

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

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Juni 2020 (25.06.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/126140 A9

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/58 (2006.01) *A61Q 5/10* (2006.01)
A61K 8/898 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/076466

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. September 2019 (30.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 132 893.1
19. Dezember 2018 (19.12.2018) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **SCHOEPGENS, Juergen**; Schulstr. 46, 41366 Schwalmtal (DE). **LECHNER, Torsten**; Stefenshovener Str. 25, 40764 Langenfeld (DE). **NOWOTTNY, Marc**; An der Holter Heide 66, 41069 Mönchengladbach (DE). **WESER, Gabriele**; Harbermusstraße 2, 41472 Neuss (DE). **SCHUMACHER, Ulrike**; Ostwaldstr. 9, 40589 Düsseldorf (DE). **KOLONKO, Claudia**; Adam-Stegerwald-Str. 31, 42857 Remscheid (DE). **KRIENER, Caroline**; Grüner Weg 27, 40229 Düsseldorf (DE). **MATHIASZYK, Carsten**; Kevelohbusch 1A, 45277 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- mit Informationen über die Zustimmung zu der Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers gemäss Regel 91 Absatz 3 Buchstabe b (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe i)

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung:
15. April 2021 (15.04.2021)

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe Mitteilung vom 15. April 2021 (15.04.2021)

(54) Title: AGENT FOR DYEING HAIR, CONTAINING AT LEAST ONE ORGANIC SILICON COMPOUND I

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRZEN VON HAAREN ENTHALTEND MINDESTENS EINE ORGANISCHE SILICIUMVERBINDUNG I

(57) Abstract: The invention relates to an agent for dyeing keratinous material, in particular human hair, containing, in a cosmetic carrier, (a) at least one special organic silicon compound and (b) at least one dyeing compound. The method additionally relates to a multi-component packaging unit (kit of parts) for dyeing keratinous material, in particular human hair, comprising the agents (I), (II), and (III) in three different separately fabricated containers. The agent (I) contains the at least one organic silicon compound (a), and the at least one dyeing compound (b) is contained either in agent (II) together with water and/or in agent (III) together with at least one film-forming hydrophilic polymer (c). The invention finally relates to methods for dyeing keratinous material using the aforementioned agent and to a method for producing the organic silicon compound (a).

(57) Zusammenfassung: Mittel zum Färben von Haaren enthaltend mindestens eine organische Siliciumverbindung I Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welches in einem kosmetischen Träger (a) mindestens eine spezielle organische Siliciumverbindung, und (b) mindestens eine farbgebende Verbindung enthält. Die Erfindung betrifft ferner eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert in drei verschiedenen Containern die Mittel (I), (II) und (III) umfasst, wobei das Mittel (I) die mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält und die mindestens eine farbgebende Verbindung (b) entweder in Mittel (II) zusammen mit Wasser und/oder in Mittel (III) zusammen mit mindestens einem filmbildenden, hydrophilen Polymer (c) enthalten ist. Die Erfindung betrifft schließlich auch Verfahren zum Färben von keratinischem Material unter Verwendung der beschriebenen Mittel sowie Verfahren zur Herstellung der organischen Siliciumverbindung (a).

WO 2020/126140 A9

Mittel zum Färben von Haaren enthaltend mindestens eine organische Siliciumverbindung I

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welches in einem kosmetischen Träger (a) mindestens eine spezielle organische Siliciumverbindung, und (b) mindestens eine farbgebende Verbindung enthält. Die Erfindung betrifft ferner eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert in drei verschiedenen Containern die Mittel (I), (II) und (III) umfasst, wobei das Mittel (I) die mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält und die mindestens eine farbgebende Verbindung (b) entweder in Mittel (II) zusammen mit Wasser und/oder in Mittel (III) zusammen mit mindestens einem filmbildenden, hydrophilen Polymer (c) enthalten ist. Die Erfindung betrifft schließlich auch Verfahren zum Färben von keratinischem Material unter Verwendung der beschriebenen Mittel sowie Verfahren zur Herstellung der organischen Siliciumverbindung (a).

Die Veränderung von Form und Farbe von keratinischen Fasern, insbesondere von Haaren, stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Zur Veränderung der Haarfarbe kennt der Fachmann je nach Anforderung an die Färbung diverse Färbesysteme. Für permanente, intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften und guter Grauabdeckung werden üblicherweise Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, die unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie beispielsweise Wasserstoffperoxid untereinander die eigentlichen Farbstoffe ausbilden. Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch sehr langanhaltende Färbeergebnisse aus.

Bei dem Einsatz von direktziehenden Farbstoffen diffundieren bereits fertig ausgebildete Farbstoffe aus dem Färbemittel in die Haarfaser hinein. Im Vergleich zur oxidativen Haarfärbung weisen die mit direktziehenden Farbstoffen erhaltenen Färbungen eine geringere Haltbarkeit und schnellere Auswaschbarkeit auf. Färbungen mit direktziehenden Farbstoffen verbleiben üblicherweise für einen Zeitraum zwischen 5 und 20 Haarwäschen auf dem Haar.

Für kurzzeitige Farbveränderungen auf dem Haar und/oder der Haut ist der Einsatz von Farbpigmenten bekannt. Unter Farbpigmenten werden im Allgemeinen unlösliche, farbgebende Substanzen verstanden. Diese liegen ungelöst in Form kleiner Partikel in der Färbeformulierung vor und lagern sich lediglich von außen auf den Haarfasern und/oder der Hautoberfläche ab. Daher lassen sie sich in der Regel durch einige Wäschen mit tensidhaltigen Reinigungsmitteln wieder rückstandslos entfernen. Unter dem Namen Haar-Mascara sind verschiedene Produkte dieses Typs auf dem Markt erhältlich.

Wünscht sich der Anwender besonders langanhaltende Färbungen, so ist die Verwendung von oxidativen Färbemitteln bislang seine einzige Option. Doch trotz vielfacher Optimierungsversuche lässt sich bei der oxidativen Haarfärbung ein unangenehmer Ammoniakgeruch bzw. Amingeruch nicht vollständig vermeiden. Auch die mit dem Einsatz der oxidativen Färbemittel nach wie vor verbundene Haarschädigung wirkt sich auf das Haar des Anwenders nachteilig aus.

EP 2168633 B1 beschäftigt sich mit der Aufgabenstellung, langanhaltende Haarfärbungen unter Einsatz von Pigmenten zu erzeugen. Die Schrift lehrt, dass sich bei Verwendung einer Kombination aus Pigment, organischer Silicium-Verbindung, hydrophobem Polymer und einem Lösungsmittel auf Haaren Färbungen erzeugen lassen, die gegenüber Schamponierungen besonders widerstandsfähig sind.

Bei der Nacharbeitung der Lehre der EP 2168633 B1 wurden deren Formulierungen nachgestellt. Hierbei hat sich gezeigt, dass ein Nachteil dieser Formulierungen in ihrer mangelhaften Lagerstabilität besteht. Mit den Pigmenten und den hydrophoben Polymeren beinhalten die Formulierungen sehr schlecht lösliche Substanzen, die bei Herstellung der Formulierungen zwar kurzzeitig in Dispersion gebracht werden konnten, über längere Lagerzeiträume jedoch agglomerierten, sich absetzten oder von der Wasserphase separierten. Abhängig von der gewählten Einsatzkonzentration an Pigment und hydrophobem Polymer hat es sich auch direkt bei der Herstellung als schwierig erwiesen, die schlecht löslichen Substanzen ausreichend feinverteilt in Dispersion zu bekommen.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Färbesystem bereitzustellen, das mit der oxidativen Färbung vergleichbare Echtheitseigenschaften besitzt. Insbesondere die Waschechtheit sollten herausragend sein, hierbei sollte jedoch auf den Einsatz der sonst zu diesem Zweck üblicherweise eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte verzichtet werden. Es wurde nach einer Technologie gesucht, die es ermöglicht, die aus dem Stand der Technik bekannten farbgebenden Verbindungen (wie beispielsweise Pigmente und direktziehende Farbstoffe) in extrem dauerhafter Weise auf den Haaren zu fixieren. Hierbei sollte eine ausreichend hohe Lagerstabilität der Formulierungen gewährleistet sein. Darüber hinaus sollte auch das Produktionsverfahren der Formulierungen vereinfacht bzw. optimiert werden.

Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, dass die vorgenannte Aufgabe hervorragend gelöst werden kann, wenn keratinische Materialien, insbesondere menschliche Haare, mit einem Mittel gefärbt werden, welches in einem kosmetischen Träger mindestens eine bestimmte organische Siliciumverbindung und mindestens eine farbgebende Verbindung enthält.

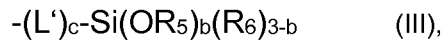
Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

(a) mindestens eine organische Siliciumverbindung, die erhältlich ist durch Teilkondensation unter reduziertem Druck von mindestens einem Aminosilan (a1) der Formel (I),



wobei

- R_1 , R_2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine Hydroxy- C_1 - C_6 -alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine Amino- C_1 - C_6 -alkyl-gruppe, eine Amino- C_1 - C_6 -alkyl-amino- C_1 - C_6 -alkyl-gruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen,



wobei

- L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige Alkylengruppe, Arylengruppe, gesättigte cycloaliphatische Gruppe, Arylenalkylengruppe, Alkylenarylengruppe, Alkylenarylenalkylengruppe oder Arylenalkylenarylengruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder ein Heteroderivat davon, in welchem 1 bis 4 Kohlenstoffatome durch O, S oder NR_1 ersetzt sind, vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C_{1-6} Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine lineare C_1 -, C_2 - oder C_3 -Alkylengruppe, steht,

- L' für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige Alkylengruppe, Arylengruppe, gesättigte cycloaliphatische Gruppe, Arylenalkylengruppe, Alkylenarylengruppe, Alkylenarylenalkylengruppe oder Arylenalkylenarylengruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder ein Heteroderivat davon, in welchem 1 bis 4 Kohlenstoffatome durch O, S oder NH ersetzt sind, vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C_{1-6} Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine lineare C_1 -, C_2 - oder C_3 -Alkylengruppe, steht,

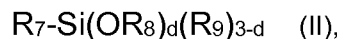
- R_3 und R_5 unabhängig für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe stehen, vorzugsweise eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe,

- R_4 und R_6 unabhängig für eine C_1 - C_6 -Alkyl- oder eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe stehen,

- a und b jeweils unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 3, stehen, und

- c 0 oder 1 ist;

und optional mindestens einem zweiten Silan (a_2) der Formel (II)



wobei

- R_7 für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe, Hydroxy- C_1 - C_{12} -alkylgruppe oder C_2 - C_{12} Alkenylgruppe steht, bevorzugt für eine lineare C_1 - C_6 -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_2 - C_6 -Alkenyl-gruppe, noch bevorzugter C_1 - C_2 -Alkylgruppe,

- R_8 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe,

- R_9 für eine C_1 - C_6 -Alkyl- oder eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe steht,

- d für eine ganze Zahl von 2 bis 3 steht; und

(b) mindestens eine farbgebende Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der photochromen Farbstoffe, thermochromen Farbstoffe, Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe.

Im Rahmen der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen, organischen Siliciumverbindungen (a) zu Formulierungen mit ausgezeichneter Lagerstabilität führte. Überraschenderweise konnte weiterhin gefunden werden, dass unter Verwendung der erfindungsgemäßen, organischen Siliciumverbindungen (a) ein sehr resistenter Film auf dem keratinischen Material erzeugt werden konnte. Aus diesem Grund wurden auf dem keratinischen Material überaus waschechte Färbungen mit guter Resistenz gegenüber Schamponierungen erhalten.

Mittel zum Färben von keratinischem Material

Unter keratinischem Material sind Haare, die Haut, die Nägel (wie beispielsweise Fingernägel und/oder Fußnägel) zu verstehen. Weiterhin fallen auch Wolle, Pelze und Federn unter die Definition des keratinischen Materials.

Bevorzugt werden unter keratinischem Material das menschliche Haar, die menschliche Haut und menschliche Nägel, insbesondere Finger- und Fußnägel, verstanden. Ganz besonders bevorzugt wird unter keratinischem Material das menschliche Haar verstanden.

In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel die erfindungswesentlichen Verbindungen (a) und (b) in einem kosmetischen Träger.

Die erfindungsgemäßen Mittel können die erfindungswesentlichen Verbindungen (a) und (b) bevorzugt in separaten Behältern enthalten. Die in diesen Behältern befindlichen Formulierungen, die die Verbindung (a) bzw. (b) enthalten, können jeweils unterschiedlich formuliert sein, d.h. auch unterschiedliche kosmetische Träger enthalten. Vor oder während der Benutzung können dann die in den verschiedenen Behältern enthaltenen Formulierungen gemischt oder kombiniert werden. Alternativ kann auch nur eine der beiden Verbindungen mit einem kosmetischen Träger vorformuliert vorliegen und die andere wird, falls überhaupt notwendig, erst vor der Benutzung mit einem geeigneten Träger oder der mit dem Träger vorformulierten anderen Verbindung kombiniert. In noch einer weiteren Alternative werden beide Verbindungen erst bei der Anwendung jeweils oder gemeinsam mit einem kosmetischen Träger gemischt.

Der Begriff „Mittel zum Färben von keratinischem Material“, wie hierin verwendet, bezieht sich somit sowohl auf Mittel, in denen die Komponenten (a) und (b) räumlich voneinander getrennt enthalten sind, als auch auf die gebrauchsfertigen Mittel, in denen die Komponenten (a) und (b) sowohl in Mischung miteinander sowie ggf. weiteren Komponenten oder weiterhin separat oder jeweils in Mischung mit anderen Komponenten eingesetzt werden können. Konkrete Ausführungsformen für derartige Mittel in Form von Kits sowie deren Verwendung oder Verfahren zu deren Verwendung werden hierin im Detail beschrieben.

Die bei der Verwendung zum Einsatz kommenden Träger sind beispielsweise geeignete wässrige oder wässrig-alkoholische Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole, Schaumformulierungen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Der kosmetische Träger ist bevorzugt wasserhaltig, was bedeutet, dass der Träger – bezogen auf sein Gewicht – mindestens 2 Gew.-% Wasser enthält. Bevorzugt liegt der Wassergehalt oberhalb von 5 Gew.-%, weiter bevorzugt oberhalb von 10 Gew.-% noch weiter bevorzugt oberhalb von 15 Gew.-%. Der kosmetische Träger kann auch wässrig-alkoholisch sein. Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 2 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.

Es ist selbstverständlich, dass die Verbindungen (a) nicht in einem wässrigen oder wasserhaltigen Träger vorformuliert hergestellt, gelagert und/oder transportiert werden, sondern der Kontakt mit Wasser, beispielsweise in Form eines Trägers, erst kurz vor oder während des Einsatzes erfolgt, um eine vorzeitige Vernetzung/Kondensation der Silane zu vermeiden. Dementsprechend bezieht sich die vorangehende Diskussion der Träger insbesondere auf solche Träger, die bei der Verwendung der Mittel zum Einsatz kommen, nicht aber die Träger in denen die Bestandteile der Mittel gelagert und transportiert werden.

Der Begriff „Mittel zur Färbung“ wird im Rahmen dieser Erfindung für eine durch Einsatz von farbgebenden Verbindungen, wie beispielsweise thermochromen und photochromen Farbstoffen, Pigmenten, Mica und/oder direktziehenden Farbstoffen hervorgerufene Farbgebung des Keratinmaterials, insbesondere des Haares, verwendet. Bei dieser Färbung lagern sich die vorgenannten farbgebenden Verbindungen in einem besonders homogenen und glatten Film an der Oberfläche des Keratinmaterials ab oder diffundieren in die Keratinfaser hinein. Der Film bildet sich *in situ* durch Oligomerisierung bzw. Polymerisierung des oder der organischen Siliciumverbindungen, und durch die Wechselwirkung von farbgebender Verbindung und organischer Siliciumverbindung und optional weiteren Bestandteilen, wie beispielsweise einem filmbildenden, hydrophilen Polymer.

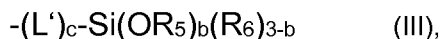
Organische Siliciumverbindungen

Als ersten erfindungswesentlichen Bestandteil (a) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine organische Siliciumverbindung, die erhältlich ist durch Teilkondensation unter reduziertem Druck von mindestens einem Aminosilan (a1) der Formel (I),



wobei

- R₁, R₂ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkyl-amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen,



wobei

- L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige Alkylengruppe, Arylengruppe, gesättigte cycloaliphatische Gruppe, Arylenalkylengruppe, Alkylenarylengruppe, Alkylenarylenalkylengruppe oder Arylenalkylenarylengruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder ein Heteroderivat davon, in welchem 1 bis 4 Kohlenstoffatome durch O, S oder NR₁ ersetzt sind, vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C₁₋₆ Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine lineare C₁-, C₂- oder C₃-Alkylengruppe, steht,

- L' für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige Alkylengruppe, Arylengruppe, gesättigte cycloaliphatische Gruppe, Arylenalkylengruppe, Alkylenarylengruppe, Alkylenarylenalkylengruppe oder Arylenalkylenarylengruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder ein Heteroderivat davon, in welchem 1 bis 4 Kohlenstoffatome durch O, S oder NH ersetzt sind, vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C₁₋₆ Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine lineare C₁-, C₂- oder C₃-Alkylengruppe, steht,

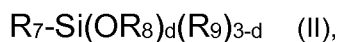
- R₃ und R₅ unabhängig für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe stehen, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe,

- R₄ und R₆ unabhängig für eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine C₂-C₆-Alkenylgruppe stehen,

- a und b jeweils unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 3, stehen, und

- c 0 oder 1 ist;

und optional mindestens einem zweiten Silan (a2) der Formel (II)



wobei

- R₇ für eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkylgruppe, C₁-C₁₂-Alkoxygruppe, Hydroxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe oder C₂-C₁₂ Alkenylgruppe steht, bevorzugt für eine lineare C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy oder C₂-C₆-Alkenyl-gruppe, noch bevorzugter C₁-C₂-Alkylgruppe,

- R₈ für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe,

- R₉ für eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine C₂-C₆-Alkenylgruppe steht,

- d für eine ganze Zahl von 2 bis 3 steht.

Organische Siliciumverbindungen, die alternativ auch als siliciumorganische Verbindungen bezeichnet werden, sind Verbindungen, die entweder eine direkte Silicium-Kohlenstoff-Bindung (Si-C) aufweisen oder in denen der Kohlenstoff über ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Atom an das Silicium-

Atom geknüpft ist. Die erfindungsgemäßen organische Siliciumverbindungen sind Verbindungen, die mindestens zwei Siliciumatome enthalten, vorzugsweise drei oder mehr.

