(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2020 203 248 A1** 2021.09.16

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2020 203 248.3**
(22) Anmeldetag: **13.03.2020**
(43) Offenlegungstag: **16.09.2021**

(51) Int Cl.: ***A61K 8/58*** (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)

(71) Anmelder:
Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Weser, Gabriele, 41472 Neuss, DE; Lechner, Torsten, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Schoepgens, Juergen, 41366 Schwalmtal, DE; Mathiaszyk, Carsten, 45277 Essen, DE; Nowottny, Marc, 41069 Mönchengladbach, DE; Schumacher, Ulrike, 40589 Düsseldorf, DE; Kriener, Caroline, 40229 Düsseldorf, DE; Kolonko, Claudia, 42857 Remscheid, DE; Jaiser, Phillip, 40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Färben von keratinischem Material, umfassend die Anwendung von einer siliciumorganischen Verbindung, zweier farbgebender Verbindungen und eines Nachbehandlungsmittels**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:
- Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) enthält:
(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und
(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und
(a3) eine zweite farbgebende Verbindung
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.
Ebenfalls werden Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material offenbart.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zum Behandeln von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welches die Anwendung von zwei Mitteln (a) und (b) umfasst. Das Mittel (a) ist durch seinen Gehalt an mindestens einer organischen Siliciumverbindung (a1), einer ersten farbgebenden Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens (a2) und einer zweiten farbgebenden Verbindung (a3) gekennzeichnet. Das Mittel (b) enthält mindestens ein Versiegelungsreagenz (b1).

[0002] Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert mindestens drei Mittel (a'), (a'') und (b) umfasst. Aus den Mitteln (a') und (a'') kann das im oben beschriebenen Verfahren angewendete Mittel (a) hergestellt werden.

[0003] Noch ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert mindestens vier Mittel (a'), (a''), (a''') und (b) umfasst. Aus den Mitteln (a'), (a'') und (a''') kann das im oben beschriebenen Verfahren angewendete Mittel (a) hergestellt werden.

[0004] Die Veränderung von Form und Farbe von keratinischen Fasern, insbesondere von Haaren, stellt einen wichtigen Bereich der modernen Kosmetik dar. Zur Veränderung der Haarfarbe kennt der Fachmann je nach Anforderung an die Färbung diverse Färbesysteme. Für permanente, intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften und guter Grauabdeckung werden üblicherweise Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, die unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln wie beispielsweise Wasserstoffperoxid untereinander die eigentlichen Farbstoffe ausbilden. Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch sehr langanhaltende Färbeergebnisse aus.

[0005] 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.

[0006] Während mit oxidativen Färbemitteln in der Regel eine gute bis sehr gute Grauabdeckung erzielt werden kann, ist die mit direktziehenden Farbstoffen erzielbare Grauabdeckung bislang nur wenig zufriedenstellend.

[0007] Für kurzzeitige Farbveränderungen auf dem Haar und/oder der Haut ist der Einsatz von Farbpigmenten bekannt. Unter Farbpigmenten werden im Allgemeinen unlösliche, farbgebende Substanzen verstanden. Diese liegen ungelöst in Form kleiner Partikel in der Färbeformulierung vor und lagern sich lediglich von außen auf den Haarfasern und/oder der Hautoberfläche ab. Daher lassen sie sich in der Regel durch einige Wäschen mit Tensid-haltigen Reinigungsmitteln wieder rückstandslos entfernen. Unter dem Namen Haar-Mascara sind verschiedene Produkte dieses Typs auf dem Markt erhältlich.

[0008] Wünscht sich der Anwender besonders langanhaltende Färbungen mit optimaler Grauabdeckung, so ist die Verwendung von oxidativen Färbemitteln bislang seine einzige Option. Doch trotz vielfacher Optimierungsversuche lässt sich bei der oxidativen Haarfärbung ein unangenehmer Ammoniakgeruch bzw. Amingeruch nicht vollständig vermeiden. Auch die mit dem Einsatz der oxidativen Färbemittel nach wie vor verbundene Haarschädigung wirkt sich auf das Haar des Anwenders nachteilig aus.

[0009] Ferner wünschen sich Verbraucher mit grauen Haaren eine optimale Grauabdeckung der Färbung. Unter einer optimalen Grauabdeckung wird die vollständige Kaschierung oder Verdeckung von grauem Haar verstanden. Wird ein Färbemittel mit optimaler Grauabdeckung bei einer Person angewendet, deren Haare beispielsweise zu 50 % ergraut sind (50 % der Haare sind ergraut und 50 % der Haare sind noch pigmentiert), so ist nach der Anwendung des Färbemittels ein einheitliches Farbergebnis vorhanden, das heißt ein Farbunterschied zwischen den ergrauten und den nicht ergrauten Haaren ist nach der Färbung nicht mehr wahrnehmbar.

[0010] EP 2168633 B1 beschäftigt sich mit der Aufgabenstellung, langanhaltende Haarfärbungen unter Einsatz von Pigmenten zu erzeugen. Die Schrift lehrt, dass sich bei Verwendung der Kombination aus einem Pigment, einer organischer Siliciumverbindung, einem filmbildenden Polymer und einem Lösungsmittel auf Haaren Färbungen erzeugen lassen, die gegenüber Abrieb und/oder Shampoonierungen besonders widerstandsfähig sind.

[0011] Es besteht Bedarf, Haarfärbungen mit Pigmenten bereitzustellen, die einerseits eine hohe Wasch- und Reibechtheit und andererseits die Haareigenschaften wie Handhabbarkeit und Haptik nicht negativ beeinträchtigen. Dazu wäre es wünschenswert, intensive Färbungen mit optimaler Grauabdeckung durch einen guten Aufzug der Pigmente auf dem keratinischen Material zu erhalten.

[0012] Entsprechend war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Färbesystem mit Pigmenten bereitzustellen, das mit der oxidativen Färbung vergleichbare Echtheitseigenschaften und ein optimales Grauabdeckungsvermögen besitzt. Hierbei sollte jedoch auf den Einsatz der sonst zu diesem Zweck üblicherweise eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte verzichtet werden.

[0013] Überraschenderweise hat sich nun herausgestellt, dass die vorgenannte Aufgabe hervorragend gelöst werden kann, wenn keratinische Materialien, insbesondere menschliche Haare, mit einem Verfahren gefärbt werden, bei welchem mindestens zwei Mittel (a) und (b) auf die keratinischen Materialien (Haare) appliziert werden. Hierbei enthält das erste Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, weiterhin eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens (a2) und eine zweite farbgebenden Verbindung (a3). Das zweite Mittel (b) enthält mindestens ein Versiegelungsreagenz.

[0014] Bei Einsatz der zwei Mittel (a) und (b) in einem Färbeverfahren konnte keratinisches Material in besonders hoher Farbintensität und hohen Echtheiten gefärbt werden.

[0015] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:

- Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) enthält:

(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen,

(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und

(a3) eine zweite farbgebenden Verbindung, und

- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

[0016] Bei den zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass die bevorzugt sukzessive Anwendung der Mittel (a) und (b) die Erzeugung von sehr stabilen und waschechten Färbungen auf den keratinischen Materialien ermöglicht. Ohne auf diese Theorie eingeschränkt zu sein, wird in diesem Zusammenhang vermutet, dass die gemeinsame Anwendung von einer organischen Siliciumverbindung (a1), einer ausgewählten ersten farbgebende Verbindung (a2) und einer zweiten farbgebenden Verbindung (a3) zur Ausbildung eines besonders gleichmäßig gefärbten Films auf dem keratinischen Material führt. Mit Applikation des zweiten Mittels (b) wird die auf dem keratinischen Material aufgebrachte Film versiegelt und somit widerstandsfähiger gegen Waschen und/oder Abrieb gemacht.

[0017] Die farbgebenden Verbindungen können auf diesem Wege dauerhaft auf dem keratinischen Material fixiert werden, so dass überaus waschechte Färbungen mit guter Resistenz gegenüber Abrieb und/oder Shampoonierungen erhalten werden konnten.

[0018] Durch die Kombination einer erste farbgebende Verbindung (a2), umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens mit einer zweiten farbgebenden Verbindung (a3) konnten Färbungen mit optimaler Grauabdeckung erreicht werden. Darüber hinaus konnten überaus reib- und waschechte Färbungen mit guter Resistenz gegenüber Abrieb und/oder Shampoonierungen erhalten werden.

Keratinisches Material

[0019] Unter keratinischem Material sind Haare, die Haut, die Nägel (wie beispielsweise Fingernägel und/oder Fußnägel) zu verstehen. Weiterhin fallen auch Wolle, Pelze und Federn unter die Definition des keratinischen Materials.

[0020] Bevorzugt werden unter keratinischem Material das menschliche Haar, die menschliche Haut und menschliche Nägel, insbesondere Finger- und Fußnägel, verstanden. Ganz besonders bevorzugt wird unter keratinischem Material das menschliche Haar verstanden.

Mittel (a) und (b)

[0021] Im Rahmen des beschriebenen Verfahrens werden die Mittel (a) und (b) auf dem keratinischen Material, insbesondere den menschlichen Haaren, appliziert. Die zwei Mittel (a) und (b) sind voneinander verschieden.

[0022] Mit anderen Worten ist ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Behandeln von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:

Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) enthält:

(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen,

(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und

(a3) eine zweite farbgebende Verbindung, und
Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

Mittel (a)

[0023] Bevorzugt enthält das Mittel (a) die erfindungswesentlichen Inhaltsstoffe (a1), (a2) und (a3) in einem kosmetischen Träger, besonders bevorzugt in einem wässrigen oder wässrig-alkoholischen kosmetischen Träger. Dieser kosmetische Träger kann flüssig, gelartig oder cremeförmig sein. Auch pastöse, feste oder pulverförmige kosmetische Träger können für die Herstellung des Mittels (a) verwendet werden. Zum Zwecke der Haarbehandlung, insbesondere Haarfärbung, sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch Tensid-haltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole, Schaumformulierungen oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

[0024] Bevorzugt enthält der kosmetische Träger - bezogen auf sein Gewicht - mindestens 2 Gew.-% Wasser. Weiter bevorzugt liegt der Wassergehalt oberhalb von 10 Gew.-%, noch weiter bevorzugt oberhalb von 20 Gew.-% und besonders bevorzugt oberhalb von 40 Gew.-%. Der kosmetische Träger kann auch wässrig-alkoholisch sein. Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 2 bis 70 Gew.-% eines C_1-C_4-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

Organische Siliciumverbindungen aus der Gruppe der Silane (a1)

[0025] Als erfindungswesentlichen Inhaltsstoff (a1) enthält das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen.

[0026] Besonders bevorzugt enthält das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1), die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist, wobei die organische Siliciumverbindung eine oder mehrere Hydroxylgruppen und/oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

[0027] Diese im Mittel (a) enthaltenen organischen Siliciumverbindungen (a1) bzw. organischen Silane sind reaktive Verbindungen.

[0028] Organische Siliciumverbindungen, die alternativ auch als siliciumorganische Verbindungen bezeichnet werden, sind Verbindungen, die entweder eine direkte Silicium-Kohlenstoff-Bindung (Si-C) aufweisen oder in denen der Kohlenstoff über ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Atom an das SiliciumAtom geknüpft ist. Die erfindungsgemäßen organische Siliciumverbindungen sind Verbindungen, die eine bis drei Siliciumatome enthalten. Besonders bevorzugt enthalten die organische Siliciumverbindungen ein oder zwei Siliciumatome.

[0029] 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.

[0030] Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren gekennzeichnet durch die Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) enthält, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist, wobei die organische Siliciumverbindung außerdem eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

[0031] Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren gekennzeichnet durch die Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) enthält, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist, wobei die organische Siliciumverbindung außerdem eine oder mehrere basische chemische Funktionen und eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

[0032] Bei dieser basischen Gruppe oder basischen chemischen Funktion kann es sich beispielsweise um eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe oder um eine Trialkylaminogruppe handeln, die bevorzugt über einen Linker mit einem Siliciumatom verbunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei der basischen Gruppe um eine Aminogruppe, eine C_1-C_6-Alkylaminogruppe oder um eine Di(C_1-C_6)alkylaminogruppe.

[0033] Bei der oder den hydrolysierbaren Gruppen handelt es sich bevorzugt um eine C_1-C_6-Alkoxygruppe, insbesondere um eine Ethoxygruppe oder um eine Methoxygruppe. Es ist bevorzugt, wenn die hydrolysierbare Gruppe direkt an das Siliciumatom gebunden vorliegt. Handelt es sich beispielsweise bei der hydrolysierbaren Gruppe um eine Ethoxygruppe, so enthält die organische Siliciumverbindung bevorzugt eine Struktureinheit R'R''R'''Si-O-CH2-CH3. Die Reste R', R'' und R''' stellen hierbei die drei übrigen freien Valenzen des Siliciumatoms dar.

[0034] Ein ganz besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung enthält, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt ist, wobei die organische Siliciumverbindung bevorzugt eine oder mehrere basische chemische Funktionen und eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

[0035] Ganz besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) und/oder (II) enthält.

[0036] Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind organische Siliciumverbindungen, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt sind, wobei die organische Siliciumverbindung eine oder mehrere Hydroxylgruppen und/oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

[0037] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass auf dem keratinischen Material (oder den menschlichen Haaren) ein Mittel angewendet wird, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) der Formel (I) und/oder (II) enthält,

$$R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b \qquad (I),$$

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 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,

$$(R_5O)_c(R_6)_dSi\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_f\text{-}[O\text{-}(A'')_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'} \quad (II),$$

wobei

- R5, R5', R5'' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine C_1-C_6-Alkylgruppe stehen,

- R6, R6' und R6'' unabhängig voneinander für eine C_1-C_6-Alkylgruppe stehen,

- A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1-C_{20}-Alkylengruppe stehen,

- R_7 und R_8 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C_1-C_6-alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine Amino-C_1-C_6-alkyl-gruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen

$$\text{- } (A'''')\text{-}Si(R_6'')d''(OR_5'')_c'' \quad (III),$$

- c, für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

- d für die ganze Zahl 3 - c steht,

- c' für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

- d' für die ganze Zahl 3 - c' steht,

- c'' für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

- d'' für die ganze Zahl 3 - c'' steht,

- e für 0 oder 1 steht,

- f für 0 oder 1 steht,

- g für 0 oder 1 steht,

- h für 0 oder 1 steht,

- mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste aus e, f, g und h von 0 verschieden ist.

[0038] Die Substituenten R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_5', R_5'', R_6, R_6', R_6'', R_7, R_8, L, A, A', A'', A''' und A'''' in den Verbindungen der Formel (I) und (II) sind nachstehend 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-Alkenyl-reste sind Vinyl und Allyl. Bevorzugte Beispiele für eine Hydroxy-C_1-C_6-alkylgruppe sind eine Hydroxy-methyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 2-Hydroxypropyl, eine 3-Hydroxypropyl-, eine 4-Hydroxybutylgruppe, eine 5-Hydroxypentyl- und eine 6-Hydroxyhexylgruppe; eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevor-zugt. Beispiele für eine Amino-C_1-C_6-alkyl-gruppe sind die Aminomethylgruppe, die 2-Aminoethylgruppe, die 3-Aminopropylgruppe. Die 2-Aminoethylgruppe ist besonders bevorzugt. 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 Pro-pylengruppe (-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}-Alkylen-gruppen sind (-CH_2-$CH(CH_3)$-) und (-CH_2-$CH(CH_3)$-CH_2-).

[0039] In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)

$$R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b \quad (I),$$

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.

[0040] 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.

[0041] 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 R1 R2N zum Linker L, und die zweite Bindung besteht zwischen dem Linker L und dem Siliciumatom.

[0042] 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-).

[0043] Die lineare Propylengruppe (-CH_2-CH_2-CH_2-) kann alternativ auch als Propan-1,3-diylgruppe bezeichnet werden.

[0044] Die organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)

$$R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b \quad (I),$$

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

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] Besonders widerstandsfähige Filme konnten erzeugt werden, wenn das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält, in welcher die Reste R_3, R_4 unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen.

[0048] Bei Einsatz des Verfahrens zum Färben von keratinischen Material konnten analog dann Färbungen mit den besten Waschechtheiten erhalten werden, wenn das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (I) enthält, in welcher die Reste R_3, R_4 unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen.

[0049] Weiterhin konnten Färbungen mit den besten Waschechtheiten erhalten werden, wenn das Mittel (a) 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.

