

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Januar 2022 (20.01.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/012808 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/55 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/58 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/064187

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2021 (27.05.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 208 951.5
17. Juli 2020 (17.07.2020) DE

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

(72) Erfinder: WESER, Gabriele; Harbarnusstraße 2, 41472 Neuss (DE). SCHUMACHER, Ulrike; Ostwaldstr. 9, 40589 Düsseldorf (DE). KRIENER, Caroline; Grüner Weg 27, 40229 Düsseldorf (DE). HODES, Jing; Auf dem Kämpchen 27, 58093 Hagen (DE). KOLONKO, Claudia; Adam-Stegerwald-Str. 31, 42857 Remscheid (DE). JAISER, Phillip; Von-Holstein-Strasse 18, 40764 Langenfeld (DE). NOWOTNY, Marc; An der Holter Heide 66, 41069 Mönchengladbach (DE). SCHOEPGENS, Juergen; Schulstr. 46, 41366 Schwalmtal (DE). MATHIASZYK, Carsten; Kevelohbusch 1A, 45277 Essen (DE). LECHNER, Torsten; Stefenshovener Str. 25, 40764 Langenfeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR DYEING KERATINOUS MATERIAL, COMPRISING THE USE OF AN ORGANOSILICON COMPOUND, A PHOSPHORIC ACID ESTER AND A DYEING COMPOUND

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRZEN VON KERATINISCHEM MATERIAL, UMFASSEND DIE ANWENDUNG VON EINER SILICIUMORGANISCHEN VERBINDUNG, EINES PHOSPHORSÄUREESTERS UND EINER FARBGEBENDEN VERBINDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a method for dyeing keratinous material, in particular human hair, comprising the following steps: - applying an agent (a) to the keratinous material, said agent (a) containing: (a1) at least one organic silicon compound from the group comprising silanes with one, two or three silicon atoms; and (a2) at least one phosphoric acid ester, and applying an agent (b) to the keratinous material, said agent comprising (b): (b1) at least one sealing reagent, at least one of the agents (a) and (b) further containing at least one dyeing compound from the group of pigments and/or direct dyes.

(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) mindestens einen Phosphorsäureester, - Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält: (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, wobei mindestens eines der Mittel (a) und (b) ferner mindestens eine farbbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.



WO 2022/012808 A1

Verfahren zum Färben von keratinischem Material, umfassend die Anwendung von einer siliciumorganischen Verbindung, eines Phosphorsäureesters und einer farbgebenden Verbindung

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) und mindestens eines Phosphorsäureesters (a2) gekennzeichnet. Das Mittel (b) enthält mindestens ein Versiegelungsreagenz (b1). Ferner enthält entweder das Mittel (a) oder das Mittel (b) oder es enthalten beide Mittel (a) und (b) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe.

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.

Ebenfalls 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 fünf Mitteln (a'), (a''), (b') und (b'') umfasst. Aus den Mitteln (a') und (a'') kann das im oben beschriebenen Verfahren angewendete Mittel (a) hergestellt werden und aus den Mitteln (b') und (b'') kann das im oben beschriebenen Verfahren angewendete Mittel (b) hergestellt werden.

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

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

Für kurzzeitige Farbveränderungen auf dem Haar und/oder der Haut ist der Einsatz von Farbpigmenten bekannt. Unter Farbpigmenten werden im Allgemeinen unlösliche, farbgebende Substanzen verstanden. Diese liegen ungelöst in Form kleiner Partikel in der Färbformulierung 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.

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

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

Der große Vorteil des auf organischen Siliciumverbindung basierenden Färbprinzip liegt darin, dass die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse ein sehr schnelles Coating ermöglicht. So können bereits nach sehr kurzen Anwendungszeiträumen von nur wenigen Minuten extrem gute Färbeergebnisse erzielt werden.

Bei der Färbung von keratinischen Materialien, insbesondere menschlichen Haaren werden oft Mischungen aus farbgebenden Verbindungen eingesetzt. Um Inegalitäten beim Färben zu vermeiden, sollte das Aufziehverhalten der verschiedenen farbgebenden Verbindungen nicht zu unähnlich sein. Zudem hängt das Aufziehverhalten von farbgebenden Verbindungen von zahlreichen Einflussfaktoren ab, wie z.B. vom Zustand der farbgebenden Verbindung in dem Mittel (gelöst, aggregiert, dispers), den lokalen Konzentrationen in dem Mittel, usw.

Es besteht Bedarf, Haarfärbungen mit Pigmenten bereitzustellen, die einerseits eine hohe Wasch- und Reibechtheit besitzen und andererseits intensive und homogene Färbungen ergeben.

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 und

mindestens einen Phosphorsäureester (a2). Das zweite Mittel (b) enthält mindestens ein Versiegelungsreagenz (b1).

Bei Einsatz der zwei Mittel (a) und (b) in einem Färbeverfahren konnte überraschenderweise Färbungen mit besonders hoher Gleichmäßigkeit, Reibechtheit und Waschechtheit erzeugt werden.

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 und
(a2) mindestens einen Phosphorsäureester,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

wobei mindestens eines der Mittel (a) und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.

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 organischer Siliciumverbindung (a1) und Phosphorsäureester (a2) zur Ausbildung eines besonders resistenten Films auf dem keratinischen Material führt. Mit Applikation des zweiten Mittels (b) wird der auf dem keratinischen Material aufgebrachte Film versiegelt und somit widerstandsfähiger gegen Waschen und/oder Abrieb gemacht. Durch Einsatz mindestens einer farbgebenden Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe in mindestens einem der Mittel (a) und (b) können gefärbte Filme erhalten werden.

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.

Mit Hilfe des Phosphorsäureesters (a2) konnten insbesondere auch gleichmäßige und intensive Färbungen erhalten werden.

Keratinisches Material

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

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

Mittel (a) und (b)

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.

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 und

(a2) mindestens einen Phosphorsäureester, und

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

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

wobei mindestens eines der Mittel (a) und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.

Mittel (a)

Das Mittel (a) enthält die erfindungswesentlichen Inhaltsstoffe (a1) und (a2).

Das Mittel (a) kann die zwei Inhaltsstoffe (a1) und (a2) in einem kosmetischen Träger, besonders bevorzugt in einem wässrigen kosmetischen Träger enthalten. 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.

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.-%.

Organische Siliciumverbindungen aus der Gruppe der Silane (a1)

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

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.

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

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

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.

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.

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.

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 C₁-C₆-Alkylaminogruppe oder um eine Di(C₁-C₆)alkylaminogruppe.

Bei der oder den hydrolysierbaren Gruppen handelt es sich bevorzugt um eine C₁-C₆-Alkoxygruppe, insbesondere um eine Ethoxygruppe oder um eine Methoxygruppe. Es ist bevorzugt, wenn die hydrolysierbare Gruppe direkt an das Siliciumatom gebunden vorliegt. Handelt es sich beispielsweise bei der hydrolysierbaren Gruppe um eine Ethoxygruppe, so enthält die organische Siliciumverbindung bevorzugt eine Struktureinheit R'R''R'''Si-O-CH₂-CH₃. Die Reste R', R'' und R''' stellen hierbei die drei übrigen freien Valenzen des Siliciumatoms dar.

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.

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

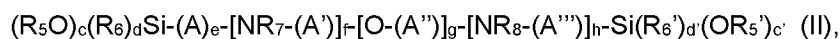
Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind organische Siliciumverbindungen, die aus Silanen mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen ausgewählt sind, wobei die organische Siliciumverbindung eine oder mehrere Hydroxylgruppen und/oder hydrolysierbare Gruppen pro Molekül umfasst.

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,



wobei

- R₁, R₂ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe stehen,
- L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe steht,
- R₃ für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht,
- R₄ für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht
- a, für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- b für die ganze Zahl 3 – a steht,



wobei

- R_5 , R_5' , R_5'' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe stehen,
- R_6 , R_6' und R_6'' 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



- 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.

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 -Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Bevorzugte Beispiele für eine Hydroxy- C_1 - C_6 -alkylgruppe sind eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 2-Hydroxypropyl-, eine 3-Hydroxypropyl-, eine 4-Hydroxybutylgruppe, eine 5-Hydroxypentyl- und eine 6-Hydroxyhexylgruppe; eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für eine Amino- C_1 - C_6 -alkylgruppe 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 Propylengruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) ist besonders bevorzugt. Ab einer Kettenlänge von 3 C-Atomen können zweiwertige Alkylengruppen auch verzweigt sein. Beispiele für verzweigte, zweiwertige C_3 - C_{20} -Alkylengruppen sind ($-CH_2-CH(CH_3)-$) und ($-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$).

In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



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

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

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

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

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

Die organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



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

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

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

Besonders widerstandsfähige Filme konnten erzeugt werden, wenn das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält, in welcher die Reste R₃, R₄ unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen.

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 R₃, R₄ unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen.

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.

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

- R₃, R₄ unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen und
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

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

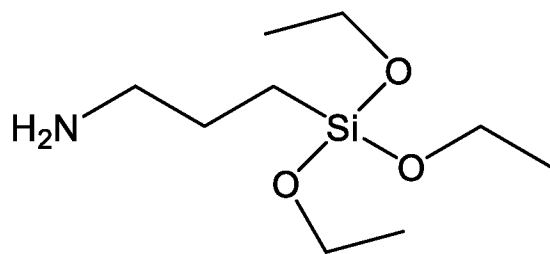


wobei

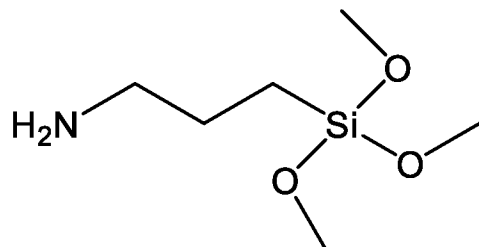
- R₁, R₂ beide für ein Wasserstoffatom stehen, und
- L für eine lineare, zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) oder für eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-), steht,
- R₃ für ein Wasserstoffatom, eine Ethylgruppe oder eine Methylgruppe steht,
- R₄ für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht,
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

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

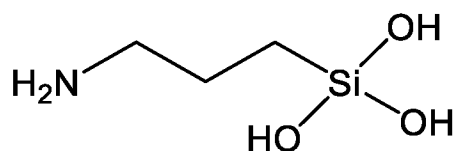
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan



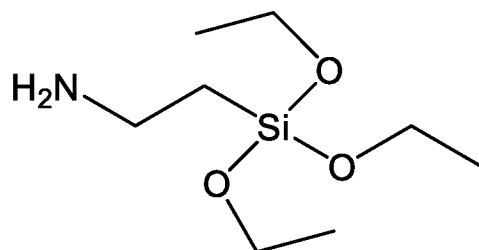
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan



