

(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  
04. August 2022 (04.08.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2022/161663 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/58 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)  
A61K 8/02 (2006.01) A61K 8/896 (2006.01)  
A61K 8/19 (2006.01) A61K 8/898 (2006.01)  
A61Q 5/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/083538

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. November 2021 (30.11.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2021 200 723.6  
27. Januar 2021 (27.01.2021) DE

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

(72) Erfinder: HIPPE, Thomas; Ehkamp 14, 25482 Appen (DE). BRENDER, Jessica; Behringstr. 128, 22763 Hamburg (DE). HOEPFNER, Stefan; Jaarsmoor 8, 22523 Hamburg (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 DYEING COMPOUND, A SEALING REAGENT AND A POST-TREATMENT AGENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBen VON KERATINISCHEM MATERIAL, UMFASSEND DIE ANWENDUNG VON EINER SILICIUMORGANISCHEN VERBINDUNG, EINER FARBGEBENDEN VERBINDUNG, EINEM VERSIEGELUNGSREAGENZ UND EINEM NACHBEHANDLUNGSMITTEL

(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 organosilicon compound from the group comprising silanes, said compound having one, two or three silicon atoms; and (a2) at least one dyeing compound from the group comprising pigments and/or direct dyes; and - applying an agent (b) to the keratinous material, said agent (b) containing: (b1) at least one film-forming polymer, and - applying an agent (c) to the keratinous material, said agent (c) containing: (c1) at least one amino-functional polyorganosiloxane and (c2) at least one polyvalent metal salt, wherein at least one of agents (a) and (b) also contains at least one dyeing compound from the group of pigments and/or direct dyeing agents.

(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 eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe, - Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält: (b1) mindestens ein filmbildendes Polymer, und - Anwendung eines Mittels (c) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (c) enthält: (c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und (c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz, wobei mindestens eines der Mittel (a) und (b) ferner mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe enthält.



WO 2022/161663 A1

Verfahren zum Färben von keratinischem Material, umfassend die Anwendung von einer siliciumorganischen Verbindung, einer farbgebenden Verbindung, einem Versiegelungsreagenz und einem Nachbehandlungsmittel

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zum Behandeln von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welches die Anwendung von drei Mitteln (a), (b) und (c) umfasst. Das Mittel (a) ist durch seinen Gehalt an mindestens einer organische Siliciumverbindung (a1) gekennzeichnet. Das Mittel (b) enthält mindestens ein Versiegelungsreagenz. Mindestens eines der Mittel (a) oder (b) enthält ferner mindestens eine farbgebende Verbindung. Kennzeichnend für das Mittel (c) ist eine Mischung aus einem amino-funktionales Polyorganosiloxan und einem mehrwertigen Metallsalz.

Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) zum Färben von keratinischem Material, insbesondere menschlichen Haaren, welche getrennt voneinander konfektioniert mindestens vier Mittel (a'), (a''), (b) und (c) umfasst. Aus den Mitteln (a') und (a'') kann das im oben beschriebenen Verfahren angewendete Mittel (a) 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 Haarfasern hinein. Im Vergleich zur oxidativen Haarfärbung weisen die mit direktziehenden Farbstoffen erhaltenen Färbungen eine geringere Haltbarkeit und schnellere Auswaschbarkeit auf. Färbungen mit direktziehenden Farbstoffen verbleiben üblicherweise für einen Zeitraum zwischen 5 und 20 Haarwäschen auf dem Haar.

Für kurzzeitige Farbveränderungen auf dem Haar und/oder der Haut ist der Einsatz von Farbpigmenten bekannt. Unter Farbpigmenten werden im Allgemeinen unlösliche, farbgebende Substanzen verstanden. Diese liegen ungelöst in Form kleiner Partikel in der Färbeformulierung vor und lagern sich lediglich von außen auf den Haarfasern und/oder der Hautoberfläche ab. Daher lassen sie sich in der Regel durch einige Wäschen mit 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 organischer Silicium-Verbindung, einem filmbildenden Polymer und einem Lösungsmittel auf Haaren Färbungen erzeugen lassen, die gegenüber Shampooierungen besonders widerstandsfähig sind.

Es besteht aber weiterhin Bedarf, die Waschechtheit von Färbungen auf Basis von Pigmenten und/oder direktziehenden Farbstoffen und ohne Oxidationsfarbstoffvorprodukten zu verbessern.

Entsprechend war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Färbesystem bereitzustellen, das mit der oxidativen Färbung vergleichbare Echtheitseigenschaften besitzt. Insbesondere die Waschechtheiten sollten herausragend sein, hierbei sollte jedoch auf den Einsatz der sonst zu diesem Zweck üblicherweise eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte verzichtet werden. Es wurde nach einer Technologie gesucht, die es ermöglicht, die aus dem Stand der Technik bekannten farbgebenden Verbindungen (wie beispielsweise Pigmente oder direktziehende Farbstoffe) in dauerhafter Weise auf den Haaren zu fixieren.

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 drei Mittel (a), (b) und (c) 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. Das zweite Mittel (b) enthält mindestens ein Versiegelungsreagenz. Ferner enthält mindestens eines der Mittel (a) oder (b) mindestens eine farbgebende Verbindung. Das Mittel (c) enthält eine Mischung aus einem amino-funktionalen Polyorganosiloxan und einem mehrwertigen Metallsalz.

Bei Einsatz der drei Mittel (a), (b) und (c) in einem Färbeverfahren konnte keratinisches Material in besonders hoher Farbintensität gefärbt 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,
- Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:  
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz und
- Anwendung eines Mittels (c) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (c) enthält:  
(c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und  
(c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz,

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) bis (c) 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 Anwendung von einer organischen Siliciumverbindung (a1) zur Ausbildung eines besonders resistenten ersten Films auf dem keratinischen Material führt. Mit Applikation des zweiten Mittels (b) wird der auf dem keratinischen Material aufgebraute 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. Es hat sich herausgestellt, dass die gebildeten Schichten oder Filme auf dem keratinischen Material durch die im Mittel (c) enthaltene Kombination aus amino-funktionalisiertem Polyorganosiloxan (c1) und mehrwertigem Metallsalz (c2) weiter stabilisiert werden und besonders intensive und langanhaltende Färbungen erhalten werden.

Durch diese spezielle Art der Konfektionierung – d.h. die Anwendung von Silan (a1), davon separierter Anwendung des Versiegelungsreagenz (b1) und anschließender Nachbehandlung mit einem amino-funktionalisiertem Polyorganosiloxan (c1) und einem mehrwertigen Metallsalz (c2) - wies das auf diese Weise erzeugte, ggf. mehrschichtige, Filmsystem eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen auf. Die farbgebenden Verbindungen (a2) wurden auf diesem Wege dauerhaft auf dem keratinischen Material fixiert, so dass überaus waschechte Färbungen mit guter Resistenz gegenüber Shampooierungen erhalten werden konnten.