Die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindungen (a) sind durch Teilkondensation der hierin beschriebenen Silane erhältlich und werden hierin auch als „Vorkondensate“ oder „Teilkondensate“ bezeichnet, da sie üblicherweise aus mindestens zwei monomeren Einheiten der Formel (I) bzw. mindestens einer monomeren Einheit der Formel (I) und einer monomeren Einheit der Formel (II) bestehen, die mittels einer Kondensationsreaktion miteinander verbunden wurden. Der Ausdruck „Teil-“ oder „Vorkondensat“ bezieht sich ferner darauf, dass die organischen Siliciumverbindungen (a) jeweils noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfassen, d.h. nur teilweise kondensiert sind, so dass sie bei der eigentlichen Verwendung zur Färbung noch weiter kondensierbar/vernetzbar sind. Bei der oder den hydrolysierbaren Gruppen handelt es sich bevorzugt um eine C₁-C₆-Alkoxygruppe, insbesondere um eine Ethoxygruppe oder um eine Methoxygruppe. Es ist bevorzugt, wenn die hydrolysierbare Gruppe direkt an das Siliciumatom gebunden vorliegt. Handelt es sich beispielsweise bei der hydrolysierbaren Gruppe um eine Ethoxygruppe, so enthält die organische Siliciumverbindung bevorzugt eine Struktureinheit R'R''R'''Si-O-CH₂-CH₃. Die Reste R', R'' und R''' stellen hierbei die drei übrigen freien Valenzen des Siliciumatoms dar.

Es ist bevorzugt, dass die organischen Siliciumverbindungen (a) mindestens 3 oder 4 Gruppen Aminogruppen der Formeln -NH, -NH₂ oder -NR₁R₂ enthalten. Damit wird sichergestellt, dass eine ausreichende Haftung auf der Oberfläche der keratinischen Materialien erhalten wird.

Beispiele für eine C₁-C₆-Alkylgruppe sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl. Propyl, Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Beispiele für eine C₂-C₆-Alkenylgruppe sind Vinyl, Allyl, But-2-enyl, But-3-enyl sowie Isobutenyl, bevorzugte C₂-C₆-Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Bevorzugte Beispiele für eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe sind eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 2-Hydroxypropyl-, eine 3-Hydroxypropyl-, eine 4-Hydroxybutylgruppe, eine 5-Hydroxypentyl- und eine 6-Hydroxyhexylgruppe; eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für eine Amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe und eine Amino-C₁-C₆-alkyl-amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe (auch N-(aminoalkyl)-aminoalkyl-) sind Gruppen der Formel -(CH₂)_o-NH₂ und -(CH₂)_o-NH-(CH₂)_p-NH₂, wobei o und p jeweils 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, vorzugsweise 2 oder 3, noch bevorzugter 2 sind. Besonders bevorzugt sind die Aminomethylgruppe, die 2-Aminoethylgruppe (NH₂-(CH₂)₂-), die 3-Aminopropylgruppe (NH₂-(CH₂)₃-) sowie die 2-Aminoethyl-2-Aminoethyl-gruppe (NH₂-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-). Die 2-Aminoethylgruppe sowie die 2-Aminoethyl-2-Aminoethyl-gruppe (NH₂-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-) sind besonders bevorzugt.

Die zweiwertigen Gruppen für die L und L' stehen umfassen in verschiedenen Ausführungsformen jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise bis zu 20 Kohlenstoffatome, noch bevorzugter bis zu 12 Kohlenstoffatome, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatome.

Beispiele für eine lineare zweiwertige C₁-C₃₀-Alkylengruppe sind, ohne darauf beschränkt zu sein, die Methylene-gruppe (-CH₂-), die Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-), die n-Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) und die n-Butylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). Die Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) ist besonders bevorzugt. Ab einer Kettenlänge von 3 C-Atomen können zweiwertige Alkylengruppen auch verzweigt sein. Beispiele für verzweigte, zweiwertige C₃-C₃₀-Alkylengruppen sind (-CH₂-CH(CH₃-)), (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-), (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-) und (-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-).

Beispiele für eine zweiwertige Arylengruppe sind, ohne darauf beschränkt zu sein, 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen und 1,2-Phenylen (jeweils -C₆H₄-).

Beispiele für gesättigte cycloaliphatische Gruppen sind 1,4-Cyclohexylen und 1,3-Cyclopentylen.

Arylenalkylengruppen, Alkylenarylengruppen, Alkylenarylenalkylengruppen und Arylenalkylenarylengruppen ergeben sich durch Kombination der oben beschriebenen Alkyl- und Arylengruppen. Beispiele schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Ethylen-p-Phenylen (-CH₂-CH₂-C₆H₄-), p-Phenylen-Ethylen (-C₆H₄--CH₂-CH₂-), Ethylen-p-Phenylen-Ethylen (-CH₂-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-) und p-Phenylen-Ethylen-p-Phenylen (-C₆H₄-CH₂-CH₂-C₆H₄-).

Heteroderivate der vorbeschriebenen Gruppen schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Ethylaminoethyl, Ethylaminopropyl, Ethyl-3-Aminoisobutyl, Propylaminopropyl, Hexylaminomethyl, Ethylaminoundecyl, Oxypropylaminopropyl, Ethyl-2-aminoethyl-3-aminopropyl, Ethylthiopropyl, Ethoxypropyl und Ethoxyethyl. Es ist bevorzugt, dass in den Heteroderivaten der genannten Gruppen 1 oder 2 Kohlenstoffatome, vorzugsweise nur 1 Kohlenstoffatom gegen O, S oder NR₁ ausgetauscht ist. In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen ist NR₁ in diesen Heteroderivaten bevorzugt NH oder N-C₁₋₆ Alkyl.

Die organischen Siliciumverbindungen (a) sind vorzugsweise erhältlich durch Teilkondensation von Aminosilanen (a1) der Formel (I).

In verschiedenen Ausführungsformen stehen die Reste R₁ und R₂ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe, insbesondere Methyl oder Ethyl. Besonders bevorzugt steht mindestens einer der Reste R₁ und R₂ ganz besonders bevorzugt beide für ein Wasserstoffatom. Wenn nur einer der beiden Reste für ein Wasserstoffatom steht, steht der andere bevorzugt für eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder eine Amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe/eine Amino-C₁-C₆-alkyl-amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, 2-Aminoethyl oder 2-Aminoethyl-2-Aminoethyl.

Ebenfalls erfasst sind Varianten in denen einer der Reste R¹ und R² für eine Gruppe der Formel (III) steht. Dabei sind insbesondere solche bevorzugt in denen L' = L und R₆ = R₄, R₅ = R₃ und b = a, d.h. solche die symmetrische Silangruppen am Stickstoffatom tragen. In solchen Ausführungsformen steht R₁ vorzugsweise für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe,

eine C₂-C₆-Alkenylgruppe oder eine Amino-C₁-C₆-alkylgruppe und R₂ für eine Gruppierung der Formel (III) steht, wobei b, L', R₅ und R₆ vorzugsweise identisch sind zu a, L, R³ und R⁴.

Im Mittelteil der organischen Siliciumverbindung befindet sich die Struktureinheit oder der Linker -L- der vorzugsweise für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe steht. Besonders bevorzugt steht -L- für eine lineare, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe. Weiter bevorzugt steht -L- für eine lineare zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe. Besonders bevorzugt steht -L- für eine Methylengruppe (-CH₂-), eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-), eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) oder eine Butylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-). Ebenfalls bevorzugt sind verzweigte zweiwertige C₃-C₂₀-Alkylengruppe, insbesondere Dimethylbutyl (3,3-Dimethylbutyl).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R₁, R₂ beide für ein Wasserstoffatom und L steht für eine lineare, zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) oder für eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-).

In der endständigen Struktureinheit -Si(OR₃)_a(R₄)_{3-a} steht der Rest R₃ für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe, und der Rest R₄ steht für eine C₁-C₆-Alkyl- oder C₂₋₆-Alkenylgruppe. Besonders bevorzugt steht R₃ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe. a ist vorzugsweise 3. Wenn a 2 ist, dann ist R₄ vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Vinyl.

Es ist in verschiedenen Ausführungsformen bevorzugt, dass R₃ und R₅, sofern vorhanden, nicht für ein Wasserstoffatom stehen.

Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung besonders gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (I) sind

(3-Aminopropyl)triethoxysilan

(3-Aminopropyl)trimethoxysilan

1-(3-Aminopropyl)silantriol

(2-Aminoethyl)triethoxysilan

(2-Aminoethyl)trimethoxysilan

1-(2-Aminoethyl)silantriol

Aminomethyltrimethoxysilan

Aminomethyltriethoxysilan

Aminomethylsilantriol

N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan

N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltriethoxysilan

N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropylsilantriol

(3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan

(3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan

1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol

(2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan
(2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan
1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol
Dimethylaminomethyltrimethoxysilan
Dimethylaminomethyltriethoxysilan
Dimethylaminomethylsilantriol
(3-Diethylaminopropyl)triethoxysilan
(3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan
1-(3-Diethylaminopropyl)silantriol
(2-Diethylaminoethyl)triethoxysilan
(2-Diethylaminoethyl)trimethoxysilan
1-(2-Diethylaminoethyl)silantriol
Diethylaminomethyltrimethoxysilan
Diethylaminomethyltriethoxysilan
Diethylaminomethylsilantriol
3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
2-[Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol
2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol
3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-Propanamin
3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-Propanamin
N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
N,N-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin, und
N,N-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin

Hierbei sind die Alkoxysilane gegenüber den Silanolen generell bevorzugt. Die vorgenannten Aminosilane sind kommerziell erhältlich. (3-Aminopropyl)trimethoxysilan kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden. Auch (3-Aminopropyl)triethoxysilan ist kommerziell bei der Firma Sigma-Aldrich erwerblich. Bis(trimethoxysilylpropyl)amine mit der CAS-Nummer 82985-35-1 kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden. Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amine mit der CAS-Nummer 13497-18-2 kann zum Beispiel von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden. N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin wird alternativ auch als Bis(3-trimethoxysilylpropyl)-N-methylamin bezeichnet und kann bei Sigma-Aldrich oder Fluorochem kommerziell erworben werden. 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin mit der CAS-Nummer 18784-74-2 kann beispielsweise von Fluorochem oder Sigma-Aldrich käuflich erworben werden

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung in denen in den Aminosilanen (a1) der Formel (I) R_1 oder R_2 eine Gruppe der Formel (III) ist, wird kein Silan (a2) der Formel (II) eingesetzt. In Ausführungsformen in denen Aminosilane eingesetzt werden, in denen weder R_1 noch R_2 eine Gruppe der Formel (III) ist, wird dagegen vorzugsweise ein Silan (a2) der Formel (II) eingesetzt.

In den Silanen (a2) der Formel (II) steht R_7 für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe, Hydroxy- C_1 - C_{12} -alkylgruppe oder C_2 - C_{12} Alkenylgruppe steht, bevorzugt für eine lineare C_1 - C_6 -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_2 - C_6 -Alkenyl-gruppe, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Methoxy, Ethoxy und Vinyl, noch bevorzugter C_1 - C_2 -Alkylgruppe, d.h. Methyl oder Ethyl.

R_8 steht für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, wobei Methyl und Ethyl besonders bevorzugt sind. Es kann in verschiedenen Ausführungsformen bevorzugt sein, dass kein R_8 Wasserstoff ist.

R_9 steht für eine C_1 - C_6 -Alkyl- oder eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, insbesondere Methyl, Ethyl oder Vinyl.

In den Verbindungen der Formel (II) ist d vorzugsweise 3. Das ist auch insbesondere dann bevorzugt, wenn R_7 eine Alkoxygruppe ist. Besonders bevorzugt steht R_8 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe. Wenn b 2 ist, dann ist R_9 vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Vinyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, noch bevorzugter Methyl.

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Silan (a2) eine Verbindung der Formel (II), wobei d 3 ist und R_7 und R_8 jeweils für Methyl oder Ethyl stehen.

In verschiedenen Ausführungsformen ist ein erfindungsgemäßes Mittel gekennzeichnet, dass für die Herstellung der mindestens einen organische Siliciumverbindung (a) neben dem Aminosilan der Formel (I) auch ein Silan der Formel (II) eingesetzt wird, wobei dieses vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe aus

Methyltrimethoxysilan;

Ethyltrimethoxysilan;

Methyltriethoxysilan;

Ethyltriethoxysilan;

Dimethyldimethoxysilan;

Diethyldiethoxysilan;

Dimethyldiethoxysilan;

Diethyldimethoxysilan;

Vinyltrimethoxysilan;

Vinyltriethoxysilan;

Tetraethylorthosilicat; und

Tetramethylorthosilicat.

Hierbei sind insbesondere die genannten Trialkoxysilane bevorzugt.

In verschiedenen Ausführungsformen werden mehrere Aminosilane (a1) der Formel (I) und/oder mehrere Silane (a2) der Formel (II) eingesetzt.

In verschiedenen Ausführungsformen in denen Aminosilane (a1) der Formel (I) und Silane (a2) der Formel (II) eingesetzt werden, beträgt das Massenverhältnis aller Verbindungen der Formel (I) zu allen Verbindungen der Formel (II) vorzugsweise 5:1 bis 1:20, bevorzugter 1:1 bis 1:10, noch bevorzugter 1:2 bis 1:5.

In verschiedenen Ausführungsformen in denen Aminosilane (a1) der Formel (I) und Silane (a2) der Formel (II) eingesetzt werden, beträgt das Molverhältnis aller Verbindungen der Formel (I) zu allen Verbindungen der Formel (II) vorzugsweise 2:1 bis 1:30, bevorzugter 1:1 bis 1:20, noch bevorzugter 1:2 bis 1:10.

Die organischen Siliciumverbindungen (a) werden durch eine Kondensationsreaktion der Aminosilane (a1) miteinander oder mit den Silanen (a2) erzeugt. Die Kondensation ist eine Teilkondensation, wobei „Teilkondensation“ in diesem Kontext bedeutet, dass nicht alle kondensierbaren Gruppen miteinander reagieren, so dass die entstehende organische Siliciumverbindung pro Molekül im Mittel jeweils noch mindestens eine hydrolysierbare/kondensierbare Gruppe aufweist. Vorzugsweise beträgt die durchschnittliche Zahl der kondensierbaren/hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül mindestens 1,5, bevorzugter mindestens 2. In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Quotient aus dem molaren Verhältnis von Si/hydrolysierbare Gruppe (insbesondere Alkoxygruppe) im hergestellten Molekül/Oligomer mindestens 0,3, vorzugsweise mindestens 0,5, noch bevorzugter mindestens 0,7, beispielsweise mindestens 1.

Erfindungsgemäße organische Siliciumverbindungen a) weisen beispielsweise einen Gehalt an hydrolysierbaren Gruppe/Alkoxygruppen von beispielsweise 5 bis 30 Gew.-% auf.

Erfindungsgemäße organische Siliciumverbindungen a) können kettenförmig oder cyclisch sein. Insbesondere handelt es sich um Gemische von kettenförmigen und/oder cyclischen Oligomeren.

Der Oligomerisierungsgrad beträgt typischerweise 2 bis 30, d.h. die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindungen a) bestehen aus 2 bis 30 monomeren Einheiten, die sich von den Verbindungen a1 und, falls eingesetzt, auch a2 ableiten, vorzugsweise 3 bis 20 Einheiten.

Die Anzahl der verbleibenden kondensierbaren/hydrolysierbaren Gruppen lässt sich insbesondere über die Hydrolysebedingungen steuern. Vorzugsweise werden die Aminosilane (a1) und die Silane (a2), bei denen es sich vorzugsweise um Alkoxysilane handelt, insbesondere Methoxy- oder Ethoxysilane, in einem ersten Schritt mit Wasser hydrolysiert. Dabei wird das Wasser in einer unterstöchiometrischen Menge eingesetzt, d.h. einer Menge, die unter der Menge liegt, die theoretisch

erforderlich wäre, um alle vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen an den Si-Atomen, d.h. insbesondere die Alkoxysilangruppen, zu hydrolysieren. Vorzugsweise liegt die Menge an Wasser, die dafür eingesetzt wird mindestens 10 % unter der stöchiometrisch für eine vollständige Hydrolyse notwendigen Menge, vorzugsweise mindestens 20 % darunter. Besonders bevorzugt beträgt die Menge an für die Hydrolyse eingesetztem Wasser 0,2 bis 2,5 mol Wasser pro 1 mol Si, vorzugsweise 0,4 bis 2,0 mol Wasser pro 1 Mol Si, noch bevorzugter 0,6 bis 1,6 mol oder 0,7 bis 1,6 mol oder 0,8 bis 1,3 mol oder 0,8 bis 1,2 mol oder 0,85 bis 1,0 mol Wasser pro 1 mol Si. Bei der Hydrolyse werden die hydrolysierbaren Gruppen an den Si-Atomen hydrolysiert und, falls es sich um Alkoxygruppen handelt, die entsprechenden Alkohole abgespalten. Am Silicium verbleiben Si-OH Gruppen, die im nächsten Schritt miteinander in einer Kondensationsreaktion, d.h. unter Wasserabspaltung, reagieren können.

Das Wasser kann für die Hydrolysereaktion kontinuierlich, in Teilmengen oder direkt als Gesamtmenge zugegeben werden. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise zu den vorgelegten Silanen (a1) und ggf. (a2), insbesondere unter Rühren. Um eine Temperaturkontrolle zu gewährleisten, kann das Reaktionsgefäß gekühlt oder die Zugabemenge und -geschwindigkeit des Wassers angepasst werden. Je nach Menge der eingesetzten Silane kann die Zugabe und Reaktion über einen Zeitraum von 2 Minuten bis zu 72 Stunden erfolgen. In bevorzugten Ausführungsformen wird das Wasser kontinuierlich zugegeben.

Es kann in verschiedenen Ausführungsformen bevorzugt sein, dass die Temperatur während der Hydrolyse 75°C, vorzugsweise 60°C, noch bevorzugter 50°C, nicht übersteigt. Vorzugsweise liegt die Temperatur während der Hydrolysereaktion und optional auch während der nachfolgenden Kondensationsreaktion im Bereich von 10 bis 75°C, vorzugsweise 20 bis 60°C.

Es ist ferner bevorzugt, dass die Hydrolysereaktion unter Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, erfolgt oder anderweitig sichergestellt ist, dass die Reaktionsmischung nicht mit zusätzlicher Feuchtigkeit, wie beispielsweise Luftfeuchtigkeit, in Kontakt kommt. Die Reaktion erfolgt daher vorzugsweise in einem gegenüber der Umgebungsatmosphäre geschlossenen Reaktionsgefäß bzw. unter dem Ausschluss von Feuchtigkeit.