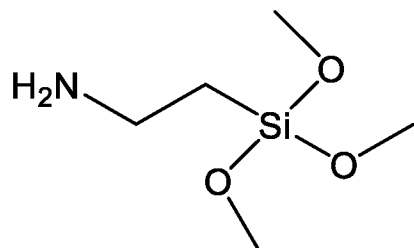
- 1-(3-Aminopropyl)silantriol



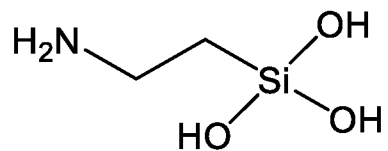
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan



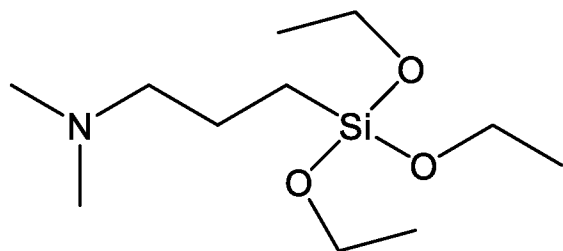
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan



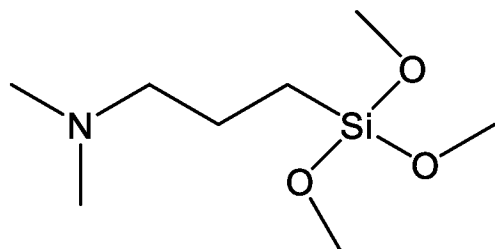
1-(2-Aminoethyl)silantriol



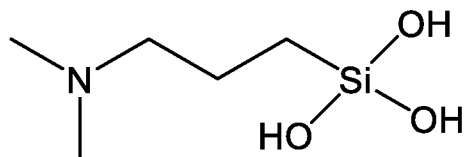
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan



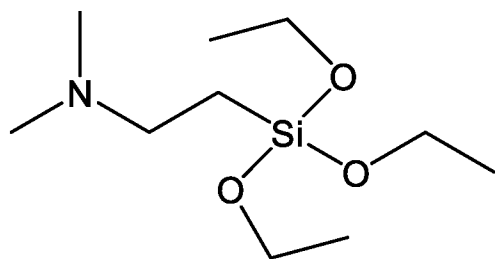
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan



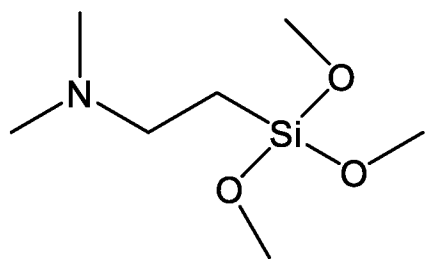
1-(3-Dimethylaminopropyl)silanetriol



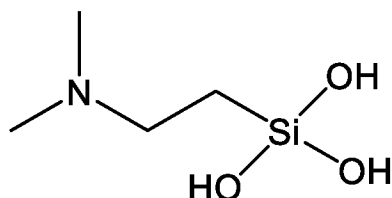
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.



- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und



1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol

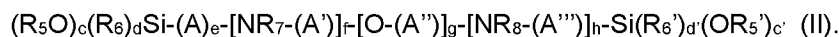


In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- (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.

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.

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



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

Im Mittelteil des Moleküls der Formel (II) befinden sich die Gruppierungen $-(A)_e-$ und $-[NR_7-(A')]_f-$ und $-[O-(A'')]_g-$ und $-[NR_8-(A''')]_h-$. 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 $-[NR_7-(A')]-$ und $-[O-(A'')]-$ und $-[NR_8-(A''')]-$.

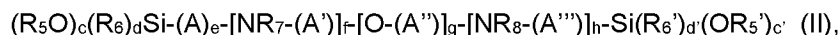
In den beiden endständigen Struktureinheiten $(R_5O)_c(R_6)_dSi-$ und $-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$ stehen die Reste R_5 , R_5' , R_5'' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine C_1-C_6 -Alkylgruppe. Die Reste R_6 , R_6' und R_6'' stehen unabhängig voneinander für eine C_1-C_6 -Alkylgruppe.

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.

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.

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.

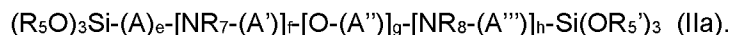
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II) enthält,



wobei

- R_5 und R_5' 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.

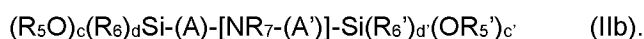
Wenn c und c' beide für die Zahl 3 stehen und d und d' beide für die Zahl 0 stehen, entsprechen die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindung der Formel (IIa)



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.

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.

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)



Die Reste A, A', A'', A''' und A'''' stehen unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe. Bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe. Weiter bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare zweiwertige C₁-C₈-Alkylengruppe. Besonders bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe (-CH₂-), eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-), eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) oder eine Butylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' für eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-).

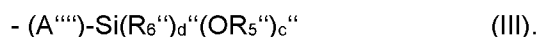
Die zweiwertige C₁-C₂₀-Alkylengruppe kann alternativ auch als eine divalente oder zweibindige C₁-C₂₀-Alkylengruppe bezeichnet werden, womit gemeint ist, dass jede Gruppierung A, A', A'', A''' und A'''' zwei Bindungen eingehen kann.

Die lineare Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) kann alternativ auch als Propan-1,3-diylgruppe bezeichnet werden.

Wenn der Rest f für die Zahl 1 steht, dann enthält die organische Siliciumverbindung der Formel (II) eine strukturelle Gruppierung -[NR₇-(A')]-.

Wenn der Rest h für die Zahl 1 steht, dann enthält die organische Siliciumverbindung der Formel (II) eine strukturelle Gruppierung -[NR₈-(A'')]-.

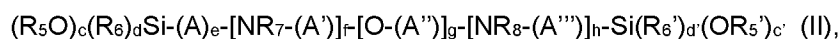
Hierbei stehen die Reste R₇ und R₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C₁-C₆-alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine Amino-C₁-C₆-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (III)



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).

Wenn der Rest f für die Zahl 1 steht und der Rest h für die Zahl 0 steht, enthält die organische Siliciumverbindung die Gruppierung $[\text{NR}_7\text{-(A')}]$, aber nicht die Gruppierung $[\text{NR}_8\text{-(A''')}]$. Steht nun der Rest R7 für eine Gruppierung der Formel (III), so enthält das Mittel (a) eine organische Siliciumverbindung mit 3 reaktiven Silan-Gruppen.

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



wobei

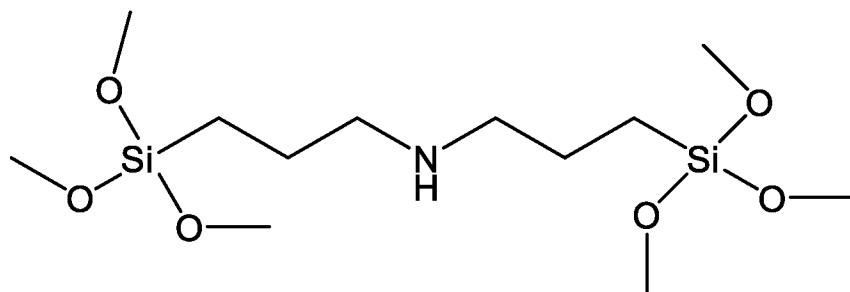
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe stehen und
- R₇ für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

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

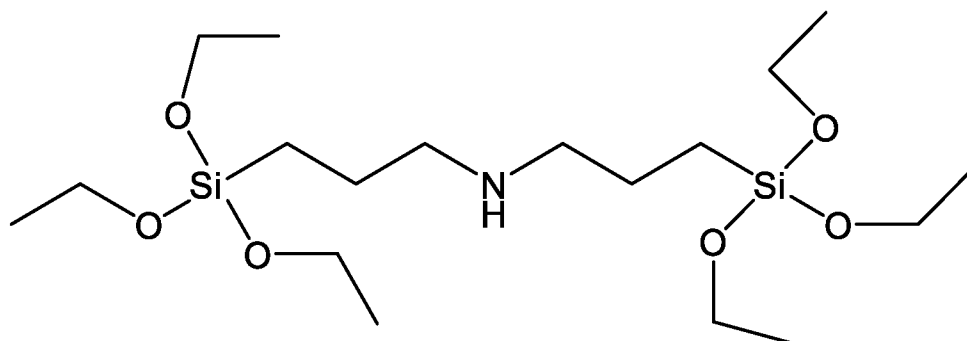
- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,
- A und A' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe (-CH₂-), eine Ethylengruppe (-CH₂-CH₂-) oder eine Propylengruppe (-CH₂-CH₂-CH₂-) stehen, und
- R₇ für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

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

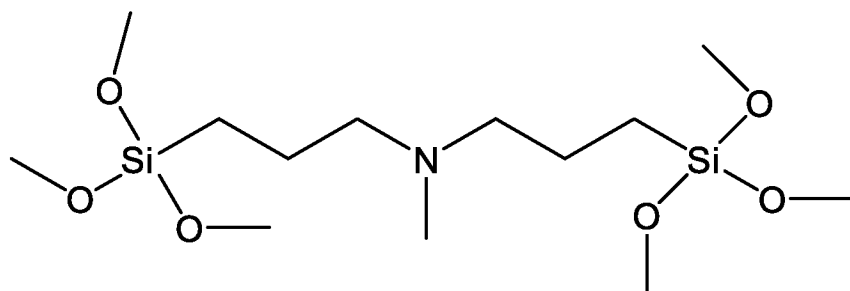
- 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



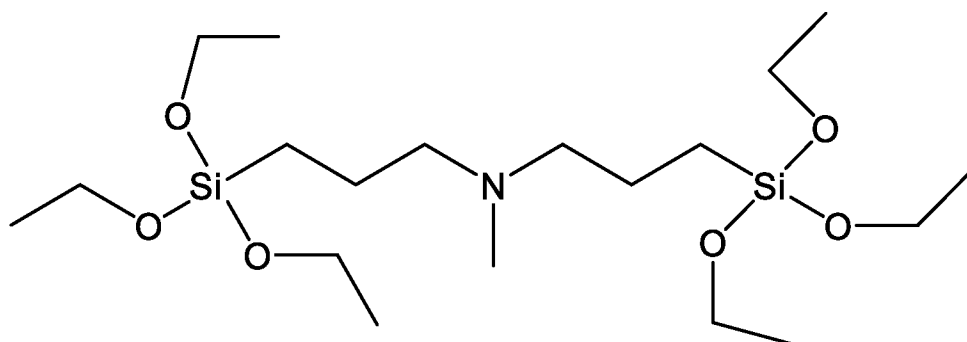
- 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



