

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2024 (19.12.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/256046 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/42 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/58 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2024/057281

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2024 (19.03.2024)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2023 205 421.3
12. Juni 2023 (12.06.2023) DE

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

(72) Erfinder: MANDAL, Ranju Prasad; Bergerstraße 33, 40213 Düsseldorf (DE). NOWOTNY, Marc; Zacharias-Spier-Straße 16, 41189 Mönchengladbach (DE). YU, Jacqueline; Natorpstraße 12 Apartment 009, 45139 Essen (DE). LECHNER, Torsten; Stefenshovener Str. 25, 40764 Langenfeld (DE). JAISER, Phillip; Von-Holstein-Strasse 18, 40764 Langenfeld (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)

(54) Title: METHOD FOR DYEING KERATIN FIBERS, INVOLVING THE PROCESS OF APPLYING AN OXIDATIVE PRE-TREATMENT AGENT AND A DYEING AGENT COMPRISING SILANE AND A PIGMENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN UMFASSEND DIE ANWENDUNG EINES OXIDATIVEN VORBEHANDLUNGSMITTELS UND EINES FÄRBEMITTELS MIT SILAN UND PIGMENT

(57) Abstract: The invention relates to a method for dyeing keratinous fibers, in particular human hair, having the following steps: - applying a pre-treatment agent (V) onto the keratinous fibers, said pre-treatment agent (V-1) containing at least one oxidation agent from the group consisting of carbamide peroxide, potassium peroxodisulfate, ammonium peroxodisulfate, and sodium peroxodisulfate, and - applying a dyeing agent (F) onto the keratinous fibers, said dyeing agent containing (F-1) at least one organic a silicon compound of the group of silanes with one, two, or three silicon atoms and (F-2) at least one pigment.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte: - Anwendung eines Vorbehandlungsmittels (V) auf den keratinischen Fasern, wobei das Vorbehandlungsmittel (V-1) mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe aus Carbamidperoxid, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat enthält, und - Anwendung eines Färbemittels (F) auf den keratinischen Fasern, wobei das Färbemittel (F-1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und (F-2) mindestens ein Pigment enthält.

WO 2024/256046 A1

Verfahren zum Färben von Keratinfasern umfassend die Anwendung eines oxidativen Vorbehandlungsmittels und eines Färbemittels mit Silan und Pigment

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein kosmetisches Verfahren zum Färben von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, welches die Anwendung von mindestens zwei verschiedenen Mitteln (V) und (F) umfasst. Das Mittel (V) stellt ein Vorbehandlungsmittel dar, welches in einem kosmetischen Träger mindestens ein Oxidationsmittel enthält. Das Färbemittel (F) enthält in einem kosmetischen Träger mindestens ein Silan mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen (F-1) und mindestens ein Pigment (F-2).

Die Veränderung von Form und Farbe von keratinischem Material, insbesondere von menschlichen 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 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 Haarfaser 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.

Die Färbung mit Pigmenten bietet verschiedene wesentliche Vorteile. Da die Pigmente sich lediglich von außen an die Keratinfasern, insbesondere an die Haarfaser, anlagern, lassen sich nicht mehr

erwünschte Färbungen schnell und einfach rückstandslos entfernen und bieten dem Anwender auf diese Weise die Möglichkeit, unmittelbar und ohne großen Aufwand zu seiner Ursprungshaarfarbe zurückkehren zu können. Insbesondere für die Konsumenten, die ihre Haare nicht regelmäßig nachfärben möchten, ist dieser Färbeprozess daher besonders attraktiv.

Neben diesen vielen Vorteilen besitzt das auf Pigmenten basierende Färbesystem jedoch immer noch einige Nachteile, die in der geringen Eindringtiefe der Pigmente in das keratinische Material begründet sind. Da die Pigmente nicht in die Keratinfaser hinein diffundieren, sondern sich lediglich in Form einer Hülle bzw. eines Films an der Außenseite der Faser ablagern, ist die Waschechtheit der mit diesem System erzeugten Färbungen nach wie vor verbesserungsbedürftig. In verschiedenen Arbeiten wurde versucht, das oder die Pigmente über filmbildende Materialien, meist Polymere, beständiger an die Oberfläche des Haares zu binden.

In den Färbeverfahren von EP 2168633 B1 werden siliciumorganische Verbindungen aus der Gruppe der Silane eingesetzt, wobei die Molekülstruktur dieser Silane mindestens eine Hydroxygruppe und/oder hydrolysierbare Gruppe umfasst. Aufgrund der Anwesenheit der Hydroxygruppen bzw. hydrolysierbaren Gruppen handelt es sich bei den Silanen um reaktive Substanzen, die in Gegenwart von Wasser hydrolysieren bzw. oligomerisieren oder polymerisieren. Die durch Anwesenheit des Wassers initiierte Oligomerisierung bzw. Polymerisierung der Silane führt bei Anwendung auf dem Keratinmaterial letztendlich zur Ausbildung eines Films, welcher die farbgebenden Verbindungen fixiert und auf diese Weise sehr langlebige Färbungen erzeugt.

Bei näherer Untersuchung der in EP 2168633 B1 offenbarten Färbeverfahren hat sich jedoch herausgestellt, dass die mit diesen Mitteln bzw. Verfahren auf den Haaren erzeugten Färbungen noch verbesserungswürdig sind. Insbesondere die Farbintensität und der Abrieb der Färbungen vom Haar müssen noch optimiert werden, und auch die Haltbarkeit, insbesondere die Waschechtheit dieser Färbungen, bedarf der weiteren Verbesserung.

Zur Verbesserung der Waschechtheit der mit Silanen und Pigmenten erzeugten Färbungen wurden bereits verschiedene Arbeiten durchgeführt, unter anderem wurde auch die Wirkung von verschiedenen Vorbehandlungsmitteln untersucht. So wurde in WO 2022/184357 A1 versucht, die Waschechtheit durch Vorbehandlung mit einem Enzym aus der Gruppe der Lipasen zu verbessern, und in WO 2022/184337 A1 wurde ein Vorbehandlungsmittel enthaltend Wasserstoffperoxid eingesetzt.

Allerdings stellte sich in weiteren Arbeiten zur WO 2022/184337 A1 heraus, dass die oxidative Vorbehandlung, die hier mit einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung vorgenommen wurde,

zugleich auch mit einer Aufhellung und Schädigung der Haare einherging. Dies kann insbesondere dann von Nachteil sein, wenn der Anwender auf pigmentbasierte Färbemittel zurückgreift, weil er die Aufhellung und Schädigung der Haare gerade vermeiden möchte.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern wie Haaren zu finden, mit welchem die Pigmente in extrem dauerhafter Weise auf den Haaren fixiert werden können. Die Färbemittel sollten hohe Farbintensitäten liefern und sehr gute Echtheitseigenschaften besitzen, insbesondere die Waschechtheiten sollten herausragend sein. Darüber hinaus sollte eine gleichmäßige und langanhaltende Färbung sowohl am Ansatzbereich als auch in den Haarspitzen erzielt werden, und die Haare sollten durch das Färbeverfahren möglichst wenig aufgehellt und möglichst wenig geschädigt werden. Im Optimalfall sollten die Haare durch Anwendung des Färbemittels überhaupt nicht geschädigt werden. Zudem sollte unabhängig vom Schädigungsgrad der Keratinfaser über ihre gesamte Länge ein einheitliches Farbergebnis erzielt werden.

Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, dass die Waschechtheit von gefärbten keratinischen Fasern massiv verbessert werden konnte, wenn die Färbung mit einem Pigment und einem Silan erfolgte und die Keratinfasern vor Anwendung des Färbemittels mit mindestens einem Oxidationsmittel aus der Gruppe aus Carbamidperoxid und Persulfaten vorbehandelt wurden.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:

- Anwendung eines Vorbehandlungsmittels (V) auf den keratinischen Fasern, wobei das Vorbehandlungsmittel
 - (V-1) mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe aus Carbamidperoxid, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat enthält, und
- Anwendung eines Färbemittels (F) auf den keratinischen Fasern, wobei das Färbemittel
 - (F-1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und
 - (F-2) mindestens ein Pigment enthält.

Bei den zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich gezeigt, dass besonders intensive und waschechte Farbergebnisse auf Haaren erhalten werden konnten, wenn die Haare durch sukzessive Anwendung der beiden Mittel (V) und (F) gefärbt wurden. Überraschend war hierbei vor allem, dass durch die Vorbehandlung (V) die Waschechtheit des Färbemittels (F) verbessert werden konnte, die Haare aber nicht in sichtbarem Ausmaß aufgehellt oder geschädigt wurden. Auch die Egalisierung des Farbergebnisses konnte auf diese Weise stark verbessert werden.

Keratinische Fasern

Unter keratinischen Fasern sind Haare, Wolle und Pelze zu verstehen. Ganz besonders bevorzugt wird unter keratinischen Fasern menschliche Haare verstanden.

Mittel zur Färbung

Der Begriff „Mittel zur Färbung“ wird im Rahmen dieser Erfindung für eine durch Einsatz von Pigmenten hervorgerufene Farbgebung von Keratinfasern, insbesondere des Haares, verwendet. Bei dieser Färbung lagern sich die Pigmente als farbgebende Verbindungen in einem homogenen, gleichmäßigen und glatten Film an der Oberfläche des Keratinmaterials ab. Der Film wird durch das bzw. die Silane ausgebildet.

Vorbehandlungsmittel (V)

Vor Anwendung des Färbemittels (F) wird im erfindungsgemäßen Verfahren das Vorbehandlungsmittel (V) auf die keratinischen Fasern, insbesondere die Haare, appliziert. Das im folgenden beschriebene Vorbehandlungsmittel ist das anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel, welches direkt in der Form, in der es vorliegt, auf die Keratinfasern bzw. Haare appliziert werden kann.

Oxidationsmittel (V-1) im Vorbehandlungsmittel (V)

Das Vorbehandlungsmittel (V) enthält mindestens ein Oxidationsmittel (V-1) aus der Gruppe aus Carbamidperoxid, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

Carbamidperoxid ist das Addukt aus Wasserstoffperoxid und Harnstoff, das zum Beispiel in Form eines weißen Kristallpulvers kommerziell erhältlich ist. Es ist ein wasserlösliches kristallines Addukt, das bei der Umkristallisation von Harnstoff mit 30 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung gebildet werden kann. Carbamidperoxid wird in der Literatur auch als Harnstoff-Wasserstoff-peroxid-Addukt, als Harnstoffperoxid, als Perhydrit, als Percarbamid oder als Urea Peroxid bezeichnet. Carbamidperoxid besitzt die Summenformel $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_3$ und trägt die CAS-Nummer 124-43-6. Carbamidperoxid kann zum Beispiel von der Firma Thermo Scientific kommerziell bezogen werden.

Unter Ammoniumperoxodisulfat, das alternativ auch als Ammoniumpersulfat bezeichnet werden kann, wird das Persulfat mit der Summenformel $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ verstanden.

Unter Kaliumperoxodisulfat, das alternativ auch als Kaliumpersulfat bezeichnet werden kann, wird das Persulfat mit der Summenformel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verstanden.

Unter Natriumperoxodisulfat, das alternativ auch als Natriumpersulfat bezeichnet werden kann, wird das Persulfat mit der Summenformel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verstanden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) ein oder mehrere Oxidationsmittel (V-1) aus der Gruppe aus Carbamidperoxid, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat enthält.

Bei der Durchführung der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass insbesondere dann eine starke und effektive Verbesserung der Waschechtheit erzielt werden konnte, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren ein Vorbehandlungsmittel (V) eingesetzt wurde, welches eine Kombination verschiedener Oxidationsmittel enthielt. Besonders gute Ergebnisse wurden bei Einsatz eines Vorbehandlungsmittels (V) enthaltend die Kombination aus Carbamidperoxid (V-11) und mindestens einem Peroxodisulfat (V-12) aus der Gruppe aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat erhalten.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält
(V-11) Carbamidperoxid und
(V-12) mindestens ein Peroxodisulfat aus der Gruppe aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält
(V-11) Carbamidperoxid und
(V-12) Ammoniumperoxodisulfat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält
(V-11) Carbamidperoxid und
(V-12) Kaliumperoxodisulfat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält
(V-11) Carbamidperoxid und
(V-12) Natriumperoxodisulfat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält
(V-11) Carbamidperoxid und
(V-12) Ammoniumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält

(V-11) Carbamidperoxid und

(V-12) Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält

(V-11) Carbamidperoxid und

(V-12) Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) enthält

(V-11) Carbamidperoxid und

(V-12) Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat.

Erfindungsgemäß kann das oxidative kosmetische Vorbehandlungsmittel zusätzlich auch noch mindestens einen Katalysator als optionalen Bestandteil enthalten, der die Oxidation des Substrats, wie beispielsweise das im Keratinmaterial befindliche Melanin, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

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

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

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

- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

Durch Wahl der geeigneten Mengenbereiche an Oxidationsmittel(n) (V-1) (bzw. (V-11) und (V-12)) im Vorbehandlungsmittel (V) kann die Größe des Einflusses, den das Vorbehandlungsmittel (V) auf die Waschechtheit des nachfolgend angewendeten Färbemittels (F) nimmt, gezielt gesteuert werden. In diesem Zusammenhang hat sich herausgestellt, dass die Waschechtheit umso besser ist, je höher die Einsatzmenge an Oxidationsmittel im Vorbehandlungsmittel (V) ist. Andererseits steigt jedoch auch die Schädigung des Keratinmaterials bzw. der Keratinfasern/Haare mit Erhöhung der Einsatzmenge an Oxidationsmitteln. Um zwischen diesen beiden Effekten die optimale Balance zu finden, hat es sich als ganz besonders bevorzugt erwiesen, das bzw. die Oxidationsmittel in ganz bestimmten Mengenbereichen im Vorbehandlungsmittel einzusetzen.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – 0,1 bis 30,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 25,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 6,0 bis 20,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8,0 bis 17,0 Gew.-% Carbamidperoxid (V-11).

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – ein oder mehrere Peroxodisulfate aus der Gruppe aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 40,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 30 Gew.-%, weiter bevorzugt von 6,0 bis 20,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 9,0 bis 17,0 Gew.-%.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) - enthält

(V-11) 0,1 bis 30,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 25,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 6,0 bis 20,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8,0 bis 17,0 Gew.-% Carbamidperoxid, und

(V-12) ein oder mehrere Peroxodisulfate aus der Gruppe aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 40,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 30 Gew.-%, weiter bevorzugt von 6,0 bis 20,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 9,0 bis 17,0 Gew.-%.

Kosmetischer Träger des Vorbehandlungsmittels (V)

Das oder die Oxidationsmittel (V-1) (bzw. (V-11) und (V-12)) sind im Vorbehandlungsmittel (V) bevorzugt in einem kosmetischen Träger enthalten. Als kosmetischer Träger sind für das Vorbehandlungsmittel (V) prinzipiell verschiedene Träger wie beispielsweise ein wässriger,

alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Träger denkbar. Bei dem Träger kann es sich auch um eine Creme, Emulsion, eine Pasten- oder auch eine tensidhaltige schäumende Lösung, wie beispielsweise ein Shampoo, Schaumaerosol, eine Schaumformulierung oder eine andere Zubereitungen handeln, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet ist. Wasser ist in kosmetischen Produkten das üblichste aller Lösungsmittel, daher kann als kosmetischer Träger im Prinzip auch Wasser als Hauptbestandteil eingesetzt werden.