[0050] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das in dem Verfahren eingesetzte Mittel (a) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält, wobei

- R_3, R_4 unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen und
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

[0051] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält,

$$R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b \quad (I),$$

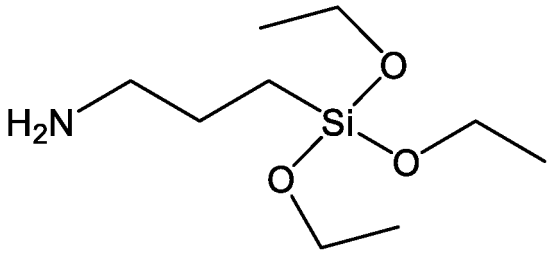
wobei

- R_1, R_2 beide für ein Wasserstoffatom stehen, und
- L für eine lineare, zweiwertige C_1-C_6-Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe (-CH_2-CH_2-CH_2-) oder für eine Ethylengruppe (-CH_2-CH_2-), steht,

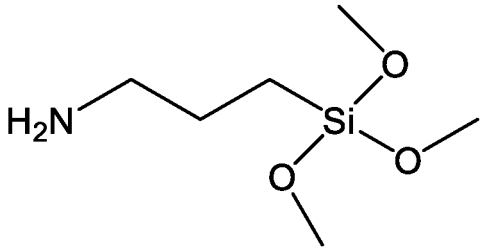
- R_3 für ein Wasserstoffatom, eine Ethylgruppe oder eine Methylgruppe steht,
- R_4 für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht,
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

[0052] Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung besonders gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (I) sind

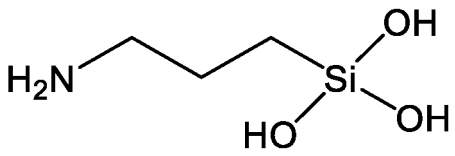
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan



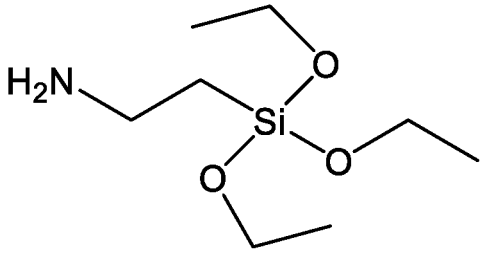
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan



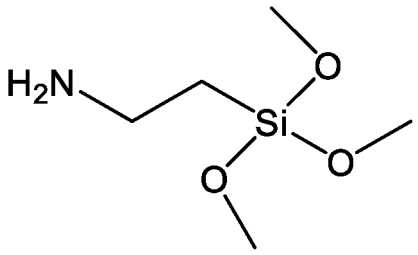
- 1-(3-Aminopropyl)silantriol



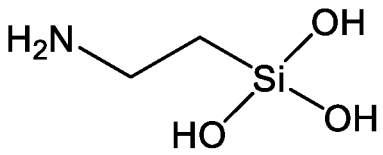
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan



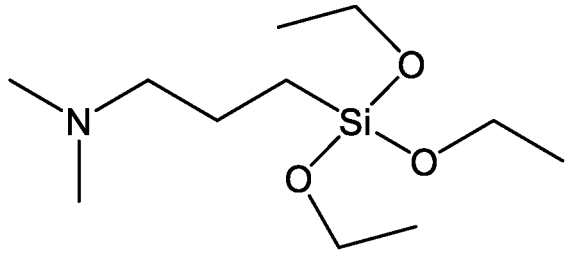
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan



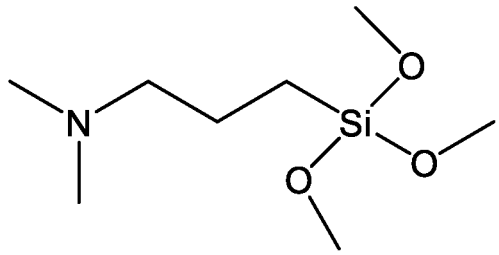
1-(2-Aminoethyl)silantriol



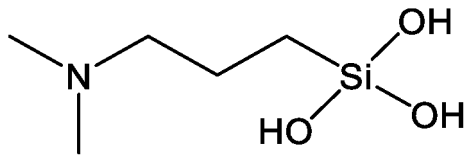
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan



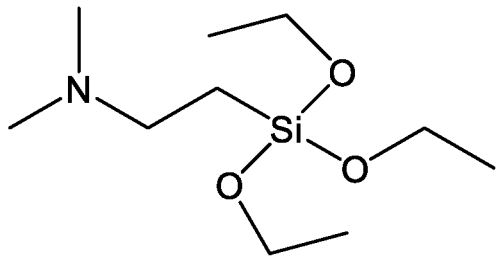
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan



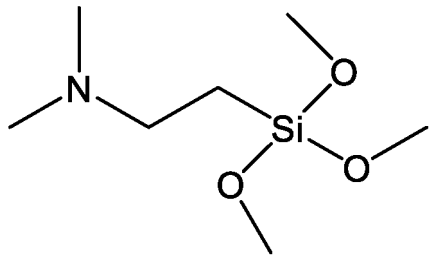
1-(3-Dimethylaminopropyl)silantriol



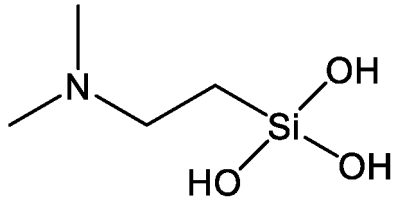
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.



- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und



1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol



[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) 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
- 1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol.

[0054] 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.

[0055] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II)

$$(R_5O)_c(R_6)_dSi\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_f\text{-}[0\text{-}(A'')_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'} \quad \text{(II)}.$$

[0056] Die siliciumorganischen Verbindungen der Formel (II) tragen jeweils an ihren beiden Enden die Silicium-haltigen Gruppierungen $(R_5O)_c(R_6)_dSi$- und $-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$.

[0057] Im Mittelteil des Moleküls der Formel (II) befinden sich die Gruppierungen $-(A)_e$- und $-[NR_7\text{-}(A')]_f$- und $-[O\text{-}(A'')]_g$- und $-[NR_8\text{-}(A''')]_h$-. Hierbei kann jeder der Reste e, f, g und h unabhängig voneinander für die Zahl 0 oder 1 stehen, wobei die Maßgabe besteht, dass mindestens einer der Reste e, f, g und h von 0 verschieden ist. Mit anderen Worten enthält eine organischen Siliciumverbindung der Formel (II) mindestens eine Gruppierung aus der Gruppe aus -(A)- und $-[NR_7\text{-}(A')]$- und $-[O\text{-}(A'')]$- und $-[NR_8\text{-}(A''')]$-.

[0058] In den beiden endständigen Struktureinheiten $(R_5O)_c(R_6)_dSi$- und - $Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ stehen die Reste R5, R5', R5'' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine C_1-C_6-Alkylgruppe. Die Reste R6, R6' und R6'' stehen unabhängig voneinander für eine C_1-C_6-Alkylgruppe.

[0059] Hierbei steht c für eine ganze Zahl von 1 bis 3, und d steht für die ganze Zahl 3 - c. Wenn c für die Zahl 3 steht, dann ist d gleich 0. Wenn c für die Zahl 2 steht, dann ist d gleich 1. Wenn c für die Zahl 1 steht, dann ist d gleich 2.

[0060] Analog steht c' für eine ganze Zahl von 1 bis 3, und d' steht für die ganze Zahl 3 - c'. Wenn c' für die Zahl 3 steht, dann ist d' gleich 0. Wenn c' für die Zahl 2 steht, dann ist d' gleich 1. Wenn c' für die Zahl 1 steht, dann ist d' gleich 2.

[0061] Filme mit der höchsten Stabilität bzw. Färbungen mit den besten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn die Reste c und c' beide für die Zahl 3 stehen. In diesem Fall stehen d und d' beide für die Zahl 0.

[0062] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II) enthält,

$$(R_5O)_c(R_6)_dSi\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_1\text{-}[0\text{-}(A'')_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'} \quad \text{(II)},$$

wobei

- R5 und R5' unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe stehen,
- c und c' beide für die Zahl 3 stehen und
- d und d' beide für die Zahl 0 stehen.

[0063] Wenn c und c' beide für die Zahl 3 stehen und d und d' beide für die Zahl 0 stehen, entsprechen die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindung der Formel (IIa)

$$(R_5O)_3Si\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_f\text{-}[O\text{-}(A'')]_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(OR_5')_3 \quad \text{(IIa)}.$$

[0064] Die Reste e, f, g und h können unabhängig voneinander für die Zahl 0 oder 1 stehen, wobei mindestens ein Rest aus e, f, g und h von null verschieden ist. Durch die Kürzel e, f, g und h wird demnach definiert, welche der Gruppierungen $-(A)_e-$ und $-[NR_7-(A')]_f-$ und $-[O-(A'')]_g-$ und $-[NR_8-(A''')]_h$sich im Mittelteil der organischen Siliciumverbindung der Formel (II) befinden.

[0065] In diesem Zusammenhang hat sich die Anwesenheit bestimmter Gruppierungen als besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Erhöhung der Waschechtheit erwiesen. Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn mindestens zwei der Reste e, f, g und h für die Zahl 1 stehen. Ganz besonders bevorzugt stehen e und f beide für die Zahl 1. Weiterhin ganz besonders bevorzugt stehen g und h beide für die Zahl 0.

[0066] Wenn e und f beide für die Zahl 1 stehen und g und h beide für die Zahl 0 stehen, entsprechen die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindung der Formel (IIb)

$$(R_5O)_c(R_6)_dSi\text{-}(A)\text{-}[NR_7\text{-}(A')]\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'} \quad \text{(IIb)}.$$

[0067] Die Reste A, A', A'', A''' und A'''' stehen unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1-C_{20}-Alkylengruppe. Bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C_1-C_{20}-Alkylengruppe. Weiter bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare zweiwertige C_1-C_6-Alkylengruppe. Besonders bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander 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 stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' für eine Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$).

[0068] Die 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 A, A', A'', A''' und A'''' zwei Bindungen eingehen kann.

[0069] Die lineare Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) kann alternativ auch als Propan-1,3-diylgruppe bezeichnet werden.

[0070] Wenn der Rest f für die Zahl 1 steht, dann enthält die organische Siliciumverbindung der Formel (II) eine strukturelle Gruppierung -[NR_7-(A')]-.

[0071] Wenn der Rest h für die Zahl 1 steht, dann enthält die organische Siliciumverbindung der Formel (II) eine strukturelle Gruppierung -[NR_8-(A''')]-.

[0072] Hierbei stehen die Reste R_7 und R_8 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C_1-C_6-alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine Amino-C_1-C_6-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (III)

$$- (A'''')\text{-}Si(R_6'')_d''(OR_5'')_c'' \quad \text{(III)}.$$

[0073] Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R7 und R8 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III).

[0074] Wenn der Rest f für die Zahl 1 steht und der Rest h für die Zahl 0 steht, enthält die organische Siliciumverbindung die Gruppierung [NR_7-(A')], aber nicht die Gruppierung -[NR_8-(A)''')]. Steht nun der Rest R7 für eine Gruppierung der Formel (III), so enthält das Mittel (a) eine organische Siliciumverbindung mit 3 reaktiven Silan-Gruppen.

[0075] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II) enthält,

$$(R_5O)_c(R_6)_dSi\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_f\text{-}[O\text{-}(A'')_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'} \quad \text{(II)},$$

wobei

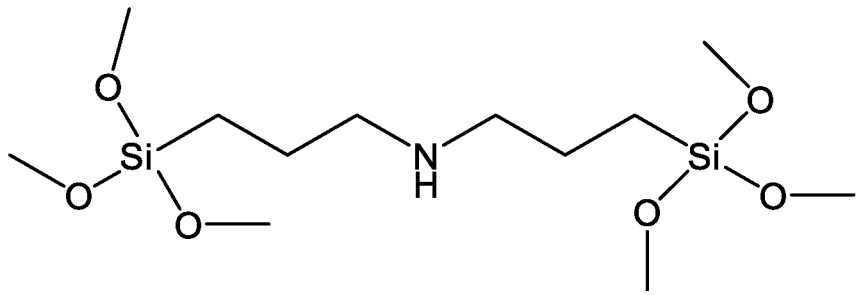
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C_1-C_6-Alkylengruppe stehen und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

[0076] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (II) enthält, wobei

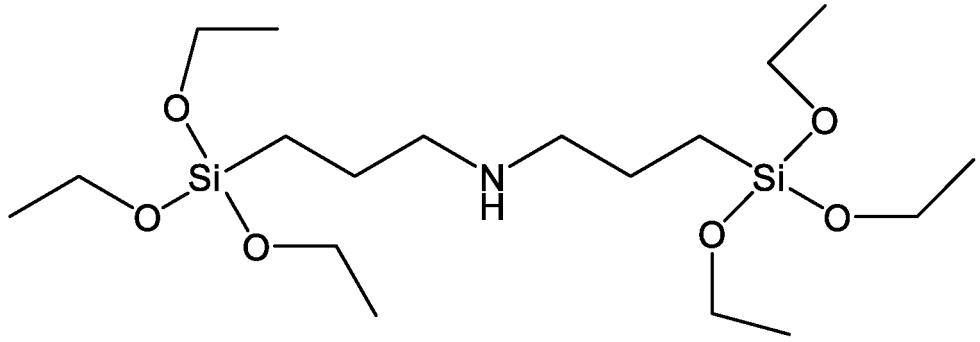
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe (-CH_2-), eine Ethylengruppe (-CH_2-CH_2-) oder eine Propylengruppe (-CH_2-CH_2-CH_2) stehen, und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

[0077] Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (II) sind

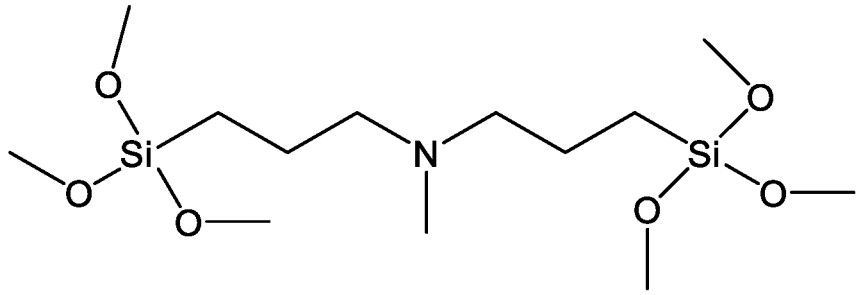
- 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



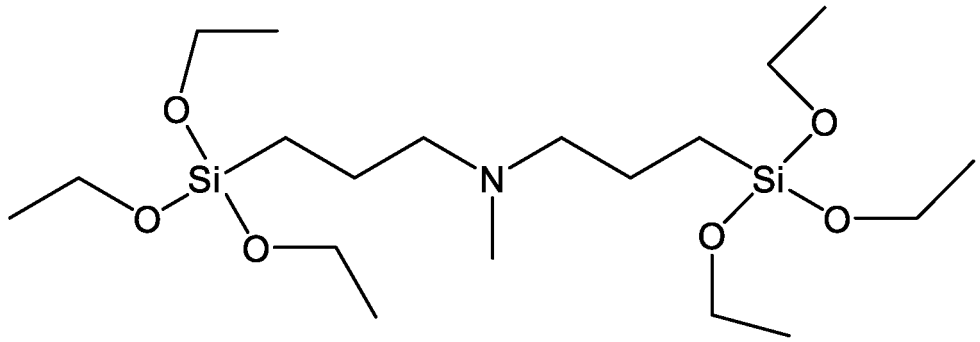
- 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



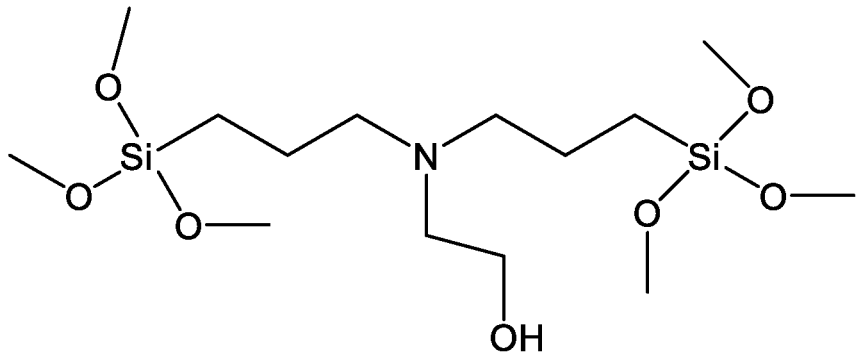
- N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



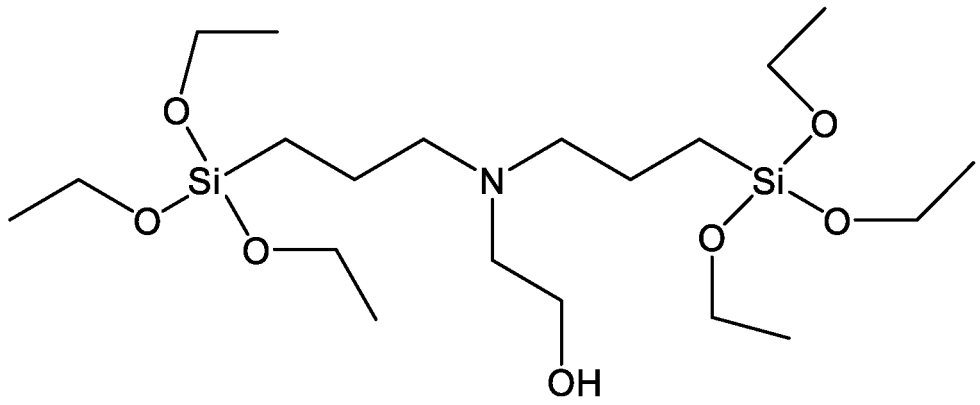
- N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



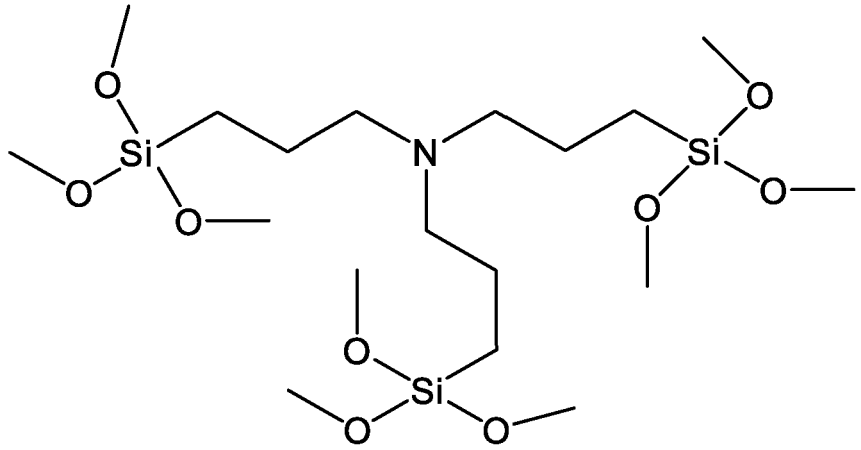
- 2-[Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



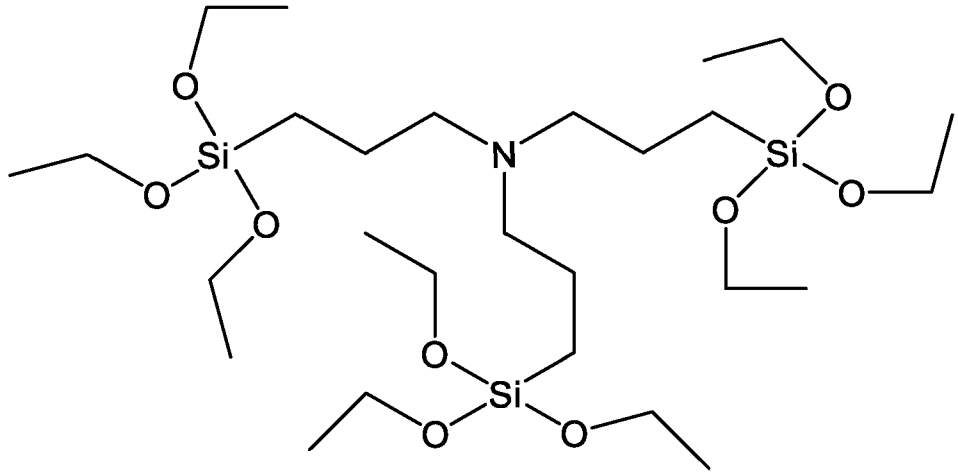
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



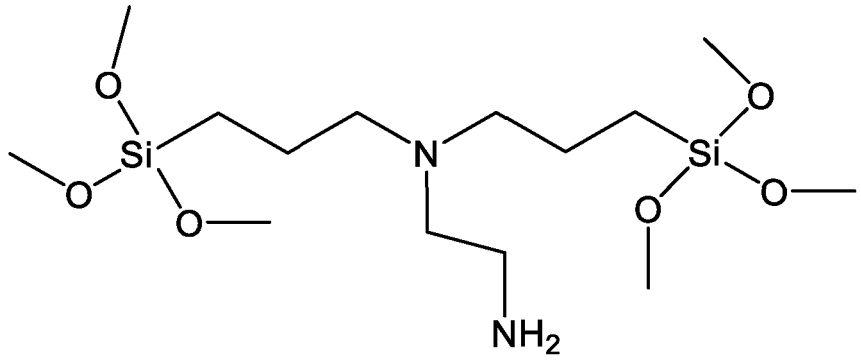
- 3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