#### 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), (b) und (c)

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Mittel (a), (b) und (c) auf dem keratinischen Material, insbesondere den menschlichen Haaren, appliziert. Die drei Mittel (a), (b) und (c) 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,

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

(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, und

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

(c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und

(c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz,

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

wobei die beiden Mittel (a), (b) und (c) voneinander verschieden sind.

#### Mittel (a)

Bevorzugt enthält das Mittel (a) den erfindungswesentlichen Inhaltsstoff (a1) in einem kosmetischen Träger, besonders bevorzugt in einem wässrigen oder wässrig-alkoholischen kosmetischen Träger. Dieser kosmetische Träger kann flüssig, gelartig oder cremeförmig sein. Auch pastöse, feste oder pulverförmige kosmetische Träger können für die Herstellung des Mittels (a) verwendet werden. Zum Zwecke der Haarbehandlung, insbesondere Haarfärbung, sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch Tensid-haltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole, Schaum-formulierungen 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.-%. Der kosmetische Träger kann auch wässrig-alkoholisch sein. Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 2 bis 70 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols,

insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

#### 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 erfindungsgemäßes 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 erfindungsgemäßes 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 oder um eine Dialkylaminogruppe handeln, die bevorzugt über einen Linker mit einem Siliciumatom verbunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei der basischen Gruppe um eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppe oder um eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylaminogruppe.

Bei der oder den hydrolysierbaren Gruppen handelt es sich bevorzugt um eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-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-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Die Reste R', R'' und R''' stellen hierbei die drei übrigen freien Valenzen des Siliciumatoms dar.

Ein ganz besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes 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.

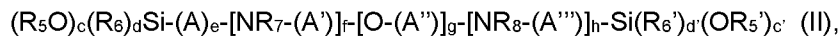
In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass auf dem keratinischen Material (oder den menschlichen Haaren) ein Mittel angewendet wird, wobei das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a) der Formel (I) und/oder (II) enthält,



wobei

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe stehen,

- L für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe steht,
- R<sub>3</sub> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht,
- R<sub>4</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht
- a, für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- b für die ganze Zahl 3 – a steht,



wobei

- R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, R<sub>5''</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe stehen,
- R<sub>6</sub>, R<sub>6'</sub> und R<sub>6''</sub> unabhängig voneinander für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe stehen,
- A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe stehen,
- R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-gruppe 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<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, R<sub>5''</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>6'</sub>, R<sub>6''</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, L, A, A', A'', A''' und A'''' in den Verbindungen der Formel (I) und (II) sind nachstehend beispielhaft erläutert:

Beispiele für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-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<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe sind Vinyl, Allyl, But-2-enyl, But-3-enyl sowie Isobutenyl, bevorzugte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylreste sind Vinyl und Allyl. Bevorzugte Beispiele für eine Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-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<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe sind die Aminomethylgruppe, die 2-Aminoethylgruppe, die 3-Aminopropylgruppe. Die 2-Aminoethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für eine lineare zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe sind beispielsweise die Methylengruppe (-CH<sub>2</sub>-), die Ethylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), die Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) und die Butylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). Die Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ist besonders bevorzugt. Ab einer Kettenlänge von 3 C-Atomen können zweiwertige Alkylengruppen auch verzweigt sein. Beispiele für verzweigte, zweiwertige C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppen sind (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-) und (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-).

In den organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



stehen die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe. Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> 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<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe steht.

Eine zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe kann alternativ auch als eine divalente oder zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe bezeichnet werden, womit gemeint ist, dass jede Gruppierung L zwei Bindungen eingehen kann. Eine Bindung erfolgt von der Aminogruppe R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N 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<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe. Weiter bevorzugt steht -L- für eine lineare zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe. Besonders bevorzugt steht -L- für eine Methylengruppe (-CH<sub>2</sub>-), eine Ethylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), eine Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) oder eine Butylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

Die lineare Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) kann alternativ auch als Propan-1,3-diylgruppe bezeichnet werden.

Die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindungen der Formel (I)



tragen jeweils ein einem Ende die Silicium-haltige Gruppierung -Si(OR<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(R<sub>4</sub>)<sub>b</sub>.

In der endständigen Struktureinheit  $-\text{Si}(\text{OR}_3)_a(\text{R}_4)_b$  steht der Rest  $\text{R}_3$  für ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppe, und der Rest  $\text{R}_4$  steht für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt stehen  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  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  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen.

Bei Einsatz des erfindungsgemäßen 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  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  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

- $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe stehen und
- $a$  für die Zahl 3 steht und
- $b$  für die Zahl 0 steht.

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



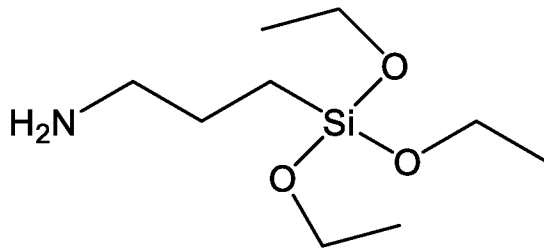
wobei

- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  beide für ein Wasserstoffatom stehen, und
- $\text{L}$  für eine lineare, zweiwertige  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ) oder für eine Ethylengruppe ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ), steht,
- $\text{R}_3$  für ein Wasserstoffatom, eine Ethylgruppe oder eine Methylgruppe steht,
- $\text{R}_4$  für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe steht,

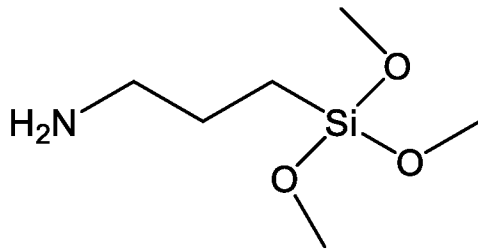
- a für die Zahl 3 steht und
- b für die Zahl 0 steht.