Bei den zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich jedoch herausgestellt, dass die Natur des kosmetischen Trägers im Vorbehandlungsmittel (V) einen großen Einfluss auf die Aufhellung und Schädigung nehmen kann, die mit Einsatz des bzw. der Oxidationsmittel verbunden ist.

Wurde beispielsweise die Kombination aus Carbamidperoxid (V-11) und Peroxodisulfaten (V-12) in Vorbehandlungsmitteln (V) mit sehr hohem Wasseranteil eingesetzt, so war eine verstärkte Aufhellung und damit verbunden auch eine stärkere Haarschädigung zu beobachten. Die Verbesserung der Waschechtheit der Pigmentfärbung konnte im erfindungsgemäßen Verfahren zwar erzielt werden, aber das Haar wurde auch stärker geschädigt. Massiv verringert werden konnte die Haarschädigung überraschenderweise durch Einsatz eines kosmetischen Trägers mit höherem Lösungsmittelanteil. Hier wird vermutet, dass die Anwesenheit des Lösungsmittels entweder die Auflösung bzw. Zersetzung des Carbamidperoxids verlangsamt oder aber die Reaktion von Carbamidperoxid mit Persulfaten zu einem solchen Anteil inhibiert, dass der innere Teil (d.h. der Cortex) der Haare weniger oxidativ verändert wird, die Oberfläche bzw. die Cuticula aber dennoch ausreichend stark modifiziert wird, so dass pigmenthaltige Filme dort besser haften können. Es war auch überraschend, dass auf diese Weise eine Verringerung der Haarschädigung ohne Einbußen im Hinblick auf die Waschechtheit der Färbungen erzielt werden konnte.

Als gut geeignet haben sich hier vor allem die Lösungsmittel aus der Gruppe aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Dipropylenglycol, Diethylenglycolmonoethylether, Phenoxyethanol, Benzylalkohol, Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Glycerolcarbonat erwiesen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) mindestens ein Lösungsmittel aus der Gruppe aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Dipropylenglycol, Diethylenglycolmonoethylether, Phenoxyethanol, Benzylalkohol, Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Glycerolcarbonat enthält.

Glycerin wird alternativ auch als 1,2,3-Propantriol bezeichnet und trägt die CAS-Nummer 56-81-5. Phenoxyethanol besitzt die CAS-Nummer 122-99-6. 1,2-Propylenglycol wird alternativ auch als 1,2-Propandiol bezeichnet und trägt die CAS-Nummern 57-55-6 [(RS)-1,2-Dihydroxypropan], 4254-14-2 [(R)-1,2-Dihydroxypropan] und 4254-153 [(S)-1,2-Dihydroxypropan]. 1,3-Propylenglycol wird alternativ auch als 1,3-Dihydroxypropan oder als 1,3-Propandiol bezeichnet und trägt die CAS-Nr. 504-63-2. 1,2-Butylenglycol kann auch als 1,2-Butandiol bezeichnet werden und trägt die CAS-Nummern 584-03-2 (Racemat), 40348-66-1 ((R)-Enantiomer) und 73522-17-5 ((S)-Enantiomer).

Die Dipropylenglycole (oder Oxydipropanole) bilden eine Stoffgruppe, die sich vom Glycolether ableitet. Zu der Gruppe der Dipropylenglycole zählen 2,2'-Oxydi-1-propanol mit der CAS-Nr. 108-61-2, 1,1'-Oxydi-2-propanol mit der CAS-Nr. 110-98-5 und 2-(2-Hydroxypropoxy)-1-propanol mit der CAS-Nr. 106-62-7. Das Gemisch aus diesen drei Isomeren hat die CAS-Nr. 25265-71-8.

Ethanol trägt die CAS-Nr. 64-17-5. Isopropanol wird alternativ auch als 2-Propanol bezeichnet und trägt die CAS-Nr. 67-63-0. Ethylenglycol wird alternativ auch als 1,2-Ethandiol bezeichnet und trägt die CAS-Nr. 107-21-1.

Diethylenglycolmonoethylether kann alternativ auch als Ethoxydiglycol oder als Ethyldiglycol oder als 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol bezeichnet werden und trägt die CAS-Nr. 111-90-0.

Benzylalkohol kann alternativ auch als Phenylmethanol bezeichnet werden und besitzt die CAS-Nr. 100-51-6.

Dimethylcarbonat oder Kohlensäuredimethylester trägt die CAS-Nummer 616-38-6. Diethylcarbonat oder Kohlensäurediethylester trägt die CAS-Nummer 105-58-8.

Propylencarbonat oder alternativ 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on ist eine klare, farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit mit den CAS-Nummern 108-32-7 [(RS)-4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on], 51260-39-0 [(S)-4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on] und 16606-55-6 [(R)-4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on].

Glycerylcarbonat oder alternativ Glycerin-1,2-carbonat ist formal der cyclische Ester der Kohlensäure mit Glycerin und besitzt die CAS-Nummer 931-40-8.

Das oder die Lösungsmittel werden im Vorbehandlungsmittel (V) bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, die ausreichend hoch sind, um die Auflösung bzw. Interaktion des Carbamidperoxids und/oder der Persulfate zu verlangsamen, andererseits aber so niedrig sind, dass das Produkt nicht über Gebühr mit Lösungsmitteln belastet ist. Bevorzugt enthält das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Ethanol,

Isopropanol, Dipropylenglycol, Diethylenglycolmonoethylether, Phenoxyethanol, Benzylalkohol, Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Glycerolcarbonat in einer Gesamtmenge von 3,0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 5,0 bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 9,0 bis 40,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 12,0 bis 25,0 Gew.-%.

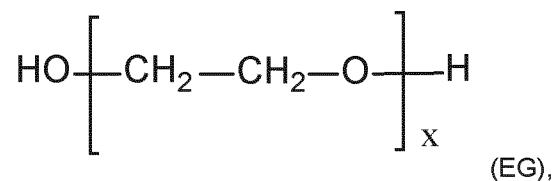
In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Dipropylenglycol, Diethylenglycolmonoethylether, Phenoxyethanol, Benzylalkohol, Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Glycerolcarbonat in einer Gesamtmenge von 3,0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 5,0 bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 9,0 bis 40,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 12,0 bis 25,0 Gew.-% enthält.

Ganz besonders bevorzugt enthält das Vorbehandlungsmittel (V) Glycerin und 1,2-Propylenglycol.

Explizit ganz besonders bevorzugt enthält das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – 12,0 bis 25,0 Gew.-% Glycerin und 1,0 bis 7,0 Gew.-% 1,2-Propylenglycol.

Anstatt oder zusätzlich zu den vorgenannten Lösungsmitteln kann das Vorbehandlungsmittel (V) auch ein oder mehrere Polyalkylenglycole enthalten. Die Polyalkylenglycole reduzieren die Polarität des kosmetischen Trägers. Mit Steigerung des Mengenanteils an Polyalkylenglycol(en) im Vorbehandlungsmittel (V) wurde ebenfalls eine Verringerung von Haarschädigung und Aufhellung der vorbehandelten Keratinfasern beobachtet. Auf diese Weise konnte mit der nachfolgenden Anwendung des Färbemittels (F) die Waschechtheit und Gleichmäßigkeit der Färbungen verbessert werden, ohne dass die Keratinfasern über Gebühr geschädigt wurden und ohne dass ihre Ausgangshaarfarbe aufgehellt wurde. In diesem Zusammenhang wird vermutet, dass die Auflösung des Carbamidperoxids bzw. dessen Reaktion mit den Persulfaten auch durch die Polyalkylenglycole verringert wird und die Oxidationsmittel so zeitverzögert oder nur mit der Oberfläche der Keratinfaser reagieren.

Erfindungsgemäß besonders gut geeignete Polyalkylenglycole sind zum Beispiel Ethylenglycole der Formel (EG)



wobei

x für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

Bei den Ethylenglycolen der Formel (EG) handelt es sich um protische Substanzen mit mindestens einer Hydroxy-Gruppe, die aufgrund ihrer Wiederholungseinheit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, sofern x für einen Wert von mindestens 2 steht, auch als Polyethylenglycole bezeichnet werden können. In den Alkylenglycolen der Formel (EG) steht x für eine ganze Zahl von 1 bis 10000.

Abhängig von ihrer Kettenlänge sind Polyethylenglycole flüssige oder feste, wasserlösliche Polymere. Polyethylenglycole mit einer Molekülmasse zwischen 200 g/mol und 400 g/mol sind bei Raumtemperatur nichtflüchtige Flüssigkeiten. PEG 600 weist einen Schmelzbereich von 17 bis 22 °C und somit eine pastenartige Konsistenz auf. Bei Molekülmassen über 3000 g/mol sind die PEG feste Substanzen und werden als Schuppen oder Pulver in den Handel gebracht.

Vor allem der Einsatz von niedermolekularen Alkylenglycolen (bzw. Polyethylenglycolen) hat sich zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung gut geeignet erwiesen. Bei niedermolekularen Alkylenglycolen (bzw. Polyethylenglycolen) im Sinne der vorliegenden Erfindung steht x für eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt für eine ganze Zahl von 1 bis 80, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 60, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 40, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 4 bis 20 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 6 bis 15.

Ein ganz besonders bevorzugtes niedermolekulares Polyethylenglycol ist beispielsweise PEG-8. PEG-8 umfasst im Schnitt 8 Ethylenglycol-Einheiten ($x = 8$), besitzt ein mittleres Molgewicht von 400 g/mol und trägt die CAS-Nummer 25322-68-3. PEG-8 wird alternativ auch als PEG 400 bezeichnet und ist beispielsweise von der Firma APS kommerziell erhältlich.

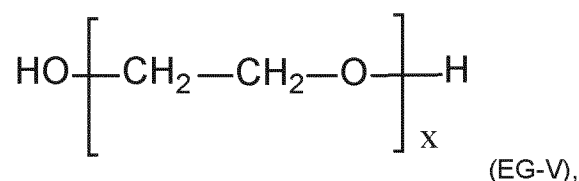
Weitere gut geeignete niedermolekulare Polyethylenglycole sind beispielsweise PEG-6, PEG-7, PEG-9 und PEG-10.

Ein weiteres gut geeignetes Polyethylenglycol ist beispielsweise PEG-32. PEG-32 umfasst 32 Ethylenglycol-Einheiten ($x = 32$), besitzt ein mittleres Molgewicht von 1500 g/mol und trägt die CAS-

Nummer 25322-68-3. PEG-32 wird alternativ auch als PEG 1500 bezeichnet und kann zum Beispiel von der Firma Clariant kommerziell erworben werden.

Das oder die Polyalkylenglycole, insbesondere die Polyethylenglycole der Formel (EG), werden im Vorbehandlungsmittel (V) bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, die ausreichend hoch sind, um die Auflösung bzw. Interaktion der Carbamidperoxids zu verlangsamen, andererseits aber so niedrig sind, dass das Produkt nicht über Gebühr mit Lösungsmitteln belastet ist. Bevorzugt enthält das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – ein oder mehrere Ethylenglycole der Formel (EG) in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 1,5, bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,0 bis 40,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 4,5 bis 10,0 Gew.-%.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – ein oder mehrere Ethylenglycole der Formel (EG-V) in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 80,0 Gew.-%, bevorzugt von 1,5, bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,0 bis 40,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 4,5 bis 10,0 Gew.-% enthält,



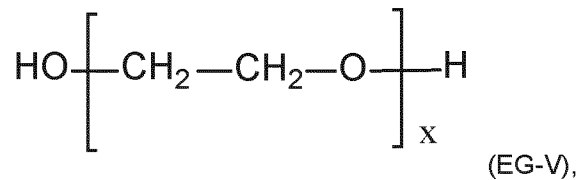
wobei

x für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

Ganz besonders bevorzugt enthält das Vorbehandlungsmittel (V) mindestens ein Lösungsmittel aus der zuvor beschriebenen Gruppe und mindestens ein Polyethylenglycol der Formel (EG-V).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das im erfindungsgemäße Vorbehandlungsmittel (V)

- ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Dipropylenglycol, Diethylenglycolmonoethylether, Phenoxyethanol, Benzylalkohol, Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Glycerolcarbonat, und
- ein oder mehrere Ethylenglycole der zuvor beschriebenen Formel (EG-V)



wobei

x für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

Um die Zersetzung der Oxidationsmittel, insbesondere des Carbamidperoxids, zu inhibieren bzw. die Oxidationsmittel zu stabilisieren, hat es sich weiterhin als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, den Wassergehalt im Vorbehandlungsmittel auf einen mittleren bis niedrigen Bereich einzustellen. Daher ist es von besonderem Vorteil, wenn das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – 5,0 bis 70,0 Gew.-%, bevorzugt 10,0 bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 15,0 bis 50,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20,0 bis 40,0 Gew.-% Wasser enthält.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – 5,0 bis 70,0 Gew.-%, bevorzugt 10,0 bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 15,0 bis 50,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20,0 bis 40,0 Gew.-% Wasser enthält.

Färbemittel (F)

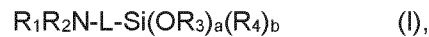
Im Anschluss an die Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) wird im erfindungsgemäßen Verfahren nun das Färbemittel (F) auf das Keratinmaterial appliziert. Das Färbemittel (F) enthält mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen (F-1) und mindestens ein Pigment (F-2).

Organische Siliciumverbindungen aus der Gruppe der Silane (F1) im Färbemittel

Als ersten erfindungswesentlichen Inhaltsstoff (F-1) enthält das Färbemittel mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen.

Die Bezeichnung Silan steht nach den IUPAC-Regeln für eine Stoffgruppe chemischer Verbindungen, die auf einem Silicium-Grundgerüst und Wasserstoff basieren. Bei organischen Silanen sind die Wasserstoff-Atome ganz oder teilweise durch organische Gruppen wie beispielsweise (substituierte) Alkylgruppen und/oder Alkoxygruppen ersetzt. In den organischen Silanen kann auch ein Teil der Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen ersetzt sein.

Ganz besonders gut geeignete Silane (F-1) sind die Silane der Formel (I)



stehen

- R_1 , R_2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe,
- L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe,
- R_3 für ein Wasserstoffatom oder für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe,
- R_4 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe,
- a , für eine ganze Zahl von 1 bis 3, und
- b für die ganze Zahl $3 - a$.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (I) und/oder deren Kondensationsprodukte enthält,



wobei

- R_1 , R_2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe stehen,
- L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe steht,
- R_3 für ein Wasserstoffatom oder für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht,
- R_4 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht,
- a , für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- b für die ganze Zahl $3 - a$ steht.