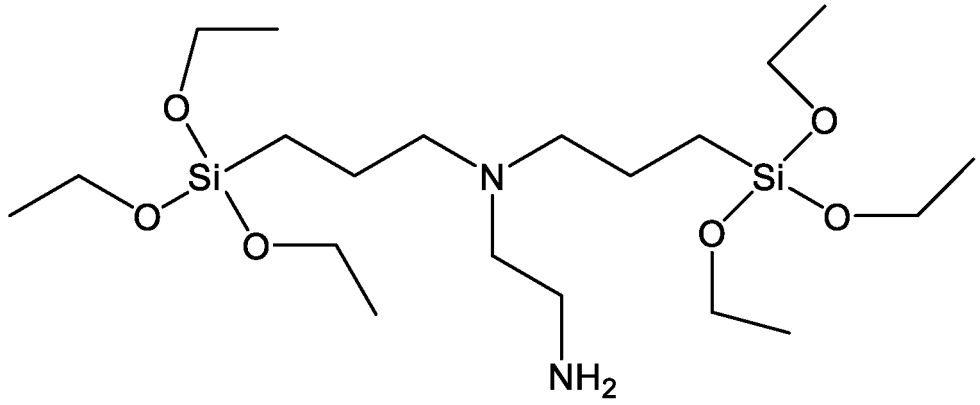
- 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



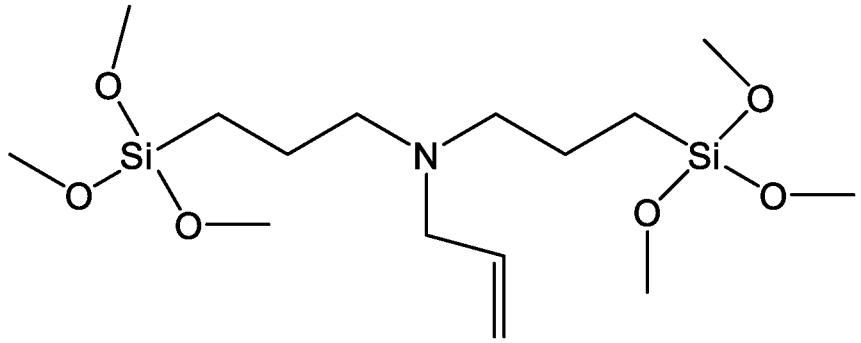
- N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



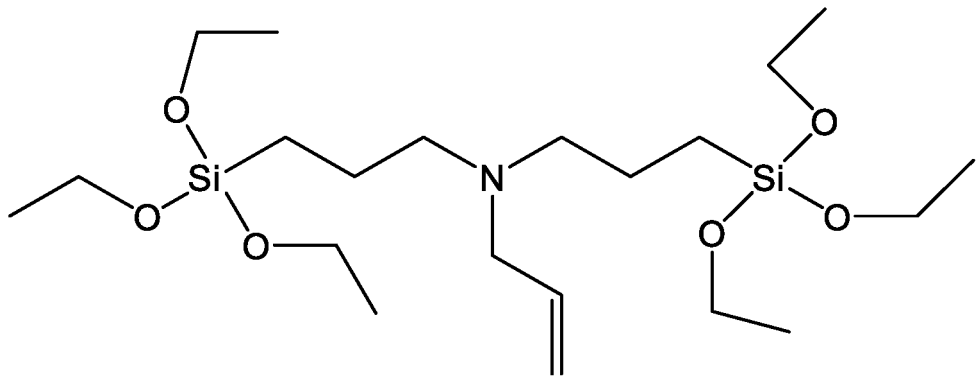
- N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



- N,N-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-2-propen-1-amin



- N,N-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-2-propen-1-amin



[0078] Die vorgenannten organische Siliciumverbindung der Formel (II) sind kommerziell erhältlich. Bis(trimethoxysilylpropyl)amine mit der CAS-Nummer 82985-35-1 kann beispielsweise von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden.

[0079] Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amine mit der CAS-Nummer 13497-18-2 kann zum Beispiel von Sigma-Aldrich käuflich erworben werden.

[0080] N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- 1-propanamin wird alternativ auch als Bis(3-trimethoxysilylpropyl)-N-methylamin bezeichnet und kann bei Sigma-Aldrich oder Fluorochem kommerziell erworben werden.

[0081] 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin mit der CAS-Nummer 18784-74-2 kann beispielsweise von Fluorochem oder Sigma-Aldrich käuflich erworben werden.

[0082] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- 2-[Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol
- 3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-Propanamin
- 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-Propanamin
- N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
- N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-Ethanediamin,
- N,N-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin und/oder
- N,N-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-2-Propen-1-amin.

[0083] In weiteren Versuchen, insbesondere Färbeversuchen, hat es sich ebenfalls als ganz besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das in dem Verfahren auf dem keratinischen Material angewendete Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält

$$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m \quad (IV).$$

[0084] Die Verbindungen der Formel (IV) sind organische Siliciumverbindungen, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt sind, wobei die organische Siliciumverbindung eine oder mehrere Hydroxylgruppen und/oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

[0085] Das bzw. die organischen Siliciumverbindungen der Formel (IV) können auch als Silane vom Typ der Alkylalkoxysilane oder der Alkylhydroxysilane bezeichnet werden,

$$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m \quad (IV),$$

wobei

- R_9 für eine C_1-C_{18}-Alkylgruppe steht,
- R_{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,
- R_{11} 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.

[0086] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält

$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

wobei

- R_9 für eine C_1-C_{18}-Alkylgruppe steht,
- R_{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,
- R_{11} 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.

[0087] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) zusätzlich zu der oder den organischen Siliciumverbindungen der Formel (I) mindestens eine weitere organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält

$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

wobei

- R_9 für eine C_1-C_{18}-Alkylgruppe steht,
- R_{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,
- R_{11} 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.

[0088] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) zusätzlich zu der oder den organischen Siliciumverbindungen der Formel (II) mindestens eine weitere organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält

$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

wobei

- R_9 für eine C_1-C_{18}-Alkylgruppe steht,
- R_{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,
- R_{11} 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.

[0089] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) zusätzlich zu der oder den organischen Siliciumverbindungen der Formel (I) und/oder (II) mindestens eine weitere organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält

$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m$ (IV),

wobei

- R_9 für eine C_1-C_{18}-Alkylgruppe steht,
- R_{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,
- R_{11} 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.

[0090] In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (IV) steht der Rest R_9 für eine C_1-C_{18}-Alkylgruppe. Diese C_1-C_{18}-Alkylgruppe ist gesättigt und kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugt steht R_9 für eine lineare C_1-C_{18}-Alkylgruppe. Bevorzugt steht R_9 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_9 für eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Hexylgruppe oder eine n-Octylgruppe.

[0091] In den organischen Siliciumverbindungen der Form (IV) steht der Rest R_{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_{10} für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

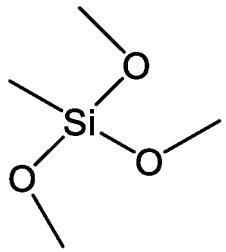
[0092] In den organischen Siliciumverbindungen der Form (IV) steht der Rest R_{11} für eine C_1-C_6-Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_{11} für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

[0093] 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.

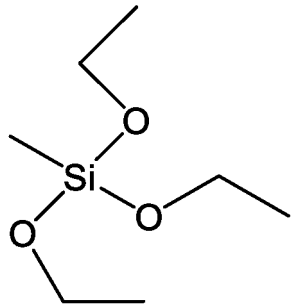
[0094] Besonders stabile Filme, d.h. Färbungen mit besonders guten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn im Verfahren ein Mittel (a) eingesetzt wurde, welches mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält, in welcher der Rest k für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht der Rest m für die Zahl 0.

[0095] Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung besonders gut geeignete organische Siliciumverbindungen der Formel (IV) sind

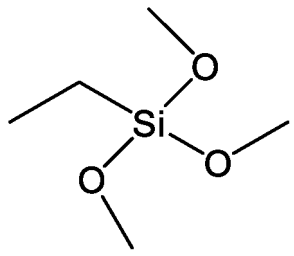
- Methyltrimethoxysilan



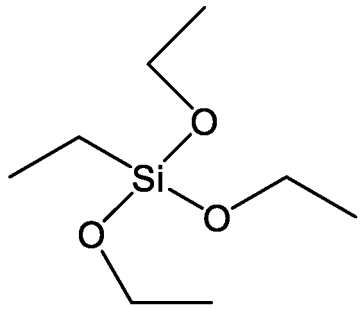
- Methyltriethoxysilan



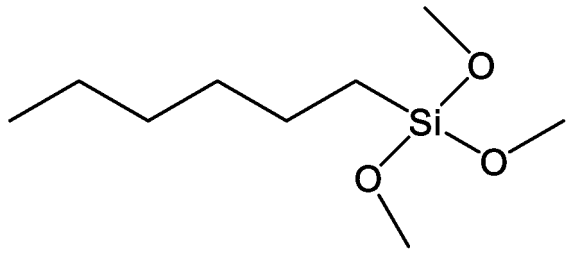
- Ethyltrimethoxysilan



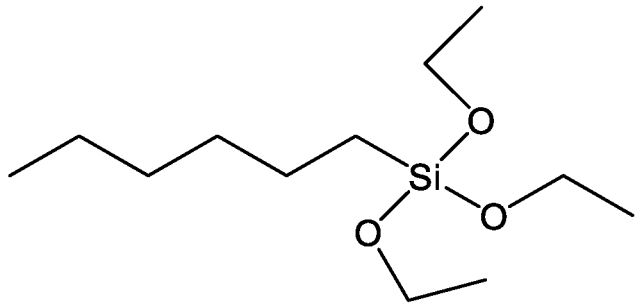
- Ethyltriethoxysilan



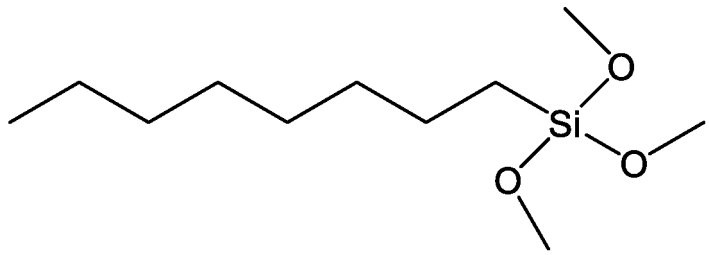
- n-Hexyltrimethoxysilan



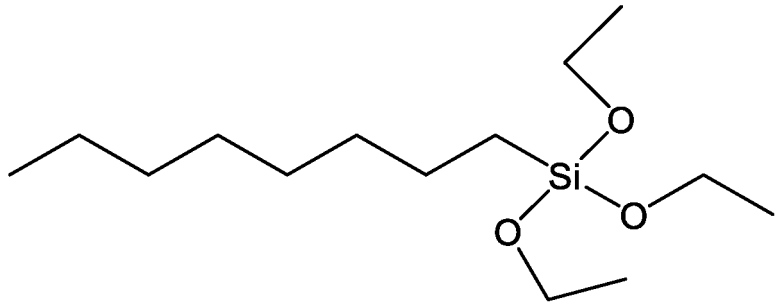
- n-Hexyltriethoxysilan



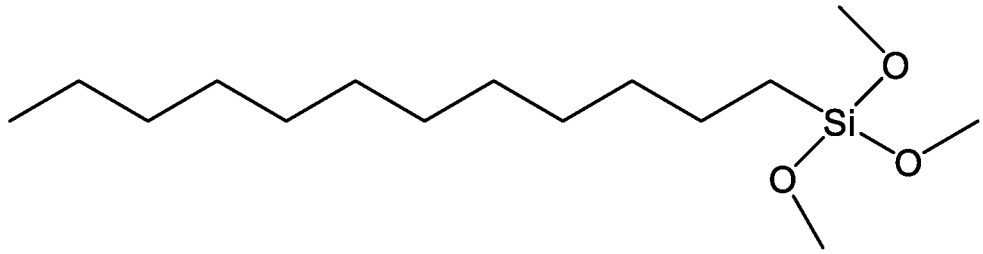
- n-Octyltrimethoxysilan



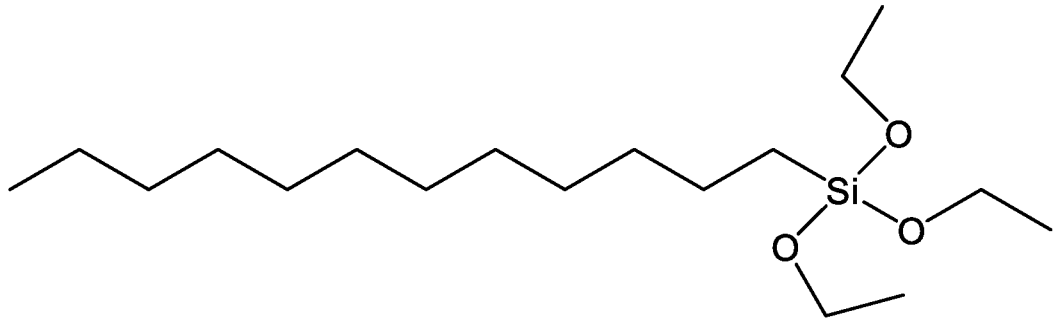
- n-Octyltriethoxysilan



- n-Dodecyltrimethoxysilan und/oder



- n-Dodecyltriethoxysilan.



n-Octadecyltrimethoxysilan und/oder n-Octadecyltriethoxysilan.

[0096] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- Methyltrimethoxysilan
- Methyltriethoxysilan
- Ethyltrimethoxysilan
- Ethyltriethoxysilan
- Propyltrimethoxysilan
- Propyltriethoxysilan
- Hexyltrimethoxysilan
- Hexyltriethoxysilan
- Octyltrimethoxysilan
- Octyltriethoxysilan
- Dodecyltrimethoxysilan

- Dodecyltriethoxysilan
- Octadecyltrimethoxysilan und/oder
- Octadecyltriethoxysilan.

[0097] Bei den zuvor beschriebenen organischen Siliciumverbindungen handelt es sich um reaktive Verbindungen. In diesem Zusammenhang hat es sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - eine oder mehrere organische Siliciumverbindungen (a1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% enthält.

[0098] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - eine oder mehrere organische Siliciumverbindungen (a1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% enthält.

[0099] Zur Erzielung von besonders guten Färbeergebnissen ist es insbesondere von Vorteil, die organische Siliciumverbindungen der Formel (I) und/oder (II) in bestimmten Mengenbereichen im Mittel (a) einzusetzen. Besonders bevorzugt enthält das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - ein oder mehrere organische Siliciumverbindungen der Formel (I) und/oder (II) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%.

[0100] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - eine oder mehrere organische Siliciumverbindungen der Formel (I) und/oder (II) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-% enthält.

[0101] Weiterhin hat es sich als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn auch das oder die organische Siliciumverbindungen der Formel (IV) in bestimmten Mengenbereichen im Mittel (a) enthalten sind. Besonders bevorzugt enthält das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - eine oder mehrere organische Siliciumverbindungen der Formel (IV) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 4 bis 9 Gew.-%.

[0102] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - eine oder mehrere organische Siliciumverbindungen der Formel (IV) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 3,2 bis 10 Gew.-% enthält.

[0103] Im Zuge der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass auf dem keratinischen Material auch dann besonders stabile und gleichmäßige Filme erhalten werden konnten, wenn das Mittel (a) zwei strukturell voneinander verschiedene organische Siliciumverbindungen enthält.

[0104] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens zwei strukturell voneinander verschiedene organische Siliciumverbindungen enthält.

[0105] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass auf dem keratinischen Material ein Mittel (a) angewendet wird, welches mindestens eine organische Siliciumverbindungen der Formel (I) und mindestens eine organische Siliciumverbindungen der Formel (IV) enthält.

[0106] In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass auf dem keratinischen Material ein Mittel (a) 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 (IV) enthält, welche aus der Gruppe bestehend aus Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan und Hexyltriethoxysilan ausgewählt ist.

[0107] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - enthält:

- 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens einer ersten organischen Siliciumverbindung (a1) die ausgewählt ist aus der Gruppe aus (3-Aminopropyl)trimethoxysilan, (3-Aminopropyl)triethoxysilan, (2-Aminoethyl)trimethoxysilan, (2-Aminoethyl)triethoxysilan, (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan, (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan, und

- 3,2 bis 10 Gew.-% mindestens einer zweiten organischen Siliciumverbindung (a1) die ausgewählt ist aus der Gruppe aus Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Hexyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan, Dodecyltriethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan und Octadecyltriethoxysilan.

[0108] Im Rahmen dieser Ausführungsform enthält das Mittel (a) eine oder mehrere organischen Siliciumverbindungen einer ersten Gruppe in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 3 Gew.-%. Die organischen Siliciumverbindungen dieser ersten Gruppe sind ausgewählt aus der Gruppe aus (3-Aminopropyl)trimethoxysilan, (3-Aminopropyl)triethoxysilan, (2-Aminoethyl)trimethoxysilan, (2-Aminoethyl)triethoxysilan, (3-Dimethylaminopropyl) trimethoxysilan, (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und/oder (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.

[0109] Im Rahmen dieser Ausführungsform enthält das Mittel (a) eine oder mehrere organischen Siliciumverbindungen einer zweiten Gruppe in einer Gesamtmenge von 3,2 bis 10 Gew.-%. Die organischen Siliciumverbindungen dieser zweiten Gruppe sind ausgewählt aus der Gruppe aus Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Hexyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan, Dodecyltriethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan und Octadecyltriethoxysilan.

[0110] Bereits der Zusatz geringer Wassermengen führt bei organischen Siliciumverbindungen mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe zur Hydrolyse. Die Hydrolyseprodukte und/oder organischen Siliciumverbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe können in einer Kondensationsreaktion miteinander reagieren. Aus diesem Grund können sowohl die siliciumorganischen Verbindungen mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe als auch deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte in dem Mittel (a) enthalten sein. Bei Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe können sowohl die organischen Siliciumverbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe als auch deren Kondensationsprodukte in dem Mittel (a) enthalten sein.

[0111] Unter einem Kondensationsprodukt wird ein Produkt verstanden, dass durch Reaktion von mindestens zwei organischen Siliciumverbindungen mit jeweils mindestens einer Hydroxylgruppen oder hydrolysierbaren Gruppen 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.

[0112] Ganz besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn in dem Verfahren organischen Siliciumverbindungen der Formel (I) und/oder (II) eingesetzt wurden. Da wie bereits zuvor beschrieben bereits bei Spuren von Feuchtigkeit eine Hydrolyse/Kondensation einsetzt, sind auch die Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte der organischen Siliciumverbindungen (I) und/oder (II) von dieser Ausführungsform mit umfasst.

Erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein
Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens (a2)

[0113] Bei der Anwendung des Mittels (a) auf dem keratinischen Material werden zunächst die organische(n) Siliciumverbindung(en) (a1), die vorzugsweise eine oder mehrere Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfassen, in Anwesenheit des Wassers hydrolysiert und oligomerisiert oder polymerisiert. Die auf diese Weise entstehenden Hydrolyseprodukte oder Oligomere besitzen eine besonders hohe Affinität zur Oberfläche des keratinischen Materials. Sind gleichzeitig farbgebende Verbindungen in dem Mittel (a) vorhanden, werden diese in die entstehenden Oligomere oder Polymere integriert und es bildet sich ein gefärbter Film. Im Anschluss an die Anwendung des Mittels (a) wird nun das Mittel (b) appliziert, wobei das in diesem Mittel (b) enthaltene Versiegelungsreagenz den gefärbten Film versiegelt. Durch die sukzessive Anwendung der Mittel (a) und (b) entsteht eine Färbung, die gegenüber äußeren Einflüssen besonders widerstandfähig ist.

[0114] Als erfindungswesentlichen Bestandteil (a2) enthält das in dem Färbeverfahren angewendete Mittel (a) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens.

[0115] Die Substratplättchen 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 Substratplättchen eine möglichst einheitliche Dicke auf.

[0116] Durch die geringe Dicke der Substratplättchen weist das Pigment ein besonders hohes Deckvermögen auf.

[0117] Die Substratplättchen sind 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.

[0118] 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.

[0119] 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 vordispergiert.

[0120] Die Substratplättchen können aus jedem Material, das in Plättchenform gebracht werden kann, aufgebaut sein.

[0121] 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.

[0122] 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 Aluminiumbronzen und Messing. Bevorzugte Metalle sind Aluminium, Kupfer, Silber und Gold. Bevorzugte Substratplättchen sind Aluminiumplättchen und Messingplättchen, wobei Substratplättchen aus Aluminium besonders bevorzugt sind.

[0123] 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.

[0124] Die Substratplättchen aus Metall oder Metalllegierung können passiviert sein, beispielsweise durch Eloxieren (Oxidschicht) oder Chromatieren.

[0125] Unbeschichtete lentikulare Substratplättchen, insbesondere solche aus Metall oder Metalllegierung, reflektieren das einfallende Licht in hohem Maße und erzeugen einen Hell-Dunkel-Flop, aber keinen Farbeindruck.

[0126] Ein Farbeindruck kann beispielsweise aufgrund optischer Interferenzeffekte erzeugt werden. Derartige Pigmente können auf mindestens einfach beschichteten Substratplättchen beruhen. Diese zeigen Interferenzeffekte durch Überlagerung von verschieden gebrochenen und reflektierten Lichtstrahlen.

[0127] Entsprechend sind bevorzugte Pigmente, Pigmente auf Basis eines beschichteten lentikularen Substratplättchens. Das Substratplättchen weist vorzugsweise mindestens eine Beschichtung B aus einem hochbrechenden Metalloxid mit einer Beschichtungsdicke von mindestens 50 nm auf. Zwischen der Beschichtung B und der Oberfläche des Substratplättchens befindet sich vorzugsweise noch eine Beschichtung A. Gegebenenfalls befindet sich auf der Schicht B eine weitere Beschichtung C, die von der darunterliegenden Schicht B verschieden ist.

[0128] Als Materialien für die Beschichtungen A, B und C eignen sich alle Substanzen, die filmartig und dauerhaft auf die Substratplättchen aufgebracht werden können und, im Fall der Schichten A und B, die erforderlichen optischen Eigenschaften aufweisen. Allgemein ist eine Beschichtung eines Teils der Oberfläche der Substratplättchen ausreichend, um ein Pigment mit einem glänzenden Effekt zu erhalten. So können beispielsweise lediglich die obere und/oder untere Seite der Substratplättchen beschichtet sein, wobei die Seitenfläche (n) ausgespart sind. Vorzugsweise ist die gesamte Oberfläche der gegebenenfalls passivierten Substratplättchen, einschließlich der Seitenflächen, von Beschichtung B bedeckt. Die Substratplättchen sind also vollständig von Beschichtung B umhüllt. Dies verbessert die optischen Eigenschaften des Pigments und erhöht die mechanische und chemische Belastbarkeit der Pigmente. Das Vorstehende gilt auch für die Schicht A und vorzugsweise auch für die Schicht C, falls vorhanden.

[0129] Obwohl jeweils mehrere Beschichtungen A, B und/oder C vorhanden sein können, weisen die beschichteten Substratplättchen vorzugsweise jeweils nur eine Beschichtung A, B und, falls vorhanden, C auf.

[0130] Die Beschichtung B ist aus mindestens einem hochbrechenden Metalloxid aufgebaut. Hochbrechende Materialien weisen einen Brechungsindex von mindestens 1,9, bevorzugt mindestens 2,0 und besonders bevorzugt mindestens 2,4 auf. Vorzugsweise umfasst die Beschichtung B mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-% an hochbrechenden Metalloxid(en).

[0131] Die Beschichtung B weist eine Dicke von mindestens 50 nm auf. Vorzugsweise beträgt die Dicke von Beschichtung B nicht mehr als 400 nm, besonders bevorzugt höchstens 300 nm.

[0132] Für Beschichtung B geeignete hochbrechende Metalloxide sind vorzugsweise selektiv lichtabsorbierende (d.h. farbige) Metalloxide, wie beispielsweise Eisen(III)oxid (α- und γ-Fe2O3, rot), Cobalt(II)oxid (blau), Chrom(III)oxid (grün),Titan(III)oxid (blau, liegt üblicherweise im Gemisch mit Titanoxynitriden und Titannitriden vor) und Vanadium(V)oxid (orange) sowie deren Gemische. Es eignen sich auch farblose hochbrechende Oxide wie Titandioxid und/oder Zirkonoxid.

[0133] Beschichtung B kann einen selektiv absorbierenden Farbstoff enthalten, vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Beschichtung B. Geeignet sind organische und anorganische Farbstoffe, die sich stabil in eine Metalloxidbeschichtung einbauen lassen.

[0134] Die Beschichtung A weist vorzugsweise mindestens ein niedrigbrechendes Metalloxid und/oder Metalloxidhydrat auf. Vorzugsweise umfasst Beschichtung A mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-% niedrigbrechendes Metalloxid(hydrat). Niedrigbrechende Materialien weisen einen Brechungsindex von höchstens 1,8, bevorzugt höchstens 1,6 auf.

[0135] Zu den niedrigbrechenden Metalloxiden, die für die Beschichtung A geeignet sind, zählen beispielsweise Silicium(di)oxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Boroxid, Germaniumoxid, Manganoxid, Magnesiumoxid und deren Gemische, wobei Siliciumdioxid bevorzugt ist. Die Beschichtung A weist bevorzugt eine Dicke von 1 bis 100 nm, besonders bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere bevorzugt 5 bis 20 nm, auf.

[0136] Ein besonders bevorzugtes Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchen umfasst neben einem lentikularen Substratplättchen aus Aluminium nur eine Beschichtung A aus Siliciumdioxid.

[0137] Vorzugsweise beträgt der Abstand zwischen der Oberfläche der Substratplättchen und der inneren Oberfläche einer Beschichtung B höchstens 100 nm, besonders bevorzugt höchstens 50 nm, insbesondere

bevorzugt höchstens 20 nm. Dadurch, dass die Dicke von Beschichtung A und somit der Abstand zwischen der Oberfläche der Substratplättchen und Beschichtung B im oben angegebenen Bereich liegt, kann sichergestellt werden, dass die Pigmente ein hohes Deckvermögen aufweisen.

[0138] Weist das Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens nur eine Schicht A auf, ist es bevorzugt, dass das Pigment ein lentikulares Substratplättchen aus Aluminium und eine Schicht A aus Siliciumdioxid aufweist. Weist das Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens eine Schicht A und eine Schicht B auf, ist es bevorzugt, dass das Pigment ein lentikulares Substratplättchen aus Aluminium, eine Schicht A aus Siliciumdioxid und eine Schicht B aus Eisenoxid aufweist.

[0139] Alternativ zu einem Metalloxid kann Schicht B eine Metallpartikelträgerschicht mit auf der Oberfläche der Metallpartikelträgerschicht aufgebrachten Metallpartikeln umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform bedecken die Metallpartikel direkt einen Teil der Metallpartikelträgerschicht. In dieser Ausführungsform weist das Effektpigment Bereiche auf, in denen sich keine Metallpartikel befinden, d.h. Bereiche, die nicht mit den Metallpartikeln bedeckt sind.

[0140] Die Metallpartikelträgerschicht eine Metallschicht und/oder eine Metalloxidschicht umfassen.

[0141] Wenn die Metallpartikelträgerschicht eine Metallschicht und eine Metalloxidschicht umfasst, ist die Anordnung dieser Schichten nicht limitiert.

[0142] Es ist bevorzugt, dass die Metallpartikelträgerschicht wenigstens eine Metallschicht umfasst. Es ferner bevorzugt, dass die Metallschicht ein Element ausgewählt aus Zinn (Sn), Palladium (Pd), Platin (Pt) und Gold (Au) aufweist.

[0143] Die Metallschicht kann beispielsweise durch Zugabe von Alkali zu einer das Metall enthaltenden Metallsalzlösung gebildet werden.

[0144] Enthält die Metallpartikelträgerschicht eine Metalloxidschicht, umfasst diese vorzugsweise kein Siliciumdioxid. Die Metalloxidschicht enthält vorzugsweise ein Oxid von mindestens einem Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus von Mg (Magnesium), Sn (Zinn), Zn (Zink), Co (Kobalt), Ni (Nickel), Fe (Eisen), Zr (Zirkonium), Ti (Titan) und Ce (Cer). Besonders bevorzugt enthält die Metallpartikelträgerschicht iii) in Form einer Metalloxidschicht ein Metalloxid von Sn, Zn, Ti und Ce.

[0145] Die Herstellung der Metallpartikelträgerschicht in Form einer Metalloxidschicht kann beispielsweise durch Hydrolyse eines Alkoxids eines Metalls, das das Metall des Metalloxids bildet, in einem Sol-Gel Verfahren erfolgen.

[0146] Die Dicke der Metallschicht beträgt vorzugsweise nicht mehr als 30 nm.

[0147] Die Metallpartikel können wenigstens ein Element umfassen, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium (Al), Titan (Ti), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silber (Ag), Zinn (Sn), Platin (Pt), Gold (Au) und deren Legierungen. Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Metallpartikel wenigstens ein Element ausgewählt aus Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und Silber (Ag) aufweisen.

[0148] Der durchschnittliche Partikeldurchmesser der Metallpartikel beträgt vorzugsweise nicht mehr als 50 nm, mehr bevorzugt nicht mehr als 30 nm. Der Abstand zwischen den Metallpartikeln beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 nm.

[0149] Als Verfahren zur Bildung der Metallpartikel eignen sich Vakuumverdampfung, Sputtern, Chemical Vapor Deposition (CVD), stromloses Plattieren oder dergleichen. Von diesen Verfahren ist das stromlose Plattieren besonders bevorzugt.

[0150] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Pigmente eine weitere Beschichtung C aus einem Metalloxid(hydrat), die von der darunterliegenden Beschichtung B verschieden ist, auf. Geeignete Metalloxide sind beispielsweise Silicium(di)oxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Zinkoxid, Zinnoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Eisen(III)oxid und Chrom(III)oxid. Bevorzugt ist Siliciumdioxid.

[0151] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Pigmente eine weitere Beschichtung C aus einem Metalloxid(hydrat), die von der darunterliegenden Beschichtung B verschieden ist, auf. Geeignete Metalloxide sind beispielsweise Silicium(di)oxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Zinkoxid, Zinnoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Eisen(III)oxid und Chrom(III)oxid. Bevorzugt ist Siliciumdioxid.

[0152] Die Beschichtung C weist vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 500 nm, besonders bevorzugt 50 bis 300 nm auf. Durch das Vorsehen der Beschichtung C, beispielsweise auf Basis von TiO_2, kann eine bessere Interferenz erzielt werden, wobei ein hohes Deckvermögen gewährleistet bleibt.

[0153] Die Schichten A und C dienen insbesondere als Korrosionsschutz als auch der chemischen und physikalischen Stabilisierung. Besonders bevorzugt enthalten die Schichten A und C sind Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, die nach dem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht werden. Dieses Verfahren umfasst das Dispergieren der unbeschichteten lentikularen Substratplättchen oder der bereits mit Schicht A und/oder Schicht B beschichteten lentikularen Substratplättchen in einer Lösung eines Metallalkoxids wie Tetraethylorthosilikat oder Aluminiumtriisopropanolat (üblicherweise in einer Lösung von organischem Lösungsmittel oder einer Mischung von organischem Lösungsmittel und Wasser mit mindestens 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel wie ein C1 bis C4-Alkohol), und Zugabe einer schwachen Base oder Säure zur Hydrolysierung des Metallalkoxids, wodurch ein Film des Metalloxids auf der Oberfläche der (beschichteten) Substratplättchen entsteht.

[0154] Die Schicht B kann beispielsweise durch hydrolytische Zersetzung einer oder mehrerer organischer Metallverbindungen und/oder durch Fällung eines oder mehrerer gelöster Metallsalze sowie eine ggf. anschließende Nachbehandlung (zum Beispiel Überführen einer gebildeten hydroxidhaltigen Schichten in die Oxidschichten durch Tempern) hergestellt werden.

[0155] Obwohl jede der Beschichtungen A, B und/oder C aus einem Gemisch von zwei oder mehreren Metalloxid(hydrat)en aufgebaut sein kann, ist jede der Beschichtungen vorzugsweise aus einem Metalloxid(hydrat) aufgebaut.

[0156] Die Pigmente auf Basis von beschichteten lentikularen Substratplättchen weisen vorzugsweise eine Dicke von 70 bis 500 nm, besonders bevorzugt 100 bis 400 nm, insbesondere bevorzugt 150 bis 320 nm, beispielsweise 180 bis 290 nm, auf. Aufgrund der geringen Dicke der Substratplättchen weist das Pigment ein besonders hohes Deckvermögen auf. Die geringe Dicke der beschichteten Substratplättchen wird insbesondere dadurch erzielt, dass die Dicke der unbeschichteten Substratplättchen gering ist, aber auch dadurch, dass die Dicken der Beschichtungen A und, falls vorhanden, C auf einen möglichst kleinen Wert eingestellt werden. Die Dicke von Beschichtung B bestimmt den Farbeindruck des Pigments.

[0157] Die Haftung und Abriebbeständigkeit von Pigmenten auf Basis von beschichteten lentikularen Substratplättchen im keratinischen Material kann deutlich erhöht werden, in dem die äußerste Schicht, je nach Aufbau Schicht A, B oder C, zusätzlich durch organische Verbindung wie Silane, Phosphorsäureester, Titanate, Borate oder Carbonsäuren modifiziert wird. Dabei sind die organischen Verbindungen an die Oberfläche der äußersten, vorzugsweise Metalloxid-haltigen, Schicht A, B oder C gebunden. Die äußerste Schicht bezeichnet die Schicht, die räumlich am weitesten von dem lentikularen Substratplättchen entfernt ist. Bei den organischen Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um funktionelle Silanverbindungen, die an die Metalloxid-haltige Schicht A, B oder C binden können. Hierbei kann es sich entweder um mono- als auch um bifunktionelle Verbindungen handeln. Beispiele für bifunktionelle organische Verbindungen sind Methacryloxypropenyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxy- propyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 2-Acryloxyethyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxy- propyltris(propoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris (butoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxy)silan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylethyl- dichlorsilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Phenylvinyldiethoxysilan, oder Phenylallyldichlorsilan. Des Weiteren kann eine Modifizierung mit einem monofunktionellen Silan, insbesondere eines Alkylsilans oder Arylsilans, erfolgen. Dieses weist nur eine funktionelle Gruppe auf, welche kovalent an die Oberfläche Pigments auf Basis von beschichteten lentikularen Substratplättchens (d.h. an die äußerste Metalloxid-haltige Schicht) oder, bei nicht ganz vollständiger Bedeckung, an die Metalloberfläche anbinden kann. Der Kohlenwasserstoffrest des Silans weist vom Pigment weg. Je nach der Art und Beschaffenheit des Kohlenwasserstoffrests des Silans wird ein unterschiedlicher Grad der Hydrophobierung des Pigments erreicht. Beispiele für solche Silane sind Hexadecyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, etc. Besonders bevorzugt sind Pigmente auf Basis von Siliciumdioxid-beschichteten Aluminiumsubstratplättchen mit

einem monofunktionellen Silan oberflächenmodifiziert. Besonders bevorzugt sind Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hecadecyltrimethoxysilan sowie Hecadecyltriethoxysilan. Durch die veränderten Oberflächeneigenschaften / Hydrophobierung kann eine Verbesserung bezüglich Haftung, Abriebfestigkeit und Ausrichtung in der Anwendung erzielt werden.

[0158] Es hat sich gezeigt, dass Pigmente, auf Basis von lentikularen Substratplättchen, mit einer solchen Oberflächenmodifikation auch eine bessere Kompatibilität mit den eingesetzten siliciumorganischen Verbindungen und/oder deren Kondensations- oder Polymerisationsprodukten zeigen.

[0159] Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - ein oder mehrere Pigmente auf Basis eines lentikularen Substratplättchens in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

[0160] Pigmente auf Basis eines lentikularen Substratplättchens sind beispielsweise von der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH erhältlich.

[0161] Färbungen mit Pigmenten auf Basis von lentikularen Substratplättchen weisen aufgrund deren regelmäßigen Struktur eine hohe Reib- und Waschechtheit auf und führen zu einer optimalen Grauabdeckung.

Zweite farbgebende Verbindung (a3)

[0162] Als dritten erfindungswesentlichen Bestandteil enthält das Mittel (a) eine zweite farbgebende Verbindung (a3). Diese ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Pigmente.

[0163] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine zweite farbgebende Verbindung (a3) aus der Gruppe der Pigmente umfasst.

[0164] Unter Pigmenten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden farbgebende Verbindungen verstanden, welche bei 25 °C in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 0,5 g/L, bevorzugt von weniger als 0,1 g/L, noch weiter bevorzugt von weniger als 0,05 g/L besitzen. Die Wasserlöslichkeit kann beispielsweise mittels der nachfolgend beschriebenen Methode erfolgen: 0,5 g des Pigments werden in einem Becherglas abgewogen. Ein Rührfisch wird hinzugefügt. Dann wird ein Liter destilliertes Wasser hinzugegeben. Dieses Gemisch wird unter Rühren auf einem Magnetrührer für eine Stunde auf 25 °C erhitzt. Sind in der Mischung nach diesem Zeitraum noch ungelöste Bestandteile des Pigments sichtbar, so liegt die Löslichkeit des Pigments unterhalb von 0,5 g/L. Sofern sich die Pigment-Wasser-Mischung aufgrund der hohen Intensität des gegebenenfalls feindispergiert vorliegenden Pigments nicht visuell beurteilten 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.