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

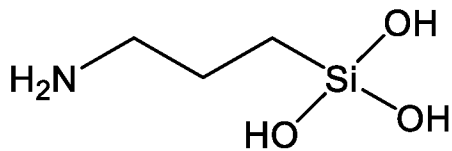
- (3-Aminopropyl)triethoxysilan



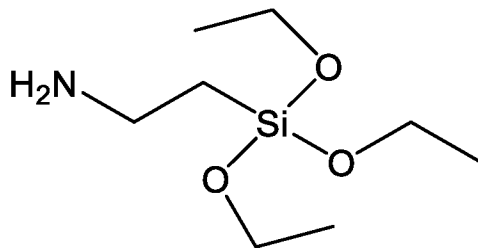
- (3-Aminopropyl)trimethoxysilan



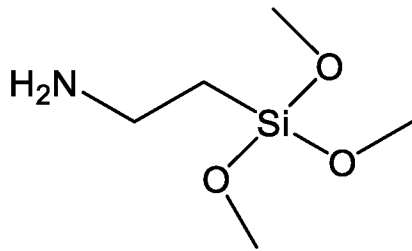
- 1-(3-Aminopropyl)silantriol



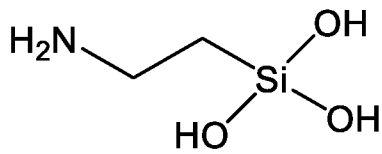
- (2-Aminoethyl)triethoxysilan



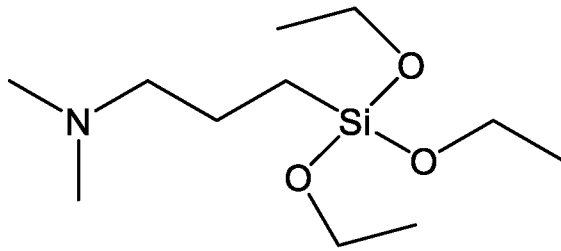
- (2-Aminoethyl)trimethoxysilan



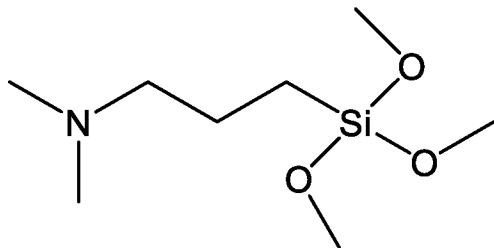
-1-(2-Aminoethyl)silanetriol



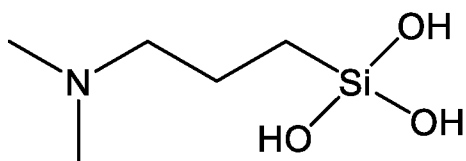
- (3-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan



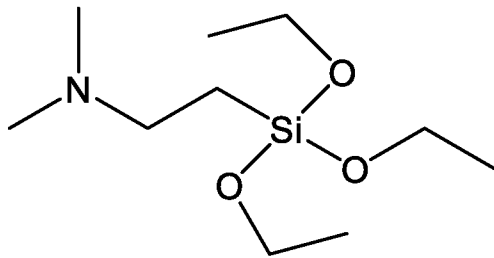
- (3-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan



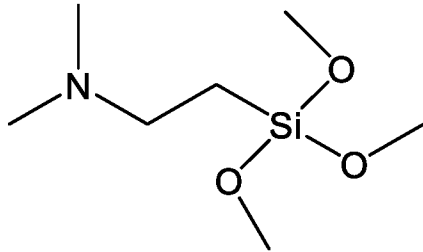
-1-(3-Dimethylaminopropyl)silanetriol



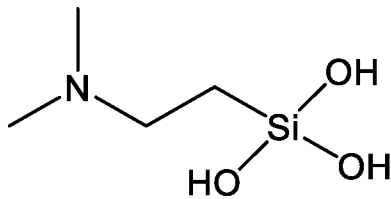
- (2-Dimethylaminoethyl)triethoxysilan.



- (2-Dimethylaminoethyl)trimethoxysilan und



-1-(2-Dimethylaminoethyl)silantriol



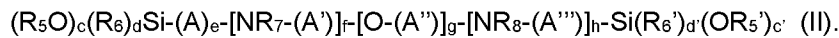
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- (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 erfindungsgemäße Mittel mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II)



Die erfindungsgemäßen 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 erfindungsgemäße organischen Siliciumverbindung der Formel (II) mindestens eine Gruppierung aus der Gruppe aus  $-(A)-$  und  $-[NR_7-(A')]-$  und  $-[O-(A'')]-$  und  $-[NR_8-(A''')]-$ .

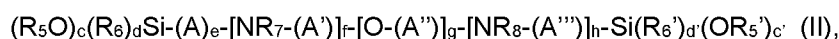
In den beiden endständigen Struktureinheiten  $(R_5O)_c(R_6)_dSi-$  und  $-Si(R_6')_{d'}(OR_5')_{c'}$  stehen die Reste  $R_5$ ,  $R_5'$ ,  $R_5''$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe. Die Reste  $R_6$ ,  $R_6'$  und  $R_6''$  stehen unabhängig voneinander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

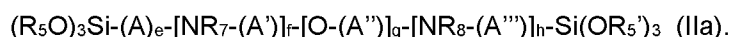
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II) enthält,



wobei

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

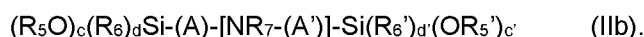
Wenn c und c' beide für die Zahl 3 stehen und d und d' beide für die Zahl 0 stehen, entsprechen die erfindungsgemäßen organischen Siliciumverbindung der Formel (IIa)



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 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe. Bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe. Weiter bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine lineare zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe. Besonders bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe (-CH<sub>2</sub>-), eine Ethylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), eine Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) oder eine Butylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste A, A', A'', A''' und A'''' für eine Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

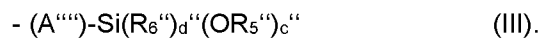
Die zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe kann alternativ auch als eine divalente oder zweibindige C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylengruppe bezeichnet werden, womit gemeint ist, dass jede Gruppierung A, A', A'', A''' und A'''' zwei Bindungen eingehen kann.

Die lineare Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) kann alternativ auch als Propan-1,3-diylgruppe bezeichnet werden.

Wenn der Rest f für die Zahl 1 steht, dann enthält die erfindungsgemäße organische Siliciumverbindung der Formel (II) eine strukturelle Gruppierung -[NR<sub>7</sub>-(A')]-.

Wenn der Rest h für die Zahl 1 steht, dann enthält die erfindungsgemäße organische Siliciumverbindung der Formel (II) eine strukturelle Gruppierung -[NR<sub>8</sub>-(A'')]-.

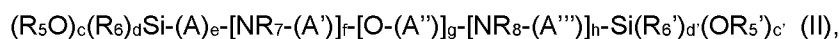
Hierbei stehen die Reste R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe oder eine Gruppierung der Formel (III)



Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> 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 erfindungsgemäße organische Siliciumverbindung die Gruppierung [NR<sub>7</sub>-(A')], aber nicht die Gruppierung -[NR<sub>8</sub>-(A'')]. Steht nun der Rest R<sub>7</sub> 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 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe stehen und
- R<sub>7</sub> für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

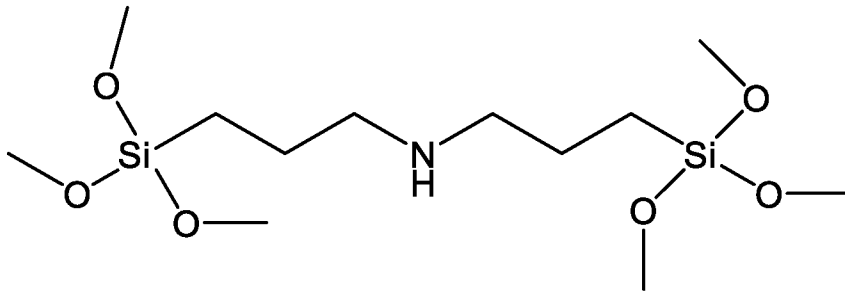
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung der Formel (II) enthält, wobei