Der Hydrolysereaktion folgt eine Kondensationsreaktion, in welcher die Si-O-Si Bindungen geknüpft werden. In der Praxis ist die Geschwindigkeit der Reaktion schnell genug, dass Hydrolyse und Kondensation (Vorkondensation) nahezu parallel ablaufen. Um das Gleichgewicht der Kondensationsreaktion in Richtung der Produkte zu verschieben, ist es aber erfindungsgemäß vorgesehen, dass die Kondensationsreaktion (Teilkondensation) unter reduziertem Druck erfolgt, um die entstehenden Alkohole (im Fall von eingesetzten Alkoxysilanen) und ggf. auch entstehendes Wasser aus der Reaktionsmischung destillativ zu entfernen und in die Gasphase zu überführen. Dadurch wird die Rückreaktion unterdrückt und das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Kondensate verschoben. Vorzugsweise wird der reduzierte Druck durch eine Vakuumdestillation erreicht, in welcher die Reaktionsmischung reduziertem Druck, typischerweise bis maximal 800 mbar,

vorzugsweise bis maximal 500 mbar, beispielsweise 50-800 oder 50-500 mbar, ausgesetzt wird und die flüchtigen Alkohole und ggf. auch Wasser kondensiert und als flüssiges Destillat in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Destillation kann optional unter Kühlung der flüchtigen Alkohole/Wasser mittels eines Kühlers erfolgen. Der reduzierte Druck kann mittels üblicher und im Stand der Technik bekannter Verfahren erzeugt werden, typischerweise mit einer Vakuumpumpe.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung werden als Silane (a1) und (a2) überwiegend, d.h. mindestens 50, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, nahezu ausschließlich, d.h. mindestens 90, vorzugsweise 95 Gew.-%, oder ausschließlich solche eingesetzt, die Methoxysilan- oder Ethoxysilangruppen tragen, insbesondere Di- und Trimethoxy- und -ethoxysilane, besonders bevorzugt Trimethoxy- oder Triethoxysilane. Diese haben den Vorteil, dass bei der Hydrolyse und Kondensation Methanol bzw. Ethanol freigesetzt werden, die aufgrund ihrer Siedepunkte leicht mittels Vakuumdestillation aus der Reaktionsmischung entfernt werden können.

Die Herstellung erfolgt in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung in einem zwei- oder mehrstufigen Prozess, in welchem in einem ersten Schritt die Hydrolyse durch Zugabe unterstöchiometrischer Mengen Wasser, entweder kontinuierlich, stufenweise oder in einem, unter Normaldruck erfolgt. Erst nach erfolgter, vorzugsweise vollständiger Zugabe der Wassermenge wird in einem nachfolgenden Schritt reduzierter Druck angelegt und die entstandenen/entstehenden Alkohole mittels Vakuumdestillation entfernt. Die Vakuumdestillation erfolgt in dieser Variante vorzugsweise nachdem mindestens 50 Gew.-% der geplanten Gesamtmenge des Wassers, vorzugsweise mindestens 70, 80, 90, 95 oder 100 Gew.-% des Wassers zugegeben wurden, vorzugsweise kontinuierlich.

Alternativ kann in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung die Vakuumdestillation auch gleichzeitig mit der Hydrolyse erfolgen. In derartigen Ausführungsformen wird bereits vor Zugabe des Wassers, bei Start der Zugabe oder nachdem 5-20 Gew.-% der geplanten Gesamtmenge des Wassers zugegeben wurden, der Druck reduziert.

Die Kondensationsreaktion bei reduziertem Druck kann bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Dazu kann das Reaktionsgefäß aktiv beheizt werden. In verschiedenen Ausführungsformen kann die Temperatur derart angepasst werden, dass die bei der Kondensationsreaktion freigesetzten Alkohole bei dem angelegten reduzierten Druck verdampfen und entfernt werden können. In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen beträgt die Temperatur aber nicht mehr als 75°C, vorzugsweise nicht mehr als 60°C. Es kann ferner bevorzugt sein, dass kein aktives Erwärmen der Reaktionsmischung erfolgt und eine etwaige Erhöhung der Temperatur über die Umgebungstemperatur nur durch die Exothermie der Hydrolyse bewirkt wird.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung kann die Reaktion auch in Gegenwart von Lösungsmitteln, d.h. insbesondere Alkoholen wie Methanol oder Ethanol, erfolgen. Diese werden

dann üblicherweise in 0,1- bis 5-facher Gewichtsmenge bezogen auf die eingesetzten Silane verwendet und anschließend destillativ entfernt.

In verschiedenen Ausführungsformen ergibt die Reaktion unter reduziertem Druck ein Produkt, welches weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 1 Gew.-% freie Alkohole (aus der Hydrolysereaktion) enthält. Der Wassergehalt des Produkts liegt vorzugsweise bei weniger als 1 Gew.-%, noch weiter bevorzugt bei weniger als 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-%.

Bei den organische Siliciumverbindungen (a) handelt es sich um reaktive Verbindungen. In diesem Zusammenhang hat es sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das erfindungsgemäße Mittel – bezogen auf sein Gesamtgewicht - eine oder mehrere organische Siliciumverbindungen (a) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 15,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-% enthält. Diese Mengenangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht einer gebrauchsfertigen Mischung bzw. - wenn diese in Form separater Formulierungen eingesetzt wird - auf das Gesamtgewicht der jeweiligen zur Färbung des keratinischen Materials eingesetzten Formulierung. Generell haben alle hierin verwendeten Mengenangaben im Kontext des erfindungsgemäßen Mittels gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung, d.h. nicht dem Mehrkomponenten-Kit, die vorgenannte Bedeutung.

Es hat sich als ganz besonders gut geeignet herausgestellt, im erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) die durch Teilkondensation von monomeren Aminotrialkoxysilanen (a1) mit einer Silangruppe, d.h. einem Siliciumatom pro Molekül, und monomeren Trialkoxysilanen (a2) erhältlich sind, einzusetzen. Beispielsweise kann es bevorzugt sein, Aminopropyltri(m)ethoxysilan als Komponente (a1) in Kombination mit einem Alkyltrialkoxysilan, beispielsweise Alkyltri(m)ethoxysilan, insbesondere C₁₋₃-Alkyltri(m)ethoxysilan als Komponente (a2) einzusetzen, um die organische Siliciumverbindung (a) zu erhalten.

Farbgebende Verbindungen

Als zweiten erfindungswesentlichen Inhaltsstoff (b) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens eine farbgebende Verbindung. Diese ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der photochromen Farbstoffe, thermochromen Farbstoffe, Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe, insbesondere bevorzugt aus Pigmenten und/oder direktziehenden Farbstoffen.

Unter Pigmenten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden farbgebende Verbindungen verstanden, welche bei 25 °C in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 0,5 g/L, bevorzugt von weniger als 0,1 g/L, noch weiter bevorzugt von weniger als 0,05 g/L besitzen. Die Wasserlöslichkeit kann beispielsweise mittels der nachfolgend beschriebenen Methode erfolgen: 0,5 g des Pigments werden in einem Becherglas abgewogen. Ein Rührfisch wird hinzugefügt. Dann wird ein Liter destilliertes Wasser hinzugegeben. Dieses Gemisch wird unter Rühren auf einem Magnetrührer für

eine Stunde auf 25 °C erhitzt. Sind in der Mischung nach diesem Zeitraum noch ungelöste Bestandteile des Pigments sichtbar, so liegt die Löslichkeit des Pigments unterhalb von 0,5 g/L. Sofern sich die Pigment-Wasser-Mischung aufgrund der hohen Intensität des gegebenenfalls feindispersiert vorliegenden Pigments nicht visuell beurteilen lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier ein Anteil an ungelösten Pigmenten zurück, so liegt die Löslichkeit des Pigments unterhalb von 0,5 g/L.

Geeignete Farbpigmente können anorganischen und/oder organischen Ursprungs sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es (b) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Pigmente enthält.

Bevorzugte Farbpigmente sind ausgewählt aus synthetischen oder natürlichen anorganischen Pigmenten. Anorganische Farbpigmente natürlichen Ursprungs können beispielsweise aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit hergestellt werden. Weiterhin können als anorganische Farbpigmente Schwarzpigmente wie z. B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z. B. Ultramarin oder Eisenoxidrot sowie Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind farbige Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und/oder -molybdate. Insbesondere bevorzugte Farbpigmente sind schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510) und/oder Carmine (Cochineal).

Erfindungsgemäß ebenfalls besonders bevorzugte farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente sind farbige Perlglanzpigmente. Diese basieren üblicherweise auf Mica- und/oder Glimmerbasis und können mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sein. Glimmer gehört zu den Schicht-Silicaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Silicate sind Muscovit, Phlogopit, Paragonit, Biotit, Lepidolith und Margarit. Zur Herstellung der Perlglanzpigmente in Verbindung mit Metalloxiden wird der Glimmer, überwiegend Muscovit oder Phlogopit, mit einem Metalloxid beschichtet.

Alternativ zu natürlichem Glimmer kann auch ggfs. mit einem oder mehrere Metalloxide(en) beschichtetes, synthetisches Mica als Perlglanzpigment verwendet werden. Besonders bevorzugte Perlglanzpigmente basieren auf natürlichem oder synthetischem Mica (Glimmer) und sind mit einem oder mehreren der zuvor genannten Metalloxide beschichtet. Die Farbe der jeweiligen Pigmente kann durch Variation der Schichtdicke des oder der Metalloxids(e) variiert werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es (b) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbgebenden Verbindungen auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es (b) mindestens eine farbgebende Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit einem oder mehreren Metalloxiden aus der Gruppe aus Titandioxid (CI 77891), schwarzem Eisenoxid (CI 77499), gelbem Eisenoxid (CI 77492), rotem und/oder braunem Eisenoxid (CI 77491, CI 77499), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Chromoxid (CI 77288) und/oder Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510) beschichtet sind.

Beispiele für besonders geeignete Farbpigmente sind im Handel beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Rona®, Colorona®, Xirona®, Dichrona® und Timiron® von der Firma Merck, Ariabel® und Unipure® von der Firma Sensient, Prestige® von der Firma Eckart Cosmetic Colors und Sunshine® von der Firma Sunstar erhältlich.

Ganz besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Colorona® sind beispielsweise:

Colorona Copper, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Passion Orange, Merck, Mica, CI 77491 (Iron Oxides), Alumina

Colorona Patina Silver, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE)

Colorona RY, Merck, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), MICA, CI 75470 (CARMINE)

Colorona Oriental Beige, Merck, MICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Dark Blue, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, FERRIC FERROCYANIDE

Colorona Chameleon, Merck, CI 77491 (IRON OXIDES), MICA

Colorona Aborigine Amber, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE)

Colorona Blackstar Blue, Merck, CI 77499 (IRON OXIDES), MICA

Colorona Patagonian Purple, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77510 (FERRIC FERROCYANIDE)

Colorona Red Brown, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES), CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE)

Colorona Russet, Merck, CI 77491 (TITANIUM DIOXIDE), MICA, CI 77891 (IRON OXIDES)

Colorona Imperial Red, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE (CI 77891), D&C RED NO. 30 (CI 73360)

Colorona Majestic Green, Merck, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), MICA, CI 77288 (CHROMIUM OXIDE GREENS)

Colorona Light Blue, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE (CI 77891), FERRIC FERROCYANIDE (CI 77510)

Colorona Red Gold, Merck, MICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)

Colorona Gold Plus MP 25, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE (CI 77891), IRON OXIDES (CI 77491)
Colorona Carmine Red, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, CARMINE
Colorona Blackstar Green, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES)
Colorona Bordeaux, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)
Colorona Bronze, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)
Colorona Bronze Fine, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)
Colorona Fine Gold MP 20, Merck, MICA, CI 77891 (TITANIUM DIOXIDE), CI 77491 (IRON OXIDES)
Colorona Sienna Fine, Merck, CI 77491 (IRON OXIDES), MICA
Colorona Sienna, Merck, MICA, CI 77491 (IRON OXIDES)
Colorona Precious Gold, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium dioxide), Silica, CI 77491(Iron oxides), Tin oxide
Colorona Sun Gold Sparkle MP 29, Merck, MICA, TITANIUM DIOXIDE, IRON OXIDES, MICA, CI 77891, CI 77491 (EU)
Colorona Mica Black, Merck, CI 77499 (Iron oxides), Mica, CI 77891 (Titanium dioxide)
Colorona Bright Gold, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium dioxide), CI 77491(Iron oxides)
Colorona Blackstar Gold, Merck, MICA, CI 77499 (IRON OXIDES)

Weiterhin besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Xirona® sind beispielsweise:

Xirona Golden Sky, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide
Xirona Caribbean Blue, Merck, Mica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Silica, Tin Oxide
Xirona Kiwi Rose, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide
Xirona Magic Mauve, Merck, Silica, CI 77891 (Titanium Dioxide), Tin Oxide.

Zudem sind besonders bevorzugte Farbpigmente mit der Handelsbezeichnung Unipure® beispielsweise:

Unipure Red LC 381 EM, Sensient CI 77491 (Iron Oxides), Silica
Unipure Black LC 989 EM, Sensient, CI 77499 (Iron Oxides), Silica
Unipure Yellow LC 182 EM, Sensient, CI 77492 (Iron Oxides), Silica

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Mittel auch (b) ein oder mehrere farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der organischen Pigmente enthalten

Bei den erfindungsgemäßen organischen Pigmenten handelt es sich um entsprechend unlösliche, organische Farbstoffe oder Farblacke, die beispielsweise aus der Gruppe der Nitroso-, Nitro- Azo-, Xanthen-, Anthrachinon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Chinacridon-, Perinon-, Perylen-, Diketo-pyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindido-, Dioxazin-, und/oder Triarylmethan-Verbindungen ausgewählt sein können.

Als besonders gut geeignete organische Pigmente können beispielsweise Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blaue Pigmente mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelbe Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI

15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grüne Pigmente mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orange Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, rote Pigmente mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915 und/oder CI 75470 genannt werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es (b) mindestens eine farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der organischen Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blaue Pigmente mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelbe Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grüne Pigmente mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orange Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, rote Pigmente mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915 und/oder CI 75470.

Bei dem organischen Pigment kann es sich weiterhin auch um einen Farblack handeln. Unter der Bezeichnung Farblack wird im Sinn der Erfindung Partikel verstanden, welche eine Schicht aus absorbierten Farbstoffen umfassen, wobei die Einheit aus Partikel und Farbstoff unter den o.g. Bedingungen unlöslich ist. Bei den Partikeln kann es sich beispielsweise um anorganische Substrate handeln, die Aluminium, Silica, Calciumborosilikat, Calciumaluminiumborosilikat oder auch Aluminium sein können.

Als Farblack kann beispielsweise der Alizarin-Farblack eingesetzt werden.

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Licht- und Temperaturbeständigkeit ist die Verwendung der zuvor genannten Pigmente in dem erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die eingesetzten Pigmente eine bestimmte Teilchengröße aufweisen. Diese Teilchengröße führt einerseits zu einer gleichmäßigen Verteilung der Pigmente in dem gebildeten Polymerfilm und vermeidet andererseits ein raues Haar- oder Hautgefühl nach dem Auftragen des kosmetischen Mittels. Es ist daher erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn das mindestens eine Pigment eine mittlere Teilchengröße D_{50} von 1,0 bis 50 μm , vorzugsweise von 5,0 bis 45 μm , bevorzugt von 10 bis 40 μm , insbesondere von 14 bis 30 μm , aufweist. Die mittlere Teilchengröße D_{50} kann beispielsweise unter Verwendung von dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt werden.

Das oder die Pigmente (b) können in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Mittels, eingesetzt werden.

Als farbgebende Verbindungen (b) können die erfindungsgemäßen Mittel auch einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Bei direktziehenden Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffe, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone, Triarylmethanfarbstoffe oder Indophenole.

Die direktziehenden Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L und sind daher nicht als Pigmente anzusehen. Bevorzugt besitzen die direktziehenden Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1,0 g/L. Besonders bevorzugt besitzen die direktziehenden Farbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1,5 g/L.

Direktziehende Farbstoffe können in anionische, kationische und nichtionische direktziehende Farbstoffe unterteilt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es als farbgebende Verbindung (b) mindestens einen anionischen, kationischen und/oder nichtionischen direktziehenden Farbstoff enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es (b) mindestens einen anionischen, kationischen und/oder nichtionischen direktziehenden Farbstoff enthält.

Geeignete kationische direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 16, Basic Blue 347 (Cationic Blue 347 / Dystar), HC Blue No. 16, Basic Blue 99, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Yellow 57, Basic Yellow 87, Basic Orange 31, Basic Red 51 Basic Red 76

Als nichtionische direktziehende Farbstoffe können beispielsweise nichtionische Nitro- und Chinonfarbstoffe und neutrale Azofarbstoffe eingesetzt werden. Geeignete nichtionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9 bekannten Verbindungen, sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 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-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

In verschiedenen Ausführungsformen können insbesondere mit Mitteln, die (b) mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthalten, Färbungen mit besonders hoher Farbtintensität erzeugt werden.

In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es (b) mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthält.

Anionische direktziehende Farbstoffe werden auch als Säurefarbstoffe bezeichnet. Unter Säurefarbstoffen werden direktziehende Farbstoffe verstanden, die mindestens eine Carbonsäuregruppierung (-COOH) und/oder eine Sulfonsäuregruppierung (-SO₃H) besitzen. In Abhängigkeit vom pH-Wert liegen die protonierten Formen (-COOH, -SO₃H) der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppierungen mit ihren deprotonierten Formen (-COO⁻, -SO₃⁻ vor) im Gleichgewicht vor. Mit abnehmendem pH-Wert steigt der Anteil der protonierten Formen. Werden direktziehende Farbstoffe in Form ihrer Salze eingesetzt, so liegen die Carbonsäuregruppen bzw. Sulfonsäuregruppen in deprotonierter Form vor und sind zur Einhaltung der Elektroneutralität mit entsprechenden stöchiometrischen Äquivalente an Kationen neutralisiert. Erfindungsgemäße Säurefarbstoffe können auch in Form ihrer Natriumsalze und/oder ihrer Kaliumsalze eingesetzt werden.

Die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L und sind daher nicht als Pigmente anzusehen. Bevorzugt besitzen die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1,0 g/L.

Die Erdalkalisalze (wie beispielsweise Calciumsalze und Magnesiumsalze) bzw. Aluminiumsalze von Säurefarbstoffen besitzen oftmals eine schlechtere Löslichkeit als die entsprechenden Alkalisalze. Sofern die Löslichkeit dieser Salze unterhalb von 0,5 g/L (25 °C, 760 mmHg) liegt, fallen diese nicht unter die Definition eines direktziehenden Farbstoffes.