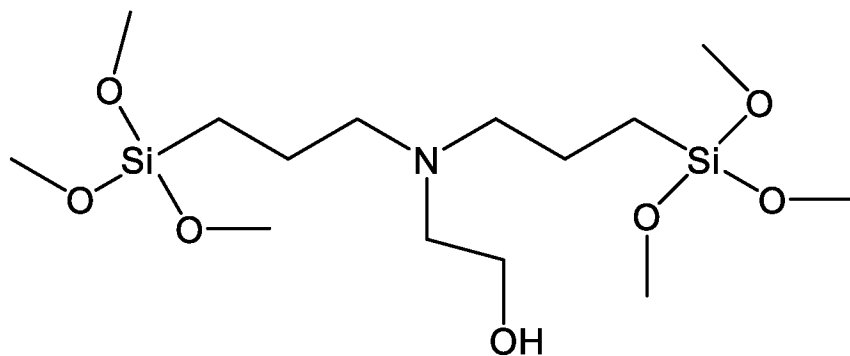
- N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



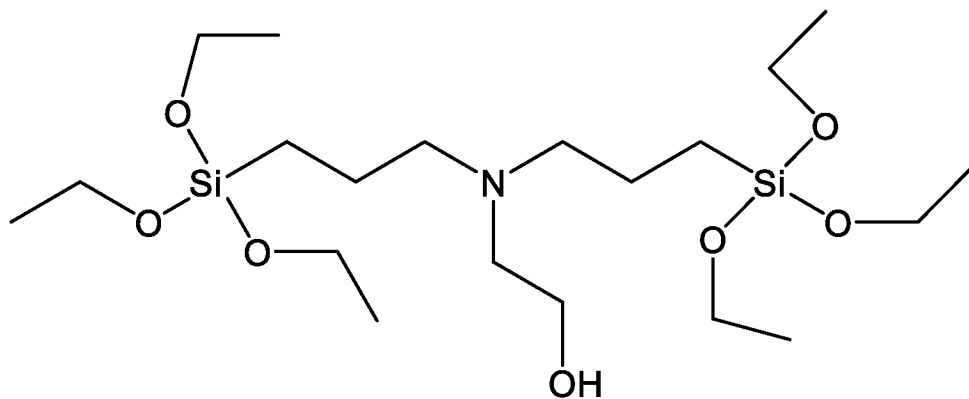
- N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



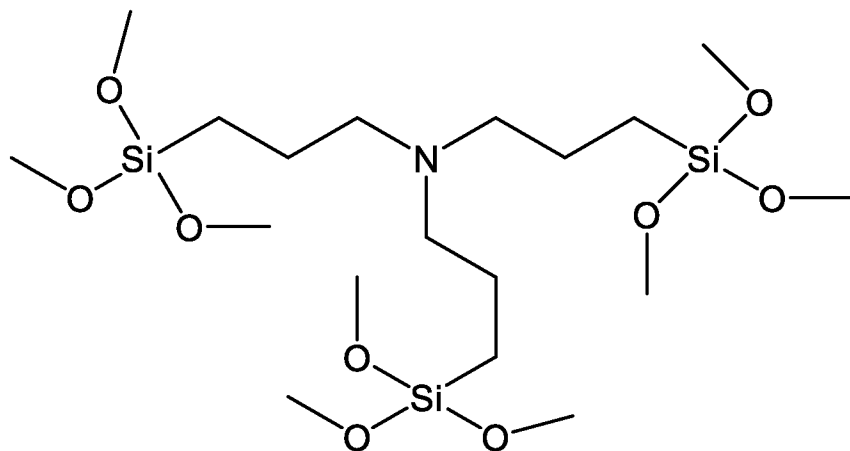
- 2-[Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



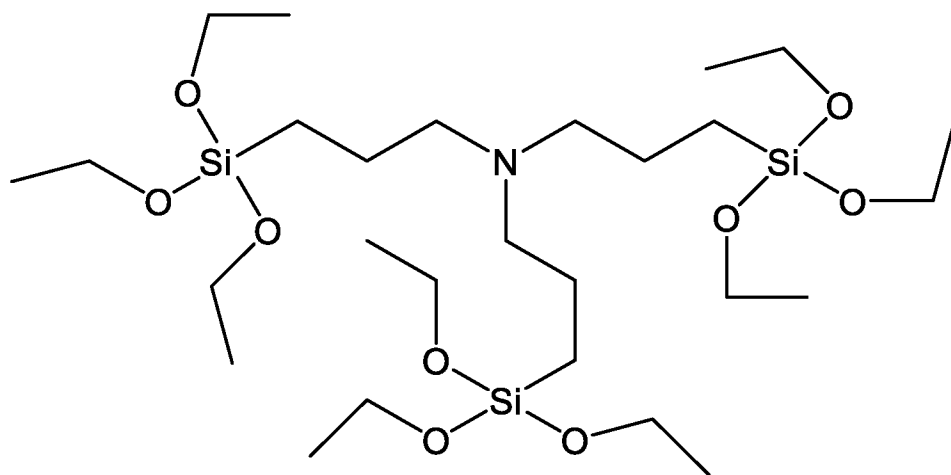
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



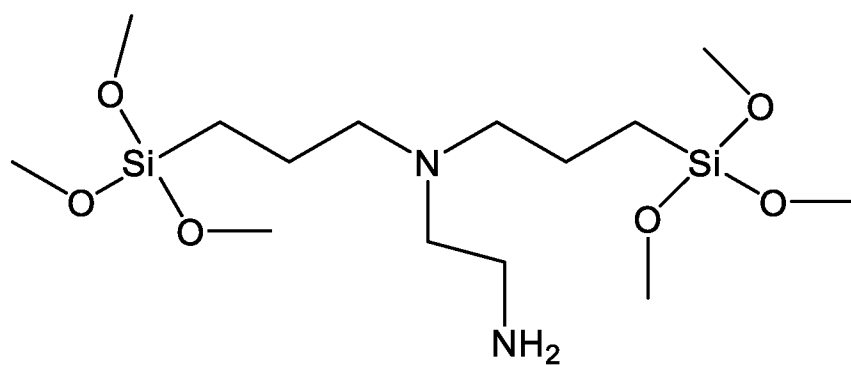
- 3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



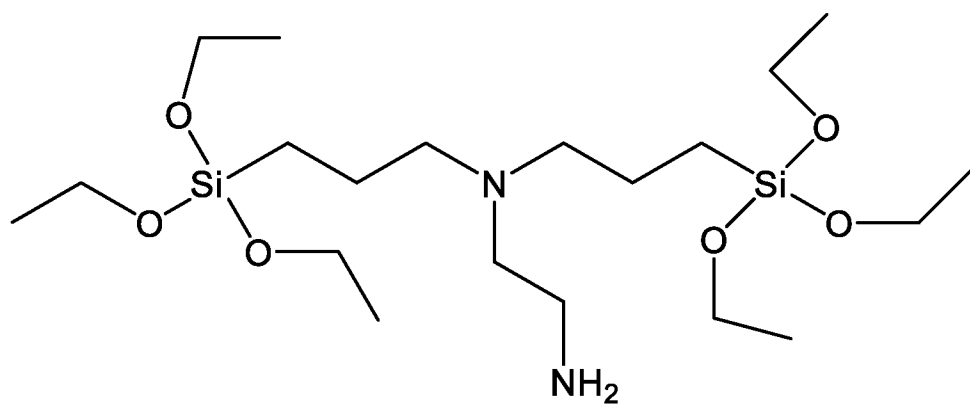
- 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



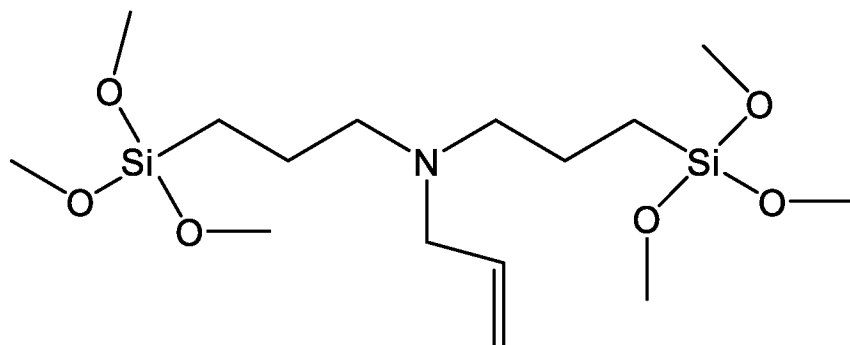
- N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



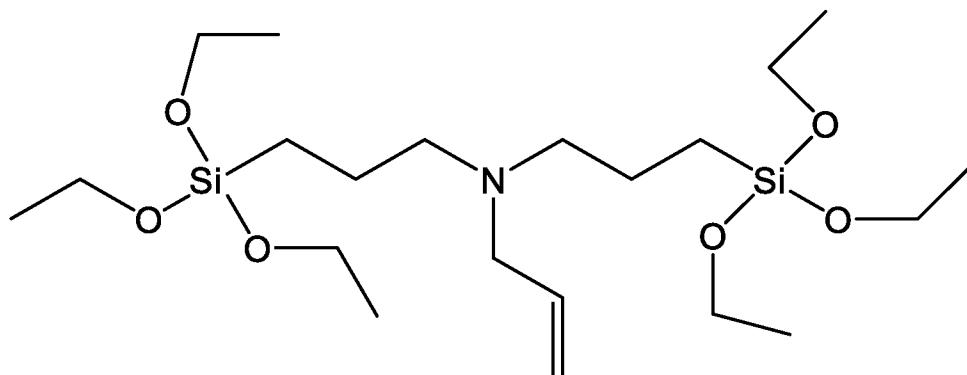
- N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



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



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



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

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

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

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

In 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.

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



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.

Das bzw. die organischen Siliciumverbindungen der Formel (IV) können auch als Silane vom Typ der Alkyl-alkoxy-silane oder der Alkyl-hydroxy-silane bezeichnet werden,



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.

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



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.

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



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.

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



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.

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



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.

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.

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.

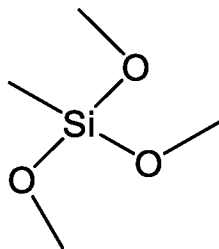
In den organischen Siliciumverbindungen der Form (IV) steht der Rest R_{11} für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht R_{11} für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

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

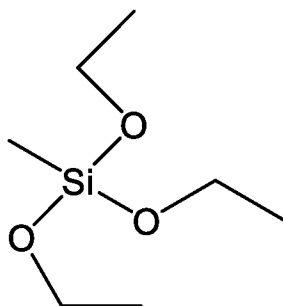
Besonders stabile Filme, d.h. Färbungen mit besonders guten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn im Verfahren ein Mittel (a) eingesetzt wurde, welches mindestens eine organische Siliciumverbindung (a_1) der Formel (IV) enthält, in welcher der Rest k für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht der Rest m für die Zahl 0.