- e und f beide für die Zahl 1 stehen,
- g und h beide für die Zahl 0 stehen,

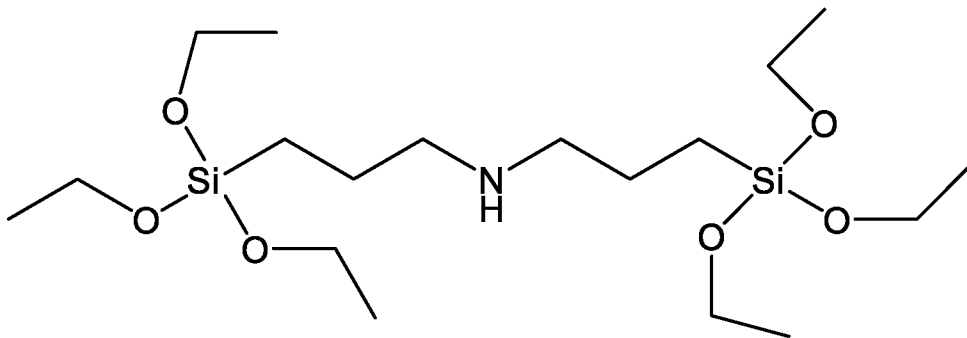
- A und A' unabhängig voneinander für eine Methylengruppe (-CH<sub>2</sub>-), eine Ethylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) oder eine Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) stehen, und
- R7 für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

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

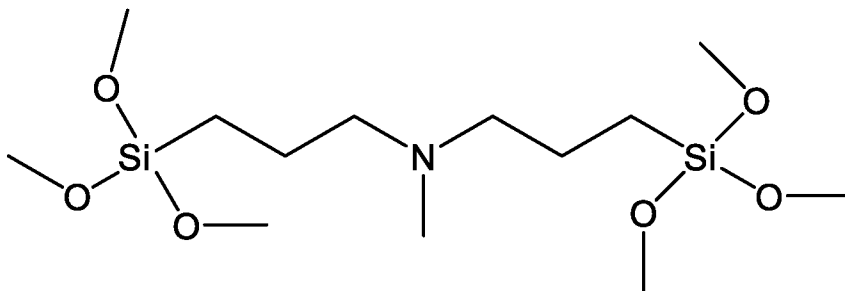
- 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



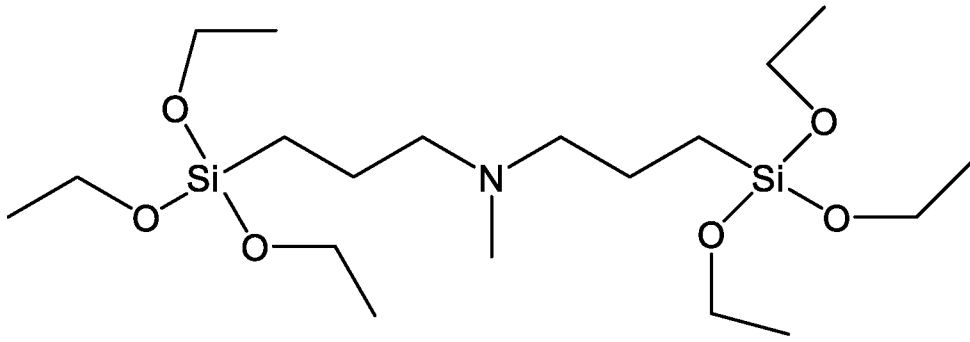
- 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



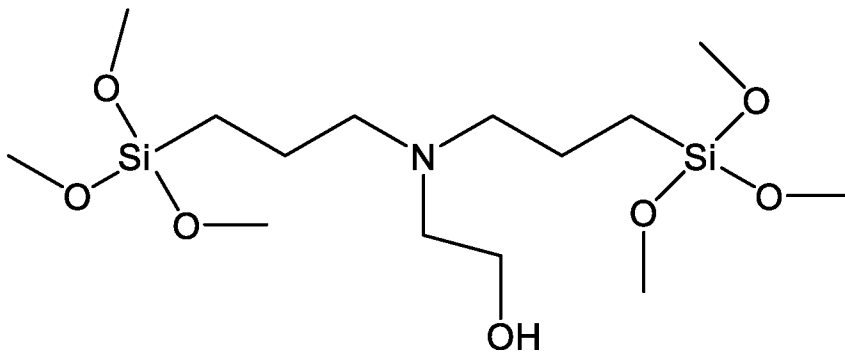
- N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



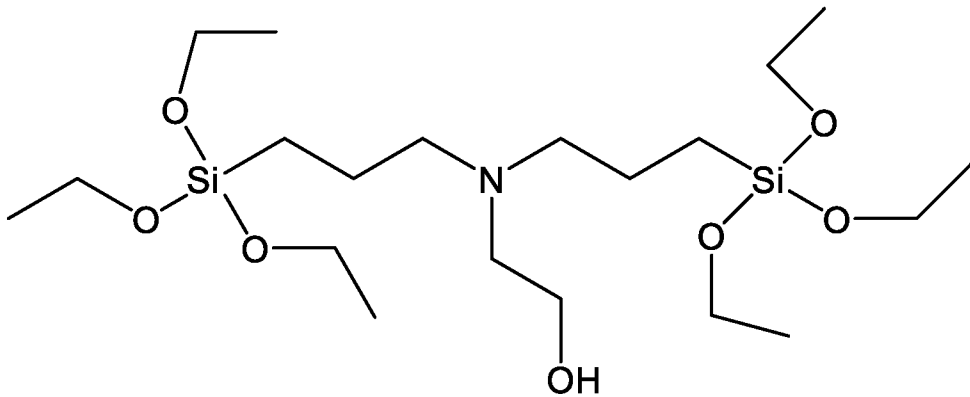
- N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



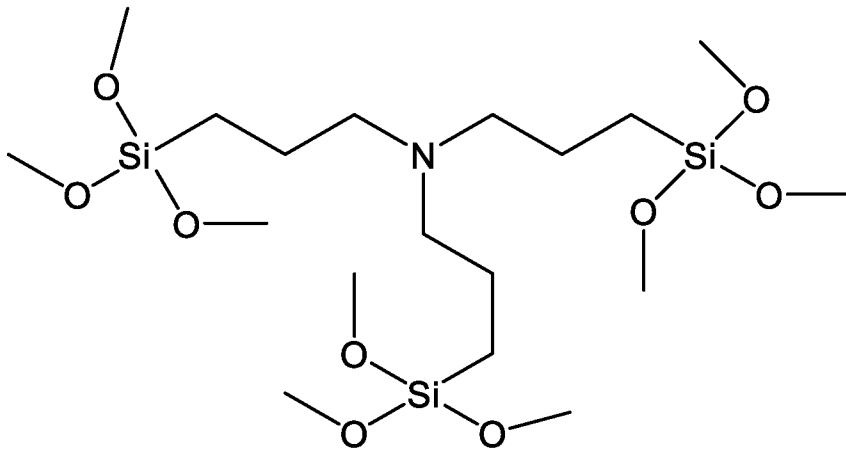
- 2-[Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