Die Substituenten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und L in den Verbindungen der Formel (I) und (II) sind nach-stehend beispielhaft erläutert:

Beispiele für eine C_1 - C_6 -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 C_2 - C_6 -Alkenylgruppe sind Vinyl, Allyl, But-2-enyl, But-3-enyl sowie Isobutenyl, bevorzugte C_2 - C_6 -Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Beispiele für eine lineare zweiwertige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe sind beispielsweise die Methylen-gruppe ($-CH_2-$), die Ethylengruppe ($-CH_2-CH_2-$), die Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) und die Butylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). Die Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) ist besonders bevorzugt. Ab einer Kettenlänge von 3 C-Atomen können zweiwertige Alkylengruppen auch verzweigt sein. Beispiele für verzweigte, zweiwertige C_3 - C_{20} -Alkylengruppen sind ($-CH_2-CH(CH_3)-$) und ($-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$).

In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



stehen die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe. Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R_1 und R_2 beide für ein Wasserstoffatom.

Im Mittelteil der organischen Siliciumverbindung befindet sich die Struktureinheit oder der Linker -L- der für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe steht.

Eine zweiwertige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe kann alternativ auch als eine divalente oder zweibindige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe bezeichnet werden, womit gemeint ist, dass jede Gruppierung L zwei Bindungen eingehen kann. Eine Bindung erfolgt von der Aminogruppe R_1R_2N zum Linker L, und die zweite Bindung besteht zwischen dem Linker L und dem Siliciumatom.

Bevorzugt steht -L- für eine lineare, zweiwertige (d.h. divalente) C_1 - C_{20} -Alkylengruppe. Weiter bevorzugt steht -L- für eine lineare zweiwertige C_1 - C_6 -Alkylengruppe. Besonders bevorzugt steht -L- für eine Methylengruppe ($-CH_2-$), eine Ethylengruppe ($-CH_2-CH_2-$), eine Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) oder eine Butylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$).

Die lineare Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) kann alternativ auch als Propan-1,3-diylgruppe bezeichnet werden.

Die organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



tragen jeweils ein einem Ende die Silicium-haltige Gruppierung $-Si(OR_3)_a(R_4)_b$.

In der endständigen Struktureinheit $-Si(OR_3)_a(R_4)_b$ steht der Rest R_3 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, und der Rest R_4 steht für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt stehen R_3 und R_4 unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe.

Hierbei steht a für eine ganze Zahl von 1 bis 3, und b steht für die ganze Zahl $3 - a$. Wenn a für die Zahl 3 steht, dann ist b gleich 0. Wenn a für die Zahl 2 steht, dann ist b gleich 1. Wenn a für die Zahl 1 steht, dann ist b gleich 2.

Wenn die Indexzahl a für die Zahl 2 oder 3 steht, sind mehrere OR_3 Einheiten im Silanmolekül der Formel (I) vorhanden. In diesem Fall kann der Rest R_3 in jeder der OR_3 Einheiten unabhängig von den anderen OR_3 Einheiten gewählt werden. Steht beispielsweise a für die Zahl 3, so umfasst das Silanmolekül drei OR_3 Einheiten, von denen beispielsweise eine Einheit eine Hydroxygruppe und zwei Einheiten eine Ethoxygruppe darstellen können.

Besonders widerstandsfähige Filme konnten erzeugt werden, wenn das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (I) enthält, in welcher unabhängig voneinander der Rest R_3 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe steht und der Rest R_4 für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht.

Bei Einsatz des Verfahrens zum Färben von menschlichen Haaren konnten dann Färbungen mit den besten Waschechtheiten erhalten werden, wenn das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (I) enthält, in welcher unabhängig voneinander

- der Rest R_3 für ein Wasserstoffatom eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht, und
- der Rest R_4 für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht.

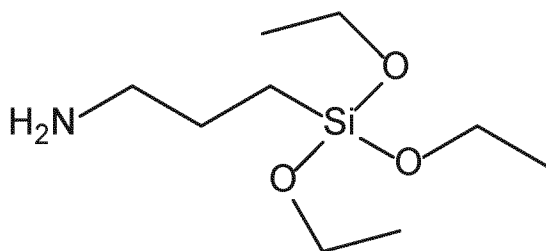
Weiterhin konnten Färbungen mit den besten Waschechtheiten erhalten werden, wenn das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) enthält, in welcher der Rest a für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht der Rest b für die Zahl 0.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das in dem Verfahren eingesetzte Färbemittel (F) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (I) enthält, wobei

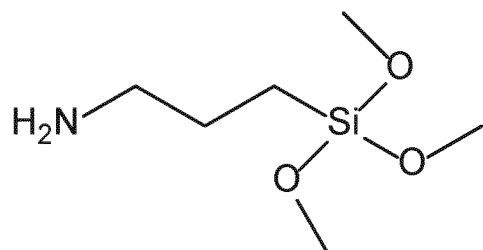
- R_3 für ein Wasserstoffatom, für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht, und
- R_4 für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht, und
- a für die Zahl 3 steht, und
- b für die Zahl 0 steht.

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

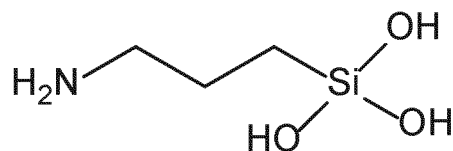
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan



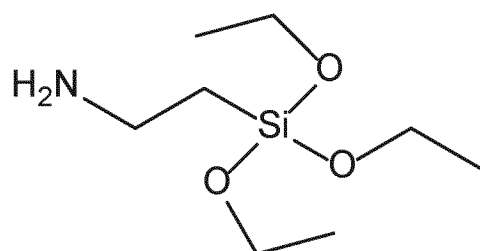
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan



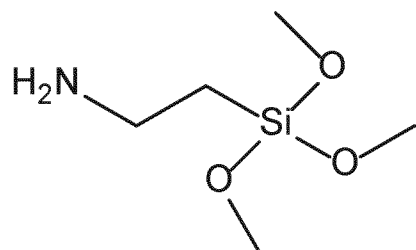
- 1-(3-Aminopropyl)silantriol



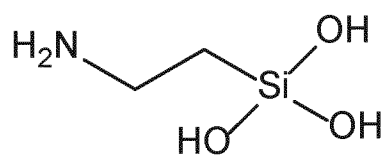
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan



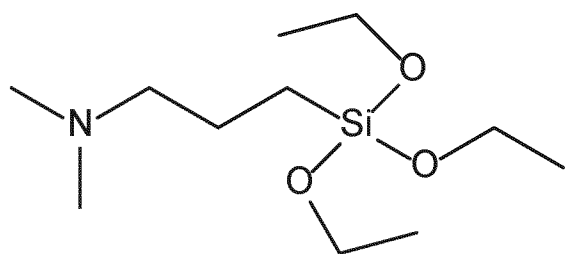
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan



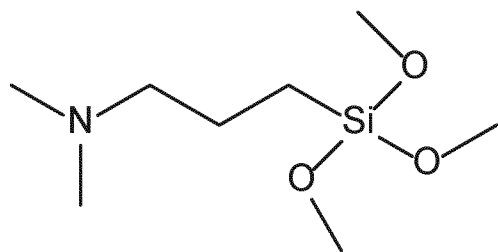
1-(2-Aminoethyl)silantriol



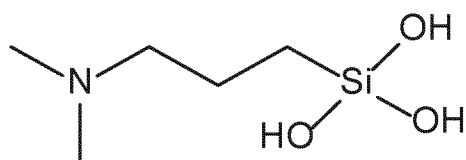
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan



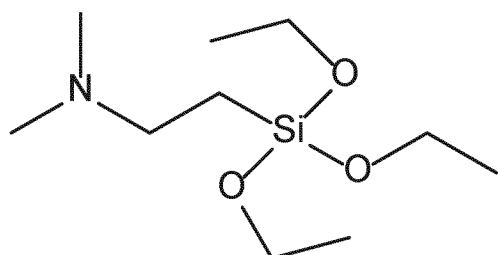
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan



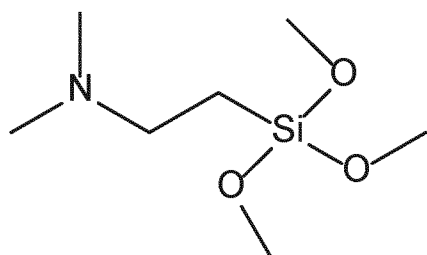
1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol



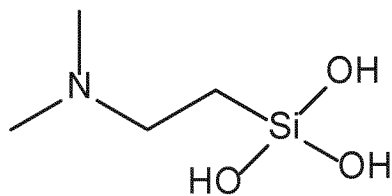
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.



- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und



1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (I) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

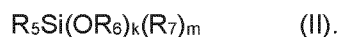
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan
- 1-(3-Aminopropyl)silantriol
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan
- 1-(2-Aminoethyl)silantriol
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan
- 1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.
- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und/oder deren Kondensationsprodukten.

Die vorgenannten organischen Siliciumverbindungen der Formel (I) sind kommerziell erhältlich.

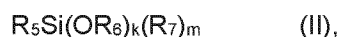
(3-Aminopropyl)trimethoxysilan kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden.

Auch (3-Aminopropyl)triethoxysilan ist kommerziell bei der Firma Sigma-Aldrich erwerblich.

In weiteren Färberversuchen hat es sich als ganz besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das in dem Verfahren angewendete Färbemittel (F) zusätzlich mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (II) enthielt



Das bzw. die organischen Siliciumverbindungen der Formel (II) können auch als Silane vom Typ der Alkylalkoxysilane oder der Alkylhydroxysilane bezeichnet werden,

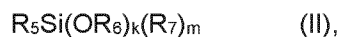


wobei

- R_5 für eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe steht,
- R_6 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht,
- R_7 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht
- k für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und

- m für die ganze Zahl 3 – k steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (II) und/oder deren Kondensationsprodukten enthält,



wobei

- R_5 für eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe steht,
- R_6 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht,
- R_7 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht
- k für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- m für die ganze Zahl 3 – k steht.

In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (II) steht der Rest R_5 für eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe. Diese C_1 - C_{18} -Alkylgruppe ist gesättigt und kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugt steht R_5 für eine lineare C_1 - C_{18} -Alkylgruppe. Bevorzugt steht R_5 für eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine n-Octylgruppe, eine n-Dodecylgruppe oder eine n-Octadecylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_5 für eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Hexylgruppe oder eine n-Octylgruppe.

In den organischen Siliciumverbindungen der Form (II) steht der Rest R_6 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_6 für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

Wenn die Indexzahl k für die Zahl 2 oder 3 steht, sind mehrere OR_6 Einheiten im Silanmolekül der Formel (II) vorhanden. In diesem Fall kann der Rest R_6 in jeder der OR_6 Einheiten unabhängig von den anderen OR_6 Einheiten gewählt werden. Steht beispielsweise k für die Zahl 3, so umfasst das Silanmolekül drei OR_6 Einheiten, von denen beispielsweise eine Einheit eine Hydroxygruppe und zwei Einheiten eine Ethoxygruppe darstellen können.

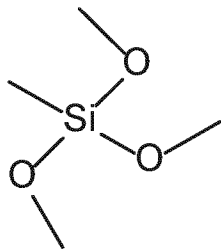
In den organischen Siliciumverbindungen der Form (II) steht der Rest R_7 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_7 für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

Weiterhin steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 3, und m steht für die ganze Zahl 3 – k. Wenn k für die Zahl 3 steht, dann ist m gleich 0. Wenn k für die Zahl 2 steht, dann ist m gleich 1. Wenn k für die Zahl 1 steht, dann ist m gleich 2.

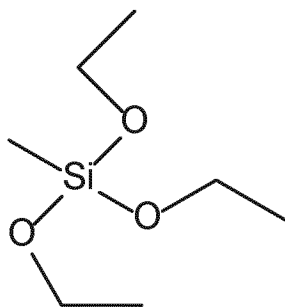
Besonders stabile Filme, d.h. Färbungen mit besonders guten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn im Verfahren ein Färbemittel (F) eingesetzt wurde, welches zusätzlich zu dem bzw. den Silanen (F-1) der Formel (I) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (II) enthielt, in welcher der Rest k für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht der Rest m für die Zahl 0.