[0165] Geeignete Farbpigmente können anorganischen und/oder organischen Ursprungs sein.

[0166] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine zweite farbgebende Verbindung (a3) aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Pigmente enthält.

[0167] 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.

[0168] 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 (CI77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510) und/oder Carmine (Cochineal).

[0169] Erfindungsgemäß ebenfalls besonders bevorzugte zweite farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente sind farbige Perlglanzpigmente. Diese basieren üblicherweise auf Mica- und/oder Glimmerbasis und können mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sein. Glimmer gehört zu den Schicht-Silicaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Silicate sind Muscovit, Phlogopit, Paragonit, Biotit, Lepidolith und Margarit. Zur Herstellung der Perlglanzpigmente in Verbindung mit Metalloxiden wird der Glimmer, überwiegend Muscovit oder Phlogopit, mit einem Metalloxid beschichtet.

[0170] 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.

[0171] Ebenfalls bevorzugte Pigmente auf Glimmerbasis sind mit Metalloxid beschichtete synthetisch hergestellte Glimmerplättchen, insbesondere basierend auf synthetischem Fluorphlogopit (INCI: Synthetic Fluorphlogopite). Die synthetischen Fluorphlogopitplättchen sind beispielsweise mit Zinnoxid, Eisenoxid(en) und/oder Titandioxid beschichtet. Die Metalloxidschichten können ferner Pigmente wie Eisen(III)-hexacyanidoferrat (II/III) oder Karminrot aufweisen. Solche Glimmerpigmente sind beispielsweise unter der Bezeichnung SYNCRYSTAL von Eckart erhältlich.

[0172] Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens ein anorganisches Pigment als zweite farbgebende Verbindung (a3) enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbigen Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind.

[0173] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine zweite farbgebende Verbindung (a3) enthält, die ausgewählt ist aus Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit einem oder mehreren Metalloxiden aus der Gruppe aus Titandioxid (CI 77891), schwarzem Eisenoxid (CI 77499), gelbem Eisenoxid (CI 77492), rotem und/oder braunem Eisenoxid (CI 77491, CI 77499), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Chromoxid (CI 77288) und/oder Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510) beschichtet sind.

[0174] 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® und SynCrystal von der Firma Eckart Cosmetic Colors und Sunshine® von der Firma Sunstar erhältlich.

[0175] 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)

Colorona SynCopper, Merck, Synthetic Fluorphlogopite (and) Iron Oxides

Colorona SynBronze, Merck, Synthetic Fluorphlogopite (and) Iron Oxides

[0176] 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.

Xirona Le Rouge, Merck, Iron Oxides (and) Silica

[0177] 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

[0178] Ebenfalls besonders bevorzugte Pigmente mit der Handelsbezeichnung Flamenco® sind beispielsweise:

Flamenco® Summit Turquoise T30D, BASF, Titanium Dioxide (and) Mica

Flamenco® Super Violet 530Z, BASF, Mica (and) Titanium Dioxide

[0179] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann Mittel (a) auch ein oder mehrere farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der organischen Pigmente als zweite farbgebende Verbindung (a3) enthalten.

[0180] Bei den 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-pyrrolopyorrol-, Indigo-, Thioindido, Dioxazin-, und/oder Triarylmethan-Verbindungen ausgewählt sein können.

[0181] 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.

[0182] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens ein organisches Pigment als zweite farbgebende Verbindung (a3) enthält, das 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.

[0183] 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, Calciumborosilkat, Calciumaluminiumborosilikat oder auch Aluminium sein können.

[0184] Als Farblack kann beispielsweise der Alizarin-Farblack eingesetzt werden.

[0185] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die als zweite farbgebende Verbindug (a3) eingesetzten Pigmente eine bestimmte Teilchengröße aufweisen. Diese Teilchengröße führt einerseits zu einer gleichmäßigen Verteilung der Pigmente in dem gebildeten Polymerfilm und vermeidet andererseits ein raues Haar- oder Hautgefühl nach dem Auftragen des kosmetischen Mittels (a). 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.

[0186] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) - eine zweite farbgebende Verbindung in Form von Pigmenten in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 8 Gew.%, weiter bevorzugt von 0,2 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 4,5 Gew.-% enthält.

[0187] Alternativ oder zusätzlich zu den Pigmenten kann die zweite farbgebende Verbindung (a3) einen direktziehenden Farbstoff umfassen.

[0188] Es kann beispielsweise bevorzugt sein, dass das Mittel (a) ferner mindestens eine farbgebende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffen enthält.

[0189] Alternativ kann bevorzugt sein, dass das Mittel (b) neben dem Versiegelungsreagenz (b1) ferner mindestens eine farbgebende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten und/oder direktziehenden Farbstoffen enthält.

[0190] 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 g/L.

[0191] Direktziehende Farbstoffe können in anionische, kationische und nichtionische direktziehende Farbstoffe unterteilt werden.

[0192] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) ferner mindestens einen anionischen, kationischen und/oder nichtionischen direktziehenden Farbstoff enthält.

[0193] Geeignete kationische direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 16, Basic Blue 347 (Cationic Blue 347 / Dystar), HC Blue No. 16, Basic Blue 99, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Basic Yellow 57, Basic Yellow 87, Basic Orange 31, Basic Red 51 Basic Red 76

[0194] Als nichtionische direktziehende Farbstoffe können beispielsweise nichtionische Nitro- und Chinonfarbstoffe und neutrale Azofarbstoffe eingesetzt werden. Geeignete nichtionische direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 11, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9 bekannten Verbindungen, sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(2-hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1 -methylbenzol, 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl) -amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

[0195] Anionische direktziehende Farbstoffe werden auch als Säurefarbstoffe bezeichnet. Unter Säurefarbstoffen werden direktziehende Farbstoffe verstanden, die mindestens eine Carbonsäuregruppierung (-COOH) und/oder eine Sulfonsäuregruppierung ($-SO_3H$) besitzen. In Abhängigkeit vom pH-Wert liegen die protonierten Formen (-COOH, $-SO_3H$) der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppierungen mit ihren deprotonierten Formen (-COO-, $-SO_3$-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. Die Säurefarbstoffe können auch in Form ihrer Natriumsalze und/oder ihrer Kaliumsalze eingesetzt werden.

[0196] Die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 0,5 g/L und sind daher nicht als Pigmente anzusehen. Bevorzugt besitzen die Säurefarbstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen eine Löslichkeit in Wasser (760 mmHg) bei 25 °C von mehr als 1 g/L.

[0197] 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.

[0198] 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.

[0199] Als besonders gut geeignete Säurefarbstoffe können beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen aus der folgenden Gruppe ausgewählt werden: Acid Yellow 1 (D&C Yellow 7, Citronin A, Ext. D&C Yellow No. 7, Japan Yellow 403,CI 10316, COLIPA n° B001), Acid Yellow 3 (COLIPA n° : C 54, D&C Yellow N° 10, Quinoline Yellow, E104, Food Yellow 13), Acid Yellow 9 (CI 13015), Acid Yellow 17 (CI 18965), Acid Yellow 23

(COLIPA n° C 29, Covacap Jaune W 1100 (LCW), Sicovit Tartrazine 85 E 102 (BASF), Tartrazine, Food Yellow 4, Japan Yellow 4, FD&C Yellow No. 5), Acid Yellow 36 (CI 13065), Acid Yellow 121 (CI 18690), Acid Orange 6 (CI 14270), Acid Orange 7 (2-Naphthol orange, Orange II, CI 15510, D&C Orange 4, COLIPA n° filmbilC015), Acid Orange 10 (C.I. 16230; Orange G sodium salt), Acid Orange 11 (CI 45370), Acid Orange 15 (CI 50120), Acid Orange 20 (CI 14600), Acid Orange 24 (BROWN 1;CI 20170; KATSU201;nosodiumsalt;Brown No.201; RESORCIN BROWN; ACID ORANGE 24;Japan Brown 201; D & C Brown No.1), Acid Red 14 (C.I.14720), Acid Red 18 (E124, Red 18; CI 16255), Acid Red 27 (E 123, CI 16185, C-Rot 46, Echtrot 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, Erythtosine, 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.

[0200] Die Wasserlöslichkeit der anionischen direktziehenden Farbstoffe kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 0,1 g des anionischen direktziehenden Farbstoffes werden in ein Becherglas gegeben. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben. Dann werden 100 ml Wasser hinzugefügt. Diese Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Sind noch ungelöste Reste vorhanden, wird die Wassermenge - beispielsweise in Schritten von 10 ml - erhöht. Es wird solange Wasser zugegeben, bis sich die eingesetzte Farbstoffmenge komplett gelöst hat. Sofern sich die Farbstoff-Wasser-Mischung aufgrund der hohen Intensität des Farbstoffes nicht visuell beurteilten 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 g/L.

[0201] 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).

[0202] Acid Yellow 3 ist ein Gemisch der Natriumsalze von Mono- und Disulfonsäuren von 2-(2-Chinolyl)-1 H-indene-1,3(2H)-dion und besitzt eine Wasserlöslichkeit von 20 g/L (25 °C).

[0203] Acid Yellow 9 ist das Dinatriumsalz der 8-Hydroxy-5,7-dinitro-2-naphthalenesulfonsäure, seine Wasserlöslichkeit liegt oberhalb von 40 g/L (25 °C).

[0204] Acid Yellow 23 ist das Trinatriumsalz der4,5-Dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-((4-sulfophenyl)azo)-1H-pyrazole-3-carbonsäure und bei 25 °C gut in Wasser löslich.

[0205] Acid Orange 7 ist das Natriumsalz des 4-[(2-Hydroxy-1-naphthyl)azo]benzensulfonats. Seine Wasserlöslichkeit beträgt mehr als 7 g/L (25 °C).

[0206] 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.-%.

[0207] 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).

[0208] 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).

[0209] 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).

[0210] Ein ganz besonders bevorzugtes Verfahren ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anionischen direktziehenden Farbstoffe als zweite farbgebende Verbindung (a3) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus Acid Yellow 1, Acid Yellow 3, Acid Yellow 9, Acid Yellow 17, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, Acid Yellow 121, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 11, Acid Orange 15, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Acid Red 14, Acid Red, Acid Red 27, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 51, Acid Red 52, Acid Red 73, Acid Red 87, Acid Red 92, Acid Red 95, Acid Red 184, Acid Red 195, Acid Violet 43, Acid Violet 49, Acid Violet 50, Acid Blue 1, Acid Blue 3, Acid Blue 7, Acid Blue 104, Acid Blue 9, Acid Blue 62, Acid Blue 74, Acid Blue 80, Acid Green 3, Acid Green 5, Acid Green 9, Acid Green 22, Acid Green 25, Acid Green 50, Acid Black 1, Acid Black 52, Food Yellow 8, Food Blue 5, D&C Yellow 8, D&C Green 5, D&C Orange 10, D&C Orange 11, D&C Red 21, D&C Red 27, D&C Red 33, D&C Violet 2 und/oder D&C Brown 1.

pH-Wert des Mittels (a)

[0211] Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das Mittel (a) in Form eines wasserhaltigen Mittels konfektioniert wird, das auf einen alkalischen pH-Wert eingestellt wird.

[0212] Zur Einstellung des pH-Wertes kann das Mittel (a) mindestens ein Alkalisierungsmittel enthalten.

[0213] Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes können die Mittel (a) daher auch mindestens ein Alkalisierungsmittel enthalten. Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

[0214] Als Alkalisierungsmittel kann das Mittel (a) beispielsweise Ammoniak, Alkanolamine und/oder basische Aminosäuren enthalten.

[0215] Die in dem Mittel einsetzbaren Alkanolamine werden bevorzugt ausgewählt aus primären Aminen mit einem C_2-C_6-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

[0216] Besonders bevorzugte Alkanolamine werden ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als Alkalisierungsmittel ein Alkanolamin ausgewählt aus 2-Aminoethan-1-ol und/oder 2-Amino-2-methylpropan-1-ol enthält.

[0217] Als Aminosäure im Sinne der Erfindung gilt eine organische Verbindung, die in ihrer Struktur mindestens eine protonierbare Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder eine -SO_3H-Gruppe enthält. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α,-(alpha)-Aminocarbonsäuren und ω-Aminocarbonsäuren, wobei α,-Aminocarbonsäuren besonders bevorzugt sind.

[0218] Unter basischen Aminosäuren sind solche Aminosäuren zu verstehen, welche einen isoelektrischen Punkt pl von größer 7 besitzen.

[0219] Basische α-Aminocarbonsäuren enthalten mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können beide möglichen Enantiomere als spezifische Verbindung oder auch deren Gemische, insbesondere als Racemate, gleichermaßen eingesetzt werden. Es ist jedoch besonders vorteilhaft, die natürlich bevorzugt vorkommende Isomerenform, üblicherweise in L-Konfiguration, einzusetzen.

[0220] Die basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, besonders bevorzugt aus Arginin und Lysin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkalisierungsmittel um eine basische Aminosäure aus der Gruppe Arginin, Lysin, Ornithin und/oder Histidin handelt.

[0221] Darüber hinaus kann das Mittel weitere Alkalisierungsmittel, insbesondere anorganische Alkalisierungsmittel enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare, anorganische Alkalisierungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

[0222] Ganz besonders bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Ammoniak, 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, Arginin, Lysin, Ornithin, Histidin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Natriumsilicat, Natriummetasilicat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

[0223] Obwohl die Mittel (a) bevorzugt auf pH-Werte im alkalischen Bereich eingestellt werden, kann es dennoch prinzipiell notwendig sein, zur Feinjustierung des gewünschten pH-Wertes in geringen Mengen auch Acidifizierungsmittel einzusetzen. Erfindungsgemäß geeignete Acidifizierungsmittel sind beispielsweise Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure oder auch verdünnte Mineralsäuren (wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure).

[0224] Im Rahmen der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat es sich jedoch herausgestellt, dass die Gegenwart des Alkalisierungsmittels bzw. die Einstellung des alkalischen pH-Wertes für die Ausbildung von resistenten Filmen auf dem keratinischen Material essentiell ist. Die Gegenwart zu großer Mengen an Säuren kann sich hierbei negativ auf die Festigkeit der Filme auswirken. Aus diesem Grund hat es sich als bevorzugt herausgestellt, die Einsatzmengen an Säuren im Mittel (a) möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, wenn die Gesamtmenge der im Mittel (a) enthaltenen organischen und/oder anorganischen Säuren einen bestimmten Wert nicht überschreitet.

[0225] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der im Mittel (a) enthaltenen organischen Säuren aus der Gruppe aus Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure bei einem Gehalt unterhalb von 1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,7 Gew.-%, weiter bevorzugt unterhalb von 0,5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt unterhalb von 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 0,01 Gew.-% liegt.

[0226] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der im Mittel (a) enthaltenen anorganischen Säuren aus der Gruppe aus Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bei einem Gehalt unterhalb von 1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,7 Gew.-%, weiter bevorzugt unterhalb von 0,5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt unterhalb von 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 0,01 Gew.-% liegt.

[0227] Die zuvor angegebenen maximalen Gesamtmengen der im Mittel (a) enthaltenen Säuren ist hierbei immer auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) bezogen.

Mittel (b)

[0228] Das Verfahren zur Behandlung von keratinischen Material umfasst neben der Anwendung des Mittels (a) auch die Anwendung des Mittels (b). Das Mittel (b) ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Versiegelungsreagenz (b1) enthält.

[0229] Das Mittel (b) ist ein Nachbehandlungsmittel und die Anwendung des Mittels (b) auf das mit Mittel (a) behandelte keratinische Material führt dazu, dass die in dem Verfahren erzielten Färbungen haltbarer gemacht werden. Insbesondere kann durch Anwendung des Mittels (b) die Waschechtheit und die Reibechtheit der im Verfahren erhaltenen Färbungen verbessert werden.

[0230] Es ist bevorzugt, dass das Versiegelungsreagenz eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus filmbildenden Polymeren, Alkalisierungsmitteln, Acidifizierungsmittel und Mischungen daraus umfasst.

[0231] Es kann bevorzugt sein, dass das Versiegelungsreagenz ein filmbildendes Polymer umfasst.

[0232] Unter Polymeren werden Makromoleküle mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000 g/mol, bevorzugt von mindestens 2500 g/mol, besonders bevorzugt von mindestens 5000 g/mol, verstanden, welche aus gleichen, sich wiederholenden organischen Einheiten bestehen. Bei den Polymeren der vorliegenden Erfindung kann es sich um synthetisch hergestellte Polymere handeln, die durch Polymerisation eines Monomertyps oder durch Polymerisation verschiedener, strukturell voneinander unterschiedlicher Monomertypen hergestellt werden. Wird das Polymer durch Polymerisation eines Monomertyps hergestellt, spricht man von Homo-Polymeren. Werden strukturell unterschiedliche Monomertypen in der Polymerisation eingesetzt, wird das resultierende Polymer als Copolymer bezeichnet.

[0233] Das maximale Molekulargewicht des Polymers hängt von dem Polymerisationsgrad (Anzahl der polymerisierten Monomere) und der Ansatzgröße ab und wird durch die Polymerisationsmethode mitbestimmt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn das maximale Molekulargewicht des filmbildenden Polymers als Versiegelungsreagenz (b1) nicht mehr als 10^7 g/mol, bevorzugt nicht mehr als 10^6 g/mol und besonders bevorzugt nicht mehr als 10^5 g/mol beträgt.

[0234] Unter einem filmbildenden Polymer wird im Sinne der Erfindung ein Polymer verstanden, welches in der Lage ist, auf einem Substrat, beispielsweise auf einem keratinischen Material oder einer keratinischen Faser, einen Film auszubilden. Die Ausbildung eines Films kann beispielsweise durch Betrachtung des mit dem Polymer behandelten keratinischen Materials unter einem Mikroskop nachgewiesen werden.

[0235] Die filmbildenden Polymere (b1) im Mittel (b) können hydrophil oder hydrophob sein.

[0236] Im Rahmen einer ersten Ausführungsform kann es bevorzugt sein, im Mittel (b) mindestens ein hydrophobes, filmbildendes Polymer einzusetzen.

[0237] Unter einem hydrophoben Polymer wird ein Polymer verstanden, dass eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C (760 mmHg) von weniger als 1 Gew.-% besitzt.

[0238] Die Wasserlöslichkeit des filmbildenden, hydrophoben Polymers kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 1 g des Polymers werden in ein Becherglas gegeben. Mit Wasser wird auf 100 g aufgefüllt. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben, und die Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Sofern sich die Polymer-Wasser-Mischung aufgrund einer hohen Trübung des Gemisches nicht visuell beurteilten lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier ein Anteil an ungelöstem Polymer zurück, dann liegt die Löslichkeit des Polymers bei weniger als 1 Gew.-%.