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

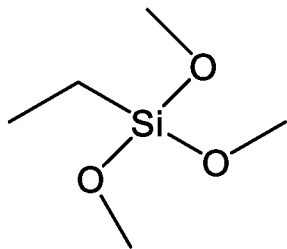
- Methyltrimethoxysilan



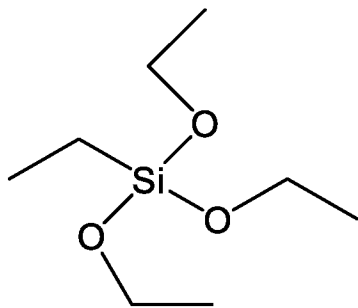
- Methyltriethoxysilan



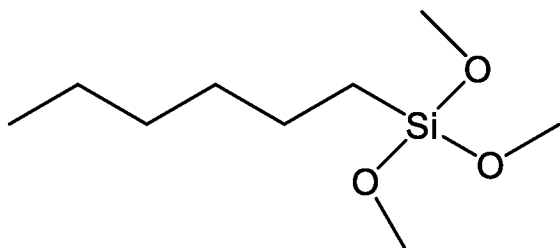
- Ethyltrimethoxysilan



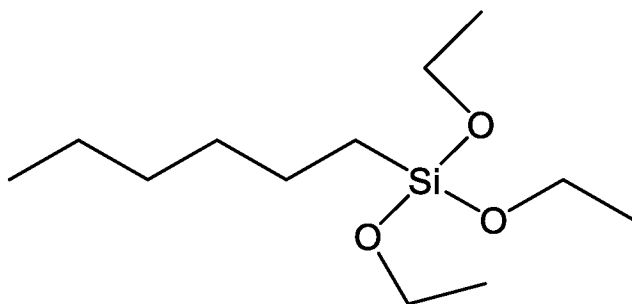
- Ethyltriethoxysilan



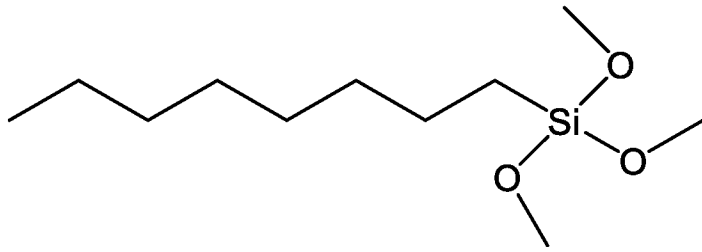
- n-Hexyltrimethoxysilan



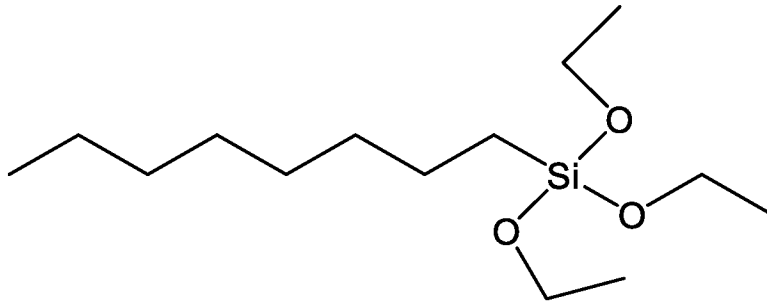
- n-Hexyltriethoxysilan



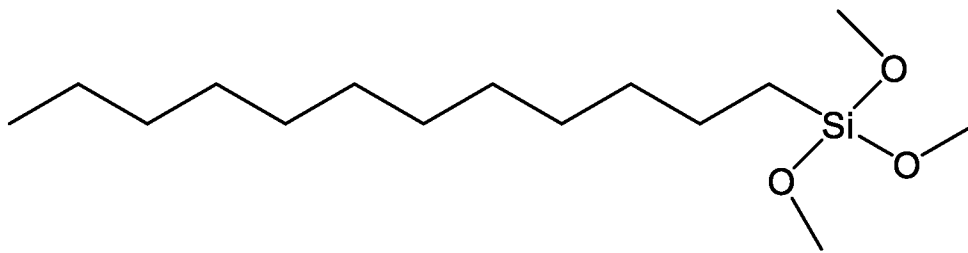
- n-Octyltrimethoxysilan



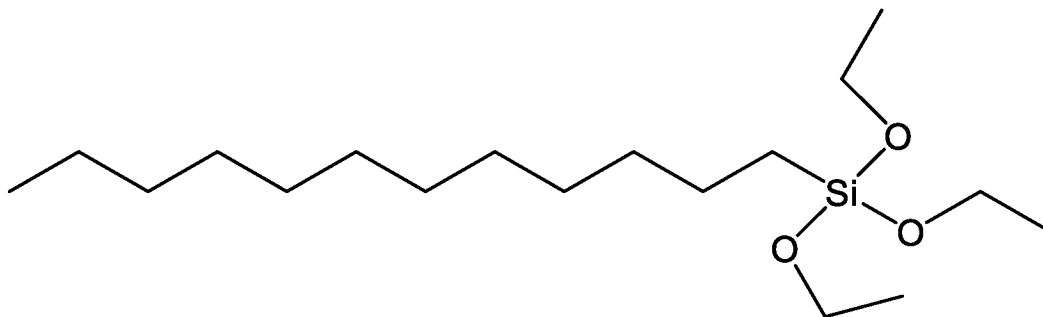
- n-Octyltriethoxysilan



- n-Dodecyltrimethoxysilan



- n-Dodecyltriethoxysilan



sowie Octadecyltrimethoxysilan und/oder Octadecyltriethoxysilan.

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.

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.

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.

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.-%.

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.

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.-%.

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.

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.

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

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.

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.

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.

Im Rahmen dieser Ausführungsform enthält das Mittel (a) eine oder mehrere organischen Siliciumverbindungen einer ersten Gruppe in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 5 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.

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.

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.

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.

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.

Phosphorsäureester (a2)

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 von Wasser 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 Phosphorsäureester (a2) im Mittel (a) vorhanden, wird vermutet, dass diese in die entstehenden Oligomere oder Polymere integriert werden. Enthält das Mittel (a) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung ist der auf dem keratinischen Material entstehende Film 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, ggf. gefärbten, Film versiegelt. Enthält das Mittel (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung wird je nach Art des eingesetzten Versiegelungsreagenz entweder der im ersten Schritt hergestellte, ungefärbte Film versiegelt und gefärbt oder der Farbeindruck des im ersten Schritt hergestellten, gefärbten Films je nach verwendeter farbgebender Verbindung verstärkt oder modifiziert oder durch Ausbildung eines zweiten, gefärbten Films auf dem ersten, gefärbten Film der der Farbeindruck des ersten Films verstärkt oder modifiziert. Enthält das Mittel (b) keine farbgebende Verbindung wird der im ersten Schritt hergestellte, gefärbte Film versiegelt. Durch die sukzessive Anwendung der Mittel (a) und (b) entsteht eine Färbung, die gegenüber äußeren Einflüssen besonders widerstandsfähig ist.

Als erfindungswesentlichen Bestandteil (a2) enthält das in dem Färbeverfahren angewendete Mittel (a) mindestens einen Phosphorsäureester.

Es hat sich gezeigt, dass Phosphorsäureester das Aufziehverhalten der farbgebenden Verbindung verbessert und dadurch besonders gleichmäßige und stabile Färbungen erhalten werden können.

Phosphorsäureester sind Ester der Orthophosphorsäure, die formal oder tatsächlich durch die Reaktion der Säure und Alkoholen unter Abspaltung von Wasser entstehen. Man unterscheidet zwischen Monoestern, Diestern und Triestern. Monoester entstehen durch die Reaktion des Alkohols mit Polyphosphorsäure, während Mischungen von Mono- und Diestern hergestellt werden durch Reaktion des Alkohols mit Phosphorpentoxid.

Als Phosphorsäureester können die Ester von Orthophosphorsäure mit aliphatischen Alkoholen eingesetzt. Bei den aliphatischen Alkoholen handelt es sich insbesondere um lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3

Doppelbindungen. Typische Vertreter sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexanol, Caprinalkohol, Myristylalkohol, Laurylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Behenylalkohol oder Erucylalkohol. Vorzugsweise handelt es sich bei den aliphatischen Alkoholen um verzweigte und gesättigte Alkohole mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den aliphatischen Alkoholen um ein Gemisch aus verzweigten und gesättigten Alkoholen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, welches einen hohen Anteil an Isotridecanol aufweist.

Entsprechend ist in einer bevorzugten Ausführungsform das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens einen Phosphorsäureester (a2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern der Orthophosphorsäure mit aliphatischen Alkoholen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens einen Phosphorsäureester (a2), umfassend einen Ester von Orthophosphorsäure mit einem verzweigten, aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, enthält.

Ein besonders geeigneter Phosphorsäureester (a2), der in dem Verfahren eingesetzt werden kann, ist Phosfetol 218 (CAS-Nummer: 154518-38-4, Phosphoric acid, C11-14-isoalkyl esters, C13-rich), welches von Zschimmer & Schwarz erhältlich ist.

Alternativ können als Phosphorsäureester die Ester von Orthophosphorsäure mit alkoxylierten, aliphatischen Alkoholen oder die Ester von Orthophosphorsäure mit alkoxylierten Phenolen eingesetzt werden. Bei den alkoxylierten Alkoholen handelt es sich insbesondere um ethoxylierte Alkohole mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Entsprechend ist in einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens einen Phosphorsäureester (a2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern der Orthophosphorsäure mit ethoxylierten mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens einen Phosphorsäureester (a2), umfassend einen Ester von Orthophosphorsäure mit einem ethoxylierten, aliphatischen Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, enthält.

Der mittlere Ethoxylierungsgrad der aliphatischen Alkohole liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 2 bis 80 und mehr bevorzugt im Bereich von 5 bis 25.

Ein besonders geeigneter Phosphorsäureester (a2), der in dem Verfahren eingesetzt werden kann, ist Crodafos SP (INCI: Ceteth-20 Phosphate), welches von Croda erhältlich ist.

Bei den alkoxylierten Phenolen handelt es sich vorzugsweise um ethoxylierte Phenole oder ethoxylierte Alkylphenole.

Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (a) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) – ein oder mehrere Phosphorsäureester (a2) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% enthält.

Die Gesamtmenge an Phosphorsäureester (a2) in Mittel (a) kann insbesondere auch von der Art des eingesetzten Phosphorsäureesters abhängen.