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

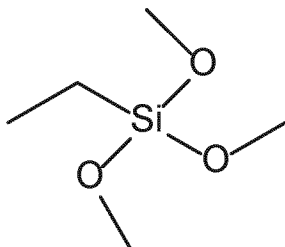
- Methyltrimethoxysilan



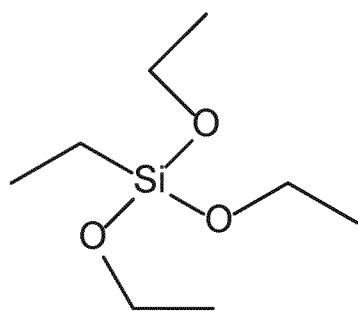
- Methyltriethoxysilan



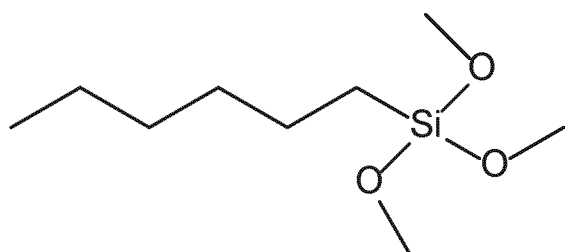
- Ethyltrimethoxysilan



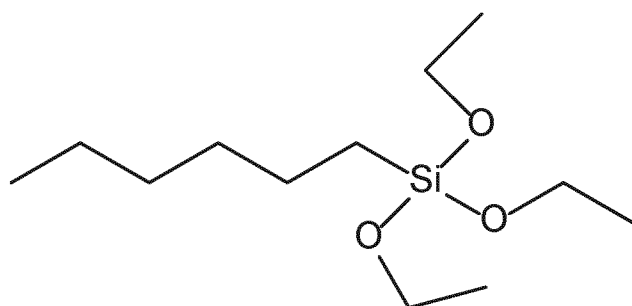
- Ethyltriethoxysilan



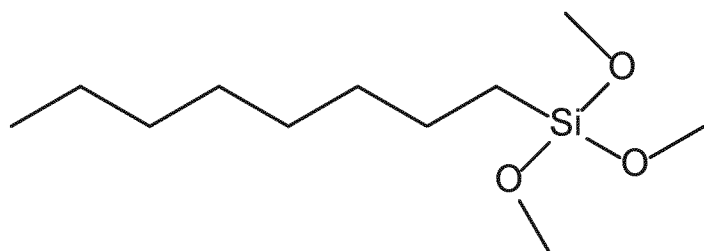
- n-Hexyltrimethoxysilan



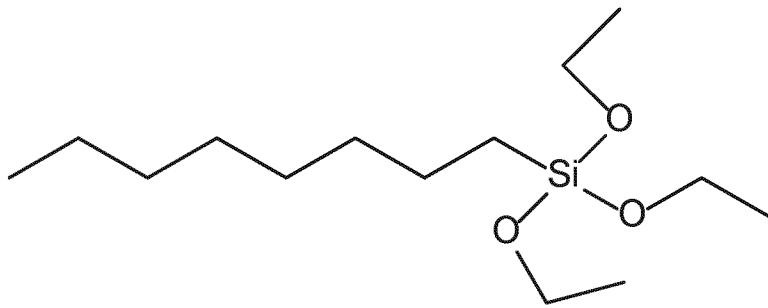
- n-Hexyltriethoxysilan



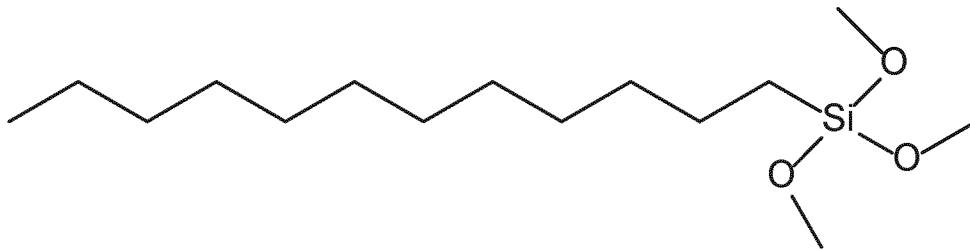
- n-Octyltrimethoxysilan



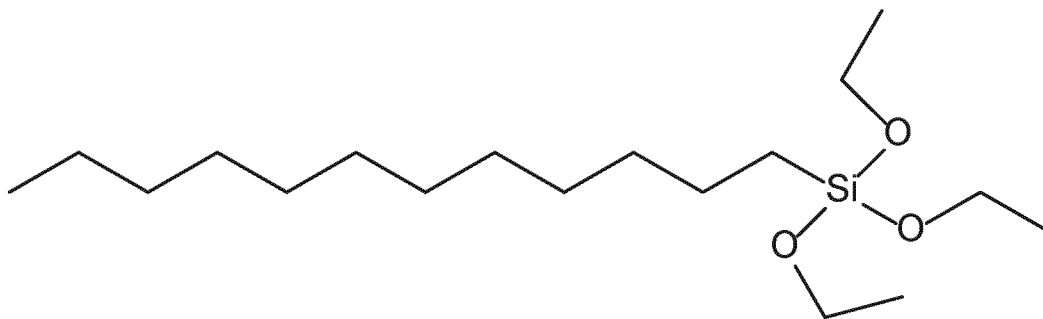
- n-Octyltriethoxysilan



- n-Dodecyltrimethoxysilan und/oder



- n-Dodecyltriethoxysilan.



n-Octadecyltrimethoxysilan und/oder n-Octadecyltriethoxysilan.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (II) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- Methyltrimethoxysilan
- Methyltriethoxysilan
- Ethyltrimethoxysilan
- Ethyltriethoxysilan
- Propyltrimethoxysilan
- Propyltriethoxysilan
- Hexyltrimethoxysilan

- Hexyltriethoxysilan
- Octyltrimethoxysilan
- Octyltriethoxysilan
- Dodecyltrimethoxysilan,
- Dodecyltriethoxysilan,
- Octadecyltrimethoxysilan und
- Octadecyltriethoxysilan und/oder deren Kondensationsprodukten.

Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere organische Siliciumverbindungen der Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% enthält.

Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere organische Siliciumverbindungen der Formel (I) und der Formel (II) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% enthält.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – eine oder mehrere organische Siliciumverbindungen (F-1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% enthält.

In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass auf den keratinischen Fasern ein Färbemittel (F) angewendet wird, welches mindestens eine organische Siliciumverbindungen der Formel (I) enthält, welche aus der Gruppe aus (3-Aminopropyl)triethoxysilan und (3-Aminopropyl)trimethoxysilan ausgewählt ist, und zusätzlich mindestens eine organische Siliciumverbindungen der Formel (II) enthält, welche aus der Gruppe aus Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxy-silan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan und Hexyltriethoxysilan ausgewählt ist.

Oligomere und/oder Kondensationsprodukte der siliciumorganischen Verbindungen

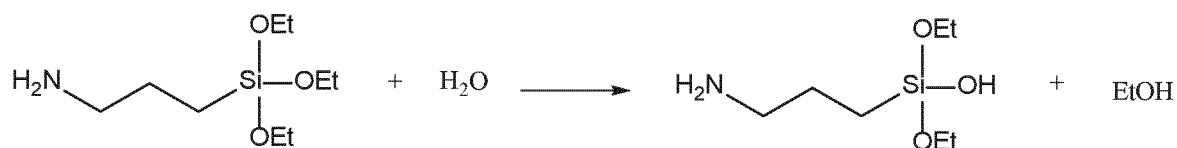
Bei den zuvor beschriebenen organischen Siliciumverbindungen bzw. Silanen der Formeln (I) und (II) führt bereits der Zusatz geringer Wassermengen zur Hydrolyse bzw. zur Oligomerisierung und/oder Polymerisierung. Das Ausmaß der Oligomerisierung bzw. Polymerisierung ist hierbei abhängig von der Menge an Wasser, die mit dem oder den Silanen der Formeln (I) bzw. (II) in Kontakt kommt. Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Ausbildung des gefärbten Films, d.h.

die von den Silanen (F-1) ausgehende finale Polymerisierung erfolgt, wenn das Färbemittel (F) sich bereits auf den Keratinfasern befindet. Dennoch kann bedingt durch die hohe Reaktivität der Silane (F-1) bereits vor Anwendung des Färbemittels (F) eine Oligomerisierung oder Vorkondensation stattgefunden haben, und die Silane können im Färbemittel (F) bereits hydrolysiert, oligomerisiert bzw. in geringen Anteilen auch bereits polymerisiert sein.

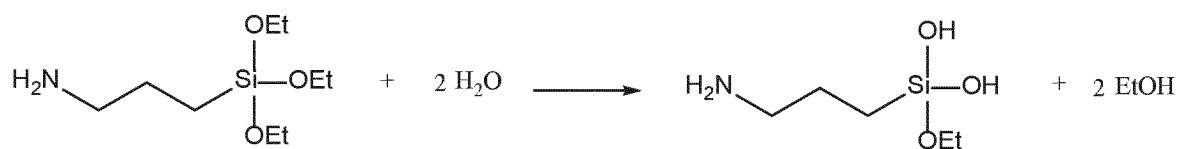
Aus diesem Grund können sowohl die Silane der Formeln (I) bzw. (II) als auch deren Hydrolyseprodukte, Oligomere und/oder Kondensationsprodukte im Färbemittel (F) enthalten sein. Erfindungsgemäß sind daher vom Begriff „Silane der Formel (I) bzw. (II)“ auch deren Hydrolyseprodukte, Oligomere und/oder deren Kondensationsprodukte umfasst.

Bei den entsprechenden Hydrolyseprodukten, Oligomeren und/oder Kondensationsprodukten handelt es sich beispielsweise um die folgenden Verbindungen.

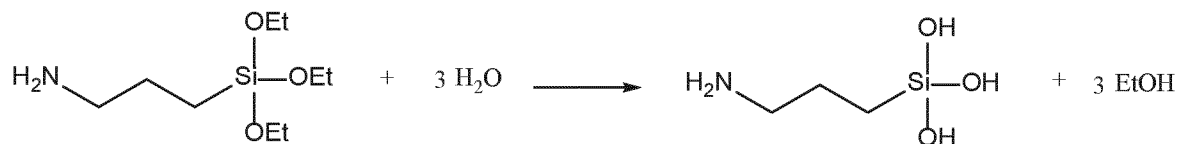
Hydrolyse von C₁-C₆-Alkoxy-Silan der Formel (I) mit Wasser (Reaktionsschema am Beispiel von 3-Aminopropyltriethoxysilan):



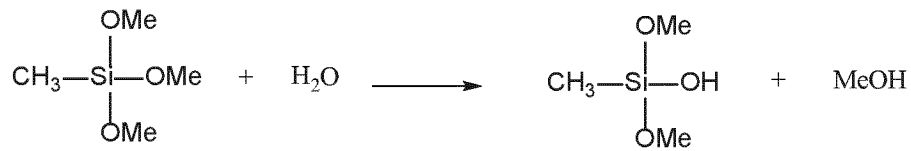
In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Wasser kann die Hydrolyse-Reaktion auch mehrfach pro eingesetztem C₁-C₆-Alkoxy-Silan stattfinden:



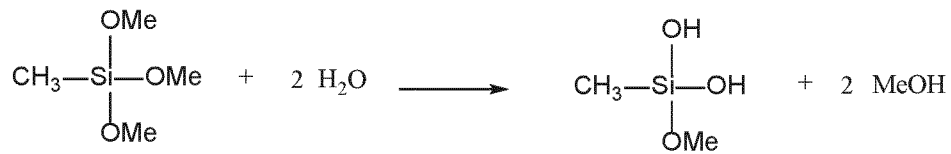
bzw.



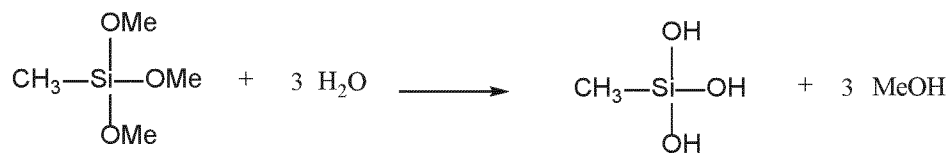
Hydrolyse von C₁-C₆-Alkoxy-Silan der Formel (II) mit Wasser (Reaktionsschema am Beispiel von Methyltrimethoxysilan):



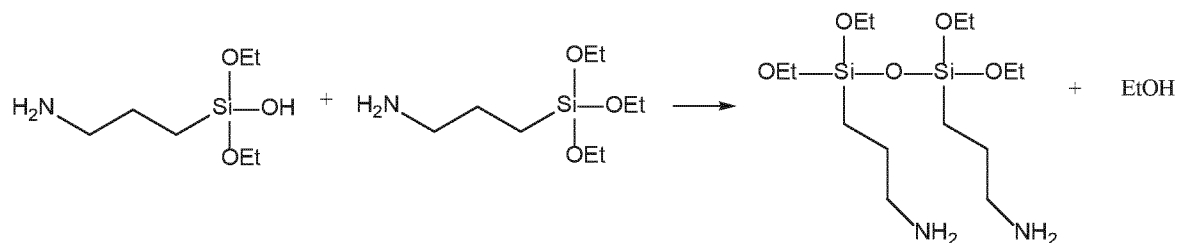
In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Wasser kann die Hydrolyse-Reaktion auch mehrfach pro eingesetztem C₁-C₆-Alkoxy-Silan stattfinden:



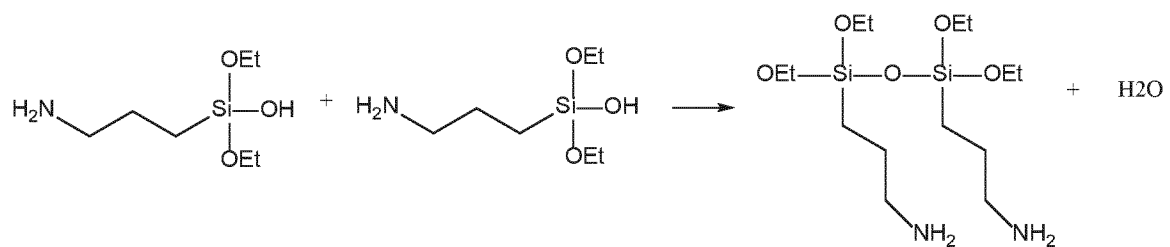
bzw.



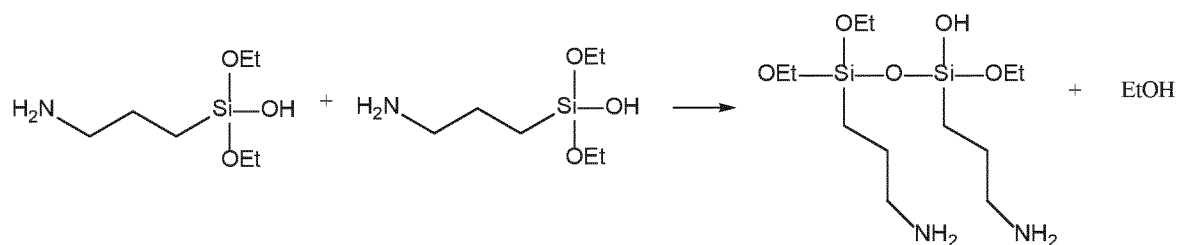
Mögliche Kondensationsreaktionen sind beispielsweise (gezeigt anhand des Gemisches (3-Aminopropyl)triethoxysilan und Methyltrimethoxysilan):



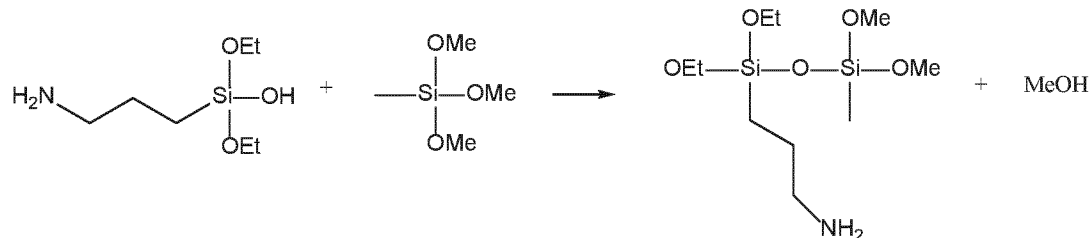
und/oder



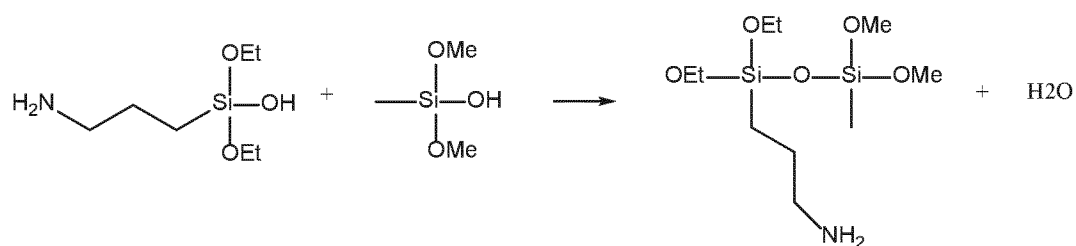
und/oder



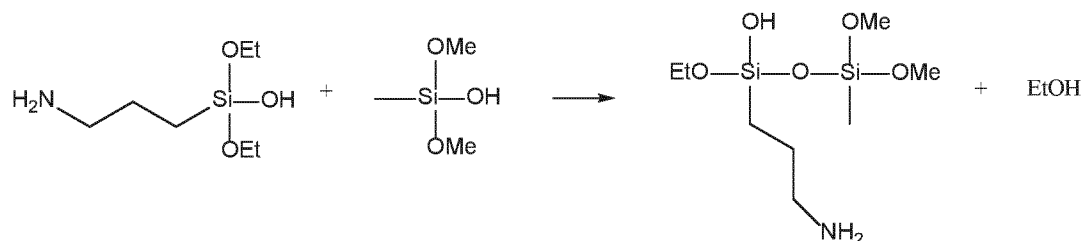
und/oder



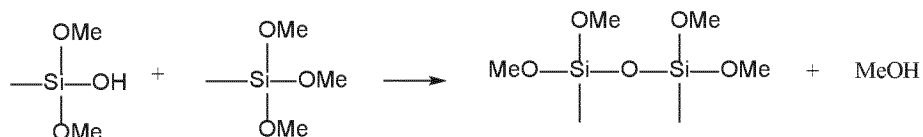
und/oder



und/oder



und/oder



In den obigen beispielhaften Reaktionsschemata ist jeweils die Kondensation zu einem Dimer gezeigt, jedoch sind auch weitergehende Kondensationen zu Oligomeren mit mehreren Silan-Atomen möglich und auch bevorzugt.