[0239] Hier können insbesondere die Polymere des Acrylsäure-Typs, die Polyurethane, die Polyester, die Polyamide, die Polyharnstoffe, die Cellulose-Polymere, die Nitro-Cellulose-Polymere, die Silikon-Polymere, die Polymere des Acrylamid-Typs und die Polyisoprene genannt werden.

[0240] Besonders gut geeignete filmbildende, hydrophobe Polymere sind beispielsweise Polymere aus der Gruppe der Copolymere von Acrylsäure, der Copolymere der Methacrylsäure, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäureamiden, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons, der Copolymere des Vinylalkohols, der Copolymere des Vinylacetats, der Homopolymere oder Copolymere des Ethylens, der Homopolymere oder Copolymere des Propylens, der Homopolymere oder Copolymere des Styrens, der Polyurethane, der Polyester und/oder der Polyamide.

[0241] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophobes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Copolymere von Acrylsäure, der Copolymere der Methacrylsäure, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Estern, der Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäureamiden, der Homopolymere oder Copolymere von Methacrylsäure-Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons, der Copolymere des Vinylalkohols, der Copolymere des Vinylacetats, der Homopolymere oder Copolymere des Ethylens, der Homopolymere oder Copolymere des Propylens, der Homopolymere oder Copolymere des Styrens, der Polyurethane, der Polyester und/oder der Polyamide.

[0242] Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung haben sich insbesondere die filmbildenden hydrophoben Polymere als gut geeignet erwiesen, die aus der Gruppe der synthetischen Polymere, der durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymere oder der natürlichen Polymere ausgewählt werden.

[0243] Weitere besonders gut geeignete filmbildende hydrophobe Polymere können ausgewählt werden aus den Homopolymere oder Copolymeren von Olefinen, wie beispielsweise Cycloolefinen, Butadien, Isopren oder Styren, Vinylethern, Vinylamiden, den Estern oder Amiden von (Meth)Acrylsäure mit mindestens einer C_1-C_{20}-Alkylgruppe, einer Arylgruppe oder einer C_2-C_{10}-Hydroxyalkylgruppe.

[0244] Weitere filmbildende hydrophobe Polymere können ausgewählt sein aus den Homo- oder Copolymeren von Isooctyl(meth)acrylat , Isononyl(meth)acrylat , 2-Ethylhexyl(meth)acrylat , Lauryl(meth)acrylat) , Isopentyl(meth)acrylat , n-Butyl(meth)acrylat) , Isobutyl(meth)acrylat , Ethyl(meth)acrylat , Methyl(meth)acrylat , tert-Butyl(meth)acrylat , Stearyl(meth)acrylat , Hydroxyethyl-(meth)acrylat , 2-Hydroxypropyl(methacrylat , 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und/oder Gemischen hiervon.

[0245] Weitere filmbildende hydrophobe Polymere können ausgewählt sein aus den Homo- oder Copolymeren von (Meth)acrylamid , N-Alkyl(meth)acrylamiden, insbesondere solchen mit C2-C18 Alkylgruppen, wie beispielsweise N-Ethylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, le N-Octylacrylamid, N-Di(C1-C4)alkyl(meth)acrylamid.

[0246] Weitere bevorzugte anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C_1-C_6-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein geeignetes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyn® 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C_1-C_6-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure; geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20.

[0247] Auf dem Markt befindliche ganz besonders bevorzugte Polymere sind beispielsweise Aculyn® 22 (Acrylates/Steareth-20 Methacrylate Copolymer), Aculyn® 28 (Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer), Structure 2001® (Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer), Structure 3001® (Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer), Structure Plus® (Acrylates/Aminoacrylates C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer), Carbopol® 1342, 1382, Ultrez 20, Ultrez 21 (Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), Synthalen W 2000® (Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer) oder das Rohme und Haas vertriebene Soltex OPT (Acrylates/C12-22 Alkyl methacrylate Copolymer).

[0248] Als geeignete Polymere auf der Basis von Vinyl-Monomeren können beispielsweise genannt werden die Homo- und Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, des Vinylcaprolactams, des Vinyl-(C1-C6-)alkyl-Pyrrols, des Vinyloxazols, des Vinylthiazols, des Vinylpyrimidins oder des Vinylimidazols.

[0249] Weiterhin ganz besonders gut geeignet sind die Copolymere Octylacrylamid/acrylates/ butylaminoethylmethacrylate copolymer, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen AMPHOMER® oder LOVOCRYL® 47 von NATIONAL STARCH kommerziell vertrieben wird, oder auch die Copolymere von Acrylates/ Octylacrylamide die unter den Handelsnamen DERMACRYL® LT und DERMACRYL® 79 von NATIONAL STARCH vertrieben werden.

[0250] Als geeignete Polymere auf der Basis von Olefinen können beispielsweise genannt werden die Homo- und Copolymere des Ethylens, des Propylens, des Butens, des Isoprens und des Butadiens.

[0251] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform können als filmbildenden hydrophoben Polymere die Block-Copolymere eingesetzt werden, die mindestens einen Block aus Styren oder den Derivaten des Styrens umfassen. Bei diesen Block-Copolymeren kann es sich um Copolymere handeln, die neben einem Styren-Block einen oder mehrere weitere Blöcke enthalten, wie beispielsweise Styren/Ethylen, Styren/Ethylen/Butylen, Styren/Butylen, Styren/Isopren, Styren/Butadien. Entsprechende Polymere werden von der BASF unter dem Handelsnamen „Luvitol HSB“ kommerziell vertrieben.

[0252] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass dann ganz besonders intensive und waschechte Färbungen erhalten werden konnten, wenn das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthielt, das ausgewählt wurde aus der Gruppe der der Homopolymere und Copolymere von Acrylsäure, der Homopolymere und Copolymere von Methacrylsäure, der Homopolymere und Copolymere von Acrylsäure-Estern, der Homopolymere und Copolymere von Methacrylsäure-Estern, der Homopolymere

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

[0253] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Homopolymere und Copolymere von Acrylsäure, der Homopolymere und Copolymere von Methacrylsäure, der Homopolymere und Copolymere von Acrylsäure-Estern, der Homopolymere und Copolymere von Methacrylsäure-Estern, der Homopolymere und Copolymere von Acrylsäureamiden, der Homopolymere und Copolymere von Methacrylsäure-Amiden, der Homopolymere und Copolymere des Vinylpyrrolidons, der Homopolymere und Copolymere des Vinylalkohols, der Homopolymere und Copolymere des Vinylacetats, der Homopolymere und Copolymere des Ethylens, der Homopolymere und Copolymere des Propylens, der Homopolymere und Copolymere des Styrens, der Polyurethane, der Polyester und der Polyamide.

[0254] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann es bevorzugt sein, im Mittel (b) mindestens ein hydrophiles, filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) einzusetzen.

[0255] Unter einem hydrophilen Polymer wird ein Polymer verstanden, dass eine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C (760 mmHg) von mehr als 1 Gew.-%, bevorzugt von mehr als 2 Gew.-%, besitzt.

[0256] Die Wasserlöslichkeit des filmbildenden, hydrophilen Polymers kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 1 g des Polymers werden in ein Becherglas gegeben. Mit Wasser wird auf 100 g aufgefüllt. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben, und die Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Ein vollständig gelöstes Polymer erscheint makroskopisch homogen. Sofern sich die Polymer-Wasser-Mischung aufgrund einer hohen Trübung des Gemisches nicht visuell beurteilten lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier kein ungelöstes Polymer zurück, dann liegt die Löslichkeit des Polymers bei mehr als 1 Gew.-%.

[0257] Als filmbildende, hydrophile Polymere können nichtionische, anionische und kationische Polymere eingesetzt werden.

[0258] Geeignete filmbildende, hydrophile Polymere können beispielsweise aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidon-(Co)Polymere, der Polyvinylalkohol-(Co)Polymere, der Vinylacetat-(Co)Polymere, der Carboxyvinyl-(Co)Polymere, der Acrylsäure-(Co)Polymere, der Methacrylsäure-(Co)Polymere, der natürlichen Gummis, der Polysaccharide und/oder der Acrylamid-(Co)Polymere ausgewählt werden.

[0259] Weiterhin ist es ganz besonders bevorzugt, als filmbildendes hydrophiles Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) und/oder ein Vinylpyrrolidon-haltiges Copolymer einzusetzen.

[0260] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophiles Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) und den Copolymeren des Polyvinylpyrrolidons.

[0261] Es ist weiterhin bevorzugt, wenn das Mittel (b) als filmbildendes, hydrophiles Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) enthält. Überraschenderweise war auch die Waschechtheit der Färbungen, die mit PVP-haltigen Mitteln (b) erhalten werden konnten, sehr gut.

[0262] Besonders gut geeignete Polyvinylpyrrolidone sind beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® K von der BASF SE erhältlich, insbesondere Luviskol® K 90 oder Luviskol® K 85 der Firma BASF SE.

[0263] Als weiteres explizit ganz besonders gut geeignetes Polyvinylpyrrolidon (PVP) kann auch das Polymer PVP K30 eingesetzt werden, das von der Firma Ashland (ISP, POI Chemical) vertrieben wird. PVP K 30 ist ein in kaltem Wasser sehr gut lösliches Polyvinylpyrrolidon, welches die CAS-Nummer 9003-39-8 besitzt. Das Molgewicht von PVP K 30 liegt bei ca. 40000 g/mol.

[0264] Weitere ganz besonders gut geeignete Polyvinylpyrrolidone sind die unter den Handelsnamen LUVITEC K 17, LUVITEC K 30, LUVITEC K 60, LUVITEC K 80, LUVITEC K 85, LUVITEC K 90 und LUVITEC K 115 bekannten und von der BASF erhältlichen Substanzen.

[0265] Der Einsatz von filmbildenden hydrophilen Polymeren (b1) aus der Gruppe der Copolymere des Polyvinylpyrrolidons hat ebenfalls zu besonders guten und waschechten Farbergebnissen geführt.

[0266] Als besonders gut geeignete filmbildende, hydrophile Polymere können in diesem Zusammenhang Vinylpyrrolidon-Vinylester-Copolymere genannt werden, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

[0267] Von den Vinylpyrrolidon-haltigen Copolymeren werden ganz besonders bevorzugt ein Styrene/VP Copolymer und/oder ein Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer und/oder ein VP/DMAPA Acrylates Copolymer und/oder ein VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer in den kosmetischen Mitteln eingesetzt.

[0268] Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere werden unter der Bezeichnung Luviskol® VA von der BASF SE vertrieben. Ein VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer wird beispielsweise unter dem Handelsnamen Aquaflex® SF-40 von Ashland Inc. vertrieben. Ein VP/DMAPA Acrylates Copolymer wird beispielsweise unter der Bezeichnung Styleze CC-10 von Ashland vertrieben und ist ein höchst bevorzugtes Vinylpyrrolidon-haltiges Copolymer.

[0269] Als weitere geeignete Copolymere des Polyvinylpyrrolidons können auch die Copolymere genannt werden, die durch Umsetzung von N-Vinylpyrrolidon mit mindestens einem weiteren Monomer aus der Gruppe aus V-Vinylformamid, Vinylacetat, Ethylen, Propylen, Acrylamid, Vinylcaprolactam, Vinylcaprolacton und/oder Vinylalkohol erhalten werden.

[0270] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophiles Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Polyvinylpyrrolidon (PVP), Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Styren-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Ethylen-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Propylen-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylformamid-Copolymeren und/oder Vinylpyrrolidon/Vinylalkohol-Copolymeren.

[0271] Ein weiteres geeigetes Copolymer des Vinylpyrrolidons ist das unter der INCI Bezeichnung Maltodextrin/VP Copolymer bekannte Polymer.

[0272] Weiterhin konnte intensiv gefärbtes keratinischen Material, insbesondere Haare, mit sehr guten Waschechtheiten erhalten werden, wenn als filmbildendes, hydrophiles Polymer ein nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer eingesetzt wurde.

[0273] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das Mittel (b) mindestens ein nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthalten.

[0274] Unter einem nichtionischen Polymer wird erfindungsgemäß ein Polymer verstanden, das in einem protischen Lösemittel - wie beispielsweise Wasser - bei Standardbedingungen keine Struktureinheiten mit permanent kationischen oder anionischen Gruppen trägt, welche durch Gegenionen unter Erhaltung der Elektroneutralität kompensiert werden müssen. Unter kationische Gruppen fallen beispielsweise quaternisierte Ammoniumgruppen jedoch keine protonierten Amine. Unter anionische Gruppen fallen beispielsweise Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen.

[0275] Es sind Mittel (b) ganz besonders bevorzugt, die als nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer mindestens ein Polymer enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- Polyvinylpyrrolidon,

- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylestern von Carbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat,

- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol und Methacrylamid,
- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol und Acrylamid,
- Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon mit N,N-Di(C1 bis C4)-Alkylamino-(C2 bis C4)-alkylacrylamid.

[0276] Kommen Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat zum Einsatz, ist es wiederum bevorzugt, wenn das Molverhältnis der aus dem Monomer N-Vinylpyrrolidon enthaltenen Struktureinheiten zu den aus dem Monomer Vinylacetat enthaltenen Struktureinheiten des Polymers im Bereich von 20 zu 80 bis 80 zu 20, insbesondere von 30 zu 70 bis 60 zu 40, liegt. Geeignete Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® VA 37, Luviskol® VA 55, Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73 von der Firme BASF SE erhältlich.

[0277] Ein weiteres besonders bevorzugtes Polymer wird dabei ausgewählt aus den Polymeren der INCI-Bezeichnung VP/Methacrylamide/Vinyl Imidazole Copolymer, die beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviset Clear von der Fa. BASF SE erhältlich sind.

[0278] Ein weiteres ganz besonders bevorzugtes nichtionisches, filmbildendes, hydrophiles Polymer ist ein Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, welches beispielsweise mit der INCI-Bezeichnung VP/DMAPA Acrylates Copolymer z. B. unter der Handelsbezeichnung Styleze® CC 10 von der Firma ISP verkauft wird.

[0279] Ein kationisches Polymer ist das Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 3-(Methacryloylamino)propyl-lauryldimethylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-69), welches beispielsweise unter dem Handelsnamen AquaStyle® 300 (28-32 Gew.-% Aktivsubstanz in Ethanol-Wasser-Gemisch, Molekulargewicht 350000) von der Firma ISP vertrieben wird.

[0280] Weitere geeignete filmbildende, hydrophile Polymere sind beispielsweise

- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550 und der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-16 sowie FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- Vinylpyrrolidon-Vinylcaprolactam-Acrylat-Terpolymere, wie sie mit Acrylsäureestern und Acrylsäureamiden als dritter Monomerbaustein im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Aquaflex® SF 40 angeboten werden.

[0281] Polyquaternium-11 ist das Reaktionsprodukt von Diethylsulfat mit einem Copolymer von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat. Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Dehyquart® CC 11 und Luviquat® PQ 11 PN von der BASF SE oder Gafquat 440, Gafquat 734, Gafquat 755 oder Gafquat 755N von Ashland Inc. erhältlich.

[0282] Polyquaternium-46 ist das Reaktionsprodukt von Vinylcaprolactam und Vinylpyrrolidon mit Methylvinylimidazoliummethosulfat und ist beispielsweise unter der Bezeichnung Luviquat® Hold von der BASF SE erhältlich. Polyquaternium-46 wird bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht das Mittel (b) - eingesetzt. Es ganz besonders bevorzugt, dass Polyquaternium-46 in Kombination mit einer kationischen Guar-Verbindung eingesetzt wird. Es ist sogar höchst bevorzugt, dass Polyquaternium-46 in Kombination mit einer kationischen Guar-Verbindung und Polyquaternium-11 eingesetzt wird.

[0283] Als geeignete anionische filmbildende, hydrophile Polymere können zum Beispiel Acrylsäure-Polymere eingesetzt werden, die in unvernetzter oder vernetzter Form vorliegen können. Entsprechende Produkte werden beispielsweise unter den Handelsnamen Carbopol 980, 981, 954, 2984 and 5984 von der Firma Lubrizol oder auch unter den Namen Synthalen M and Synthalen K von der Firma 3V Sigma (The Sun Chemicals, Inter Harz) kommerziell vertrieben.

[0284] Beispiele für geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der natürlichen Gums sind Xanthan Gum, Gellan Gum, Carob Gum.

[0285] Beispiele für geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der Polysaccharide sind Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Ethylcellulose und Carboxymethyl-Cellulose.

[0286] Geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der Acrylamide sind beispielsweise Polymere, welche ausgehend von Monomeren der (Meth)Acrylamido-C1-C4-alkyl-sulfonsäure bzw. der Salze hiervon hergestellt werden. Entsprechende Polymere können ausgewählt sein aus den Polymeren von Polyacrylamidomethansulfonsäure, Polyacrylamidoethansulfonsäure, Polyacrylamidopropansulfonsäure, Poly2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Poly-2-Methylacrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder Poly-2-methylacrylamido-n-butansulfonsäure.

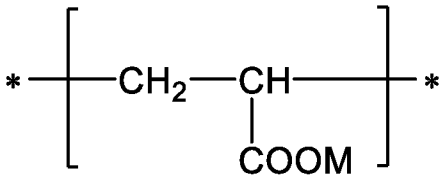
[0287] Bevorzugte Polymere der Poly(meth)arylamido-C1-C4-alkyl-sulfonsäuren sind vernetzt und zu mindestens 90 % neutralisiert. Diese Polymere können vernetzt oder auch unvernetzt sein.

[0288] Vernetzte und ganz oder teilweise neutralisierte Polymere des Typs der Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäuren sind unter den INCI-Namen „Ammonium Polyacrylamido-2-methylpropanesulphonate“ oder „Ammonium Polyacryldimethyltauramide“ bekannt.

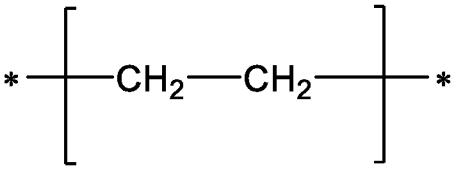
[0289] Ein weiteres bevorzugtes Polymer dieses Typs ist das der Firma Clariant unter dem Handelsnamen Hostacerin AMPS vertriebene vernetzte Poly-2-acrylamido-2methyl-propanesulphonsäure-Polymer, das teilweise mit Ammoniak neutralisiert ist.

[0290] In einer weiteren explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens ein anionisches, filmbildendes, Polymer (b1) enthält.

[0291] In diesem Zusammenhang konnten die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-I) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-II) umfasst



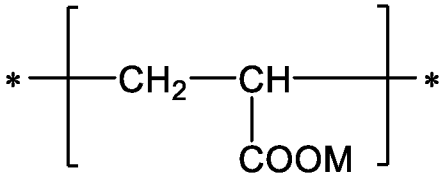
(P-I)



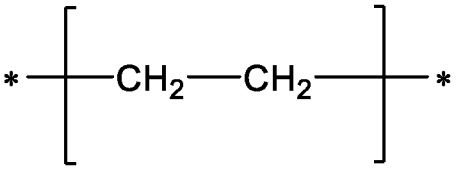
(P-II),

wobei
M für ein Wasserstoffatom oder für Ammonium (NH_4), Natrium, Kalium, ½ Magnesium oder ½ Calcium steht.