Bei Verwendung eines Phosphorsäureester (a2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern der Orthophosphorsäure mit einem aliphatischen Alkohol, insbesondere bei Verwendung eines Ester von Orthophosphorsäure mit einem verzweigten, aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, konnten besonders gute Ergebnisse erhalten werden, wenn das Mittel (a) – bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension – den Phosphorsäureester (a2) in einer Gesamtmenge von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% enthält.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) – ein oder mehrere Phosphorsäureester (a2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern der Orthophosphorsäure mit einem verzweigten, aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen in einer Gesamtmenge von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% enthält.

Bei Verwendung eines Phosphorsäureester (a2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern der Orthophosphorsäure mit einem ethoxylierten, aliphatischen Alkohol mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere bei Verwendung eines Phosphorsäureesters (a2) mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-20 Phosphate, konnten besonders gute Ergebnisse erhalten werden, wenn das Mittel (a) – bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension – den Phosphorsäureester (a2) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,75 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 Gew.-% enthält.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) – bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentsuspension – ein oder mehrere Phosphorsäureester (a2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern der Orthophosphorsäure mit einem ethoxylierten, aliphatischen Alkohol mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einem Phosphorsäureester (a2) mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-20 Phosphate, in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,75 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 Gew.-% enthält.

Mittel (b)

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.

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.

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

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

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

Das maximale Molekulargewicht des Polymers hängt von dem Polymerisationsgrad (Anzahl der polymerisierten Monomere) und der Ansatzgröße ab und wird durch die Polymerisationsmethode mitbestimmt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn das maximale Molekulargewicht des filmbildenden 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.

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.

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

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

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

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 Magnetprüher 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 beurteilen 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.-%.

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.

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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophobes Polymer (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.

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.

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

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

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

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

Auf dem Markt befindliche ganz besonders bevorzugte Polymere sind beispielsweise Aculyn® 22 (Acrylates/Stearth-20 Methacrylate Copolymer), Aculyn® 28 (Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer), Structure 2001® (Acrylates/Stearth-20 Itaconate Copolymer), Structure 3001®

(Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer), Structure Plus® (Acrylates/Aminoacrylates C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer), Carbopol® 1342, 1382, Ultrez 20, Ultrez 21 (Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), Synthalen W 2000® (Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer) oder das Rohme und Haas vertriebene Soltex OPT (Acrylates/C12-22 Alkyl methacrylate Copolymer).

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

Weiterhin ganz besonders gut geeignet sind die Copolymere Octylacrylamid/acrylates/butylaminoethyl-methacrylate 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.

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

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform können als 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.

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 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.

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.

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

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.

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 beurteilen lässt, wird die Mischung filtriert. Bleibt auf dem Filterpapier kein ungelöstes Polymer zurück, dann liegt die Löslichkeit des Polymers bei mehr als 1 Gew.-%.

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

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.

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

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

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn das Mittel 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel (b) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein filmbildendes, hydrophiles Polymer (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.

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

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.

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

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.

Es sind die Mittel 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.

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

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

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

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

Weitere geeignete filmbildende, hydrophile Polymere sind beispielsweise

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

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

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

Als geeignete anionische filmbildende, 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.

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

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

Geeignete filmbildende, hydrophile Polymere aus der Gruppe der Acrylamide sind beispielsweise Polymere, welche ausgehend von Monomeren der (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.

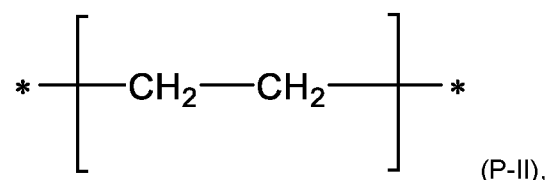
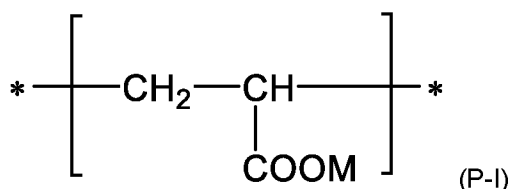
Bevorzugte Polymere der Poly(meth)arylamido-C1-C4-alkyl-sulfonsäuren sind vernetzt und zu mindestens 90 % neutralisiert. Diese Polymere können vernetzt oder auch unvernetzt sein.

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

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.

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

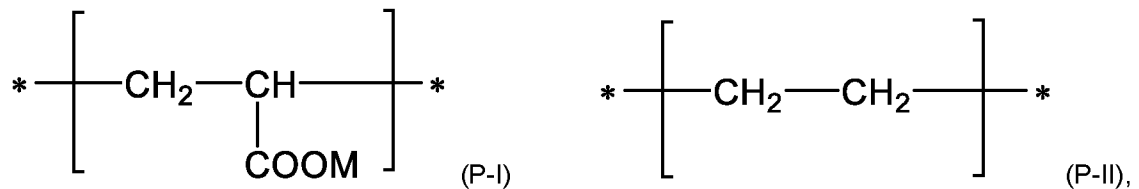
In diesem Zusammenhang konnten die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-I) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-II) umfasst



wobei

M für ein Wasserstoffatom oder für Ammonium (NH₄), Natrium, Kalium, ½ Magnesium oder ½ Calcium steht.

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



wobei

M für ein Wasserstoffatom oder für Ammonium (NH₄), Natrium, Kalium, ½ Magnesium oder ½ Calcium steht.

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

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

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

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

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

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

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 (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.

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 (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.

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 in der 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.

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.

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

Besonders bevorzugt wird das Alkalisierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Ammoniak, C₂-C₆-Alkanolaminen, basischen Aminosäuren, Alkalimetallhydroxiden und Erdalkalimetallhydroxiden.

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, C₂-C₆-Alkanolaminen, basischen Aminosäuren, Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Alkalimetallsilikaten, Alkalimetallmetasilikaten, Erdalkalimetallsilikaten, Erdalkalimetallmetasilikaten, Alkalimetallcarbonaten und Erdalkalimetallcarbonaten.

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.

Im Rahmen einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (b) als Versiegelungsreagenz (b1) Ammoniak enthält.

Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn die Zusammensetzung (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens ein C₂-C₆-Alkanolamin enthielt.

Die in der Zusammensetzung (b) einsetzbaren Alkanolamine können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der primären Aminen mit einem C₂-C₆-Alkylgrundkörper, der mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Bevorzugte Alkanolamine werden aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet wird aus 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung (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.

Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn die Zusammensetzung (b) als Versiegelungsreagenz (b1) mindestens eine basische Aminosäure enthielt.

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

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

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

Die basischen Aminosäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, besonders bevorzugt aus Arginin und Lysin. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist 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.

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.

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.

Ebenfalls gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn die Zusammensetzung (b) als Versiegelungsreagenz (b1) ein Alkalisierungsmittel, umfassend mindestens ein Erdalkalimetallhydroxid enthält. Als gut geeignete Erdalkalimetallhydroxide können beispielsweise Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid und Bariumhydroxid genannt werden.

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

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

Innerhalb der Gruppe der vorgenannten Versiegelungsreagenz (b1) in Form eines Alkalisierungsmittels haben sich Ammoniak, C₂-C₆-Alkanolaminene, basischen Aminosäuren und Alkalimetallhydroxide als ganz besonders gut geeignet herausgestellt.

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, C₂-C₆-Alkanolaminen, basischen Aminosäuren und Alkalimetallhydroxiden umfasst.

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.

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

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.-%, noch weiter bevorzugt 35,0 bis 97,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 45,0 bis 97,0 Gew.-% Wasser enthält.

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.-%, noch weiter bevorzugt 35,0 bis 97,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 45,0 bis 97,0 Gew.-% Wasser enthält.

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.

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.

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.

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.

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

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

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

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.

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.

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

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-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, Glycolsäure, Gluconsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Mischungen daraus.

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-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-

phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, Glycolsäure, Gluconsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Mischungen daraus.

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

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

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

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.

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

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.

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.

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.

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.

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. Es ist aber erfindungswesentlich, dass mindestens eines der Mittel (a) und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.

Es kann bevorzugt sein, dass das Mittel (a) neben der mindestens einen organischen Siliciumverbindung aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen (a1) und dem mindestens einen Phosphorsäureester (a2) ferner mindestens eine farbgebende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten und/oder direktziehenden Farbstoffen enthält.

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.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthalten das Mittel (a) und das Mittel (b) jeweils ferner mindestens eine farbgebende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten und/oder direktziehenden Farbstoffen.

Unabhängig vom Mittel (a) und/oder (b) hat sich der Einsatz von Pigmenten in diesem Zusammenhang als ganz besonders bevorzugt herausgestellt.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente enthält.

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

auf dem Filterpapier ein Anteil an ungelösten Pigmenten zurück, so liegt die Löslichkeit des Pigments unterhalb von 0,5 g/L.

Geeignete Pigmente können anorganischen und/oder organischen Ursprungs sein.

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

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

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

Ebenfalls besonders bevorzugte 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.

Entsprechend ist ein bevorzugtes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxydhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und/oder aus farbigen Pigmenten auf Basis von natürlichem oder synthetischem Glimmer, die mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus Pigmenten auf Basis von natürlichem oder synthetischem Glimmer, 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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Eisenoxidpigmente umfasst. Innerhalb dieser Ausführungsform ist es insbesondere bevorzugt, dass das Eisenoxidpigment ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus schwarzem Eisenoxid (CI 77499), gelbem Eisenoxid (CI 77492), rotem Eisenoxid (CI 77491) und Mischungen daraus und einen Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1.000 nm, mehr bevorzugt 150 nm 700 nm, aufweist.

In diesem Zusammenhang hat sich überraschenderweise gezeigt, dass der Einsatz eines Phosphorsäureesters (a2), umfassend einen Ester mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-20 Phosphate, in Kombination mit einer farbgebenden Verbindung, umfassend ein Pigment aus der Gruppe der Eisenoxidpigmente mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1.000 nm zu besonders intensiven und gleichmäßigen Färbungen führt.

Ein bevorzugt geeignetes Pigment auf Basis von synthetischem Glimmer ist beispielsweise Timiron SynWhite Satin von Merck.

Weitere geeignete Pigmente basieren auf Metalloxid-beschichteten plättchenförmigen Borosilikaten. Diese sind beispielsweise mit Zinnoxid, Eisenoxid(en), Siliciumdioxid und/oder Titandioxid beschichtet. Solche Borosilikat-basierten Pigmente sind beispielsweise unter der Bezeichnung MIRAGE von Eckart oder Reflecks von BASF SE erhältlich.

