino-2-nitro-4-[bis-(2-hidroxietil)amino]-benceno, 1-amino-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno (HC Yellow Nr. 5), 1-amino-2-nitro-4-[(2-hidroxietil)amino]benceno (HC Red Nr.7), 2-cloro-5-nitro-N-2-hidroxietil-1,4-fenilendiamina, 1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitro-4-amino-benceno (HC Red Nr. 3), 4-amino-3-nitrofenol, 4-amino-2-nitrofenol, 6-nitro-otoluidin, 1-amino-3-metil-4-[(2-hidroxietil)amino]-6-nitrobenceno (HC Violet Nr. 1), 1-amino-2-nitro-4-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-5-cloro-benceno (HC Red Nr. 10),

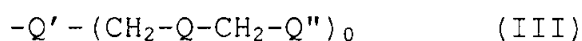
ácido 2(4-amino-2-nitroanilin)-benzoico, 6-nitro-2,5-diaminopiridina, 2-amino-6-cloro-4-nitrobenceno, sal disódica del ácido 1-amino-2-(3-nitrofenilazo)-7-fenilazo-8-naftol-3,6-disulfónico (Acid blue Nr. 29), sal disódica del ácido 1-amino-2-(2-hidroxi-4-nitrofenilazo)-8-naftol-3,6-disulfónico (Palatinchrome green), sal disódica del ácido 1-amino-2-(3-cloro-2-hidroxi-5-nitrofenilazo)-8-naftol-3,6-disulfónico (gallion), sal disódica del ácido 4-amino-4'-nitroestilben-2,2'-disulfónico, 2,4-diamino-3',5'-dinitro-2'-hidroxi-5-metil-azobenceno (Mordant brown 4), ácido 4'-amino-4-nitrodifenilamin-2-sulfónico, ácido 4'-amino-3'-nitrobenzofenon-2-carboxílico, 1-amino-4-nitro-2-(2-nitrobencilidenamino)-benceno, 2-[2-(dietilamino)etilamino]-5-nitroanilina, ácido 3-amino-4-hidroxi-5-nitrobencensulfónico, 3-amino-3'-nitrobifenilo, 3-amino-4-nitro-acenaften, 2-amino-1-nitronaftalina, 5-amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, anilinas, particularmente anilinas que contienen grupos nitro como 4-nitroanilina, 2-nitroanilina, 1,4-diamino-2-nitrobenceno, 1,2-diamino-4-nitrobenceno, 1-amino-2-metil-6-nitrobenceno, 4-nitro-1,3-fenilendiamina, 2-nitro-4-amino-1-(2-hidroxi-etilamino)-benceno, 2-nitro-1-amino-4-[bis-(2-hidroxi-etil)-amino]-benceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 1-amino-5-cloro-4-(2-hidroxi-etilamino)-2-nitrobenceno, anilinas aromáticas o fenoles con otro radical aromático como los que se indican en la fórmula II



(II)

en la cual

- R⁷ representa un grupo hidroxil- o amino, que puede estar sustituido por grupos alquilo-C₁-C₄-, hidroxialquilo-C₁-C₄-, alcoxi-C₁-C₄ o alcoxi-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄,
- R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxil- o amino, que puede estar sustituido por grupos alquilo-C₁-C₄-, hidroxialquil-C₁-C₄-, alcoxi-C₁-C₄-, aminoalquil-C₁-C₄ o alcoxi-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄, y
- P representa una unión directa, una cadena de carbono saturada o no saturada, sustituida opcionalmente con grupos hidroxilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carbonilo, sulfoxil-, sulfonilo o imino, un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo de la fórmula III



en la cual

- Q representa una unión directa, un grupo CH₂- o CHOH-,
- Q' y Q'' son, independientemente entre sí, un átomo de oxígeno, un grupo NR¹³, donde R¹³ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo-C₁-C₄ o hidroxil-

alquilo- C_1-C_4 , donde ambos grupos también pueden formar, junto con la molécula del radical, un anillo 5-, 6- o 7 o son el grupo $O-(CH_2)_p-NH$ o $NH-(CH_2)_{p'}-O$ donde p y p' son 2 o 3 y

- o es un número de 1 a 4,

como p. ej. 4,4'-diaminoestilbeno y su clorhidrato, sal mono- o disódica del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 4-amino-4'-dimetilaminoestilbeno y su clorhidrato, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfuro, 4,4'-diaminodifenilsulfóxido, 4,4'-diaminodifenilamina, ácido 4,4'-diaminodifenilamin-2-sulfónico, 4,4'-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminodifeniléter, 3,3',4,4'-tetraminodifenilo, 3,3',4,4'-tetraminobenzofenona, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)-propano, 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, 1,3-bis-(4-aminofenilamino)propano, 1,3-bis-(4-aminofenilamino)-2-propanol, 1,3-bis-[N-(4-aminofenil)-2-hidroxietilamino]-2-propanol, N,N-bis-[2-(4-aminofenoxi)-etil]-metilamina, N-fenil-1,4-fenilendiamina y bis-(5-amino-2-hidroxifenil)-metano.

Los compuestos mencionados se pueden usar tanto en forma libre, como también en forma de sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico, particularmente en forma de sales de ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico o sulfúrico.

Los compuestos heterocíclicos apropiados que contienen nitrógeno son p. ej. 2-aminopiridina, 3-aminopiridina, 4-

aminopiridina, 2-amino-3-hidroxi-piridina, 2,6-diamino-piridina, 2,5-diaminopiridina, 2-(aminoetilamino)-5-aminopiridina, 2,3-diamino-piridina, 2-dimetilamino-5-aminopiridina, 2-metilamino-3-amino-6-metoxi-piridina, 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, 2,4,5-triamino-piridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetil-piridina, N-[2(2,4-diaminofenil)aminoetil]-N-(5-amino-2-piridil)-amina, N-[2-(4-aminofenil)aminoetil]-N(5-amino-2-piridil)-amina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 4,5,6-triaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4,5,6-tetraminopirimidina, 2-metilamino-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-diaminopirimidina, 4,5-diaminopirimidina, 2-amino-4-metoxi-6-metil-pirimidina, 3,5-diaminopirazol, 3,5-diamino-1,2,4-triazol, 3-aminopirazol, 3-amino-5-hidroxipirazol, 1-fenil-4,5-diaminopirazol, 1-(2-hidroxietil)-4,5-diaminopirazol, 1-fenil-3-metil-4,5-diaminopirazol, 4-amino-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-ona, (4-aminoantipirina), 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2-aminoquinolina, 3-aminoquinolina, 8-aminoquinolina, 4-aminoquinaldina, ácido 2-aminonicotínico, ácido 6-aminonicotínico, 5-aminoisoquinolina, 5-aminoindazol, 6-aminoindazol, 5-aminobenzimidazol, 7-aminobenzimidazol, 5-aminobenzotiazol, 7-aminobenzotiazol, 2,5-dihidroxi-4-morfolinoanilina así como indol y derivados de indolina, tales como 4-aminoindol, 5-aminoindol, 6-aminoindol, 7-aminoindol, 5,6-dihidroxiindol, 5,6-dihidroxiindolina y 4-hidroxiindolina. Según la invención,

también se pueden usar como compuestos heterocíclicos las hidroxipirimidinas reveladas en la DE-U1-299 08 573. Los compuestos mencionados se pueden usar tanto en su forma libre como también en forma de sus sales tolerables desde el punto de vista fisiológico, p. ej. como sales de ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico o sulfúrico.

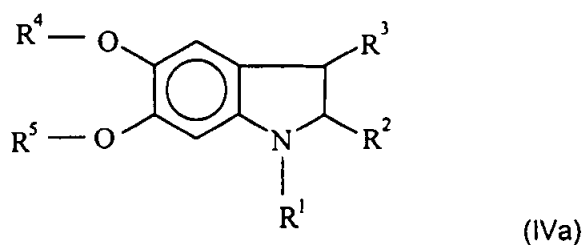
Los compuestos hidroxí aromáticos apropiados son p. ej. 2-metilresorcina, 4-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, resorcina, 3-metoxifenol, benzocatequina, Hidroquinona, pirogalol, floroglucina, hidroxihidroquinona, 2-metoxifenol, 3-metoxifenol, 4-metoxifenol, 3-dimetilaminofenol, 2-(2-hidroxietil)fenol, 3,4-metilendioxfenol, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxi-fenilacético, ácido 3,4-dihidroxi-fenilacético, ácido gálico, ácido 2,4,6-trihidroxibenzoico, 2,4,6-trihidroxiacetofenona 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, 1-naftol, 1,5-dihidroxinaftalina, 2,3-dihidroxinaftalina, 2,7-dihidroxinaftalina, ácido 6-dimetilamino-4-hidroxi-2-naftalinsulfónico y ácido 3,6-dihidroxi-2,7-naftalinsulfónico.

Los compuestos der componente 1 y los compuestos der componente 2 se usan preferentemente en los productos cosméticos en cantidades de 0,03 a 65 mmol, especialmente de 1 a 40 mmol, respectivamente, por cada 100 g de todo el medio matizador. La relación molar del compuesto del componente 1 y del compuesto del componente 2 puede ser del

rango de 0,5 a 2,0 y se usan preferentemente cantidades equimolares. El producto listo para usar se prepara poco antes de aplicarlo mezclando los componentes 1 y 2 almacenados por separado.

Como precursores de colorantes análogos a los naturales se usan preferentemente productos precursores de colorantes oxidantes del tipo de los reveladores que incluyen preferentemente aquellos indoles e indolinas que presentan al menos un grupo hidroxí- o amino, preferentemente como sustituyente en el anillo-6. Estos grupo pueden tener otros sustituyentes, p. ej. en forma de una eterificación o ésterificación del grupo hidroxí o de una alquilación del grupo amino. En una segunda forma de realización preferida, los colorantes contienen al menos un indol- y/o derivado de indolina.

Precursores particularmente apropiados para colorantes capilares análogos de los naturales son derivados de la 5,6-dihidroxindolina de la fórmula (IVa),



en la cual, independientemente entre sí,

- R^1 representa hidrógeno, un grupo alquilo- C_1-C_4 o un grupo hidroxí- C_1-C_4 -alquilo,
- R^2 representa hidrógeno o un grupo $-COOH-$, donde el grupo $-COOH-$ también puede estar presente en

forma de sal con un catión tolerables desde el punto de vista fisiológico,

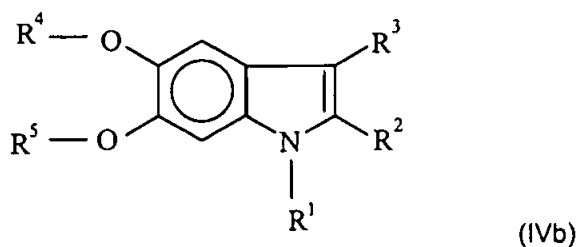
- R^3 representa hidrógeno o un grupo alquilo- C_1-C_4 -,
- R^4 representa hidrógeno, un grupo alquilo- C_1-C_4 - o un grupo $-CO-R^6$, en el que R^6 representa un grupo alquilo- C_1-C_4 , y
- R^5 representa uno de los grupos mencionados para R^4 ,

así como sales tolerables desde el punto de vista fisiológico de estos compuestos con un ácido orgánico o inorgánico.

Los derivados de indolina especialmente preferidos son la 5,6-dihidroindolina, N-metil-5,6-dihidroindolina, N-etil-5,6-dihidroindolina, N-propil-5,6-dihidroindolina, N-butil-5,6-dihidroindolina, ácido 5,6-dihidroindolin-2-carboxílico así como la 6-hidroxiindolina, la 6-aminoindolina y la 4-aminoindolina.

Dentro de este grupo se deben destacar especialmente: N-metil-5,6-dihidroindolina, N-etil-5,6-dihidroindolina, N-propil-5,6-dihidroindolina, N-butil-5,6-dihidroindolina y particularmente la 5,6-dihidroindolina.

Como precursores de colorantes capilares análogos de los naturales también son apropiados de manera sobresaliente derivados del 5,6-dihidroindol de la fórmula (IVb),



en la cual, independientemente entre sí

- R^1 representa hidrógeno, un grupo alquilo- C_1-C_4 o un grupo hidroxialquilo- C_1-C_4 ,
- R^2 representa hidrógeno o un grupo $-COOH$, donde el grupo $-COOH$ también puede estar presente en forma de sal con un catión tolerables desde el punto de vista fisiológico,
- R^3 representa hidrógeno o un grupo alquilo- C_1-C_4 ,
- R^4 representa hidrógeno, un grupo alquilo- C_1-C_4 o un grupo $-CO-R^6$, donde R^6 representa un grupo alquilo- C_1-C_4 , y
- R^5 representa uno de los grupos mencionados para R^4 ,

así como sales tolerables desde el punto de vista fisiológico de estos compuestos con un ácido orgánico o inorgánico.

Derivados de indol particularmente preferidos son 5,6-dihidroindol, N-metil-5,6-dihidroindol, N-etil-5,6-dihidroindol, N-propil-5,6-dihidroindol, N-butil-5,6-dihidroindol, ácido 5,6-dihidroindol-2-carboxílico, 6-hidroindol, 6-aminoindol y 4-aminoindol.

Dentro de este grupo deben destacarse: N-metil-5,6-dihidroindol, N-etil-5,6dihidroindol, N-propil-5,6-dihidroindol, N-butil-5,6-dihidroindol así como particularmente el 5,6-dihidroindol.

Los colorante de acción directa preferidos que se usan en los productos cosméticos como componente modificadora del color son: nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, azocolorantes, antraquinonas o indofenoles. Los colorantes de acción directa preferidos son los que se conocen bajo las siguientes denominaciones internacionales o nombres comerciales: HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, 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'-ureidooetil)amino-4-nitrobenceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamin-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, 2-hidroxí-1,4-naftoquinona, ácido

picramínico y sus sales, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxí-4-nitrobenceno.

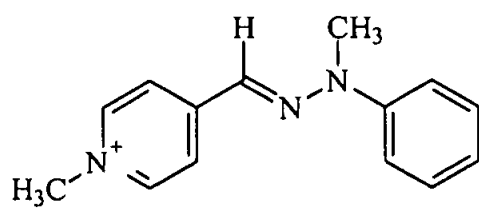
Además, los productos cosméticos pueden contener un colorante catiónico de acción directa. Para esto se prefieren particularmente:

(a) colorantes catiónicos de trifenilmetano, como p. ej. Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 y Basic Violet 14,

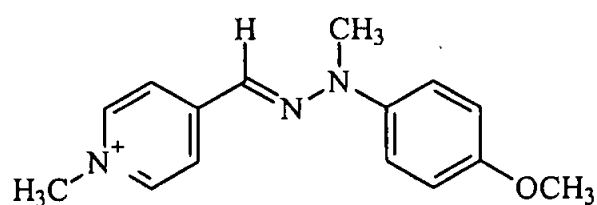
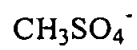
(b) sistemas aromáticos que están sustituidos con un grupo nitrógeno cuaternario, como p. ej. Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como

(c) colorantes de acción directa que contienen un heterociclo que presenta al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, como los que se mencionan en las reivindicaciones 6 a 11 de la EP-A2-998 908, a la que nos remitimos explícitamente para este particular.

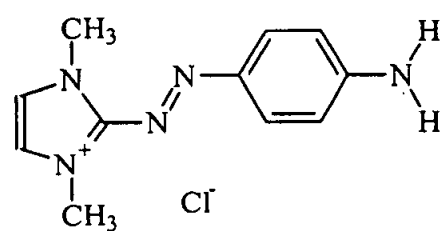
Los colorantes catiónicos de acción directa der Gruppe (c) que se prefieren son particularmente los siguientes compuestos:



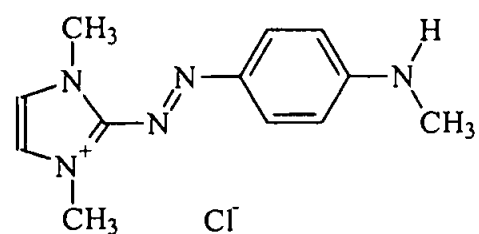
(DZ1)



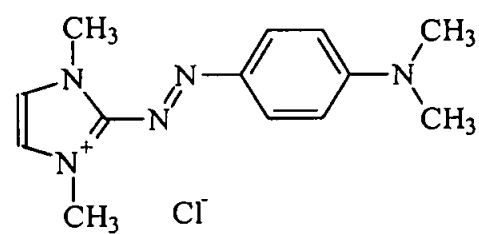
(DZ2)



(DZ3)

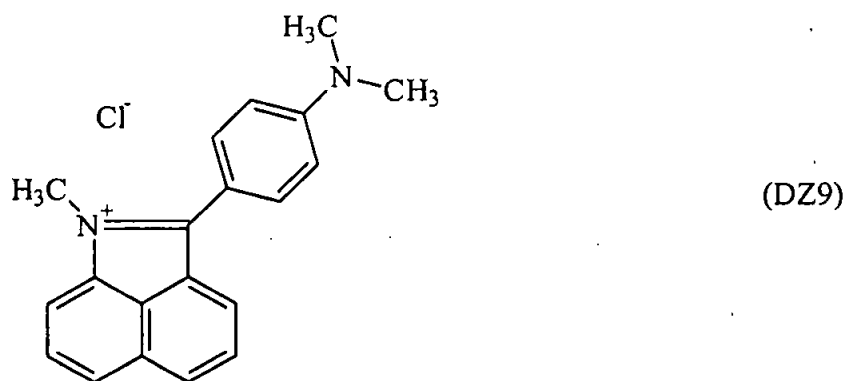
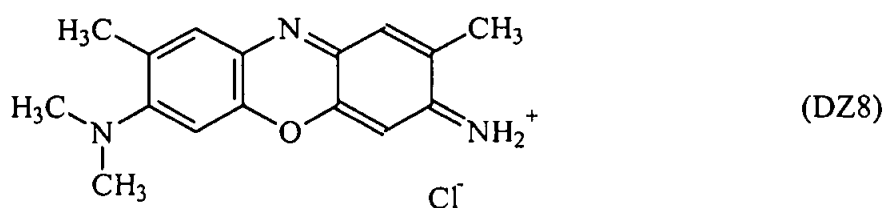
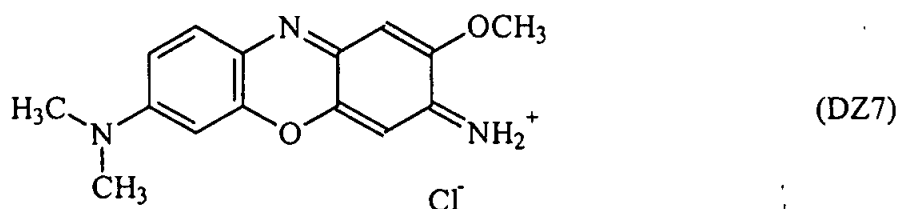
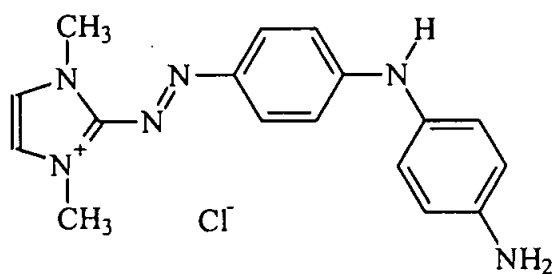


(DZ4)



(DZ5)





Los compuestos de las fórmulas (DZ1), (DZ3) y (DZ5), que también se conocen bajo las denominaciones de Basic Yellow 87, Basic Orange 31 y Basic Red 51, son colorantes catiónicos de acción directa del grupo (c) muy particularmente preferidos.

Según la invención, los colorantes catiónicos de acción directa que se venden con la marca Arianor® son igualmente muy particularmente preferidos.

Los productos cosméticos contienen los colorantes de acción directa preferentemente en una cantidad de 0,01 a 20 % en peso, con respecto al producto listo para usar.

Además, los productos cosméticos de la invención pueden contener colorantes naturales como los que están contenidos en p. ej. la alheña roja, alheña neutra, alheña negra, flor de manzanilla, madera de sándalo, té negro, corteza de arraclán, salvia, palo campeche, raíz de rubia, catecú, sedre y raíz de alheña.

No es necesario que los productos colorantes oxidantes o los colorantes de acción directa sean, en cada caso, compuestos unitarios. Más bien, los productos cosméticos pueden contener, según el procedimiento de obtención de los diferentes colorantes, cantidades menores de otros componentes, siempre que estos no actúen negativamente sobre el color resultante o que deban evitarse por otras razones, p. ej., toxicológicas.

En cuanto otros componentes opcionales, así como a las cantidades de estos componentes que se emplean, no remitimos expresamente a los manuales especializados conocidos por el técnico, p. ej. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Ed., Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989.

El colorante oxidante propiamente dicho, cuyos diferentes colorantes y el medio oxidante se almacenan por

separado, se prepara por mezclado inmediatamente antes de ser utilizado. De allí que en una forma de realización preferida, el producto cosmético se obtiene mezclando antes de su aplicación, una composición que contiene en un vehículo cosmético, al menos un componente modificador del color y otra composición que contiene en un vehículo cosmético, al menos un medio oxidante.

Cuando se utilizan medios oxidantes es conveniente preparar el producto listo para usar inmediatamente antes de usarlo, mezclando una composición que contiene el medio oxidante con la composición que contiene el componente modificador del color. El producto listo para usar que se obtiene deberá tener preferentemente un valor pH del rango de 6 a 12, particularmente de 7,5 a 10.

Para modificar el color por aclarado o decoloración del cabello, los productos cosméticos de la invención contienen, además del medio oxidante, también al menos un intensificador de la decoloración.

Los intensificadores de la decoloración se usan preferentemente en productos para enrubiecer el cabello, para aumentar el efecto decolorante del medio oxidante, particularmente del peróxido de hidrógeno.

Como intensificadores de la decoloración se pueden usar compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C, particularmente 2 a 4 átomos de C, y/o opcionalmente ácidos perbenzoicos sustituidos. Las

sustancias apropiadas son las que contienen grupos O- y/o N-acilo con la cantidad de átomos de carbono mencionada y/o opcionalmente grupos benzoilo substituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas polisustituidas, particularmente tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, particularmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicouriles acilados, particularmente tetraacetilglicourilo (TAGU), N-acilimidas, particularmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, particularmente n-nonanoil- o isononanoiloxibencensulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, particularmente anhídrido del ácido ftálico, alcoholes acilados polivalentes, particularmente triacetina, etilenglicodiacetato y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Según la invención se pueden usar como intensificadores de la decoloración, preferentemente sales carbonatadas, o sales bicarbonatadas. Estas se seleccionan preferentemente del grupo de las sales de carbonato o bicarbonato de amonio-, alcalinas (particularmente de sodio y potasio), así como alcalinotérreas (particularmente de calcio). Las sales carbonatadas o bicarbonatadas preferidas son bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, carbonato disódico, bicarbonato de potasio, carbonato dicálcico y carbonato de calcio. Estas sales particularmente preferidas se pueden usar como intensificadores de la decoloración, ya sea solas o en mezclas de al menos dos representantes.

Los intensificadores de la decoloración del tipo de los monoalquilcarbonatos y sus derivados que se prefieren en el método de la invención son, al menos un monoéster de ácido carboxílico y/o al menos una monoamida de ácido carboxílico. Los monoésteres de ácido carboxílico preferidos son los monoésteres de ácido carboxílico de la fórmula (V)



(V)

en la cual R representa un radical hidrocarburo saturado o no saturado, de cadena lineal, ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo sustituido o no sustituido.

En la fórmula (V), R representa preferentemente un radical alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido, de cadena lineal o ramificada, donde los sustituyentes preferidos son grupos hidroxilo, amino, nitro, de ácido sulfónico o halógenos. Otros radicales R preferidos son radicales fenilo y radicales bencilo, así como otros representantes sustituidos. Con particular preferencia, R representa un grupo alquilo-C₁-C₆. Entre los ejemplos de grupos alquilo-C₁-C₆ de la invención se cuentan los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropil, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, ter-butilo, pentilo, isopentilo y hexilo.

Los compuestos que se usan preferentemente según la invención se caracterizan porque en la fórmula (V), el radical R se selecciona de radicales metilo, etilo, n-

propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, ter-butilo así como hidroximetilo y hidroxietilo.

Como alternativa del monoéster de ácido carboxílico o en combinación con el mismo, se pueden usar como intensificadores de la decoloración en los compuestos libres de agua, monoamidas de ácido carboxílico. Según la invención, en este caso se debe usar preferentemente al menos una monoamida de ácido carboxílico de la fórmula (VI),



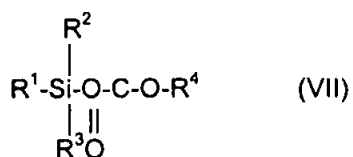
en la cual R representa un radical hidrocarburo saturado o no saturado, de cadena lineal, ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo sustituido o no sustituido.

En la fórmula (VI), R representa preferentemente un radical alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido o no sustituido, de cadena lineal o ramificada, donde los sustituyentes preferidos son grupos hidroxilo, amino, nitro, de ácido sulfónico o halógenos. Otros radicales R preferidos son radicales fenilo y radicales bencilo así como otros representantes sustituidos. Con particular preferencia, R representa según la invención, grupos alquilo-C₁-C₆. Según la invención, son ejemplos de grupos alquilo-C₁-C₆ los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropil, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, ter-butilo, pentilo, isopentilo y hexilo.

Los intensificadores de decoloración particularmente preferidos de la invención de la fórmula (VI) se caracterizan porque el radical R de la fórmula (VI) se selecciona de radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butil, iso-butil, ter-butil así como hidroximetilo e hidroxietilo.

El átomo de H ácido del monoéster o la monoamida del ácido carboxílico también puede estar presente en forma neutralizada, es decir que según la invención también se pueden usar sales de monoésteres o monoamidas de ácido carboxílico. Según la invención, se prefieren monbésteres o monoamidas de ácido carboxílico que se encuentran presentes es forma total o parcialmente neutralizada, preferentemente en forma de la sal alcalimetálica, de amonio, de metal alcalinotérreo o de aluminio y particularmente en forma de su sal de sodio.

Como intensificadores de decoloración del tipo de los sililcarbonatos y sus derivados se incorpora preferentemente al menos un sililcarbonato y/o al menos un sililcarbamato en las composiciones de la invención. Preferentemente se usan sililcarbonatos de la fórmula (VII),



en la cual los radicales R^1 , R^2 y R^3 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo saturado o no saturado, de cadena lineal, ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido o un grupo trialquilsililo, preferentemente un grupo trimetilsililo o un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo sustituido o no sustituido o un halógeno, un grupo hidroxilo, oxo, amino sustituido o no sustituido y el

radical R^4 representa un enlace químico con el átomo de Si o con un radical R^1 , R^2 o R^3 , un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo saturado o no saturado, de cadena lineal, ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido o un grupo sililo o aluminilo sustituido o no sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo sustituido o no sustituido.

Son radicales R^1 , R^2 y R^3 preferidos de la mencionada fórmula (VII), radicales alquilo sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada. Entre estos se prefieren los radicales alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, así como los radicales hidroxialquilo, de manera que los compuestos libres de agua de la invención preferidos se caracterizan porque los radicales R^1 , R^2 y R^3 de la fórmula (VII) se seleccionan de radicales metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, ter.-butilo así como hidroximetilo e hidroxietilo.

Los radicales R^4 preferidos de la mencionada fórmula (VII) son hidrógeno, radicales alquilo sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada, así como radicales trialquilsililo. Entre estos se prefieren los radicales hidrógeno, metilo, etilo, ter.-butilo y trimetilsililo.

Como intensificador de decoloración, el compuesto libre de agua de la invención puede contener al menos un sililcarbamato de la fórmula (VIII),



donde los radicales R^1 , R^2 y R^3 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo saturado o no saturado, de cadena lineal, ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido o un grupo trialquilsililo, preferentemente un grupo trimetilsililo o representan un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo sustituido o no sustituido o un halógeno, un grupo hidroxilo, oxo, amino sustituido o no sustituido y los radicales R^4 y R^5 representan, independientemente entre sí, una unión química con el átomo de Si o con un radical R^1 , R^2 o R^3 , un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarburo saturado o no saturado, de cadena lineal, ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido o representan un grupo sililo o aluminilo sustituido o no sustituido o un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo sustituido o no sustituido.

Son radicales R^1 , R^2 y R^3 preferido de la mencionada fórmula (VIII) radicales alquilo sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada. Entre esto se prefieren los radicales alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, así como los radicales hidroxialquilo, de manera que los compuestos preferidos se caracterizan porque, los radicales R^1 , R^2 y R^3 de la fórmula (VIII) se seleccionan de radicales

metilo, etilo, n-propilo, iso-propil, n-butil, iso-butil, ter-butil así como hidroximetilo e hidroxietilo.

Los radicales R^4 y R^5 preferidos de la mencionada fórmula (VIII) son hidrógeno, radicales alquilo sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal o ramificada, así como radicales trialquilsililo. Entre estos se prefieren los radicales hidrógeno, metilo, etilo, ter.-butilo y trimetilsililo.

Otros intensificadores de decoloración adicionales que pueden estar contenidos en las composiciones de la invención son preferentemente al menos un compuesto seleccionado de ácido acético, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico y ácido ortoftálico.

Los intensificadores de decoloración son preferentemente compuestos peroxo. Entre los compuestos intensificadores de la decoloración peroxo de la invención no se incluyen productos de adición de peróxido de hidrógeno y sus componentes y tampoco el propio peróxido de hidrógeno. Además, la elección de los compuestos peroxo no está sujeta a ninguna limitación. Los compuestos peroxo preferidos son sales peróxido-disulfato, sales de persulfato, (particularmente peróxido-disulfato de amonio, peróxido-disulfato de potasio, peróxido-disulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato sódico, peróxido-difosfato de potasio) y peróxidos (como peróxido de bario y peróxido de magnesio). Entre estos compuestos peroxo, que también se pueden usar en

combinación, se prefieren según la invención, los compuestos inorgánicos. Particularmente preferidos son los peróxido-disulfatos, particularmente peróxido-disulfato de amonio.

Los intensificadores de decoloración están contenidos en los productos cosméticos según la invención, preferentemente en cantidades de 5-30 % en peso, particularmente de 8-20 % en peso.

Cuando actúan como decolorantes, los productos cosméticos de la invención contienen al menos un compuesto seleccionado de hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, hidroxicarbonatos, metasilicatos y carbamidas de amonio, de metal alcalino y de metales alcalino-térreos, así como fosfatos alcalinos.

Los productos cosméticos que se usan en el método de la invención pueden contener también todas las sustancias activas, aditivos y coadyuvantes conocidos que se usan para tales preparaciones:

Si se usa un vehículo rico en agente tensioactivo se omite el lavado con un champú.

En muchos casos los productos contienen al menos un agente tensioactivo y en principio, son apropiados tanto agentes tensioactivos aniónicos como zwitteriónicos, anfotéricos, no iónicos y catiónicos. En muchos casos ha resultado ser ventajoso seleccionarlo entre agentes tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos.

Los agentes tensioactivos aniónicos apropiados para los productos cosméticos son todas las sustancias tensioactivas

aniónicas apropiadas para ser usadas en el cuerpo humano. Estas se caracterizan por un grupo aniónico activador de la solubilidad en agua, como p. ej. un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipófilo con aproximadamente 10 a 22 átomos de C. La molécula puede contener adicionalmente grupos glicol o poliglicoléteres, grupos éster, éter y amido, así como grupos hidroxilo. Los ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos apropiados son en cada caso en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 o 3 átomos de C en el grupo alcanol,

- Ácidos grasos lineales con 10 a 22 átomos de C (jabones),
- Ácidos étercarboxílicos de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, en los que R es un grupo alquilo lineal con 10 a 22 átomos de C y $x = 0$ o 1 a 16,
- Acilsarcósidos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- Aciltauridos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- Acilisotionatos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- Mono- y -dialquilésteres del ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y monoalquilpolioxietiléster del ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y 1 a 6 grupos oxietilo,

- Alcansulfonatos lineales con 12 a 18 átomos de C,
- Alfa-olefinsulfonatos lineales con 12 a 18 átomos de C,
- Ésteres metílicos de ácido graso alfa-sulfo de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de C,
- Alquilsulfatos y alquilpoliglicoléter sulfatos de la fórmula $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, donde R es un grupo alquilo preferentemente lineal con 10 a 18 átomos de C y $x = 0$ o 1 12,
- Alquiloligoglicósidos aniónicos o derivados de alqueniloligoglicosidos aniónicos, seleccionados de carboxilatos, sulfatos, fosfatos y/o isotionatos de oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo que derivan de oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo de la fórmula general (IX),
 $R-O-(G)_p$ (IX)

donde

R es alquilo- C_{6-22} o alquenilo- C_{6-22} ,

G es una unidad glicósido que deriva de un azúcar con 5 o 6 átomos de carbono,

p es un número de 1 a 10,

particularmente el carboxilato de laurilglucosido, como el que vende la sociedad Cognis Alemania bajo el nombre Plantopon® LGC,

- Mezclas de hidroxisulfonatos de acuerdo con la DE-A-37 25 030,
- Hidroxialquilpolietilenos y/o

hidroxialquilenpropilenglicoléteres sulfatados de acuerdo con la DE-A-37 23 354,

- Sulfonatos de ácidos grasos insaturados con 12 a 24 átomos de C y 1 a 6 enlaces doble de acuerdo con la DE-A-39 26 344,
- Ésteres del ácido tartárico y ácido cítrico con alcoholes que forman productos de adición de aproximadamente 2-15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno en alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de C.