Unter einem Kondensationsprodukt wird ein Produkt verstanden, das durch Reaktion von mindestens zwei organischen Siliciumverbindungen mit jeweils mindestens einer Hydroxylgruppe

oder hydrolysierbaren Gruppe pro Molekül unter Abspaltung von Wasser und/oder unter Abspaltung von einem Alkanol entsteht. Die Kondensationsprodukte können beispielsweise Dimere, aber auch Trimere oder Oligomere sein, wobei die Kondensationsprodukte mit den Monomeren im Gleichgewicht stehen. Abhängig von der eingesetzten oder in der Hydrolyse verbrauchten Wassermenge verschiebt sich das Gleichgewicht von monomerer organischen Siliciumverbindungen zu Kondensationsprodukt.

Ganz besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn in dem Verfahren organische Siliciumverbindungen der Formel (I) und (II) eingesetzt wurden. Da wie bereits zuvor beschrieben bereits bei Spuren von Feuchtigkeit eine Hydrolyse/Kondensation einsetzt, sind damit auch die Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte der organischen Siliciumverbindungen (I) und (II) von dieser Ausführungsform mit umfasst.

Pigmente (F-2) im Färbemittel (F)

Als zweiten erfindungswesentlichen Bestandteil enthält das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Färbemittel (F) mindestens ein Pigment.

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 Bestimmung der 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 Färbemittel (F) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine farbgebende Verbindung (F-2) aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Pigmente enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Färbemittel (F) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment (F-2) 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 Farbpigmente 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 Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens anorganisches Pigment (F-2) enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxydhydrate, 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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens ein Pigment enthält, das 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), Mangankviolet (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 Färbemittel (F) auch ein oder mehrere organische 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 Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens ein organisches Pigment (F-2) enthält, das bevorzugt 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 Färbemittel (F) des erfindungsgemäßen Verfahrens ganz besonders bevorzugt. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die eingesetzten Pigmente eine bestimmte Teilchengröße aufweisen. 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.

Zur Färbung der Keratinfasern können auch Pigmente mit einer bestimmten Formgebung eingesetzt werden. Beispielsweise kann ein Pigment auf Basis eines lamellaren und/oder eines lentikularen Substratplättchens eingesetzt werden. Weiterhin ist auch die Färbung auf Basis eines Substratplättchens möglich, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Pigment enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Pigmente auf Basis eines lamellaren Substratplättchens, der Pigmente auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und der Vakuum metallisierten Pigmente.

Die Substratplättchen dieses Typs weisen eine durchschnittliche Dicke von höchstens 50 nm, vorzugsweise weniger als 30 nm, besonders bevorzugt höchstens 25 nm, beispielsweise höchstens 20 nm auf. Die durchschnittliche Dicke der Substratplättchen beträgt mindestens 1 nm, vorzugsweise mindestens 2,5 nm, besonders bevorzugt mindestens 5 nm, beispielsweise mindestens 10 nm. Bevorzugte Bereiche für die Dicke der Substratplättchen sind 2,5 bis 50 nm, 5 bis 50 nm, 10 bis 50 nm; 2,5 bis 30 nm, 5 bis 30 nm, 10 bis 30 nm; 2,5 bis 25 nm, 5 bis 25 nm, 10 bis 25 nm, 2,5 bis 20 nm, 5 bis 20 nm und 10 bis 20 nm. Vorzugsweise weist jedes Substrat-plättchen eine möglichst einheitliche Dicke auf. Durch die geringe Dicke der Substratplättchen weist das Pigment ein besonders hohes Deckvermögen auf.

Die Substratplättchen sind bevorzugt monolithisch aufgebaut. Monolithisch bedeutet in diesem Zusammenhang aus einer einzigen abgeschlossenen Einheit ohne Brüche, Schichtungen oder Einschlüsse bestehend, wobei jedoch innerhalb der Substratplättchen Gefügewechsel auftreten können. Die Substratplättchen sind vorzugsweise homogen aufgebaut, d.h. dass innerhalb der Plättchen kein Konzentrationsgradient auftritt. Insbesondere sind die Substratplättchen nicht schichtartig aufgebaut und weisen keine darin verteilten Teilchen oder Partikel auf.

Die Größe des Substratplättchens kann auf den jeweiligen Anwendungszweck, insbesondere dem gewünschten Effekt auf dem keratinischen Material, abgestimmt werden. In der Regel haben die Substratplättchen einen mittleren größten Durchmesser von etwa 2 bis 200 µm, insbesondere etwa 5 bis 100 µm.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Formfaktor (Aspect Ratio), ausgedrückt durch das Verhältnis der mittleren Größe zur durchschnittlichen Dicke, mindestens 80, vorzugsweise mindestens 200, mehr bevorzugt mindestens 500, besonders bevorzugt mehr als 750, beträgt. Dabei wird als mittlere Größe der unbeschichteten Substratplättchen der d50-Wert der unbeschichteten Substratplättchen verstanden. Der d50-Wert wurde, soweit nicht anders angegeben, mit einem Gerät des Typs Sympatec Helos mit Quixel-Nassdispergierung bestimmt. Dabei wurde zur Probenvorbereitung die zu untersuchende Probe für eine Dauer von 3 Minuten in Isopropanol vordispersiert.

Die Substratplättchen können aus jedem Material, das in Plättchenform gebracht werden kann, aufgebaut sein.

Sie können natürlichen Ursprungs, aber auch synthetisch hergestellt sein. Materialien, aus denen die Substratplättchen aufgebaut sein können, sind beispielsweise Metalle und Metalllegierungen, Metalloxide, vorzugsweise Aluminiumoxid, anorganische Verbindungen und Mineralien wie Glimmer und (Halb)Edelsteine, sowie Kunststoffe. Vorzugsweise sind die Substratplättchen aus Metall(legierung)en aufgebaut.

Als Metall kommt jedes für metallische Glanzpigmente geeignete Metall in Betracht. Derartige Metalle sind unter anderem Eisen und Stahl, sowie alle luft- und wasserbeständigen (Halb)metalle wie beispielsweise Platin, Zink, Chrom, Molybdän und Silicium, sowie deren Legierungen wie Aluminiumbronzes und Messing. Bevorzugte Metalle sind Aluminium, Kupfer, Silber und Gold. Bevorzugte Substratplättchen sind Aluminiumplättchen und Messingplättchen, wobei Substratplättchen aus Aluminium besonders bevorzugt sind.

Lamellare Substratplättchen zeichnen sich durch einen unregelmäßig strukturierten Rand aus und werden aufgrund ihres Erscheinungsbildes auch als "cornflakes" bezeichnet.

Aufgrund ihrer unregelmäßigen Struktur erzeugen Pigmente auf der Basis von lamellaren Substratplättchen einen hohen Anteil an Streulicht. Außerdem decken die Pigmente auf der Basis von lamellaren Substratplättchen die vorhandene Farbe eines keratinischen Materials nicht vollständig ab und es können beispielsweise Effekte analog zu einer natürlichen Ergrauung erzielt werden.

Lentikulare (= linsenförmige) Substratplättchen weisen einen im Wesentlichen regelmäßigen runden Rand auf und werden aufgrund ihres Erscheinungsbildes auch als "silverdollars" bezeichnet. Aufgrund ihrer regelmäßigen Struktur überwiegt bei Pigmenten auf Basis von lentikularen Substratplättchen der Anteil des reflektierten Lichts.

Vakuum metallisierte Pigmente (*vacuum metallized pigments*, VMP) können beispielsweise durch das Freisetzen von Metallen, Metalllegierungen oder Metalloxiden von entsprechend beschichteten Folien gewonnen werden. Sie zeichnen sich durch eine besonders geringe Dicke der Substratplättchen im Bereich von 5 bis 50 nm und durch eine besonders glatte Oberfläche mit erhöhter Reflektivität aus. Substratplättchen, welche ein im Vakuum metallisiertes Pigment umfassen, werden im Rahmen dieser Anmeldung auch als VMP-Substratplättchen bezeichnet. VMP-Substratplättchen aus Aluminium können beispielsweise durch Freisetzen von Aluminium von metallisierten Folien gewonnen werden.

Die Substratplättchen aus Metall oder Metalllegierung können passiviert sein, beispielsweise durch Eloxieren (Oxidschicht) oder Chromatieren.

Unbeschichtete lamellare, lentikulare und/oder VPM-Substratplättchen, insbesondere solche aus Metall oder Metalllegierung, reflektieren das einfallende Licht in hohem Maße und erzeugen einen Hell-Dunkel-Flop. Diese haben sich zum Einsatz im Färbemittel als besonders bevorzugt erwiesen.

Geeignete Pigmente auf Basis eines lamellaren Substratplättchens umfassen beispielsweise die Pigmente der Reihe VISIONAIRE von Eckart.

Pigmente auf Basis eines lentikularen Substratplättchens sind beispielsweise unter der Bezeichnung Alegrace® Gorgeous von der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH erhältlich.

Pigmente auf Basis eines Substratplättchens, welches ein Vakuum metallisiertes Pigment umfasst, sind beispielsweise unter der Bezeichnung Alegrace® Marvelous oder Alegrace® Aurous von der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH erhältlich.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens ein Pigment (F-2) aus der Gruppe aus anorganischen Pigmenten, organischen Pigmenten, Pigmenten auf Basis eines lamellaren Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und/oder der Vakuum metallisierten Pigmente enthält.

Das bzw. die Pigmente (F-2) stellen den zweiten wesentlichen Bestandteil des erfindungsgemäßen Färbemittels (F) dar und werden bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen im Mittel eingesetzt. Besonders gute Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Färbemittel - bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels - ein oder mehrere Pigmente (F-2) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 1,5 Gew.-% enthält.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) - ein oder mehrere Pigmente (F-2) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 1,5 Gew.-% enthält.

Direktziehende Farbstoffe im Färbemittel (F)

Prinzipiell können die im erfindungsgemäßen Verfahren angewendeten Färbemittel (F) auch einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe als optionale Bestandteile 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.

Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt jedoch darin, dass die mit dem Färbemittel (F) auf Pigment-Basis erzielbaren Färbungen einerseits sehr waschstabil sind, andererseits aber auch eine sehr hohe Nuancenstabilität besitzen und mit einem geeigneten Farbabzugsmittel auch wieder komplett entfernbar sind. Dies bedeutet, dass das Verblassen der Färbung, sofern es nach mehreren Wäschen des Keratinmaterials in verringertem Ausmaß auftritt, unter Erhalt der Farbnuance ohne sichtbare Farbverschiebung erfolgt. Diese Nuancenstabilität ist selbst dann zu beobachten, wenn das Färbemittel (F) eine Mischung aus Pigmenten (F-2) verschiedener Farbe enthält.

Ohne auf diese Theorie festgelegt zu sein, wird in diesem Zusammenhang vermutet, dass die Ursache für die hohe Stabilität der Farbnuance darin zu sehen ist, dass alle Pigmente sich in Form eines Films an der Oberfläche des Keratinmaterials ablagern. Im Gegensatz zu direktziehenden Farbstoffen können die Pigmente nicht in das Keratinmaterial hinein diffundieren, und ebenfalls im Gegensatz zu direktziehenden Farbstoffen kann die Größe bzw. Struktur eines Pigments so auch nicht dessen Eindringtiefe in das Keratinmaterial hinein beeinflussen.

Wird ein Gemisch aus direktziehenden Farbstoffen verschiedener Farbe auf das Keratinmaterial appliziert, so liegen diesen verschiedenen Farbstoffen in der Regel verschiedene chromophore Strukturen und Moleküle verschiedener Größe zu Grunde. Aufgrund ihrer strukturellen Unterschiede können diese verschiedenen Farbstoffe unterschiedlich tief in das Keratinmaterial hinein diffundieren und werden während der Wäsche auch in unterschiedlich starkem Maß wieder aus dem Keratinmaterial herausgewaschen. Insbesondere bei Färbungen in Naturtönen, die beispielsweise durch Einsatz eines Gemisches aus einem gelben, einem roten und einem blauen direktziehenden Farbstoff erzeugt werden, ist so im Verlauf mehrere Wäschen oder Shampoonierungen eine Farbverschiebung vom Braunen ins gelbliche, rötliche oder bläuliche zu beobachten.

Die über das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Färbungen beruhen auf einem Pigment-Silankondensat-Film, der an der Oberfläche des Keratinmaterials lokalisiert ist. Waschversuche haben nun gezeigt, dass wiederholte Wäschen zwar zu einer geringfügigen Verringerung der Farbtintensität führen, hierbei jedoch keine Verschiebung des Farbtons auftritt. Das bei einer

Haarwäsche erfolgende Herauslösen verschiedenfarbiger Pigmente aus dem Film erfolgt demnach wesentlich gleichmäßiger.

Dass diese Farbverschiebung bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht auftritt, ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber einem auf direktziehenden Farbstoffen beruhenden Färbesystem. Aus diesem Grund ist es ganz besonders bevorzugt, wenn das Färbemittel (F) keine direktziehenden Farbstoffe enthält oder aber diese in nur sehr geringen Mengen beinhaltet.

Im Rahmen eine weiteren, ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der im Färbemittel (F) enthaltenen direktziehenden Farbstoffe – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – bei einem Wert unterhalb von 0,1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,05 Gew.-%, weiter bevorzugt unterhalb von 0,01 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 0,001 Gew.-% liegt.

In anderen Worten ist in einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der im Färbemittel (F) enthaltenen direktziehenden Farbstoffe – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – bei einem Wert unterhalb von 0,1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,05 Gew.-%, weiter bevorzugt unterhalb von 0,01 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 0,001 Gew.-% liegt, wobei die direktziehenden Farbstoffe dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L besitzen.

Im Rahmen eine weiteren, ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) frei ist von direktziehenden Farbstoffen.

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

Kationische direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, HC Blue 16, 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 genannt werden. Beispiele für 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.

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 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.

Als Beispiele für Säurefarbstoffe können genannt 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; no sodium salt; 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, Erioglaucin 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 direktziehenden Farbstoffe kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 0,1 g des 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 Dinatriumsalz 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).

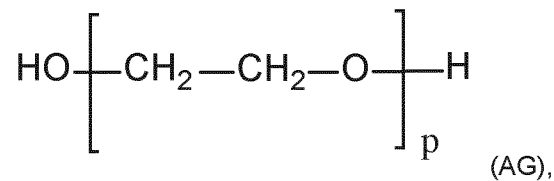
Acid Blue 9 ist das Dinatriumsalz von 2-({4-[N-ethyl(3-sulfonatobenzyl)amino]phenyl}{4-[(N-ethyl(3-sulfonatobenzyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl)-benzenesulfonat und besitzt eine Wasserlöslichkeit von mehr als 20 Gew.-% (25 °C).