[0292] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-I) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-II) umfasst



(P-I)



(P-II),

wobei
M für ein Wasserstoffatom oder für Ammonium (NH_4), Natrium, Kalium, ½ Magnesium oder ½ Calcium steht.

[0293] Wenn M für ein Wasserstoffatom steht, basiert die Struktureinheit der Formel (P-I) auf einer Acrylsäure-Einheit.

[0294] Wenn M für ein Ammonium-Gegenion steht, basiert die Struktureinheit der Formel (P-I) auf dem Ammoniumsalz der Acrylsäure.

[0295] Wenn M für ein Natrium-Gegenion steht, basiert die Struktureinheit der Formel (P-I) auf dem Natriumsalz der Acrylsäure.

[0296] Wenn M für ein Kalium-Gegenion steht, basiert die Struktureinheit der Formel (P-I) auf dem Kaliumsalz der Acrylsäure.

[0297] Wenn M für ein halbes Äquivalent eines Magnesium-Gegenions steht, basiert die Struktureinheit der Formel (P-I) auf dem Magnesiumsalz der Acrylsäure.

[0298] Wenn M für ein halbes Äquivalent eines Calcium-Gegenions steht, basiert die Struktureinheit der Formel (P-I) auf dem Calciumsalz der Acrylsäure.

[0299] Das oder die filmbildenden Polymere (b1) werden bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen in dem Mittel (b) eingesetzt. In diesem Zusammenhang hat es sich zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung als besonders bevorzugt erwiesen, wenn das Mittel (b) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) - ein oder mehrere filmbildende Polymere als Versiegelungsreagenz (b1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 18 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 16 Gew.-%, weiter bevorzugt von 5 bis 14,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 8 bis 12 Gew.-% enthält.

[0300] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) - ein oder mehrere filmbildende Polymere als Versiegelungsreagenz (b1) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 18 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 16 Gew.-%, weiter bevorzugt von 5 bis 14,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 8 bis 12 Gew.-% enthält.

[0301] Mit der Anwendung des Mittels (b), umfassend ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1), soll der zunächst durch die Anwendung des Mittels (a) erzeugte gefärbte Film versiegelt und/oder fixiert werden. Mit Applikation des zweiten Mittels (b) mit einem filmbildenden Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) lagert sich auf dem im ersten Schicht erzeugten gefärbten Film das filmbildende Polymer (b1) in Form eines weiteren Films ab. Das auf diese Weise erzeugte mehrschichtige Filmsystem eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen auf.

[0302] Hierbei ist der durch das Mittel (b), umfassend ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) erzeugte Film bevorzugt selbst nicht gefärbt. Auf diese Weise kann auch gewährleistet werden, dass ein in gewissem Ausmaß stattfindender Abrieb des durch das Mittel (b) gebildeten, zweiten Films zu keinen farblichen Veränderungen im gesamten Filmsystem führt. Daher ist es ganz besonders bevorzugt, wenn das Mittel (b) keine bzw. nur sehr geringe Mengen an farbgebenden Verbindungen enthält.

[0303] In einer alternativen Ausführungsform enthält das Versiegelungsreagenz (b1) ein Alkalisierungsmittel.

[0304] Besonders bevorzugt wird das Alkalisierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Ammoniak, C_2-C_6-Alkanolaminen, basischen Aminosäuren, Alkalimetallhydroxiden und Erdalkalimetallhydroxiden.

[0305] Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) mindestens ein Alkalisierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Ammoniak, C_2-C_6-Alkanolaminen, basischen Aminosäuren, Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Alkalimetallsilikaten, Alkalimetallmetasilikaten, Erdalkalimetallsilikaten, Erdalkalimetallmetasilikaten, Alkalimetallcarbonaten und Erdalkalimetallcarbonaten.

[0306] Es hat sich herausgestellt, dass die Nachbehandlung mit einem Mittel (b), das Ammoniak enthält, einen besonders guten Einfluss auf die Verbesserung der Waschechtheit und der Reibechtheit der im Verfahren erhaltenen Färbungen ausübt.

[0307] Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) Ammoniak enthält.

[0308] Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein C_2-C_6-Alkanolamin enthielt.

[0309] Die in dem Mittel (b) einsetzbaren Alkanolamine können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der primären Aminen mit einem C_2-C_6-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Amino-

butan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

[0310] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Alkalisierungsmittel aus der Gruppe der Alkanolamine enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

[0311] Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens eine basische Aminosäure enthielt.

[0312] Als Aminosäure im Sinne der Erfindung gilt eine organische Verbindung, die in ihrer Struktur mindestens eine protonierbare Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder eine -SO_3H-Gruppe enthält. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α-(alpha)-Aminocarbonsäuren und ω-Aminocarbonsäuren, wobei α-Aminocarbonsäuren besonders bevorzugt sind.

[0313] Unter basischen Aminosäuren sind erfindungsgemäß solche Aminosäuren zu verstehen, welche einen isoelektrischen Punkt pI von größer 7,0 besitzen.

[0314] Basische α-Aminocarbonsäuren enthalten mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können beide möglichen Enantiomere als spezifische Verbindung oder auch deren Gemische, insbesondere als Racemate, gleichermaßen eingesetzt werden. Es ist jedoch besonders vorteilhaft, die natürlich bevorzugt vorkommende Isomerenform, üblicherweise in L-Konfiguration, einzusetzen.

[0315] Die basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, besonders bevorzugt aus Arginin und Lysin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Versiegelungsreagenz (b1) um Alkalisierungsmittel, umfassend eine basische Aminosäure aus der Gruppe Arginin, Lysin, Ornithin und/oder Histidin handelt.

[0316] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Alkalisierungsmittel aus der Gruppe der basischen Aminosäuren enthält, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin.

[0317] Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Alkalimetallhydroxid enthält. Als gut geeignete Alkalimetallhydroxide können beispielsweise Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid genannt werden.

[0318] Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) ein Alkalisierungsmittel, umfassend mindestens ein Erdalkalimetallhydroxid enthielt. Als gut geeignete Erdalkalimetallhydroxide können beispielsweise Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid und Bariumhydroxid genannt werden.

[0319] Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Alkalimetallsilikat und/oder Alkalimetallmetasilikat enthielt. Geeignete Alkalimetallsilikate sind beispielsweise Natriumsilikat und Kaliumsilikat. Geeignete Alkalimetallmetasilikate sind beispielsweise Natriummetasilikat und Kaliummetasilikat.

[0320] Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Alkalimetallcarbonat und/oder Erdalkalimetallcarbonat enthielt. Geeignete Alkalimetallcarbonate sind beispielsweise Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat. Geeignete Erdalkalimetallcarbonate sind beispielsweise Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat.

[0321] Innerhalb der Gruppe der vorgenannten Versiegelungsreagenz (b1) in Form eines Alkalisierungsmittels haben sich Ammoniak, C_2-C_6-Alkanolaminene, basischen Aminosäuren und Alkalimetallhydroxide als ganz besonders gut geeignet herausgestellt.

[0322] Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Alkalisierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Ammoniak, C_2-C_6-Alkanolaminenen, basischen Aminosäuren und Alkalimetallhydroxiden umfasst.

[0323] Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Alkalisierungsmittel enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Ammoniak, 2-Aminoethan-1-ol, 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, Arginin, Lysin, Ornithin, Histidin, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

[0324] Das Mittel (b) enthält das Alkalisierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1) in einem kosmetischen Träger, bevorzugt in einem wässrigen kosmetischen Träger.

[0325] In diesem Zusammenhang hat es sich als bevorzugt herausgestellt, wenn das Mittel (b) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) - 5,0 bis 99,0 Gew.-%, bevorzugt 15,0 bis 97,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 25,0 bis 97,0 Gew.-% , nocht weiter bevorzugt 35,0 bis 97,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 45,0 bis 97,0 Gew.-% Wasser enthält.

[0326] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet dass das Mittel (b) - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) - 5,0 bis 99,0 Gew.-%, bevorzugt 15,0 bis 97,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 25,0 bis 97,0 Gew.-% , nocht weiter bevorzugt 35,0 bis 97,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 45,0 bis 97,0 Gew.-% Wasser enthält.

[0327] Die in dem Mittel (b) enthaltenen Alkalisierungsmittel üben einen Einfluss auf den pH-Wert des Mittels (b) auf. Hierbei wurde gefunden, dass sich insbesondere bestimmte alkalische pH-Werte vorteilhaft auf die im Verfahren erzielbare Färbeleistung und die Echtheitseigenschaften der Färbungen auswirken.

[0328] Aus diesem Grund ist es bevorzugt, dass das Mittel (b), umfassend ein Alkalisierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1), einen pH-Wert von 7,0 bis 12,0, bevorzugt von 7,5 bis 11,5, weiter bevorzugt von 8,0 bis 11,0 und ganz besonders bevorzugt von 8,5 bis 9,5 besitzt.

[0329] Die Messung des pH-Wertes kann mit den üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Methoden wie beispielsweise der pH-Wert Messung mittels Glaselektroden über Einstabmessketten oder aber über pH-Indikator-Papier erfolgen.

[0330] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) ein Alkalisierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1) enthält und einen pH-Wert von 7,0 bis 12,0, bevorzugt von 7,5 bis 11,5, weiter bevorzugt von 8,0 bis 11,0 und ganz besonders bevorzugt von 8,5 bis 9,5 besitzt.

[0331] Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

[0332] In einer noch weiteren alternativen Ausführungsform enthält das Versiegelungsreagenz (b1) ein Acidifizierungsmittel.

[0333] Besonders bevorzugt wird das Acidifizierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen Säuren, organischen Säuren und Mischungen daraus.

[0334] Gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens eine anorganische Säure enthält. Geeignete anorganische Säuren sind zum Beispiel Phosphorsäure, Schwefelsäure und/oder Salzsäure, wobei Schwefelsäure besonders bevorzugt ist.

[0335] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Acidifizierungsmittel aus der Gruppe der anorganischen Säuren enthält, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Mischungen daraus.

[0336] In einer weiteren, noch mehr bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) Schwefelsäure enthält.

[0337] Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens eine organische Säure enthält. Die organische Säure ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoesäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Napthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, Glycolsäure, Gluconsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Mischungen daraus.

[0338] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Acidifizierungsmittel aus der Gruppe der organischen Säuren enthält, wobei die organische Säure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoesäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Napthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, Glycolsäure, Gluconsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Mischungen daraus.

[0339] In einer weiteren, noch mehr bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) Essigsäure enthält.

[0340] Ebenfalls geeignete Acidifizierungsmittel umfassen Methansulfonsäure und/oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure.

[0341] Innerhalb der Gruppe der vorgenannten Versiegelungsreagenzien (b1) in Form eines Acidifizierungsmittels haben sich Schwefelsäure und/oder Essigsäure als ganz besonders gut geeignet herausgestellt.

[0342] Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein Acidifizierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Schwefelsäure, Essigsäure und Mischungen daraus umfasst.

[0343] Das Mittel (b) enthält das Acidifizierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1) in einem kosmetischen Träger, bevorzugt in einem wässrigen kosmetischen Träger.

[0344] Die in dem Mittel (b) enthaltenen Acidifizierungsmittel üben einen Einfluss auf den pH-Wert des Mittels (b) auf. Hierbei wurde gefunden, dass sich auch saure pH-Werte vorteilhaft auf die im Verfahren erzielbare Färbeleistung und die Echtheitseigenschaften der Färbungen auswirken.

[0345] Aus diesem Grund ist es bevorzugt, dass das Mittel (b), umfassend ein Acidifizierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1), einen pH-Wert von 2,0 bis 6,5, bevorzugt von 3,0 bis 6,0, weiter bevorzugt von 4,0 bis 6,0 und ganz besonders bevorzugt von 4,5 bis 5,5 besitzt.

[0346] Die Messung des pH-Wertes kann mit den üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Methoden wie beispielsweise der pH-Wert Messung mittels Glaselektroden über Einstabmessketten oder aber über pH-Indikator-Papier erfolgen.

[0347] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) ein Acidifizierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1) enthält und einen pH-Wert

von 2,0 bis 6,5, bevorzugt von 3,0 bis 6,0, weiter bevorzugt von 4,0 bis 6,0 und ganz besonders bevorzugt von 4,5 bis 5,5 besitzt.

[0348] Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

Weitere Inhaltsstoffe in den Mitteln (a) und (b)

Die zuvor beschriebenen Mittel (a) und (b) können ferner auch noch ein oder mehrere optionale Inhaltsstoffe enthalten

[0349] Die Mittel (a) und/oder (b) können zusätzlich ein oder mehrere Tenside enthalten. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen verstanden. Man unterscheidet anionische Tenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wässriger Lösung stark hydratisiert sind.

[0350] Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ - Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

[0351] Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{24} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder $-SO_3H$-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Amino-propionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

[0352] Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12}-C_{18}-Acylsarcosin.

[0353] Die Mittel können auch zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten. Geeignete nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside sowie Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit guten Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten, die mit mindestens 2 Mol Ethylenoxid umgesetzt wurden.

[0354] Weiterhin können die Mittel zusätzlich auch mindestens ein kationisches Tensid enthalten. Unter kationischen Tensiden werden Tenside, also grenzflächenaktive Verbindungen, mit jeweils einer oder mehreren positiven Ladungen verstanden. Kationische Tenside enthalten ausschließlich positive Ladungen. Üblicherweise sind diese Tenside aus einem hydrophoben Teil und einer hydrophilen Kopfgruppe aufgebaut, wobei der hydrophobe Teil in der Regel aus einem Kohlenwasserstoff-Gerüst (z.B. bestehend aus einer oder zwei linearen oder verzweigten Alkylketten) besteht, und die positive(n) Ladung(en) in der hydrophilen Kopfgruppe lokalisiert sind. Beispiele für kationische Tenside sind

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

[0355] Weiterhin kann die kationische Ladung auch in Form einer Onium-Struktur Bestandteil eines heterozyklischen Ringes (z.B. eines Imidazoliumringe oder einer Pyridiniumringes) sein. Neben der funktionellen Einheit, welche die kationische Ladung trägt, kann das kationische Tensid auch weitere ungeladene funktionelle Gruppen beinhalten, wie dies beispielsweise bei Esterquats der Fall ist. Die kationischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels - eingesetzt.

[0356] Weiterhin können die Mittel auch mindestens ein anionisches Tensid enthalten. Als anionische Tenside werden oberflächenaktive Mittel mit ausschließlich anionischen Ladungen (neutralisiert durch ein entsprechendes Gegenkation) bezeichnet. Beispiele für anionische Tenside sind Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 16 Glykolethergruppen im Molekül.

[0357] Die anionischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels - eingesetzt.

[0358] Das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) kann/können ferner ein Mattierungsmittel enthalten. Geeignete Mattierungsmittel umfassen beispielsweise (modifizierte) Stärken, Wachse, Talkum und/oder (modifizierte) Kieselsäuren. Die Menge an Mattierungsmittel liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Mittel (a) oder Mittel (b). Bevorzugt enthält Mittel (a) ein Mattierungsmittel.

[0359] Das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) kann/können ferner ein Verdickungsmittel enthalten.

[0360] Bei der Anwendung der Mittel (a) und/oder (b) dürfen diese nicht zu dünnflüssig sein und vom Keratinmaterial heruntertropfen. Aus diesem Grund kann es bevorzugt sein, dass das Mittel (a) und/oder (b) ein Verdickungsmittel enthält.

[0361] Im Rahmen einer Ausführungsform bevorzugt ist damit ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner ein Verdickungsmittel enthält.

[0362] Geeignete Verdickungsmittel umfassen beispielsweise chemisch modifizierte Cellulosen, wie beispielsweise Propylcellulose, Methylethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Sulfoethylcellulose, Carboxymethylsulfoethylcellulose, Hydroxypropylsulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, Methylethylhydroxyethylcellulose, Methlylsulfoethylcellulose und/oder Ethylsulfoethylcellulose.

[0363] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propylcellulose, Methylethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylhydroxyethylcellulose, Sulfoethylcellulose, Carboxymethylsulfoethylcellulose, Hydroxypropylsulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, Methylethylhydroxyethylcellulose, Methlylsulfoethylcellulose, Ethylsulfoethylcellulose und Mischungen daraus enthält.

[0364] Besonders geeignete Verdickungsmittel sind ausgewählt aus Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Mischungen daraus.

[0365] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Mischungen daraus enthält.

[0366] Weitere geeignete Verdickungsmittel umfassen Galaktomannane. Bevorzugte Galaktomannane umfassen Galaktomannane mit der INCI Bezeichnung Cyamopsis tetragonoloba gum (Guar Gum), Galaktomannane mit der INCI Bezeichnung Ceratonia Siliqua (Carob) Gum (Locust Bean Gum), Galaktomannane mit der INCI Bezeichnung Cassia Gum und Galaktomannane mit der INCI Bezeichnung Caesalpinia Spinosa Gum (Tara Gum).

[0367] Entsprechend ist ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material besonders bevorzugt, bei dem Mittel (a) und/oder Mittel (b) ferner mindestens ein Galaktomannan enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Galaktomannanen mit der INCI Bezeichnung Cyamopsis tetragonoloba gum (Guar Gum), Galaktomannanen mit der INCI Bezeichnung Ceratonia Siliqua (Carob) Gum (Locust Bean Gum), Galaktomannanen mit der INCI Bezeichnung Cassia Gum und Galaktomannanen mit der INCI Bezeichnung Caesalpinia Spinosa Gum (Tara Gum) umfassen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Galaktomannan ein Galaktomannanen mit der INCI Bezeichnung Caesalpinia Spinosa Gum (Tara Gum).

[0368] Die Menge an Verdickungsmittel liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Mittel (a) und/oder Mittel (b).

[0369] Die Mittel können ferner auch noch weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Lösungsmittel, Fettbestandteile wie beispielsweise der C_8-C_{30}-Fettsäuretriglyceride, der C_8-C_{30}-Fettsäuremonoglyceride, der C_8-C_{30}-Fettsäurediglyceride und/oder der Kohlenwasserstoffe; Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecithin und Kephaline; Parfümöle, Dimethylisosorbid 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, Pantothensäure, 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, N_2O, Dimethylether, CO_2 und Luft.

[0370] Die Auswahl dieser weiteren Stoffe wird der Fachmann gemäß der gewünschten Eigenschaften der Mittel treffen. Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher verwiesen. Die zusätzlichen Wirk- und Hilfsstoffe werden in den erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt in Mengen von jeweils 0,0001 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels, eingesetzt.