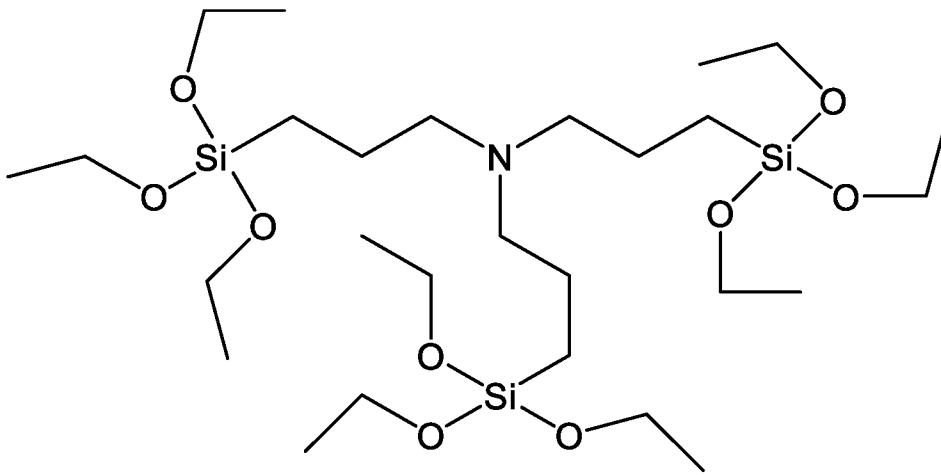
- 2-[Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol



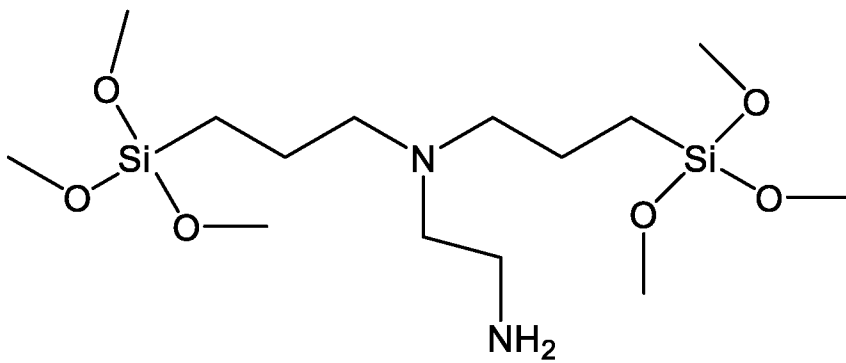
- 3-(Trimethoxysilyl)-N,N-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



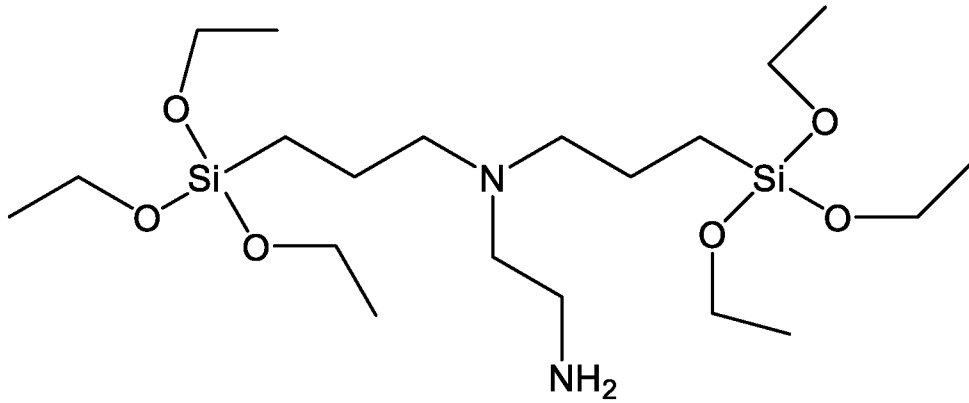
- 3-(Triethoxysilyl)-N,N-bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin



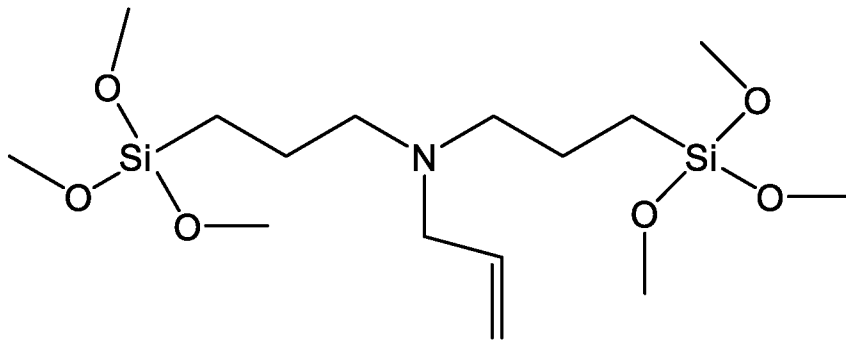
- N1,N1-Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



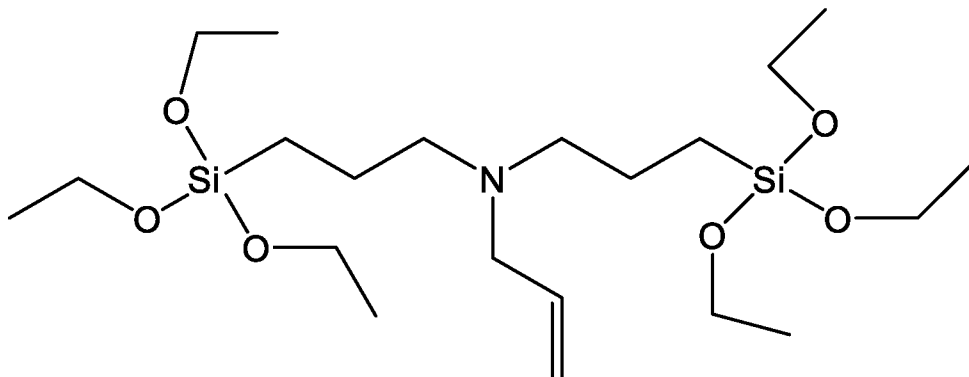
- N1,N1-Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-1,2-ethanediamin,



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



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



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.

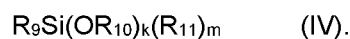
N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin wird alternativ auch als Bis(3-trimethoxysilylpropyl)-N-methylamin bezeichnet und kann bei Sigma-Aldrich oder Fluorochem kommerziell erworben werden.