Beispiele für besonders geeignete Pigmente 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® oder SynCrystal von der Firma Eckart Cosmetic Colors, Flamenco®, Cellini®, Cloisonné®, Duocrome®, Gemtone®, Timica®, MultiReflections, Chione von der Firma BASF SE und Sunshine® von der Firma Sunstar erhältlich.

Ganz besonders bevorzugte Pigmente 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 Fluorophlogopite (and) Iron Oxides
 Colorona® SynBronze, Merck, Synthetic Fluorophlogopite (and) Iron Oxides

Weiterhin besonders bevorzugte Pigmente 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

Zudem sind besonders bevorzugte Pigmente 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

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

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann das in dem Verfahren eingesetzte Mittel (a) und/oder Mittel (b) auch ein oder mehrere farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der organischen Pigmente enthalten.

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-, Diketopyrrolopyrrol-, Indigo-, Thioindido-, Dioxazin-, und/oder Triarylmethan-Verbindungen ausgewählt sein können.

Als besonders gut geeignete organische Pigmente können beispielsweise Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blaue Pigmente mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelbe Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grüne Pigmente mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orange Pigmente mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, rote Pigmente mit den Color Index Nummern CI 12085, CI 12120, CI 12370, CI 12420, CI 12490, CI 14700, CI 15525, CI 15580, CI 15620, CI 15630, CI 15800, CI 15850, CI 15865, CI 15880, CI 17200, CI 26100, CI 45380, CI 45410, CI 58000, CI 73360, CI 73915 und/oder CI 75470 genannt werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) mindestens eine farbgebende Verbindungen 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.

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

Als Farblack kann beispielsweise der Alizarin-Farblack eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der organischen Pigmente umfasst. Innerhalb dieser Ausführungsform ist es insbesondere bevorzugt, dass das organische Pigment einen Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1.000 nm, mehr bevorzugt 150 nm bis 700 nm, aufweist.

In diesem Zusammenhang hat sich überraschenderweise gezeigt, dass der Einsatz eines Phosphorsäureesters (a2), umfassend einen Ester mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-20 Phosphate, in Kombination mit einer farbgebenden Verbindung, umfassend ein organisches Pigment mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1.000 nm zu besonders intensiven und gleichmäßigen Färbungen führt.

Ebenfalls geeignete farbgebende Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente sind anorganische und/oder organische Pigmente, die mit einem Polymer modifiziert wurden. Durch die Polymermodifikation kann beispielsweise die Affinität der Pigmente zu dem jeweiligen Material der mindestens einen Schicht erhöht werden.

In dem Mittel (a) und/oder dem Mittel (b) können auch so genannte Metalleffektpigmente als farbgebende Verbindung eingesetzt werden.

Die Metalleffektpigmente können insbesondere Pigmente auf Basis eines lamellaren Substratplättchens, Pigmente auf Basis von lentikularen Substratplättchen und/oder Pigmente auf Basis von Substratplättchen, die „vacuum metallized pigments“ (VMP) umfassen, enthalten. Bei diesen Metalleffektpigmenten umfassen die Substratplättchen ein Metall, vorzugsweise Aluminium, oder eine Legierung. Metallsubstratplättchen-basierte Metalleffektpigmente weisen vorzugsweise eine Beschichtung auf, welche unter anderem als Schutzschicht wirkt.

Geeignete Metalleffektpigmente umfassen beispielsweise die Pigmente Alegrace® Marvelous, Alegrace® Gorgeous oder Alegrace® Aurous von Schlenk Metallic Pigments.

Ebenfalls geeignete Metalleffektpigmente sind die Aluminium-basierten Pigmente der Reihe SILVERDREAM sowie die auf Aluminium oder auf kupfer-/ zinkhaltigen Metalllegierungen basierenden Pigmente der Reihe VISIONAIRE von Eckart.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Phosphorsäureestern (a2), umfassend einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem verzweigten aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, in dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere den Aufzug von Aluminium-basierten Pigmenten verbessert. Die erhaltenen Färbungen waren dadurch besonders gleichmäßig und intensiv.

Ebenfalls geeignete Effektpigmente basieren auf Substratplättchen aus natürlichem oder künstlichem Glimmer, welche vorzugsweise mit mindestens einer Metalloxid(hydrat)schicht beschichtet sind. Solche Pigmente sind beispielsweise unter der Bezeichnung Timiron SynWhite Satin von Merck erhältlich.

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Licht- und Temperaturbeständigkeit ist die Verwendung der zuvor genannten Pigmente in dem Mittel (a) und/oder (b) besonders bevorzugt. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die eingesetzten Pigmente eine bestimmte Teilchengröße aufweisen. Diese Teilchengröße führt einerseits zu einer gleichmäßigen Verteilung der Pigmente in dem gebildeten Polymerfilm und vermeidet andererseits ein raues Haar- oder Hautgefühl nach dem Auftragen des kosmetischen Mittels. Es ist daher erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn das mindestens eine Pigment eine mittlere Teilchengröße D_{50} von 1 bis 50 μm , vorzugsweise von 5 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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) – ferner ein oder mehrere farbgebende Verbindung(en) 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.

In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) – ferner ein oder mehrere farbgebende Verbindung(en) 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.

Als farbgebende Verbindung(en) können die in dem Verfahren angewendeten Mittel (a) und/oder Mittel (b) auch einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Bei direktziehenden Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffe, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen

Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone, Triarylmethanfarbstoffe oder Indophenole.

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

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

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, und/oder kationischen direktziehenden Farbstoffe enthält.

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

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

Im Zuge der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass insbesondere mit Mitteln (a) und/oder (b), die mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthalten, Färbungen mit besonders hoher Farbtintensität erzeugt werden können.

In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff als farbgebende Verbindung enthält.

Anionische direktziehende Farbstoffe werden auch als Säurefarbstoffe bezeichnet. Unter Säurefarbstoffen werden direktziehende Farbstoffe verstanden, die mindestens eine Carbonsäuregruppierung ($-\text{COOH}$) und/oder eine Sulfonsäuregruppierung ($-\text{SO}_3\text{H}$) besitzen. In Abhängigkeit vom pH-Wert liegen die protonierten Formen ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppierungen mit ihren deprotonierten Formen ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$) 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.

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

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

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

Im Rahmen einer Ausführungsform bevorzugt ist damit ein Verfahren zum Färben von keratinischem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff als farbgebende Verbindung enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, der Nitroaminophenole, der Azofarbstoffe,

der Anthrachinonfarbstoffe, der Triarylmethanfarbstoffe, der Xanthen-Farbstoffe, der Rhodamin-Farbstoffe, der Oxazinfarbstoffen und/oder der Indophenolfarbstoffe, wobei die Farbstoffe aus der vorgenannten Gruppe jeweils mindestens eine Carbonsäuregruppe (-COOH), eine Natriumcarboxylatgruppe (-COONa), eine Kaliumcarboxylatgruppe (-COOK), eine Sulfonsäuregruppe (-SO₃H) eine Natriumsulfonatgruppe (-SO₃Na) und/oder eine Kaliumsulfonatgruppe (-SO₃K) besitzen.

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

Die Wasserlöslichkeit der anionischen direktziehenden Farbstoffe kann beispielsweise auf dem folgenden Weg bestimmt werden. 0,1 g des anionischen direktziehenden Farbstoffes werden in ein Becherglas gegeben. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben. Dann werden 100 ml Wasser hinzugefügt. Diese Mischung wird auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Sind noch ungelöste Reste vorhanden, wird die Wassermenge – beispielsweise in Schritten von 10 ml – erhöht. Es wird solange Wasser

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ein ganz besonders bevorzugtes Verfahren ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anionischen direktziehenden Farbstoffe 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.

Der oder die direktziehenden Farbstoffe, insbesondere die anionischen direktziehenden Farbstoffe, können je nach erwünschter Farbintensität in verschiedenen Mengen in dem Mittel (a) und/oder dem Mittel (b) eingesetzt werden. Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) – jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht – ferner ein oder mehrere direktziehende Farbstoffe als farbgebende Verbindung 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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und/oder das Mittel – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a) und/oder des Mittels (b) – ferner ein oder mehrere direktziehende Farbstoffe als farbgebende Verbindung 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.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens bezüglich der farbgebenden Verbindungen offenbart:

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) mindestens einen Phosphorsäureester undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein anorganisches Pigment, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und Mischungen daraus,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

2. 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) mindestens einen Phosphorsäureester undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein anorganisches Pigment, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente

- und Mischungen daraus und mindestens ein Pigment ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten auf Basis eines lamellaren, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines metallischen Substratplättchens, das ein „vacuum metallized pigment“ (VMP) umfasst, und Mischungen daraus,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

3. 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) mindestens einen Phosphorsäureester und
mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein anorganisches Pigment, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und Mischungen daraus und mindestens ein Pigment, umfassend α) ein Substratplättchen, umfassend Glimmer, und β) eine Beschichtung, umfassend mindestens eine erste Metalloxid(hydrat)schicht, umfassend TiO_2 , SnO_2 und/oder Eisenoxid(e),
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

4. 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) mindestens einen Phosphorsäureester und
mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein anorganisches Pigment, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und Mischungen daraus,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und
mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten auf Basis eines lamellaren, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines metallischen Substratplättchens, das ein „vacuum metallized pigment“ (VMP) umfasst, und Mischungen daraus.

5. 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) mindestens einen Phosphorsäureester undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein anorganisches Pigment, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und Mischungen daraus,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und
 - mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend ein Pigment, umfassend α) ein Substratplättchen, umfassend Glimmer, und β) eine Beschichtung, umfassend mindestens eine erste Metalloxid(hydrat)schicht, umfassend TiO_2 , SnO_2 und/oder Eisenoxid(e).

6. 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) mindestens einen Phosphorsäureester undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein anorganisches Pigment, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und Mischungen daraus,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und
 - mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend ein Pigment, umfassend α) ein Substratplättchen, umfassend Borosilikatglas, und β) eine Beschichtung, umfassend mindestens eine erste Metalloxid(hydrat)schicht, umfassend TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , und/oder Eisenoxid(e).

7. 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) mindestens einen Phosphorsäureester undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho,

blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten 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,

- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

8. 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) mindestens einen Phosphorsäureester und
mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten 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, und mindestens ein Pigment ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten auf Basis eines lamellaren, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines metallischen Substratplättchens, das ein „vacuum metallized pigment“ (VMP) umfasst, und Mischungen daraus,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

9. 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) mindestens einen Phosphorsäureester und

- mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten 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, und mindestens ein Pigment, umfassend α) ein Substratplättchen, umfassend Glimmer, und β) eine Beschichtung, umfassend mindestens eine erste Metalloxid(hydrat)schicht, umfassend TiO₂, SnO₂ und/oder Eisenoxid(e),
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

10. 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) mindestens einen Phosphorsäureester und
mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten 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,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und
mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten auf Basis eines lamellaren, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines metallischen Substratplättchens, das ein „vacuum metallized pigment“ (VMP) umfasst, und Mischungen daraus.