Verfahren zum Färben von keratinischen Materialien

[0371] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Mittel (a) und (b) auf die keratinischen Materialien, insbesondere auf die menschlichen Haare, appliziert. Damit sind die Mittel (a) und (b) die anwendungsbereiten Mittel. Die Mittel (a) und (b) sind voneinander verschieden.

[0372] Die Mittel (a) und (b) können prinzipiell gleichzeitig oder sukzessive angewendet werden, wobei die sukzessive Anwendung bevorzugt ist.

[0373] Die besten Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn zunächst in einem ersten Schritt das Mittel (a) auf die keratinischen Materialien gegeben wurde und in einem zweiten Schritt das Mittel (b) angewendet wurde.

[0374] Ganz besonders bevorzugt ist daher ein Verfahren zum Behandeln von keratinischem Material, insbesondere zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge:

○ in einem ersten Schritt Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) enthält:

(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen,

(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und

(a3) eine zweite farbgebende Verbindung, und

○ in einem zweiten Schritt Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

[0375] Um dem gefärbten keratinischen Material über einen längeren Zeitraum eine hohe Auswaschresistenz zu verleihen, werden die Mittel (a) und (b) zudem besonders bevorzugt innerhalb ein und desselben Färbeverfahrens angewendet, was bedeutet, dass zwischen der Anwendung der Mittel (a) und (b) ein Zeitraum von maximal einigen Stunden liegt.

[0376] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, das zunächst das Mittel (a) angewendet wird und danach das Mittel (b) angewendet wird, wobei der Zeitraum zwischen der Anwendung der Mittel (a) und (b) bei maximal 24 Stunden, bevorzugt bei maximal 12 Stunden und besonders bevorzugt bei maximal 6 Stunden liegt.

[0377] Ein kennzeichnendes Merkmal des Mittels (a) ist sein Gehalt an mindestens einer reaktiven organische Siliciumverbindung (a1). Das oder die reaktiven organischen Siliciumverbindungen (a1) gehen eine Oligomerisierungs- oder Polymerisierungsreaktion ein und funktionalisieren auf diesem Wege die Haaroberfläche, sobald sie mit dieser in Kontakt kommen. Auf diesem Wege wird ein erster, Film ausgebildet. Die farbgebenden Verbindungen (a2) und (a3) werden in den Film inkorporiert. Im zweiten Schritt des Verfahrens wird nun ein zweites Mittel (b) auf die Haare aufgetragen. Während der Anwendung des Mittels (b), umfassend mindestens ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1), geht dieses eine Wechselwirkung mit dem Silan-Film ein und werden auf diese Weise an die keratinischen Materialien gebunden. Während der Anwendung des Mittels (b), umfassend mindestens ein Alkalisierungsmittel oder Acidifizierungsmittel als Versiegelungsreagenz (b1), wird die Ausbildung des Silan-Film positiv beeinflusst. Die gewünschte Färbung des keratinischen Materials erfolgt mit Hilfe der farbgebenden Verbindung in Mittel (a).

[0378] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform ist ein Verfahren ganz besonders bevorzugt, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

(1) Anwendung des Mittels (a) auf dem keratinischen Material,

(2) Einwirken lassen des Mittels (a) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,

(3) gegebenenfalls Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,

(4) Anwendung des Mittels (b) auf dem keratinischen Material,

(5) Einwirken lassen des Mittels (b) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,

(6) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

[0379] Unter dem Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser in den Schritten (3) und (6) des Verfahrens wird erfindungsgemäß verstanden, dass für den Ausspülvorgang nur Wasser verwendet wird, ohne dass noch weitere, von den Mitteln (a) und (b) verschiedene Mittel zur Anwendung kämen.

[0380] In einem Schritt (1) wird zunächst das Mittel (a) auf die keratinischen Materialien, insbesondere die menschlichen Haare, appliziert.

[0381] Nach dem Auftragen wird das Mittel (a) auf die keratinischen Materialien einwirken gelassen. In diesem Zusammenhang haben sich Einwirkzeiten von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 2 Minuten auf den Haaren haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0382] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens kann das Mittel (a) nun von den keratinischen Materialien ausgespült werden, bevor das Mittel (b) im nachfolgenden Schritt auf die Haare appliziert wird.

[0383] Färbungen mit ebenfalls guten Waschechtheiten wurden erhalten, wenn das Mittel (b) auf die keratinischen Materialien appliziert wurde, die noch mit dem Mittel (a) beaufschlagt waren.

[0384] In Schritt (4) wird nun das Mittel (b) auf die keratinischen Materialien appliziert. Nach dem Auftragen wird nun das Mittel (b) auf die Haare einwirken gelassen.

[0385] Das Verfahren erlaubt selbst bei kurzer Einwirkzeit des Mittels (b) die Erzeugung von Färbungen mit besonders guter Intensität und Waschechtheit. Einwirkzeiten von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt von 30 Sekunden bis 3 Minuten auf den Haaren haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0386] In Schritt (6) wird nun das Mittel (b) (sowie ggf. noch vorhandenes Mittel (a)) mit Wasser aus dem keratinischen Material ausgespült.

[0387] In Rahmen dieser Ausführungsform erfolgt die Abfolge der Schritte (1) bis (6) bevorzugt innerhalb von 24 Stunden.

[0388] Das Mittel (a) enthält mit der oder den organischen Siliciumverbindungen eine Klasse von hochreaktiven Verbindungen, die bei ihrer Anwendung eine Hydrolyse oder Oligomerisierung und/oder Polymerisierung eingehen können. Infolge ihrer hohen Reaktivität bilden diese organischen Siliciumverbindungen auf dem keratinischen Material einen Film aus.

[0389] Zur Vermeidung der vorzeitigen Oligomerisierung bzw. Polymerisierung ist es für den Anwender von wesentlichem Vorteil, das anwendungsbereite Mittel (a) erst kurz vor der Anwendung herstellen.

[0390] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

(1) Herstellung eines Mittels (a) durch Vermischen eines ersten Mittels (a') und eines zweiten Mittels (a''), wobei

○ das erste Mittel (a') mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen enthält, und
das zweite Mittel (a'') eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens (a2) und eine zweite farbgebende Verbindung (a3) enthält,

(2) Anwendung des Mittels (a) auf dem keratinischen Material,

(3) Einwirken lassen des Mittels (a) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,

(4) gegebenenfalls Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,

(5) Anwendung des Mittels (b) auf dem keratinischen Material,

(6) Einwirken lassen des Mittels (b) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,

(7) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

[0391] Um eine möglichst lagerstabile Formulierung bereitstellen zu können, wird das Mittel (a') selbst bevorzugt wasserarm oder wasserfrei konfektioniert.

[0392] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a')

- bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a') - einen Wassergehalt von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 9 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1, 5 bis 7 Gew.-% enthält.

[0393] Das Mittel (a'') kann Wasser enthalten.

[0394] Das Mittel (a'') kann ferner ein Verdickungsmittel enthalten. Innerhalb dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Mittel (a'') ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Mischungen daraus umfasst.

[0395] Innerhalb dieser Ausführungsform wird das anwendungsbereite Mittel (a) durch Vermischen der Mittel (a') und (a'') hergestellt.

[0396] Beispielsweise kann der Anwender das Mittel (a'), welches die organische Siliciumverbindung(en) (a1) enthält, zunächst mit dem Mittel (a'') verrühren oder verschütteln. Diese Mischung aus (a') und (a'') kann der Anwender nun - entweder direkt nach ihrer Herstellung oder nach einer kurzen Reaktionszeit von 10 Sekunden bis 30 Minuten - auf die keratinischen Materialien applizieren. Im Anschluss daran kann der Anwender wie zuvor beschrieben das Mittel (b) anwenden.

[0397] Es kann bevorzugt sein, dass in dem Verfahren ferner ein Mittel (a''') eingesetzt wird, welches Wasser und die zweite farbgebende Verbindung (a3) enthält.

[0398] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform besonders bevorzugt ist entsprechend ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge

(1) Herstellung eines Mittels (a) durch Vermischen eines ersten Mittels (a'), eines zweiten Mittels (a'') und eines dritten Mittels (a'''), wobei

○ das erste Mittel (a') mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen enthält,

○ das zweite Mittel (a'') eine erste farbgebende Verbindung (a2), umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens enthält, und

○ das dritte Mittel (a''') eine zweite farbgebende Verbindung (a3) und mindestens 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf den das Gesamtgewicht des Mittels (a''') enthält,

(2) Anwendung des Mittels (a) auf dem keratinischen Material,

(3) Einwirken lassen des Mittels (a) für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 10 Sekunden bis 5 Minuten,

(4) gegebenenfalls Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,

(5) Anwendung des Mittels (b) auf dem keratinischen Material,

(6) Einwirken lassen des Mittels (b) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 30 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 10 Minuten,

(7) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

[0399] Innerhalb dieser Ausführungsform wird das anwendungsbereite Mittel (a) durch Vermischen der Mittel (a'), (a'') und (a''') hergestellt.

[0400] Beispielsweise kann der Anwender das Mittel (a'') zunächst mit dem Mittel (a''') verrühren oder verschütteln und die erhaltene Mischung anschließend mit dem Mittel (a'), welches die organische Siliciumverbindung(en) (a1) enthält, verrühren oder verschütteln. Diese Mischung aus (a'), (a'') und (a''') kann der Anwender nun - entweder direkt nach ihrer Herstellung oder nach einer kurzen Reaktionszeit von 10 Sekunden bis 20 Minuten - auf die keratinischen Materialien applizieren. Im Anschluss daran kann der Anwender wie zuvor beschrieben das Mittel (b) anwenden.

Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts)

[0401] Zur Erhöhung des Anwenderkomforts werden dem Anwender bevorzugt alle benötigten Mittel in Form einer Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zur Verfügung gestellt.

[0402] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, umfassend getrennt voneinander konfektioniert

- einen ersten Container mit einem Mittel (a'), wobei das Mittel (a') enthält:

(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und

- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:

(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens, und (a3) eine zweite farbgebende Verbindung,

- einen dritten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

wobei die Bestandteile (a1), (a2), (a3) und (b1) im Detail oben offenbart wurden.

[0403] Die im Mittel (a') des Kit enthaltenen organischen Siliciumverbindungen (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen entsprechen den organischen Siliciumverbindungen (a1), die auch im Mittel (a) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

[0404] Die im Mittel (a'') des Kit enthaltene erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens (a2) entspricht den ersten farbgebenden Verbindungen, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens (a2), die auch im Mittel (a) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

[0405] Die im Mittel (a'') des Kit enthaltene zweite farbgebende Verbindung (a2) entspricht den zweiten farbgebenden Verbindungen (a3), die auch im Mittel (a) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

[0406] Das im Mittel (b) des Kit enthaltene Versiegelungsreagenz (b1) entspricht dem Versiegelungsreagenz (b1), das auch im Mittel (b) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurde.

[0407] Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, umfassend getrennt voneinander konfektioniert

- einen ersten Container mit einem Mittel (a'), wobei das Mittel (a') enthält:

mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen,

- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:

(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens,

- einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') enthält:

(a3) eine zweite farbgebende Verbindung, und

- einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

wobei die Bestandteile (a1), (a2), (a3) und (b1) im Detail oben offenbart wurden.

[0408] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform bevorzugt ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, umfassend getrennt voneinander konfektioniert

- einen ersten Container mit einem Mittel (a'), wobei das Mittel (a') enthält:

mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und

- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:

(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens,

- einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') enthält:

(a3) eine zweite farbgebende Verbindung aus der Gruppe der organischen Pigmente und mindestens 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a'''),

- einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

wobei die Bestandteile (a1), (a2), (a3) und (b1) im Detail oben offenbart wurden.

[0409] In dieser Ausführungsformen kann es bevorzugt sein, dass die Mittel (a''') und/oder (b) ferner ein Verdickungsmittel enthalten.

[0410] Entsprechend dieser Ausführungsform ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) bevorzugt, bei der das Mittel (a''') ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Mischungen daraus umfasst.

[0411] Es ist ferner eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) bevorzugt, bei der das Mittel (b) ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Mischungen daraus umfasst.

[0412] Es ist auch eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) bevorzugt, bei der das Mittel (a''') und das Mittel (b) jeweils ein Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Mischungen daraus umfassen.

[0413] Betreffend die weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Mehrkomponenten-Verpackungseinheit gilt mutatis mutantis das zum Verfahren gesagte.

[0414] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Anwesenheit eines Pigments auf Basis eines lentikularen Substratplättchens in dem Mittel (a) zu Färbungen mit einer optimalen Grauabdeckung führt im Gegensatz zum Einsatz eines Pigments auf Basis eines nicht-lentikularen Substratplättchens.

[0415] Entsprechend ist ein dritter Gegenstand der Anmeldung die Verwendung von einer ersten farbgebenden Verbindung (a2), umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens, in einem Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:

- Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) enthält:

(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen

(a2) die erste farbgebende Verbindung und

(a3) eine zweite farbgebende Verbindung, und

- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz
zum Erhalt einer Färbung mit optimaler Grauabdeckung.

Beispiel

[0416] Es wurden die folgenden Formulierungen hergestellt (sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Angaben in Gew.-%)

Mittel (a')

Mittel (a')	Gew.-%
(3-Aminopropyl)triethoxysilan (a1)	24
Methyltriethoxysilan (a1)	72
Wasser	ad 100

Mittel (a'')

Mittel (a'')	Gew.-%
Aluminium-Pigmente mit lentikularer Pigment-Morphologie (mittlerer Partikeldurchmesser: 12 µm)	3
Wasser	ad 100

Mittel (a''')

Mittel (a''')	Gew.-%
Pigmentmischung (CI 12490, CI 74160 und CI 11680)	5
Hydroxyethylcellulose	2
Wasser	ad 100

[0417] Das anwendungsbereite Mittel (a) wurde durch Vermischen von 5 g des Mittels (a'), 5 g des Mittels (a'') und 10 g des Mittels (a''') hergestellt. Dann wurde das Mittel (a) für ca. 5 Minuten stehen gelassen.

Mittel (b)

Mittel (b)	Gew.-%
Ethylene/Sodium Acrylate Co-polymer (b1) (25%ige Lösung)	15
Hydroxyethylcellulose	2
Wasser	ad 100

[0418] Das Mittel (a) wurde jeweils in eine Haarsträhne (Kerling, Euronaturhaar weiß) einmassiert, und für 1 Minute einwirken gelassen. Danach wurde das Mittel (a) mit Wasser ausgespült.

[0419] Im Anschluss daran wurde das Mittel (b) auf die Haarsträhne appliziert, für 5 Minute einwirken gelassen und danach ebenfalls mit Wasser ausgespült.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 2168633 B1 [0010]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:
- Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) enthält:
(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen,
(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens und
(a3) eine zweite farbgebende Verbindung, und
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) und/oder (II) enthält

$$R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b \quad (I),$$

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, R_4 unabhängig voneinander für eine C_1-C_6-Alkylgruppe stehen,
- a, für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- b für die ganze Zahl 3 - a steht, und wobei in der organischen Siliciumverbindung der Formel (II)

$$(R_5O)c(R_6)_dSi\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_f\text{-}[O\text{-}(A'')]_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'} \quad (II),$$

- R5, R5', R5'', R6, R6' und R6'' unabhängig voneinander für eine C_1-C_6-Alkylgruppe stehen,
- A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1-C_{20}-Alkylengruppe stehen,
- R_7 und R_8 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C_1-C_6-alkylgruppe, eine C_2-C_6-Alkenylgruppe, eine Amino-C_1-C_6-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (III) stehen

$$-(A'''')\text{-}Si(R6'')d''(OR5'')_{c''} \quad (III),$$

- c, für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,
- d für die ganze Zahl 3 - c steht,
- c' für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,
- d' für die ganze Zahl 3 - c' steht,
- c'' für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,
- d'' für die ganze Zahl 3 - c'' steht,
- e für 0 oder 1 steht,
- f für 0 oder 1 steht,
- g für 0 oder 1 steht,
- h für 0 oder 1 steht,
mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste aus e, f, g und h von 0 verschieden ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält,

$$R_1R_2N\text{-}L\text{-}Si(OR_3)_a(R_4)_b \quad (I),$$

wobei
- R_1, R_2 beide für ein Wasserstoffatom stehen, und
- L für eine lineare, zweiwertige C_1-C_6-Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) oder für eine Ethylengruppe ($-CH_2-CH_2-$), steht,
- R_3, R_4 unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen,
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) 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
- 1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II) enthält,

$$(R_5O)_c(R_6)_dSi\text{-}(A)_e\text{-}[NR_7\text{-}(A')]_1\text{-}[O\text{-}(A'')_g\text{-}[NR_8\text{-}(A''')]_h\text{-}Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'} \quad \text{(II)},$$

wobei
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C_1-C_6-Alkylengruppe stehen und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält.

$$R_9Si(OR_{10})_k(R_{11})_m \quad \text{(IV)},$$

wobei
- R_9 für eine C_1-C_{18}-Alkylgruppe steht,
- R_{10} für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_6-Alkylgruppe steht,
- R_{11} 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.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus
- Methyltrimethoxysilan
- Methyltriethoxysilan
- Ethyltrimethoxysilan
- Ethyltriethoxysilan
- Propyltrimethoxysilan
- Propyltriethoxysilan
- Hexyltrimethoxysilan
- Hexyltriethoxysilan
- Octyltrimethoxysilan
- Octyltriethoxysilan
- Dodecyltrimethoxysilan,
- Dodecyltriethoxysilan,
- Octadecyltrimethoxysilan,
- Octadecyltriethoxysilan und
- Mischungen daraus.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) mindestens zwei strukturell voneinander verschiedene organische Siliciumverbindungen (a1) enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Versiegelungsreagenz eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus filmbildenden Polymeren, Alkalisierungsmitteln, Acidifizierungsmitteln und Mischungen daraus umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substratplättchen Aluminium umfasst.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substratplättchen Messing umfasst.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) eine zweite farbgebende Verbindungen (a3) aus der Gruppe der organischen Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend 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, CI 75470 und Mischungen daraus.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mittel (a) eine zweite farbgebende Verbindungen (a3) aus der Gruppe der anorganischen Pigmente enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbigen Pigmenten auf Mica- oder Glimmerbasis, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind.

14. Verwendung von einer ersten farbgebenden Verbindung (a2), umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens, in einem Verfahren zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, umfassend die folgenden Schritte:
- Anwendung eines Mittels (a) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (a) enthält:
(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen
(a2) die erste farbgebende Verbindung und
(a3) eine zweite farbgebende Verbindung, und
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz zum Erhalt einer Färbung mit optimaler Grauabdeckung.

15. Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, umfassend getrennt voneinander konfektioniert
- einen ersten Container mit einem Mittel (a'), wobei das Mittel (a') enthält:
(a1) mindestens eine organische Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen,
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
(a2) eine erste farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment auf Basis eines lentikularen Substratplättchens,
einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') enthält:
(a3) eine zweite farbgebende Verbindung und
- einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

Es folgen keine Zeichnungen