Ein wesentliches Merkmal der Säurefarbstoffe ist ihr Vermögen, anionische Ladungen auszubilden, wobei die hierfür verantwortlichen Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen üblicherweise an verschiedene chromophore Systeme geknüpft sind. Geeignete chromophore Systeme finden sich beispielsweise in den Strukturen von Nitrophenylendiaminen, Nitroaminophenolen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Triarylmethanfarbstoffen, Xanthen-Farbstoffen, Rhodamin-Farbstoffen, Oxazinfarbstoffen und/oder Indophenolfarbstoffen.

Im Rahmen einer Ausführungsform bevorzugt ist damit ein Mittel zum Färben von keratinischem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es

(b) mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, der Nitroaminophenole, der Azofarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Triarylmethanfarbstoffe, der Xanthen-Farbstoffe, der Rhodamin-Farbstoffe, der Oxazinfarbstoffen und/oder der Indophenolfarbstoffe, wobei die Farbstoffe aus der vorgenannten Gruppe jeweils mindestens eine Carbonsäuregruppe (-COOH), eine Natriumcarboxylatgruppe (-COONa), eine Kaliumcarboxylatgruppe (-COOK), eine Sulfonsäuregruppe (-SO₃H) eine Natriumsulfonatgruppe (-SO₃Na) und/oder eine Kaliumsulfonatgruppe (-SO₃K) besitzen.

Als besonders gut geeignete Säurefarbstoffe können beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen aus der folgenden Gruppe ausgewählt werden: Acid Yellow 1 (D&C Yellow 7, Citronin A, Ext. D&C Yellow No. 7, Japan Yellow 403, CI 10316, COLIPA n° B001), Acid Yellow 3 (COLIPA n° : C 54, D&C Yellow N° 10, Quinoline Yellow, E104, Food Yellow 13), Acid Yellow 9 (CI 13015), Acid Yellow 17 (CI 18965), Acid Yellow 23 (COLIPA n° C 29, Covacap Jaune W 1100 (LCW), Sicovit Tartrazine 85 E 102 (BASF), Tartrazine, Food Yellow 4, Japan Yellow 4, FD&C Yellow No. 5), Acid Yellow 36 (CI 13065), Acid Yellow 121 (CI 18690), Acid Orange 6 (CI 14270), Acid Orange 7 (2-Naphthol orange, Orange II, CI 15510, D&C Orange 4, COLIPA n° C015), Acid Orange 10 (C.I. 16230; Orange G sodium salt), Acid Orange 11 (CI 45370), Acid Orange 15 (CI 50120), Acid Orange 20 (CI 14600), Acid Orange 24 (BROWN 1; CI 20170; KATSU201; nosodiumsalt; Brown No.201; RESORCIN BROWN; ACID ORANGE 24; Japan Brown 201; D & C Brown No.1), Acid Red 14 (C.I.14720), Acid Red 18 (E124, Red 18; CI 16255), Acid Red 27 (E 123, CI 16185, C-Rot 46, Echtröt D, FD&C Red Nr.2, Food Red 9, Naphtholrot S), Acid Red 33 (Red 33, Fuchsia Red, D&C Red 33, CI 17200), Acid Red 35 (CI C.I.18065), Acid Red 51 (CI 45430, Pyrosin B, Tetraiodfluorescein, Eosin J, Iodeosin), Acid Red 52 (CI 45100, Food Red 106, Solar Rhodamine B, Acid Rhodamine B, Red n° 106 Pontacyl Brilliant Pink), Acid Red 73 (CI CI 27290), Acid Red 87 (Eosin, CI 45380), Acid Red 92 (COLIPA n° C53, CI 45410), Acid Red 95 (CI 45425, Erythrosine, Simacid Erythrosine Y), Acid Red 184 (CI 15685), Acid Red 195, Acid Violet 43 (Jarocol Violet 43, Ext. D&C Violet n° 2, C.I. 60730, COLIPA n° C063), Acid Violet 49 (CI 42640), Acid Violet 50 (CI 50325), Acid Blue 1 (Patent Blue, CI 42045), Acid Blue 3 (Patent Blau V, CI 42051), Acid Blue 7 (CI 42080), Acid Blue 104 (CI 42735), Acid Blue 9 (E 133, Patentblau AE, Amidoblau AE, Erioglaurin A, CI 42090, C.I. Food Blue 2), Acid Blue 62 (CI 62045), Acid Blue 74 (E 132, CI 73015), Acid Blue 80 (CI 61585), Acid Green 3 (CI 42085, Foodgreen1), Acid Green 5 (CI 42095), Acid Green 9 (C.I.42100), Acid Green 22 (C.I.42170), Acid Green 25 (CI 61570, Japan Green 201, D&C Green No. 5), Acid Green 50 (Brillantsäuregrün BS, C.I. 44090, Acid Brilliant Green BS, E 142), Acid Black 1 (Black n° 401, Naphthalene Black 10B, Amido Black 10B, CI 20 470, COLIPA n° B15), Acid Black 52 (CI 15711), Food Yellow 8 (CI 14270), Food Blue 5, D&C Yellow 8, D&C Green 5, D&C Orange 10, D&C Orange 11, D&C Red 21, D&C Red 27, D&C Red 33, D&C Violet 2 und/oder D&C Brown 1.

Die Wasserlöslichkeit der anionischen direktziehenden Farbstoffe kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 0,1 g des anionischen direktziehenden Farbstoffes werden in ein Becherglas gegeben. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben. Dann werden 100 ml Wasser hinzugefügt. Diese Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Sind noch ungelöste Reste vorhanden,

wird die Wassermenge – beispielsweise in Schritten von 10 ml – erhöht. Es wird solange Wasser zugegeben, bis sich die eingesetzte Farbstoffmenge komplett gelöst hat. Sofern sich die Farbstoff-Wasser-Mischung aufgrund der hohen Intensität des Farbstoffes nicht visuell beurteilen lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier ein Anteil an ungelösten Farbstoffen zurück, wird der Löslichkeitsversuch mit einer höheren Wassermenge wiederholt. Lösen sich 0,1 g des anionischen direktziehenden Farbstoffes bei 25 °C in 100 ml Wasser, so liegt die Löslichkeit des Farbstoffes bei 1,0 g/L.

Acid Yellow 1 trägt den Namen 8-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthalenesulfonsäure Dinatriumsalz und besitzt eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 40 g/L (25°C).

Acid Yellow 3 ist ein Gemisch der Natriumsalze von Mono- und Disulfonsäuren von 2-(2-Chinoly)-1H-indene-1,3(2H)-dion und besitzt eine Wasserlöslichkeit von 20 g/L (25 °C).

Acid Yellow 9 ist das Dinatriumsalz der 8-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthalenesulfonsäure, seine Wasserlöslichkeit liegt oberhalb von 40 g/L (25 °C).

Acid Yellow 23 ist das Trinatriumsalz der 4,5-Dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-((4-sulfophenyl)azo)-1H-pyrazole-3-carbonsäure und bei 25 °C gut in Wasser löslich.

Acid Orange 7 ist das Natriumsalz des 4-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)azo]benzensulfonats. Seine Wasserlöslichkeit beträgt mehr als 7 g/L (25 °C).

Acid Red 18 ist das Trinatriumsalz von 7-Hydroxy-8-[(E)-(4-sulfonato-1-naphthyl)-diazenyl]-1,3-naphthalenedisulfonat und besitzt eine sehr hohe Wasserlöslichkeit von mehr als 20 GEw.-%.

Acid Red 33 ist das Diantriomsalz des 5-Amino-4-hydroxy-3-(phenylazo)-naphthalene-2,7-disulphonats, seine Wasserlöslichkeit liegt bei 2,5 g/L (25 °C).

Bei Acid Red 92 handelt es sich um das Dinatriumsalz der 3,4,5,6-Tetrachloro-2-(1,4,5,8-tetrabromo-6-hydroxy-3-oxoxanthen-9-yl)benzoesäure, dessen Wasserlöslichkeit mit größer 10 g/L angegeben wird (25 °C).

Acid Blue 9 ist das Dinatriumsalz von 2-({4-[N-ethyl(3-sulfonatobenzyl)amino]phenyl}{4-[(N-ethyl(3-sulfonatobenzyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl)-benzenesulfonat und besitzt eine Wasserlöslichkeit von mehr als 20 Gew.-% (25 °C).

Ein ganz besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Mittel ist daher dadurch gekennzeichnet, dass es (b) mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff aus der Gruppe aus Acid Yellow 1, Acid Yellow 3, Acid Yellow 9, Acid Yellow 17, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Yellow 121, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 11, Acid Orange 15, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Acid Red 14, Acid Red, Acid Red 27, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 51, Acid Red 52, Acid Red 73, Acid Red 87, Acid Red 92, Acid Red 95, Acid Red 184, Acid Red 195, Acid Violet 43, Acid Violet 49, Acid Violet 50, Acid Blue 1, Acid Blue 3, Acid Blue 7, Acid Blue 104, Acid Blue 9, Acid Blue 62, Acid Blue 74, Acid Blue 80, Acid Green 3, Acid Green 5, Acid Green 9, Acid Green 22, Acid Green 25, Acid Green 50, Acid Black 1, Acid Black 52, Food Yellow 8, Food Blue 5, D&C Yellow 8, D&C Green 5, D&C Orange 10, D&C Orange 11, D&C Red 21, D&C Red 27, D&C Red 33, D&C Violet 2 und/oder D&C Brown 1 enthält.

Der oder die direktziehenden Farbstoffe, insbesondere die anionischen direktziehenden Farbstoffe, können je nach erwünschter Farbintensität in verschiedenen Mengen im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden. Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das erfindungsgemäße Mittel – bezogen auf sein Gesamtgewicht – ein oder mehrere direktziehende Farbstoffe (b) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf sein Gesamtgewicht - ein oder mehrere direktziehende Farbstoffe (b) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf sein Gesamtgewicht - ein oder mehrere anionische direktziehende Farbstoffe (b) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

Weiterhin können auch thermochrome Farbstoffe eingesetzt werden. Thermochromie beinhaltet die Eigenschaft eines Materials, in Abhängigkeit der Temperatur reversibel oder irreversibel seine Farbe zu ändern. Dies kann sowohl durch Änderung der Intensität und/oder des Wellenlängenmaximums erfolgen.

Schließlich ist es auch möglich, photochrome Farbstoffe einzusetzen. Photochromie beinhaltet die Eigenschaft eines Materials, in Abhängigkeit der Bestrahlung mit Licht, insbesondere UV-Licht, reversibel oder irreversibel seine Farbe zu ändern. Dies kann sowohl durch Änderung der Intensität und/oder des Wellenlängenmaximums erfolgen.

filmbildendes Polymer

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner zusätzlich mindestens ein filmbildendes Polymer als dritten Inhaltsstoff (c) enthalten. Dieses Polymer kann in einer weiteren separaten Formulierung, die räumlich von den Formulierungen der Inhaltsstoffe (a) und (b) getrennt vorliegt oder mit der farbgebenden Verbindung (b) zusammen vorformuliert vorliegen.

Unter Polymeren werden Makromoleküle mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000 g/mol, bevorzugt von mindestens 2500 g/mol, besonders bevorzugt von mindestens 5000 g/mol, verstanden, welche aus gleichen, sich wiederholenden organischen Einheiten bestehen. Bei den Polymeren der vorliegenden Erfindung kann es sich um synthetisch hergestellte Polymere handeln, die durch Polymerisation eines Monomertyps oder durch Polymerisation verschiedener, strukturell voneinander unterschiedlicher Monomertypen hergestellt werden. Wird das Polymer durch Polymerisation eines

Monomertyps hergestellt, spricht man von Homo-Polymeren. Werden strukturell unterschiedliche Monomertypen in der Polymerisation eingesetzt, wird das resultierende Polymer als Copolymer bezeichnet.

Das maximale Molekulargewicht des Polymers hängt von dem Polymerisationsgrad (Anzahl der polymerisierten Monomere) und der Ansatzgröße ab und wird durch die Polymerisationsmethode mitbestimmt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn das maximale Molekulargewicht des filmbildenden, hydrophoben Polymers (c) nicht mehr als 10^7 g/mol, bevorzugt nicht mehr als 10^6 g/mol und besonders bevorzugt nicht mehr als 10^5 g/mol beträgt.

Unter einem hydrophilen Polymer wird ein Polymer verstanden, das eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C (760 mmHg) von mehr als 1 Gew.-%, bevorzugt von mehr als 2 Gew.-%, besitzt. Unter einem hydrophoben Polymer wird ein Polymer verstanden, das eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C (760 mmHg) von weniger als 1 Gew.-% besitzt.

Die Wasserlöslichkeit des filmbildenden Polymers kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 1,0 g des Polymers werden in ein Becherglas gegeben. Mit Wasser wird auf 100 g aufgefüllt. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben, und die Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Ein vollständig gelöstes Polymer erscheint makroskopisch homogen. Sofern sich die Polymer-Wasser-Mischung aufgrund einer hohen Trübung des Gemisches nicht visuell beurteilen lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier kein ungelöstes Polymer zurück, dann liegt die Löslichkeit des Polymers bei mehr als 1 Gew.-%, bleibt ungelöstes Polymer zurück, dann liegt die Löslichkeit des Polymers bei weniger als 1 Gew.-%.

Unter einem filmbildenden Polymer wird im Sinne der Erfindung ein Polymer verstanden, welches in der Lage ist, auf einem Substrat, beispielsweise auf einem keratinischen Material oder einer keratinischen Faser, einen Film auszubilden. Die Ausbildung eines Films kann beispielsweise durch Betrachtung des mit dem Polymer behandelten Keratinmaterials unter einem Mikroskop nachgewiesen werden.

Als filmbildende Polymere können nichtionische, anionische und kationische Polymere eingesetzt werden.

Hier können insbesondere die Polymere des Acrylsäure-Typs, die Polyurethane, die Polyester, die Polyamide, die Polyharnstoffe, die Cellulose-Polymere, die Nitro-Cellulose-Polymere, die Silikon-Polymere, die Polymere des Acrylamid-Typs und die Polyisoprene genannt werden.

Gut geeignete filmbildende, hydrophobe Polymere sind beispielsweise Polymere aus der Gruppe der Copolymere von Acrylsäure, der Copolymere der Methacrylsäure, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Estern,

der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäureamiden, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons, der Copolymere des Vinylalkohols, der Copolymere des Vinylacetats, der Homopolymere oder Copolymere des Ethylens, der Homopolymere oder Copolymere des Propylens, der Homopolymere oder Copolymere des Styrens, der Polyurethane, der Polyester und/oder der Polyamide.

Geeignete filmbildende, hydrophile Polymere können beispielsweise aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidon-(Co)Polymere, der Polyvinylalkohol-(Co)Polymere, der Vinylacetat-(Co)Polymere, der Carboxyvinyl-(Co)Polymere, der Acrylsäure-(Co)Polymere, der Methacrylsäure-(Co)Polymere, der natürlichen Gummen, der Polysaccharide und/oder der Acrylamid-(Co)Polymere ausgewählt werden.

Als filmbildendes hydrophiles Polymer kann beispielsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP) und/oder ein Vinylpyrrolidon-haltiges Copolymer eingesetzt werden.

In verschiedenen Ausführungsformen enthält ein erfindungsgemäßes Mittel mindestens ein filmbildendes, hydrophiles Polymer enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) und den Copolymeren des Polyvinylpyrrolidons.

Polyvinylpyrrolidon als filmbildendes, hydrophiles Polymer (c) lässt sich sehr einfach und leicht in Wasser lösen und hält auch größere Einsatzmengen an Pigmenten über lange Zeit stabil in Dispersion. Auch die Waschechtheit der Färbungen, die mit PVP-haltigen Formulierungen erhalten werden können, ist sehr gut.

Besonders gut geeignete Polyvinylpyrrolidone sind beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® K von der BASF SE erhältlich, insbesondere Luviskol® K 90 oder Luviskol® K 85 der Firma BASF SE.

Als weiteres explizit ganz besonders gut geeignetes Polyvinylpyrrolidon (PVP) kann auch das Polymer PVP K30 eingesetzt werden, das von der Firma Ashland (ISP, POI Chemical) vertrieben wird. PVP K 30 ist ein in kaltem Wasser sehr gut lösliches Polyvinylpyrrolidon, welches die CAS-Nummer 9003-39-8 besitzt. Das Molgewicht von PVP K 30 liegt bei ca. 40000 g/mol.

Weitere ganz besonders gut geeignete Polyvinylpyrrolidone sind die unter den Handelsnamen LUVITEC K 17, LUVITEC K 30, LUVITEC K 60, LUVITEC K 80, LUVITEC K 85, LUVITEC K 90 und LUVITEC K 115 bekannten und von der BASF erhältlichen Substanzen.

Ebenfalls möglich ist der Einsatz von filmbildenden hydrophilen Polymeren (c) aus der Gruppe der Copolymere des Polyvinylpyrrolidons, die ebenfalls zu guten und waschechten Farbergebnissen führen. Auch die Lagerstabilitäten der Formulierungen, die ein oder mehrere Copolymere des Polyvinylpyrrolidons (c) enthalten, ist sehr gut.

Als besonders gut geeignete filmbildende, hydrophile Polymere können in diesem Zusammenhang Vinylpyrrolidon-Vinylester-Copolymere genannt werden, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

Von den Vinylpyrrolidon-haltigen Copolymeren werden ganz besonders bevorzugt ein Styrene/VP Copolymer und/oder ein Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer und/oder ein VP/DMAPA Acrylates Copolymer und/oder ein VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer in den kosmetischen Zusammensetzungen eingesetzt.

Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere werden unter der Bezeichnung Luviskol® VA von der BASF SE vertrieben. Ein VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer wird beispielsweise unter dem Handelsnamen Aquaflex® SF-40 von Ashland Inc. vertrieben. Ein VP/DMAPA Acrylates Copolymer wird beispielsweise unter der Bezeichnung Styleze CC-10 von Ashland vertrieben und ist ein höchst bevorzugtes Vinylpyrrolidon-haltiges Copolymer.

Als weitere geeignete Copolymere des Polyvinylpyrrolidons (c) können auch die Copolymere genannt werden, die durch Umsetzung von N-Vinylpyrrolidon mit mindestens einem weiteren Monomer aus der Gruppe aus V-Vinylformamid, Vinylacetat, Ethylen, Propylen, Acrylamid, Vinylcaprolactam, Vinylcaprolacton und/oder Vinylalkohol erhalten werden.

In verschiedenen Ausführungsformen enthält ein erfindungsgemäßes Mittel (c) mindestens ein filmbildendes, hydrophiles Polymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Polyvinylpyrrolidon (PVP), Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Styren-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Ethylen-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Propylen-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylformamid-Copolymeren und/oder Vinylpyrrolidon/Vinylalkohol-Copolymeren.