11. 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) mindestens einen Phosphorsäureester undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten 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,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend ein Pigment, umfassend α) ein Substratplättchen, umfassend Glimmer, und β) eine Beschichtung, umfassend mindestens eine erste Metalloxid(hydrat)schicht, umfassend TiO_2 , SnO_2 und/oder Eisenoxid(e).

12. 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) mindestens einen Phosphorsäureester undmindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI 74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten 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,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und

mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend ein Pigment, umfassend α) ein Substratplättchen, umfassend Borosilikatglas, und β) eine Beschichtung, umfassend mindestens eine erste Metalloxid(hydrat)schicht, umfassend TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , und/oder Eisenoxid(e).

13. 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) mindestens einen Phosphorsäureester
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und mindestens eine farbgebende Verbindung, umfassend mindestens ein Pigment ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten auf Basis eines lamellaren, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines metallischen Substratplättchens, das ein „vacuum metallized pigment“ (VMP) umfasst, und Mischungen daraus.

In der Ausführungsform gemäß Punkt 13 kann es ferner bevorzugt sein, dass das Mittel (b) ferner mindestens einen Phosphorsäureester enthält.

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

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

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈ - C₂₄-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Amino-propionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂ - C₁₈ -Acylsarcosin.

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

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

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

Weiterhin kann die kationische Ladung auch in Form einer Onium-Struktur Bestandteil eines heterozyklischen Ringes (z.B. eines Imidazoliumrings oder eines Pyridiniumrings) sein. Neben der funktionellen Einheit, welche die kationische Ladung trägt, kann das kationische Tensid auch weitere ungeladene funktionelle Gruppen beinhalten, wie dies beispielsweise bei Esterquats der Fall ist. Die kationischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30

Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels – eingesetzt.

Weiterhin kann/können das Mittel (a) und/oder das Mittel (b) 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 Glykoethergruppen im Molekül. Besonders geeignete anionische Tenside umfassen sulfatierte Pflanzenöle, insbesondere sulfatiertes Ricinusöl („Türkischrotöl“).

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.

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.

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

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.

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.

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

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, Methylsulfoethylcellulose, Ethylsulfoethylcellulose und Mischungen daraus enthält.

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

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.

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

Es kann ferner bevorzugt sein, dass das Mittel (a) ferner mindestens einen C₁-C₁₀-Alkohol umfasst.

Der C₁-C₁₀ Alkohol ist vorzugsweise ein aliphatischer C₁-C₁₀-Alkohol, der linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein kann.

Bevorzugte C₁-C₁₀ Alkohole sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methylpropan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol (tert.-Butanol), 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 3-Methylbutan-1-ol, 2-Methylbutan-1-ol, 2,2-Dimethylpropan-1-ol, 3-Methylbutan-2-ol, 2-Methylbutan-2-ol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 2-Methylpentan-1-ol, 3-Methylpentan-1-ol, 4-Methylpentan-1-ol, 2-Methylpentan-2-ol, 3-Methylpentan-2-ol, 4-Methylpentan-2-ol, 2-Methylpentan-3-ol, 3-Methylpentan-3-ol, 2,2-Dimethylbutan-1-ol, 2,3-Dimethylbutan-1-ol, 3,3-Dimethylbutan-1-ol, 2,3-Dimethylbutan-2-ol, 3,3-Dimethylbutan-2-ol, 2-Ethylbutan-1-ol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 4-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 2-Methylhexan-2-ol, 2-Methylheptan-2-ol, 3-Methyl-3-pentanol und Mischungen davon.

Von den C₁-C₁₀ Alkoholen enthält das Mittel (a) vorzugsweise mindestens einen C₁-C₁₀ Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methylpropan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol (tert.-Butanol) und Mischungen davon.

In einer äußerst bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) ferner mindestens einen C₁-C₁₀-Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, 2-Propanol und Mischungen daraus enthält.

Es kann ebenfalls bevorzugt sein, dass das Mittel (a) ferner mindestens ein Diol enthält.

Ein Diol ist eine chemische Verbindung mit zwei Hydroxylgruppen (-OH-Gruppen). Ein aliphatisches Diol wird auch als Glykol bezeichnet.

Bevorzugte Dirole sind C₂-C₉-Alkanole mit zwei Hydroxylgruppen und Polyethylenglycole mit 3 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten. Das Mittel (a) kann ferner mindestens ein C₂-C₉-Alkanol mit zwei Hydroxylgruppen oder mindestens ein wasserlösliches Polyethylenglycol mit 3 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten oder Mischungen aus mindestens einem C₂-C₉-Alkanol mit zwei Hydroxylgruppen und mindestens einem wasserlöslichen Polyethylenglycol mit 3 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten umfassen.

Bevorzugt sind die C₂-C₉-Alkanole mit zwei Hydroxylgruppen ausgewählt aus Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butylenglycol, 1,4-Butylenglycol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Octandiol, 1,8-Octandiol, cis-1,4-Dimethylolcyclohexan, trans-1,4-Dimethylolcyclohexan, beliebige Isomeren-Gemische von cis- und trans-1,4-Dimethylolcyclohexan sowie Mischungen dieser Dirole. Ebenfalls geeignete Dirole sind Diethylenglycol, Dipropylenglycol und/oder PPG-10 Butanediol (INCI). Geeignete wasserlösliche Polyethylenglycole sind ausgewählt aus PEG-3, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, PEG-16, PEG-18 und PEG-20 sowie Mischungen hiervon. PEG-9 steht dabei für ein Polyethylenglycol mit 9 Ethylenoxid-Einheiten. Dieses besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 daltons und wird auch als PEG 400 bezeichnet.

Von den genannten Diolen enthält Mittel (a) vorzugsweise mindestens ein Diol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butylenglycol, 1,4-Butylenglycol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, PEG-8, PEG-9 und PPG-10 Butanediol (INCI).

In einer äußerst bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) ferner mindestens ein Diol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, PEG-9 und Mischungen daraus enthält.

Die Mittel können ferner auch noch weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Lösungsmittel, Fettbestandteile wie beispielsweise der C₈-C₃₀-Fettsäuretriglyceride, der C₈-C₃₀-Fettsäuremonoglyceride, der C₈-C₃₀-Fettsäurediglyceride und/oder der Kohlenwasserstoffe; Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecithin und Kephale; Parfümöle, Dimethylisobornol und Cyclodextrine; faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose; Farbstoffe zum Anfärben des Mittels; Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol;

Aminosäuren und Oligopeptide; Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate; pflanzliche Öle; Lichtschutzmittel und UV-Blocker; Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol; Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole; Ceramide oder Pseudoceramide; Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen; Pflanzenextrakte; Fette und Wachse wie Fettalkohole, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine; Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate; Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere; Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat; sowie Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft.

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

Verfahren zum Färben von keratinischen Materialien

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.

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

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.

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 und

- (a2) mindestens einen Phosphorsäureester
- in einem zweiten Schritt Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,wobei mindestens eines der Mittel (a) und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.

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.

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.

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. 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) und/oder in Mittel (b). Dabei kann die Färbung durch einen gefärbten Silan-Film (die farbgebende Verbindung ist nur in Mittel (a)), durch einen gefärbten Polymerfilm (die farbgebende Verbindung ist nur in Mittel (b) und dieses enthält ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1)) oder durch einen gefärbten Silan-Film und durch einen gefärbten Polymerfilm (Mittel (a) und (b) enthalten jeweils mindestens eine farbgebende Verbindung und Mittel (b) enthält ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1)) erhalten werden.

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.

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.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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

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

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.

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

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,
das zweite Mittel (a'') mindestens einen Phosphorsäureester (a2) und mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe 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.

Der Anwender kann das Mittel (a'), welches die organische Siliciumverbindung(en) (a1) enthält, zunächst mit dem Mittel (a'') verrühren oder verschütteln.

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

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.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform kann deshalb ein Verfahren bevorzugt sein, 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
 - o 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'') mindestens einen Phosphorsäureester (a2) und mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe enthält, und
 - das dritte Mittel (a''') mindestens 30 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mittel (a''') und ggf. mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe 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.

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

Beispielsweise kann der Anwender das Mittel (a'), welches die organische Siliciumverbindung(en) (a1) enthält, zunächst mit dem Mittel (a'') und dem Wasser-haltigen Mittel (a''') 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.

Alternativ kann der Anwender zunächst das Mittel (a'') und das Wasser-haltigen Mittel (a''') verrühren oder verschütteln und die erhaltene Mischung anschließend mit Mittel (a'), welches die organische Siliciumverbindung(en) (a1) enthält, vermischen. Diese Mischung aus (a'), (a'') und (a''') kann der Anwender – 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.

Das Mittel (a'') und/oder das Mittel (a''') kann/können 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.

Im Fall, dass das Mittel (b) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe enthält, kann es ebenfalls bevorzugt sein, das anwendungsbereite Mittel (b) durch Vermischen von zwei Mitteln (b') und (b'') herzustellen. Das Mittel (b') enthält in dieser Ausführungsform das Versiegelungsreagenz (b1) und das Mittel (b'') enthält die mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe.

Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts)

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

Ein zweiter 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,
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
(a2) mindestens einen Phosphorsäureester und
- einen dritten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

wobei die Bestandteile (a1), (a2) und (b1) im Detail oben offenbart wurden und mindestens eines der Mittel (a'') und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.

Eine weitere Ausführungsform 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:
(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) mindestens einen Phosphorsäureester,
- einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') enthält:
mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mittel (a'''), Wasser, und
- einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

wobei die Bestandteile (a1), (a2) und (b1) im Detail oben offenbart wurden und mindestens eines der Mittel (a'), (a'') und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.

Die im Mittel (a') der Kits 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.

Der im Mittel (a'') der Kits enthaltene Phosphorsäureester (a2) entspricht dem Phosphorsäureester (a2), der auch im Mittel (a) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

Das im Mittel (b) der Kits enthaltene Versiegelungsreagenz (b1) entspricht Versiegelungsreagenz (b1), das auch im Mittel (b) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurde.

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,
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
(a2) mindestens einen Phosphorsäureester,
- einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') enthält:
mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mittel (a'''), Wasser, und
- einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe, wobei die Bestandteile (a1), (a2) und (b1) im Detail oben offenbart wurden.