Agentes tensioactivos aniónicos preferidos son alquilsulfatos, alquilpoliglicoléter sulfatos y ácidos étercarboxílicos con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula, así como particularmente sales de ácidos carboxílicos-C₈-C₂₂ saturados y particularmente no saturados tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

Los agentes tensioactivos no iónicos contienen, como grupo hidrófilo p. ej. un grupo poliol, un grupo polialquilenglicoléter o una combinación grupos poliol y poliglicoléter. Tales compuestos son p. ej.:

- Productos de adición de 2 a 30 mol etilenóxido y/o 0 a 5 mol propilenóxido 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 ácido graso- C_{12} - C_{22} de productos de adición de 1 a 30 mol de etilenóxido en glicerina,
- Mono- y oligoglicósidos de alquilo- C_8 - C_{22} y sus análogos etoxilados, así como
- Productos de adición de 5 a 60 mol etilenóxido en aceite de ricino y aceite de ricino endurecido.

Los agente tensioactivos noiónicos preferidos son alquilpoliglicósidos de la fórmula general $R^1O-(Z)_x$. Estos compuestos se caracterizan por los siguientes parámetros.

El radical alquilo R^1 contiene 6 a 22 átomo de carbono y puede ser tanto lineal como ramificado. Se prefieren radicales alifáticos primarios lineales y metilramificados en la posición 2. Tales radicales alquilo son p. ej. 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo, 1-cetilo y 1-estearilo. Particularmente preferidos son 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo. Cuando se usan los denominados "oxo-alcoholes" como materiales iniciales hay mayor cantidad de compuestos con un número impar de átomos de carbono en la cadena alquilo.

Los alquilpoliglicósidos que se pueden usar según la invención pueden contener p. ej., solamente un determinado radical alquilo R^1 . Sin embargo, estos compuestos se preparan habitualmente a partir de grasas y aceites naturales o aceites minerales. En este caso los radicales alquilo están presentes como mezclas R correspondientes a

los compuestos iniciales o correspondientes a la respectiva preparación de estos compuestos.

Particularmente preferidos son aquellos poliglicósidos de alquilo, en los cuales R^1

- está formado sustancialmente por grupos alquilo C_8- y C_{10} ,
- está formado sustancialmente por grupos alquilo $C_{12}-$ y C_{14} ,
- está formado sustancialmente por grupos alquilo- C_8-C_{16} o
- está formado sustancialmente por grupos alquilo- $C_{12}-C_{16}$.

Como módulo azúcar Z se puede usar cualquier mono- o oligosacárido. Habitualmente se usan azúcares con 5 o 6 átomos de carbono, así como los respectivos oligosacáridos. Tales azúcares son p. ej. glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa, ribosa, xilosa, lixosa, alosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, talosa y sucrosa. Módulos azúcar preferidos son glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa y sucrosa; particularmente preferida es glucosa.

Los alquilpoliglicósidos que se pueden usar según la invención contienen un promedio de 1,1 a 5 unidades de azúcar. Se prefieren los alquilpoliglicósidos con valores x de 1,1 a 1,6. Muy particularmente preferidos son los alquilglicósidos en los cuales x es de 1,1 a 1,4.

Además de su efecto tensioactivo, los alquilglicósidos también pueden servir para mejorar la fijación de

componentes aromáticos en el cabello. En el caso que se desee que el efecto del aceite perfumado perdure más allá de la duración del tratamiento capilar, el profesional recurrirá preferentemente a esta clase de sustancias como otro componente de las preparaciones de la invención.

Según la invención, también se pueden usar los homólogos alcoxilados de los mencionados alquilpoliglicósidos. Estos homólogos pueden contener un promedio de hasta 10 unidades etilenóxido y/o propilenóxido por unidad alquilglicósido.

Además se pueden usar especialmente como co-agente tensioactivo, tensioactivos zwitteriónicos. Se denominan tensioactivos zwitteriónicos aquellos compuestos tensioactivos cuya molécula contiene al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $\text{-COO}^{(-)}$ o $\text{-SO}_3^{(-)}$. Son tensioactivos zwitteriónicos particularmente apropiados, las betaínas como los glicinatos de N-alkilo-N,N-dimetilamonio, p. ej. el glicinato de cocoalkil-dimetilamonio, glicinatos de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, p. ej. el glicinato de cocoacilaminopropil-dimetilamonio y 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolin, cada uno con 8 a 18 átomos de C en el grupo alkilo o acilo así como el glicinato de cocoacilaminoethylhidroxiethylcarboximetilo. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de ácido graso denominado según INCI cocamidopropil betaína.

Igualmente son co-agentes tensioactivos particularmente apropiados, los tensioactivos anfóliticos. Se entiende por

agentes tensioactivos anfóliticos aquellos compuestos tensioactivos que además de contener un grupo alquilo- C_8-C_{18} o acilo en la molécula, contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-COOH-$ o un grupo $-SO_3H-$ y están habilitados para formar sales internas. Son ejemplos de tensioactivos anfóliticos apropiados: N-alquilglicinas, ácidos alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, glicinas N-hidroxietil-N-alquilamidopropílicas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos, cada uno con aproximadamente 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo. Tensioactivos anfóliticos particularmente preferidos son: el propionato de N-cocoalquilamina, el propionato de cocoacilaminoetilamina y la acilsarcosina- $C_{12}-C_{18}$.

Según la invención, se usan como tensioactivos catiónicos, particularmente los del tipo de los compuestos de amonio cuaternario, de los ésterquats y de las amidoaminas.

Son compuestos de amonio cuaternario preferidos: halogenuros de amonio, particularmente cloruros y bromuros, como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruro de dialquildimetilamonio y cloruro de trialquilmetilamonio, p. ej. cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio,

así como los compuestos de imidazolio conocidos por las denominaciones INCI de Quaternium-27 y Quaternium-83. Las largas cadenas alquilo de los agentes tensioactivos mencionados más arriba presentan preferentemente 10 a 18 átomos de carbono.

Los ésterquats son sustancias conocidas que contienen tanto al menos una función éster como también al menos un grupo de amonio cuaternario como elementos estructurales. Los ésterquats preferidos son sales de ésteres cuaternizados de ácidos grasos con trietanolamina, sales de ésteres cuaternizados de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y sales de ésteres cuaternizados con ácidos grasos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas. Tales productos se venden p. ej. bajo la marca Stepantex®, Dehyquart® y Armocare®. Los productos Armocare® VGH-70, un cloruro de N,N-bis(2-palmitoiloxietil)dimetilamonio, así como Dehyquart® F-75 y Dehyquart® AU-35 son ejemplos de tales ésterquats.

Las alquilamidoaminas se obtienen habitualmente por amidación de ácidos grasos y cortes de ácidos grasos con dialaquilaminoaminas naturales o sintéticos. Un compuesto de este grupo de sustancias que según la invención es particularmente apropiado es la estearamidopropil-dimetilamina que se puede adquirir en el comercio bajo la denominación de Tegoamid® S18.

Otros agentes tensioactivos catiónicos que se pueden usar según la invención son los hidrolizados de proteína cuaternizados.

Según la invención, también son apropiados los aceites siliconados catiónicos como p. ej. los productos disponibles en el comercio: Q2-7224 (Fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning Emulsión 929 (que contiene una silicona modificada con hidroxilamino que también se denomina amodimeticona), SM-2059 (Fabricante: General Electric), SLM-55067 (Fabricante: Wacker) así como Abil®-Quat 3270 y 3272 (Fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos dicuaternarios, Quaternium-80).

Un ejemplo de derivado cuaternario de azúcar que se puede usar como agente tensioactivo catiónico es el producto comercial Glucquat®100, que según la nomenclatura INCI es un "Lauril-Methyl-Gluceth-10-Hydroxypropyl-Dimonium Chloride".

Los compuestos con grupos alquilo que se usan como agentes tensioactivos pueden ser, en cada caso, sustancias unitarias. Sin embargo, en general es preferible partir de materias primas nativas vegetales o animales en la preparación de estos productos, de manera que se obtienen mezclas de sustancias con diferentes longitudes de la cadena alquilo según la respectiva materia prima.

En los agentes tensioactivos que constituyen productos de adición de etileno y/o propilenóxido en alcoholes grasos o derivados de estos productos de adición se pueden usar tanto productos con una distribución de homólogos "normal" como también una distribución de homólogos limitada. Se entienden por distribución de homólogos "normales", mezclas

de homólogos que se obtienen en la transformación de alcohol graso y alquilenóxido, usando catalizadores de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos. En cambio se obtienen distribuciones limitadas de homólogos cuando se usan como catalizadores p. ej. hidrotalcitas, sales de metales alcalinotérreos de ácidos étercarboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinotérreos. Puede ser preferido el uso de productos con distribución limitada de homólogos.

Los productos de la invención pueden contener adicionalmente al menos una silicona. Cuando están presentes en los productos de la invención, estos pueden contener 0,05 a 5 % en peso de siliconas, preferentemente 0,2 a 5 % en peso, siempre referido al producto listo para usar.

Se prefiere particularmente las siliconas seleccionadas de al menos un representante de la lista formada por:

- (i) polialquilsiloxanos, poliarilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos que son volátiles o no volátiles, de cadena lineal, ramificada o cíclica, reticulados o no reticulados;
- (ii) polisiloxanos que contienen en su estructura general uno o varios grupos organofuncionales seleccionados de entre:
 - a) grupos aminados sustituidos o no sustituidos;
 - b) grupos (per)fluorados;
 - c) grupos tiol;

- d) grupos carboxilato;
 - e) grupos hidroxilados;
 - f) grupos alcoxilados;
 - g) grupos aciloxialquilo;
 - h) grupos anfóteros;
 - i) grupos bisulfito;
 - j) grupos hidroxiacilamino;
 - k) grupos carboxi
 - i) grupos ácido sulfónico; y
 - m) grupos sulfato o tiosulfato;
- (iii) polímeros de bloque de polisiloxano(A)-polioxialquileno(B) lineales del tipo $(A-B)_n$ con $n > 3$;
- iv) polímeros de silicona injertados con estructura básica orgánica que no contiene silicona, consistente en una cadena principal orgánica formada por monómeros orgánicos que no contienen silicona, sobre los cuales tanto en la cadena como opcionalmente en al menos uno de sus extremos se ha injertado al menos un macrómero de polisiloxano;
- (v) polímeros de silicona injertados con estructura básica de polisiloxano sobre la que se injertaron monómeros orgánicos que no contienen silicona, que presenta una cadena principal de polisiloxano, sobre la cual tanto en la cadena como opcionalmente en al menos uno de sus extremos se

injertó al menos un macrómero orgánico que no contiene silicona, como p. ej. el producto comercial Abil B 8832 de la empresa Degussa que tiene la denominación INCI de Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicon;

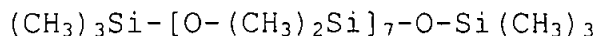
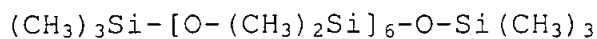
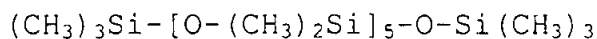
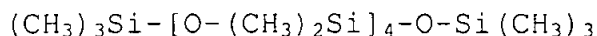
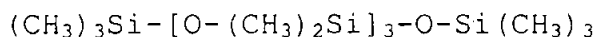
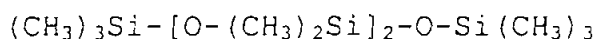
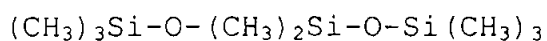
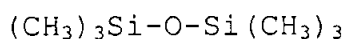
(vi) o sus mezclas.

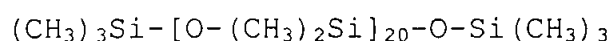
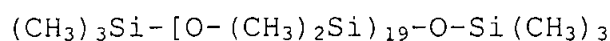
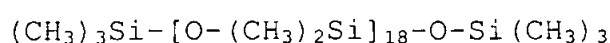
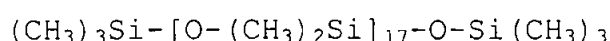
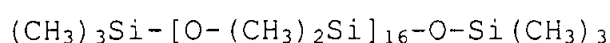
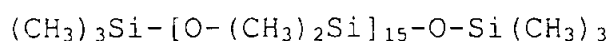
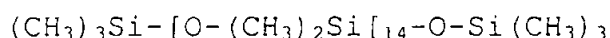
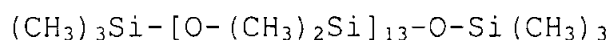
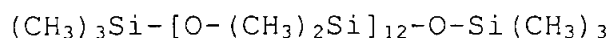
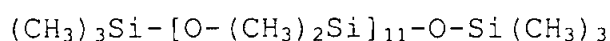
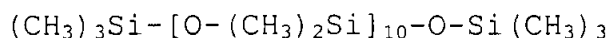
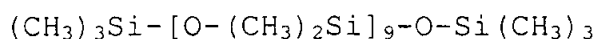
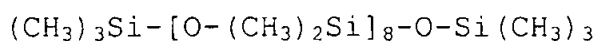
Las preparaciones cosméticas o dermatológicas de la invención particularmente preferidas se caracterizan porque contienen al menos una silicona de la fórmula (Si-1)

$$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_x-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (\text{Si-1}),$$

en la cual x representa un número de 0 a 100, preferentemente de 0 a 50, más preferentemente de 0 a 20 y particularmente de 0 a 10.

Las preparaciones cosméticas o dermatológicas preferidas de la invención contienen una silicona de la fórmula (Si-1) anterior. Según la nomenclatura INCI, estas siliconas se denominan dimeticonas. En el marco de la presente invención se usan como silicona de la fórmula (Si-1) preferentemente los siguientes compuestos:

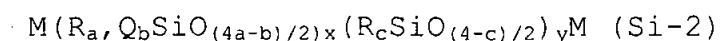




de los cuales $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y/o $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ son particularmente preferidos.

Se sobreentiende que las composiciones de la invención también pueden contener mezclas de las siliconas mencionadas más arriba.

Las siliconas que se usan preferentemente según la invención presentan una viscosidad de $0,2$ a $2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 20°C , aunque se prefieren siliconas con una viscosidad de $0,5$ a $1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Particularmente preferidas son las preparaciones de la invención que contienen una o más siliconas aminofuncionales. Tales siliconas se pueden describir p. ej. por medio de la fórmula (Si-2)



en la cual

R es un hidrocarburo o un radical hidrocarburo con 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono,

Q es un radical polar de la fórmula general $-R^1HZ$,
en donde

R^1 es un grupo de unión bivalente que está unido al hidrógeno y al radical Z, compuesto por átomos de carbono y de hidrógeno, átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno o átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y

Z es un radical orgánico, aminofuncional que contiene al menos un grupo aminofuncional;

a asume valores del rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 2,

b asume valores del rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 3,

$a + b$ es menor o igual que 3, y

c es un número de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3, y

x es un número de entre 1 y aproximadamente 2000, preferentemente de aproximadamente 3 y aproximadamente 50 y muy preferentemente de aproximadamente 3 y aproximadamente 25, y

y es un número de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 10.000, preferentemente de aproximadamente 125 y aproximadamente 10.000

y muy preferentemente de aproximadamente 150 y aproximadamente 1.000, y

M es un grupo final silicona apropiado, como los que se conocen en el estado de la técnica, preferentemente trimetilsiloxi.

Los ejemplos no limitativos de los radicales representados por R en la fórmula (Si-2) incluyen radicales alquilo, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, isohehexilo y similares; radicales alquenilo como vinilo, vinilhalógeno, alquilvinilo, alilo, halógenoalilo, alquilalilo; radicales cicloalquilo como ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y similares; radicales fenilo, un radical bencilo, radicales de hidrocarburos halogenados como 3-cloropropilo, 4-bromobutilo, 3,3,3-trifluoropropilo, clorociclohexilo, bromofenilo, clorofenilo y similares, así como radicales que contienen azufre como mercaptoetilo, mercaptopropilo, mercaptohexilo, mercaptofenilo y similares; preferentemente R es un radical alquilo que contiene 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y muy preferentemente R es metiló. Los ejemplos de R^1 incluyen metileno, etileno, propileno, hexametileno, decametileno, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, fenileno, naftileno, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$; y $-(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2-$.

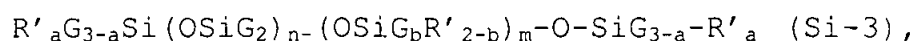
Z es, según la fórmula (Si-2), un radical orgánico aminofuncional que contiene al menos un grupo funcional

amino. Una fórmula posible para dicho Z es $\text{NH}(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$, en donde z es un número entero mayor o igual a 1. Otra fórmula posible de dicho Z es $-\text{NH}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}\text{NH}$, en donde tanto z como zz representan, independientemente entre sí, un número entero mayor o igual que 1, en donde esta estructura comprende estructuras anulares diamino, tales como piperazinilo. Dicho Z es muy preferentemente un radical $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Otra fórmula posible para dicho Z es $-\text{N}(\text{CH}_2)_z(\text{CH}_2)_{zz}\text{NX}_2$ o $-\text{NX}_2$, en donde cada X de X_2 se selecciona independientemente del grupo formado por hidrógeno y grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y zz es 0.

Q es, según la fórmula (Si-2), muy preferentemente un radical aminofuncional polar de la fórmula $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

En la fórmula (Si-2), a asume valores de entre 0 y 2, b toma valores del rango de 2 a 3, $a + b$ es menor o igual que 3 y c es un número de 1 a 3. La relación molar de las unidades $\text{R}_a\text{Q}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ con respecto a las unidades $\text{R}_c\text{SiO}_{(4-c)/2}$ en la fórmula (Si-2) es del rango de aproximadamente 1:2 a 1:65 y preferentemente de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:65 y muy preferentemente de aproximadamente 1:15 a aproximadamente 1:20. Si se usa una o varias siliconas de la fórmula (Si-2), los diferentes sustituyentes variables de la fórmula mencionada pueden ser diferentes en los diferentes componentes de silicona que están presentes en la mezcla de siliconas.

Las preparaciones cosméticas o dermatológicas preferidas de la invención contienen una silicona aminofuncional de la fórmula (Si-3)



en la cual:

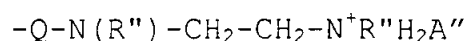
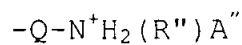
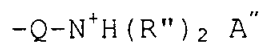
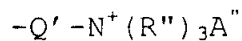
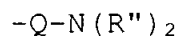
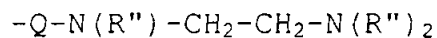
G significa -H, un grupo fenilo, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -O-CH₂CH₃, -CH₂CH₃, -O-CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)₂, -O-CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -O-CH₂CH(CH₃)₂, -CH₂CH(CH₃)₂, -O-CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -O-C(CH₃)₃, -C(CH₃)₃ ;

a representa un número entre 0 y 3, particularmente 0;

b representa un número entre 0 y 1, particularmente 1,

m y n son números cuya suma (m + n) da entre 1 y 2.000, preferentemente entre 50 y 150 y n asume preferentemente valores de 0 a 1999 y particularmente de 49 a 149 y m asume preferentemente valores de 1 a 2000, particularmente de 1 a 10,

R' es un radical monovalente seleccionado de

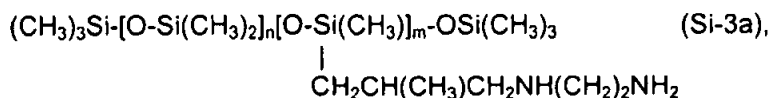


donde cada Q representa un enlace químico $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

R" representa radicales iguales o diferentes del grupo formado por $-\text{H}$, $-\text{fenilo}$, $-\text{bencilo}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, el radical alquilo- C_1-C_{20} , preferentemente $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y A representa un anión que se selecciona preferentemente de cloruro, bromuro, yoduro o metosulfato.

Según la invención son apropiados los aceites siliconados catiónicos como p. ej. la emulsión Dow Corning 929, disponible en el comercio (que contiene una silicona modificada con hidroxilamino, que se denomina amodimeticona), DC 2-2078 (Fabricante Dow Corning, nomenclatura INCI: Aminopropyl Phenil Trimethicone), DC 5-7113 (Fabricante Dow Corning, denominación INCI: Silicone Quaternium 16), SM-2059 (Fabricante: General Electric), SLM-55067 (Fabricante: Wacker) así como Abil®-Quat 3270 y 3272 (Fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos diquaternarios, Quaternium-80).

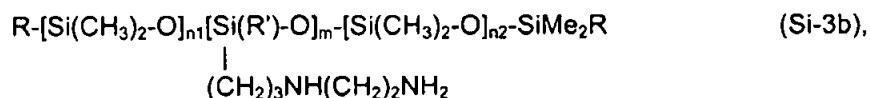
Las preparaciones preferidas de la invención se caracterizan porque contienen al menos una silicona aminofuncional de la fórmula (Si3-a)



en la cual m y n son números cuya suma ($m + n$) da entre 1 y 2.000, preferentemente entre 50 y 150 y n preferentemente asume valores de 0 a 1.999 y particularmente de 49 a 149 y m toma preferentemente valores de 1 a 2.000, particularmente de 1 a 10.

Según la Declaración INCI, estas siliconas se denominan trimetilsililamodimeticonas y se pueden obtener p. ej. bajo la denominación de Q2-7224 (Fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada).

Según la invención, también son particularmente preferidas las preparaciones que contienen al menos una silicona aminofuncional de la fórmula (Si-3b)



en la cual,

R representa $-\text{OH}$, un grupo alcoxi- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ (opcionalmente etoxilado y/o propoxilado) o un grupo $-\text{CH}_3$,

R' representa $-\text{OH}$, un grupo alcoxi- $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ o un grupo $-\text{CH}_3$ - y

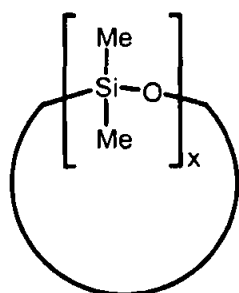
m , $n1$ y $n2$ son números cuya suma ($m + n1 + n2$) da entre 1 y 2.000, preferentemente entre 50 y 150 y la suma ($n1 + n2$) asume preferentemente valores de 0 a .999 y particularmente de 49 a 149 y m representa preferentemente valores de 1 a 2.000, particularmente de 1 a 10.

Según la Declaración INCI, estas siliconas se consideran amodimeticonas o amodimeticonas funcionalizadas, como p. ej. bis(alcoxi-C₁₃₋₁₅) Amodimeticona PG (p. ej. el producto comercial: DC 8500 de la firma Dow Corning), Trideceth-9 PG-Amodimethicone (p. ej. el producto comercial Silcare Silicone SEA de la empresa Clariant).

Independientemente de cuáles son las siliconas aminofuncionales que se usan, se prefieren las preparaciones cosméticas o dermatológicas de la invención que contienen una silicona aminofuncional cuyo número de aminas es superior a 0,25 meq/g, preferentemente superior a 0,3 meq/g y particularmente superior a 0,4 meq/g. El número de aminas representa el mili-equivalente amina por gramo de la silicona aminofuncional. Puede ser determinado por titración y también puede ser indicado en unidades mg KOH/g

Las preparaciones cosméticas o dermatológicas que se prefieren según la invención se caracterizan porque contienen 0,01 a 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 8 % en peso, más preferentemente 0,25 a 7,5 % en peso y particularmente 0,5 a 5 % en peso de silicona/s aminofuncional/es.

También se pueden usar preferentemente dimeticonas cíclicas, denominadas según INCI ciclometiconas. Se prefieren preparaciones cosméticas o dermatológicas que contienen al menos una silicona de la fórmula (Si-4)



(Si-4)

en la cual x representa un número de 0 a 200, preferentemente de 0 a 10, más preferentemente de 0 a 7 y particularmente 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

Las siliconsas que se han descripto presentan un refuerzo estructural constituido de unidades -Si-O-Si-. Se sobreentiende que estas unidades Si-O-Si- también pueden estar interrumpidas por cadenas de carbono. Las respectivas moléculas son accesibles por reacciones de prolongación de cadena y se usan preferentemente en forma de emulsiones de silicona-en-agua.

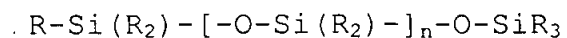
Las emulsiones silicona-en-agua que se pueden usar según la invención se pueden obtener por métodos conocidos, como se revelan p. ej. en la US 5,998,537 y EP 0 874 017 A1.

Resumiendo, este procedimiento de preparación comprende la mezcla emulsionada de componentes, uno de los cuales contiene al menos un polisiloxano y el otro contiene al menos un material de silicona orgánico que reacciona con el polisiloxano en una reacción de prolongación de cadena y donde se encuentran presentes al menos un catalizador que contiene iones metálicos para la reacción de prolongación de cadena, al menos un agente tensioactivo y agua.

Las reacciones prolongadoras de cadena con polisiloxanos son conocidas y pueden comprender p. ej. la reacción de hidrosililación, en la cual reacciona un grupo Si-H con un grupo alifático no saturado en presencia de un catalizador de platino/rodio con formación de polisiloxanos que tienen algunos enlaces Si-(C)_p-Si (p = 1-6), donde los polisiloxanos también se denominan copolímeros de polisiloxane-polisilalquileno.

La reacción de prolongación de cadena también puede comprender la reacción de un grupo Si-OH (p. ej. de un polisiloxano hidroxiterminado) con un grupo alcoxi (p. ej. alcoxisilaneno, silicatos o alcoxisiloxanos) en presencia de un catalizador que contiene metal con formación de polisiloxanos.

Los polisiloxanos que se emplean en la reacción de prolongación de cadena, comprenden un polímero sustancialmente lineal de la siguiente estructura:



En esta estructura, cada R representa independientemente entre sí, un radical hidrocarburo con hasta 20 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 6 átomos de C, como p. ej. un grupo alquilo (p. ej. metilo, etilo, propilo o butilo), un grupo arilo (p. ej. fenilo), o el grupo necesario para la reacción de prolongación de cadena ("grupo reactivo", p. ej. átomos H- fijados con Si-, grupos alifáticos no saturados como vinilo, alilo o hexenilo, hidroxilo, alcoxi como metoxi, etoxi o propoxi, alcoxi-alcoxi,

acetoxi, amino etc.), con la condición que se encuentren presentes un promedio de uno a dos grupos reactivos por polímero, que n sea un número positivo > 1 . Preferentemente la mayoría de los grupos reactivos, con particular preferencia $> 90\%$, y particularmente $> 98\%$ de los grupos reactivos están unidos a los átomos Si en posición final del siloxano. Preferentemente n representa números que describen polisiloxanos que poseen una viscosidad entre 1 y 1.000.000 mm²/s, con particular preferencia viscosidades entre 1.000 y 100.000 mm²/s.

Los polisiloxanos pueden tener menor grado de ramificación (p. ej. < 2 mol % de las unidades siloxano) o bien los polímeros son sustancialmente lineales, con particular preferencia completamente lineales. Además, por su parte, los sustituyentes R pueden ser sustituidos, p. ej. con grupos que contienen N- (p. ej. grupo amino), grupos epoxi, grupos que contienen S-, grupos que contienen Si-, grupos que contienen O- etc. Preferentemente al menos 80% de los radicales R son radicales alquilo, con especial preferencia grupos metilo.

El material de silicona orgánico que reacciona con el polisiloxano en la reacción de prolongación de cadena puede ser un segundo polisiloxano, o una molécula que actúa como prolongador de cadena. Cuando el material de silicona orgánico es un polisiloxano, tiene la estructura general mencionada más arriba. En estos casos, un polisiloxano posee en la reacción (al menos) un grupo reactivo, y un segundo

polisiloxano posee (al menos) un segundo grupo reactivo que reacciona con el primero.

Si el material de silicona orgánico comprende un agente prolongador de cadena, este puede ser un material como p. ej. un silano, un siloxano (p. ej. disiloxano o trisiloxano) o un silazano. Así se puede prolongar la cadena de p. ej. un compuesto que comprende un polisiloxano de la estructura general que se describe en la descripción que antecede y presenta al menos un grupo Si-OH. Para ello se lo hace reaccionar con un alcóxilisilano (p. ej. un dialcoxilisilano o trialcoxilisilano) en presencia de catalizadores que contienen estaño o titanio.

En la reacción de prolongación de cadena, los catalizadores que contienen metal son generalmente específicos para una determinada reacción. Tales catalizadores son conocidos en el estado de la técnica y contienen metales como p. ej. platino, rodio, estaño, titanio, cobre, plomo, etc. En una reacción de prolongación de cadena preferida se hace reaccionar un polisiloxano con al menos un grupo alifático no saturado, preferentemente un grupo terminal, con un material de silicona orgánico en presencia de un catalizador de hidrosililación, que es un siloxano o polisiloxano con al menos un grupo Si-H (preferentemente terminal). El polisiloxano posee al menos un grupo alifático no saturado y responde a la fórmula general indicada más arriba, en la cual R y n son como se han definido más arriba y donde un promedio de entre 1 y 2

grupos R poseen un grupo alifático no saturado por polímero. Entre los grupos alifáticos no saturados representativos se cuentan p. ej. vinilo, alilo, hexenilo y ciclohexenilo o un grupo $R^2CH=CHR^3$, donde R^2 es una cadena alifática divalente unida al silicio y R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. El material de silicona orgánico con al menos un grupo Si-H tiene preferentemente la estructura mencionada más arriba, en la cual R y n son como se ha definido más arriba y donde un promedio de entre 1 y 2 grupos R significan un hidrógeno y n es 0 o un número entero positivo.

Este material puede ser un polímero o un material de bajo peso molecular como un siloxano, p. ej. un disiloxano o un trisiloxano.

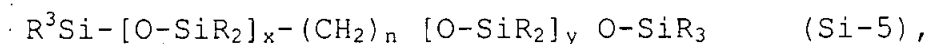
El polisiloxano con al menos un grupo alifático no saturado y el material de silicona orgánico con al menos un grupo Si-H reaccionan en presencia de un catalizador de hidrosililación. Tales catalizadores son conocidos en el estado de la técnica y comprenden por ejemplo, materiales que incluyen platino y rodio. Los catalizadores pueden asumir cualquier forma conocida, p. ej. como platino o rodio u otros materiales compuestos apropiados como cloruro de platino, sales de platino o ácidos cloroplatínicos aplicados sobre vehículos, como p. ej. sílicagel o carbón activado. Un catalizador preferido por su buena capacidad de dispersión en sistemas de siliconas orgánicas y el escaso cambio de

color es el ácido cloroplatínico, ya sea como hexahidrato disponible en el comercio o en forma libre de agua.

En otra reacción de prolongación de cadena preferida se hace reaccionar un polisiloxano con al menos un grupo Si-OH, preferentemente un grupo terminal, con un material de silicona orgánico que posee al menos un grupo alcoxi, preferentemente un siloxano con al menos un grupo Si-OR o un alcóxidosilano con al menos dos grupos alcoxi. En este caso también se usa un catalizador que contiene metal

Para la reacción de un grupo Si-OH con un grupo Si-OR existen muchos catalizadores conocidos en la bibliografía, p. ej. compuestos organometálicos como sales de estaño orgánicas, complejos de titanatos o quelatos de titanio. Los respectivos ejemplos incluyen octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, triceroato de isobutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, tartrato de trietilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, butirato de estaño, acetato de estaño, benzoato de estaño, sebacato de estaño, succinato de estaño, tetra-butiltitanato, tetra-isopropiltitanato, tetra-feniltitanato, tetra-octadeciltitanato, naftanato de titanio, titanato de etiltrietañolamina, diisopropilo-dietil-acetoacetat de titanio, diisopropoxidiacetil-acetonato de titanio y tetraalcóxido de titanio en los cuales el alcóxido es butoxi o propóxi.

Según la invención también son preferidas las composiciones que se caracterizan porque contienen al menos una silicona de la fórmula (Si-5)



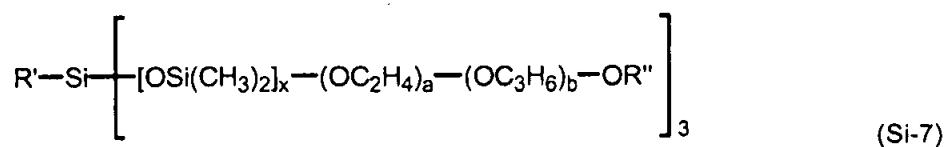
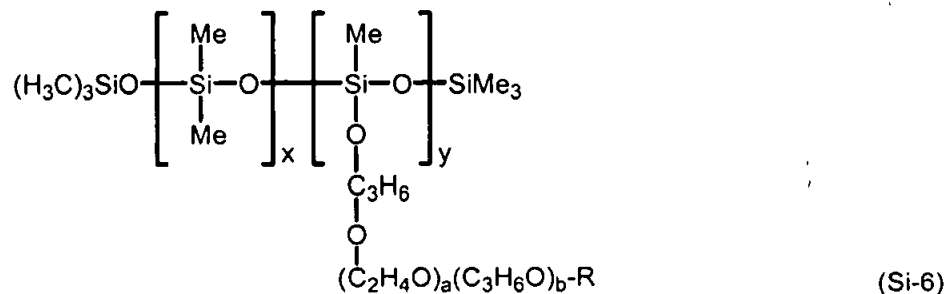
en la cual R representa radicales iguales o diferentes del grupo formado por -H, -fenilo, -bencilo, $-CH_2-CH(CH_3)Ph$, los radicales alquilo- C_1-C_{20} , preferentemente $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2H_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_3$, x o y representan un número de 0 a 200, preferentemente de 0 a 10, más preferentemente de 0 a 7 y particularmente 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6, y n representa un número de 0 a 10, preferentemente de 1 a 8 y particularmente 2, 3, 4, 5, 6.

Con preferencia, las siliconas son solubles en agua. Las preparaciones preferidas de la forma de realización de la invención que prevé una silicona, se caracterizan porque la silicona es soluble en agua.

Las respectivas siliconas hidrófilas se seleccionan p. ej. de los compuestos de la fórmulan (Si-6) y/o (Si-7). Los agentes tensioactivos solubles en agua a base de silicona particularmente preferidos, son seleccionados del grupo de los copolios de dimeticona que son preferentemente alcoxilados, particularmente polietoxilados o polipropoxilados.