Ein weiteres geeignetes Copolymer des Vinylpyrrolidons ist das unter der INCI Bezeichnung Maltodextrin/VP Copolymer bekannte Polymer.

Weiterhin kann intensiv gefärbtes Keratinmaterial, insbesondere Haare, mit sehr guten Waschechtheiten erhalten werden, wenn als filmbildendes, hydrophiles Polymer ein nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer eingesetzt wird.

In verschiedenen Ausführungsformen ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es (c) mindestens ein nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer enthält.

Unter einem nichtionischen Polymer wird erfindungsgemäß ein Polymer verstanden, das in einem protischen Lösemittel – wie beispielsweise Wasser – bei Standardbedingungen keine Struktureinheiten mit permanent kationischen oder anionischen Gruppen trägt, welche durch Gegenionen

unter Erhaltung der Elektroneutralität kompensiert werden müssen. Unter kationische Gruppen fallen beispielsweise quaternisierte Ammoniumgruppen jedoch keine protonierten Amine. Unter anionische Gruppen fallen beispielsweise Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen.

In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die Mittel als nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer mindestens ein Polymer, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- Polyvinylpyrrolidon,
- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylestern von Carbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat,
- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol und Methacrylamid,
- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol und Acrylamid,
- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon mit N,N-Di(C₁ bis C₄)-Alkylamino-(C₂ bis C₄)-alkylacrylamid.

Kommen Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat zum Einsatz, ist es wiederum bevorzugt, wenn das Molverhältnis der aus dem Monomer N-Vinylpyrrolidon enthaltenen Struktureinheiten zu den aus dem Monomer Vinylacetat enthaltenen Struktureinheiten des Polymers im Bereich von 20 zu 80 bis 80 zu 20, insbesondere von 30 zu 70 bis 60 zu 40, liegt. Geeignete Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® VA 37, Luviskol® VA 55, Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73 von der Firma BASF SE erhältlich.

Ein weiteres besonders bevorzugtes Polymer wird dabei ausgewählt aus den Polymeren der INCI-Bezeichnung VP/Methacrylamide/Vinyl Imidazole Copolymer, die beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviset Clear von der Fa. BASF SE erhältlich sind.

Ein weiteres bevorzugtes nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer ist ein Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, welches beispielsweise mit der INCI-Bezeichnung VP/DMAPA Acrylates Copolymer z. B. unter der Handelsbezeichnung Styleze® CC 10 von der Firma ISP verkauft wird.

Ein kationisches erfindungsgemäß einsetzbares Polymer ist das Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 3-(Methacryloylamino)propyl-lauryldimethylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-69), welches beispielsweise unter dem Handelsnamen AquaStyle® 300 (28-32 Gew.-% Aktivsubstanz in Ethanol-Wasser-Gemisch, Molekulargewicht 350000) von der Firma ISP vertrieben wird.

Weitere geeignete filmbildende, hydrophile Polymere sind beispielsweise

- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550 und der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-16 sowie FC 905 und HM 552 angeboten werden,

- Vinylpyrrolidon-Vinylcaprolactam-Acrylat-Terpolymere, wie sie mit Acrylsäureestern und Acrylsäureamiden als dritter Monomerbaustein im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Aquaflex® SF 40 angeboten werden.

Polyquaternium-11 ist das Reaktionsprodukt von Diethylsulfat mit einem Copolymer von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat. Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Dehyquart® CC 11 und Luviquat® PQ 11 PN von der BASF SE oder Gafquat 440, Gafquat 734, Gafquat 755 oder Gafquat 755N von Ashland Inc. erhältlich.

Polyquaternium-46 ist das Reaktionsprodukt von Vinylcaprolactam und Vinylpyrrolidon mit Methylvinylimidazoliummethosulfat und ist beispielsweise unter der Bezeichnung Luviquat® Hold von der BASF SE erhältlich. Polyquaternium-46 wird bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung - eingesetzt. Es ganz besonders bevorzugt, dass Polyquaternium-46 in Kombination mit einer kationischen Guar-Verbindung eingesetzt wird. Es ist sogar höchst bevorzugt, dass Polyquaternium-46 in Kombination mit einer kationischen Guar-Verbindung und Polyquaternium-11 eingesetzt wird.

Als geeignete anionische filmbildende Polymere können zum Beispiel Acrylsäure-Polymere eingesetzt werden, die in unvernetzter oder vernetzter Form vorliegen können. Entsprechende Produkte werden beispielsweise unter den Handelsnamen Carbopol 980, 981, 954, 2984 and 5984 von der Firma Lubrizol oder auch unter den Namen Synthalen M and Synthalen K von der Firma 3V Sigma (The Sun Chemicals, Inter Harz) kommerziell vertrieben.

Beispiele für geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der natürlichen Gums sind Xanthan Gum, Gellan Gum, Carob Gum .

Beispiele für geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der Polysaccharide sind Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Ethylcellulose und Carboxymethyl-Cellulose.

Geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der Acrylamide sind beispielsweise Polymere, welche ausgehend von Monomeren der (Methy)Acrylamido-C1-C4-alkyl-sulfonsäure bzw. der Salze hiervon hergestellt werden. Entsprechende Polymere können ausgewählt sein aus den Polymeren von Polyacrylamidomethansulfonsäure, Polyacrylamidoethansulfonsäure, Polyacrylamidopropansulfonsäure, Poly2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Poly-2-Methylacrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder Poly-2-methylacrylamido-n-butansulfonsäure.

Bevorzugte Polymere der Poly(meth)arylamido-C1-C4-alkyl-sulfonsäuren sind vernetzt und zu mindestens 90 % neutralisiert. Diese Polymere können vernetzt oder auch unvernetzt sein.

Vernetzte und ganz oder teilweise neutralisierte Polymere des Typs der Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäuren sind unter den INCI-Namen "Ammonium Polyacrylamido-2-methyl-propan-sulphonate" oder „Ammonium Polyacryldimethyltauramide" bekannt.

Ein weiteres bevorzugtes Polymer dieses Typs ist das der Firma Clamant unter dem Handelsnamen Hostacerin AMPS vertriebene vernetzte Poly-2-acrylamido-2methyl-propanesulphonsäure-Polymer, das teilweise mit Ammoniak neutralisiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophobes Polymer (c) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Copolymere von Acrylsäure, der Copolymere der Methacrylsäure, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäureamiden, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons, der Copolymere des Vinylalkohols, der Copolymere des Vinylacetats, der Homopolymere oder Copolymere des Ethylens, der Homopolymere oder Copolymere des Propylens, der Homopolymere oder Copolymere des Styrens, der Polyurethane, der Polyester und/oder der Polyamide.

Weitere besonders gut geeignete filmbildende hydrophobe Polymere können ausgewählt werden aus den Homopolymere oder Copolymeren von Olefinen, wie beispielsweise Cycloolefinen, Butadien, Isopren oder Styren, Vinylethern, Vinylamiden, den Estern oder Amiden von (Meth)Acrylsäure mit mindestens einer C₁-C₂₀-Alkylgruppe, einer Arylgruppe oder einer C₂-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe.

Weitere filmbildende hydrophobe Polymere können ausgewählt sein aus den Homo- oder Copolymeren von Isooctyl-(meth)acrylat; Isononyl-(meth)acrylat; 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat; Lauryl-(meth)acrylat; isopentyl-(meth)acrylat; n-Butyl-(meth)acrylat; Isobutyl-(meth)acrylat; Ethyl-(meth)acrylat; Methyl-(meth)acrylat; tert-Butyl-(meth)acrylat; Stearyl-(meth)acrylat; Hydroxyethyl-(meth)acrylat; 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat; 3-Hydroxypropyl-(meth)acrylat und/oder Gemischen hiervon.

Weitere filmbildende hydrophobe Polymere können ausgewählt sein aus den Homo- oder Copolymeren von (Meth)acrylamid; N-Alkyl-(meth)acrylamiden, insbesondere solchen mit C₂-C₁₈ Alkylgruppen, wie beispielsweise N-Ethyl-acrylamid, N-tert-butyl-acrylamid, le N-Octyl-crylamid; N-Di(C₁-C₄)alkyl-(meth)acrylamid.

Bevorzugte anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C₁-C₆-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein geeignetes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyn[®] 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C₁-C₆-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure; geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20.

Auf dem Markt befindliche ganz besonders bevorzugte Polymere sind beispielsweise Aculyne® 22 (Acrylates/Stearth-20 Methacrylate Copolymer), Aculyne® 28 (Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer), Structure 2001® (Acrylates/Stearth-20 Itaconate Copolymer), Structure 3001® (Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer), Structure Plus® (Acrylates/Aminoacrylates C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer), Carbopol® 1342, 1382, Ultrez 20, Ultrez 21 (Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), Synthalen W 2000® (Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer) oder das Rohme und Haas vertriebene Soltex OPT (Acrylates/C12-22 Alkyl methacrylate Copolymer).

Als geeignete Polymere auf der Basis von Vinyl-Monomeren können beispielsweise genannt werden die Homo- und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, des Vinylcaprolactams, des Vinyl-(C1-C6-)alkyl-Pyrrols, des Vinyl-oxazols, des Vinyl-thiazols, des Vinylpyrimidins, des Vinylimidazols.

Weiterhin ganz besonders gut geeignet sind die Copolymere Octylacrylamid/acrylates/ butylaminoethyl-methacrylate copolymer, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 von NATIONAL STARCH kommerziell vertrieben wird, oder auch die Copolymere von Acrylates/Octylacrylamide die unter den Handelsnamen DERMACRYL® LT und DERMACRYL® 79 von NATIONAL STARCH vertrieben werden.

Als geeignete Polymere auf der Basis von Olefinen können beispielsweise genannt werden die Homo- und Copolymere des Ethylens, des Propylens, des Butens, des Isoprens und des Butadiens.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform können als filmbildende hydrophobe Polymere die Block-Copolymere eingesetzt werden, die mindestens einen Block aus Styren oder den Derivaten des Styrens umfassen. Bei diesen Block-Copolymeren kann es sich um Copolymere handeln, die neben einem Styren-Block einen oder mehrere weitere Blöcke enthalten, wie beispielsweise Styren/Ethylen, Styren/Ethylen/Butylen, Styren/Butylen, Styren/Isopren, Styren/Butadien. Entsprechende Polymere werden von der BASF unter dem Handelsnamen „Luvitol HSB“ kommerziell vertrieben.

In verschiedenen Ausführungsformen können besonders gute Färbungen mit den anionischen direktziehenden Farbstoffen erhalten werden, wenn auch das filmbildende hydrophobe Polymere anionische Ladungen trägt.

In verschiedenen Ausführungsformen ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es (c) mindestens ein anionisches, filmbildendes, hydrophobes Polymer enthält.

Unter einem anionischen Polymer wird ein Polymer verstanden, das Wiederholungseinheiten mit mindestens einer Carbonsäure-Gruppe, einer Sulfonsäure-Gruppe und/oder deren physiologisch verträglichen Salzen umfasst. Mit anderen Worten wird ein anionisches Polymer aus Monomeren hergestellt, die mindestens eine Carbonsäure-Gruppe, eine Sulfonsäure-Gruppe besitzen. In diesem Zusammenhang ganz besonders bevorzugt sind die zuvor genannten hydrophoben, filmbildenden (Co)polymere der Acrylsäure und die (Co)polymere der Methacrylsäure. In den Polymeren dieser

Gruppe sind die Carbonsäure-Gruppen, die Sulfonsäure-Gruppen bzw. deren Salze in einer Menge enthalten, bei der gewährleistet bleibt, dass der hydrophobe Charakter des gesamten Polymers erhalten bleibt.

In bevorzugten Ausführungsformen ist das filmbildende Polymer ein Polymer oder Copolymer auf der Basis von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

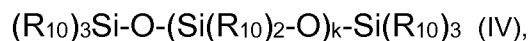
Das oder die filmbildenden Polymere (c) werden bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt. In diesem Zusammenhang hat es sich zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung als besonders bevorzugt erwiesen, wenn das Mittel – bezogen auf sein Gesamtgewicht – ein oder mehrere Polymere in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 25,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 20,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 15,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 7,0 Gew.-% enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf sein Gesamtgewicht – ein oder mehrere filmbildende Polymere (c) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 25,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 20,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 15,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 7,0 Gew.-% enthält.

Silicone

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner zusätzlich mindestens ein Silicon als vierten Inhaltsstoff (d) enthalten. Dieses Silicon kann, wenn vorhanden, mit der organischen Siliciumverbindung (a) oder der farbgebenden Verbindung (b) zusammen vorformuliert vorliegen.

Die Silicone, die optional zur Formulierung der organischen Siliciumverbindungen (a) eingesetzt werden, sind vorzugsweise flüchtige Silicone, insbesondere Siloxane der Formel (IV)



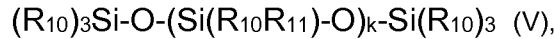
wobei

- jedes R_{10} unabhängig für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, bevorzugter Methyl, steht,
- k für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 30 steht, bevorzugt 0 bis 10, noch bevorzugter 0-5, am bevorzugtesten 0 oder 1, d.h. Hexamethyldisiloxan und Octamethyltrisiloxan.

„Flüchtige Silicone“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bezeichnet Silicone mit kinematischen Viskositäten bei 25°C im Bereich 0,65 – 20,0 cSt (0,0065 – 0,2 cm^2/s), besonders bevorzugt Silicone mit 0,65 – 2,0 cSt, noch bevorzugter bis 1,0 cSt. Diese haben die Eigenschaft schnell während Applikation zu verdunsten und beeinflussen die Kondensationsreaktion der Silane nicht. Derartige

Silikone sind insbesondere die Methylsiloxane der obigen Formel (IV) in denen $k = 0$ bis 30 oder 0 bis 20 oder 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 3, noch bevorzugter 0 bis 1 ist.

Die Silicone, die optional zur Formulierung der farbgebenden Verbindungen (b) eingesetzt werden sind vorzugsweise PEG-modifizierte Dimethylsiloxane der Formel (V)



wobei

- jedes R_{10} unabhängig für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, bevorzugter Methyl, steht,
 - jedes R_{11} unabhängig für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, bevorzugter Methyl, oder eine Gruppe der Formel $-(CH_2)-(OCH_2CH_2)_mOH$ steht,
 - k für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht, bevorzugt 1 bis 30;
 - l für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht, bevorzugt 2 oder 3;
 - m für eine ganze Zahl von 1 bis 30 steht, bevorzugt 5 bis 20, bevorzugter 10, 11, 12, 13 oder 14;
- wobei mindestens ein R_{11} aber vorzugsweise nicht alle R_{11} eine Gruppe der Formel $-(CH_2)-(OCH_2CH_2)_mOH$ ist/sind.

Wassergehalt der Mittel

Das erfindungsgemäße Mittel enthält die wesentlichen Inhaltsstoffe (a), (b) und optional (c) in einem kosmetischen Träger, bevorzugt in einem wässrigen oder wasserhaltigen kosmetischen Träger, wie bereits oben beschrieben.

Derartige Mittel, in denen die genannten Inhaltsstoffe in einem wässrigen oder wasserhaltigen kosmetischen Träger vorliegen, sind typischerweise die gebrauchsfertigen Mittel. Ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wird nämlich vermutet, dass die organische Siliciumverbindung (a), die eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst, in Anwesenheit des Wassers weiter hydrolysiert und/oder kondensiert. Die auf diese Weise entstehenden Hydrolyseprodukte bzw. Oligo- und/oder Polymere besitzen eine besonders hohe Affinität zur Oberfläche des Keatinmaterials. Mit den farbgebenden Verbindungen (b) kann sich auf diese Weise optional auch zusammen mit dem filmbildenden, hydrophilen Polymer (c) ein stabiler und resistenter Film ausbilden.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Inhaltsstoffe (a) und (b) zusammen in einem wässrigen oder wasserhaltigen Träger für die Verwendung formuliert/gemischt werden und der optionale Inhaltsstoff (c) separat in einem wässrigen oder wasserhaltigen Träger für die Verwendung formuliert und in einem nachfolgenden Schritt eingesetzt wird. Alternativ kann es ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt sein, den Inhaltsstoff (a) in einem wässrigen oder wasserhaltigen Träger für die Verwendung zu formulieren werden und den Inhaltsstoff (b) und optional auch Inhaltsstoff (c) in einem wässrigen oder wasserhaltigen Träger für die Verwendung separat zu formulieren/mischen und in einem nachfolgenden Schritt einzusetzen.

In verschiedenen Ausführungsformen kann das Mittel daher – bezogen auf sein Gesamtgewicht – einen Wassergehalt von 15 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 95 Gew.-%, weiter bevorzugt von 25 bis 95 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 30 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 45 bis 95 Gew.-% besitzen.

In einer weiteren Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es – bezogen auf sein Gesamtgewicht – einen Wassergehalt von 15 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 95 Gew.-%, weiter bevorzugt von 25 bis 95 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 30 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 45 bis 95 Gew.-% besitzt.

Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts)

Bei dem zuvor beschriebenen Mittel des ersten Erfindungsgegenstands kann es sich um das anwendungsbereite Färbemittel handeln. Dieses enthält mit der oder den organischen Siliciumverbindungen (a) eine Klasse von reaktiven Verbindungen, die wie zuvor beschriebenen in Anwesenheit von Wasser eine weitere Hydrolyse und/oder Kondensation eingehen können.

Zur Erhöhung der Lagerstabilität und um eine vorzeitige vollständige Hydrolyse und Kondensation zu vermeiden, wird dieses Mittel dem Anwender bevorzugt in Form einer Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zur Verfügung gestellt. Kurz vor der Anwendung auf dem keratinischen Material kann der Anwender die verschiedenen Komponenten dieser Verpackungseinheit vermischen und auf diese Weise das anwendungsbereite Färbemittel herstellen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert

- einen ersten Container enthaltend ein kosmetisches Mittel (I) und
- einen zweiten Container enthaltend ein kosmetisches Mittel (II) und
- einen dritten Container enthaltend ein kosmetisches Mittel (III) umfasst,

wobei

- das Mittel (I) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, wie sie hierin definiert ist, sowie optional auch ein Silicon, wie hierin definiert,
- das Mittel (II) Wasser und optional mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie hierin definiert ist, enthält und
- das Mittel (III) mindestens ein filmbildendes Polymer (c), wie es hierin definiert ist, und optional mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie hierin definiert ist, enthält,

wobei entweder das Mittel (II), das Mittel (III) oder beide mindestens eine farbgebende Verbindung (b) enthalten.

In Ausführungsformen in denen Mittel (II) und (III) beide mindestens eine farbgebende Verbindung (b) enthalten, kann diese gleich oder unterschiedlich sein.