Kosmetischer Träger des Färbemittels (F)

Das Färbemittel (F) enthält die Silane (F-1) und die Pigmente (F-2) besonders bevorzugt in einem kosmetischen Träger. Bevorzugt wird das Färbemittel (F) wasserarm oder wasserfrei konfektioniert, deshalb handelt es sich bei diesem kosmetischen Träger bevorzugt nicht um Wasser. Als kosmetische Träger besonders gut geeignet sind zum Beispiel die Verbindungen aus der Gruppe aus Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Phenoxyethanol und Benzylalkohol. Poly-C₁-C₆-Alkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycole, haben hierbei eine ganz besonders gute Eignung gezeigt.

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens ein Lösungsmittel aus der Gruppe aus Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Phenoxyethanol und Benzylalkohol, ganz besonders bevorzugt aus Ethylenglycolen, enthält.

Als geeignete Poly-C₁-C₆-Alkylenglycole können insbesondere die Polyethylenglycole genannt werden, wie sie zum Beispiel durch die Formel (AG) beschrieben werden



wobei

p für eine ganze Zahl von 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 100, besonders bevorzugt 2 bis 50, steht.

Bei den Alkylenglycolen der Formel (AG) handelt es sich um protische Substanzen mit mindestens einer Hydroxy-Gruppe, die aufgrund ihrer Wiederholungseinheit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, sofern p für einen Wert von mindestens 2 steht, auch als Polyethylenglycole bezeichnet werden können. In den Alkylenglycolen der Formel (AG) steht p für eine ganze Zahl von 1 bis 10000. Im Rahmen der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass diese Polyethylenglycole eine besonders gute Eignung zeigen, um zum einen die Echtheitseigenschaften der Färbemittel zu verbessern und zum anderen auch um die Viskosität der Mittel optimal einzustellen.

1,2-Propylenglycol wird alternativ auch als 1,2-Propandiol bezeichnet und trägt die CAS-Nummern 57-55-6 [(RS)-1,2-Dihydroxypropan], 4254-14-2 [(R)-1,2-Dihydroxypropan] und 4254-153 [(S)-1,2-Dihydroxypropan]. 1,3-Propylenglycol wird alternativ auch als 1,3-Dihydroxypropan oder als 1,3-Propandiol bezeichnet und trägt die CAS-Nr. 504-63-2. 1,2-Butylenglycol kann auch als 1,2-Butandiol bezeichnet werden und trägt die CAS-Nummern 584-03-2 (Racemat), 40348-66-1 ((R)-Enantiomer) und 73522-17-5 ((S)-Enantiomer).

Die Dipropylenglycole (oder Oxydipropanole) bilden eine Stoffgruppe, die sich vom Glycolether ableitet. Zu der Gruppe der Dipropylenglycole zählen 2,2'-Oxydi-1-propanol mit der CAS-Nr. 108-61-2, 1,1'-Oxydi-2-propanol mit der CAS-Nr. 110-98-5 und 2-(2-Hydroxypropoxy)-1-propanol mit der CAS-Nr. 106-62-7. Das Gemisch aus diesen drei Isomeren hat die CAS-Nr. 25265-71-8.

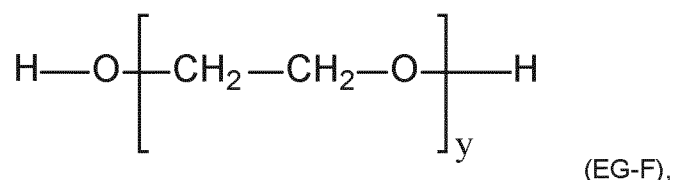
Ethanol trägt die CAS-Nr. 64-17-5. Isopropanol wird alternativ auch als 2-Propanol bezeichnet und trägt die CAS-Nr. 67-63-0. Ethylenglycol wird alternativ auch als 1,2-Ethandiol bezeichnet und trägt die CAS-Nr. 107-21-1.

Diethylenglycolmonoethylether kann alternativ auch als Ethoxydiglycol oder als Ethyldiglycol oder als 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol bezeichnet werden und trägt die CAS-Nr. 111-90-0.

Glycerin wird alternativ auch als 1,2,3-Propantriol bezeichnet und trägt die CAS-Nummer 56-81-5. Phenoxyethanol besitzt die CAS-Nummer 122-99-6. Benzylalkohol kann alternativ auch als Phenylmethanol bezeichnet werden und besitzt die CAS-Nr. 100-51-6.

Alle zuvor beschriebenen Lösungsmittel sind bei verschiedenen Chemikalien-Lieferanten wie beispielsweise Aldrich oder Fluka kommerziell erhältlich.

Bei einem für das Färbemittel (F) ganz besonders gut geeigneten Lösungsmittel handelt es sich um Ethylenglycole, die in die Gruppe der Poly-C₁-C₆-Alkylenglycole fallen und sich wiederholende -CH₂-CH₂-O-Einheiten umfassen. Ethylenglycole sind Verbindungen der Formel (EG-F)



wobei

y für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

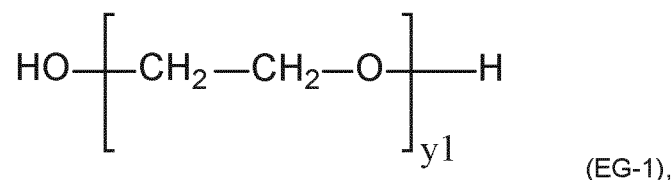
Wenn y für die Zahl 1 steht, handelt es sich bei dem Ethylenglycol der Formel (EG-F) um Ethylenglycol selbst, das alternativ auch als 1,2-Ethandiol bezeichnet wird und die CAS-Nummer 107-21-1 trägt.

Bei den Polyethylenglycolen der Formel (EG-F) handelt es sich um protische Substanzen mit mindestens zwei Hydroxy-Gruppen, die aufgrund ihrer Wiederholungseinheit -CH₂-CH₂-O-, da y für einen Wert von mindestens 2 steht, auch als Polyalkylenglycole bzw. Polyethylenglycole bezeichnet werden können. In den Alkylenglycolen der Formel (EG-F) steht y für eine ganze Zahl von 1 bis 10000. Im Rahmen der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass diese Polyethylenglycole eine besonders gute Eignung zeigen, um zum einen die Echtheitseigenschaften der Färbemittel zu verbessern und zum anderen auch um die Viskosität der Mittel optimal einzustellen.

Abhängig von ihrer Kettenlänge sind Polyethylenglycole flüssige oder feste, wasserlösliche Polymere. Polyethylenglycole mit einer Molekülmasse zwischen 200 g/mol und 400 g/mol sind bei Raumtemperatur nichtflüchtige Flüssigkeiten. PEG 600 weist einen Schmelzbereich von 17 bis 22 °C und somit eine pastenartige Konsistenz auf. Bei Molekülmassen über 3000 g/mol sind die PEG feste Substanzen und werden als Schuppen oder Pulver in den Handel gebracht.

Vor allem der Einsatz von niedermolekularen Alkylenglycolen (bzw. Polyethylenglycolen) hat sich zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung gut geeignet erwiesen. Bei niedermolekularen Alkylenglycolen (bzw. Polyethylenglycolen) im Sinne der vorliegenden Erfindung steht y für eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt für eine ganze Zahl von 1 bis 80, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 60, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 40, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 4 bis 20 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 6 bis 15.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Polyethylenglycol der Formel (EG-1) enthält,



wobei

y1 für eine ganze Zahl von 2 bis 100, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 80, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 60, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 40, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 4 bis 20 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 6 bis 15 steht.

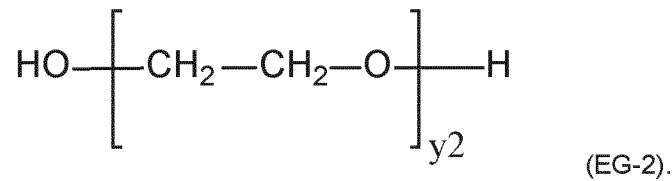
Ein ganz besonders bevorzugtes niedermolekulares Polyethylenglycol ist beispielsweise PEG-8. PEG-8 umfasst im Schnitt 8 Ethylenglycol-Einheiten ($y1 = 8$), besitzt ein mittleres Molgewicht von 400 g/mol und trägt die CAS-Nummer 25322-68-3. PEG-8 wird alternativ auch als PEG 400 bezeichnet und ist beispielsweise von der Firma APS kommerziell erhältlich.

Weitere gut geeignete niedermolekulare Polyethylenglycole sind beispielsweise PEG-6, PEG-7, PEG-9 und PEG-10.

Ein weiteres gut geeignetes Polyethylenglycol ist beispielsweise PEG-32. PEG-32 umfasst 32 Ethylenglycol-Einheiten ($y1 = 32$), besitzt ein mittleres Molgewicht von 1500 g/mol und trägt die CAS-Nummer 25322-68-3. PEG-32 wird alternativ auch als PEG 1500 bezeichnet und kann zum Beispiel von der Firma Clariant kommerziell erworben werden.

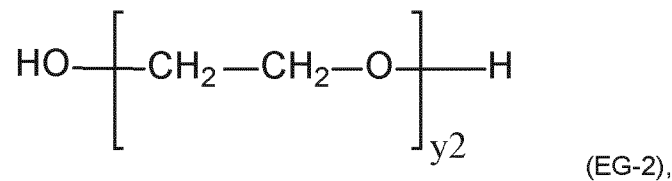
Weiterhin hat sich auch der Einsatz von hochmolekularen Polyethylenglycolen zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung gut geeignet erwiesen.

Hochmolekulare Polyethylenglycole im Sinne der vorliegenden Erfindung können durch die Formel (EG-2) dargestellt werden, wobei die Indexzahl Y2 für eine ganze Zahl von 101 bis 10000 steht



Bei ganz besonders gut geeigneten hochmolekularen Polyethylenglycolen steht y2 für eine ganze Zahl von 101 bis 1000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 105 bis 800, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 107 bis 600, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 109 bis 400 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 110 bis 200.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Alkylenglycol der Formel (EG-2) enthält,



wobei

y2 für eine ganze Zahl von 101 bis 1000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 105 bis 800, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 107 bis 600, noch weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 109 bis 400 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 110 bis 200 steht.

Ein ganz besonders gut geeignetes hochmolekulares Polyethylenglycol ist beispielsweise PEG 6000, welches von der Firma National Starch (China) kommerziell erhalten werden kann. Das Molgewicht von PEG 6000 liegt bei 6000 bis 7500 g/mol, dies entspricht einem y2-Wert von 136 bis 171.

Ein weiteres gut geeignetes Polyethylenglycol ist PEG 12000, das zum Beispiel unter dem Handelsnamen Polyethylene Glycol 12000 S (oder PEG 12000 S) von der Firma CG Chemikalien kommerziell vertrieben wird. Das Molgewicht von PEG 12000 wird mit 10500 bis 15000 g/mol angegeben, entsprechend einem y2-Wert von 238 bis 341.

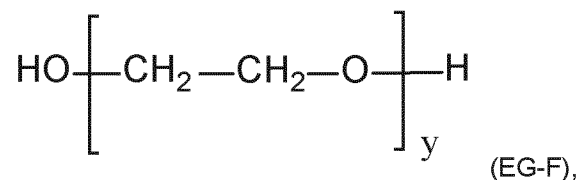
Ein weiteres gut geeignetes Polyethylenglycol ist auch PEG 20000, welches unter dem Handelsnamen Polyglycol 20000 P bzw. unter dem Alternativnamen PEG-350 von der Firma Clariant käuflich

zu erwerblich ist. Für PEG 20000 wird ein Molgewicht von im Schnitt 20000 g/mol angegeben, dies entspricht einem η -Wert von 454.

Das oder die Lösungsmittel werden bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen im Färbemittel (F) eingesetzt. Bevorzugt enthält das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere Lösungsmittel in einer Gesamtmenge von 10,0 bis 99,0 Gew.-%, bevorzugt von 30,0 bis 99,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 50,0 bis 99,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 70,0 bis 99,0 Gew.-%.

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere Lösungsmittel in einer Gesamtmenge von 10,0 bis 99,0 Gew.-%, bevorzugt von 30,0 bis 99,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 50,0 bis 99,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 70,0 bis 99,0 Gew.-% enthält.

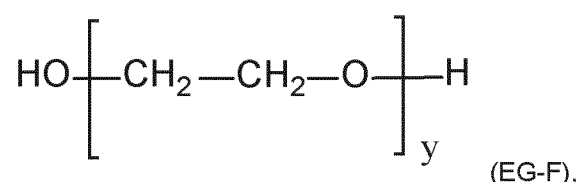
Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) ein oder mehrere Ethylenglycole der Formel (EG-F) enthält,



wobei

y für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere Ethylenglycole der Formel (EG-F) in einer Gesamtmenge von 10,0 bis 99,0 Gew.-%, bevorzugt von 30,0 bis 99,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 50,0 bis 99,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 70,0 bis 99,0 Gew.-% enthält,



wobei

y für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

weitere optionale Inhaltstoffe in den Mitteln (V) und/oder (F)

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen erfindungswesentlichen Bestandteilen können das Vorbehandlungsmittel (V) und/oder das Färbemittel (F) auch noch weitere optionale Inhaltsstoffe enthalten.

So können die Mittel 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; Polymere; 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.

Abfolge der Verfahrensschritte

Wie bereits zuvor beschrieben, wird das Vorbehandlungsmittel (V) vor der Anwendung des Färbemittels (F) appliziert. In diesem Zusammenhang hat es sich als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, dass Vorbehandlungsmittel (V) auf dem Keratinmaterial anzuwenden, für einen bestimmten Zeitraum einwirken zu lassen und danach wieder mit Wasser auszuspülen.

Besonders bevorzugt ist daher ein Verfahren zur Färbung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge:

- (1) Applizieren des Vorbehandlungsmittels (V) auf die keratinischen Fasern,
- (2) Einwirken des in Schritt (1) applizierten Vorbehandlungsmittels auf die keratinischen Fasern für einen Zeitraum von 2 bis 45 Minuten, bevorzugt von 2 bis 30 Minuten und besonders bevorzugt von 2 bis 20 Minuten,
- (3) Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V) mit Wasser,
- (4) Applizieren des Färbemittels (F) auf die keratinischen Fasern, und
- (5) Einwirken des in Schritt (4) applizierten Färbemittels auf die keratinischen Fasern für einen Zeitraum von 15 Sekunden bis 45 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 30 Minuten und besonders bevorzugt von 1 bis 15 Minuten.

In Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Vorbehandlungsmittel (V), das mindestens ein Oxidationsmittel der Gruppe (V-1) enthält, auf die Haare appliziert.

Im darauffolgenden Schritt wird das zuvor applizierte Vorbehandlungsmittel (V) auf die Keratinfasern einwirken gelassen. In diesem Zusammenhang sind verschiedene Einwirkzeiten von 2 bis 45 Minuten, bevorzugt von 2 bis 30 Minuten und besonders bevorzugt von 2 bis 20 Minuten möglich.