Según la invención, se entienden por copolios de dimeticona, preferentemente dimetil-polisiloxanos

modificados con polioxialquileo de la fórmula general (Si-6) o (Si-7):



en donde:

- el radical R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C, un grupo alcoxi con 1 a 12 átomos de C o un grupo hidroxilo,
- los radicales R' y R'' representan un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C,
- x representa un número entero de 1 a 100, preferentemente de 20 a 30,
- y representa un número entero de 1 a 20, preferentemente de 2 a 10 y
- a y b representan números enteros de 0 a 50, preferentemente de 10 a 30.

Los compuestos que tienen las fórmulas que se mencionan más arriba se revelan en las siguientes solicitudes de

patente, a las que nos remitimos explícitamente: US-A-4,122,029; US-A4,265,878; US-A-4,421,769 y GB-A-2,066,659.

Son copolios de dimeticona particularmente preferidos según la invención, p. ej. los productos comerciales de Union Carbide Corporation y DOW CORNING que se venden bajo el nombre de SILWET.

Según la invención, los copolios de dimeticona particularmente preferidos son Dow Corning 190 y Dow Corning 193 (Dow).

Son preparaciones preferidas de la invención que contienen, en un vehículo cosmético, además de la combinación de (a) al menos un medio oxidante (preferentemente peróxido de hidrógeno) y (b), y al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados, adicionalmente una de las siguientes combinaciones de sustancias activas (i) a (xxvii):

- (i) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona,
- (ii) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona aminada,
- (iii) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona de la fórmula (Si-1),
- iv) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona de la fórmula (Si-2),
- (v) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona de la fórmula (Si-3),

- (vi) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona de la fórmula (Si-4),
- (vii) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona de la fórmula (Si-5),
- (viii) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona de la fórmula (Si-6),
- (ix) al menos un componente modificador del color y al menos una silicona de la fórmula (Si-7)
- (x) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona,
- (xi) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona aminada,
- (xii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona de la fórmula (Si-1),
- (xiii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona de la fórmula (Si-2),
- (xiv) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona de la fórmula (Si-3),

- (xv) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona de la fórmula (Si-4),
- (xvi) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona de la fórmula (Si-5),
- (xvii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona de la fórmula (Si-6),
- (xviii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una silicona de la fórmula (Si-7),
- (xix) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona,
- (xx) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona aminada,
- (xxi) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona de la fórmula (Si-1),
- (xxii) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona de la fórmula (Si-2),
- (xxiii) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona de la fórmula (Si-3),

- (xiv) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona de la fórmula (Si-4),
- (xxv) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona de la fórmula (Si-5),
- (xxvi) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona de la fórmula (Si-6),
- (xxvii) al menos un intensificador de decoloración y al menos una silicona de la fórmula (Si-7).

Las preparaciones de la invención pueden contener adicionalmente al menos un hidrolizado de proteína. Los hidrolizados de proteína son mezclas de productos que se obtienen por descomposición catalizada ácida, básica o enzimática de proteínas (albúminas).

Según la invención se pueden usar hidrolizados de proteínas tanto de origen vegetal como animal.

Los hidrolizados de proteína son p. ej. hidrolizados de proteínas de elastina, colágeno, queratina, sedas y albúmina de leche, que también pueden estar presentes en forma de sales. Los productos de este tipo se venden p. ej. bajo la marca Keratin DEC® (Vincience), Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapurón® (Cognis), Nutrila® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) y Kerasol® (Croda).

Según la invención se prefiere usar hidrolizados de proteínas de origen vegetal, p. ej. hidrolizados de proteína de soja, almendra, arroz, arveja, papa y trigo. Tales productos se obtienen p. ej. bajo las marcas Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex) y Crotein® (Croda).

Si bien se prefiere el uso de los hidrolizados de proteínas como tales, también se pueden usar en su lugar mezclas de aminoácidos obtenidas de otra manera o aminoácidos aislados, como p. ej. arginina, lisina, histidina o ácido pirroglutámico. También es posible el uso de derivados de hidrolizados de proteína, p. ej. en forma de sus productos de condensación de ácidos grasos. Tales productos se venden p. ej. bajo las denominaciones de Lamepon® (Cognis), Gluadin® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) o Crotein® (Croda).

Los hidrolizados de proteínas están contenidos preferentemente en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso, con particular preferencia de 0,5 a 2,0 % en peso, respectivamente con respecto al peso del producto listo para usar.

Las preparaciones preferidas de la invención contienen, en un vehículo cosmético, además de la combinación de (a), al menos un medio oxidante (preferentemente peróxido de hidrógeno) y (b), al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados, adicionalmente una

de las siguientes combinaciones de sustancias activas (i) a (xii):

- (i) al menos un componente modificador del color y al menos un hidrolizado de proteínas,
- (ii) al menos un componente modificador del color y al menos un hidrolizado de proteínas de trigo,
- (iii) al menos un componente modificador del color y al menos un hidrolizado de proteínas de seda,
- (iv) al menos un componente modificador del color y al menos un hidrolizado de proteínas de colágeno,
- (v) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un hidrolizado de proteínas,
- (vi) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un hidrolizado de proteínas de trigo,
- (vii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un hidrolizado de proteínas de seda,
- (viii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un hidrolizado de proteínas de colágeno,
- (ix) al menos un intensificador de decoloración y al menos un hidrolizado de proteínas,
- (x) al menos un intensificador de decoloración y al menos un hidrolizado de proteínas de trigo,

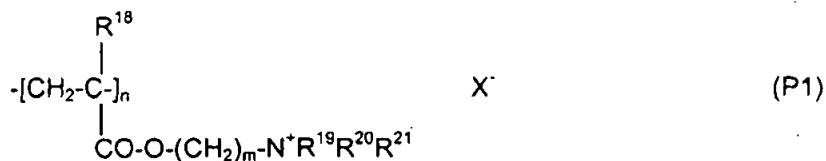
(xi) al menos un intensificador de decoloración y al menos un hidrolizado de proteínas de seda,

(xii) al menos un intensificador de decoloración y al menos un hidrolizado de proteínas de colágeno.

En otra forma de realización, las preparaciones de la invención contienen adicionalmente al menos un polímero catiónico y/o al menos un polímero anfótero.

Se entienden por polímeros catiónicos, los polímeros que presentan grupos que en forma „pasajera“ o „permanente“, grupos pueden ser catiónicos en la cadena principal y/o lateral. Según la invención, se denominan como “permanentemente catiónicos” aquellos polímeros que independientemente del pH de la sustancia, presentan un grupo catiónico. En general, son polímeros que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, p. ej. en forma de un grupo amonio. Son grupos catiónicos preferidos los grupos de amonio cuaternario. Han resultado particularmente apropiados especialmente aquellos polímeros, en los cuales el grupo de amonio cuaternario está unido a una cadena principal del polímero formada por ácido acrílico, ácido metacrílico o sus derivados, a través de un grupo hidrocarburo-C₁-C₄.

Los homopolímeros de la fórmula general (P1),



en la cual, R¹⁸ es -H o -CH₃, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se seleccionan, independientemente entre sí, de grupos alquilo,

alqueno o hidroxialquilo- C_1-C_4 , m es 1, 2, 3 o 4, n es un número natural y X' es un anión orgánico o inorgánico tolerable desde el punto de vista fisiológicos, así como copolímeros formados sustancialmente por las unidades monómeras mencionadas en la fórmula (P1) o unidades monómeras no iónicas son polímeros catiónicos particularmente preferidos. Según la invención, dentro de estos polímeros se prefieren aquellos que cumplen al menos una de las siguientes condiciones:

- R^{18} representa un grupo metilo
- R^{19} , R^{20} y R^{21} representan grupos metilo
- m tiene un valor de 2.

Como contraiones X tolerables desde el punto de vista fisiológicos se pueden usar p. ej., iones halogenuro, iones sulfato, iones fosfato, iones metosulfato, así como iones orgánicos como lactato, citrato, tartrato y iones acetato. Se prefieren iones halogenuro, particularmente cloruro.

Un homopolímero particularmente apropiado es el cloruro de poli(metacrililoiloxietiltrimetilamonio) que puede ser reticulado y que según INCI se denomina Poliquaternium-37. Si se desea, la reticulación se puede llevar a cabo con ayuda de compuestos olefínicos poliinsaturados, p. ej. divinilbenceno, tetraaliloxietano, metilenbisacrilamida, dialiléter, polialilpoligliceriléter, o aliléteres de azúcares o derivados de azúcar como eritritol, pentaeritritol, arabitol, manitol, sorbitol, sucrosa o

glucosa. Un agente de reticulación preferido es metilenbisacrilamida.

El homopolímero se usa preferentemente en forma de dispersión de polímero no acuosa, que debe contener una proporción de polímero no inferior a 30 % en peso. Tales dispersiones de polímero se obtienen bajo la denominación de Salcare® SC 95 (proporción de polímero, aprox. 50 %, otros componentes: aceite mineral (denominación INCI: Mineral Oil) y tridecil-polioxipropilen-polioxi-etilen-éter (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)) y Salcare® SC 96 (proporción de polímero aprox. 50 %, otros componentes: mezcla de diésteres de propilenglicol con una mezcla de ácido caprílico y caprílico (denominación INCI: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) y tridecilpolioxipropilen-polioxi-etilen-éter (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)) disponibles en el comercio.

Los copolímeros con unidades monómeras de acuerdo con la fórmula (Pl) contienen, como unidades monómeras no iónicas, preferentemente acrilamida, metacrilamida, éster alquílico-C₁-C₄ del ácido acrílico y éster alquílico-C₁-C₄ del ácido metacrílico. Entre estos monómeros no iónicos se prefiere especialmente la acrilamida. También estos copolímeros pueden ser reticulados como en el caso de los homopolímeros que se describió más arriba. Un copolímero preferido según la invención es el copolímero reticulado de acrilamida-cloruro de metacriloiloxietiltrimetilamonio. Los copolímeros, en los cuales los monómeros se encuentran

presentes en una relación de peso de aproximadamente 20:80 se encuentran disponibles en el comercio como dispersiones de polímero no-acuosa al 50% bajo la denominación Salcare® SC 92.

Otros polímeros catiónicos preferidos son p. ej.

- derivados de celulosa cuaternizados, como los que se obtienen en el comercio bajo la denominación de Celquat® y Polimer JR®. Los compuestos Celquat® H 100, Celquat® L 200 y Polimer JR®400 son preferentemente derivados de celulosa cuaternizados,
- miel cationizada, p. ej. el producto comercial Honeyquat® 50,
- derivados catiónicos de guar, particularmente como los productos que se venden bajo el nombre comercial Cosmedia®Guar y Jaguar®,
- polisiloxanos con grupos cuaternarios, como p. ej. los productos que se obtienen en el comercio Q2-7224 (Fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning 929® Emulsion (que contiene una silicona hidroxilamino-modificada que también se denomina amodimeticona), SM-2059 (Fabricante: General Electric), SLM-55067 (Fabricante: Wacker) así como Abil®-Quat 3270 y 3272 (Fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxanos diquaternarios, Quaternium-80),
- sales polímeras de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y

- metacrílico. Los productos que se obtienen en el comercio bajo las denominaciones de Merquat®100 (poli(cloruro de dimetildialilamonio)) y Merquat®550 (copolímero de cloruro de dimetildialilamonio-acrilamida) son ejemplos de tales polímeros catiónicos,
- copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del alquilacrilato y metacrilato de dialaquilamino como p. ej. copolímeros de vinilpirrolidona cuaternizados con dietilsulfato-etilmetacrilato de dimetilamonio. Estos compuestos están disponibles en el comercio bajo las denominaciones de Gafquat®734 y Gafquat®755.
 - copolímeros de vinilpirrolidona-metocloruro de vinilimidazolio, como los se que venden con el nombre Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 y HM 552,
 - polivinilalcohol cuaternizado, así como los polímero conocidos bajo las denominaciones de
 - Poliquaternium 2 (p. ej., Mirapol® A-15 de la empresa Rhodia),
 - Poliquaternium 17,
 - Poliquaternium 18 y
 - Poliquaternium 27 con átomos de nitrógeno cuaternario en la cadena principal.

Igualmente se pueden emplear como polímeros catiónicos los polímeros conocidos bajo la denominación de Poliquaternium-24 (Producto comercial p. ej. Quatrisoft® LM

200). Según la invención, también se pueden usar los copolímeros de vinil pirrolidona, tales como los que se obtienen en el comercio bajo la denominación de Copoímero 845 (Fabricante: ISP), Gaffix® VC 713 (Fabricante: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 y Luviquat®MS 370.

Otros polímeros catiónicos de acuerdo con la invención son los denominados polímeros "catiónicos temporarios". Estos polímeros contienen habitualmente un grupo amino, el que se encuentra presente con determinados valores pH como grupo amonio cuaternario y por lo tanto catiónico. Son preferidos p. ej. quitosan y sus derivados, tales como los que se encuentran en el comercio p. ej. bajo la denominación de Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamere PC y Quitolam® NB/101. Los quitosanes son quitinas deacetiladas que se obtienen en el comercio en diferentes grados de desacetilación y diferentes grados de degradación. Su preparación se describe p. ej. en la DE 44 40 625 A1 y en la DE 1 95 03 465 A1.

Los quitosanes apropiados presentan un grado de deacetilación de al menos 80 % y un peso molecular de $53 \cdot 10^5$ a $5 \cdot 10^6$ (g/mol).

Para obtener las preparaciones de la invención se debe convertir el quitosan en su forma de sal. Esto se puede llevar a cabo por disolución en ácidos acuosos diluidos. Los ácidos apropiados son tanto ácidos minerales, tales como p. ej., ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico,

como ácidos orgánicos, p. ej. ácidos carboxílicos de baja molecularidad, ácidos policarboxílicos y ácidos hidroxicarboxílicos. También se pueden usar ácidos alquilsulfónicos o alquilsulfúricos o ácidos organofosfóricos de elevado peso molecular, siempre que presenten la tolerancia fisiológica requerida. Para convertir el quitosan a su forma de sal son apropiados p. ej., el ácido acético, ácido glicólico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido 2-pirrolidinon-5-carboxílico, ácido benzoico o ácido salicílico. Se prefieren ácidos hidroxicarboxílicos de baja molecularidad como p. ej., ácido glicólico o ácido láctico.

Bajo el término polímeros anfóteros se entienden aquellos polímeros,

- que contienen en la molécula tanto grupos amino libres como también grupos libre -COON- o SO_3H y que pueden formar sales internas,
- polímeros zwitteriónicos, que contienen grupos de amonio cuaternario y grupos -COO^- o -SO_3^- , así como
- polímeros que contienen grupos -COON o SO_3H y grupos de amonio cuaternario.

Según la invención, los polímeros con grupos de amonio cuaternario que se han mencionado se usan preferentemente como polímeros anfóteros.

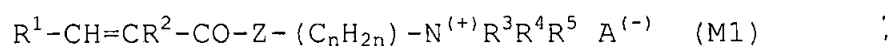
Un ejemplo de polímero anfótero que se puede usar es la resina acrílica que se obtiene en el comercio bajo la denominación de Amphomer® que es un copolímero de ter.-

butilaminoetilmetacrilato, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida, así como dos o más monómeros del grupo formado por ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples.

Otros polímeros anfóteros que se pueden usar según la invención son los compuestos que se mencionan en la publicación de la solicitud británica 2 104 091, la publicación europea 47 714, la publicación europea 217 274, la publicación europea 283 817 y la publicación alemana 28 17 369.

Según la invención, son polímeros anfóteros y/o catiónicos preferidos aquellos polímeros, en los cuales un grupo catiónico deriva de al menos uno de los siguientes monómeros:

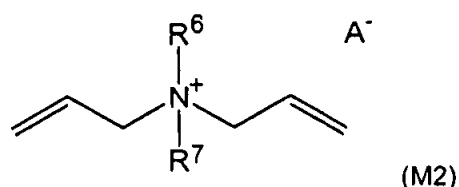
- monómeros con grupos de amonio cuaternario de la fórmula general (M1),



en la cual

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo metilo y R^3 , R^4 y R^5 independientemente entre sí, representan un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, Z es un grupo NH o un átomo de oxígeno, n es un número entero de 2 a 5 y $A^{(-)}$ es el anión de un ácido orgánico o inorgánico,

- monómeros con grupos de amonio cuaternario de la fórmula general (M2),



en la cual

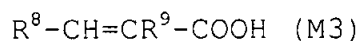
R^6 y R^7 representan independientemente entre sí, un grupo alquilo- C_1 - C_4 , particularmente un grupo metilo y

A^- es el anión de un ácido orgánico o inorgánico.

Cuando deriva un grupo catiónico de los polímeros anfóteros o catiónicos de monómeros de la fórmula (M1), los radicales R^3 , R^4 y R^5 de la fórmula (M1) representan preferentemente grupos metilo, Z es preferentemente un grupo NH y $\text{A}^{(-)}$ significa preferentemente un ión halogenuro, metoxisulfato o etoxisulfato. En este caso el monómero (M1) preferido es cloruro de acrilamidopropil-trimetil-amonio.

En la fórmula (M2) A^- representa preferentemente un ión halogenuro, particularmente cloruro o bromuro. Los polímeros anfóteros preferidos según la invención son polímeros cuyo grupo aniónico deriva de al menos un monómero de la fórmula (M3),

- ácidos carboxílicos de monómeros de la fórmula general (M3) o sus sales con un ácido orgánico o inorgánico,



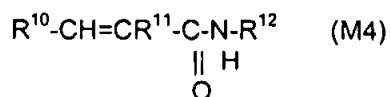
en donde R^8 y R^9 son, independientemente entre sí, hidrógeno o grupos metilo.

Como monómeros (M3) para los polimerizados anfóteros preferidos de la invención se usa preferentemente ácido acrílico.

Los polímeros anfóteros especialmente preferidos son copolímeros de al menos un monómero (M1) o (M2) con el monómero (M3), particularmente copolímeros de los monómeros (M2) y (M3). Según la invención, los polímeros anfóteros que se usan con particular preferencia son copolímeros de cloruro de dialil-dimetilamonio y ácido acrílico. Estos copolímeros se venden como poliquaternio-22 de la nomenclatura INCI, con nombre comercial Merquat® 280 (Nalco).

Los polímeros anfóteros de la invención pueden contener, además de un monómero (M1) o M(2) y un monómero (M3), adicionalmente un monómero (M4)

- amidas de ácido carboxílico monómeras de la fórmula general (M4),

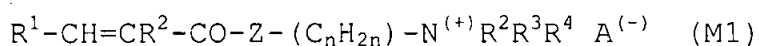


en donde R^{10} y R^{11} son, independientemente entre sí, hidrógeno o grupos metilo y R^{12} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_8$. Según la invención, los polímeros anfóteros a base de comonómeros (M4) que se usan con muy particular preferencia son los terpolímeros del cloruro de dialildimetilamonio, acrilamida y ácido acrílico. Estos copolímeros se venden como poliquaternio-39 de la

nomenclatura INCI, con el nombre comercial de Merquat® Plus 3330 (Nalco).

Los polímeros anfóteros que se usan con particular preferencia son aquellos copolímeros que comprenden sustancialmente:

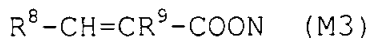
- (i) monómeros con grupos de amonio cuaternario de la fórmula general (M1),



en los cuales R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo metilo y R^3 , R^4 y R^5 representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, Z es un grupo NH o un átomo de oxígeno, n es un número entero de 2 a 5 y $A^{(-)}$ es el anión del ácido orgánico o inorgánico

y

- (ii) ácidos carboxílicos monómeros de la fórmula general (M3),



en los cuales R^0 y R^9 son, independientemente entre sí, hidrógeno o grupos metilo.

En cuanto a los detalles de la preparación de estos copolímeros particularmente preferidos nos remitimos expresamente al contenido de la Publicación de la Solicitud alemana 39 29 973.

Muy particularmente preferidos son los copolímeros, en los cuales se usan monómeros del tipo (i), en los cuales R^3 ,

R^4 y R^5 son grupos metilo, Z es un grupo NH y $A^{(-)}$ es un ión halogenuro, metoxisulfato o etoxisulfato; el cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio es un monómero(i) particularmente preferido. Como monómero (ii) para los mencionados copolímeros se usa preferentemente ácido acrílico.

Según la invención, en general, los polímeros anfóteros pueden usarse directamente o en forma de sal que se obtiene por neutralización de los copolímeros, p. ej. con un hidróxido alcalino

Los composiciones preferidos de la invención contienen, en un vehículo cosmético, además de la combinación de (a) al menos un medio oxidante (preferentemente peróxido de hidrógeno) y (b) al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados, adicionalmente una de las siguientes combinaciones de sustancias activas (i) a (xii):

- (i) al menos un componente modificador del color y al menos un polímero catiónico,
- (ii) al menos un componente modificador del color y al menos un polímero anfótero,
- (iii) al menos un componente modificador del color y al menos ein polímero catiónico derivado de al menos un monómero de las fórmulas (M1) y/o (M2) mencionadas más arriba,
- (iv) al menos un componente modificador del color y al menos un copolímero anfótero que comprende

- sustancialmente al menos un monómero de la fórmula (M1) y al menos un monómero de la fórmula (M3),
- (v) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un polímero catiónico,
 - (vi) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un polímero anfótero,
 - (vii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un polímero catiónico derivado de al menos un monómero de las fórmulas mencionadas anteriormente (M1) y/o (M2),
 - (viii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un copolímero anfótero compuesto sustancialmente de al menos un monómero de la fórmula (M1) y al menos un monómero de la fórmula (M3),
 - (ix) al menos un intensificadores de decoloración y al menos un polímero catiónico,
 - (x) al menos un intensificadores de decoloración y al menos un polímero anfótero,
 - (xi) al menos un intensificadores de decoloración y al menos un polímero catiónico derivado de al menos un monómero de las fórmulas (M1) y/o (M2) mencionadas más arriba,

(xii) al menos un intensificador de decoloración y al menos un copolímero anfótero compuesto sustancialmente de al menos un monómero de la fórmula (M1) y al menos un monómero de la fórmula (M3).

En otra forma de realización preferida de la invención, el efecto se puede optimizar agregando al menos un sólido. Se entienden por sólidos, ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras naturales y sintéticas, los que pueden estar presentes tanto en forma sólida como también líquida en dispersión acuosa, y componentes cosméticos oleosos naturales y sintéticos.

Como ácidos grasos se pueden usar ácidos grasos lineales y/o ramificados, saturados o no saturados con 6-30 átomos de carbono. Se prefieren ácidos grasos con 10-22 átomos de carbono. Entre estos se pueden nombrar p. ej. los ácidos isoesteáricos, como los productos comerciales Emersol® 871 y Emersol® 875, y ácidos isopalmiticos como los productos comerciales Edenor® IP 95, así como todos los ácidos grasos que se venden bajo las denominaciones comerciales Edenor® (Cognis). Otros ejemplos característicos de tales ácidos grasos son ácido caprónico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido petrosélico, ácido ácido linólico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido

araquínico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erucásico así como sus mezclas técnica que se forman p. ej. en la disociación a presión de grasas y aceite naturales, en la oxidación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen o la dimerización de ácidos grasos insaturados. Particularmente preferidos son habitualmente los cortes de ácidos grasos que se obtienen de aceite de coco o aceite de palma; particularmente preferido es, en general, el ácido esteárico.

La cantidad que se usa es de 0,1-15 % en peso de toda la preparación. En una forma de realización preferida, la cantidad que se usa es de 0,5-10 % en peso y las cantidades muy particularmente ventajosas son de 1-5 % en peso.

Los alcoholes grasos que se pueden usar son alcoholes saturados, mono y poliinsaturados, ramificados o lineales con C₆-C₃₀, preferentemente C₁₀-C₂₂ y muy preferentemente C₁₂-C₂₂ átomos de carbono. Según la invención, se pueden usar p. ej. decanol, octanol, octenol, dodecenol, decenol, octadienol, dodecadienol, decadienol, oleilalcohol, erucaalcohol, ricinolalcohol, estearilalcohol, isoestearilalcohol, cetilalcohol, laurilalcohol, miristilalcohol, araquidilalcohol, caprilalcohol, caprinalcohol, linoleilalcohol, linolenilalcohol y behenilalcohol, así como sus guerbetalcoholes, aunque esta enumeración debe considerarse ejemplificativa y no limitativa. Sin embargo, los alcoholes grasos derivan preferentemente de ácidos grasos naturales, donde en

general, se puede partir de la obtención de ésteres de los ácidos grasos por reducción. Según la invención se pueden usar igualmente aquellos cortes de alcoholes grasos que se obtienen por reducción de triglicéridos de ocurrencia natural como cebo vacuno, aceite de palma, aceite de maní, aceite de nabina, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de semilla de girasol y aceite de lino o de los ésteres de ácidos grasos que se forman de sus productos de transesterificación con correspondientes alcoholes y por lo tanto forman una mezcla de diferentes alcoholes grasos. Tales sustancias se pueden comprar p. ej. bajo las denominaciones de Stenol®, p. ej., Stenol®1618 o Lanette®, p. ej., Lanette® O o Lorol®, p. ej., Lorol® C₈, Lorol® C₁₄, Lorol® C₁₈, Lorol® C₈-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, p. ej., Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18, Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 o Isocarb® 24. Según la invención se sobreentiende que también se pueden usar alcoholes de cera de lana como los que se ofrecen en el comercio bajo las denominaciones de Corona®, White Swan®, Coronet® o Fluilan®. Los alcoholes grasos se usan en cantidades de 0,1-20 % en peso de toda la preparación, preferentemente de 0,1-10 % en peso.

Según la invención se pueden usar como ceras naturales o sintéticas, parafinas sólidas o isoparafinas, ceras Carnauba, cera de abejas, ceras Candelill, ozoqueritas, ceresina, blanco de ballena, ceras de girasol, ceras de

frutas como p. ej. cera de manzana o ceras cítricas, microceras de PE- o PP. Tales ceras se pueden obtener p. ej. a través de la empresa Kahl & Co., Tritttau.

Entre los cuerpos oleosos cosméticos naturales y sintéticos que incrementan el efecto de las sustancias activas de la invención se cuentan, por ejemplo:

- aceites vegetales. Entre los ejemplos de tales aceites se cuentan: aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, aceite de almendras, aceite de jojoba, aceite de naranja, aceite de germen de trigo, aceite de carozo de durazno y las partes líquidas del aceite de coco. Sin embargo, también son apropiados otros triglicéridos como las partes líquidas del cebo vacuno y aceites sintéticos de triglicéridos.
- aceites líquidos de parafina, aceites de isoparafina e hidrocarburos sintéticos, así como di-n-alquiléter con un total de entre 12 y 36 átomos de C, particularmente 12 y 24 átomos de C, como p. ej. di-n-octiléter, di-n-deciléter, di-n-noniléter, di-n-undeciléter, di-n-dodeciléter, n-hexil-n-octiléter, n-octil-n-deciléter, n-decil-n-undeciléter, n-undecil-n-dodeciléter y n-hexil-n-undeciléter, así como di-ter.-butiléter, di-iso-pentiléter, di-3-etildeciléter, ter.-butil-n-octiléter, isopentil-n-octiléter y 2-metil-pentil-n-octiléter. Los compuestos que se pueden obtener

comercialmente 1,3-di-(2-etil-hexil)ciclohexano (Cetiol® S) y di-n-octiléter (Cetiol® OE) pueden ser preferidos.

- Ésteraceites. Se entienden por tales los ésteres de ácidos grasos-C₆-C₃₀ con alcoholes grasos-C₂-C₃₀.

Se prefieren monoésteres de los ácidos grasos con alcoholes con 2 a 24 átomos de C. Son ejemplos de las partes de ácidos grasos usados en los ésteres: ácido caprónico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmitico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido petrosélico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido elaesteárico, ácido araquínico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erucásico así como sus mezclas técnicas, que se forman p. ej., en la disociación a presión de grasas y aceite naturales, en la oxidación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen o la dimerización de ácidos grasos insaturados. Son ejemplos de las partes de alcoholes grasos de los ésteraceites: isopropilalcohol, capronalcohol, caprilalcohol, 2-etilhexilalcohol, caprinalcohol, laurilalcohol, isotridecilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, palmoleilalcohol, estearilalcohol, isoestearilalcohol, oleilalcohol, elaidilalcohol, petroselinilalcohol, linolilalcohol, linolenilalcohol, elaestearilalcohol, araquilalcohol, gadoleilalcohol, behenilalcohol, erucilalcohol y brasidilalcohol así como sus

mezclas técnicas que se forman p. ej. en la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites o aldehídos de la oxosíntesis de Roelen, y como fracción monómera en la dimerización de alcoholes grasos no saturados. Según la invención, son particularmente preferidos: isopropilmiristato (Rilanit® IPM), éster alquílico del ácido isonónico-C₁₆-C₁₈ (Cetiol® SN), 2-etilhexilpalmitato (Cegesoft® 24), éster 2-etilhexílico del ácido esteárico (Cetiol® 868), cetiloleato, glicerintricaprilato, caprinato/-caprilato de alcohol graso de coco (Cetiol® LC), n-butilestearato, oleilerucato (Cetiol® J 600), palmitato de isopropilo (Rilanit® IPP), oleiloleatos (Cetiol®), éster hexílico del ácido láurico (Cetiol® A), di-n-butiladipato (Cetiol® B), miristilmiristato (Cetiol® MM), cetearil isononanoatos (Cetiol® SN), éster decílico del ácido oleico (Cetiol® V).

- ésteres del ácido dicarboxílico como di-n-butiladipato, di-(2-etilhexil)-adipato, di-(2-etilhexil)-succinato y di-isotridecilacetato así como diolésteres como dioleato de etilenglicol, diisotridecanoato de etilenglicol, di(2-etilhexanoato)de propilenglicol, di-isoestearato de propilenglicol, di-pelargonato de propilenglicol, di-isostearato de butandiol, glicodicaprilato de neopentilo,
- ésteres simétricos, asimétricos o cíclicos de ácido carboxílico con alcoholes grasos, p. ej. los

que se describen en la DE-OS 197 56 454, carbonato de glicerina o carbonato de dicaprililo (Cetiol® CC),

- ésteres de ácidos mono,- di- y triglicéridos de ácidos grasos saturados y/o insaturados lineales y/o ramificados con glicerina, como p. ej. Monomuls® 90-018, Monomuls® 90L12 o Cutina® MD.

Se usan 0,1-50 % en peso del total del producto, preferentemente 0,1-20 % en peso y con particular preferencia 0,1-15 % en peso del total del producto.

La cantidad total de componentes oleosos o grasos de las composiciones de la invención es habitualmente de 6-45 % en peso, referido al total del producto. Según la invención, se prefieren cantidades de 10- 35 % en peso.

También se ha comprobado que el efecto puede incrementarse si las composiciones de la invención contienen adicionalmente al menos un éster del ácido hidroxicarboxílico. Los ésteres del ácido hidroxicarboxílico preferidos son ésteres totales del ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico. Otros ésteres del ácido hidroxicarboxílico son éster del ácido β -hidroxipropiónico, del ácido tartrónico, del ácido D-glucónico, del ácido sacárico, del ácido mícico o del ácido glucurónico. El componente alcohol de estos ésteres puede ser un alcohol alifático primario, lineal o ramificado con 8-22 átomos de C, es decir p. ej., alcoholes grasos o alcoholes grasos sintéticos. Aquí se prefieren muy

particularmente los ésteres de alcoholes grasos- C_{12} - C_{15} . Los ésteres de este tipo se obtienen en el comercio, p. ej., con la marca Cosmacol® de EniChem, Augusta Industriale. La cantidad usada de éster del ácido hidroxicarboxílico es de 0,1-15 % en peso referido al composiciones, preferentemente de 0,1-10 % en peso y con particular preferencia de 0,1-5 % en peso.

Los composiciones preferidos de la invención contienen un vehículo cosmético que contiene, además de la combinación de (a), al menos un medio oxidante (preferentemente peróxido de hidrógeno) y (b), al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y adicionalmente una de las siguientes combinaciones de sustancias activas (i) a (xii):

- (i) al menos un componente modificador del color y al menos una sustancia grasa,
- (ii) al menos un componente modificador del color y al menos un alcohol graso- C_{10} - C_{22} ,
- (iii) al menos un componente modificador del color y al menos un ácido graso C_{10} - C_{22} ,
- (iv) al menos un componente modificador del color y al menos una cera natural o sintética,
- (v) al menos un componente modificador del color y al menos una sustancia oleosa natural o sintética,
- (vi) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una sustancia grasa,

- (vii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un alcohol graso- C_{10} - C_{22} ,
- (viii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos un ácido graso- C_{10} a C_{22} ,
- (ix) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una cera natural o sintética,
- (x) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una sustancia oleosa natural o sintética,
- (xi) al menos un intensificador de decoloración y al menos una sustancia grasa
- (xii) al menos un intensificador de decoloración y al menos un alcohol graso C_{10} - C_{22} ,
- xiii) al menos un intensificador de decoloración y al menos un ácido graso C_{10} - C_{22} ,
- (xiv) al menos un intensificador de decoloración y al menos una cera natural o sintética,
- (xv) al menos un intensificador de decoloración y al menos una sustancia oleosa natural o sintética .

Según la invención se prefiere que los productos contengan adicionalmente al menos un medio alcalinizante. Los medios de alcalinización que se pueden usar según la invención se seleccionan preferentemente del grupo formado por amoníaco, aminoácidos básicos, hidróxidos alcalinos,

alcanolaminas, metasilicatos alcalimetálicos, urea, morfolina, N-metilglucamina, imidazol, fosfatos alcalinos y bifosfatos alcalinos. Los iones alcalinos pueden ser preferentemente de litio, sodio, potasio, particularmente de sodio o potasio.

Los aminoácidos básicos que según la invención se pueden usar como medios de alcalinización se seleccionan preferentemente del grupo formado por L-arginina, D-arginina, D,L-arginina, L-histidina, D-histidina, D,L-histidina, L-lisina, D-lisina, D,L-lisina, especialmente L-arginina, D-arginina, D,L-arginina.