In verschiedenen Ausführungsformen wird das anwendungsbereite Mittel durch Vermischen der Mittel (I) und (II) hergestellt und Mittel (III) separat nach der Anwendung der Mittel (I) und (II) angewandt. Alternativ, wenn auch nicht bevorzugt, können alle drei Mittel (I), (II), und (III) zum anwendungsbereiten Mittel vermischt werden.

Beispielsweise kann der Anwender das Mittel (I), welches die organische Siliciumverbindung(en) (a) enthält, zunächst mit dem wasserhaltigen Mittel (II) verrühren oder verschütteln. Dieses Mittel aus (I) und (II) kann dann bereits direkt als solches auf das keratinhaltige Material appliziert werden, wobei Mittel (III) in einem nachfolgenden Schritt appliziert wird. Alternativ kann der Anwender nach dem Mischen der Mittel (I) und (II) optional das Mittel (III), welches ggf. die farbgebende(n) Verbindung(en) (b) und das oder die filmbildenden Polymeren (c) enthält, zu dem Gemisch aus (I) und (II) hinzufügen und alle drei Mittel miteinander vermengen und das entstandene Gemisch applizieren.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden die Mittel (I), (II) und (III) sukzessive auf dem keratinischen Material angewendet, so dass die Mittel erst auf dem Keratinmaterial miteinander interagieren.

Wie oben beschrieben kann der Anwender beispielsweise das Mittel (I), welches die organische Siliciumverbindung(en) (a) enthält, zunächst mit dem wasserhaltigen Mittel (II) verrühren oder verschütteln. Diese Mischung aus (I) und (II) kann der Anwender nun – entweder direkt nach ihrer Herstellung oder nach einer kurzen Reaktionszeit von 10 Sekunden bis 20 Minuten – auf die Keratinmaterialien applizieren. Danach kann der Anwender nun das Mittel (III), welches das filmbildende Polymer (c) enthält, auf dem Keratinmaterial anwenden. Es kann dabei bevorzugt sein, dass das Mittel (II) farbgebende Verbindungen (b) enthält. In solchen Ausführungsformen kann Mittel (III) ebenfalls farbgebende Verbindungen enthalten, enthält aber in verschiedenen Ausführungsformen keine solchen Verbindungen (b).

Um eine möglichst lagerstabile Formulierung bereitstellen zu können, wird das Mittel (I) selbst bevorzugt wasserarm oder wasserfrei konfektioniert.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (I) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (I) – einen Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,01 Gew.-% enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Verpackungseinheit dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (I) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (I) - ein oder mehrere organische Siliciumverbindungen (a) in einer Gesamtmenge von 20

bis 100,0 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 90 Gew.-%, weiter bevorzugt von 30 bis 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% enthält.

Das Mittel (II) enthält Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (II) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (II) – einen Wassergehalt von 15 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 35 bis 100 Gew.-%, weiter bevorzugt von 55 bis 100 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 65 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 75 bis 100 Gew.-% besitzt.

Das Mittel (III) enthält mindestens ein filmbildendes Polymer (c), wie es im Detail bereits bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands offenbart wurde.

Sowohl Mittel (II) als auch Mittel (III) können unabhängig voneinander mindestens eine farbgebende Verbindung (b) enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (II) und/oder (III) die bereits genannten, die bevorzugten und die besonders bevorzugten Pigmente (b).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (II) und/oder (III) die bereits genannten, die bevorzugten und die besonders bevorzugten direktziehenden Farbstoffe (b).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Verpackungseinheit dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (II) und/oder (III) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (III) – ein oder mehrere farbgebende Verbindungen (b) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (III) die bereits genannten, die bevorzugten und die besonders bevorzugten filmbildenden Polymere (c).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Verpackungseinheit dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (III) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (III) – ein oder mehrere filmbildende Polymere (b) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 25,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 20,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,5 bis 15,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 7,0 Gew.-% enthält.

Die Mittel (I) und (II) bzw. die Mittel (I), (II) und (III) können in verschiedenen Mengen miteinander vermischt werden. So kann beispielsweise der erste Container 5 g bis 200 g des Mittels (I) enthalten. Der zweite Container kann 5 g bis 200 g des Mittels (II) enthalten. Der dritte Container kann 5 g bis 200 g des Mittels (III) enthalten.

Weitere Inhaltsstoffe

Die zuvor beschriebenen Mittel, d.h. das anwendungsbereite Mittel des ersten Erfindungsgegenstands, und auch die Mittel (I), (II) und (III) des erfindungsgemäßen Kits des zweiten Erfindungsgegenstands, können ferner auch noch ein oder mehrere optionale Inhaltsstoffe enthalten. Diese können die bereits oben beschriebenen Silicone in Mittel (I), (II) oder (III) umfassen, wobei hier für Mittel (I) insbesondere die für die Formulierung mit den organischen Siliciumverbindungen (a) bevorzugten Silicone verwendet werden und für Mittel (II) oder (III), abhängig davon welche die Verbindungen (b) enthalten, die für die Formulierung mit den farbgebenden Verbindungen (b) bevorzugten Silicone.

Die Mittel können zusätzlich ein oder mehrere Tenside enthalten. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen verstanden. Man unterscheidet anionische Tenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wässriger Lösung stark hydratisiert sind.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}^{(-)}$ - oder $-\text{SO}_3^{(-)}$ - Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{24} - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Amino-propionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine.

Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosacylamino-propionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} - C_{18} - Acylsarcosin.

Die Mittel können auch zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten. Geeignete nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside sowie Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit guten Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten, die mit mindestens 2 Mol Ethylenoxid umgesetzt wurden. Die nichtionischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels – eingesetzt.

Weiterhin können die Mittel zusätzlich auch mindestens ein kationisches Tensid enthalten. Unter kationischen Tensiden werden Tenside, also grenzflächenaktive Verbindungen, mit jeweils einer oder mehreren positiven Ladungen verstanden. Kationische Tenside enthalten ausschließlich positive Ladungen. Üblicherweise sind diese Tenside aus einem hydrophoben Teil und einer hydrophilen Kopfgruppe aufgebaut, wobei der hydrophobe Teil in der Regel aus einem Kohlenwasserstoff-Gerüst (z.B. bestehend aus einer oder zwei linearen oder verzweigten Alkylketten) besteht, und die positive(n) Ladung(en) in der hydrophilen Kopfgruppe lokalisiert sind. Beispiele für kationische Tenside sind

- quartäre Ammoniumverbindungen, die als hydrophobe Reste ein oder zwei Alkylketten mit einer Kettenlänge von 8 bis 28 C-Atomen tragen können,
- quartäre Phosphoniumsalze, substituiert mit einer oder mehreren Alkylketten mit einer Kettenlänge von 8 bis 28 C-Atomen oder
- tertiäre Sulfonium-Salze.

Weiterhin kann die kationische Ladung auch in Form einer Onium-Struktur Bestandteil eines heterozyklischen Ringes (z.B. eines Imidazoliumringes oder einer Pyridiniumringes) sein. Neben der funktionellen Einheit, welche die kationische Ladung trägt, kann das kationische Tensid auch weitere ungeladene funktionelle Gruppen beinhalten, wie dies beispielsweise bei Esterquats der Fall ist. Die kationischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels – eingesetzt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel auch mindestens ein anionisches Tensid enthalten. Als anionische Tenside werden oberflächenaktive Mittel mit ausschließlich anionischen Ladungen (neutralisiert durch ein entsprechendes Gegenkation) bezeichnet. Beispiele für anionische Tenside sind Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 16 Glykolethergruppen im Molekül.

Die anionischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels – eingesetzt.

Die Mittel können ferner auch noch weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Lösungsmittel, Fettbestandteile wie beispielsweise der C₈-C₃₀-Fettalkohole, der C₈-C₃₀-Fettsäuretriglyceride, der C₈-C₃₀-Fettsäuremonoglyceride, der C₈-C₃₀-Fettsäurediglyceride und/oder der Kohlenwasserstoffe; Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecitin und Kepheline; Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine; faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose; Farbstoffe zum Anfärben des Mittels; Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol; Aminosäuren und Oligopeptide; Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate; pflanzliche Öle; Lichtschutzmittel und UV-Blocker; Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol; Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole; Ceramide oder Pseudoceramide; Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen; Pflanzenextrakte; Fette und Wachse wie Fettalkohole, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine; 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; sowie Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft.

Die Auswahl dieser weiteren Stoffe wird der Fachmann gemäß der gewünschten Eigenschaften der Mittel treffen. Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher verwiesen. Die zusätzlichen Wirk- und Hilfsstoffe werden in den erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt in Mengen von jeweils 0,0001 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels, eingesetzt.

Verfahren zum Färben von Keratinmaterialien

Die zuvor beschriebenen Mittel – sowohl das anwendungsbereite Mittel des ersten Erfindungsgegenstandes als auch die Mittel der erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Verpackungseinheit des zweiten Erfindungsgegenstandes – werden in Verfahren zum Färben von keratinischen Materialien, insbesondere zum Färben von menschlichen Haaren, eingesetzt.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge:

(A)

(1) Anwendung eines Vorbehandlungsmittels (V) auf dem keratinischen Material, wobei das Vorbehandlungsmittel (V) in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) sowie optional auch ein Silicon (d) enthält, wie sie im Detail bereits bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands offenbart wurden,

(2) Anwendung eines Färbemittels (F) auf dem keratinischen Material, wobei das Färbemittel mindestens eine farbgebende Verbindung (b) und mindestens ein filmbildendes Polymer (c) enthält, wie sie im Detail bereits bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands offenbart wurden. oder, in einer anderen Ausführungsform,

(B)

(1) Anwendung eines Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material, wobei das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, mindestens eine farbgebende Verbindung (b), sowie optional auch ein Silicon (d), wie sie im Detail bereits bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands offenbart wurden, enthält, und

(2) Anwendung eines Nachbehandlungsmittels (N) auf dem keratinischen Material, wobei das Nachbehandlungsmittel mindestens ein filmbildendes Polymer (c) enthält, wie es im Detail bereits bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands offenbart wurde, oder, in einer anderen Ausführungsform,

(C)

(1) Anwendung eines Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material, wobei das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, mindestens eine farbgebende Verbindung (b), sowie optional auch ein Silicon (d), wie sie im Detail bereits bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands offenbart wurden, enthält, und

(2) Anwendung eines Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf dem keratinischen Material, wobei das Nachbehandlungs- und Färbemittel mindestens eine farbgebende Verbindung (b) und mindestens ein filmbildendes Polymer (c) enthält, wie sie im Detail bereits bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands offenbart wurden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Keratinmaterialien, insbesondere die menschlichen Haare, zunächst mit einem Vorbehandlungsmittel (V) oder bevorzugt einem Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) behandelt. Im Anschluss daran wird entweder das eigentliche Färbemittel (F) oder ein Nachbehandlungsmittel (N) oder ein Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) – welches das filmbildende Polymer und optional den oder die farbgebenden Verbindungen enthält – auf die Keratinmaterialien gegeben.

Bevorzugt enthält das Vorbehandlungsmittel (V) selbst die Farbstoffe bzw. farbgebenden Verbindungen und ist damit ein Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF). Kennzeichnend für das Vorbehandlungsmittel (V) und das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) ist sein Gehalt an mindestens einer reaktiven organische Siliciumverbindung (a). Das oder die reaktiven organischen

Siliciumverbindungen (a) funktionalisieren die Haaroberfläche, sobald sie mit dieser in Kontakt kommen. Auf diesem Wege wird ein erster, gefärbter oder ungefärbter Film ausgebildet.

Im zweiten Schritt des Verfahrens kann nun ein Färbemittel (F) oder ein Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) auf die Haare aufgetragen werden. Während der Anwendung des Färbemittels (F) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf den Keratinmaterialien erfolgt ebenfalls eine Filmbildung auf der – nun bereits funktionalisierten – Haaroberfläche, wobei nun (weitere) farbgebende Verbindungen in den Film eingebettet und auf diese Weise auf den Haaren abgeschieden werden.

Falls im ersten Schritt bereits ein Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) eingesetzt wurde kann im zweiten Schritt des Verfahrens auch ein Nachbehandlungsmittel (N), welches keine farbgebenden Verbindungen enthält auf die Haare aufgetragen werden, wodurch eine weitere Filmbildung auf der – nun bereits funktionalisierten und gefärbten – Haaroberfläche erfolgt.

Der auf diese Weise „in situ“ hergestellte Film, in den die farbgebende Verbindung eingebettet ist, zeichnet sich durch eine herausragende Waschechtheit und ein homogenes Farbergebnis aus. Die Färbungen sind glänzend und das Griffgefühl der gefärbten Keratinmaterialien ist glatt und angenehm.

Das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) stellt das anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) dar. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) um die Mischung der Mittel (I) und (II) des erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Verpackungseinheit. Das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) enthält somit mindestens eine organische Siliciumverbindung (a). Weiterhin enthält das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) Wasser, wobei das Wasser aus dem Mittel (II) des erfindungsgemäßen Kit-of-parts stammt.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) vor der Anwendung auf dem keratinischen Material durch Vermischen eines ersten Mittels (I) und eines zweiten Mittels (II) hergestellt wird, wobei

- das Mittel (I) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, wie sie bei der Beschreibung des ersten und des zweiten Erfindungsgegenstands, im Detail offenbart wurden und
- das Mittel (II) Wasser und optional mindestens eine farbgebende Verbindung, wie hierin beschrieben, enthält.

Es ist bevorzugt, wenn das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) – einen Wassergehalt von 15 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 95 Gew.-%,

weiter bevorzugt von 25 bis 95 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 30 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 45 bis 95 Gew.-% besitzt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittels - einen Wassergehalt von 15 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 95 Gew.-%, weiter bevorzugt von 25 bis 95 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 30 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 45 bis 95 Gew.-% besitzt.

Besonders resistente Färbungen konnten bei Anwendung eines alkalisch eingestellten Vorbehandlungsmittels (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) erhalten werden. Bevorzugt besitzt das Vorbehandlungsmittel (V) einen pH-Wert von 7,0 bis 11,5, bevorzugt von 7,5 bis 11,0 und besonders bevorzugt von 8,0 bis 10,5.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) einen pH-Wert von 7,0 bis 11,5, bevorzugt von 7,5 bis 11,0 und besonders bevorzugt von 8,0 bis 10,5 besitzt.

Zur Einstellung dieses alkalischen pH-Wertes enthält das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) bevorzugt mindestens ein Alkalisierungsmittel, die in einer Menge zugesetzt werden, die die Einstellung des für die jeweilige Haarbehandlung optimalen pH-Wertes gewährleistet. Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

Je nach Wahl des gewünschten pH-Wertes und abhängig vom Vorhandensein weiterer Komponenten im erfindungsgemäßen Mittel, wie beispielsweise saurer oder basischer Salze oder Pufferkomponenten, kann die Menge es zugesetzten Alkalisierungsmittel variieren, üblicherweise sind hierfür Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-% notwendig.

Als Alkalisierungsmittel kann das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) beispielsweise Ammoniak, Alkanolamine und/oder basische Aminosäuren enthalten.

Die in dem erfindungsgemäßen Mittel einsetzbaren Alkanolamine werden bevorzugt ausgewählt aus primären Aminen mit einem C₂-C₆-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. 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 besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das erfindungsgemäße Mittel als Alkalisierungsmittel ein Alkanolamin ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol enthält.

Als Aminosäure im Sinne der Erfindung gilt eine organische Verbindung, die in ihrer Struktur mindestens eine protonierbare Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder eine -SO₃H-Gruppe enthält. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -(alpha)-Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren, wobei α -Aminocarbonsäuren besonders bevorzugt sind.

Unter basischen Aminosäuren sind erfindungsgemäß solche Aminosäuren zu verstehen, welche einen isoelektrischen Punkt pI von größer 7,0 besitzen.

Basische α -Aminocarbonsäuren enthalten mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können beide möglichen Enantiomere als spezifische Verbindung oder auch deren Gemische, insbesondere als Racemate, gleichermaßen eingesetzt werden. Es ist jedoch besonders vorteilhaft, die natürlich bevorzugt vorkommende Isomerenform, üblicherweise in L-Konfiguration, einzusetzen.

Die basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, besonders bevorzugt aus Arginin und Lysin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkalisierungsmittel um eine basische Aminosäure aus der Gruppe Arginin, Lysin, Ornithin und/oder Histidin handelt.

Darüber hinaus kann das Mittel weitere Alkalisierungsmittel, insbesondere anorganische Alkalisierungsmittel enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare, anorganische Alkalisierungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Ganz besonders bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Ammoniak, 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, Arginin, Lysin, Ornithin, Histidin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) mindestens ein Alkalisierungsmittel enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe aus Ammoniak, 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, Arginin, Lysin, Ornithin, Histidin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Neben den zuvor beschriebenen Alkalisierungsmitteln sind dem Fachmann zur Feineinstellung des pH-Wertes gängige Acidifizierungsmittel geläufig. Erfindungsgemäß bevorzugte Acidifizierungsmittel sind Genuss-Säuren, wie beispielsweise Zitronensäure, Essigsäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, sowie verdünnte Mineralsäuren.

Im Anschluss an die Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) bzw. Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) wird entweder das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) auf den Keratinmaterialien appliziert. Bei den genannten Mitteln handelt es sich jeweils um das anwendungsbereite Mittel F, N oder NF.

Das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) enthält das oder die filmbildenden Polymere (c) sowie optional die farbgebenden Verbindungen (c) in einem kosmetischen Träger, bevorzugt in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) – bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels - einen Wassergehalt von 15 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 95 Gew.-%, weiter bevorzugt von 25 bis 95 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 30 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 45 bis 95 Gew.-% besitzt.

Zur Erzeugung von ganz besonders waschechten Färbungen hat es sich weiterhin als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn auch das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) alkalisch eingestellt ist und einen pH-Wert von 7,0 bis 11,5, bevorzugt von 7,5 bis 11,0 und besonders bevorzugt von 8,0 bis 10,5 besitzt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) einen pH-Wert von 7,0 bis 11,5, bevorzugt von 7,5 bis 11,0 und besonders bevorzugt von 8,0 bis 10,5 besitzt.