Im Anschluss an das Einwirken des Vorbehandlungsmittels (V) auf die Keratinfasern wird dieses schließlich in Schritt (3) mit Wasser ausgespült. Hierbei kann das Vorbehandlungsmittel (V) entweder nur mit Wasser, d.h. ohne Zuhilfenahme eines Shampoos, ausgewaschen werden, oder aber der Auswaschvorgang wird durch Anwendung eines Shampoos unterstützt.

Im Prinzip kann der Anwender nun den Zeitraum, der zwischen der Anwendung der beiden Mittel (V) und (F) liegt, frei wählen.

Es kann jedoch bevorzugt sein, dass zwischen der Anwendung der beiden Mittel (V) und (F) keine weiteren Mittel, wie beispielsweise andere Conditioner, Shampoos oder Stylingmittel appliziert werden. Auf diesem Grund ist der maximale Zeitraum, der zwischen der Anwendung der beiden Mittel (V) und (F) liegt, besonders bevorzugt auf ein zeitliches Intervall von maximal 24 Stunden begrenzt.

Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn zwischen dem Anwenden Vorbehandlungsmittels (V) und des Färbemittels (F) ein Zeitraum von maximal 24 Stunden, bevorzugt von maximal 12 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 6 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 3 Stunden liegt.

Weiter hat sich auch als bevorzugt herausgestellt, wenn zwischen dem Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V) mit Wasser und dem Applizieren eines Färbemittels (F) auf die keratinischen Fasern ein Zeitraum von maximal 24 Stunden, bevorzugt von maximal 12 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 6 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 3 Stunden liegt.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Schritten (3) und (4) ein Zeitraum von maximal 24 Stunden, bevorzugt von maximal 12 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 6 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 3 Stunden liegt.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (4) direkt im Anschluss an Schritt (3) erfolgt. Mit Schritt (4) erfolgt die Anwendung des Färbemittels.

Das Einwirken des Färbemittels (F) auf den keratinischen Fasern in Schritt (5) kann beispielsweise für einen Zeitraum von 15 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 15 Minuten, besonderes bevorzugt für einen Zeitraum von 1 bis 15 Minuten, erfolgen.

Herstellung des anwendungsbereiten Vorbehandlungsmittels durch Vermischen von zwei getrennt konfektionierten Zubereitungen

Bei dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittel handelt es sich um das anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel (V), welches in der Form, in der es vorliegt, direkt auf die Keratinfasern bzw. Haare appliziert werden kann. Wie zuvor geschrieben ist das Vorbehandlungsmittel durch seinen Gehalt an mindestens einem Oxidationsmittel der Gruppe (V-1) und besonders bevorzugt durch seinen Gehalt an einer Kombination aus Carbamidperoxid (V-11) und mindestens einem Persulfat (V-12) aus der Gruppe aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat gekennzeichnet.

Grundsätzlich können beide Oxidationsmittel der Gruppen (V-1) und (V-2) zusammen in einem Mittel konfektioniert und dem Anwender in dieser Form zur Verfügung gestellt werden. Aus Gründen der Lagerstabilität hat es sich jedoch als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn das Carbamidperoxid (V-11) und die Persulfate (V-12) in getrennten Mitteln verpackt werden, so dass

der Anwender kurz vor der Anwendung diese beiden Mitteln miteinander vermischen und auf diese Weise das anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel (V) herstellen muss.

Wie bereits zuvor beschrieben, wird das Vorbehandlungsmittel (V) vor der Anwendung des Färbemittels (F) appliziert. In diesem Zusammenhang hat es sich als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, dass Vorbehandlungsmittel (V) auf dem Keratinmaterial anzuwenden, für einen bestimmten Zeitraum einwirken zu lassen und danach wieder mit Wasser auszuspülen.

Besonders bevorzugt ist daher ein Verfahren zur Färbung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:

- (1) Bereitstellen eines ersten Mittels, welches Carbamidperoxid enthält,
- (2) Bereitstellen eines zweiten Mittels, welches ein oder mehrere Peroxodisulfate aus der Gruppe aus Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat enthält,
- (3) Vermischen des ersten und des zweiten Mittels, um ein anwendungsbereites Vorbehandlungsmittel (V) herzustellen,
- (4) Applizieren des in Schritt (3) hergestellten Vorbehandlungsmittels (V) auf die keratinischen Fasern,
- (5) Einwirken des in Schritt (4) applizierten Vorbehandlungsmittels (V) auf die keratinischen Fasern für einen Zeitraum von 2 bis 45 Minuten, bevorzugt von 2 bis 30 Minuten und besonders bevorzugt von 2 bis 20 Minuten,
- (6) gegebenenfalls Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V) mit Wasser,
- (7) Applizieren des Färbemittels (F) auf die keratinischen Fasern, und
- (8) Einwirken des in Schritt (7) applizierten Färbemittels auf die keratinischen Fasern.

In den Schritten (1) und (2) des Verfahrens werden zwei zunächst getrennte Mittel bereitgestellt, wobei das erste Mittel Carbamidperoxid und das zweite Mittel mindestens ein Peroxodisulfat aus der Gruppe aus Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat enthält.

Das erste Mittel, welches Carbamidperoxid (V-1) enthält, ist besonders bevorzugt ein flüssiges oder fließförmiges Mittel, ganz besonders bevorzugt ein Gel, welches die zuvor beschriebenen Lösungsmittel und/oder Polyalkylenglycole enthält. Das zweite Mittel, welches das oder die Peroxodisulfate (V-2) enthält, ist besonders bevorzugt fest oder pastenförmig.

Kurz vor der Anwendung werden diese beiden Mittel zur Herstellung des anwendungsbereiten Vorbehandlungsmittels (V) miteinander vermischt. Das Vermischen erfolgt in Schritt (3) des Verfahrens.

In Schritt (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel (V) auf keratinischen Fasern bzw. auf die Haare appliziert.

Im darauffolgenden Schritt (5) wird das zuvor applizierte Vorbehandlungsmittel (V) auf die Keratinfasern einwirken gelassen. In diesem Zusammenhang sind verschiedene Einwirkzeiten von 2 bis 45 Minuten, bevorzugt von 2 bis 30 Minuten und besonders bevorzugt von 2 bis 20 Minuten möglich.

Im Anschluss an das Einwirken des Vorbehandlungsmittels (V) auf die Keratinfasern kann dieses schließlich in Schritt (6) mit Wasser ausgespült werden. Hierbei kann das Vorbehandlungsmittel (V) entweder nur mit Wasser, d.h. ohne Zuhilfenahme eines Shampoos, ausgewaschen werden, oder aber der Auswaschvorgang wird durch Anwendung eines Shampoos unterstützt. Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das Vorbehandlungsmittel (V) vor dem Auftrag des Färbemittels (F) aus den Keratinfasern bzw. Haaren ausgespült wird.

Im Prinzip kann der Anwender nun den Zeitraum, der zwischen der Anwendung der beiden Mittel (V) und (F) liegt, frei wählen.

Es kann jedoch bevorzugt sein, dass zwischen der Anwendung der beiden Mittel (V) und (F) keine weiteren Mittel, wie beispielsweise andere Conditioner, Stylingmittel appliziert werden. Aus diesem Grund wird der maximale Zeitraum, der zwischen der Anwendung der beiden Mittel (V) und (F) liegt, bevorzugt auf ein zeitliches Intervall von maximal 24 Stunden begrenzt.

Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn zwischen der Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) und des Färbemittels (F) auf die keratinischen Fasern ein Zeitraum von maximal 24 Stunden, bevorzugt von maximal 12 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 6 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 3 Stunden liegt.

Im Rahmen einer weiteren ganz bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) vor dem Färbemittel (F) angewendet wird und dass zwischen der Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) und der Anwendung des Färbemittels (F) ein Zeitraum von maximal 24 Stunden, bevorzugt von maximal 12 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 6 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 3 Stunden liegt.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (7) direkt im Anschluss an Schritt (6) erfolgt (sofern das Vorbehandlungsmittel ausgespült wird) bzw. dass Schritt (7) direkt im Anschluss an Schritt (5) erfolgt (sofern das Vorbehandlungsmittel nicht ausgespült wird.).

Das Einwirken des Färbemittels (F) auf den keratinischen Fasern in Schritt (8) kann beispielsweise für einen Zeitraum von 15 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 15 Minuten, besonderes bevorzugt für einen Zeitraum von 1 bis 15 Minuten, erfolgen.

Anwendung des Färbemittels als rinse-off oder leave-on Applikation

Nach dem Applizieren bzw. dem Applizieren und Einwirken des Färbemittels (F) kann dieses in einem darauffolgenden Schritt wieder ausgespült werden. Das Ausspülen kann zum Beispiel mit oder ohne Zuhilfenahme eines Shampoos oder Conditioners erfolgen.

Besonders gute Ergebnisse wurden allerdings erhalten, wenn das erfindungsgemäße Färbeverfahren als leave-on Verfahren konzipiert wurde, d.h. in diesem Fall wurde das Färbemittel (F) nach seiner Anwendung nicht direkt wieder ausgespült, sondern die noch mit dem Färbemittel (F) beaufschlagten keratinischen Fasern wurden getrocknet. Die Trocknung der Keratinfasern kann bei Raumtemperatur erfolgen oder aber durch Zuhilfenahme einer externen Wärmequelle unterstützt werden.

Nach dem Einwirken in Schritt (8) kann das Färbemittel in Schritt (9) ausgespült werden, oder aber die keratinischen Fasern werden ohne vorheriges Auswaschen des Färbemittels (F) getrocknet.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch das

(9) Auswaschen des Färbemittels (F).

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren gekennzeichnet durch die

(9) Trocknung der keratinischen Fasern ohne vorheriges Auswaschen des Färbemittels (F) bei einer Temperatur von 40 °C bis 210 °C, bevorzugt von 45 °C bis 190 °C, weiter bevorzugt von 45 °C bis 170 °C, noch weiter bevorzugt von 45 °C bis 150 °C und ganz besonders bevorzugt von 45 °C bis 100 °C.

Unter einer Trocknung Wärmebehandlung wird verstanden, dass die keratinischen Fasern mit einem beheizten Gerät in Kontakt gebracht wird bzw. dieses beheizte Gerät auf oder an dem Keratinmaterial angewendet wird. Weiterhin können die Keratinfasern zur Wärmebehandlung auch mit warmer/heißer Luft in Kontakt gebracht werden. Als Gerät kann zum Beispiel eine Haartrockner, ein Föhn, eine Wärmehaube, ein Glätteisen, ein Lockenbügeleisen oder eine Infrarotlampe angewendet werden.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung mit einem Gerät durchgeführt wird, das auf

eine Temperatur von 40 °C bis 210 °C, bevorzugt von 45 °C bis 190 °C, weiter bevorzugt von 45 °C bis 170 °C, noch weiter bevorzugt von 45 °C bis 100 °C.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet durch das Trocknen der noch mit dem Färbemittel (F) beaufschlagten keratinischen Fasern, bevorzugt das Trocknen der noch mit dem Färbemittel (F) beaufschlagten keratinischen Fasern unter Wärmeeinwirkung bei einer Temperatur von 40 °C bis 210 °C, bevorzugt von 40 °C bis 190 °C, weiter bevorzugt von 40 °C bis 170 °C, noch weiter bevorzugt von 40 °C bis 100 °C und ganz besonders bevorzugt von 40 °C bis 80 °C.

So können beispielsweise die keratinischen Fasern bzw. die Haare mit einem Föhn behandelt werden, der warme bzw. heiße Luft auf das Keratinmaterial bläst. Besonders bevorzugt ist diese Luft 45 bis 100 °C bzw. ganz besonders bevorzugt von 40 °C bis 80 °C warm. Oder aber die Keratinfasern bzw. die Haare werden unter eine Infrarotlampe gehalten, die besonders bevorzugt auf eine Temperatur von 40 bis 100 °C eingestellt ist. Haare können zum Zweck der Wärmebehandlung auch zwischen zwei entsprechend temperierte Platten eines Glätteisens gepresst werden, wobei die Platten zugleich entlang der Faser bewegt werden können. Die Platten des Glätteisens können beispielsweise auf eine Temperatur von bis zu 210 °C eingestellt werden.

Die Dauer der Wärmebehandlung kann an den gewählten Temperaturbereich angepasst werden. So kann beispielsweise eine Wärmebehandlung über eine Dauer von 5 Sekunden bis 60 Minuten, bevorzugt von 15 Sekunden bis 45 Minuten, weiter bevorzugt von 15 Sekunden bis 30 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 15 Sekunden bis 15 Minuten vorgenommen werden.

Beispiele

1. Vorbehandlungsmittel (V)

Es wurde die folgenden Formulierungen hergestellt (alle Angaben, sofern nichts anderes angegeben ist, in Gew.-%):

Gel mit Carbamidperoxid bzw. Wasserstoffperoxid	Mittel (1-1) (Gew.-%)	Mittel (1-2) (Gew.-%)
Glycerin	19,50	---
1,2-Propandiol	5,00	---
Polyethylenglycol (MG = 380 – 420 g/mol, CAS-Nr. 25322-68-3)	9,50	---
Dinatriumphosphat	1,20	1,20
Phosphorsäure (85 %ige wässrige Lösung)	0,15	0,15
Natriumbenzoat	0,04	0,04
Natriumhydroxid	0,60	0,60
HEDP (Etidronsäure, 60 %ige wässrige Lösung)	0,50	0,50
Carbamidperoxid	17,00	---
Carbopol Ultrez 21 (Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer, Lubrizol)	1,5	1,5
Wasserstoffperoxid (50 %ige wässrige Lösung)	---	23,2
Wasser (dest.)	ad 100	ad 100

Persulfat Blondierpulver	Mittel (2) (Gew.-%)
Natriumsilikat/Natriumdisilikat (Britesil C 265, PQ Corporation) CAS-Nr. 1344-09-8	36,00
Magnesiumcarbonat	9,80
Natriumhexametaphosphat	0,20
Tylose H 1000000 YP2 (Hydroxyethylcellulose, SE Tylose, Shin Etsu)	0,35
Cekol 50000 (Carboxymethylcellulose, Natriumsalz, CAS-Nr. 9004-32-4, CP Kelco)	2,00
EDTA, Dinatriumsalz	1,6
Aerosil 50 (Evonic, hydrophilic fumed silica)	0,40

Ariabel Blue 300302 (Silicic acid aluminum sodium salt, sulfurized Pigment Blue 29)	0,15
Kaliumperoxodisulfat	32,00
Ammoniumperoxodisulfat	10,00
Paraffinum Liquidum	ad 100

2. Färbemittel (F)

Es wurde das folgende Färbemittel hergestellt (alle Angaben in Gew.-%)

Färbemittel (F)	Gew.-%
(3-Aminopropyl)triethoxysilan	3,0
Methyltriethoxysilan	6,0
Wasser	1,0
NaOH	0,01
Unipure Red LC 3079 (Pigment Red 7, CAS-Nr. 5281-04-9)	1,0
PEG-8 (Polyethylenglycol, Molgewicht 400 g/mol)	ad 100

3. Anwendung auf Strähnen

Das erste anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel (V) wurde durch Vermischen von 2 Gewichtsteilen Carbamidperoxid-Gel (Mittel (1-1)) und einem Gewichtsteil Persulfat Blondierpulver (Mittel (2)) hergestellt. Dieses Mittel wird im Folgenden als Mittel (V1) bezeichnet.