Im Rahmen noch 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,
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
(a2) mindestens einen Phosphorsäureester,
- einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') enthält:
mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mittel (a'''), Wasser, und
- einen vierten Container mit einem Mittel (b'), wobei das Mittel (b') enthält:

- (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und
- einen fünften Container mit einem Mittel (b''), wobei das Mittel (b') enthält:
mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
- wobei die Bestandteile (a1), (a2) und (b1) im Detail oben offenbart wurden.

In dieser Ausführungsform wird das anwendungsbereite Mittel (b) durch Vermischen der Mittel (b') und (b'') hergestellt.

Im Rahmen noch 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,
 - einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
(a2) mindestens einen Phosphorsäureester,
 - einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') enthält:
mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mittel (a'''), Wasser ,
 - einen vierten Container mit einem Mittel (b'), wobei das Mittel (b') enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, umfassend ein filmbildendes Polymer, und
 - einen fünften Container mit einem Mittel (b''), wobei das Mittel (b') enthält:
mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
- wobei die Bestandteile (a1), (a2) und (b1) im Detail oben offenbart wurden.

In dieser Ausführungsform wird das anwendungsbereite Mittel (b) durch Vermischen der Mittel (b') und (b'') hergestellt.

Noch eine weitere Ausführungsform 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:
(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) mindestens einen Phosphorsäureester, mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe und mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Mittel (a''), Wasser

- einen dritten Container mit einem Mittel (a^{'''}), umfassend mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
 - einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,
- wobei die Bestandteile (a1), (a2) und (b1) im Detail oben offenbart wurden.

Es kann in dieser Ausführungsform bevorzugt sein, dass das Mittel (a^{'''}) ferner mindestens einen Phosphorsäureester (a2) enthält.

In allen Ausführungsformen der Mehrkomponenten-Verpackungseinheit kann bevorzugt sein, dass die Mittel (a[']), (a^{''}) und/oder (b) ferner ein Verdickungsmittel enthalten. Insbesondere bevorzugt enthalten die Mittel (a[']) und/oder (b) ferner ein Verdickungsmittel.

Besonders bevorzugt ist 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) mindestens einen Phosphorsäureester, mindestens 30 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittel (a^{''}) und optional mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
- einen dritten Container mit einem Mittel (a^{'''}), wobei das Mittel (a^{'''}) enthält:
mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
- einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz.

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

Bereits beim Vermischen der Mittel (a[']) und (a^{''}) oder beim Vermischen der Mittel (a[']), (a^{''}) und (a^{'''}) werden Oligo- und Polymerisationsreaktionen der organischen Siliciumverbindung (a1) ausgelöst.

Es hat sich als große Herausforderung herausgestellt, die Oligo- und Polymerisationsgeschwindigkeit der organischen Siliciumverbindung (a1), d.h. die Geschwindigkeit, mit der sich der Silan-Film auf dem Keratinmaterial ausbildet, optimal an die Anwendungsbedingungen anzupassen.

Bei Anwendung auf menschlichen Haaren führt eine zu schnelle Oligo- und Polymerisationsgeschwindigkeit beispielsweise dazu, dass die Polymerisation bereits abgeschlossen ist, bevor alle Haarpartien behandelt werden konnten. Eine zu schnelle Polymerisation macht eine Ganzkopfbehandlung unmöglich. Im Färbeprozess äußert sich die zu schnelle Polymerisation in einem ungleichmäßigen Farbergebnis, so dass die Partien, die zuletzt behandelt wurden, nur mangelhaft gefärbt sind.

Bei einer zu langsam ablaufenden Polymerisation können andererseits zwar alle Areale des Keratinmaterials ohne Zeitdruck behandelt werden, jedoch steigt hierdurch die Anwendungsdauer.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Anwesenheit eines Phosphorsäureesters in dem Mittel (a) nicht nur zu einem verbesserten Aufzug der farbgebenden Verbindung auf dem keratinischen Material führt, sondern auch zu einer optimalen Oligo- und Polymerisationsgeschwindigkeit der organischen Siliciumverbindung (a1). Dies führt nicht nur zu zweckmäßigen Anwendungszeiten, sondern auch die Intensität der Färbung sowie deren Haptik sind deutlich verbessert.

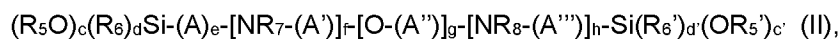
Patentansprüche

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, und
 - (a2) mindestens einen Phosphorsäureester,
 - Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,
 wobei mindestens eines der Mittel (a) und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) und/oder (II) enthält



wobei

- R_1, R_2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe stehen,
 - L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C_1 - C_{20} -Alkylengruppe steht,
 - R_3, 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)



- $R_5, R_5', R_5'', R_6, R_6'$ und R_6'' 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



- 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.

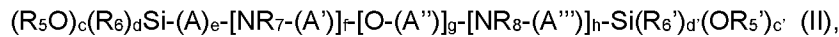
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält,



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,



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 C₁-C₆-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.



wobei

- R₉ für eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe steht,
 - R₁₀ für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht,
 - R₁₁ für eine C₁-C₆-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 Mittel (a) als Phosphorsäureester (a2) einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem aliphatischen Alkohol, vorzugsweise einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem verzweigten aliphatischen Alkohol mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, umfasst.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) als Phosphorsäureester (a2) einen Ester der Orthophosphorsäure mit einem ethoxylierten, aliphatischen Alkohol mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Phosphorsäureester (a2) mit der INCI-Bezeichnung Ceteth-20 Phosphate, umfasst.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) und das Mittel (b) ferner jeweils mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe umfassen.
 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (b) ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe umfasst, welche mindestens ein Pigment ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten auf Basis eines lamellaren, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines metallischen Substratplättchens, das „vacuum metallized pigment“ (VMP) umfasst, und Mischungen daraus und/oder mindestens ein Pigment auf Basis von natürlichem oder synthetischem Glimmer, das mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet sind, enthält.
 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe umfasst, welche mindestens ein organisches Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carmin, Chinacridon, Phthalocyanin, Sorgho, blauen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 42090, CI 69800, CI 69825, CI 73000, CI

74100, CI 74160, gelben Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11680, CI 11710, CI 15985, CI 19140, CI 20040, CI 21100, CI 21108, CI 47000, CI 47005, grünen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 61565, CI 61570, CI 74260, orangen Pigmenten mit den Color Index Nummern CI 11725, CI 15510, CI 45370, CI 71105, roten Pigmenten 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 und/oder mindestens ein anorganisches Pigment, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der farbigen Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate, Silicate, Metallsulfide, komplexen Metallcyanide, Metallsulfate, Bronzepigmente und Mischungen daraus, enthält und dass das Mittel (a) ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe umfasst, welche mindestens ein Pigment ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten auf Basis eines lamellaren, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines lentikularen, metallischen Substratplättchens, Pigmenten auf Basis eines metallischen Substratplättchens, das „vacuum metallized pigment“ (VMP) umfasst, und Mischungen daraus und/oder mindestens ein Pigment auf Basis von natürlichem oder synthetischem Glimmer, das mit mindestens einem Metalloxid und/oder einem Metalloxychlorid beschichtet ist, enthält.

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, und
 - einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:
 - (a2) mindestens einen Phosphorsäureester,
 - einen dritten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:
 - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,
- wobei mindestens eines der Mittel (a'') und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/064187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 8/55**(2006.01)i; **A61K 8/58**(2006.01)i; **A61Q 5/06**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61Q; A61K

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2168633 B1 (ORÉAL L [FR]) 30 March 2016 (2016-03-30) cited in the application the whole document	1-15
Y	WO 2020088813 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 07 May 2020 (2020-05-07) the whole document	1-15
Y	anonymous. "Semi Permanent Hair Dye Cream" 26 March 2018 (2018-03-26), abstract No. Database accession no. 5509583, Retrieved from: GNPD [online] MINTEL XP055841970 the whole document	1-15
Y	US 2012325241 A1 (HASHIMOTO SAWA [US] ET AL) 27 December 2012 (2012-12-27) paragraphs [0012] - [0031] paragraphs [0063] - [0068]; claims; examples	1-15
A	US 2017258695 A1 (CONSOLI ANTONIO [IT] ET AL) 14 September 2017 (2017-09-14) claims	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2021

Date of mailing of the international search report

24 September 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

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

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

Authorized officer

Donovan-Beermann, T

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/064187

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012325248 A1 (TAN SILIU [US] ET AL) 27 December 2012 (2012-12-27) claims	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/064187

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2168633	B1	30 March 2016	BR	PI0903867	A2	20 July 2010
				CN	101791278	A	04 August 2010
				EP	2168633	A2	31 March 2010
				ES	2573052	T3	03 June 2016
				JP	2010083892	A	15 April 2010
				US	2010083446	A1	08 April 2010
WO	2020088813	A1	07 May 2020	CN	112930167	A	08 June 2021
				DE	102018218634	A1	30 April 2020
				EP	3873416	A1	08 September 2021
				WO	2020088813	A1	07 May 2020
US	2012325241	A1	27 December 2012	NONE			
US	2017258695	A1	14 September 2017	NONE			
US	2012325248	A1	27 December 2012	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61K8/55 A61K8/58 A61Q5/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61Q A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 168 633 B1 (ORÉAL L [FR]) 30. März 2016 (2016-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
Y	WO 2020/088813 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 7. Mai 2020 (2020-05-07) das ganze Dokument	1-15
Y	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 26. März 2018 (2018-03-26), anonymous: "Semi Permanent Hair Dye Cream", XP055841970, Database accession no. 5509583 das ganze Dokument	1-15
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. September 2021		24/09/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Donovan-Beermann, T

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2012/325241 A1 (HASHIMOTO SAWA [US] ET AL) 27. Dezember 2012 (2012-12-27) Absätze [0012] - [0031] Absätze [0063] - [0068]; Ansprüche; Beispiele -----	1-15
A	US 2017/258695 A1 (CONSOLI ANTONIO [IT] ET AL) 14. September 2017 (2017-09-14) Ansprüche -----	1-15
A	US 2012/325248 A1 (TAN SILIU [US] ET AL) 27. Dezember 2012 (2012-12-27) Ansprüche -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/064187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2168633	B1	30-03-2016	BR PI0903867 A2 20-07-2010
			CN 101791278 A 04-08-2010
			EP 2168633 A2 31-03-2010
			ES 2573052 T3 03-06-2016
			JP 2010083892 A 15-04-2010
			US 2010083446 A1 08-04-2010
WO 2020088813	A1	07-05-2020	CN 112930167 A 08-06-2021
			DE 102018218634 A1 30-04-2020
			EP 3873416 A1 08-09-2021
			WO 2020088813 A1 07-05-2020
US 2012325241	A1	27-12-2012	KEINE
US 2017258695	A1	14-09-2017	KEINE
US 2012325248	A1	27-12-2012	KEINE