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

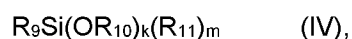
- 3-(Trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- 3-(Triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- N-Methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- N-Methyl-3-(triethoxysilyl)-N-[3-(triethoxysilyl)propyl]-1-propanamin
- 2-[Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amino]-ethanol
- 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,

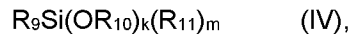


wobei

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

- R<sub>11</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-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<sub>9</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe steht,
- R<sub>10</sub> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht,
- R<sub>11</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-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<sub>9</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe steht,
- R<sub>10</sub> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht,
- R<sub>11</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht
- k für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und
- m für die ganze Zahl 3 – k steht.

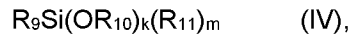
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) zusätzlich zu der oder den organischen Siliciumverbindungen der Formel (II) mindestens eine weitere organische Siliciumverbindung der Formel (IV) enthält



wobei

- R<sub>9</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe steht,
- R<sub>10</sub> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht,
- R<sub>11</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-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  $n$ -Octyldecylgruppe. 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.

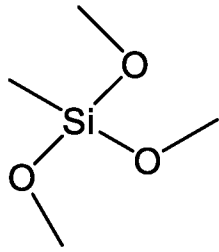
In den organischen Siliciumverbindungen der Form (IV) steht der Rest  $R_{11}$  für eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht  $R_{11}$  für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe.

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.

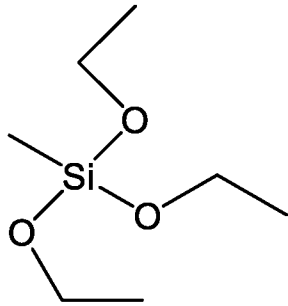
Besonders stabile Filme, d.h. Färbungen mit besonders guten Waschechtheiten konnten erhalten werden, wenn im Verfahren ein Mittel (a) eingesetzt wurde, welches mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält, in welcher der Rest  $k$  für die Zahl 3 steht. In diesem Fall steht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

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

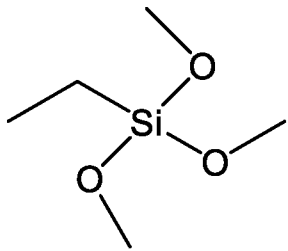
- Methyltrimethoxysilan



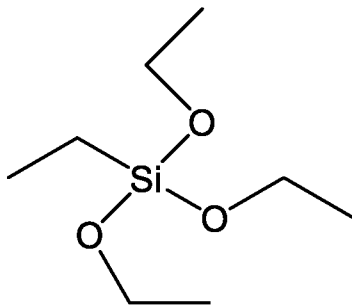
- Methyltriethoxysilan



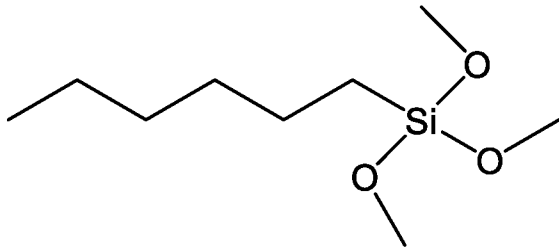
- Ethyltrimethoxysilan



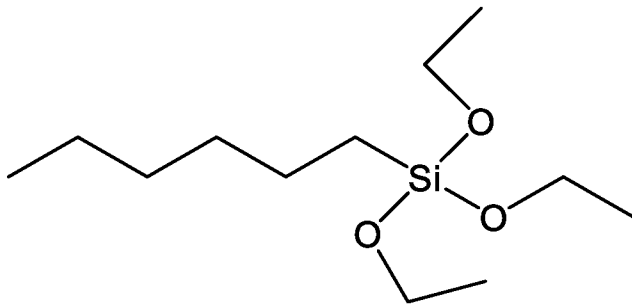
- Ethyltriethoxysilan



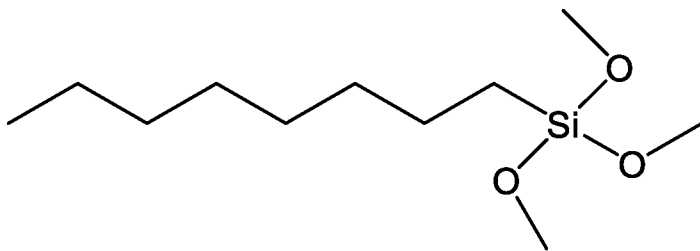
- n-Hexyltrimethoxysilan



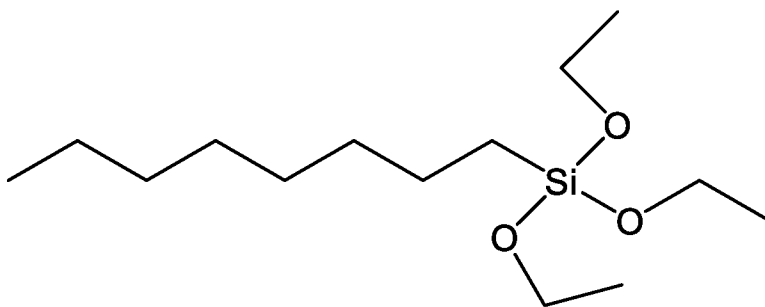
- n-Hexyltriethoxysilan



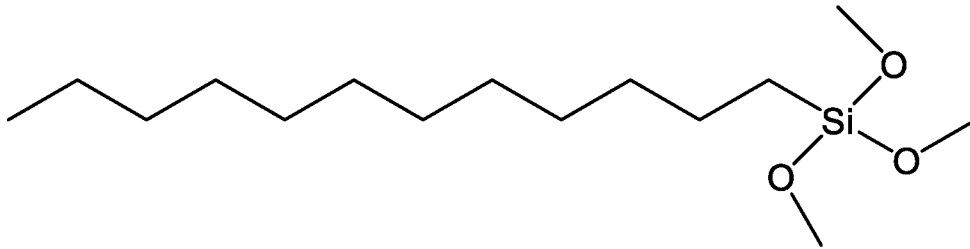
- n-Octyltrimethoxysilan



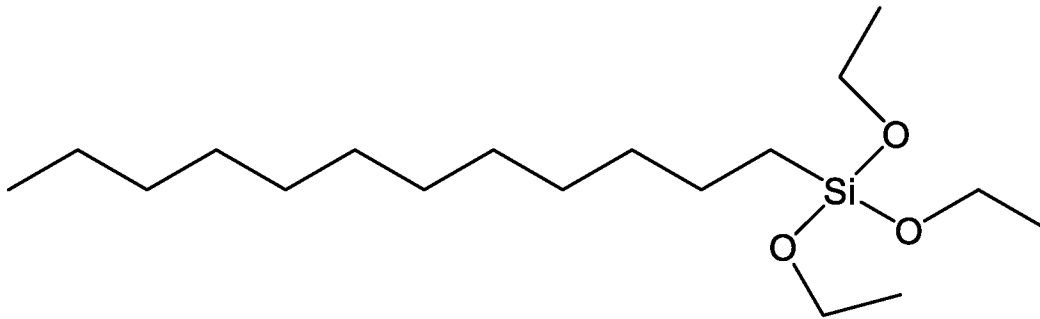
- n-Octyltriethoxysilan



- n-Dodecyltrimethoxysilan und/oder



- n-Dodecyltriethoxysilan.