Los hidróxidos alcalinos que según la invención se pueden usar como medios de alcalinización se seleccionan preferentemente del grupo formado por hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Las alcanolaminas que según la invención se pueden usar como medios de alcalinización se seleccionan preferentemente de entre aminas primarias con un cuerpo principal alquilo- C_2-C_6 que tiene al menos un grupo hidroxilo. Las alcanolaminas particularmente preferidas se seleccionan del grupo formado por 2-aminoetan-1-ol (monoetanolamina), 3-aminopropan-1-ol, 4-aminobutan-1-ol, 5-aminopentan-1-ol, 1-aminopropan-2-ol, 1-aminobutan-2-ol, 1-aminopentan-2-ol, 1-aminopentan-3-ol, 1-aminopentan-4-ol, 3-amino-2-metilpropan-1-ol, 1-amino-2-metilpropan-2-ol, 3-aminopropan-1,2-diol, 2-amino-2-metil propan-1,3-diol. Según la invención, las alcanolaminas muy particularmente preferidos se seleccionan

del grupo formado por 2-aminoetan-1-ol, 2-amino-2-metilpropan-1-ol y 2-amino-2-metil-propan-1,3-diol.

Con particular preferencia, el medio de alcalinización se selecciona de al menos un compuesto del grupo formado por 2-aminoetanol, 2-amino-2-metilpropan-1-ol, 2-amino-2-metilpropan-1,3-diol, hidróxido de potasio, L-arginina, D-arginina, D,L-arginina, N-metilglucamina, morfolina, imidazol y urea.

Los composiciones preferidos de la invención contienen, en un vehículo cosmético, además de la combinación de (a), al menos un medio oxidante (preferentemente peróxido de hidrógeno) y (b), al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados, adicionalmente una de las siguientes combinaciones de sustancias activas (i) a (xii):

- (i) al menos un componente modificador del color y amoniaco,
- (ii) al menos un componente modificador del color y al menos una alcanolamina,
- (iii) al menos un componente modificador del color y 2-aminoetan-1-ol,
- (iv) al menos un componente modificador del color y amoniaco y 2-aminoetan-1-ol,
- v) al menos un componente modificador del color y 2-aminoetan-1-ol y L-arginina,
- (vi) al menos componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y amoniaco,

- (vii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y al menos una alcanolamina,
- (viii) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y 2-aminoetan-1-ol,
- (ix) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y amoniaco y 2-aminoetan-1-ol,
- (x) al menos un componente revelador (y opcionalmente un componente de acople) y 2-aminoetan-1-ol y L-arginina,
- (xi) al menos un intensificador de decoloración y amoniaco,
- (xii) al menos un intensificador de decoloración y al menos una alcanolamina,
- (xiii) al menos un intensificador de decoloración y 2-aminoetan-1-ol,
- (xiv) al menos un intensificador de decoloración y amoniaco y 2-aminoetan-1-ol,
- (xv) al menos un intensificador de decoloración y 2-aminoetan-1-ol y L-arginina.

En otra forma de realización, los productos de la invención deben contener además, al menos un filtros UV. Se entiende por filtros UV sustancias orgánicas que pueden absorber rayos ultravioletas y volver a despedir la energía absorbida en forma de rayos de onda larga, p. ej., calor.

Los filtros UV-B pueden ser solubles en aceite o en agua. Entre las sustancias solubles en aceite se pueden mencionar, p. ej.:

- 3-bencilidenalcanfor y sus derivados, p. ej., 3-(4-metilbenciliden)alcanfor;
- derivados del ácido 4-aminobenzoico, preferentemente 2-etilhexiléster del ácido 4-(dimetilamino)benzoico, 2-octil éster del ácido 4-(dimetilamino)benzoico y amiléster del ácido 4(dimetilamino)benzoico;
- ésteres del ácido cinámico, preferentemente 2-etilhexiléster del ácido 4-metoxicinámico, propiléster del ácido 4-metoxicinámico, isoamiléster del ácido 4-metoxicinámico, 2-etilhexiléster del ácido 2-ciano-3-fenilcinámico (octocrileno);
- ésteres del ácido salicílico, preferentemente 2-etilhexiléster del ácido salicílico, 4-isopropilbenciléster del ácido salicílico, homometiléster del ácido salicílico;
- derivados de benzofenona, preferentemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona;
- ésteres del ácido benzalmalónico, preferentemente di-2-etilhexiléster del ácido 4-metoxibenzmalónico;

- derivados de triacina como p. ej. 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y octiltriazone.
- propan-1,3-dionas como p. ej. 1-(4-ter.butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona;

Las sustancias solubles en agua que se pueden usar son:

- ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico y sus sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio, de alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio;
- derivados sulfónicos de benzofenonas, preferentemente ácido 2-hidrox-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sus sales;
- derivados sulfónicos del 3-bencilidenalcanfor, como p. ej. ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenmetil)bencenosulfónico y 2-metil-5-(2-oxo-3-borniliden)sulfónico y sus sales.

Los filtros UV-A que se usan son particularmente derivados del benzoilmetano, como p. ej. 1-(4'-ter.butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona o 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)-propan-1,3-diona. Se sobreentiende que los filtros UV-A y UV-B también se pueden usar mezclados. Además de las sustancias solubles mencionadas, para este fin también se pueden usar pigmentos no solubles, específicamente óxidos metálicos finamente dispersos o sales como p. ej. dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cerio,

óxido de circonio, silicatos (talco), sulfato de bario y estearato de zinc. En este caso, las partículas debería tener un diámetro promedio de menos de 100 nm, preferentemente entre 5 y 50 nm y particularmente entre 15 y 30 nm. Pueden presentar una forma esférica, aunque también se pueden usar partículas que tengan una forma elipsoide o cualquier otra forma diferente de la esférica. Además de los dos grupos primarios de sustancias protectoras de la luz que se han mencionado, también se pueden usar filtros de luz secundarios del tipo de los antioxidantes, que interrumpen la cadena de reacciones fotoquímicas que se desencadena cuando entran rayos UV en la piel. Entre los ejemplos característicos de esto mencionaremos superóxido dismutasas, tocoferoles (vitamina E) y ácido ascórbico (vitamina C).

Además también es preferido incorporar adicionalmente al menos un extracto vegetal en las composiciones de la invención.

Los extractos vegetales apropiados se obtienen por extracción con disolventes orgánicos (como p. ej. etanol, isopropanol, dietiléter, bencina, benceno, cloroformo) o por destilación de vapor de agua. Los extractos vegetales preferidos son p. ej. extractos de flores (flores de tilo, manzanilla, lirio, lavanda, rosas, jazmín, azahares, ylang-ylang), tallos y hojas (cassis, castaña de la India, rooibos, abedul, melisa, trébol, hojas de vid, malvón, pachulí, petitgrain), frutos (anis, cassis, coriandro, comino, enebro), cáscaras de frutas (bergamota, limón,

naranja), raíces (nuez moscada, angélica, apio, cardamomo, costus, iris, calmus), maderas (pinos, sándalo, guayaco, cedros, madera de rosal), hierbas y pastos (estragón, salvia, tomillo, romero), hojas y ramas (pinos, abeto, pino montana, madera de sándalo), resinas y bálsamos (gálbano, alemí, benjui, mirra, incienso, mirra dulce).

Se prefieren especialmente los extractos de plantas seleccionados de al menos un extracto del grupo formado por hamamelis (*Hamamelis virginiana* L.), hojas de vid (*Vitis vinifera* L.), rosas (*Rosa gallica* L.), madera de sándalo (*Pterocarpus Santalinus*), rooibos (*Aspalathus linearis*), castaña de la India (*Aesculus Hippocastanum* L.), trébol (particularmente trébol rojo, *Trifolium pratense*), canela (*Cinnamomum zeylanicum* nees) y cassis (particularmente de hojas de cassis, *Ribes nigrum* L.).

Las empresas Cosmetochem y Symrise venden tales extractos preferidos bajo las denominaciones de Herbasol® y Extrapon®, respectivamente.

Los productos de la invención contienen los extractos vegetales preferentemente en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, particularmente 0,1 a 2 % en peso, en cada caso referido al peso de todo el producto.

Además, las composiciones cosméticas pueden contener otras sustancias activas, auxiliares y aditivos, como p. ej.

- Polímeros no iónicos como p. ej. copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, copolímeros de

polivinilpirrolidona y vinilpirrolidona /
vinilacetato y polisiloxanos,

- Polímeros aniónicos como p. ej. ácido poliacrílico, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de vinilacetato/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, copolímeros de vinilacetat/butilmaleato/isobornilacrilato, copolímeros de metilviniléter/anhidrido de ácido maleico y terpolímeros de ácido acrílico/etilacrilato/N-ter.butil-acrilamida,
- Estructurantes como ácido maleico y ácido láctico,
- Compuestos para acondicionamiento del cabello como fosfolípidos, p. ej. lecitina de soja, lecitina de huevo y kephalinas,
- Aceites perfumados, dimetilisorburo y ciclodextrinas,
- Disolventes y activadores de disolución como etanol, isopropanol, etilenglico, propilenglico, glicerina y dietilenglico,
- Sustancias activas mejoradoras de la estructura de las fibras, particularmente mono-, di- y oligosacáridos como p. ej. glucosa, galactosa, fructosa, levulosa y lactosa,
- Aminas cuaternizadas como metosulfato de metil-1-alquilamidoetil-2-alquilimidazolinio
- Antiespumantes como siliconas,

- Colorantes para teñir el producto,
- Sustancias activas anticaspa como pirocton olamina, zinc omadina y climbazol,
- Sustancias activas como alantoína, ácido pirrolidoncarboxílico y sus sales, así como bisabolol,
- Vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas, particularmente de los grupos A, B₃, B₅, B₆, C, E, F y H,
- Extractos vegetales como los extractos de te verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, manzanilla, raíz de trébol, Equisetum palustre, Crataegus, flores de tilo, almendra, Aloe Vera, hojas de abeto, castaña de la India, madera de sándalo, enebro, coco, mango, durazno, limones, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, romero, abedul, malva, cardamina, serpol, Achillea millefolie, tomillo, melisa, gatuña (Ononis spinosa L), tussilago, malvavisco, meristemo, ginseng y raíz de jengibre,
- Colesterol,
- Formadores de volumen como sucroésteres, polioléster o poliálquiléter,
- Alcanolamidas de ácidos grasos,
- Complejizantes como EDTA, NTA, ácido β -alanindiacético y ácidos fosfónicos,

- Sustancias que provocan dilatación y penetración como glicerina, propilenglicolmonoetiléter, carbonatos, bicarbonatos, guanidinas, ureas, así como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
- Enturbiantes como latex, copolímeros de estireno/PVP y de estireno/acrilamida
- Sustancias de brillo perlado como mono y distearato de etilenglicol, así como diestearato de PEG-3,
- Pigmentos,
- Estabilizadores para peróxido de hidrógeno y otros medios oxidantes,
- Propelentes como mezclas de propano y butano, N₂O, dimetiléter, CO₂ y aire,
- Antioxidantes.

En cuanto a otros componentes optativos, así como las cantidades que se usan de estos componentes nos remitimos expresamente a los manuales especializados conocidos por el técnico como p. ej. Kh. Schrader, Grundlagen y Rezepturen der Kosmetika, 2. Ed., Huthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989.

Para el segundo objeto de la invención rige lo mismo que se ha dicho para el primero.

Un tercer objeto de la invención es un método para el tratamiento oxidante del cabello, según el cual se aplica sobre el cabello un producto cosmético oxidante que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un medio

oxidante y después de un período acción se retira enjuagando el cabello, donde

- poco antes de aplicar la sustancia cosmética oxidante se aplica un producto cosmético que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y opcionalmente se retira enjuagando el cabello después de un período de acción

y/o

- la sustancia cosmética oxidante contiene adicionalmente al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados.

El período de acción del ácido alfa-lipoico o sus derivados es preferentemente de 1 a 100 minutos, muy preferentemente de 5 a 50 minutos.

Según la invención también es preferible usar el método de la invención durante un teñido oxidante del cabello, de una decoloración oxidante o de una ondulación permanente. Para ello es preferido aplicar el ácido alfa-lipoico o sus derivados junto con el medio oxidante sobre el cabello.

En una forma de realización preferida del método de la invención usado para teñir el cabello por oxidación en un solo paso, el ácido alfa-lipoico o sus derivados se usa como componente de un producto cosmético que contiene, en un vehículo cosmético, adicionalmente al menos un medio

oxidante y al menos un producto precursor de un colorante oxidante.

Además, en otro paso del método y durante un tratamiento posterior, se puede aplicar opcionalmente un medio que contiene, en un vehículo cosmético, adicionalmente al menos un compuesto acondicionador del cabello en combinación con al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados. Los ejemplos de estos compuestos para tratamiento posterior se pueden consultar en la sección de ejemplos de esta solicitud, Punto 2.5.

Los colorantes por oxidación para el cabello de esta forma de realización son preferentemente productos bicomponentes. El primer componente comprende, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y al menos un producto precursor de un colorante oxidante. El segundo componente comprende, en un vehículo cosmético, al menos un medio oxidante. Estos componentes se presentan preferentemente en compartimientos separados y se expenden juntos en un embalaje común (kit). Poco antes de su uso, ambos componentes se mezclan.

En la forma de realización del método de la invención que se usa como método para decolorar el cabello por oxidación en un solo paso, el ácido alfa-lipoico o sus derivados se usa como componente de un producto cosmético que comprende, en un vehículo cosmético, adicionalmente al

menos un medio oxidante y al menos un intensificador de decoloración.

Los productos decolorantes oxidantes del cabello de esta forma de realizaxión son preferentemente productos de dos o de tres componentes. El primer componente comprende, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y opcionalmente al menos un intensificador de decoloración. El intensificador de decoloración también se puede presentar en forma separada del ácido alfa-lipoico o sus derivados, p. ej. en forma de polvo, como pasta deshidratada o aceite deshidratado. De esta manera se obtiene un producto tricomponente. El último componente comprende, en un vehículo cosmético, al menos un medio oxidante. Se prefiere ofrecer todos los componentes separados entre sí, en respectivos compartimientos y en un embalaje común (kit). Poco antes de su uso, todos los componentes se mezclan entre sí.

Los productos multicomponentes que se han descripto para llevar a la práctica el método de la invención pueden presentarse en una unidad de embalaje. La unidad de embalaje puede comprender al menos un recipiente que contiene el segundo objeto de la invención o puede comprender al menos dos recipientes, donde un primer recipiente contiene un medio cosmético oxidante que comprende, en un vehículo cosmético, al menos un medio oxidante y un segundo recipiente contiene un medio cosmético contenido en un

vehículo cosmético y opcionalmente un tercer recipiente que contiene al menos un intensificador de decoloración incluido en un vehículo cosmético. Todos los recipientes también pueden ser cámaras de un recipiente de varias cámaras.

Para el tercer objeto de la invención rige lo mismo que se ha dicho para el primero y el segundo objeto.

Los siguientes ejemplos están destinados a explicar el objeto de la presente invención, aunque sin limitarlo.

EJEMPLOS

Las siguientes recetas se prepararon aplicando métodos de preparación conocidos. Para ello se usaron los siguientes productos comerciales como materias primas:

Hydrenol® D Alcohol graso-C₁₆-C₁₈; (denominación INCI: Cetearylalcohol) (Cognis Alemania)

Lorol® techn. Alcohol graso-C₁₂-C₁₈; (denominación INCI: Coconut-alcohol) (Cognis Alemania)

Stenol®16/18 Alcohol graso-C₁₆-C₁₈; (denominación INCI: Cetearylalcohol) (Cognis)

Lorol®16 denominación INCI: Cetylalcohol (Cognis)

Eumulgin® B1 Cetilestearilalcohol con 12 unidades EO (denominación INCI: Ceteareth-12) (Cognis, Alemania)

Eumulgin® B2 Cetilestearilalcohol con aprox. 20 unidades EO (denominación INCI: Ceteareth-20) (Cognis, Alemania)

Edenor® C₁₄ Ácido mirístico (denominación INCI: Myristic Acid) (Cognis)

Turpinal® SL Acido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (denominación INCI: Etidronic Acid, Aqua (agua)) (Solutia)

Plantapon® LGC Carboxilato de alquilpoliglucósido, sal sódica; 30 % sustancia activa (Cognis, Alemania)

Texapon® NSO UP Laurilétersulfato de sodio (27 % sustancia activa; INCI: Sodium Laureth Sulfate) (Fabricante : COGNIS)

Texapon®K14S70C Laurilmiristilétersulfato, sal de sodio (contiene aprox. 68% a 73% sustancia activa; denominación INCI: Sodium Myreth Sulfate) (Cognis)

Disponil® FES 77 IS Étersulfato de alcohol graso (aprox. 31-33% sustancia activa en agua; denominación INCI: Sodium Coceth-30 Sulfate) (Cognis)

Akypo® Soft 45 NV Ácido 2-(etoxilado de alcohol graso-C₁₂-C₁₄ (4.5 EO)-acético, sal de sodio; 21% sustancia activa; denominación INCI: Sodium Laureth-5 Carboxylate (KAO)

Gluadin® W 40 Hidrolizado de proteína de trigo (mínimo 40% sólido; Denominación INCI: Aqua (Water), Hydrolyzed Wheat protein, Sodium Benzoate, Phenoxietanol, Metilparabene, Propilparabene) (Cognis)

Plantacare®1200 UP -1.4-glucosido de alcohol graso-C₁₂-C₁₆ (contiene aprox. 50-53% sustancia activa; Denominación INCI: Lauryl Glucoside, Aqua (Water)) (Cognis)

Lamesoft® PO 65 Mezcla de alquilpoliglucósido y monoglicérido de ácido oleico (aprox. 65-70% sólido; denominación INCI: Coco-Glucoside, glyceryl Oleate, Aqua (Cognis)

Aculyne® 33 30 % en peso sustancia activa en agua (denominación INCI: Acrilates Copolimer) (Rohm & Haas)

DOW Corning® DB 110 A Emulsión de silicona moiónica (10 % en peso sustancia activa) (denominación INCI: Dimethicone) (Dow Corning)

Aristoflex® AVC Copolímero de vinilpirrolidona y acriloldimetiltaurato de amonio; (denominación INCI: Ammonium acriloyldimetiltaurate/VP Copolimer, t-Butyl Alcohol) (Clariant)

Polymer® W 37194 Aprox. 20% en peso sustancia activa en agua; denominación INCI: Acrilamidopropiltrimonium Chloride/Acrilates Copolimer (Stockhausen)

Cremophor® A 25 Alcohol graso-C₁₆-C₁₈ etoxilado con 25 unidades etilenóxido (denominación INCI: Ceteareth-25) (BASF)

1. Efecto

1.1 Preparación de las formulaciones de ensayo

Se prepararon las siguientes recetas:

Tabla 1: Recetas de cremas

	T-0 (Comparación	T-1 (según la invención)
Hydrenol® D	9,00	9,00
Lorol® techn.	3,00	3,00
Eumulgin® B1	0,50	0,50
Eumulgin® B2	0,50	0,50
Ác.isoesteárico	2,00	2,00
Edenor® C ₁₄	0,50	0,50
Plantapon® LGC	5,00	5,00
Texapon® NSO UP	7,00	7,00
Hidróx.potasio50%	1,20	1,20
Amoniaco 25%	5,50	5,50
Ác. Ascórbico	0,40	0,40

Turpinal® SL	0,20	0,20
Sulfito de sodio	0,50	0,50
Silicato sodio 40/42	0,50	0,50
Ácido alfa-lipoico	-	1,00
Agua	ad. 100	ad. 100

Tabla 2: Producto cosmético oxidante

	T-2
Ác. dipicolínico	0,10
Pirofosfato disódico	0,03
Turpinal® SL	1,50
Texapon® NSO UP	2,00
Aculyn® 33 ^a	12,00
Peróxido hidrógeno 50%	12,00
DOW Corning® DB 110 A	0,07
Amoniaco 25%	0,62
Agua	ad. 100

1.2 Tratamiento del cabello

Las formulaciones de la crema T-0 (sin ácido alfa-lipoico) y T-1 (con 1,0% ácido alfa-lipoico) se mezclaron en una relación de peso de 1:1 con el producto cosmético oxidante T-2. Esta mezcla se aplicó sobre mechas de cabello (Kerling Euro-Naturhaar 6/0) en una relación de peso con el cabello de ensayo de 4 a 1 durante 30 min a 32°C. A continuación, las mechas de cabello fueron enjuagadas con agua y secadas. La operación se repitió 3 veces.

1.3 Determinación del grado de perjuicio para el cabello.

El daño provocado por el tratamiento capilar en las mechas de cabello se cuantificó por medio de dos métodos independientes:

1.3.1 Análisis de aminoácidos

Después de hidrólisis ácida total del cabello de ensayo (tratado o no tratado) se determinó la composición de aminoácidos por cromatografía de intercambio iónico. Es conocido, que el daño provocado por la oxidación en las proteínas del cabello se manifiesta particularmente en la formación ácido cisteico a partir de cisteína. Con respecto al contenido total de aminoácidos, se determinó un contenido de ácido cisteico de 0,39 mol-% en el cabello no tratado. Después del tratamiento con T-0/T-2 este valor subió a 1,20 mol-%; en cambio, con T-1/T-2 sólo subió a 0,85 mol%. Usando 0,5 % ácido alfa-lipoico (referido a la mezcla usada) se comprobó una reducción de 43% del daño capilar.

1.3.2 Ángulo de contacto según Wilhelmy

Este método se aplicó como se describe en la bibliografía (Molina R et al: Chemical modifications on human hair studies by means of contact angle determination. J. Coll. Int. Sci., 2001, 237, 40-46).

El ángulo de contacto del cabello no tratado era de $102,4^{\circ} \pm 1,4^{\circ}$ y después de aplicar tres veces el tratamiento con T-0/T-2, descrito en 1.2 bajó a $75,8^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$. Con esto se demostró, según lo esperado, una reducción de la hidrofobia. Después de los tres tratamientos con T-1/T-2 descritos en 1.2, se midió un valor de $80,5^{\circ} \pm$

1,9°. Esto demostró que la superficie del cabello había sido protegida significativamente de las consecuencias del tratamiento oxidante por el uso de 0,5 % ácido alfa-lipoico (referido a la mezcla aplicada).

1.3.3. Medición del trabajo de peinado

Se lavaron mechas de cabello (Kerling 6/0) con 4% laurilsulfato sódico y se peinó manualmente 3 veces. Antes de aplicar la formulación de ensayo las mechas se peinaron 10x automáticamente y se determinó la potencia aplicada con el force transfer type U1A (Hottinger Baldwin, Alemania). Después de aplicar las mezclas T0/T-2 o T-1/T-2 se repitieron las mediciones. Se trataron y se midieron 20 mechas de cabello por vez. El valor del trabajo de peinado fue, en cada caso, la media aritmética.

Tabla 3: Trabajo de peinado en mojado

	Trabajo peinado, antes [mJ]	Trabajo de peinado, después [mJ]
T-0/T-1: 0% ácido alfa-lipoico	60	122
T-1/T-2: 0.5% ácido alfa-lipoico	69	102

Los datos de la Tabla 3 muestran que el ácido alfa-lipoico reduce un 56% el aumento del trabajo de peinado.

1.3.4. Análisis termoanalítico

La calorimetría diferencial se llevó a cabo con DSC 7 (Perkin Elmer, USA). Aprox. 5-10 mg de las respectivas muestras de cabello fueron encerradas en cápsulas de acero con 50µl agua y calentadas a un ritmo de 10°C por minuto a 170°C. La energía térmica se marcó en forma paralela a una muestra de referencia. La temperatura de desnaturalización se determinó a partir de del pico máximo de la curva calorimétrica. Las mezclas T0/T-2 o T-1/T-2 se aplicaron tres veces. Los valores de la tabla 4 corresponden a la media aritmética de 5 mediciones.

Tabla 4: Temperaturas de desnaturalización

	Temperatura de desnaturalización[°C]
T-0/T-1:	
0% ácido alfa-lipoico	151,8 +/- 0,3
T-1/T-2:	
0.5% ácido alfa-lipoico	153,4 +/- 0,3

La temperatura de desnaturalización depende de la densidad de las uniones transversales de cistina en las proteínas de matriz (Wortmann J.F. et al., J. Cosmet. Sci. 53 (2002) 219-228). Por lo tanto, los valores aumentados en presencia de ácido alfa-lipoico (Tabla 4) están en consonancia con la ruptura de las uniones transversales de cistina provocada por la oxidación (véase 1.3.1.).

1.4 Ensayo de almacenamiento de las cremas

Se almacenó una muestra de crema T-1 con un valor pH de 10 a temperatura ambiente y otra muestra con un valor pH de 10 a 40°C. Después del almacenamiento se recuperó 98% del ácido alfa-lipoico usado de cada muestra. Aún en presencia de 0,5 % en peso de sulfito de sodio, en ninguna de las dos muestras se comprobó reducción del ácido alfa-lipoico para dar ácido dihidrolipoico.

2. Ejemplos de recetas

Salvo indicación en contrario, las cantidades se indican en % en peso referido al peso total de la respectiva receta.

2.1 Producto decolorante

Los productos decolorantes B1, B2 y B3 comprenden respectivamente una crema decolorante y un correspondiente revelador, así como un intensificador de decoloración. Para preparar el compuesto decolorante listo para usar se incorporaron 50 g del intensificador de decoloración en 50 g de la correspondiente crema decolorante. Mientras se agitaba, se agregaron 20 g del correspondiente revelador. Después de aplicación sobre cabello y un período de acción de 30 minutos se observó, después de enjuagar y secar, una decoloración sobresaliente.

2.1.1 Crema decolorante

	B1	B2	B3
Stenol 1618	10,00	10,00	10,00
Lorol tecn.	3,00	3,00	3,00
Eumulgin B2	3,00	3,00	3,00
Sulfato de amonio	1,00	1,00	1,00

Turpinal SL	0,20	0,20	0,20
Gluadin W 40	4,00	4,00	4,00
Amoniaco 25%	0,62	0,62	0,62
Ácido alfa-lipoico	0,10	0,50	1,00
Agua	Ad. 100	ad. 100	ad. 100

2.1.2 Revelador

	B1	B2	B3
Lorol tecn.	3,60	3,60	3,60
Eumulgin B2	0,90	0,90	0,90
Disponil FES 77 IS	2,25	2,25	2,25
Peróxido de hidrógeno 50%	24,0	24,0	24,0
Turpinal SL	1,50	1,50	1,50
Aculyn 33 ^a	15,0	15,0	15,0
Agua	ad. 100	ad. 100	ad. 100

2.1.3 Intensificadores de decoloración

$$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8: 96$$

Aerosil 200: 4

2.2 Colorantes oxidantes

Los colorantes F1 a F16 comprenden una crema colorante y un revelador correspondiente, respectivamente. Para preparar el colorante listo para usar se agitaron para mezclar 50 g de la crema colorante con 50 g del correspondiente revelador. Después de ser aplicado sobre cabello, y un período de acción de 30 minutos se observaron, después de enjuagar y secar, resultados de teñido sobresalientes.

2.2.1 Cremas colorantes

[illegible]

Lamesoft PO 65	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Akypo Soft 45 NV	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Texapon K 14 S 70%	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
Amoniaco 25%	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50
Turpinal SL	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Sulfato de p-toluilendiamina	2,50	0,40	0,30	0,05	0,30	2,50	0,40	0,30
Resorcina	0,40	0,10	1,00	0,02	0,03	0,40	0,10	1,00
2,4-diaminofenoxietanol 2HCl	2,00	-	-	-	-	2,00	-	-
2-metilresorcina	-	1,00	0,03	-	0,50	-	1,00	0,03
Sulfato de 2,4,5,6-tetraminopirimidina	-	1,50	-	-	-	-	1,50	-
bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano 2HCl	-	0,06	-	-	-	-	0,06	-
m-aminofenol	-	-	0,01	0,03	0,02	-	-	0,01
4-clororesorcina	-	-	0,60	0,01	0,10	-	-	0,60
Ac. ascórbico	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sulfito de sodio 96%	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Ácido α-lipoico	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20	1,00	1,00	0,50
Agua	< _____ ad. 100							

	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16
Cetearilalcohol	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Lorol	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Eumulgin B2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ac. Ascórbico	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Sulfito de sodio 96%	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Turpinal SL	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Gluadin W 40.	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Amoniaco 25%	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Resorcina	0,10	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Sulfato de p-toluilendiamina	0,15	0,70	1,80	0,15	0,70	1,80	0,70	1,80
4-clororesorcina	0,03	0,02	0,50	0,03	0,02	0,50	0,02	0,50

Resorcina	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
4-clororesorcina	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
2-metilresorcina	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
m-aminofenol	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Agua	<---		--		ad	100-		---	

2.3.2 Revelador

Ácido dipicolínico	0,10
Pirofosfato disódico	0,03
Turpinal SL	1,50
Texapon NSO UP	2,00
Aculyn 33A	12,00
Peróxido de hidrógeno 50%	12,00
Agua	ad. 100

2.4 Procedimiento con tratamiento previo

Se suministraron las siguientes tinturas para el tratamiento previo:

	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4	Ti5	Ti6	Ti7
D-Panthenol 75 %	0,20	0,20	0,10	0,20	0,20	0,10	0,20
Allantoina	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cremophor A25	0,20	-	-	0,20	-	-	-
Etanol	40,00	15,00	24,00	40,00	15,00	24,00	15,00
Aristoflex AVC	-	0,40	-	-	0,40	-	0,40
Mentol, natural	-	0,01	-	-	0,01	-	0,01
Aceite de castor hidrogenado PEG-40	-	0,50	0,30	-	0,50	0,30	0,50
Urea técnica 46 % N	-	-	5,00	-	-	5,00	-
Vitamina E Acetato	-	-	0,30	-	-	0,30	-
D,L-α-bisabolol	-	-	0,10	-	-	0,10	-
Ác. A-lipoico	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	0,50	2,00
Agua	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100	ad. 100

	Ti8	Ti9	Ti10	Ti11
Cutina GMS-V	0,3	0,3	0,2	0,2

Dehyquart F 75	0,8	0,8	1,0	1,0
Lanette O	4,0	4,0	3,0	3,0
Eumulgin B2	0,2	0,2	0,3	0,3
Parafina líquida	0,8	0,8	-	-
Varisoft W 575 PG	-	-	4,0	4,0
Isopropilmiristato	-	-	1,0	1,0
Tego Amid S 18	-	-	0,3	0,3
Salcare SC 96	-	-	0,6	0,6
Ácido cítrico	-	-	0,4	0,4
D-Pantenol	-	-	0,2	0,2
Ajidew NL 50	-	-	1,0	1,0
Dehyquart A CA	3,0	3,0	-	-
Ácido láctico	0,5	0,5	-	-
Fenoxietanol	0,4	0,4	0,3	0,3
ADM 8020 VP de Wacker-Belsil	0,9	0,9	-	-
Ácido α-lipoico	0,1	0,3	0,1	0,2
Agua	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

Una trenza de cabello (Kerling Euronaturhaar 6/0) fue sumergida en una de las tinturas mencionadas más arriba, permaneció allí durante 3 minutos y fue retirada de la tintura. La trenza no fue enjuagada, sino secada con ligeros toque con un una toalla. A continuación se aplicaron 20 g del colorante F1 (véase punto 2.2) sobre la trenza y después de un período de 30 minutos se la volvió a enjuagar. La trenza se secó.

2.5 Ejemplos de productos para tratamiento previo y posterior

2.5.1 Champú protector para tratamiento previo y posterior

	1	2	3	4
Texapon N 70	15,0	15,0	15,0	15,0
Arlypon F			1,0	1,0

antil 141 L			1,0	1,0
Gluadin WQ			0,3	0,3
Dow Corning 193 fluid			0,5	0,5
Benzoato sódico	0,5	0,5	0,5	0,5
Dehyton PS	6,0	6,0	6,0	6,0
Ácido salicílico	0,2	0,2	0,2	0,2
Euperlan PK 3000 AM	2,0	2,0		
D-Panthenol	0,1	0,1		
Amida de ác. Nicotínico	0,1	0,1		
Cetiol HE	0,3	0,3	1,5	1,5
Cremophor CO 40			2,0	2,0
Poliquaternium 10	0,2	0,2	0,5	0,5
Cloruro de sodio	1,5	1,5	0,3	0,3
ácido alfa-lipoico	0,1	0,5	0,05	0,2
Agua	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

2.5.2 Tónico abrillantador para proteger el cabello después del tratamiento

	1	2	3	4
Dehyquart A CA	1,0	1,0	-	-
Poliquart H 81	2,0	2,0	-	-
Cremophor CO 40	2,0	2,0	-	-
Fenoxietanol	0,4	0,4	-	-
ácido cítrico	0,5	0,5	-	-
Isopropanol	-	-	6,0	6,4
Dow Corning 200 fluid	-	-	2,0	2,0
n-butano	-	-	91,5	91,5
ácido alfa-lipoico	0,1	0,5	0,5	0,1
agua	Ad 100	Ad 100	-	-

REIVINDICACIONES

1. Uso de ácido alfa-lipoico y/o sus derivados,
 - para reducir el daño producido en el cabello por la oxidación,
 - para reducir la irritación del cuero cabelludo,
 - para mitigar sensaciones desagradables en el cuero cabelludo, como particularmente escozor o picazón, respectivamente dentro de un tratamiento oxidante del cabello.
2. Producto que contiene, en un vehículo cosmético, una combinación de (i) al menos un medio oxidante y (ii) al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados.
3. Producto de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque contiene 0,001 a 5,0 % en peso, referido al peso del producto listo para usar, de compuestos seleccionados del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados.
4. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado porque contiene adicionalmente al menos un componente modificador del color.
5. Producto de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el componente modificador del color se selecciona de:
 - (a) al menos un producto precursor de un colorante oxidante del tipo de los componentes de

revelado y opcionalmente también al menos un componente de acople

y/o

(b) productos precursores de un colorante oxidante

y/o

(c) al menos un colorante de acción directa

y/o

(d) al menos un precursor de colorantes análogos de los naturales

y/o

(e) al menos un intensificador de decoloración.

6. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque contiene adicionalmente al menos un agente tensioactivo.

7. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque, el medio oxidante es peróxido de hidrógeno y/o al menos un producto de adición de peróxido de hidrógeno en compuestos inorgánicos u orgánicos.

8. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque contiene 1,0 a 10,0 % en peso, referido al peso del producto listo para usar, de medio oxidante.

9. Método para el tratamiento del cabello por oxidación, en el cual se aplica sobre el cabello una sustancia cosmética oxidante que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un medio oxidante que después de un período de acción se retira enjuagando el cabello, caracterizado porque

- inmediatamente antes de aplicar la sustancia cosmética oxidante se aplica un producto cosmético que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y después de un período de acción opcionalmente se vuelve a retirar por enjuague y/o

- la sustancia cosmética oxidante contiene adicionalmente al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados.

10. Unidad de envase caracterizada porque comprende, en un primer recipiente, un medio cosmético oxidante que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un medio oxidante y en un segundo recipiente, un medio cosmético que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados.

TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO DEL CABELLO

(57) RESUMEN

Durante un tratamiento capilar oxidante los ácidos alfa-lipoicos y sus derivados son particularmente apropiados para reducir el deterioro del cabello y la irritación del cuero cabelludo. Por medio de un método para el tratamiento del cabello por oxidación, en el cual se aplica en el cabello una sustancia cosmética oxidante que contiene, en un vehículo cosmético, al menos una sustancia oxidante y después de un período de acción se retira enjuagando el cabello, donde inmediatamente antes de aplicar el medio cosmético oxidante se aplica una sustancia cosmética que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y después de un período de acción opcionalmente se retira enjuagando el cabello y/o las sustancias cosméticas oxidantes contienen además, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados fue posible reducir exitosamente los daños en el cabello causados el proceso oxidante y también reducir la irritación del cuero cabelludo.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Referencia Internacional <i>PCT/EP 2007/004129</i>
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD INV. <i>A61K8/46 A61Q5/10</i>		
Según la clasificación internacional de patentes (IPC) o las clasificaciones nacional e IPC		
B. ÁMBITOS INVESTIGADOS Material mínimo investigado (Sistema de clasificación y símbolos de clasificación) <i>A61K A61Q</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</i>		
C. ANTECEDENTES CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría	Denominación de la publicación, así como, de ser requerido, indicación de los pasajes relevantes	Con referencia a reivindicación N°
X Y	<i>DE 102 29 995 A1 (BEIERSDORF AG)</i> <i>15 de enero de 2004 (2004.01.15)</i> <i>párrafos [0035], [0087], [0090], [0097], [0106],</i> <i>reivindicaciones 1, 3, 6, 7</i>	 <i>1, 9</i> <i>2-8, 10</i>
Y	<i>WO 01/93824 A (BASF ET AL.)</i> <i>13 de diciembre de 2001 (2001.12.13)</i> <i>página 9, renglón 24; reivindicaciones</i>	 <i>2-8, 10</i>
A	<i>EP 1 048 289 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH)</i> <i>2 de noviembre de 2000 (2000.11.02)</i> <i>página 9, renglones 8, 9; reivindicaciones 1, 6</i>	 <i>1-10</i>
A	<i>DE 44 19 783 A1 (ASTA MEDICA AG)</i> <i>7 de diciembre de 1995 (1995.12.07)</i> <i>reivindicaciones</i>	 <i>1-10</i>
-----//-----		
☒ Otras publicaciones están listadas en la continuación del campo C ☒ Ver familia de patentes en el anexo		
"A"	Categorías particulares indicadas en publicaciones de 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	
"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	
"&"	publicación que es miembro de la misma familia	
Fecha de finalización de la búsqueda internacional <i>8 de agosto de 2007</i>		Fecha de envío del Informe de Búsqueda Internacional <i>16/08/2007</i>
Nombre y Código Postal de ISA 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		Funcionario Apoderado <i>Boeker, Ruth</i>

C. (continuación) ANTECEDENTES CONSIDERADOS RELEVANTES		FORMA 2007/004123
Categoría	Denominación de la publicación, así como, de ser requerido, indicación de los pasajes relevantes	Con referencia a reivindicación N°
A	DE 43 28 871 A1 (BEIERSDORF AG) 2 de marzo de 1995 (1995.03.02) reivindicaciones; ejemplo 12	1-10

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL					Referencia Internacional	
Detalle de publicaciones que pertenecen a la misma familia de patentes					PCT/EP 2007/004129	
Documentos de Patente citados en el Informe de Búsqueda			Fecha de la publicación	Miembros de la familia de patentes		Fecha de la publicación
DE	10229995	A1	15.01.2004	NINGUNO		
WO	0193824	A	13.12.2001	AT	320823	T 15.04.2006
				AU	7055401	A 17.12.2001
				DK	1294353	T3 10.07.2006
				EP	1294353	A1 26.03.2003
				ES	2259034	T3 16.09.2006
				JP	2003536115	T 25.11.2003
				PT	1294353	T 31.07.2003
				US	2003180337	A1 25.09.2003
EP	1048289	A	02.11.2000	DE	19919089	A1 23.11.2000
DE	4419783	A1	07.12.1995	NINGUNO		
DE	4328871	A1	02.03.1995	WO	9505852	A1 02.03.1995
				EP	0721347	A1 17.07.1996
				JP	9501925	T 25.02.1997

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HENKEL AG & CO. KGAA
VTP Patente
40191 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 10 July 2008 (10.07.2008)
Applicant's or agent's file reference H 07029 WO
International application No. PCT/EP2007/004129

IMPORTANT NOTIFICATION
International filing date (day/month/year) 10 May 2007 (10.05.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN Henkelstr. 67 40589 Düsseldorf Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☒ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address HENKEL AG & CO. KGAA Henkelstr. 67 40589 Düsseldorf Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The above change has also been recorded in respect of the address for correspondence, as indicated in the addressee box at the top of this form.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☒ the designated Offices concerned	
☐ the International Searching Authority	☐ the elected Offices concerned	
☐ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Nissen Diana e-mail Diana.Nissen@wipo.int Telephone No. +41 22 338 80 54
---	--

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HENKEL AG & CO. KGAA
VTP Patente
40191 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 29 August 2008 (29.08.2008)
Applicant's or agent's file reference H 07029 WO
International application No. PCT/EP2007/004129

IMPORTANT NOTIFICATION
International filing date (day/month/year) 10 May 2007 (10.05.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address DÖRING, Thomas Waldstr. 1 41542 Dormagen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☐ the name	☒ the address
☐ the nationality		
☒ the residence		
Name and Address DÖRING, Thomas 15101 N Scottsdale Rd Scottsdale, AZ 85254 United States of America	State of Nationality DE	State of Residence US
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☒ the designated Offices concerned	
☐ the International Searching Authority	☐ the elected Offices concerned	
☐ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Aumaitre Chantal e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
Facsimile No. +41 22 338 89 75	

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HENKEL AG & CO. KGAA
VTP Patente
40191 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 29 August 2008 (29.08.2008)
Applicant's or agent's file reference H 07029 WO
International application No. PCT/EP2007/004129

IMPORTANT NOTIFICATION
International filing date (day/month/year) 10 May 2007 (10.05.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address KAINZ, Sabine Walter-Karentz-Str. 3 47447 Moers Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☒ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address BABIEL, Sabine Walter-Karentz-Str. 3 47447 Moers Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☒ the designated Offices concerned	
☐ the International Searching Authority	☐ the elected Offices concerned	
☐ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Aumaitre Chantal
Facsimile No. +41 22 338 89 75	e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05

(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
13. Dezember 2007 (13.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/140856 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
A61K 8/46 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004129

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2007 (10.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 027 036.3 8. Juni 2006 (08.06.2006) DE
10 2006 038 449.0 16. August 2006 (16.08.2006) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DÖRING, Thomas** [DE/DE]; Waldstr. 1, 41542 Dormagen (DE). **BROCKMANN, Claudia** [DE/DE]; Waldenburger Weg 15, 40627 Düsseldorf (DE). **KAINZ, Sabine** [DE/DE]; Walter-Kar-entz-Str. 3, 47447 Moers (DE). **HOLLENBERG, Detlef** [DE/DE]; Fliederweg 31, 40699 Erkrath (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BI, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, 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, LV, MC, MT, 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 Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OXIDATIVE HAIR TREATMENT WITH REDUCED HAIR DAMAGE

(54) Bezeichnung: OXIDATIVE HAARBEHANDLUNG MIT VERRINGERTER HAARSCHÄDIGUNG

(57) Abstract: During oxidative hair treatment, α -lipoic acids and their derivatives are particularly well suited for reducing hair damage and irritation of the scalp. By means of a method for oxidative hair treatment in which an oxidative cosmetic substance, containing at least one oxidation substance in a cosmetic carrier, is applied to the hair and rinsed off after an exposure time, wherein - a cosmetic substance containing at least one compound from the group formed from α -lipoic acid and its derivatives in a cosmetic carrier is applied just before the application of the oxidative cosmetic substance and is also rinsed off after an exposure time, and/or with the oxidative cosmetic substances containing, in addition, at least one compound from the group formed from α -lipoic acid and its derivatives, - it was possible successfully to reduce hair damage caused by oxidative processes, as well as to reduce irritation of the scalp.

(57) Zusammenfassung: α -Liponsäure bzw. deren Derivate eignen sich hervorragend im Rahmen einer oxidativen Haarbehandlung zur Verringerung der Haarschädigung und zur Reduzierung der Missempfindungen auf der Kopfhaut. Mittels eines Verfahrens zur oxidativen Haarbehandlung, in dem ein oxidatives kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel auf das Haar aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit vom Haar gespült wird, wobei - unmittelbar vor dem Auftragen des oxidativen kosmetischen Mittels ein kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, aufgetragen und gegebenenfalls nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird und/oder - das oxidative kosmetische Mittel zusätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, enthält, konnte erfolgreich die Haarschädigung durch die oxidativen Prozesse verringert, sowie das Kopfhautempfinden verbessert werden.

WO 2007/140856 A1

"Oxidative Haarbehandlung mit verringerter Haarschädigung"

Die vorliegende Erfindung betrifft die kosmetische Verwendung von α -Liponsäure und deren Derivate während der oxidativen Haarbehandlung zur Verringerung der Haarschädigung und zur Verbesserung des Kopfhautempfindens. Ein entsprechendes Verfahren zur oxidativen Haarbehandlung, sowie die darin verwendbaren Mittel sind ebenso Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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.

Die permanente, oxidative Färbung sowie die Haarbleiche und die Fixierung im Rahmen der Dauerwelle finden meist als oxidative Haarbehandlung in Gegenwart von Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxyd, statt. Das Oxidationsmittel erzielt hierbei leider nicht nur die erwünschte kosmetische Wirkung, sondern schädigt zusätzlich die Struktur des Haarkeratins. Das keratineigene Cystin oxidiert dabei zur Cysteinsäure, was sich negativ auf die Stabilität, die Haptik und die Optik der Haarfaser auswirkt. Derart geschädigtes Haar wirkt stumpf und spröde. In extremen Fällen kommt es sogar zum Haarbruch.

Darüber hinaus kommt während der oxidativen Haarbehandlung die Kopfhaut mit dem Oxidationsmittel in Berührung. Aus diesem Grunde spürt der empfindliche Proband während der oxidativen Haarbehandlung oftmals ein Missempfinden auf der Kopfhaut. Dieses Missempfinden wird meist als Stechen oder Jucken beschrieben.

Gemäß Druckschrift US-A-20030180337 kann α -Liponsäure zur Bekämpfung von oxidativen Schäden durch Bewitterung eingesetzt werden. Jedoch wird dort nicht die Anwendung von α -Liponsäure gemeinsam mit einem Oxidationsmittel im Rahmen einer oxidativen Haarbehandlung beschrieben.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die zuvor beschriebenen Nebenwirkungen oxidativer Haarbehandlungen bereits während der oxidativen Haarbehandlung zu verringern, ohne den Wirkungsgrad des oxidativen Kosmetikums, insbesondere bezüglich Farbtintensität, Farbechtheit, Aufhelleleistung bzw. Wellwirkung, zu verschlechtern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Aufgabe in hervorragendem Maße durch die Verwendung von α -Liponsäure gelöst wird. Die Wirkung entfaltet sich während der oxidativen Haarbehandlung.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die kosmetische Verwendung von α -Liponsäure und/oder deren Derivat,

- zur Verminderung der oxidativen Haarschädigung,
- zur Verringerung der Kopfhautirritation,
- zur Linderung sensorischer Missempfindungen auf der Kopfhaut, wie insbesondere Stechen oder Juckreiz,

jeweils im Rahmen einer oxidativen Haarbehandlung.

Die Verminderung der oxidativen Haarschädigung äußert sich beispielsweise in einer verbesserten Kämmbarkeit des Haars oder in einer Festigung der inneren Haarstruktur, d.h. eine verbesserte Bewahrung der natürlichen inneren Haarstruktur. Diese verbesserte Bewahrung der inneren Haarstruktur findet trotz gleichzeitiger oder direkt anschließender oxidativer Haarbehandlung statt.

Unter einer oxidativen Haarbehandlung wird erfindungsgemäß die Einwirkung eines oxidativen kosmetischen Mittels, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel, auf Haar definiert.

Die Oxidationsmittel im Sinne der Erfindung sind von Luftsauerstoff und von α -Liponsäure bzw. deren Derivaten verschieden und besitzen ein solches Oxidationspotenzial, das es ermöglicht, Disulfidbrücken innerhalb oder zwischen den Proteinen des Haarkeratins zu knüpfen, und/oder das natürliche Farbpigment Melanin oxidativ aufzuhellen und/oder ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp zu oxidieren.

Als Oxidationsmittel kommt bevorzugt Wasserstoffperoxyd und/oder mindestens ein Anlagerungsprodukt davon, insbesondere an anorganische oder organische Verbindungen, wie

beispielsweise Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Magnesiumpercarbonat, Natriumpercarbamid, Polyvinylpyrrolidon- n H_2O_2 (n ist eine positive ganze Zahl größer 0), Harnstoffperoxid und Melaminperoxid in Frage.

Erfindungsgemäß kann das oxidative kosmetische Mittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation des Substrats, wie beispielsweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder Melanin, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

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

Geeignete Enzyme sind z.B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxyd deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff *in situ* geringe Mengen Wasserstoffperoxyd erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation von Farbstoffvorprodukten sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z.B.

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

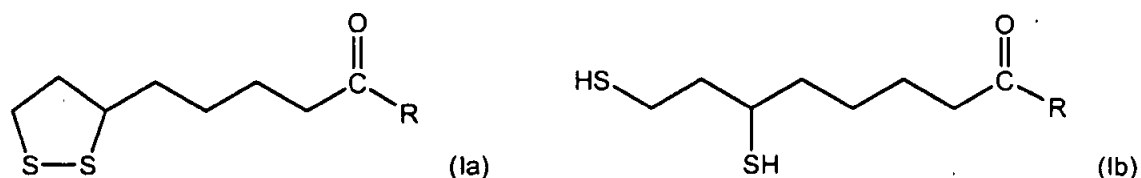
Das Oxidationsmittel ist bevorzugt in einer Menge von 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 3,0 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels, in dem oxidativen kosmetischen Mittel enthalten.

Die α -Liponsäure(derivate) werden bevorzugt unmittelbar vor oder während der oxidativen Haarbehandlung in Form eines Mittels, enthaltend in einem kosmetischen Träger α -Liponsäure (bzw. deren Derivat), verwendet.

Als unmittelbar vor der oxidativen Haarbehandlung versteht sich im Sinne der Erfindung eine Anwendung, an die sich direkt die oxidative Haarbehandlung anschließt, wobei das α -Liponsäure(derivat)-haltige Mittel zuvor vom Haar gespült oder bevorzugt auf dem Haar belassen wurde und das Haar bevorzugt noch naß ist oder zumindest eine fühlbare Restfeuchte besitzt. Beispiele für geeignete Vorbehandlungsmittel sind der Beispielsektion dieser Anmeldung unter den Punkten 2.4 und 2.5 zu entnehmen.

Alle Ausführungen erstrecken sich auf α -Liponsäure und/oder deren Derivate, das heißt auf die freie α -Liponsäure, auf Derivate der α -Liponsäure (worunter unter anderem als reduzierte Form der α -Liponsäure auch 6,8-Dimercaptooctansäure (Dihydroliponsäure) und deren Derivate fallen) sowie auf die Salzformen der entsprechenden α -Liponsäure-Verbindungen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen aus der Gruppe von α -Liponsäure bzw. deren Derivaten gehorchen bevorzugt der Formel (Ia) bzw. die jeweils reduzierte Form der Formel (Ib),



worin jeweils R für einen Rest

-NR'R'', worin R' und R' unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, eine (C₁ bis C₂₂)-Alkylgruppe, (C₂ bis C₂₂)-Alkenylgruppe, eine (C₁ bis C₂₀)-Hydroxyalkylgruppe, eine Sulfo-(C₁ bis C₆)-alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte (C₁ bis C₆)-Carboxyalkylgruppe, oder

-OM, worin M ein Wasserstoffatom, eine (C₁ bis C₂₂)-Alkylgruppe, (C₂ bis C₂₂)-Alkenylgruppe, eine (C₁ bis C₂₀)-Hydroxyalkylgruppe oder ein Äquivalent eines ein- oder mehrwertigen Kations bedeutet.

Als gegebenenfalls substituierte (C₁ bis C₆)-Carboxyalkylgruppe kommen bevorzugt solche (C₁ bis C₆)-Carboxyalkylfragmente in Frage, die sich von Aminosäuren oder Oligopeptiden (die bevorzugt aus 2 bis 10 Aminosäuren aufgebaut sind) ableiten. Bevorzugte Aminosäuren sind jeweils Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryprophan, Methionin, Serin, Threonin, Arginin, Lysin, Histidin, Cystein, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Glutamin.

Bevorzugte (C₁ bis C₂₂)-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, 16-Methylheptadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl.

Die erfindungsgemäßen (C₁ bis C₂₂)-Hydroxyalkylgruppen weisen eine oder mehrere Hydroxygruppen auf. Darunter fallen auch sogenannte Polyole sowie Glykoside.

Bevorzugte (C₁ bis C₂₂)-Alkenylgruppen sind Allyl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Octadec-9-en-1-yl (insbesondere das Z-Isomer), Octadeca-9,12-dien-1-yl (insbesondere das all-Z-Isomer), Octadeca-9,12,15-trien-1-yl (insbesondere das all-Z-Isomer).

Es ist bevorzugt, wenn gemäß Formel (Ia) bzw. (Ib) der Rest R für eine Gruppe -OM steht, in der M ein Wasserstoffatom oder ein Äquivalent eines ein- oder mehrwertigen Kations bedeutet.

Als besonders bevorzugte α -Liponsäureverbindungen eignen sich solche, die der Formel (Ia) gehorchen.

Wenn die Verbindungen der Formeln (Ia) bzw. (Ib) als Säure vorliegen (R = -OM), bedeutet der Rest M ein Wasserstoffatom. Das Fragment -COOM der Formel (Ia) bzw. (Ib) (mit R = -OM) bildet in diesem Fall eine Carboxylgruppe. Wenn die Verbindungen der Formeln (Ia) bzw. (Ib) als Salz vorliegen, steht M des Rests R für ein Äquivalent eines ein- oder mehrwertigen Kations. Das ein- oder mehrwertige Kation M^{z+} mit einer Ladungszahl z von eins oder höher dient lediglich aus Gründen der Elektroneutralität zur Kompensation der einfach negativen Ladung des bei Salzbildung vorliegenden Carboxylatfragments -COO⁻ in Formel (Ia) bzw. (Ib). Das dafür zu

verwendende Äquivalent des entsprechenden Kations beträgt $1/z$. Das Fragment $-\text{COOM}$ ($R = -\text{OM}$) der Formeln (Ia) bzw. (Ib) steht im Fall der Salzbildung für die Gruppe: $-\text{COO}^- \frac{1}{z} (\text{M}^{z+})$.

Als ein- oder mehrwertige Kationen M^{z+} kommen prinzipiell alle physiologisch verträglichen Kationen in Frage. Insbesondere sind dies Metallkationen der physiologisch verträglichen Metalle aus den Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIb, VIa oder VIII des Periodensystems der Elemente, Ammoniumionen, sowie kationische organische Verbindungen mit quaterniertem Stickstoffatom. Letztere werden beispielsweise durch Protonierung primärer, sekundärer oder tertiärer organischer Amine mit einer Säure, wie z.B. mit Verbindungen der Formel (I) in ihrer sauren Form, oder durch permanente Quaternisierung besagter organischer Amine gebildet. Beispiele dieser kationischen organischen Ammoniumverbindungen sind 2-Ammonioethanol und 2-Trimethylammonioethanol. M steht in Formel (Ia) bzw. (Ib) bevorzugt für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein Alkalimetallion, für ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions oder ein halbes Äquivalent eines Zinkions, besonders bevorzugt für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein Natriumion, ein Kaliumion, $\frac{1}{2}$ Kalziumion, $\frac{1}{2}$ Magnesiumion oder $\frac{1}{2}$ Zinkion.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, ausgewählt aus α -Liponsäure und/oder deren reduzierte Form (6,8-Dimercaptooctansäure), jeweils in Form der freien Säure und/oder in Salzform. Ganz besonders bevorzugt eignet sich α -Liponsäure (Formel (Ia): $R = -\text{OM}$) in Form der freien Säure bzw. in Salzform.

Die erfindungsgemäß verwendete α -Liponsäure bzw. deren Derivat trägt ein chirales Zentrum am Kohlenstoffatom der sechsten Position des Kohlenstoffgerüsts. Für die erfindungsgemäße Verwendung ist die Stereochemie der α -Liponsäure bzw. die Stereochemie des Derivats unwesentlich. Folglich können die enantiomerenreinen Formen als auch beliebige Mischungen der Enantiomeren (wie insbesondere Racemate) erfindungsgemäß verwendet werden.

Die α -Liponsäure bzw. deren Derivate sowie jeweils deren reduzierte Formen werden bevorzugt in einem kosmetischen Träger verwendet. Als kosmetische Träger eignen sich erfindungsgemäß besonders Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die insbesondere für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Inhaltsstoffe in eine pulverförmige oder auch tablettenförmige Formulierung zu integrieren, welche vor der Anwendung in Wasser gelöst wird. Die kosmetischen Träger können insbesondere wässrig oder wässrig-alkoholisch sein.

Ein wässriger kosmetischer Träger enthält mindestens 50 Gew.-% Wasser.

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

Bei einer gleichzeitigen Anwendung des oxidativen kosmetischen Mittels und einem kosmetischen Mittel, enthaltend α -Liponsäure bzw. deren Derivate, können beide Mittel, gegebenenfalls erst unmittelbar vor der Anwendung, miteinander gemischt werden, oder nacheinander ohne Zwischenspülschritt auf das Haar aufgebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäß verwendete oxidative kosmetische Mittel daher zusätzlich α -Liponsäure und/oder deren Derivate.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung sind kosmetische Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger eine Kombination aus

- (i) mindestens einem Oxidationsmittel und
- (ii) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird.

Entsprechende α -Liponsäure(derivate) und deren bevorzugte Vertreter wurden bereits im Rahmen der Ausführungen zum ersten Erfindungsgegenstand genannt.

Bevorzugte kosmetische Träger sind die des ersten Erfindungsgegenstandes.

Entsprechende Oxidationsmittel und deren bevorzugte Vertreter wurden ebenfalls im Rahmen des ersten Erfindungsgegenstandes definiert.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel enthalten die Verbindungen, ausgewählt aus Verbindungen der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, das erfindungsgemäße Mittel im Rahmen einer Farbveränderung der Haare, zu verwenden. Zu diesem Zweck enthalten die kosmetischen Mittel zusätzlich mindestens eine farbverändernde Komponente.

Die farbverändernde Komponente wird wiederum bevorzugt ausgewählt

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

und/oder

(b) aus Oxofarbstoffvorprodukten

und/oder

(c) aus mindestens einem direktziehenden Farbstoff

und/oder

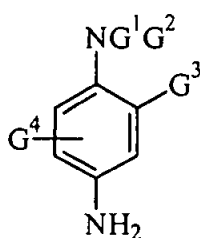
(d) aus mindestens einer Vorstufe naturalogener Farbstoffe

und/oder

(e) aus mindestens einem Bleichverstärker.

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

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



(Ent1)

wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;

- G^2 steht für ein Wasserstoffatom, 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 oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G^3 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, 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 -Hydroxyalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Acetylaminoalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Mesyloaminoalkoxyrest oder einen C_1 - bis C_4 -Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G^4 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest oder
- wenn G^3 und G^4 in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C_1 - bis C_4 -Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C_1 - bis C_4 -Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (Ent1) sind insbesondere die Aminogruppen, C_1 - bis C_4 -Monoalkylaminogruppen, C_1 - bis C_4 -Dialkylaminogruppen, C_1 - bis C_4 -Trialkylammoniumgruppen, C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

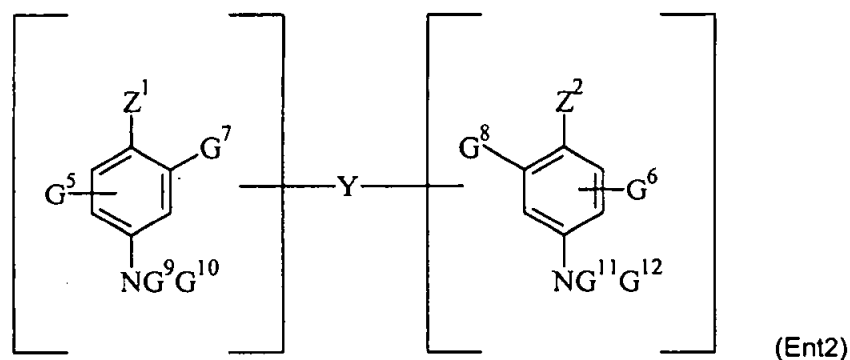
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (Ent1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, β -

hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β -Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β -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 (Ent1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β -Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

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 Mitteln gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (Ent2) 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_8 -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,

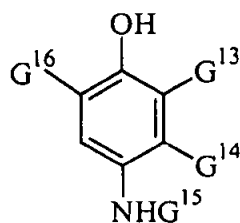
- G^5 und G^6 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- G^7 , G^8 , G^9 , 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 (Ent2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (Ent2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

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

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (Ent2) sind insbesondere: N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methylaminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

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

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



(Ent3)

wobei:

- G¹³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C₁- bis C₄)-alkylaminorest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkyl-(C₁-bis C₄)-aminoalkylrest oder einen (Di-C₁- bis C₄-Alkylamino)-(C₁- bis C₄)-alkylrest, und
- G¹⁴ steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest oder einen C₁- bis C₄-Cyanoalkylrest,
- G¹⁵ steht für Wasserstoff, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G¹⁶ steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

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

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

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (Ent3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,β-dihydroxyethyl)-phenol 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.

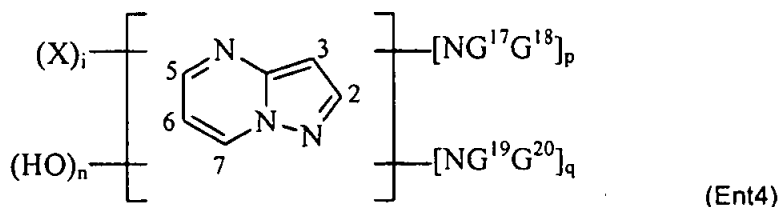
Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterozyklischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

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-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

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

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

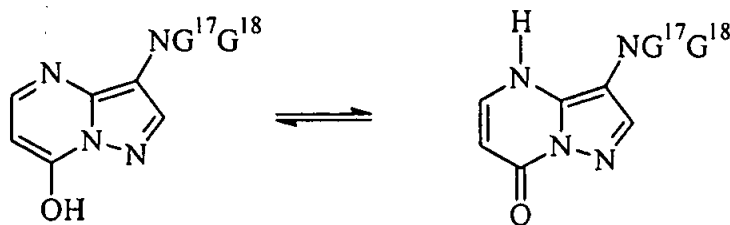


wobei:

- 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 $C_4)$ -hydroxyalkylaminoalkylrest, einen Aminorest, einen C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder Di- $(C_1$ - bis $C_4)$ -hydroxyalkylaminorest, 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 $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$ und $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$ 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 (Ent4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

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



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

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

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

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

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

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-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-Diaminophenoxy-ethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methoxy-5-methylphenyl}amino)ethanol, 2-({3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,5-dimethylphenyl}amino)ethanol, 2-[3-Morpholin-4-ylphenyl]amino]ethanol, 3-Amino-4-(2-methoxyethoxy)-5-methylphenylamin 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-Aminobenzomorpholin,

- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
 - Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
 - Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
 - Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
 - Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol
- sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

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

Die erfindungsgemäßen, kosmetischen Mittel enthalten die Entwicklerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Die erfindungsgemäßen, kosmetischen Mittel enthalten die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Das erfindungsgemäße Mittel kann als farbverändernde Komponente in Form der Oxofarbstoffvorprodukte mindestens eine Kombination, aus mindestens einer Verbindung der Komponente

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

Erfindungsgemäße Verbindungen mit einer reaktiven Carbonylgruppe (im Folgenden auch reaktive Carbonylverbindungen oder Komponente 1 genannt) besitzen mindestens eine Carbonylgruppe als reaktive Gruppe, welche mit den Verbindungen der Komponente 2 unter Ausbildung einer beide Komponenten verknüpfenden chemischen Bindung reagiert. Ferner sind erfindungsgemäß auch solche Verbindungen als Komponente 1 umfaßt, in denen die reaktive Carbonylgruppe derart derivatisiert bzw. maskiert ist, daß die Reaktivität des Kohlenstoffatoms der derivatisierten bzw. maskierten Carbonylgruppe gegenüber der Komponente 2 stets vorhanden ist. Diese Derivate sind bevorzugt Kondensationsverbindungen von reaktiven Carbonylverbindungen mit

- a) Aminen und deren Derivate unter Bildung von Iminen oder Oximen als Kondensationsverbindung
- b) Alkoholen unter Bildung von Acetalen oder Ketalen als Kondensationsverbindung
- c) Wasser unter Bildung von Hydraten als Kondensationsverbindung von Aldehyden.

Die Komponente 1 wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Acetophenon, Propiophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 3-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, 3-Hydroxypropiophenon, 4-Hydroxypropiophenon, 2-Hydroxybutyrophenon, 3-Hydroxybutyrophenon, 4-Hydroxybutyrophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, 3,4,5-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 3,4,5-Trimethoxyacetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxyacetophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon, 4-Aminoacetophenon, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Morpholinoacetophenon, 4-Piperidinoacetophenon, 4-Imidazolinoacetophenon, 2-Hydroxy-5-bromacetophenon, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-carbonsäure, Acetophenon-4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Aminobenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-acetonaphthon, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxyflavon, 3,5,7-Trihydroxyflavon, 4',5,7-Trihydroxyflavon, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, 1-Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron, Vanillin, Coniferylaldehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, 3-Methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 2-Ethoxybenzaldehyd, 3-Ethoxybenzaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-2-methylbenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,3-dimethylbenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,5-dimethylbenzaldehyd, 4-Hydroxy-2,6-dimethylbenzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd, 3,5-Diethoxy-4-

denacetone, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenacetone, 4-Dimethylaminobenzylidenacetone, 3,4-Methylendioxybenzylidenacetone, 4-Pyrrolidinobenzylidenacetone, 4-Piperidinobenzylidenacetone, 4-Morpholinobenzylidenacetone, 4-Diethylaminobenzylidenacetone, 3-Benzyliden-2,4-pentandion, 3-(4'-Hydroxybenzyliden)-2,4-pentandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-2,4-pentandion, 2-Benzylidencyclohexanon, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclohexanon, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclohexanon, 2-Benzyliden-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-1,3-cyclohexandion, 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion, 2-Benzylidencyclopentanone, 2-(4'-Hydroxybenzyliden)-cyclopentanone, 2-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-cyclopentanone, 5-(4-Dimethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Diethylaminophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Methoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(2,4-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Piperidinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Morpholinophenyl)penta-2,4-dienal, 5-(4-Pyrrolidinophenyl)penta-2,4-dienal, 6-(4-Dimethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Diethylaminophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Methoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(3,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(2,4-Dimethoxyphenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Piperidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Morpholinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 6-(4-Pyrrolidinophenyl)hexa-3,5-dien-2-on, 5-(4-Dimethylamino-1-naphthyl)penta-3,5-dienal, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 4-Nitrobenzaldehyd, 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-nitrobenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-nitrobenzaldehyd, 2-Fluor-3-nitrobenzaldehyd, 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd, 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 2,6-Dinitrobenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzaldehyd, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd, 6-Nitropiperonal, 2-Nitropiperonal, 5-Nitrovanillin, 2,5-Dinitrosalicylaldehyd, 5-Brom-3-nitrosalicylaldehyd, 3-Nitro-4-formylbenzolsulfonsäure, 4-Nitro-1-naphthaldehyd, 2-Nitrozimtaldehyd, 3-Nitrozimtaldehyd, 4-Nitrozimtaldehyd, 9-Methyl-3-carbazolaldehyd, 9-Ethyl-3-carbazolaldehyd, 3-Acetylcarbazol, 3,6-Diacetyl-9-ethylcarbazol, 3-Acetyl-9-methylcarbazol, 1,4-Dimethyl-3-carbazolaldehyd, 1,4,9-Trimethyl-3-carbazolaldehyd, 4-Formyl-1-methylpyridinium-, 2-Formyl-1-methylpyridinium-, 4-Formyl-1-ethylpyridinium-, 2-Formyl-1-ethylpyridinium-, 4-Formyl-1-benzylpyridinium-, 2-Formyl-1-benzylpyridinium-, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium-, 4-Formyl-1-methylchinolinium-, 2-Formyl-1-methylchinolinium-, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-, 4-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-methylchinolinium-, 6-Formyl-1-methylchinolinium-, 7-Formyl-1-methylchinolinium-, 8-Formyl-1-methylchinolinium-, 5-Formyl-1-ethylchinolinium-, 6-Formyl-1-ethylchinolinium-, 7-Formyl-1-ethylchinolinium-, 8-Formyl-1-

ethylchinolinium-, 5-Formyl-1-benzylchinolinium-, 6-Formyl-1-benzylchinolinium-, 7-Formyl-1-benzylchinolinium-, 8-Formyl-1-benzylchinolinium-, 5-Formyl-1-allylchinolinium-, 6-Formyl-1-allylchinolinium-, 7-Formyl-1-allylchinolinium- und 8-Formyl-1-allylchinolinium-, 5-Acetyl-1-methylchinolinium-, 6-Acetyl-1-methylchinolinium-, 7-Acetyl-1-methylchinolinium-, 8-Acetyl-1-methylchinolinium-, 5-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 6-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 7-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 8-Acetyl-1-ethylchinolinium-, 5-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 6-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 7-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 8-Acetyl-1-benzylchinolinium-, 5-Acetyl-1-allylchinolinium-, 6-Acetyl-1-allylchinolinium-, 7-Acetyl-1-allylchinolinium- und 8-Acetyl-1-allylchinolinium-, 9-Formyl-10-methylacridinium-, 4-(2'-Formylvinyl)-1-methylpyridinium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-benzimidazolium-, 1,3-Dimethyl-2-(4'-formylphenyl)-imidazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Acetylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3-methylbenzoxazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-furyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(5'-Formyl-2'-thienyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(3'-Formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formyl-1-naphthyl)-3-methylbenzothiazolium-, 5-Chlor-2-(4'-formylphenyl)-3-methylbenzothiazolium-, 2-(4'-Formylphenyl)-3,5-dimethylbenzothiazolium-Salze, bevorzugt mit Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrachlorozinkat, Methylsulfat, Trifluormethansulfonat oder Tetrafluoroborat als Gegenion, Isatin, 1-Methyl-isatin, 1-Allyl-isatin, 1-Hydroxymethyl-isatin, 5-Chlor-isatin, 5-Methoxy-isatin, 5-Nitroisatin, 6-Nitro-isatin, 5-Sulfo-isatin, 5-Carboxy-isatin, Chinisatin, 1-Methylchinisatin, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden Verbindungen.