Zur Einstellung dieses alkalischen pH-Wertes enthält auch das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) bevorzugt mindestens ein Alkalisierungsmittel, die in einer Menge zugesetzt werden, die die Einstellung des für die jeweilige Haarbehandlung optimalen pH-Wertes gewährleistet. Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

Das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) kann mindestens ein Alkalisierungsmittel aus der zuvor genannten Gruppe enthalten. Besonders bevorzugt enthält das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) mindestens ein Alkalisierungsmittel enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe aus Ammoniak, 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, Arginin, Lysin, Ornithin, Histidin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F), das Nachbehandlungsmittel (N) oder das Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) mindestens ein Alkalisierungsmittel enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe aus Ammoniak, 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, Arginin, Lysin, Ornithin, Histidin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Verfahrensschritte

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der resultierenden Färbung können durch Wahl der optimalen Verfahrensbedingungen noch weiter verbessert werden.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungsmittels (V) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,
- (3) gegebenenfalls Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V),
- (4) Anwendung des Färbemittels (F) auf dem keratinischen Material,

- (5) Einwirken lassen des Färbemittels (F) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

In einem Schritt (1) wird zunächst das Vorbehandlungsmittel (V) auf die Keratinmaterialien, insbesondere die menschlichen Haare, appliziert.

Nach dem Auftragen wird das Vorbehandlungsmittel (V) auf die Keratinmaterialien einwirken gelassen. In diesem Zusammenhang haben sich Einwirkzeiten von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 2 Minuten auf den Haaren haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch das

- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungsmittels (V) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt 10 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 2 Minuten auf die Keratinmaterialien.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Vorbehandlungsmittel (V) nun von den Keratinmaterialien ausgespült werden, bevor das Färbemittel (F) im nachfolgenden Schritt auf die Haare appliziert wird.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungsmittels (V) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,
- (3) Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V),
- (4) Anwendung des Färbemittels (F) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Färbemittels (F) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

Färbungen mit ebenfalls guten Waschechtheiten wurden erhalten, wenn das Färbemittel (F) auf die Keratinmaterialien appliziert wurde, die noch mit dem Vorbehandlungsmittel (V) beaufschlagt waren.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) auf dem keratinischen Material,

- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungsmittels (V) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,
- (3) kein Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V),
- (4) Anwendung des Färbemittels (F) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Färbemittels (F) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

In Schritt (4) wird nun das Färbemittel (F) auf die Keratinmaterialien appliziert. Nach dem Auftragen wird nun das Färbemittel (F) auf die Haare einwirken gelassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt selbst bei kurzer Einwirkzeit des Färbemittels (F) die Erzeugung von Färbungen mit besonders guter Intensität und Waschechtheit. Einwirkzeiten von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf den Haaren haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch das

- (5) Einwirken lassen des Färbemittels (F) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf die Haare.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungsmittels (V) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,
- (3) Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V),
- (4) Anwendung des Färbemittels (F) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Färbemittels (F) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf die Haare, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

Nach dem Einwirken des Färbemittel (F) kann nun optional ein Conditioner zur Anwendung kommen.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) auf dem keratinischen Material,

- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungsmittels (V) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,
- (3) Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V),
- (4) Anwendung des Färbemittels (F) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Färbemittels (F) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf die Haare, und
- (6) Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,
- (3) gegebenenfalls Ausspülen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF),
- (4) Anwendung des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 10 Minuten, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

In einem Schritt (1) wird zunächst das Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf die Keratinmaterialien, insbesondere die menschlichen Haare, appliziert.

Nach dem Auftragen wird das Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf die Keratinmaterialien einwirken gelassen. In diesem Zusammenhang haben sich Einwirkzeiten von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 15 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten auf den Haaren haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch das

- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt 30 Sekunden bis 15 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten auf die Keratinmaterialien.

Im Rahmen einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) nun von den Keratinmaterialien ausgespült werden, bevor das Nachbehandlungsmittel (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) im nachfolgenden Schritt auf die Haare appliziert wird.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,
- (3) Ausspülen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF),
- (4) Anwendung des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 10 Minuten, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

Färbungen mit ebenfalls guten Waschechtheiten wurden erhalten, wenn das Nachbehandlungsmittel (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf die Keratinmaterialien appliziert wurde, die noch mit dem Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) beaufschlagt waren.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,
- (3) kein Ausspülen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF),
- (4) Anwendung des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 10 Minuten, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

In Schritt (4) wird nun das Nachbehandlungsmittel (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) auf die Keratinmaterialien appliziert. Nach dem Auftragen wird nun das Nachbehandlungsmittel (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) auf die Haare einwirken gelassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt selbst bei kurzer Einwirkzeit des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) die Erzeugung von Färbungen mit besonders guter Intensität und Waschechtheit. Einwirkzeiten von 10 Sekunden bis 30 Minuten oder bis 20 Minuten oder bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf den Haaren haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch das

(5) Einwirken lassen des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf die Haare.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,
- (3) Ausspülen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF),
- (4) Anwendung des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf die Haare, und
- (6) gegebenenfalls Anwendung eines Conditioners, und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

Nach dem Einwirken des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) kann nun optional ein Conditioner zur Anwendung kommen.

In einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

- (1) Anwendung des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material,
- (2) Einwirken lassen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,
- (3) Ausspülen des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF),
- (4) Anwendung des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf dem keratinischen Material,
- (5) Einwirken lassen des Nachbehandlungsmittels (N) oder Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf die Haare, und
- (6) Anwendung eines Conditioners und
- (7) Ausspülen des keratinischen Materials.

Bevorzugt enthält der Conditioner mindestens ein kationisches und/oder nichtionisches Tensid.

Überraschenderweise hat sich hierbei herausgestellt, dass der Einsatz des Conditioners – insbesondere wenn dieser mindestens ein kationisches Tensid enthält – die Echtheit der erhaltenen Färbungen noch weiter zu verbessern mag und das Farbergebnis zusätzlich intensiviert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Conditioner mindestens ein kationisches und/oder nichtionisches Tensid enthält.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Conditioner mindestens ein kationisches Tensid enthält.

Um eine möglichst homogene und widerstandsfähige Färbung zu erhalten, hat es sich als besonders bevorzugt herausgestellt, wenn zwischen der Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) bzw. des Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) und der Anwendung des Färbemittels (F), des Nachbehandlungsmittels (N) oder des Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) ein Zeitraum von maximal 48 Stunden, bevorzugt maximal 24 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 12 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 6 Stunden liegt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittels (V) bzw. das Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) und das Färbemittel (F) bzw. Nachbehandlungsmittel (N) bzw. Nachbehandlungs- und Färbemittel (NF) innerhalb eines Zeitraums von maximal 48 Stunden, bevorzugt maximal 24 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 12 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 6 Stunden auf die Haare appliziert werden.

Herstellungsverfahren

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Mittels zum Einsatz beim Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend mindestens eine organische Siliciumverbindung (a), umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge:

(1) Vorlegen von mindestens einem Aminosilan (a1) der Formel (I),



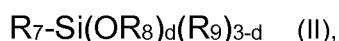
wobei

- R₁, R₂ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkyl-amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen,



wobei

- L und L' jeweils unabhängig für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe, vorzugsweise eine lineare C₁-, C₂- oder C₃-Alkylengruppe, stehen,
 - R₃ und R₅ unabhängig für eine C₁-C₆-Alkylgruppe stehen, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe,
 - R₄ und R₆ unabhängig für eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine C₂-C₆-Alkenylgruppe stehen,
 - a und b jeweils unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 3, stehen, und
 - c 0 oder 1 ist;
- und optional mindestens einem zweiten Silan (a2) der Formel (II)



wobei

- R₇ für eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkylgruppe, Hydroxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe oder C₂-C₁₂ Alkenylgruppe steht, bevorzugt für eine lineare C₁-C₆-Alkyl- oder C₂-C₆-Alkenylgruppe, noch bevorzugter C₁-C₂-Alkylgruppe,
- R₈ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe,
- R₉ für eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine C₂-C₆-Alkenylgruppe steht,
- d für eine ganze Zahl von 2 bis 3 steht;

(2) partielle Hydrolyse und Kondensation der in Schritt (1) vorgelegten Silane durch Zugabe einer unterstöchiometrischen Menge Wasser, vorzugsweise unter Entfernung der freigesetzten Alkohole mittels Destillation bei reduziertem Druck.

In verschiedenen Ausführungsformen in denen Aminosilane (a1) der Formel (I) und Silane (a2) der Formel (II) eingesetzt werden, beträgt das Massenverhältnis aller Verbindungen der Formel (I) zu allen Verbindungen der Formel (II) vorzugsweise 5:1 bis 1:20, bevorzugter 1:1 bis 1:10, noch bevorzugter 1:2 bis 1:5.

In verschiedenen Ausführungsformen in denen Aminosilane (a1) der Formel (I) und Silane (a2) der Formel (II) eingesetzt werden, beträgt das Molverhältnis aller Verbindungen der Formel (I) zu allen Verbindungen der Formel (II) vorzugsweise 2:1 bis 1:30, bevorzugter 1:1 bis 1:20, noch bevorzugter 1:2 bis 1:10.

Das Wasser wird in einer unterstöchiometrischen Menge eingesetzt, d.h. einer Menge, die unter der Menge liegt, die theoretisch erforderlich wäre, um alle vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen an den Si-Atomen, d.h. die Alkoxysilangruppen, zu hydrolysieren (daher auch „partielle Hydrolyse“). Vorzugsweise liegt die Menge an Wasser, die dafür eingesetzt wird mindestens 10 % unter der stöchiometrisch für eine vollständige Hydrolyse notwendigen Menge, vorzugsweise mindestens 20 % darunter. Besonders bevorzugt beträgt die Menge an für die Hydrolyse eingesetztem Wasser 0,2 bis 2,5 mol Wasser pro 1 mol Si, vorzugsweise 0,4 bis 2,0 mol Wasser pro 1 Mol Si, noch bevorzugter 0,6 bis 1,2 mol Wasser pro 1 mol Si. Bei der Hydrolyse werden die hydrolysierbaren Gruppen an den Si-

Atomen hydrolysiert und, da es sich um Alkoxygruppen handelt, die entsprechenden Alkohole abgespalten. Am Silicium verbleiben Si-OH Gruppen, die im nächsten Schritt miteinander in einer Kondensationsreaktion, d.h. unter Wasserabspaltung, reagieren können. Die Menge an Wasser ist so bemessen, dass die Kondensation eine Teilkondensation ist, wobei „Teilkondensation“ bzw. „partielle Kondensation“ in diesem Kontext bedeutet, dass nicht alle kondensierbaren Gruppen der vorgelegten Silane miteinander reagieren, so dass die entstehende organische Siliciumverbindung (a) pro Molekül im Mittel jeweils noch mindestens eine hydrolysierbare/kondensierbare Gruppe aufweist. Vorzugsweise beträgt die durchschnittliche Zahl der kondensierbaren/hydrolysierbaren Gruppen pro Molekül der Verbindung (a) mindestens 1,5, bevorzugter mindestens 2.

Das Wasser kann kontinuierlich, in Teilmengen oder direkt als Gesamtmenge zugegeben werden. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise unter Rühren. Um eine Temperaturkontrolle zu gewährleisten, kann die Reaktionsmischung gekühlt oder die Zugabemenge und -geschwindigkeit des Wassers angepasst werden. Je nach Menge der eingesetzten Silane kann die Zugabe und Reaktion über einen Zeitraum von 2 Minuten bis zu 72 Stunden erfolgen. Vorzugsweise ist die Zugabe insbesondere im großtechnischen Maßstab kontinuierlich.

Es kann in verschiedenen Ausführungsformen bevorzugt sein, dass die Temperatur während der Hydrolyse in Schritt (2) 75°C, vorzugsweise 60°C, nicht übersteigt. Vorzugsweise liegt die Temperatur während der Hydrolysereaktion und optional auch während der Kondensationsreaktion im Bereich von 10 bis 75°C, vorzugsweise 20 bis 60°C.

Es ist ferner bevorzugt, dass die Hydrolysereaktion unter Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, erfolgt oder anderweitig sichergestellt ist, dass die Reaktionsmischung nicht mit zusätzlicher Feuchtigkeit, wie beispielsweise Luftfeuchtigkeit, in Kontakt kommt. Die Reaktion erfolgt daher vorzugsweise in einem gegenüber der Umgebungsatmosphäre geschlossenen Reaktionsgefäß, d.h. unter ausschließlicher Feuchtigkeit.

Der Hydrolysereaktion folgt eine Kondensationsreaktion, in welcher die Si-O-Si Bindungen geknüpft werden. Um das Gleichgewicht der Kondensationsreaktion in Richtung der Produkte zu verschieben, ist es erfindungsgemäß vorgesehen, dass die Kondensationsreaktion (Teilkondensation) unter reduziertem Druck erfolgt, um die entstehenden Alkohole und ggf. auch Wasser aus der Reaktionsmischung zu entfernen und in die Gasphase zu überführen. Dadurch wird die Rückreaktion unterdrückt und das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Kondensate verschoben. Vorzugsweise wird der reduzierte Druck durch eine Vakuumdestillation erreicht, in welcher die Reaktionsmischung reduziertem Druck, typischerweise bis maximal 800 mbar, vorzugsweise bis maximal 500 mbar, beispielsweise 50-800 oder 50-500 mbar, ausgesetzt wird und die flüchtigen Alkohole und ggf. auch Wasser kondensiert und als flüssiges Destillat in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Destillation kann optional unter Kühlung der verdampften Alkohole/Wasser mittels eines Kühlers erfolgen. Der reduzierte Druck kann mittels üblicher und im Stand der Technik bekannter Verfahren erzeugt werden, typischerweise mit einer Vakuumpumpe.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung werden als Silane (a1) und (a2) überwiegend, d.h. mindestens 50, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, nahezu ausschließlich, d.h. mindestens 90, vorzugsweise 95 Gew.-%, oder ausschließlich solche eingesetzt, die Methoxysilan- oder Ethoxysilangruppen tragen, insbesondere Di- und Trimethoxy- und -ethoxysilane, besonders bevorzugt Trimethoxy- oder Triethoxysilane. Diese haben den Vorteil, dass bei der Hydrolyse und Kondensation Methanol bzw. Ethanol freigesetzt werden, die aufgrund ihrer Siedepunkte leicht mittels Vakuumdestillation aus der Reaktionsmischung entfernt werden können.

Die Herstellung erfolgt in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung in einem zwei- oder mehrstufigen Prozess, in welchem in einem ersten Schritt die Hydrolyse durch Zugabe unterstöchiometrischer Mengen Wasser, entweder kontinuierlich, stufenweise oder in einem, unter Normaldruck erfolgt. Erst nach erfolgter, vorzugsweise vollständiger Zugabe der Wassermenge wird in einem nachfolgenden Schritt reduzierter Druck angelegt und die entstandenen/entstehenden Alkohole mittels Vakuumdestillation entfernt. Die Vakuumdestillation erfolgt in dieser Variante vorzugsweise nachdem mindestens 50 Gew.-% der geplanten Gesamtmenge des Wassers, vorzugsweise mindestens 70, 80, 90, 95 oder 100 Gew.-% des Wassers zugegeben wurden. In derartigen Ausführungsformen lässt sich Schritt (2) somit in einen ersten Schritt (2a), in welchem das Wasser zugegeben wird, und einen Schritt (2b) in welchem die Vakuumdestillation erfolgt, unterteilen.

Alternativ kann in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung die Vakuumdestillation auch gleichzeitig mit der Hydrolyse erfolgen. In derartigen Ausführungsformen wird bereits vor Zugabe des Wassers, bei Start der Zugabe oder nachdem 5-20 Gew.-% der geplanten Gesamtmenge des Wassers zugegeben wurden, der Druck reduziert.

In verschiedenen Ausführungsformen erfolgt die Vakuumdestillation unter Bedingungen, die ein Produkt ergeben, welches weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 1 Gew.-% freie Alkohole (aus der Hydrolyse-reaktion) enthält. Der Wassergehalt des Produkts nach der Vakuumdestillation liegt bei weniger als 1 Gew.-%, noch weiter bevorzugt bei weniger als 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-%.

Die Kondensationsreaktion bei reduziertem Druck kann bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Dazu kann die Reaktionsmischung aktiv beheizt werden. In verschiedenen Ausführungsformen kann die Temperatur derart angepasst werden, dass die bei der Kondensationsreaktion freigesetzten Alkohole bei dem angelegten reduzierten Druck verdampfen und entfernt werden können. In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen beträgt die Temperatur aber nicht mehr als 75°C, vorzugsweise nicht mehr als 60°C. Es kann ferner bevorzugt sein, dass kein aktives Erwärmen der Reaktionsmischung erfolgt und eine etwaige Erhöhung der Temperatur über die Umgebungstemperatur nur durch die Exothermie der Hydrolyse bewirkt wird.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung kann die Reaktion auch in Gegenwart von Lösungsmitteln, d.h. insbesondere Alkoholen wie Methanol oder Ethanol, erfolgen. Diese werden dann üblicherweise in 0,1- bis 5-facher Gewichtsmenge bezogen auf die eingesetzten Silane verwendet und anschließend destillativ entfernt.

Es hat sich als ganz besonders gut geeignet herausgestellt, monomere Aminotrialkoxysilane (a1) mit einer Silangruppe, d.h. einem Siliciumatom pro Molekül, und monomere Trialkoxysilane (a2) einzusetzen. Beispielsweise kann es bevorzugt sein, Aminopropyltri(m)ethoxysilan als Komponente (a1) in Kombination mit einem Alkyltrialkoxysilan, beispielsweise Alkyltri(m)ethoxysilan, insbesondere C₁₋₃-Alkyltri(m)ethoxysilan als Komponente (a2) einzusetzen, um die organische Siliciumverbindung (a) zu erhalten.

In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Quotient aus dem molaren Verhältnis von Si/hydrolysierbare Gruppe (insbesondere Alkoxygruppe) im hergestellten Molekül/Oligomer mindestens 0,3, vorzugsweise mindestens 0,5, noch bevorzugter mindestens 0,7, beispielsweise mindestens 1.

Erfindungsgemäße organische Siliciumverbindungen a) weisen beispielsweise einen Gehalt an hydrolysierbaren Gruppe/Alkoxygruppen von beispielsweise 5 bis 30 Gew.-% auf.

Erfindungsgemäße organische Siliciumverbindungen a) können kettenförmig oder cyclisch sein. Insbesondere handelt es sich um Gemische von kettenförmigen und/oder cyclischen Oligomeren.

Der Oligomerisierungsgrad beträgt typischerweise 2 bis 30, d.h. die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindungen a) bestehen aus 2 bis 30 monomeren Einheiten, die sich von den Verbindungen a1 und, falls eingesetzt, auch a2 ableiten, vorzugsweise 3 bis 20 Einheiten.

Betreffend die weiteren bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Verpackungseinheit und der erfindungsgemäßen Verfahren gilt *mutatis mutandis* das zum erfindungsgemäßen Mittel gesagte.