Das zweite anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel (V) wurde durch Vermischen von 2 Gewichtsteilen des wässrigen Wasserstoffperoxid-Gels (Mittel (1-2)) und einem Gewichtsteil Persulfat Blondierpulver (Mittel (2)) hergestellt. Dieses Mittel wird im Folgenden als Mittel (V2) bezeichnet.

Das so hergestellte anwendungsbereite Vorbehandlungsmittel (V) wurde jeweils auf Haarsträhnen (Firma Kerling) appliziert. Hierzu wurden jeweils 4,0 g Vorbehandlungsmittel (V) pro Gramm Haar auf die Strähnen gegeben, einmassiert und bei Raumtemperatur für 15 Minuten einwirken gelassen. Anschließend wurden die Strähnen mit Wasser ausgespült.

Auf die noch feuchten Haarsträhnen wurde direkt im Anschluss daran das Färbemittel (F) appliziert (4,0 g Färbemittel (F) pro Gramm Haar) und für 30 Sekunden in jede Haarsträhne einmassiert. Auf die noch mit dem Färbemittel beaufschlagten Haare wurden nochmals 4 g Wasser gegeben, und die Haare wurden nochmals massiert. Nach einer Einwirkzeit von 5 Minuten wurde jede Haarsträhne für 30 Sekunden unter fließendem Wasser ausgespült und getrocknet.

Referenzsträhnen wurde ohne Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) direkt mit dem Färbemittel (F) behandelt. Vor Auftrag des Färbemittels (F) wurde die Referenzsträhne nur mit Wasser angefeuchtet, dann erfolgte der Auftrag des Färbemittels nach dem oben beschriebenen Procedere. Auch diese Strähnen wurden visuell von einer geschulten Person unter der Tageslichtlampe beurteilt.

Im Anschluss and die Färbung wurde jede gefärbte Strähne zehn manuellen Haarwäschen unterzogen. Für jede Haarwäsche wurde die Strähne angefeuchtet, dann wurde ein handelsübliches Shampoo (Schwarzkopf, Schauma 7 Kräuter) 25 Sekunden lang in die Strähne einmassiert (0,25 g Shampoo pro Gramm Haar). Im Anschluss daran wurde die Strähne 30 Sekunden lang mit lauwarmem Leitungswasser ausgewaschen und getrocknet.

Nach 10 Haarwäschen wurde die jeweilige Strähne erneut visuell unter der Tageslichtlampe beurteilt.

Die Haarsträhnen wurden im Hinblick auf ihre Farbintensität anhand einer Skala von 1 (sehr niedrige Farbintensität) bis 5 (sehr hohe Farbintensität) beurteilt.

1 Vergleich = Färbung ohne Vorbehandlung

2 Erfindung = sukzessive Anwendung von Vorbehandlungsmittel (V1) und Färbemittel (F)

3 Vergleich = sukzessive Anwendung von Vorbehandlungsmittel (V2) und Färbemittel (F)

0 HW = Farbergebnis direkt nach der Färbung

Nuance: rot				Anzahl der Haarwäschen (HW), Farbintensität	
Bsp.		(V)	(F)	0 HW	10 HW
1	Vergleich	---	(F)	4	0 - 1
2	Erfindung	(V1)	(F)	5	4
3	Vergleich	(V2)	(F)	5	4

5 = hohe Intensität

1 = niedrige Intensität

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (V1)/(F) gefärbten Strähnen zeigten im Vergleich zur entsprechenden Färbung ohne Vorbehandlung (V) eine verbesserte Waschechtheit.

Die Vorbehandlung, die mit Percarbamid/Persulfaten (V1)/(F) vorgenommen wurde, verbesserte die Waschechtheit der Färbung ähnlich gut wie die Vorbehandlung mit Wasserstoff-peroxid/Persulfaten (V2)/(F).

3. Messung der Haarschädigung

Zur Messung der mit der Vorbehandlung verbundenen Haarschädigung wurde das jeweilige Vorbehandlungsmittel (V1) bzw. (V2) auf Haarsträhnen (Firma Kerling) appliziert. Hierzu wurden jeweils 4,0 g Vorbehandlungsmittel (V) pro Gramm Haar auf die Strähnen gegeben, einmassiert und bei Raumtemperatur für 30 Minuten einwirken gelassen. Anschließend wurden die Strähnen mit Wasser ausgespült und getrocknet.

Dann wurde die in der Haarsträhne vorhandene Menge an Cysteinsäure mittels quantitativer NIR-Spektroskopie bestimmt.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem MPA^{TM FT}-NIR Spektrometer der Firma Bruker Optik GmbH. Der Infrarot-Bereich umfasst den Wellenzahlbereich von 12500 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ und ist für Oberton- und Kombinationsschwingungen von z.B. CH-, OH- und NH-Gruppen charakteristisch.

Die Messung der Proben wurde mit dem Integrationskugelmodul an sechs verschiedenen Probenpositionen in diffuser Reflexion durchgeführt. Für die Analyse der gemessenen NIR-Spektren wurde der Wellenzahlbereich von 7300 cm⁻¹ bis 4020 cm⁻¹ gewählt.

Die NIR Spektren von Cystin zeigen im Wellenzahlbereich von 6200 cm⁻¹ bis 5500 cm⁻¹ charakteristische Absorptionsbanden. Verändert sich das Haar durch stärkere Schädigung (d.h. nimmt der Cysteinsäuregehalt in den Haaren zu) wirkt sich dies im NIR-Spektrum auf die für Cysteinsäure charakteristischen Banden bei 5020 cm⁻¹ bis 4020 cm⁻¹ aus. Die quantitative Auswertung der NIR-Spektren erfolgte rechnergestützt.

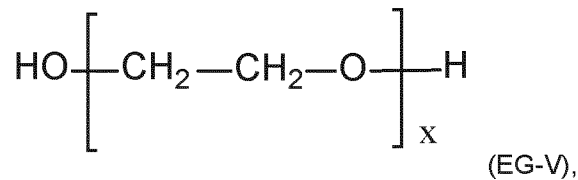
Der NIR-Analysenwert liefert die Menge an mol Cysteinsäure / 100 mol Aminosäure. Je höher dieser Cysteinsäurewert ist, desto stärker ist die Haarschädigung:

Vorbehandlungsmittel (V1)	Vorbehandlungsmittel (V2)
0,7 [mol Cysteinsäure / 100 mol Aminosäure]	2,6 [mol Cysteinsäure / 100 mol Aminosäure]

Die Vorbehandlung mit dem Vorbehandlungsmittel (V1) war im Vergleich zur Vorbehandlung mit (V2) mit einer verringerten Haarschädigung verbunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:
 - Anwendung eines Vorbehandlungsmittels (V) auf den keratinischen Fasern, wobei das Vorbehandlungsmittel
 - (V-1) mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe aus Carbamidperoxid, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat enthält, und
 - Anwendung eines Färbemittels (F) auf den keratinischen Fasern, wobei das Färbemittel
 - (F-1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und
 - (F-2) mindestens ein Pigment enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – enthält
 - (V-11) 0,1 bis 30,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 25,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 6,0 bis 20,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8,0 bis 17,0 Gew.-% Carbamidperoxid, und
 - (V-12) ein oder mehrere Peroxodisulfate aus der Gruppe aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 40,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 30 Gew.-%, weiter bevorzugt von 6,0 bis 20,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 9,0 bis 17,0 Gew.-%.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe aus Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Dipropylenglycol, Diethylenglycol-monoethylether, Phenoxyethanol, Benzylalkohol, Poly-C₁-C₈-Alkylenglycolen, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Glycerolcarbonat in einer Gesamtmenge von 3,0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 5,0 bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 9,0 bis 40,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 12,0 bis 25,0 Gew.-%, enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – ein oder mehrere Ethylenglycole der Formel (EG-V) in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 80,0 Gew.-%, bevorzugt von 1,5, bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3,0 bis 40,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 4,5 bis 10,0 Gew.-% enthält,



wobei

x für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Vorbehandlungsmittels (V) – 5,0 bis 70,0 Gew.-%, bevorzugt 10,0 bis 60,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 15,0 bis 50,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20,0 bis 40,0 Gew.-% Wasser enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (I) und/oder deren Kondensationsprodukte enthält,

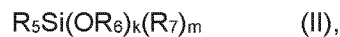


wobei

- R_1, R_2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe stehen,
 - L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylengruppe steht,
 - R_3 für ein Wasserstoffatom oder für eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe steht,
 - R_4 für eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe steht,
 - a, für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
 - b für die ganze Zahl $3 - a$ steht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (I) enthält, die 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
 - (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan

- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan
- 1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.
- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und/oder deren Kondensationsprodukten.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (II) und/oder deren Kondensationsprodukten enthält,

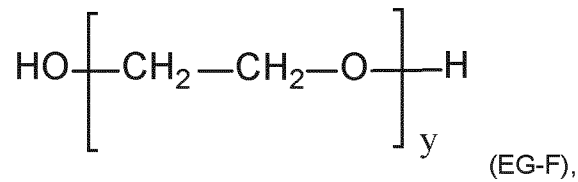


wobei

- R_5 für eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe steht,
 - R_6 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht,
 - R_7 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht
 - k für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
 - m für die ganze Zahl $3 - k$ steht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens eine organische Siliciumverbindung (F-1) der Formel (II) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus
- Methyltrimethoxysilan
 - Methyltriethoxysilan
 - Ethyltrimethoxysilan
 - Ethyltriethoxysilan
 - Propyltrimethoxysilan
 - Propyltriethoxysilan
 - Hexyltrimethoxysilan
 - Hexyltriethoxysilan
 - Octyltrimethoxysilan
 - Octyltriethoxysilan
 - Dodecyltrimethoxysilan,
 - Dodecyltriethoxysilan,
 - Octadecyltrimethoxysilan und
 - Octadecyltriethoxysilan und/oder deren Kondensationsprodukten.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – eine oder mehrere organische

Siliciumverbindungen (F-1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-% enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens ein Pigment (F-2) aus der Gruppe aus anorganischen Pigmenten, organischen Pigmenten, Pigmenten auf Basis eines lamellaren Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und/oder der Vakuum metallisierten Pigmenten enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere Pigmente (F-2) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 0,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 1,5 Gew.-% enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) mindestens ein Lösungsmittel aus der Gruppe aus Poly-C₁-C₆-Alkylenglycolen, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Phenoxyethanol und Benzylalkohol, ganz besonders bevorzugt aus Ethylenglycolen, enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel (F) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere Lösungsmittel in einer Gesamtmenge von 10,0 bis 99,0 Gew.-%, bevorzugt von 30,0 bis 99,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 50,0 bis 99,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 70,0 bis 99,0 Gew.-% enthält.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel – bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels (F) – ein oder mehrere Ethylenglycole der Formel (EG-F) in einer Gesamtmenge von 10,0 bis 99,0 Gew.-%, bevorzugt von 30,0 bis 99,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 50,0 bis 99,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 70,0 bis 99,0 Gew.-% enthält,



wobei

y für eine ganze Zahl von 1 bis 10000, bevorzugt für eine ganze Zahl von 2 bis 500, weiter bevorzugt für eine ganze Zahl von 3 bis 100 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, umfassend die folgenden Schritte:
 - (1) Bereitstellen eines ersten Mittels, welches Carbamidperoxid enthält,
 - (2) Bereitstellen eines zweiten Mittels, welches ein oder mehrere Peroxodisulfate aus der Gruppe aus Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat und Natriumperoxodisulfat enthält,
 - (3) Vermischen des ersten und des zweiten Mittels, um ein anwendungsbereites Vorbehandlungsmittel (V) herzustellen,
 - (4) Applizieren des in Schritt (3) hergestellten Vorbehandlungsmittels (V) auf die keratinischen Fasern,
 - (5) Einwirken des in Schritt (4) applizierten Vorbehandlungsmittels (V) auf die keratinischen Fasern für einen Zeitraum von 2 bis 45 Minuten, bevorzugt von 2 bis 30 Minuten und besonders bevorzugt von 2 bis 20 Minuten,
 - (6) gegebenenfalls Ausspülen des Vorbehandlungsmittels (V) mit Wasser,
 - (7) Applizieren des Färbemittels (F) auf die keratinischen Fasern, und
 - (8) Einwirken des in Schritt (7) applizierten Färbemittels auf die keratinischen Fasern.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandlungsmittel (V) vor dem Färbemittel (F) angewendet wird und dass zwischen der Anwendung des Vorbehandlungsmittels (V) und der Anwendung des Färbemittels (F) ein Zeitraum von maximal 24 Stunden, bevorzugt von maximal 12 Stunden, weiter bevorzugt von maximal 6 Stunden und ganz besonders bevorzugt von maximal 3 Stunden liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/057281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 8/42**(2006.01)i; **A61K 8/58**(2006.01)i; **A61Q 5/06**(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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022184337 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 09 September 2022 (2022-09-09)	1-15,17
Y	page 2;claim 1;example	16
Y	WO 2022002983 A1 (HFC PRESTIGE SERVICE GERMANY GMBH [DE] ET AL.) 06 January 2022 (2022-01-06) paragraphs [0024] - [0027], [0325]; claim 1	16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2024

Date of mailing of the international search report

20 June 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Verrucci, Marinella

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/057281

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022184337	A1	09 September 2022	CN	116940328	A	24 October 2023
				DE	102021202048	A1	08 September 2022
				EP	4301322	A1	10 January 2024
				JP	2024508321	A	26 February 2024
				US	2024173222	A1	30 May 2024
				WO	2022184337	A1	09 September 2022
WO	2022002983	A1	06 January 2022	EP	4171500	A1	03 May 2023
				US	2023310300	A1	05 October 2023
				WO	2022002983	A1	06 January 2022

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K8/42 A61K8/58 A61Q5/06 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2022/184337 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 9. September 2022 (2022-09-09)	1 - 15, 17
Y	Seite 2; Anspruch 1; Beispiel	16
Y	----- WO 2022/002983 A1 (HFC PRESTIGE SERVICE GERMANY GMBH [DE] ET AL.) 6. Januar 2022 (2022-01-06) Absätze [0024] - [0027], [0325]; Anspruch 1 -----	16
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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 29. Mai 2024		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/06/2024
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 Verrucci, Marinella

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/057281

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2022184337 A1	09-09-2022	CN 116940328 A	24-10-2023
		DE 102021202048 A1	08-09-2022
		EP 4301322 A1	10-01-2024
		JP 2024508321 A	26-02-2024
		WO 2022184337 A1	09-09-2022

WO 2022002983 A1	06-01-2022	EP 4171500 A1	03-05-2023
		US 2023310300 A1	05-10-2023
		WO 2022002983 A1	06-01-2022