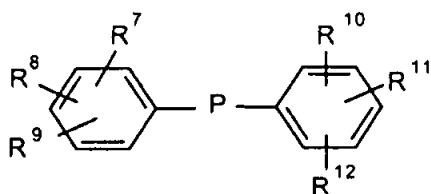
Als CH-acide werden im allgemeinen solche Verbindungen angesehen, die ein an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom tragen, wobei aufgrund von elektronenziehenden Substituenten eine Aktivierung der entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung bewirkt wird. Unter CH-acide Verbindungen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

Die CH-aciden Verbindungen der Komponente 2 sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (Fischersche Base), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 2,3-Dimethyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1,2-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylbarbitursäure, Oxindol, 3-Ind-

oxylacetat, 2-Cumaranon, 5-Hydroxy-2-cumaranon, 6-Hydroxy-2-cumaranon, 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on, Indan-1,2-dion, Indan-1,3-dion, Indan-1-on, Benzoylacetanitril, 3-Dicyanmethylenindan-1-on, 2-Amino-4-imino-1,3-thiazolin-hydrochlorid, 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion, 2H-1,4-Benzoxazin-4H-3-on, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazoliumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazoliumiodid, 1-Ethyl-4-methyl-chinoliniumiodid, 1-Ethyl-2-methylchinoliniumiodid, 1,2,3-Trimethylchinoxaliniumiodid, 3-Ethyl-2-methyl-benzoxazolium-p-toluolsulfonat, 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-p-toluolsulfonat, 1-Ethyl-2-methylchinolinium-p-toluolsulfonat, und 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-p-toluolsulfonat.

Bevorzugte primäre oder sekundäre aromatische Amine der Komponente 2 sind ausgewählt aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,3-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,4-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin, 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenol, 2,5-Diaminoanisol, 2,5-Diaminophenetol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 4-Methylaminophenol, 2-Methyl-5-aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Methyl-5-amino-4-chlorphenol, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 2-(Diethylaminomethyl)-4-aminophenol, 4-Amino-1-hydroxy-2-(2-hydroxyethylaminomethyl)-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-5-methyl-benzol, 1-Hydroxy-2-amino-6-methyl-benzol, 2-Amino-5-acetamidophenol, 1,3-Dimethyl-2,5-diaminobenzol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, N,N-Dimethyl-3-aminophenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 2,4-Diamino-5-(2-hydroxyethoxy)-toluol, 2,4-Diamino-5-methylphenetol, 3,5-Diamino-2-methoxy-1-methylbenzol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 3,5-Diamino-2-methoxy-toluol, 2-Aminobenzoessäure, 3-Aminobenzoessäure, 4-Aminobenzoessäure, 2-Aminophenyllessigsäure, 3-Aminophenyllessigsäure, 4-Aminophenyllessigsäure, 2,3-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diaminobenzoessäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-Aminosalicylsäure, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-benzoessäure, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-

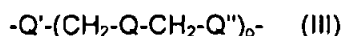
4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-Triaminobenzol, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 1-(2-Hydroxy-5-aminobenzyl)-2-imidazolidinon, 4-Amino-2-((4-((5-amino-2-hydroxyphenyl)methyl)piperazinyl)methyl)phenol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, aromatische Nitrile, wie 2-Amino-4-hydroxybenzonitril, 4-Amino-2-hydroxybenzonitril, 4-Aminobenzonitril, 2,4-Diaminobenzonitril, Nitrogruppen-haltige Aminoverbindungen, wie 3-Amino-6-methylamino-2-nitro-pyridin, Pikraminsäure, [8-((4-Amino-2-nitrophenyl)-azo)-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid, [8-((4-Amino-3-nitrophenyl)-azo)-7-hydroxy-naphth-2-yl]-trimethylammoniumchlorid (Basic Brown 17), 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol, 1-Amino-2-nitro-4-[bis-(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, 1-Amino-2-((2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrobenzol (HC Yellow Nr. 5), 1-Amino-2-nitro-4-((2-hydroxyethyl)amino)-benzol (HC Red Nr. 7), 2-Chlor-5-nitro-N-2-hydroxyethyl-1,4-phenylendiamin, 1-((2-Hydroxyethyl)amino)-2-nitro-4-amino-benzol (HC Red Nr. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 6-Nitro-o-toluidin, 1-Amino-3-methyl-4-((2-hydroxyethyl)amino)-6-nitrobenzol (HC Violet Nr. 1), 1-Amino-2-nitro-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-chlor-benzol (HC Red Nr. 10), 2-(4-Amino-2-nitroanilino)-benzoesäure, 6-Nitro-2,5-diaminopyridin, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-2-(3-nitrophenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Acid blue Nr. 29), 1-Amino-2-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Palatinchrome green), 1-Amino-2-(3-chlor-2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz (Gallion), 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure Dinatriumsalz, 2,4-Diamino-3',5'-dinitro-2'-hydroxy-5-methyl-azobenzol (Mordant brown 4), 4'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4'-Amino-3'-nitrobenzophenon-2-carbonsäure, 1-Amino-4-nitro-2-(2-nitrobenzylidenamino)-benzol, 2-[2-(Diethylamino)ethylamino]-5-nitroanilin, 3-Amino-4-hydroxy-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-Amino-3'-nitrobiphenyl, 3-Amino-4-nitro-acenaphthen, 2-Amino-1-nitronaphthalin, 5-Amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 1,2-Diamino-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der

- R^7 für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppen substituiert sein kann, steht,
- R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Aminoalkyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und
- P für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfoxy-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



in der

- Q eine direkte Bindung, eine CH_2 - oder $CHOH$ -Gruppe bedeutet,
- Q' und Q'' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{13} -Gruppe, worin R^{13} ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe, wobei auch beide Gruppen zusammen mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden können, bedeutet, die Gruppe $O-(CH_2)_p-NH$ oder $NH-(CH_2)_{p'}-O$, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und
- o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

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

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

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

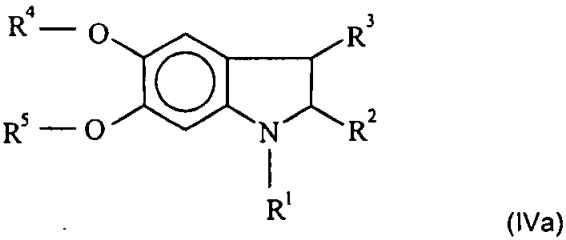
Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-Methylresorcin, 4-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-Methoxyphenol, 3-Methoxyphenol, 4-Methoxyphenol, 3-Dimethylaminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxy-phenylelessigsäure, 3,4-Dihydroxy-phenylelessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,3-

Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure und 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Die Verbindungen der Komponente 1 und die Verbindungen der Komponente 2 werden vorzugsweise in den kosmetischen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Nuanciermittels, verwendet. Das molare Verhältnis von der Verbindung der Komponente 1 und der Verbindung der Komponente 2 kann im Bereich von 0,5 bis 2,0 liegen, wobei vorzugsweise äquimolare Mengen eingesetzt werden. Das anwendungsbereite Mittel wird bei getrennter Lagerung der Komponenten 1 und 2 unmittelbar vor der Anwendung durch Mischen hergestellt.

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

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



in der unabhängig voneinander

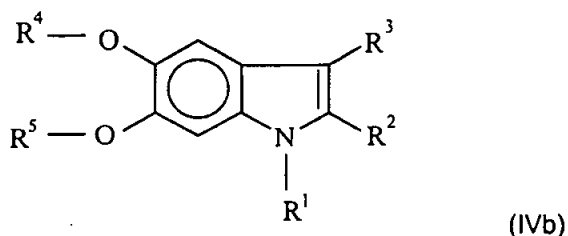
- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxy-alkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- R⁴ steht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

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

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

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 (IVb),



in der unabhängig voneinander

- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und
- R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des 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.

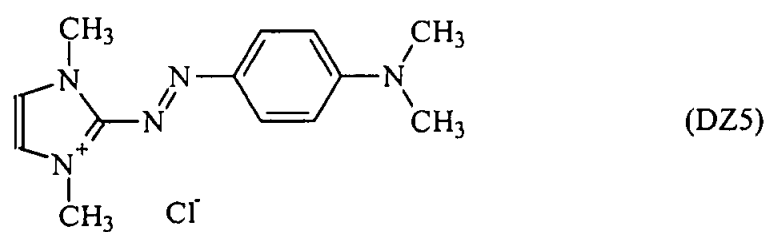
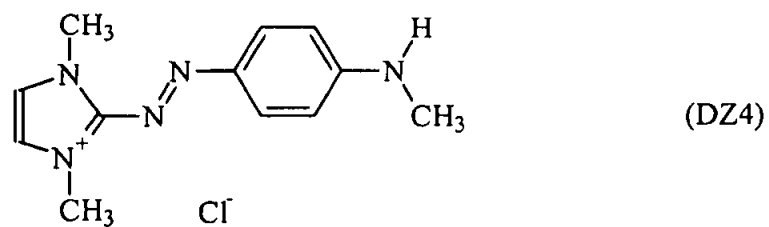
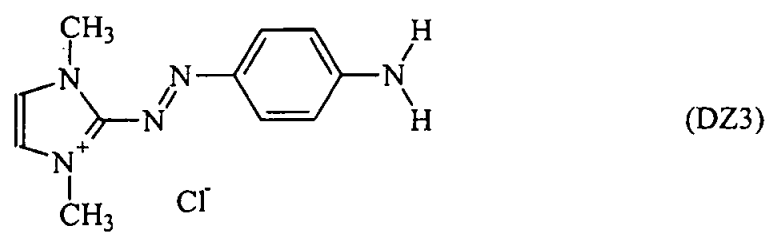
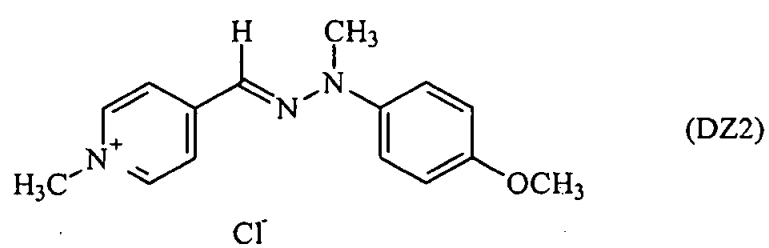
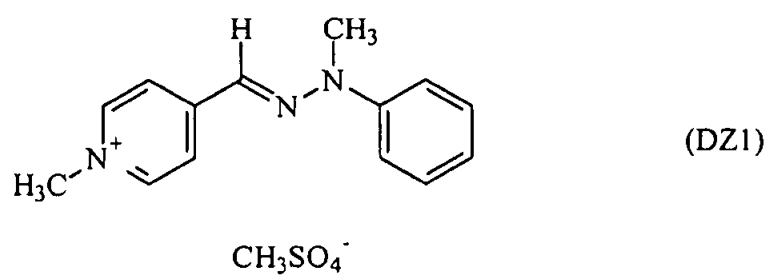
Bevorzugte direktziehende Farbstoffe, die in den kosmetischen Mitteln als farbverändernde Komponente Verwendung finden, sind Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw.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

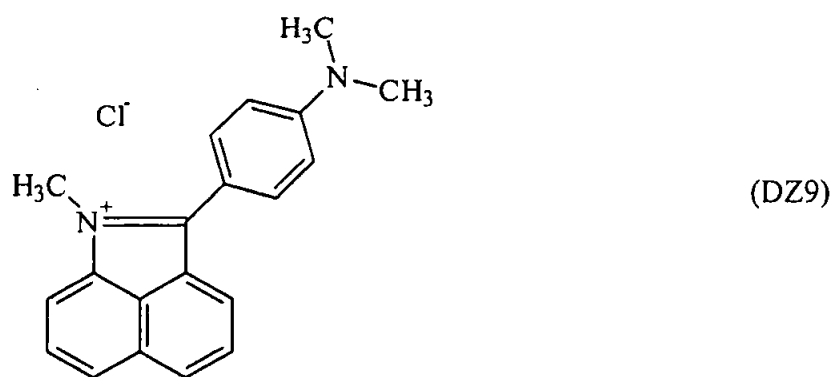
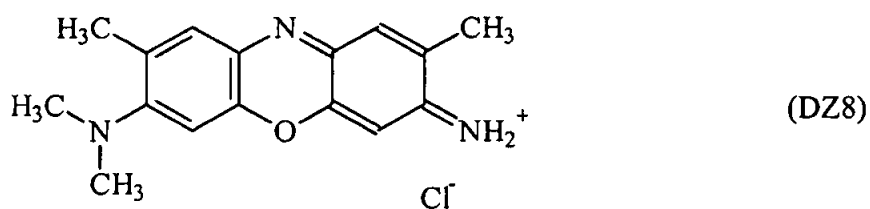
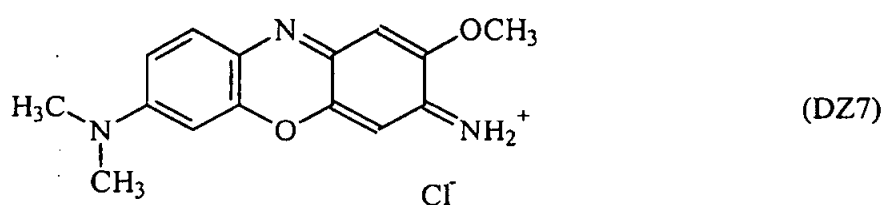
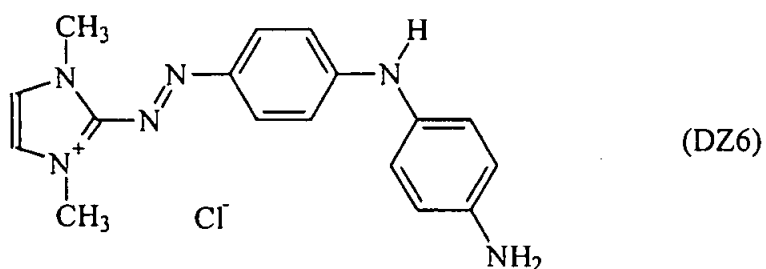
Ferner können die kosmetischen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterozyklus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

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

29





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

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

Die kosmetischen Mittel enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das anwendungsbereite Mittel.

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

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

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.

Das eigentliche oxidative Färbemittel wird bei getrennter Lagerung der Farbstoffvorprodukte und des Oxidationsmittels unmittelbar vor der Anwendung durch Mischen hergestellt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher das kosmetische Mittel vor der Applikation aus einer Zusammensetzung, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine farbverändernde Komponente, und einer weiteren Zusammensetzung, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel, gemischt.

Bei einer Anwendung von Oxidationsmitteln wird die anwendungsfertige Zubereitung zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung einer Zusammensetzung, enthaltend das Oxidationsmittel mit der Zusammensetzung, enthaltend die farbverändernden Komponenten, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarpräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12, insbesondere von pH 7,5 bis 10, aufweisen.

Für eine Farbveränderung mittels Aufhellung bzw. Bleichung der Haare wird bevorzugt in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln neben den Oxidationsmitteln zusätzlich mindestens ein Bleichverstärker eingesetzt.

Bleichverstärker werden bevorzugt in Blondiermitteln zur Steigerung der Blondierwirkung des Oxidationsmittels, insbesondere des Wasserstoffperoxyds, eingesetzt.

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

Als Bleichverstärker können erfindungsgemäß bevorzugt Carbonatsalze, bzw. Hydrogencarbonatsalze eingesetzt werden. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Alkali- (insbesondere Natrium- und Kalium-), sowie Erdalkali- (insbesondere Calcium-), -carbonatsalze bzw. -hydrogencarbonatsalze. Besonders bevorzugte Carbonat-, bzw. Hydrogencarbonatsalze sind Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Dinatriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Dikaliumcarbonat und Calciumcarbonat. Diese besonders bevorzugten Salze können allein oder in deren Mischungen von mindestens zwei Vertretern als Bleichverstärker verwendet werden.

Als Bleichverstärker vom Typ der Monoalkylcarbonate und deren Derivate werden bevorzugt mindestens ein Kohlensäuremonoester und/oder mindestens ein Kohlensäuremonoamid in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet. Bevorzugt verwendbare Kohlensäuremonoester sind die Kohlensäuremonoester der Formel (V),



in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

In Formel (V) steht R vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest, wobei als Substituenten bevorzugt Hydroxy-, Amino-, Nitro-, Sulfonsäuregruppen oder Halogene in Frage kommen. Weitere bevorzugte Reste R sind Phenyl- und Benzylreste sowie weiter substituierte Vertreter. Besonders bevorzugt steht R für eine C₁₋₆-Alkylgruppe. Beispiele für erfindungsgemäße C₁₋₆-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl und Hexyl.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (V) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Alternativ zum Kohlensäuremonoester oder in Verbindung mit ihm können in den wasserfreien Zusammensetzungen Kohlensäuremonoamide als Bleichverstärker eingesetzt werden. Hier ist es erfindungsgemäß bevorzugt, mindestens ein Kohlensäuremonoamid der Formel (VI) zu verwenden,



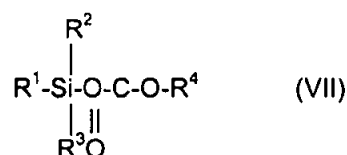
in der R für einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

In Formel (VI) steht R vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen, oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest, wobei als Substituenten bevorzugt Hydroxy-, Amino-, Nitro-, Sulfonsäuregruppen oder Halogene in Frage kommen. Weitere Bevorzugte Reste R sind Phenyl- und Benzylreste sowie weiter substituierte Vertreter. Besonders bevorzugt steht R für eine C₁₋₆-Alkylgruppe. Beispiele für erfindungsgemäße C₁₋₆-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, iso-Pentyl und Hexyl.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Bleichverstärker der Formel (VI) sind dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R in Formel (VI) ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Das acide H-Atom des Kohlensäuremonoesters bzw. -monoamids kann auch in neutralisierter Form vorliegen, d.h. es können erfindungsgemäß auch Salze von Kohlensäuremonoestern bzw. Kohlensäuremonoamiden eingesetzt werden. Hier sind erfindungsgemäß Kohlensäuremonoester bzw. das Kohlensäuremonoamide bevorzugt, die in ganz oder teilweise neutralisierter Form, vorzugsweise in Form des Alkalimetall-, Ammonium-, Erdalkalimetall- oder Aluminiumsalzes und insbesondere in Form seines Natriumsalzes, vorliegen.

Als Bleichverstärker vom Typ der Silylcarbonate und deren Derivate werden bevorzugt mindestens ein Silylcarbonat und/oder mindestens ein Silylcarbamat in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet. Bevorzugt werden Silylcarbonate gemäß Formel (VII) eingesetzt,



in der die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine Trialkylsilylgruppe, vorzugsweise eine Trimethylsilylgruppe oder für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus oder für ein Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxy-, Oxo-, Aminogruppen stehen und der Rest R^4 für eine chemische Bindung zum Si-Atom oder zu einem der Reste R^1 , R^2 oder R^3 , ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine substituierte oder unsubstituierte Silyl- oder Aluminygruppe oder für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus steht.

Bevorzugte Reste R^1 , R^2 und R^3 in der oben genannten Formel (VII) sind substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste. Unter diesen sind die Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie die Hydroxyalkylreste bevorzugt, so daß bevorzugte erfindungsgemäße wasserfreie Zusammensetzungen dadurch gekennzeichnet sind, daß die Reste R^1 , R^2 und R^3 in Formel (VII) ausgewählt sind aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, *tert*-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Bevorzugte Reste R^4 in der oben genannten Formel (VII) sind Wasserstoff, substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste sowie Trialkylsilylreste. Unter diesen sind Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl- und Trimethylsilylreste bevorzugt.

Als Bleichverstärker kann mindestens ein Silylcarbamat der Formel (VIII) in der erfindungsgemäßen wasserfreien Zusammensetzung enthalten sein,



wobei die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine Trialkylsilylgruppe, vorzugsweise eine Trimethylsilylgruppe oder für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus oder für ein Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxy-, Oxo-, Aminogruppen stehen und die Reste R^4 und R^5 unabhängig voneinander für eine chemische Bindung zum Si-Atom oder zu einem der Reste R^1 , R^2 oder R^3 , ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen, verzweigten, oder cyclischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest oder für eine substituierte oder unsubstituierte Silyl- oder Aluminygruppe oder für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Heterocyclus stehen.

Bevorzugte Reste R^1 , R^2 und R^3 in der oben genannten Formel (VIII) sind substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste. Unter diesen sind die Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie die Hydroxyalkylreste bevorzugt, so daß bevorzugt verwendete Zusammensetzungen dadurch gekennzeichnet sind, daß die Reste R^1 , R^2 und R^3 in Formel (VIII) ausgewählt sind aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl- sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethyl-Resten.

Bevorzugte Reste R^4 und R^5 in der oben genannten Formel (VIII) sind Wasserstoff, substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste sowie Trialkylsilylreste. Unter diesen sind Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl- und Trimethylsilylreste bevorzugt.

Als weitere zusätzliche Bleichverstärker können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure und ortho-Phthalsäure, enthalten sein.

Bleichverstärker sind bevorzugt Peroxoverbindungen. Unter die erfindungsgemäß bleichverstärkenden Peroxoverbindungen fallen keine Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxyd an andere Komponenten und auch nicht Wasserstoffperoxyd selbst. Die Auswahl der Peroxoverbindungen unterliegt darüber hinaus keinen Beschränkungen. Bevorzugte Peroxoverbindungen sind Peroxidisulfatsalze, Persulfatsalze, (insbesondere Ammoniumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumperoxidphosphat) und Peroxide (wie Bariumperoxid und Magnesiumperoxid). Unter diesen Peroxoverbindungen, die auch in Kombination eingesetzt werden können, sind erfindungsgemäß die anorganischen Verbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Peroxidisulfate, insbesondere Ammoniumperoxidisulfat.

Die Bleichverstärker sind in den erfindungsgemäßen, kosmetischen Mitteln bevorzugt in Mengen von 5-30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 8-20 Gew.-%, enthalten.

Die kosmetischen Mittel der Erfindung enthalten, wenn sie als Bleichmittel fungieren, als bevorzugtes Alkalisierungsmittel mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxiden, -carbonaten, -hydrogencarbonaten, -hydroxycarbonaten, -metasilikaten und -carbamiden, sowie Alkaliphosphaten.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten kosmetischen Mittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten:

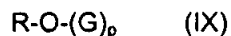
Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger verwendet wurde.

In vielen Fällen enthalten die 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 den kosmetischen Mitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind ge-

kennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

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



mit der Bedeutung

R C₆₋₂₂-Alkyl oder C₆₋₂₂-Alkenyl,

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

p Zahl von 1 bis 10,

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

- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030;
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,

- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

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

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

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -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 R¹O-(Z)_x. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R¹ enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R¹ enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste

R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R¹

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

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 -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise

das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. 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 C₈-C₁₈-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, 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.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze 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 und Dehyquart[®] AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

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

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

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

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

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. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

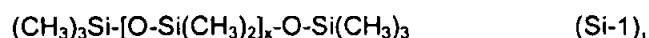
Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich mindestens ein Silikon enthalten. Die Silikone, wenn sie in den erfindungsgemäßen Mitteln zugegen sind, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das anwendungsbereite Mittel, enthalten.

Insbesondere bevorzugt werden die Silikone ausgewählt, aus mindestens einem Vertreter aus der Liste, die gebildet wird aus:

- (i) Polyalkylsiloxanen, Polyarylsiloxanen, Polyalkylarylsiloxanen, die flüchtig oder nicht flüchtig, geradkettig, verzweigt oder cyclisch, vernetzt oder nicht vernetzt sind;
- (ii) Polysiloxanen, die in ihrer allgemeinen Struktur eine oder mehrere organofunktionelle Gruppen enthalten, die ausgewählt sind unter:
 - a) substituierten oder unsubstituierten aminierten Gruppen;
 - b) (per)fluorierten Gruppen;
 - c) Thiolgruppen;
 - d) Carboxylatgruppen;
 - e) hydroxylierten Gruppen;
 - f) alkoxylierten Gruppen;
 - g) Acyloxyalkylgruppen;
 - h) amphoteren Gruppen;
 - i) Bisulfitgruppen;
 - j) Hydroxyacylaminogruppen;
 - k) Carboxygruppen;
 - l) Sulfonsäuregruppen; und
 - m) Sulfat- oder Thiosulfatgruppen;
- (iii) linearen Polysiloxan(A)-Polyoxyalkylen(B)-Blockcopolymeren vom Typ (A-B)_n mit n > 3;
- (iv) gepfropften Silikonpolymeren mit nicht silikonhaltigem, organischen Grundgerüst, die aus einer organischen Hauptkette bestehen, welche aus organischen Monomeren gebildet wird, die kein Silikon enthalten, auf die in der Kette sowie gegebenenfalls an mindestens einem Kettenende mindestens ein Polysiloxanmakromer gepfropft wurde;
- (v) gepfropften Silikonpolymeren mit Polysiloxan-Grundgerüst, auf das nicht silikonhaltige, organische Monomere gepfropft wurden, die eine Polysiloxan-Hauptkette aufweisen, auf die in der Kette sowie gegebenenfalls an mindestens einem ihrer Enden mindestens ein organisches Makromer gepfropft wurde, das kein Silikon enthält, wie beispielsweise das unter der INCI-Bezeichnung Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone vertriebene Handelsprodukt Abil B 8832 der Firma Degussa;

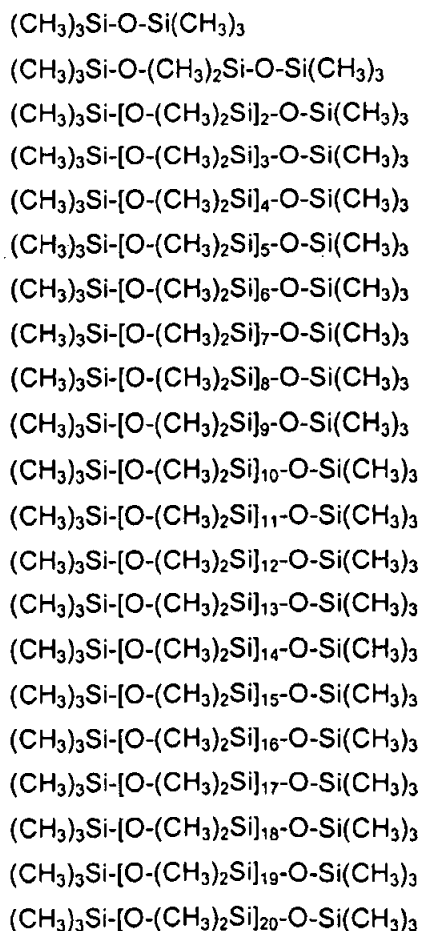
(vi) oder deren Gemischen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Silikon der Formel (Si-1)



enthalten, in der x für eine Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise von 0 bis 50, weiter bevorzugt von 0 bis 20 und insbesondere 0 bis 10, steht.

Die erfindungsgemäß bevorzugten kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen enthalten ein Silikon der vorstehenden Formel (Si-1). Diese Silikone werden nach der INCI-Nomenklatur als Dimethicone bezeichnet. Es werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Silikon der Formel (Si-1) vorzugsweise die Verbindungen:

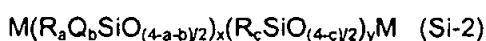


eingesetzt, wobei $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ und/oder $(\text{CH}_3)_3\text{Si-[O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ besonders bevorzugt sind.

Selbstverständlich können auch Mischungen der o.g. Silikone in den bevorzugten erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

Bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare Silikone weisen bei 20°C Viskositäten von 0,2 bis 2 mm^2s^{-1} auf, wobei Silikone mit Viskositäten von 0,5 bis 1 mm^2s^{-1} besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere aminofunktionelle Silikone. Solche Silikone können z.B. durch die Formel (Si-2)



Beschrieben werden, wobei in der obigen Formel

- R ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist,
- Q ein polarer Rest der allgemeinen Formel $-\text{R}^1\text{HZ}$ ist, worin
 - R^1 eine zweiwertige, verbindende Gruppe ist, die an Wasserstoff und den Rest Z gebunden ist, zusammengesetzt aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen oder Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatomen, und
 - Z ein organischer, aminofunktioneller Rest ist, der mindestens eine aminofunktionelle Gruppe enthält;
- a Werte im Bereich von etwa 0 bis etwa 2 annimmt,
- b Werte im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 annimmt,
- a + b kleiner als oder gleich 3 ist, und
- c eine Zahl im Bereich von etwa 1 bis etwa 3 ist, und
- x eine Zahl im Bereich von 1 bis etwa 2.000, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 50 und am bevorzugtesten von etwa 3 bis etwa 25 ist, und
- y eine Zahl im Bereich von etwa 20 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 125 bis etwa 10.000 und am bevorzugtesten von etwa 150 bis etwa 1.000 ist, und
- M eine geeignete Silikon-Endgruppe ist, wie sie im Stande der Technik bekannt ist, vorzugsweise Trimethylsiloxyl.

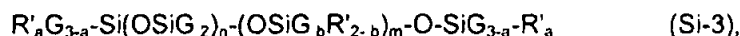
Nicht einschränkende Beispiele der in Formel (Si-2) durch R repräsentierten Reste schließen Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Amyl, Isoamyl, Hexyl, Isohexyl und ähnliche; Alkenylreste, wie Vinyl, Halogenvinyl, Alkylvinyl, Allyl, Halogenallyl, Alkylallyl; Cycloalkylreste, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und ähnliche; Phenylreste, Benzylreste, Halogenkohlenwasserstoffreste, wie 3-Chlorpropyl, 4-Brombutyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, Chlorcyclohexyl, Bromphenyl, Chlorphenyl und ähnliche sowie schwefelhaltige Reste, wie Mercaptoethyl, Mercaptopropyl, Mercaptohexyl, Mercaptophenyl und ähnliche ein; vorzugsweise ist R ein Alkylrest, der 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen enthält, und am bevorzugtesten ist R Methyl. Beispiele von R¹ schließen Methylen, Ethylen, Propylen, Hexamethylen, Decamethylen, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, Phenylen, Naphthylen, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂-, -OCH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)C(O)OCH₂-, -(CH₂)₃CC(O)OCH₂CH₂-, -C₆H₄C₆H₄-, -C₆H₄CH₂C₆H₄-; und -(CH₂)₃C(O)SCH₂CH₂- ein.

Z ist gemäß Formel (Si-2) ein organischer, aminofunktioneller Rest, enthaltend mindestens eine funktionelle Aminogruppe. Eine mögliche Formel für besagtes Z ist NH(CH₂)_zNH₂, worin z eine ganze Zahl von größer gleich 1 ist. Eine andere mögliche Formel für besagtes Z ist -NH(CH₂)_z(CH₂)_{zz}NH, worin sowohl z als auch zz unabhängig voneinander eine ganze Zahl von größer gleich 1 sind, wobei diese Struktur Diamino-Ringstrukturen umfasst, wie Piperazinyl. Besagtes Z ist am bevorzugtesten ein -NHCH₂CH₂NH₂-Rest. Eine andere mögliche Formel für besagtes Z ist -N(CH₂)_z(CH₂)_{zz}NX₂ oder -NX₂, worin jedes X von X₂ unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und zz 0 ist.

Q gemäß Formel (Si-2) ist am bevorzugtesten ein polarer aminofunktioneller Rest der Formel -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂.

In der Formel (Si-2) nimmt a Werte im Bereich von 0 bis 2 an, b nimmt Werte im Bereich von 2 bis 3 an, a + b ist kleiner als oder gleich 3, und c ist eine Zahl im Bereich von 1 bis 3. Das molare Verhältnis der R_aQ_b SiO_{(4-a-b)/2}-Einheiten zu den R_cSiO_{(4-c)/2}-Einheiten in Formel (Si-2) liegt im Bereich von etwa 1 : 2 bis 1 : 65, vorzugsweise von etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 66 und am bevorzugtesten von etwa 1 : 15 bis etwa 1 : 20. Werden ein oder mehrere Silikone der obigen Formel (Si-2) eingesetzt, dann können die verschiedenen variablen Substituenten in der obigen Formel bei den verschiedenen Silikonkomponenten, die in der Silikonmischung vorhanden sind, verschieden sein.