Beispiele

1. Formulierungen

Es wurden die folgenden Formulierungen hergestellt (sofern nichts Anderes angegeben ist, sind alle Angaben in Gew.-%)

Vorbehandlungsmittel(V)

Mittel (I)	(I)
Mischung enthaltend Teilkondensat aus (3-Aminopropyl)triethoxysilan (AMEO) und Methyltrimethoxysilan (MTMS)	1,5 g

Das Teilkondensat wurde erhalten, indem 700,5 g MTMS und 199,5 g AMEO vorgelegt und unter Rühren in einem geschlossenen Reaktionsgefäß gemischt wurden. Anschließend wurden 100,5 g Wasser unter Rühren langsam hinzugegeben und der Ansatz für 20 Minuten weiter gerührt. Anschließend wurden für 60 Minuten unter Vakuum bei 50°C die entstandenen Alkohole abdestilliert und das verbleibende Kondensat durch Zugabe von 499,5 g flüchtigem Silicon (Xiameter PMX 200; Dow Chemical) stabilisiert.

Mittel (II)	(II)
Natriumhydroxid (Natrosol 250 M)	0,2 g
Natriummethylparaben	0,08 g
Pigment in PEG-12 Dimethicone (Xiameter OFX-0193)	1,5 g
Wasser	Ad 21,5 g

Durch Vermischen von 1,5 g des Mittels (I) und 21,5 g des Mittels (II) wurde das anwendungsbereite Vorbehandlungs- und Färbemittelmittel (VF) hergestellt. Hierbei wurden die Mittel (I) und (II) für 3 Minuten miteinander verschüttelt. Dann wurde das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) für ca. 5 Minuten stehen gelassen. Der pH-Wert des anwendungsbereiten Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) lag bei ca. 10.

Als Vergleich wurde dasselbe Mittel ohne den Einsatz von Vakuum bei der Herstellung des Teilkondensats hergestellt.

2. Anwendung

Jeweils eine Haarsträhne (Kerling, Euronaturhaar weiß) wurde in das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) getaucht und für 1 Minuten darin belassen. Danach wurde überflüssiges Mittel von jeder Haarsträhne gestreift. Jede Haarsträhne wurde mit Wasser ausgewaschen. Überschüssiges Wasser wurde von jeder Haarsträhne gestreift.

Danach wurden die die Haarsträhnen jeweils mit einer kleinen Menge Shampoos (Henkel) 20-mal gewaschen und getrocknet (0,3g Schaumashampoo 7-Kräuter pro 1g Haar > 45 Sek shampooiert > ausgespült, getrocknet). Im Anschluss daran wurden die Strähnen visuell bewertet (1 = beste Haltbarkeit, 6 = schlechteste Haltbarkeit).

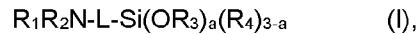
Ruhezeit nach Coloration	Beurteilung der Haltbarkeit (nach 20 Haarwäschen*)	
	Herstellung OHNE Vakuum	Herstellung MIT Vakuum
Sofort nach Coloration	5	5
1h	5	4
2h	5	3
6h	4	2
24h	3	2
48h	2	2

Es zeigt sich, dass die Coloration mit Mittel (I), welches unter Vakuum hergestellt wurde, zu einer wesentlichen besseren Haltbarkeit der Coloration führt.

Patentansprüche

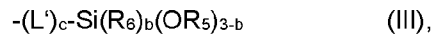
1. Mittel zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend in einem kosmetischen Träger

(a) mindestens eine organische Siliciumverbindung, die erhältlich ist durch Teilkondensation unter reduziertem Druck von mindestens einem Aminosilan (a1) der Formel (I),



wobei

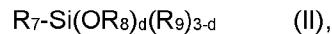
- R_1 , R_2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine Hydroxy- C_1 - C_6 -alkylgruppe, eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe, eine Amino- C_1 - C_6 -alkyl-gruppe, eine Amino- C_1 - C_6 -alkyl-amino- C_1 - C_6 -alkyl-gruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen,



wobei

- L und L' jeweils unabhängig für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe, vorzugsweise eine lineare C_1 -, C_2 - oder C_3 -Alkylengruppe, stehen,
 - R_3 und R_5 unabhängig für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe stehen, vorzugsweise eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe,
 - R_4 und R_6 unabhängig für eine C_1 - C_6 -Alkyl- oder eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe stehen,
 - a und b jeweils unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 3, stehen, und
 - c 0 oder 1 ist;

und optional mindestens einem zweiten Silan (a2) der Formel (II)



wobei

- R_7 für eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, Hydroxy- C_1 - C_{12} -alkylgruppe oder C_2 - C_{12} Alkenylgruppe steht, bevorzugt für eine lineare C_1 - C_6 -Alkyl- oder C_2 - C_6 -Alkenyl-gruppe, noch bevorzugter C_1 - C_2 -Alkylgruppe,
 - R_8 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe,
 - R_9 für eine C_1 - C_6 -Alkyl- oder eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe steht,
 - d für eine ganze Zahl von 2 bis 3 steht; und

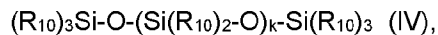
(b) mindestens eine farbgebende Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der photochromen Farbstoffe, thermochromen Farbstoffe, Pigmente, Mica und/oder der direktziehenden Farbstoffe.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilkondensation umfasst: (a) Hydrolyse durch Zugabe von unterstöchiometrischen Mengen Wasser und (b) Destillation der bei der Hydrolyse freigesetzten Alkohole bei reduziertem Druck.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilkondensation bei reduziertem Druck im Bereich von 50 bis 800 mbar, vorzugsweise im Bereich bis 500 mbar erfolgt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Aminosilan (a1) eine Verbindung der Formel (I) umfasst, wobei
 - (i) R₁, R₂ beide für ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe stehen; und/oder
 - (ii) R₁ für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe oder eine Amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe steht und R₂ für eine Gruppierung der Formel (III) steht, wobei b, L¹, R₅ und R₆ vorzugsweise identisch sind zu a, L, R³ und R⁴.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R₃ für eine Methylgruppe oder Ethylgruppe und a für die Zahl 3 steht.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Aminosilan (a1) der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe aus
 - (3-Aminopropyl)triethoxysilan
 - (3-Aminopropyl)trimethoxysilan
 - 1-(3-Aminopropyl)silantriol
 - (2-Aminoethyl)triethoxysilan
 - (2-Aminoethyl)trimethoxysilan
 - 1-(2-Aminoethyl)silantriol
 - Aminomethyltrimethoxysilan
 - Aminomethyltriethoxysilan
 - Aminomethylsilantriol
 - N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan
 - N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltriethoxysilan
 - N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropylsilantriol
 - (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan
 - (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan
 - 1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol
 - (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan
 - (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan
 - 1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol
 - Dimethylaminomethyltrimethoxysilan
 - Dimethylaminomethyltriethoxysilan
 - Dimethylaminomethylsilantriol

(3-Diethylaminopropyl)triethoxysilan
 (3-Dmethylaminopropyl)trimethoxysilan
 1-(3-Diethylaminopropyl)silantriol
 (2-Diethylaminoethyl)triethoxysilan
 (2-Diethylaminoethyl)trimethoxysilan
 1-(2-Diethylaminoethyl)silantriol
 Diethylaminomethyltrimethoxysilan
 Diethylaminomethyltriethoxysilan
 Diethylaminomethylsilantriol
 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
 N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
 N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
 2-[Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol
 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol
 3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-Propanamin
 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-Propanamin
 N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
 N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
 N,N-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin, und
 N,N-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Silan (a2) eine Verbindung der Formel (II) umfasst, wobei d 3 ist und R₇ und R₈ jeweils für Methyl oder Ethyl stehen.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Silan (a2) ausgewählt wird aus der Gruppe aus:
- Methyltrimethoxysilan;
 - Ethyltrimethoxysilan;
 - Methyltriethoxysilan;
 - Ethyltriethoxysilan;
 - Dimethyldimethoxysilan;
 - Diethyldiethoxysilan;
 - Dimethyldiethoxysilan;
 - Diethyldimethoxysilan;
 - Vinyltrimethoxysilan;
 - Vinyltriethoxysilan;
 - Tetraethylorthosilicat; und
 - Tetramethylorthosilicat.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner (d) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Silicone enthält.
10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Silicone (d) ausgewählt wird aus Siloxanen der Formel (IV)



wobei

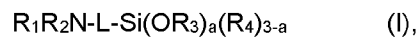
- jedes R_{10} unabhängig für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, bevorzugter Methyl, steht,
- k für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 30 steht, bevorzugt 0 bis 10, noch bevorzugter 0-5.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung (b) enthält:
- (i) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Pigmente enthält, die vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbigen Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind; und/oder
 - (ii) mindestens einen anionischen, kationischen und/oder nichtionischen direktziehenden Farbstoff.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes Polymer (c) enthält, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe Poly(meth)acrylsäurepolymere.
13. Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert
- einen ersten Container enthaltend ein kosmetisches Mittel (I) und
 - einen zweiten Container enthaltend ein kosmetisches Mittel (II) und
 - einen dritten Container enthaltend ein kosmetisches Mittel (III) umfasst,
- wobei
- das Mittel (I) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, wie sie in einem der Ansprüche 1-8 definiert ist sowie optional auch ein Silicon (d) wie es in einem der Ansprüche 9 und 10 definiert ist,
 - das Mittel (II) Wasser und optional mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie in einem der Ansprüche 1 und 11 definiert ist, enthält und
 - das Mittel (III) mindestens ein filmbildendes Polymer (c), wie es in Anspruch 12 definiert ist, und optional mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie in einem der Ansprüche 1 und 11 definiert ist, enthält,

wobei entweder das Mittel (II), das Mittel (III) oder beide mindestens eine farbgebende Verbindung (b) enthalten.

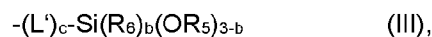
14. Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge:
- (A)
- (1) Anwendung eines Vorbehandlungsmittels (V) auf dem keratinischen Material, wobei das Vorbehandlungsmittel (V) in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, wie sie in einem der Ansprüche 1-8 definiert ist sowie optional auch ein Silicon (d) wie es in einem der Ansprüche 9 und 10 definiert ist, und
- (2) Anwendung eines Färbemittels (F) auf dem keratinischen Material, wobei das Färbemittel mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie in einem der Ansprüche 1 und 11 definiert ist, und mindestens ein filmbildendes Polymer (c), wie es in Anspruch 12 definiert ist, enthält;
- oder
- (B)
- (1) Anwendung eines Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material, wobei das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, wie sie in einem der Ansprüche 1-8 definiert ist, mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie in einem der Ansprüche 1 und 11 definiert ist, sowie optional auch ein Silicon (d) wie es in einem der Ansprüche 9 und 10 definiert ist, und
- (1) Anwendung eines Nachbehandlungsmittels (N) auf dem keratinischen Material, wobei das Nachbehandlungsmittel mindestens ein filmbildendes Polymer (c), wie es in Anspruch 12 definiert ist, enthält;
- oder
- (C)
- (1) Anwendung eines Vorbehandlungs- und Färbemittels (VF) auf dem keratinischen Material, wobei das Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) in einem wasserhaltigen kosmetischen Träger mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) enthält, wie sie in einem der Ansprüche 1-8 definiert ist, mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie in einem der Ansprüche 1 und 11 definiert ist, sowie optional auch ein Silicon (d) wie es in einem der Ansprüche 9 und 10 definiert ist, und
- (2) Anwendung eines Nachbehandlungs- und Färbemittels (NF) auf dem keratinischen Material, wobei das Nachbehandlungs- und Färbemittel mindestens eine farbgebende Verbindung (b), wie sie in einem der Ansprüche 1 und 11 definiert ist, und mindestens ein filmbildendes Polymer (c), wie es in Anspruch 12 definiert ist, enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) oder Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) vor der Anwendung auf dem keratinischen Material durch Vermischen eines ersten Mittels (I) und eines zweiten Mittels (II) hergestellt wird, wobei das erste Mittel (I) und das zweite Mittel (II) wie in Anspruch 13 definiert sind.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) oder Vorbehandlungs- und Färbemittel (VF) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels - einen Wassergehalt von 15 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 95 Gew.-%, weiter bevorzugt von 25 bis 95 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 30 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 45 bis 95 Gew.-% besitzt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, ferner umfassend den Schritt der Anwendung eines Conditioners nach den Schritten der Vorbehandlung, Färbung und optional Nachbehandlung.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Conditioner mindestens ein kationisches und/oder nichtionisches Tensid enthält, vorzugsweise ein Polydimethylsiloxan, noch bevorzugter ein kationisch modifiziertes Polydimethylsiloxan, am bevorzugtesten ein Polydimethylsiloxan mit einer oder mehreren endständigen Aminoalkylgruppe(n).
19. Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Mittels zum Einsatz beim Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung, umfassend die Schritte
(1) Vorlegen von mindestens einem Aminosilan (a1) der Formel (I),



wobei

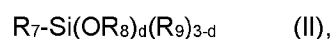
- R₁, R₂ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkyl-amino-C₁-C₆-alkyl-gruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen,



wobei

- L und L' jeweils unabhängig für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe, vorzugsweise eine lineare C₁-, C₂- oder C₃-Alkylengruppe, stehen,
- R₃ und R₅ unabhängig für eine C₁-C₆-Alkylgruppe stehen, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe,
- R₄ und R₆ unabhängig für eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine C₂-C₆-Alkenylgruppe stehen,
- a und b jeweils unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 3, stehen, und
- c 0 oder 1 ist;

und optional mindestens einem zweiten Silan (a2) der Formel (II)



wobei

- R₇ für eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkylgruppe, Hydroxy-C₁-C₁₂-alkylgruppe oder C₂-C₁₂ Alkenylgruppe steht, bevorzugt für eine lineare C₁-C₆-Alkyl- oder C₂-C₆-Alkenylgruppe, noch bevorzugter C₁-C₂-Alkylgruppe,
- R₈ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe,
- R₉ für eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine C₂-C₆-Alkenylgruppe steht,
- d für eine ganze Zahl von 2 bis 3 steht;

(2) partielle Hydrolyse und Kondensation der in Schritt (1) vorgelegten Silane durch Zugabe einer unterstöchiometrischen Menge Wasser, vorzugsweise unter Entfernung der freigesetzten Alkohole mittels Destillation bei reduziertem Druck.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/076466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>A61K 8/58</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/98</i> (2006.01)i; <i>A61Q 5/10</i> (2006.01)i		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2168633 A2 (OREAL [FR]) 31 March 2010 (2010-03-31) cited in the application	1,4-6,8,10,18
Y	claims 1-3 paragraph [0026] pages 1,3	1-17
X	FR 2922760 A1 (OREAL [FR]) 01 May 2009 (2009-05-01) example 2	1,4-6,8,18
X	CN 108814998 A (FUJIAN TUOXI NEW MATERIAL TECH CO LTD) 16 November 2018 (2018-11-16)	1-6,8,9,11
Y	claims 1-10	1-17
X	FR 2922759 A1 (OREAL [FR]) 01 May 2009 (2009-05-01) pages 80-82	1,4-6,8,18
X	GB 2561014 A (HENKEL AG & KGAA [DE]) 03 October 2018 (2018-10-03)	1,4,5,8-18
Y	claims 1,2,32,33 examples 1,2,4	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 04 December 2019		Date of mailing of the international search report 10 December 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Tullberg, Erik Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/076466

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018115059 A1 (OREAL [FR]) 28 June 2018 (2018-06-28)	1,4-7,10,13,15
Y	example 1	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/076466

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2168633	A2	31 March 2010	BR	PI0903867	A2	20 July 2010
				CN	101791278	A	04 August 2010
				EP	2168633	A2	31 March 2010
				ES	2573052	T3	03 June 2016
				JP	2010083892	A	15 April 2010
				US	2010083446	A1	08 April 2010
FR	2922760	A1	01 May 2009	AT	548021	T	15 March 2012
				BR	PI0817147	A2	07 October 2014
				EP	2214632	A2	11 August 2010
				ES	2380758	T3	18 May 2012
				FR	2922760	A1	01 May 2009
				US	2010297049	A1	25 November 2010
				WO	2009056778	A2	07 May 2009
				ZA	201002793	B	29 June 2011
CN	108814998	A	16 November 2018	NONE			
FR	2922759	A1	01 May 2009	NONE			
GB	2561014	A	03 October 2018	GB	2561014	A	03 October 2018
				GB	2571699	A	11 September 2019
				WO	2018187246	A1	11 October 2018
WO	2018115059	A1	28 June 2018	FR	3060980	A1	29 June 2018
				WO	2018115059	A1	28 June 2018

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K8/58 A61K8/898 A61Q5/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter 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, BIOSIS, EMBASE, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 168 633 A2 (OREAL [FR]) 31. März 2010 (2010-03-31) in der Anmeldung erwähnt	1,4-6,8, 10,18
Y	Ansprüche 1-3 Absatz [0026] Seiten 1,3	1-17
X	FR 2 922 760 A1 (OREAL [FR]) 1. Mai 2009 (2009-05-01) Beispiel 2	1,4-6,8, 18
X	CN 108 814 998 A (FUJIAN TUOXI NEW MATERIAL TECH CO LTD) 16. November 2018 (2018-11-16)	1-6,8,9, 11
Y	Ansprüche 1-10	1-17
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. Dezember 2019		10/12/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Tullberg, Erik

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 922 759 A1 (OREAL [FR]) 1. Mai 2009 (2009-05-01) Seiten 80-82	1,4-6,8, 18
X	----- GB 2 561 014 A (HENKEL AG & KGAA [DE]) 3. Oktober 2018 (2018-10-03)	1,4,5, 8-18
Y	Ansprüche 1,2,32,33 Beispiele 1,2,4	1-17
X	----- WO 2018/115059 A1 (OREAL [FR]) 28. Juni 2018 (2018-06-28)	1,4-7, 10,13,15
Y	Beispiel 1 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/076466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2168633	A2	31-03-2010	BR PI0903867 A2 20-07-2010
			CN 101791278 A 04-08-2010
			EP 2168633 A2 31-03-2010
			ES 2573052 T3 03-06-2016
			JP 2010083892 A 15-04-2010
			US 2010083446 A1 08-04-2010

FR 2922760	A1	01-05-2009	AT 548021 T 15-03-2012
			BR PI0817147 A2 07-10-2014
			EP 2214632 A2 11-08-2010
			ES 2380758 T3 18-05-2012
			FR 2922760 A1 01-05-2009
			US 2010297049 A1 25-11-2010
			WO 2009056778 A2 07-05-2009
			ZA 201002793 B 29-06-2011

CN 108814998	A	16-11-2018	KEINE

FR 2922759	A1	01-05-2009	KEINE

GB 2561014	A	03-10-2018	GB 2561014 A 03-10-2018
			GB 2571699 A 11-09-2019
			WO 2018187246 A1 11-10-2018

WO 2018115059	A1	28-06-2018	FR 3060980 A1 29-06-2018
			WO 2018115059 A1 28-06-2018