Octadecyltrimethoxysilan und/oder Octadecyltriethoxysilan.

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

In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes 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, 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, Hexyltrimethoxysilan, Hexyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan und Dodecyltriethoxysilan.

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

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, Hexyltrimethoxysilan, Hexyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan, Dodecyltriethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan und/oder Octadecyltrimethoxysilan.

Die siliciumorganische Verbindung kann in dem Mittel (a) auch in Form von Kondensationsprodukten und/oder (Teil)Hydrolysaten der siliciumorganischen Verbindungen vorliegen. Die

Kondensationsprodukte können beispielsweise die Kondensationsprodukte von zwei, drei oder vier siliciumorganische Verbindungen umfassen.

#### pH-Wert des Mittels (a)

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

Zur Einstellung des pH-Wertes kann das Mittel (a) mindestens ein pH-Stellmittel, beispielsweise ein Acidifizierungsmittel oder Alkalisierungsmittel enthalten.

#### 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, hydrophoben Polymers (c) nicht mehr als  $10^7$  g/mol, bevorzugt nicht mehr als  $10^6$  g/mol und besonders bevorzugt nicht mehr als  $10^5$  g/mol beträgt.

Unter einem 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 Magnetrührer unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Es wird für 60 Minuten gerührt. Danach wird die wässrige Mischung visuell beurteilt. Sofern sich die Polymer-Wasser-Mischung aufgrund einer hohen Trübung des Gemisches nicht visuell 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 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, einer Arylgruppe oder einer C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-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 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> Alkylgruppen, wie beispielsweise N-Ethylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl(meth)acrylamid.

Weitere bevorzugte anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein geeignetes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyne® 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure,

Methacrylsäure und Itaconsäure; geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20.

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

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, das 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 Copolymeren des Polyvinylpyrrolidons hat ebenfalls zu besonders guten und waschechten Farbergebnissen geführt.

Als besonders gut geeignete filmbildende, hydrophile Polymere können in diesem Zusammenhang Vinylpyrrolidon-Vinylester-Copolymeren genannt werden, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren, 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-Copolymeren 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)propyl-lauryl-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, Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Poly-2-Methylacrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder Poly-2-methylacrylamido-n-butansulfonsäure.

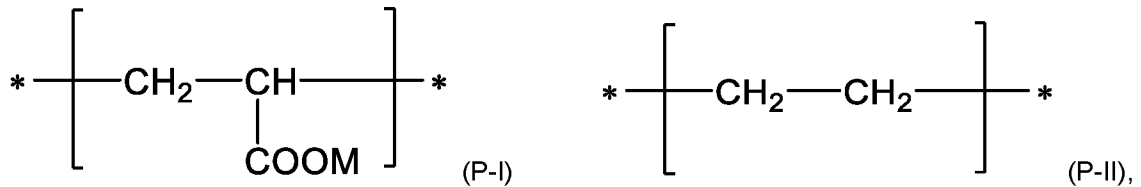
Bevorzugte Polymere der Poly(meth)arylamido-C1-C4-alkyl-sulfonsäuren sind vernetzt und zu mindestens 90 % neutralisiert. Diese Polymere können vernetzt oder auch unvernetzt sein.

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.

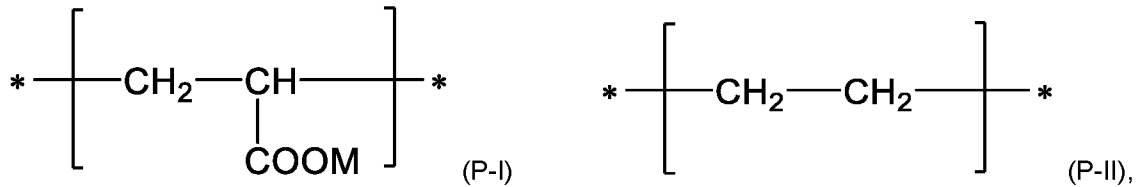
In diesem Zusammenhang konnten die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn das Mittel (b) mindestens ein filmbildendes Polymer als Versiegelungsreagenz (b1) enthält, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-I) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (P-II) umfasst



wobei

M für ein Wasserstoffatom oder für Ammonium (NH<sub>4</sub>), Natrium, Kalium, ½ Magnesium oder ½ Calcium steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes 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 (NH<sub>4</sub>), 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) soll der zunächst durch die Anwendung des Mittels (a) erzeugte Film versiegelt und fixiert werden. Hierbei ist der durch das Mittel (b) erzeugte Film bevorzugt selbst nicht gefärbt. Auf diese Weise befindet sich der durch das Mittel (b) erzeugte ungefärbte Film über dem durch das Mittel (a) erzeugten gefärbten Film und kann letzteren vor äußeren Einflüssen schützen. Auf diese Weise kann auch gewährleistet werden, dass ein in gewissem Ausmaß stattfindender Abrieb des zweiten Films (b) 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 weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der im Mittel (b) enthaltenen farbgebenden Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente und der direktziehenden Farbstoffe unterhalb von 0,2 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,1 Gew.-%, noch weiter bevorzugt unterhalb von 0,05 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 0,01 Gew.-% liegt.

Die Gesamtmenge der farbgebenden Verbindungen aus der Gruppe der Pigmente und der direktziehenden Farbstoffe ist hierbei auf das Gesamtgewicht des Mittels (b) bezogen.

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

Besonders bevorzugt wird das Alkalisierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Ammoniak, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-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, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-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 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolamin enthielt.

Die in der Zusammensetzung (b) einsetzbaren Alkanolamine können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der primären Aminen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-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 -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthält. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\alpha$ -(alpha)-Aminocarbonsäuren und  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, wobei  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren besonders bevorzugt sind.

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

Basische  $\alpha$ -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 enthielt. 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 enthielt. 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 enthielt. 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, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-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, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-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.

#### Mittel (c)

Das Mittel (c) kann als Nachbehandlungsmittel bezeichnet werden. Mittel (c) ist gekennzeichnet durch die Anwesenheit eines amino-funktionalen Polyorganosiloxans (c1) und eines mehrwertigen Metallsalzes (c2).

Das im Mittel (c) enthaltene amino-funktionale Polyorganosiloxan umfasst Si-O-Wiederholungseinheiten, wobei die Si-Atome teilweise Aminoalkylgruppen tragen.

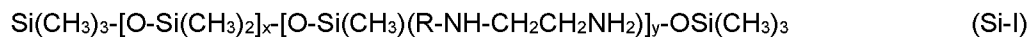
Die im Mittel (c) enthaltene amino-funktionale Polyorganosiloxane sind polymere Verbindungen, deren Molekulargewicht bei mindestens 500 g/mol, bevorzugt bei mindestens 1000 g/mol, weiter bevorzugt bei mindestens 2500 g/mol, und besonders bevorzugt von mindestens 5000 g/mol liegt. Das im Mittel (c) enthaltene amino-funktionale Polyorganosiloxan ist daher von den organischen Siliciumverbindungen des Mittels (a) verschieden.