Bevorzugte erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitungen enthalten ein aminofunktionelles Silikon der Formel (Si-3)



worin bedeutet:

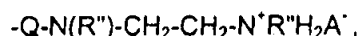
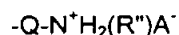
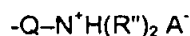
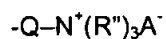
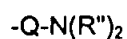
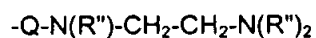
G ist -H, eine Phenylgruppe, -OH, -O-CH₃, -CH₃, -O-CH₂CH₃, -CH₂CH₃, -O-CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)₂, -O-CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -O-CH₂CH(CH₃)₂, -CH₂CH(CH₃)₂, -O-CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -O-C(CH₃)₃, -C(CH₃)₃;

a steht für eine Zahl zwischen 0 und 3, insbesondere 0;

b steht für eine Zahl zwischen 0 und 1, insbesondere 1,

m und n sind Zahlen, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt,

R' ist ein monovalenter Rest ausgewählt aus



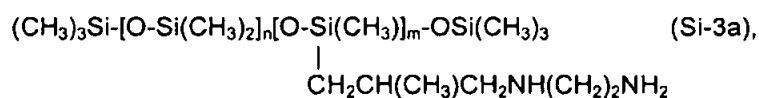
wobei jedes Q für eine chemische Bindung, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)CH₂CH₂- steht,

R'' für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe -H, -Phenyl, -Benzyl, -CH₂-CH(CH₃)Ph, der C₁₋₂₀-Alkylreste, vorzugsweise -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, steht und A ein Anion repräsentiert, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus Chlorid, Bromid, Iodid oder Methosulfat.

Erfindungsgemäß geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältliche Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silikon, das als Amodimethicone bezeichnet wird), DC 2-2078 (Hersteller Dow Corning, INCI-Bezeichnung:

Aminopropyl Phenyl Trimethicone), DC 5-7113 (Hersteller Dow Corning, INCI-Bezeichnung: Silicone Quaternium 16), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

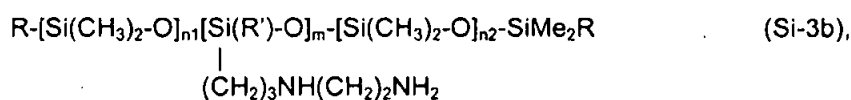
Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens es ein aminofunktionelles Silikon der Formel (Si3-a)



enthalten, worin m und n Zahlen sind, deren Summe (m + n) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei n vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese Silikone werden nach der INCI-Deklaration als Trimethylsilylamodimethicone bezeichnet und sind beispielsweise unter der Bezeichnung Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon) erhältlich.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Mittel, die mindestens ein aminofunktionelles Silikon der Formel (Si-3b)



enthalten, worin

R für -OH, eine (gegebenenfalls ethoxylierte und/oder propoxylierte) (C₁ bis C₂₀)-Alkoxygruppe oder eine -CH₃-Gruppe steht,

R' für -OH, eine (C₁ bis C₂₀)-Alkoxygruppe oder eine -CH₃-Gruppe und

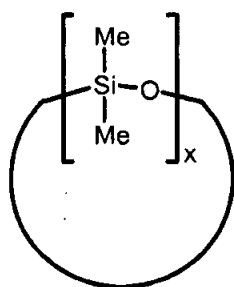
m, n₁ und n₂ Zahlen sind, deren Summe (m + n₁ + n₂) zwischen 1 und 2000, vorzugsweise zwischen 50 und 150 beträgt, wobei die Summe (n₁ + n₂) vorzugsweise Werte von 0 bis 1999 und insbesondere von 49 bis 149 und m vorzugsweise Werte von 1 bis 2000, insbesondere von 1 bis 10 annimmt.

Diese Silikone werden nach der INCI-Deklaration als Amodimethicone, bzw. als funktionalisierte Amodimethicone, wie beispielsweise Bis(C13-15 Alkoxy) PG Amodimethicone (beispielsweise als Handelsprodukt: DC 8500 der Firma Dow Corning erhältlich), Trideceth-9 PG-Amodimethicone (beispielsweise als Handelsprodukt Silcare Silicone SEA der Firma Clariant erhältlich) bezeichnet.

Unabhängig davon, welche aminofunktionellen Silikone eingesetzt werden, sind erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitungen bevorzugt, die ein aminofunktionelles Silikon enthalten dessen Aminzahl oberhalb von 0,25 meq/g, vorzugsweise oberhalb von 0,3 meq/g und insbesondere oberhalb von 0,4 meq/g liegt. Die Aminzahl steht dabei für die Milli-Äquivalente Amin pro Gramm des aminofunktionellen Silikons. Sie kann durch Titration ermittelt und auch in der Einheit mg KOH/g angegeben werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte kosmetische oder dermatologische Zubereitungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihr Gewicht, 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.%, besonders bevorzugt 0,25 bis 7,5 Gew.% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.% aminofunktionelle(s) Silikon(e) enthalten.

Auch die nach INCI als Cyclomethicone bezeichneten cyclischen Dimethicone sind erfindungsgemäß mit Vorzug einsetzbar. Hier sind erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitungen bevorzugt, die mindestens ein Silikon der Formel (Si-4)



(Si-4)

enthalten, in der x für eine Zahl von 0 bis 200, vorzugsweise von 0 bis 10, weiter bevorzugt von 0 bis 7 und insbesondere 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, steht.

Die vorstehend beschriebenen Silikone weisen ein Rückgrat auf, welches aus -Si-O-Si-Einheiten aufgebaut ist. Selbstverständlich können diese Si-O-Si-Einheiten auch durch Kohlenstoffketten unterbrochen sein. Entsprechende Moleküle sind durch Kettenverlängerungsreaktionen zugänglich und kommen vorzugsweise in Form von Silikon-in-Wasser-Emulsionen zum Einsatz.

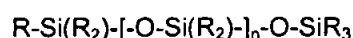
Die erfindungsgemäß einsetzbaren Silikon-in-Wasser Emulsionen können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in US 5,998,537 und EP 0 874 017 A1 offenbart sind.

Zusammenfassend umfasst dieses Herstellungsverfahren die emulgierende Mischung von Komponenten, deren eine mindestens ein Polysiloxane enthält, deren andere mindestens ein Organosilikonmaterial enthält, das mit dem Polysiloxane in einer Kettenverlängerungsreaktion reagiert, wobei mindestens ein Metallion-enthaltender Katalysator für die Kettenverlängerungsreaktion, mindestens ein Tensid und Wasser zugegen sind.

Kettenverlängerungsreaktionen mit Polysiloxanen sind bekannt und können beispielsweise die Hydrosilylierungsreaktion umfassen, in der eine Si-H Gruppe mit einer aliphatisch ungesättigten Gruppe in Gegenwart eines Platin/Rhodium-Katalysators unter Bildung von Polysiloxanes mit einigen Si-(C)_p-Si Bindungen (p = 1-6) reagiert, wobei die Polysiloxane auch als Polysiloxane-Polysilalkylene-Copolymere bezeichnet werden.

Die Kettenverlängerungsreaktion kann auch die Reaktion einer Si-OH Gruppe (beispielsweise eines Hydroxy-terminierten Polysiloxans) mit einer Alkoxygruppe (beispielsweise Alkoxysilanen, Silikaten oder Alkoxysiloxanen) in Gegenwart eines metallhaltigen Katalysators unter Bildung von Polysiloxanen umfassen.

Die Polysiloxane, die in der Kettenverlängerungsreaktion eingesetzt werden, umfassen ein substantiell lineares Polymer der folgenden Struktur:



In dieser Struktur steht jedes R unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, wie beispielsweise einer Alkylgruppe (beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl), eine Arylgruppe (beispielsweise Phenyl), oder die für die Kettenverlängerungsreaktion benötigte Gruppe ("reaktive Gruppe", beispielsweise Si-gebundene H-Atome, aliphatisch ungesättigte Gruppen wie Vinyl, Allyl oder Hexenyl, Hydroxy, Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy oder Propoxy, Alkoxy-Alkoxy, Acetoxy, Amino usw.), mit der Maßgabe, dass durchschnittlich ein bis zwei reaktive Gruppen pro Polymer vorliegen, n ist eine positive Zahl > 1. Vorzugsweise ist eine Mehrzahl der reaktiven Gruppen, besonders bevorzugt > 90%, und insbesondere > 98% der reaktiven Gruppen, an den endständigen Si-Atomen im Siloxan gebunden. Vorzugsweise steht n für Zahlen, die Polysiloxane beschreiben, welche Viskositäten zwischen 1 und 1.000.000 mm²/s besitzen, besonders bevorzugt Viskositäten zwischen 1.000 und 100.000 mm²/s.

Die Polysiloxane können zu einem geringen Grad verzweigt sein (beispielsweise < 2 Mol-% der Siloxaneinheiten), bzw. sind die Polymere aber substantiell linear, besonders bevorzugt vollständig linear. Zudem können die Substituenten R ihrerseits substituiert sein, beispielsweise mit N-haltigen Gruppen (beispielsweise Aminogruppen), Epoxygruppen, S-haltige Gruppen, Si-haltige Gruppen, O-haltige Gruppen usw.. Vorzugsweise sind mindestens 80% der Reste R Alkylreste, besonders bevorzugt Methylgruppen.

Das Organosilikonmaterial, das mit dem Polysiloxan in der Kettenverlängerungsreaktion reagiert, kann entweder ein zweites Polysiloxan sein, oder ein Molekül, das als Kettenverlängerer agiert. Wenn das Organosilikonmaterial ein Polysiloxan ist, hat es die vorstehend erwähnte generelle Struktur. In diesen Fällen besitzt ein Polysiloxan in der Reaktion (mindestens) eine reaktive Gruppe, und ein zweites Polysiloxan besitzt (mindestens) eine zweite reaktive Gruppe, die mit der ersten reagiert.

Falls das Organosilikonmaterial ein Kettenverlängerungs-Agens umfasst, kann dies ein Material sein wie beispielsweise ein Silan, ein Siloxan (beispielsweise Disiloxane oder Trisiloxan) oder ein Silazan. So kann beispielsweise eine Zusammensetzung, die ein Polysiloxan gemäß der vorstehend beschriebenen generellen Struktur umfasst, welches mindestens eine Si-OH Gruppe aufweist, kettverlängert werden, indem mit einem Alkoxysilan (beispielsweise einem Dialkoxysilan oder Trialkoxysilan) in Gegenwart von Zinn- oder Titan-haltigen Katalysatoren reagiert wird.

Die metallhaltigen Katalysatoren in der Kettenverlängerungsreaktion sind meist spezifisch für eine bestimmte Reaktion. Solche Katalysatoren sind im Stand der Technik bekannt und enthalten beispielsweise Metalle wie Platin, Rhodium, Zinn, Titan, Kupfer, Blei, etc.. In einer bevorzugten Kettenverlängerungsreaktion wird ein Polysiloxan mit mindestens einer aliphatisch ungesättigten Gruppe, vorzugsweise einer Endgruppe, mit einem Organosilikonmaterial in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators zur Reaktion gebracht, das ein Siloxan oder Polysiloxan mit mindestens einer (vorzugsweise endständigen) Si-H-Gruppe ist. Das Polysiloxan besitzt mindestens eine aliphatisch ungesättigte Gruppe und genügt der allgemeinen oben angegebenen Formel, in der R und n wie vorstehend definiert sind, wobei im Durchschnitt zwischen 1 und 2 Gruppen R eine aliphatisch ungesättigte Gruppe pro Polymer besitzen. Repräsentative aliphatisch ungesättigte Gruppen sind beispielsweise Vinyl, Allyl, Hexenyl und Cyclohexenyl oder eine Gruppe $R^2CH=CHR^3$, in der R^2 für eine divalente aliphatische an das Silicium gebundene Kette und R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht. Das Organosilikonmaterial mit mindestens einer Si-H Gruppe hat vorzugsweise die oben genannte Struktur, in der R und n wie vorstehend

definiert sind und wobei im Durchschnitt zwischen 1 und 2 Gruppen R ein Wasserstoff bedeuten und n 0 oder eine positive ganze Zahl ist.

Dieses Material kann ein Polymer oder ein niedermolekulares Material wie ein Siloxan sein (beispielsweise ein Disiloxane oder ein Trisiloxan).

Das Polysiloxan mit mindestens einer aliphatisch ungesättigten Gruppe und das Organosilikonmaterial mit mindestens einer Si-H Gruppe reagieren in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators. Solche Katalysatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt und umfassen beispielsweise Platin- und Rhodium-enthaltende Materialien. Die Katalysatoren können jede bekannte Form annehmen, beispielsweise auf Trägermaterialien (wie beispielsweise Silica Gel oder Aktivkohle) aufgebrachtes Platin oder Rhodium oder andere geeignete Compounds wie Platinchlorid, Salze von Platin- oder Chloroplatinsäuren. Ein wegen der guten Dispergierbarkeit in Organosilikonsystemen und der geringen Farbveränderung bevorzugter Katalysator ist Chloroplatinsäure entweder als kommerziell verfügbares Hexahydrat oder in wasserfreier Form.

Bei einer weiteren bevorzugten Kettenerweiterungsreaktion wird ein Polysiloxan mit mindestens einer Si-OH Gruppe, vorzugsweise einer Endgruppe, mit einem Organosilikonmaterial zu Reaktion gebracht, das mindestens eine Alkoxygruppe besitzt, vorzugsweise ein Siloxan mit mindestens einer Si-OR Gruppe oder ein Alkoxysilan mit mindestens zwei Alkoxygruppen. Hierbei wird als Katalysator wieder ein metallhaltiger Katalysator eingesetzt.

Für die Reaktion einer Si-OH Gruppe mit einer Si-OR Gruppe existieren viele literaturbekannte Katalysatoren, beispielsweise Organometallverbindungen wie Organozinnsalze, Titanate oder Titanchelate bzw. -komplexe. Beispiele umfassen Zinn-octoat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-diacetat, Dimethylzinn-dineodecanoat, Dibutylzinn-dimethoxid, Isobutylzinn-triceroat, Dimethylzinn-dibutyrat, Dimethylzinn-dineodecanoat, Triethylzinn-tartrat, Zinnoleat, Zinnaphthenat, Zinnbutyrat, Zinnacetat, Zinnbenzoat, Zinnsebacat, Zinnsuccinat, Tetrabutyltitanat, Tetraisopropyltitante, Tetraphenyltitanat, Tetraoctadecyltitanat, Titanaphthanat, Ethyltriethanolamin-Titanat, Titani-diisopropyl-diethyl-acetoacetat, Titan-diisopropoxy-diacetyl-acetonat und Titani-tetra-Alkoxide, bei denen das Alkoxid Butoxy oder Propoxy ist.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Silikon der Formel (Si-5)

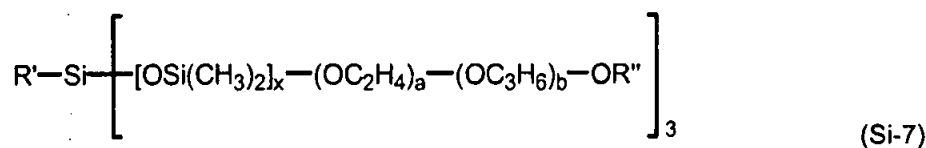
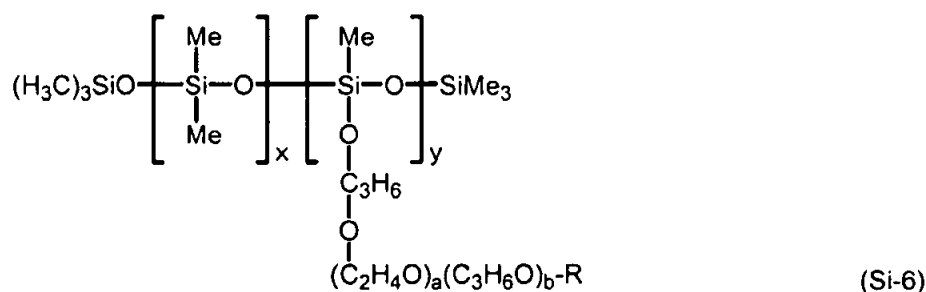


enthalten, in der R für gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe -H, -Phenyl, -Benzyl, -CH₂-CH(CH₃)Ph, der C₁₋₂₀-Alkylreste, vorzugsweise -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂H₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, steht, x bzw. y für eine Zahl von 0 bis 200, vorzugsweise von 0 bis 10, weiter bevorzugt von 0 bis 7 und insbesondere 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, stehen, und n für eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt von 1 bis 8 und insbesondere für 2, 3, 4, 5, 6 steht.

Mit Vorzug sind die Silikone wasserlöslich. Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel der Ausführungsform mit einem Silikon sind dadurch gekennzeichnet, dass das Silikon wasserlöslich ist.

Entsprechende hydrophile Silikone werden beispielsweise aus den Verbindungen der Formeln (Si-6) und/oder (Si-7) ausgewählt. Insbesondere bevorzugte wasserlösliche Tenside auf Silikonbasis sind ausgewählt aus der Gruppe der Dimethiconcopolyole die bevorzugt alkoxyliert, insbesondere polyethoxyliert oder polypropoxyliert sind.

Unter Dimethiconcopolyolen werden erfindungsgemäß bevorzugt Polyoxyalkylen-modifizierte Dimethylpolysiloxane der allgemeinen Formeln (Si-6) oder (Si-7) verstanden:



worin

- der Rest R steht für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe,
- die Reste R' und R'' bedeuten Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen,
- x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt von 20 bis 30,

- y steht für eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 10 und
- a und b stehen für ganze Zahlen von 0 bis 50, bevorzugt von 10 bis 30.

Verbindungen die unter die oben genannten Formeln fallen, werden in den folgenden Patentanmeldungen, auf die explizit Bezug genommen wird, offenbart: US-A-4,122,029; US-A-4,265,878; US-A-4,421,769 und GB-A-2,066,659.

Besonders bevorzugte Dimethiconcopolyole im Sinne der Erfindung sind beispielsweise die kommerziell unter dem Handelsnamen SILWET (Union Carbide Corporation) und DOW CORNING (Dow) vertriebenen Produkte.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dimethiconcopolyole sind Dow Corning 190 und Dow Corning 193 (Dow).

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten in einem kosmetischen Träger neben der Kombination aus (a) mindestens einem Oxidationsmittel (bevorzugt Wasserstoffperoxid) und (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, zusätzlich eine der folgenden Wirkstoffkombinationen (i) bis (xxvii):

- (i) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon,
- (ii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein aminiertes Silikon,
- (iii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon der Formel (Si-1),
- (iv) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon der Formel (Si-2),
- (v) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon der Formel (Si-3),
- (vi) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon der Formel (Si-4),
- (vii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon der Formel (Si-5),
- (viii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon der Formel (Si-6),
- (ix) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Silikon der Formel (Si-7),
- (x) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon,
- (xi) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein aminiertes Silikon,
- (xii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon der Formel (Si-1),
- (xiii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon der Formel (Si-2),

- (xiv) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon der Formel (Si-3),
- (xv) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon der Formel (Si-4),
- (xvi) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon der Formel (Si-5),
- (xvii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon der Formel (Si-6),
- (xviii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Silikon der Formel (Si-7),
- (xix) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon,
- (xx) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein aminiertes Silikon,
- (xxi) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon der Formel (Si-1),
- (xxii) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon der Formel (Si-2),
- (xxiii) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon der Formel (Si-3),
- (xiv) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon der Formel (Si-4),
- (xxv) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon der Formel (Si-5),
- (xxvi) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon der Formel (Si-6),
- (xxvii) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Silikon der Formel (Si-7).

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein Proteinhydrolysat enthalten. Die Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden.

Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Keratin DEC® (Vincience), Dēhylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapurion® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Reis-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte

sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex) und Crotein® (Croda) erhältlich.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische oder einzelne Aminosäuren wie beispielsweise Arginin, Lysin, Histidin oder Pyrroglutaminsäure eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamepon® (Cognis), Gluadin® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) oder Crotein® (Croda) vertrieben.

Bevorzugt sind die Proteinhydrolysate in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthalten.

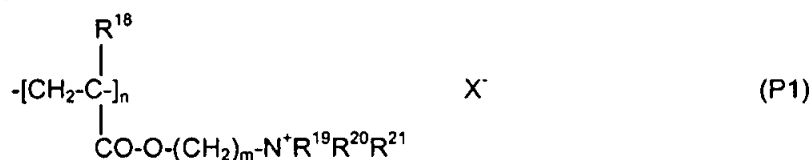
Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten in einem kosmetischen Träger neben der Kombination aus (a) mindestens einem Oxidationsmittel (bevorzugt Wasserstoffperoxid) und (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, zusätzlich eine der folgenden Wirkstoffkombinationen (i) bis (xii):

- (i) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Proteinhydrolysat,
- (ii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Weizenproteinhydrolysat,
- (iii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Seidenproteinhydrolysat,
- (iv) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Kollagenproteinhydrolysat,
- (v) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Proteinhydrolysat,
- (vi) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Weizenproteinhydrolysat,
- (vii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Seidenproteinhydrolysat,
- (viii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Kollagenproteinhydrolysat,
- (ix) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Proteinhydrolysat,
- (x) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Weizenproteinhydrolysat,
- (xi) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Seidenproteinhydrolysat,

(xii) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Kollagenproteinhydrolysat.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich mindestens ein kationisches und/oder mindestens ein amphoter Polymer.

Unter kationischen Polymeren sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette Gruppen aufweisen, welche „temporär“ oder „permanent“ kationisch sein kann. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C₁₋₄-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen. Homopolymere der allgemeinen Formel (P1),



in der R¹⁸ = -H oder -CH₃ ist, R¹⁹, R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁₋₄-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X⁻ ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (P1) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- R¹⁸ steht für eine Methylgruppe
- R¹⁹, R²⁰ und R²¹ stehen für Methylgruppen
- m hat den Wert 2.

Als physiologisch verträgliches Gegenionen X⁻ kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-

37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (P1) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C₁₋₄-alkylester und Methacrylsäure-C₁₋₄-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat® 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch

als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; di-quaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),

- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol,

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2 (z.B. Mirapol® A-15 der Firma Rhodia),
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten „temporär kationischen“ Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC und Chitolam® NB/101 im Handel frei verfügbar sind. Chitosane sind deacetylierte Chitine, die in unterschiedlichen

Deacetylierungsgraden und unterschiedlichen Abbaugraden (Molekulargewichten) im Handel erhältlich sind. Ihre Herstellung ist z.B. in DE 44 40 625 A1 und in DE 1 95 03 465 A1 beschrieben.

Besonders gut geeignete Chitosane weisen einen Deacetylierungsgrad von wenigstens 80 % und ein Molekulargewicht von $5 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$ (g/mol) auf.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Zubereitungen muß das Chitosan in die Salzform überführt werden. Dies kann durch Auflösen in verdünnten wäßrigen Säuren erfolgen. Als Säuren sind sowohl Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure als auch organische Säuren, z.B. niedermolekulare Carbonsäuren, Polycarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren geeignet. Weiterhin können auch höhermolekulare Alkylsulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren oder Organophosphorsäuren verwendet werden, soweit diese die erforderliche physiologische Verträglichkeit aufweisen. Geeignete Säuren zur Überführung des Chitosans in die Salzform sind z.B. Essigsäure, Glycolsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure, Benzoesäure oder Salicylsäure. Bevorzugt werden niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Glycolsäure oder Milchsäure verwendet.

Unter dem Begriff amphotere Polymere werden solche Polymere verstanden,

- die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO_3H -Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind,
- zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und $-\text{COO}^-$ -Gruppen oder $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen enthalten, sowie
- Polymere, die -COOH-Gruppen oder SO_3H -Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Die in der Aufzählung genannten Polymere mit quartären Ammoniumgruppen werden erfindungsgemäß bevorzugt als amphotere Polymere eingesetzt.

Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare amphotere Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen

Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

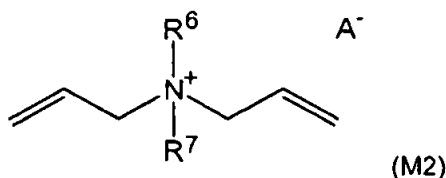
Erfindungsgemäß bevorzugte amphotere und/oder kationische Polymere sind solche Polymerisate, in denen sich eine kationische Gruppe ableitet von mindestens einem der folgenden Monomere:

- Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (M1),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist,

- Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (M2),



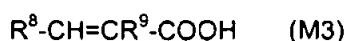
worin R^6 und R^7 unabhängig voneinander stehen für eine (C_1 bis C_4)-Alkylgruppe, insbesondere für eine Methylgruppe und A^- das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

Wenn sich eine kationische Gruppe der amphoteren bzw. kationischen Polymerisate vom Monomer der Formel (M1) ableitet, stehen die Reste R^3 , R^4 und R^5 in Formel (M1) bevorzugt für Methylgruppen, Z ist bevorzugt eine NH-Gruppe und $A^{(-)}$ bedeutet bevorzugt ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion. Besonders bevorzugt ist es in diesem Falle Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid als Monomer (M1) zu verwenden.

In Formel (M2) steht A^- bevorzugt für ein Halogenidion, insbesondere für Chlorid oder Bromid.

Bevorzugte erfindungsgemäße amphotere Polymere sind Polymere, deren anionische Gruppe sich von mindestens einem Monomeren der Formel (M3) ableitet

- monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (M3) bzw. deren Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure,



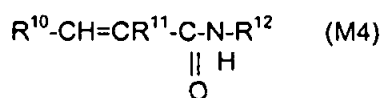
in denen R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Als Monomeres (M3) wird für die erfindungsgemäß bevorzugten amphoteren Polymerisate Acrylsäure verwendet.

Besonders bevorzugte amphotere Polymere sind Copolymere, aus mindestens einem Monomer (M1) bzw. (M2) mit dem Monomer (M3), insbesondere Copolymere aus den Monomeren (M2) und (M3). Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendete amphotere Polymere sind Copolymerisate aus Diallyl-dimethylammoniumchlorid und Acrylsäure. Diese Copolymerisate werden unter der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-22 unter anderem mit dem Handelsnamen Merquat® 280 (Nalco) vertrieben.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen amphoteren Polymere neben einem Monomer (M1) oder (M2) und einem Monomer (M3) zusätzlich ein Monomer (M4)

- monomere Carbonsäureamide der allgemeinen Formel (M4),

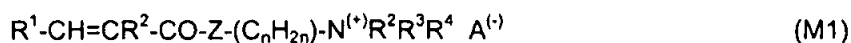


in denen R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind und R^{12} für ein Wasserstoffatom oder eine (C_1 - bis C_8)-Alkylgruppe steht, enthalten.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendete amphotere Polymere auf Basis eines Comonomers (M4) sind Terpolymere aus Diallyldimethylammoniumchlorid, Acrylamid und Acrylsäure. Diese Copolymerisate werden unter der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-39 unter anderem mit dem Handelsnamen Merquat® Plus 3330 (Nalco) vertrieben.

Besonders bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

- (i) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (M1),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A^{(\cdot)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist

und

- (ii) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (M3),



in denen R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser besonders bevorzugten Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (i) eingesetzt werden, bei denen R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und $A^{(\cdot)}$ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (i). Als Monomeres (ii) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die amphoteren Polymere können generell sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten in einem kosmetischen Träger neben der Kombination aus (a) mindestens einem Oxidationsmittel (bevorzugt Wasserstoffperoxid) und (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, zusätzlich eine der folgenden Wirkstoffkombinationen (i) bis (xii):

- (i) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein kationisches Polymer,
- (ii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein amphoter Polymer,
- (iii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein kationisches Polymer, abgeleitet von mindestens einem Monomer aus den oben genannten Formeln (M1) und/oder (M2),
- (iv) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein amphoteres Copolymer, das ist im wesentlichen zusammensetzt aus mindestens einem Monomer der Formel (M1) und mindestens einem Monomer der Formel (M3),
- (v) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein kationisches Polymer,

- (vi) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein amphoter Polymer,
- (vii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein kationisches Polymer, abgeleitet von mindestens einem Monomer aus den oben genannten Formeln (M1) und/oder (M2),
- (viii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein amphoteres Copolymer, das ist im wesentlichen zusammengesetzt aus mindestens einem Monomer der Formel (M1) und mindestens einem Monomer der Formel (M3),
- (ix) mindestens einem Bleichverstärker und mindestens ein kationisches Polymer,
- (x) mindestens einem Bleichverstärker und mindestens ein amphoter Polymer,
- (xi) mindestens einem Bleichverstärker und mindestens ein kationisches Polymer, abgeleitet von mindestens einem Monomer aus den oben genannten Formeln (M1) und/oder (M2),
- (xii) mindestens einem Bleichverstärker und mindestens ein amphoteres Copolymer, das ist im wesentlichen zusammengesetzt aus mindestens einem Monomer der Formel (M1) und mindestens einem Monomer der Formel (M3).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung durch Zusatz von mindestens einem Fettstoff weiter optimiert werden. Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wäßriger Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten zu verstehen.

Als Fettsäuren können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 – 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 – 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol® 871 und Emersol® 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor® IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen Edenor® (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt

sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge 0,5 – 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 – 5 Gew.% sind.

Als Fettalkohole können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit $C_6 - C_{30}$, bevorzugt $C_{10} - C_{22}$ und ganz besonders bevorzugt $C_{12} - C_{22}$ - Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol®, z.B. Stenol® 1618 oder Lanette®, z.B. Lanette® O oder Lorol®, z.B. Lorol® C8, Lorol® C14, Lorol® C18, Lorol® C8-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, z.B. Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18, Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 oder Isocarb® 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona®, White Swan®, Coronet® oder Fluilan® käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 – 10 Gew.-% eingesetzt.

Als natürliche oder synthetische Wachse können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Trittenau.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern, welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.
- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von $C_6 - C_{30}$ -Fettsäuren mit $C_2 - C_{30}$ -Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäurenanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit® IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft® 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprina/ caprylat (Cetiol® LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol® J 600), Isopropylpalmitat

(Rilanit[®] IPP), Oleyl Oleate (Cetiol[®]), Laurinsäurehexylester (Cetiol[®] A), Di-n-butyladipat (Cetiol[®] B), Myristylmyristat (Cetiol[®] MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol[®] SN), Ölsäuredecylester (Cetiol[®] V).

- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol[®] CC),
- Mono-, Di- und Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin, wie beispielsweise Monomuls[®] 90-O18, Monomuls[®] 90-L12 oder Cutina[®] MD.

Die Einsatzmenge beträgt 0,1 – 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 – 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 – 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 6 – 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 10- 35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Wirkung gesteigert werden kann, wenn die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich mindestens einen Hydroxycarbonsäureester enthalten. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der β -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, Zuckersäure, Schleimsäure oder Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 – 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C₁₂-C₁₅-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol[®] der EniChem, Augusta Industriale. Die Einsatzmenge der Hydroxycarbonsäureester beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.% bezogen auf das Mittel, bevorzugt 0,1 – 10 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,1 – 5 Gew.%.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten in einem kosmetischen Träger neben der Kombination aus (a) mindestens einem Oxidationsmittel (bevorzugt Wasserstoffperoxid) und (b)

mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, zusätzlich eine der folgenden Wirkstoffkombinationen (i) bis (xii):

- (i) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens einen Fettstoff,
- (ii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens einen C_{10} bis C_{22} -Fettalkohol,
- (iii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens eine C_{10} bis C_{22} -Fettsäure,
- (iv) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein natürliches oder synthetisches Wachs,
- (v) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens einen natürlichen oder synthetischen Ölkörper,
- (vi) mindestens Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens einen Fettstoff,
- (vii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens einen C_{10} bis C_{22} -Fettalkohol,
- (viii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens eine C_{10} bis C_{22} -Fettsäure,
- (ix) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein natürliches oder synthetisches Wachs,
- (x) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens einen natürlichen oder synthetischen Ölkörper,
- (xi) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens einen Fettstoff,
- (xii) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens einen C_{10} bis C_{22} -Fettalkohol,
- (xiii) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens eine C_{10} bis C_{22} -Fettsäure,
- (xiv) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein natürliches oder synthetisches Wachs,
- (xv) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens einen natürlichen oder synthetischen Ölkörper.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Mittel zusätzlich mindestens ein Alkalisierungsmittel enthalten. Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkalisierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird, aus Ammoniak, basischen Aminosäuren, Alkalihydroxiden, Alkanolaminen, Alkalimetallmetasilikaten, Harnstoff, Morpholin, N-Methylglucamin, Imidazol, Alkaliphosphaten und Alkalihydrogenphosphaten. Als Alkalimetallionen dienen bevorzugt Lithium, Natrium, Kalium, insbesondere Natrium oder Kalium.

Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus L-Arginin, D-Arginin, D,L-Arginin, L-Histidin, D-Histidin, D,L-Histidin, L-Lysin, D-Lysin, D,L-Lysin, besonders bevorzugt L-Arginin, D-Arginin, D,L-Arginin als ein Alkalisierungsmittel im Sinne der Erfindung eingesetzt.

Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren Alkalihydroxide werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die als erfindungsgemäßes Alkalisierungsmittel einsetzbaren Alkanolamine werden bevorzugt ausgewählt aus primären Aminen mit einem C₂-C₆-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Besonders bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird, aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus der Gruppe 2-Aminoethan-1-ol, 2-Amino-2-methylpropan-1-ol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

Besonders bevorzugt wird das Alkalisierungsmittel ausgewählt aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird aus 2-Aminoethanol, 2-Amino-2-methylpropan-1-ol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, Kaliumhydroxid, L-Arginin, D-Arginin, DL-Arginin, N-Methylglucamin, Morpholin, Imidazol und Harnstoff.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten in einem kosmetischen Träger neben der Kombination aus (a) mindestens einem Oxidationsmittel (bevorzugt Wasserstoffperoxid) und (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, zusätzlich eine der folgenden Wirkstoffkombinationen (i) bis (xii):

- (i) mindestens eine farbverändernde Komponente und Ammoniak,
- (ii) mindestens eine farbverändernde Komponente und mindestens ein Alkanolamin,
- (iii) mindestens eine farbverändernde Komponente und 2-Aminoethan-1-ol,
- (iv) mindestens eine farbverändernde Komponente und Ammoniak und 2-Aminoethan-1-ol,
- (v) mindestens eine farbverändernde Komponente und 2-Aminoethan-1-ol und L-Arginin,
- (vi) mindestens Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und Ammoniak,
- (vii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und mindestens ein Alkanolamin,

- (viii) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und 2-Aminoethan-1-ol,
- (ix) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und Ammoniak und 2-Aminoethan-1-ol,
- (x) mindestens eine Entwicklerkomponente (und gegebenenfalls eine Kupplerkomponente) und 2-Aminoethan-1-ol und L-Arginin,
- (xi) mindestens einen Bleichverstärker und Ammoniak,
- (xii) mindestens einen Bleichverstärker und mindestens ein Alkanolamin,
- (xiii) mindestens einen Bleichverstärker und 2-Aminoethan-1-ol,
- (xiv) mindestens einen Bleichverstärker und Ammoniak und 2-Aminoethan-1-ol,
- (xv) mindestens einen Bleichverstärker und 2-Aminoethan-1-ol und L-Arginin.

In einer weiteren Ausführungsform sollten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich mindestens einen UV-Lichtschutzfilter enthalten. Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultra-violette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester; Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon.
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Weiterhin ist es bevorzugt, in die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich mindestens ein Pflanzenextrakt einzuarbeiten.

Geeignete Pflanzenextrakte werden durch Extraktion mit organischen Lösemitteln (wie beispielsweise Ethanol, Isopropanol, Diethylether, Benzin, Benzol, Chloroform) oder durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Bevorzugte Pflanzenextrakte sind beispielsweise Extrakte von Blüten (Lindenblüten, Kamillen, Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Cassis, Rosskastanie, Rooibos, Birke, Melisse, Klee, Weinblättern, Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Cassis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon,

Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian, Rosmarin), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen, Sandelholz), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax).

Besonders bevorzugt werden die Pflanzenextrakte ausgewählt aus mindestens einem Extrakt aus der Gruppe Hamamelis (*Hamamelis virginiana* L.), Weinblättern (*Vitis vinifera* L.), Rosen (*Rosa gallica* L.), Sandelholz (*Pterocarpus Santalinus*), Rooibos (*Aspalathus linearis*), Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum* L.), Klee (insbesondere Rotklee, *Trifolium pratense*), Zimt (*Cinnamomum zeylanicum* nees) und Cassis (insbesondere aus Cassis Blättern, *Ribes nigrum* L.).

Solche bevorzugt verwendeten Extrakte werden unter den Bezeichnungen Herbasol® von der Firma Cosmetochem oder Extrapon® von der Firma Symrise vermarktet.

Die Pflanzenextrakte sind in dem erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels, enthalten.

Ferner können die kosmetischen Mittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butyl-acrylamid-Terpolymere;
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline,
- 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,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat

- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- 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, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxyd 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.

Für den zweiten Erfindungsgegenstand gilt mutatis mutandis das für den ersten Erfindungsgegenstand Gesagte.

Ein dritter Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur oxidativen Haarbehandlung, in dem ein oxidatives kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein

Oxidationsmittel auf das Haar aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit vom Haar gespült wird, wobei

- unmittelbar vor dem Auftragen des oxidativen kosmetischen Mittels ein kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, aufgetragen und gegebenenfalls nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird

und/oder

- das oxidative kosmetische Mittel zusätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, enthält.

Die Einwirkungszeit der α -Liponsäure bzw. deren Derivate bevorzugt 1 bis 100 Minuten, besonders bevorzugt 5 bis 50 Minuten.

Es ist wiederum erfindungsgemäß bevorzugt das erfindungsgemäße Verfahren im Rahmen einer oxidativen Haarfärbung, der oxidativen Haarbleiche oder der Fixierung im Rahmen einer Dauerwelle anzuwenden. Dabei ist es bevorzugt, die α -Liponsäure bzw. deren Derivate gemeinsam mit dem Oxidationsmittel auf dem Haar anzuwenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als oxidatives Haarfärbeverfahren, wird bevorzugt die α -Liponsäure bzw. deren Derivate als Bestandteil eines kosmetischen Mittels enthaltend in einem kosmetischen Träger zusätzlich mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt in einem Schritt angewendet.

Zusätzlich kann optional in einem weiteren Schritt des Verfahrens im Rahmen einer Nachbehandlung ein Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine das Haar konditionierende Verbindung in Kombination mit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, auf dem Haar angewendet werden. Beispiele für diese Nachbehandlungsmittel könne der Beispielsektion dieser Anmeldung unter Punkt 2.5 entnommen werden.

Die oxidativen Haarfärbemittel dieser Ausführungsform sind bevorzugt Zweikomponenten Mittel. Die erste Komponente enthält in einem kosmetischen Träger mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, und mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt. Die zweite Komponente enthält in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel. Diese Komponenten werden bevorzugt getrennt voneinander in

jeweils einem Kompartiment konfektioniert und gemeinsam in einer Verpackungseinheit (Kit) bereitgestellt. Kurz vor der Anwendung werden beide Komponenten miteinander vermischt.

In der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als oxidatives Haarbleichverfahren, wird bevorzugt die α -Liponsäure bzw. deren Derivate als Bestandteil eines kosmetischen Mittels enthaltend in einem kosmetischen Träger zusätzlich mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens einen Bleichverstärker in einem Schritt angewendet.

Die oxidativen Haarbleichmittel dieser Ausführungsform sind bevorzugt Zwei- oder Dreikomponenten-Mittel. Die erste Komponente enthält in einem kosmetischen Träger mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die gebildet wird, aus α -Liponsäure und deren Derivate, und gegebenenfalls mindestens einen Bleichverstärker. Der Bleichverstärker kann auch getrennt von der α -Liponsäure bzw. deren Derivate konfektioniert sein, beispielsweise in Pulverform, als wasserfreie Paste oder wasserfreies Öl. Dadurch wird ein Dreikomponenten-Mittel erhalten. Die letzte Komponente enthält in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel. Alle Komponenten werden bevorzugt getrennt voneinander in jeweils einem Kompartiment konfektioniert und gemeinsam in einer Verpackungseinheit (Kit) bereitgestellt. Kurz vor der Anwendung werden alle Komponenten miteinander gemischt.

Die zuvor beschriebenen Mehrkomponentenmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer Verpackungseinheit bereitgestellt werden. Die Verpackungseinheit kann mindestens entweder einen Container umfassen, der das Mittel des zweiten Erfindungsgegenstandes enthält, oder kann mindestens zwei Container umfassen, wobei ein erster Container ein oxidatives kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel, enthält, ein zweiter Container ein kosmetische Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger, enthält und gegebenenfalls ein dritter Container, der mindestens einen Bleichverstärker, eingebettet in einem kosmetischen Träger, enthält. Alle Container können auch Kammern eines Mehrkammerbehältnisses sein.

Für den dritten Erfindungsgegenstand gilt mutatis mutandis das für den ersten und zweiten Erfindungsgegenstand Gesagte.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Erfindung erläutern ohne ihn jedoch zu beschränken.

Beispiele

Die folgenden Rezepturen wurden unter Anwendung bekannter Herstellungsverfahren bereitgestellt. Dabei wurden nachstehende Handelsprodukte als Rohstoffe verwendet:

Hydrenol® D	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (Cognis Deutschland)
Lorol® techn.	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (Cognis Deutschland)
Stenol® 16/18	C ₁₆₋₁₈ -Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (Cognis)
Lorol® 16	INCI-Bezeichnung: Cetyl Alcohol (Cognis)
Eumulgin® B1	Cetylstearylalkohol mit 12 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Cetareth-12) (Cognis Deutschland)
Eumulgin® B2	Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Cetareth-20) (Cognis Deutschland)
Edenor® C14	Myristinsäure (INCI-Bezeichnung: Myristic Acid) (Cognis)
Turpinal® SL	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (Solutia)
Plantapon® LGC	Alkylpolyglucosid-Carboxylat Natriumsalz; 30 % Aktivsubstanz (Cognis Deutschland)
Texapon® NSO UP	Natriumlaurylethersulfat (27 % Aktivsubstanz; INCI: Sodium Laureth Sulfate) (Hersteller : COGNIS)
Texapon® K14S70C	Laurylmyristylethersulfat-Natrium-Salz (ca. 68% bis 73% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Sodium Myreth Sulfate) (Cognis)
Disponil® FES 77 IS	Fettalkoholethersulfat (ca. 31-33% Aktivsubstanzgehalt in Wasser; INCI-Bezeichnung: Sodium Coceth-30 Sulfate) (Cognis)
Akypo® Soft 45 NV	2-(C ₁₂₋₁₄ -Fettalkoholethoxylat (4.5 EO))-essigsäure Natriumsalz; 21% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth-5 Carboxylate (KAO)
Gluadin® W 40	Weizenproteinhydrolysat (mind. 40% Festkörper; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Hydrolyzed Wheat Protein, Sodium Benzoate, Phenoxyethanol, Methylparaben, Propylparaben) (Cognis)
Plantacare® 1200 UP	C ₁₂₋₁₆ -Fettalkohol-1.4-glucosid (ca. 50-53% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Lauryl Glucoside, Aqua (Water)) (Cognis)
Lamesoft® PO 65	Alkylpolyglucosid Ölsäuremonoglycerid Gemisch (ca. 65-70% Festkörper; INCI-Bezeichnung: Coco-Glucoside, Glyceryl Oleate, Aqua (Water)) (Cognis)
Aculyn® 33	30 Gew.-% Aktivsubstanz in Wasser (INCI-Bezeichnung: Acrylates Copolymer) (Rohm & Haas)

DOW Corning® DB 110 A	nichtionogene Silikonemulsion (10 Gew.-% Aktivsubstanz) (INCI-Bezeichnung: Dimethicone) (Dow Corning)
Aristoflex® AVC	Copolymer von Vinylpyrrolidon und Ammoniumacryloyl- dimethyltaurat; (INCI-Bezeichnung: Ammonium Acryloyldimethyl- taurate/VP Copolymer, t-Butyl Alcohol) (Clariant)
Polymer® W 37194	ca. 20Gew.-% Aktivsubstanzgehalt in Wasser; INCI-Bezeichnung: Acrylamidopropyltrimonium Chloride/Acrylates ; Copolymer (Stockhausen)
Cremophor® A 25	C ₁₆₋₁₈ -Fettalkohol ethoxyliert mit 25 Einheiten Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-25) (BASF)

1. Wirksamkeit

1.1 Bereitstellung der Testformulierungen

Es wurden folgende Rezepturen bereitgestellt:

Tabelle 1: Cremerezepturen

	T-0 (Vergleich)	T-1 (erfindungsgemäß)
Hydrenol [®] D	9,00	9,00
Lorol [®] techn.	3,00	3,00
Eumulgin [®] B1	0,50	0,50
Eumulgin [®] B2	0,50	0,50
Isostearinsäure	2,00	2,00
Edenor [®] C14	0,50	0,50
Plantapon [®] LGC	5,00	5,00
Texapon [®] NSO UP	7,00	7,00
Kaliumhydroxid 50%	1,20	1,20
Ammoniak 25%	5,50	5,50
Ascorbinsäure	0,40	0,40
Turpinal [®] SL	0,20	0,20
Natriumsulfit	0,50	0,50
Natriumsilikat 40/42	0,50	0,50
α -Liponsäure	-	1,00
Wasser	ad. 100	ad. 100

Tabelle 2: oxidatives kosmetisches Mittel

	T-2
Dipicolinsäure	0,10
Dinatriumpyrophosphat	0,03
Turpinal® SL	1,50
Texapon® NSO UP	2,00
Aculyn® 33A	12,00
Wasserstoffperoxid 50%	12,00
DOW Corning® DB 110 A	0,07
Ammoniak 25%	0,62
Wasser	ad. 100

1.2 Haarbehandlung

Die Cremeformulierungen T-0 (ohne alpha-Liponsäure) und T-1 (mit 1,0% alpha-Liponsäure) wurden jeweils im Gewichtsverhältnis 1:1 mit dem oxidativen kosmetischen Mittel T-2 gemischt. Diese Mischung wurde im Gewichtsverhältnis zum Gewicht des Testhaars von 4 zu 1 für 30 min bei 32°C auf Haarsträhnen (Kerling Euro-Naturhaar 6/0) appliziert. Die Haarsträhnen wurden anschließend mit Wasser gespült und getrocknet. Der Vorgang wurde 3x wiederholt.

1.3 Ermittlung des Haarschädigungsgrads

Die an den Testhaarsträhnen durch die Haarbehandlung aus Punkt 1.2 hervorgerufene Haarschädigung wurde durch zwei unabhängige Methoden quantifiziert:

1.3.1 Aminosäureanalyse

Nach saurer Totalhydrolyse der Testhaars (behandelt bzw. unbehandelt) wurde die Aminosäurezusammensetzung durch Ionenaustauschchromatographie bestimmt. Es ist bekannt, dass sich die oxidative Schädigung der Haarproteine insbesondere in einer Bildung von Cysteinsäure aus Cystin manifestiert. Bezogen auf den gesamten Aminosäuregehalt wurde im unbehandelten Haar ein Cysteinsäuregehalt von 0,39 mol-% gemessen. Dieser Wert stieg nach der Behandlung mit T-0/T-2 auf 1,20 mol-%, mit T-1/T-2 dagegen nur auf 0,85 mol-%. Damit

konnte durch Einsatz von 0,5 % α -Liponsäure (bezogen auf die Anwendungsmischung) eine um 43% reduzierte Haarproteinschädigung festgestellt werden.

1.3.2 Kontaktwinkel nach Wilhelmy

Diese Methode wurde wie in der Literatur beschrieben durchgeführt (Molina R et al: Chemical modifications on human hair studies by means of contact angle determination. *J. Coll. Int. Sci.*, 2001, 237, 40-46).

Der Kontaktwinkel der unbehandelten Haare lag bei $102,4^\circ \pm 1,4^\circ$ und sank nach der unter 1.2 beschriebenen 3-maligen Behandlung mit T-0/T-2 auf $75,8^\circ \pm 1,5^\circ$. Damit zeigt sich erwartungsgemäß eine verminderte Hydrophobizität. Nach der unter 1.2 beschriebenen 3-maligen Behandlung mit T-1/T-2 auf wurde ein Wert von $80,5^\circ \pm 1,9^\circ$ gemessen. Dies zeigt, dass die Haaroberfläche durch Einsatz von 0,5 % α -Liponsäure (bezogen auf die Anwendungsmischung) signifikant vor den Folgen der oxidativen Haarbehandlung geschützt wird.

1.3.3. Messung der Kämmarbeit

Haarsträhnen (Kerling 6/0) wurden mit 4% Natrium Laurethsulfat gewaschen und 3x manuell vorgekämmt. Vor der Anwendung der Testformulierungen wurden die Strähnen 10x automatisch gekämmt und die aufzuwendende Arbeit mit dem force transfer type U1A (Hottinger Baldwin, Ger) bestimmt. Nach Anwendung der Mischungen T0/T-2 bzw. T-1/T-2 wurden die Messungen wiederholt. Es wurden jeweils 20 Haarsträhnen behandelt und gemessen. Als Wert für die Kämmarbeit wurde jeweils das arithmetische Mittel gebildet.

Tabelle 3: Nasskämmarbeiten

	Kämmarbeit, vorher [mJ]	Kämmarbeit, nachher [mJ]
T-0/T-1: 0% α-Liponsäure	60	122
T-1/T-2: 0.5% α-Liponsäure	69	102

Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass alpha-Liponsäure die Steigerung der Kämmarbeit um 56% reduziert.

1.3.4. Thermoanalytische Untersuchung

Die differentielle Kalorimetrie wurde mittels DSC 7 (Perkin Elmer, USA) durchgeführt. Ca. 5-10 mg der jeweiligen Haarproben wurden in Stahlkapseln mit 50µl Wasser eingeschlossen und mit einer Heizrate von 10°C pro Minute bis 170°C aufgeheizt. Die thermale Energie wurde parallel zu einer Referenzprobe aufgezeichnet. Die Denaturierungstemperatur wurde aus dem Peakmaximum der kalorimetrischen Kurve ermittelt. Die Mischungen T0/T-2 bzw. T-1/T-2 wurden dreifach angewendet. Die Werte aus Tabelle 4 entsprechen dem arithmetischen Mittel aus 5 Messungen.

Tabelle 4: Denaturierungstemperaturen

	Denaturierungs- temperatur, [°C]
T-0/T-1: 0% α-Liponsäure	151,8 +/- 0,3
T-1/T-2: 0.5% α-Liponsäure	153,4 +/- 0,3

Die Denaturierungstemperatur hängt von der Dichte der Cystin-Querverbindungen in den Matrixproteinen ab (Wortmann J.F. et al., J. Cosmet. Sci. 53 (2002) 219-228). Die höheren Werte in Anwesenheit von α-Liponsäure (Tabelle 4) sind daher mit der verminderten oxidativen Spaltung der Cystin-Querverbindungen (siehe 1.3.1.) in Einklang.

1.4 Lagertest der Färbecreme

Eine Probe der Creme T-1 wurde bei einem pH-Wert von pH 10 bei Raumtemperatur und eine weitere Probe mit einem pH-Wert von pH 10 bei 40°C gelagert. Es wurden jeweils nach der Lagerung 98% der eingesetzten α -Liponsäure zurückerhalten. Selbst in Gegenwart von 0,5 Gew.-% Natriumsulfit wurde in beiden Proben keine Reduktion der α -Liponsäure zu Dihydroliponsäure nachgewiesen.

2. Beispielrezepturen

Die Mengenangaben sind, falls nicht anders gekennzeichnet, Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Rezeptur.

2.1 Blondiermittel

Die Blondiermittel B1, B2 und B3 bestehen jeweils aus einer Blondiercreme und einem dazugehörigen Entwickler, sowie einem Bleichverstärker. Zur Herstellung des anwendungsbereiten Blondiermittels wurden 50 g des Bleichverstärkers in 50 g der entsprechenden Blondiercreme gegeben. Unter Rühren wurden 20 g des entsprechenden Entwicklers zugegeben. Bei Applikation auf Kopfhair und einer Einwirkungszeit von 30 Minuten wurde nach dem Spülen und Trocknen eine hervorragende Aufhellung beobachtet.

2.1.1 Blondiercreme

	B1	B2	B3
Stenol 1618	10,00	10,00	10,00
Lorol techn.	3,00	3,00	3,00
Eumulgin B2	3,00	3,00	3,00
Ammoniumsulfat	1,00	1,00	1,00
Turpinal SL	0,20	0,20	0,20
Gluadin W 40	4,00	4,00	4,00
Ammoniak 25%	0,62	0,62	0,62
α -Liponsäure	0,10	0,50	1,00

Wasser	ad. 100	ad. 100	ad. 100
--------	---------	---------	---------

2.1.2 Entwickler

	B1	B2	B3
Lorol techn.	3,60	3,60	3,60
Eumulgin B2	0,90	0,90	0,90
Disponil FES 77 IS	2,25	2,25	2,25
Wasserstoffperoxid 50%	24,0	24,0	24,0
Turpinal SL	1,50	1,50	1,50
Aculyn 33A	15,0	15,0	15,0
Wasser	ad. 100	ad. 100	ad. 100

2.1.3 Bleichverstärker

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	96
Aerosil 200	4

2.2 oxidative Färbemittel

Die Färbemittel F1 bis F16 bestehen jeweils aus einer Färbecreme und einem dazugehörigen Entwickler. Zur Herstellung des anwendungsbereiten Färbemittels wurden 50 g der Färbecreme unter Rühren mit 50 g des entsprechenden Entwicklers gemischt. Bei Applikation auf Kopfhaar und einer Einwirkungszeit von 30 Minuten wurde nach dem Spülen und Trocknen ein hervorragendes Färbeergebnis beobachtet.

2.2.2 Entwickler

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Dipicolinsäure	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Dinatriumpyrophosphat	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Turpinal SL	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Texapon NSO UP	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Aculyn 33A	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Wasserstoffperoxid 50%	12,00	6,00	12,00	6,00	12,00	6,00	12,00	6,00
Ammoniak	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Wasser	<----- ad. 100 ----->							

	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16
Lorol C16	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Eumulgin B2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Disponil FES 77 IS	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Wasserstoffperoxid 50%	24,00	20,00	12,00	24,00	20,00	12,00	24,00	20,00
Turpinal SL	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Aculyn 33A	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Wasser	<----- ad. 100 ----->							

2.3 ammoniakfreie oxidative Färbemittel

Die Färbemittel F17 bis F25 bestehen jeweils aus einer Färbecreme und dem nachfolgend genannten Entwickler. Zur Herstellung des anwendungsbereiten Färbemittels wurden 50 g der Färbecreme unter Rühren mit 50 g des Entwicklers gemischt. Bei Applikation auf Kopfhaar und einer Einwirkungszeit von 30 Minuten wurde nach dem Spülen und Trocknen ein hervorragendes Färbeergebnis beobachtet.

2.3.1 Färbecremes

[illegible]

Dipicolinsäure	0,10
Dinatriumpyrophosphat	0,03
Turpinal SL	1,50
Texapon NSO UP	2,00
Aculyn 33A	12,00
Wasserstoffperoxid 50%	12,00
Wasser	ad. 100

Nachfolgende Tinkturen zur Vorbehandlung wurden bereitgestellt:

[illegible]

	Ti8	Ti9	Ti10	Ti11
Cutina GMS-V	0,3	0,3	0,2	0,2
Dehyquart F 75	0,8	0,8	1,0	1,0
Lanette O	4,0	4,0	3,0	3,0
Eumulgin B2	0,2	0,2	0,3	0,3
Paraffinum Liquidum	0,8	0,8	-	-
Varisoft W 575 PG	-	-	4,0	4,0
Isopropylmyrsitat	-	-	1,0	1,0
Tego Amid S 18	-	-	0,3	0,3
Salcare SC 96	-	-	0,6	0,6
Zitronensäure	-	-	0,4	0,4
D-Panthenol	-	-	0,2	0,2
Ajidew NL 50	-	-	1,0	1,0
Dehyquart A CA	3,0	3,0	-	-
Milchsäure	0,5	0,5	-	-
Phenoxyethanol	0,4	0,4	0,3	0,3
Wacker-Belsil ADM 8020 VP	0,9	0,9	-	-
α -Liponsäure	0,1	0,3	0,1	0,2
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

Eine Haartresse (Kerling Euronaturhaar 6/0) wurde in eine der oben genannten Tinkturen getaucht, dort für 3 Minuten belassen und aus der Tinktur entfernt. Die Tresse wurde nicht gespült, sondern nur leicht mit einem Tuch abgetupft. Anschließend wurden 20 g des Färbemittels F1, (siehe Punkt 2.2) auf die Tresse aufgetragen und nach Ablauf der Einwirkungszeit von 30 Minuten wieder abgespült. Die Tresse wurde getrocknet.

2.5 Beispiele für Vor- bzw. Nachbehandlungsmittel

2.5.1 Haarschutz Shampoo zur Vor- oder Nachbehandlung

	1	2	3	4
Texapon N 70	15,0	15,0	15,0	15,0
Arlypon F			1,0	1,0
Antil 141 L			1,0	1,0
Gluadin WQ			0,3	0,3
Dow Corning 193 fluid			0,5	0,5
Natriumbenzoat	0,5	0,5	0,5	0,5
Dehyton PS	6,0	6,0	6,0	6,0
Salicylsäure	0,2	0,2	0,2	0,2
Euperlan PK 3000 AM	2,0	2,0		
D-Panthenol	0,1	0,1		
Nikotinsäureamid	0,1	0,1		
Cetiol HE	0,3	0,3	1,5	1,5
Cremophor CO 40			2,0	2,0
Polyquaternium 10	0,2	0,2	0,5	0,5
Natriumchlorid	1,5	1,5	0,3	0,3
α -Liponsäure	0,1	0,5	0,05	0,2
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

2.5.2 Haarschützendes Glanztonic zur Nachbehandlung

	1	2	3	4
Dehyquart A CA	1,0	1,0	-	-
Polyquart H 81	2,0	2,0	-	-
Cremophor CO 40	2,0	2,0	-	-
Phenopxyethanol	0,4	0,4	-	-
Zitronensäure	0,5	0,5	-	-
Isopropanol	-	-	6,0	6,4
Dow Corning 200 fluid	-	-	2,0	2,0
n-Butan	-	-	91,5	91,5
α -Liponsäure	0,1	0,5	0,5	0,1
Wasser	Ad 100	Ad 100	-	-

Patentansprüche

1. Verwendung von α -Liponsäure und/oder deren Derivat,
 - zur Verminderung der oxidativen Haarschädigung,
 - zur Verringerung der Kopfhautirritation,
 - zur Linderung sensorischer Missempfindungen auf der Kopfhaut, wie insbesondere Stechen oder Juckreiz,
 jeweils im Rahmen einer oxidativen Haarbehandlung.
2. Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger eine Kombination aus
 - (i) mindestens einem Oxidationsmittel und
 - (ii) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es die Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, in einer Menge von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine farbverändernde Komponente enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die farbverändernde Komponente ausgewählt wird
 - (a) aus mindestens einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Typ der Entwicklerkomponenten und gegebenenfalls zusätzlich mindestens einer Kupplerkomponente
und/oder
 - (b) aus Oxofarbstoffvorprodukten
und/oder
 - (c) aus mindestens einem direktziehenden Farbstoff
und/oder
 - (d) aus mindestens einer Vorstufe naturanaloger Farbstoffe
und/oder
 - (e) aus mindestens einem Bleichverstärker.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens ein Tensid enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxyd und/oder mindestens ein Anlagerungsprodukt von Wasserstoffperoxyd an anorganische oder organische Verbindungen ist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel in einer Menge von 1,0 bis 10,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des anwendungsbereiten Mittels, enthalten ist.
9. Verfahren zur oxidativen Haarbehandlung, in dem ein oxidatives kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel auf das Haar aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit vom Haar gespült wird, dadurch gekennzeichnet, daß
 - unmittelbar vor dem Auftragen des oxidativen kosmetischen Mittels ein kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, aufgetragen und gegebenenfalls nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird
 - und/oder
 - das oxidative kosmetische Mittel zusätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird, enthält.
10. Verpackungseinheit, umfassend in einem ersten Kontainer ein oxidatives kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel und in einem zweiten Kontainer ein kosmetisches Mittel, enthaltend in einem kosmetischen Träger mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, die aus α -Liponsäure und deren Derivate gebildet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/004129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. A61K8/46 A61Q5/10

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)

A61K A61Q

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 29 995 A1 (BEIERSDORF AG) 15 January 2004 (2004-01-15)	1,9
Y	paragraphs [0035], [0087], [0090], [0097], [0106]; claims 1,3,6,7	2-8,10
Y	WO 01/93824 A (BASF AG ET AL.) 13 December 2001 (2001-12-13) page 9, line 24; claims	2-8,10
A	EP 1 048 289 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 2 November 2000 (2000-11-02) page 9, lines 8,9; claims 1,6	1-10
A	DE 44 19 783 A1 (ASTA MEDICA AG) 7 December 1995 (1995-12-07) claims	1-10
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2007

Date of mailing of the international search report

16/08/2007

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 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, Ruth

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/004129

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 28 871 A1 (BEIERSDORF AG) 2 March 1995 (1995-03-02) claims; example 12 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/004129

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10229995	A1	15-01-2004	NONE	
WO 0193824	A	13-12-2001	AT 320833 T	15-04-2006
			AU 7055401 A	17-12-2001
			DK 1294353 T3	10-07-2006
			EP 1294353 A1	26-03-2003
			ES 2259034 T3	16-09-2006
			JP 2003535115 T	25-11-2003
			PT 1294353 T	31-07-2006
			US 2003180337 A1	25-09-2003
EP 1048289	A	02-11-2000	DE 19919089 A1	23-11-2000
DE 4419783	A1	07-12-1995	NONE	
DE 4328871	A1	02-03-1995	WO 9505852 A1	02-03-1995
			EP 0721347 A1	17-07-1996
			JP 9501925 T	25-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/004129

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K8/46 A61Q5/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K A61Q		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 29 995 A1 (BEIERSDORF AG) 15. Januar 2004 (2004-01-15)	1,9
Y	Absätze [0035], [0087], [0090], [0097], [0106]; Ansprüche 1,3,6,7	2-8,10
Y	WO 01/93824 A (BASF AG ET AL.) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Seite 9, Zeile 24; Ansprüche	2-8,10
A	EP 1 048 289 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 2. November 2000 (2000-11-02) Seite 9, Zeilen 8,9; Ansprüche 1,6	1-10
A	DE 44 19 783 A1 (ASTA MEDICA AG) 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Ansprüche	1-10
	----- -/-	
☒ 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. August 2007		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/08/2007
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) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Boeker, Ruth

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/004129

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 28 871 A1 (BEIERSDORF AG) 2. März 1995 (1995-03-02) Ansprüche; Beispiel 12 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/004129

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10229995	A1	15-01-2004	KEINE
WO 0193824	A	13-12-2001	AT 320833 T 15-04-2006
		AU 7055401 A	17-12-2001
		DK 1294353 T3	10-07-2006
		EP 1294353 A1	26-03-2003
		ES 2259034 T3	16-09-2006
		JP 2003535115 T	25-11-2003
		PT 1294353 T	31-07-2006
		US 2003180337 A1	25-09-2003
EP 1048289	A	02-11-2000	DE 19919089 A1 23-11-2000
DE 4419783	A1	07-12-1995	KEINE
DE 4328871	A1	02-03-1995	WO 9505852 A1 02-03-1995
		EP 0721347 A1	17-07-1996
		JP 9501925 T	25-02-1997



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(21) N° de solicitud:			(22) Fecha de solicitud:		
(51) Clasificación Internacional: A61K 8/46(2006.01); A61Q 5/10 (2006.01)					
(71) Solicitante (s) HENKEL AG & Co. KGaA.					
(72) Inventor(es) DÖRING, Thomas, et al					
(74) Agente: MAURICIO PATIÑO BONNET					
(30) Prioridad SI	(31) No. Prioridad 10 2006 027 036.3 10 2006 038 449.0	(32) Fecha 08/JUN/2006 16/AGO/2006	(33) País ALEMANIA ALEMANIA		
(85) Fecha Inicio fase nacional:			(87) Publicación Internacional:		
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud. PCT Fecha de presentación de la solicitud: 10/05/2007 No. de solicitud PCT/EP2007/004129			Fecha: 13/12/2007 No. Publicación: WO 2007/140856 A1		

(54) Título:

TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO DEL CABELLO

(57) Resumen:

Durante un tratamiento capilar oxidante los ácidos alfa-lipoicos y sus derivados son particularmente apropiados para reducir el deterioro del cabello y la irritación del cuero cabelludo. Por medio de un método para el tratamiento del cabello por oxidación, en el cual se aplica en el cabello una sustancia cosmética oxidante que contiene, en un vehículo cosmético, al menos una sustancia oxidante y después de un período de acción se retira enjuagando el cabello, donde inmediatamente antes de aplicar el medio cosmético oxidante se aplica una sustancia cosmética que contiene, en un vehículo cosmético, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados y después de un período de acción opcionalmente se retira enjuagando el cabello y/o las sustancias cosméticas oxidantes contienen además, al menos un compuesto del grupo formado por ácido alfa-lipoico y sus derivados fue posible reducir exitosamente los daños en el cabello causados el proceso oxidante y también reducir la irritación del cuero cabelludo

CONTINUA AL RESPALDO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

PATENTE ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

SOLICITANTE/S. RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES: HENKEL AG & Co. KGaA

DOMICILIO: HENKELSTRASSE 67, 40191 DUSSELDORF, ALEMANIA

APODERADO: MAURICIO PATIÑO BONNET

TÍTULO: TRATAMIENTO CAPILAR OXIDANTE QUE PRODUCE MENOR DETERIORO DEL CABELLO

CLASIFICACIÓN: A61K 8/46 (2006.01); A61Q 5/10 (2006.01)

EXPEDIENTE No: _____

FECHA DE

ROLLO MICROFILM: _____

SOLICITUD: _____

CERTIFICADO No: _____

FECHA DE CONCESIÓN _____

VIGENCIA DESDE: _____

HASTA: _____

PRORROGA: _____

CAMBIO DE NOMBRE _____

TRASPASO A: _____

INVENTOR(ES): DÖRING, Thomas, et al.

OTROS: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129718- -00000-0000

Fecha: 2008-12-05 14:48:31
 Tra 11: PATENTE/IIII
 Act. 411: PRESENTACION

Dep: 2020 NULCREACION
 Eve: 378 FASENACIONALI
 Folios: 284



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

☒MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐INCOMPLETA ☐DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐INCOMPLETA ☐ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐INCOMPLETA ☐

Claudia Marlon Neva Cortes
 Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
 Conmutador: 3 82 08 40
 Fax: 350 52 20
 E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
 Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 286

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
PATIÑO BONNET MAURICIO
Apoderado(a) y/o Representante de
HENKEL AG & CO. KGAA

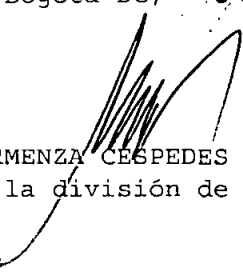
REFERENCIA	Radicación No.	8 129718
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/004129
	Fecha inicio fase nacional	08/01/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	7574
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

30 ENE 2009


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

adpall