Im Zuge der zu dieser Erfindung führenden Arbeiten konnte herausgefunden werden, dass die im Mittel (c) eingesetzten amino-funktionalen Polyorganosiloxane (c1) und die mehrwertigen Metallsalze (c2) einen sehr starken Einfluss auf die Auswaschresistenz des gefärbten keratinischen Materials, insbesondere menschliche Haare, nehmen können.

Es hat sich herausgestellt, dass die durch Anwendung der Mittel (a) und/oder (b) gebildeten Schichten oder Filme auf dem keratinischen Material durch das im Mittel (c) enthaltene amino-funktionale Polyorganosiloxan (c1) und das mehrwertige Metallsalze (c2) stabilisiert werden. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, wird vermutet, dass die Aushärtung des gebildeten Films gefordert wird.

Das Mittel (c) kann ein oder mehrere verschiedene amino-funktionale Polyorganosiloxane enthalten.

Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die gewünschten Effekte haben sich auch erfindungsgemäßen Verfahren erwiesen, in welchen ein Mittel (c) auf den Keratinfasern appliziert wird, welches mindestens ein amino-funktionale Polyorganosiloxan der Formel (Si-I) enthält:



worin  $x + y$  eine Zahl von etwa 50 bis etwa 500 ist und worin R eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist. Der Gehalt an Stickstoff beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 1 % und mehr bevorzugt zwischen 0,75 und 1 %.

Das "amine neutral equivalent" (ANE) der bevorzugt eingesetzten aminofunktionellen Silikonpolymere liegt vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 2000, mehr bevorzugt in einem Bereich von 1200 bis 1800.

Die einzelnen Si-Gruppierungen, die mit den Indices  $x$  und  $y$  gekennzeichnet sind, müssen nicht als Blöcke vorliegen, vielmehr können die einzelnen Einheiten auch statistisch verteilt vorliegen.

Bevorzugt wird das amino-funktionale Polyorganosiloxan pur, das bedeutet insbesondere vorzugsweise nicht in Form einer Emulsion, eingesetzt, da die zur Emulsion von amino-funktionalen Polyorganosiloxan eingesetzten Emulgatoren einen negativen Einfluss auf die Stabilität des/der durch Anwendung der Mittel (a) und/oder (b) gebildete(n) Schicht(en) oder Film(e) auf dem keratinischen Material haben können. Dies gilt insbesondere bei Einsatz von bestimmten nichtionischen und/oder anionischen Emulgatoren.

Geeignete amino-funktionale Polyorganosiloxane der Formel der Formel (Si-I) umfassen insbesondere die Handelsprodukte DOWSIL AP-8568 Amino Fluid und DOWSIL 2-8566 Amino Fluid von Dow Corning.

Es hat sich gezeigt, dass bei Einsatz eines amino-funktionale Polyorganosiloxan der Formel (Si-I) anstelle eines der amino-funktionale Polyorganosiloxan mit den INCI-Bezeichnungen "Bis-Isopropylamino-PG-Propyl Dimethicone/Bis-Isobutyl PEG- 14 Copolymer (and) Polysorbate 20 (and) Butyloctanol" oder „Amodimethicone/Morpholinomethyl Silsesquioxane Copolymer (and) Trideceth-5 (and) Glycerin“ der Farberhalt und die Farbbrillanz der durch die Anwendung der Mittel (a) und (b) erhaltenen Färbung von keratinischem Material deutlich erhöht ist. Gleiches gilt für den Einsatz eines aminofunktionelles Silikonpolymer der Formel (Si-I) anstelle eines aminofunktionelles Silikonpolymer der allgemeinen Formel  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2]_x\text{-}[\text{O-Si}(\text{OH})(\text{R-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_y\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3$ .

Das Mittel (c) enthält das amino-funktionale Polyorganosiloxan (c1) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 8 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des kosmetischen Mittels (c).

Als zweiten Inhaltsstoff (c2) enthält das Mittel (c) ein mehrwertiges Metallsalz.

Mehrwertige Metallsalze (c2) umfassen ein mindestens zweiwertiges Metallkation. Bevorzugte mehrwertige Metallsalze umfassen Magnesium-, Strontium-, Zirkonium-, Hafnium-, Titan-, Zinn-, Aluminium-, Bismut- und/oder Lanthansalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (c) ein mehrwertiges Metallsalz (c2), welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Magnesiumsalzen, Strontiumsalzen, Zirkoniumsalzen, Hafniumsalzen, Titansalzen, Zinnsalzen, Aluminiumsalzen, Bismutsalzen, Lanthansalzen und Mischungen daraus. Noch mehr bevorzugt umfasst das Mittel (c) ein zweiwertiges Metallsalz, insbesondere ein Magnesiumsalz als mehrwertiges Metallsalz (c2).

Geeignete Magnesiumsalze umfassen beispielsweise organische Magnesiumsalze oder anorganische Magnesiumsalze. Geeignete organische umfassen beispielsweise Magnesiumaspartat, Magnesiumcitrat, Magnesiumgluconat, Magnesiumglutamat, Magnesiumglycerophosphat, Magnesiumorotat und/oder Magnesiumpidolat. Geeignete anorganische Magnesiumsalze umfassen beispielsweise Magnesiumcarbonat, Magnesiumchlorid, Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren gekennzeichnet durch die Anwendung eines Mittels (c) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (c) Magnesiumcitrat als mehrwertiges Metallsalz (c2) enthält.

Magnesiumcitrat kann in unterschiedlichen Formen vorliegen. Insbesondere kann Magnesiumcitrat Trimagnesiumdicitrat und/oder Magnesiumhydrogencitrat umfassen. Diese Formen können beispielsweise wasserhaltiges Trimagnesiumdicitrat, wasserfreies Trimagnesiumdicitrat, wasserhaltiges Magnesiumhydrogencitrat oder wasserfreies Magnesiumhydrogencitrat umfassen. Insbesondere bevorzugt umfasst das mehrwertige Metallsalz (c2) wasserfreies Trimagnesiumdicitrat ( $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ , CAS-Nr.: 3344-18-1), Trimagnesiumdicitrat-Nonahydrat ( $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$ , CAS-Nr.: 153531-96-5) und/oder Magnesiumhydrogencitrat ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Mg}$ , CAS-Nr.: 7779-25-1).

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren gekennzeichnet durch die Anwendung eines Mittels (c) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (c) Trimagnesiumdicitrat als mehrwertiges Metallsalz (c2) enthält.

Das Mittel (c) enthält das mehrwertige Metallsalz (c2) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,15 bis 8 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,2 bis 6 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 0,25 bis 4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des kosmetischen Mittels (c).

Im Rahmen einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren gekennzeichnet durch die Anwendung eines Mittels (c) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (c) von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,15 bis 8 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,2 bis 6 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 0,25 bis 4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des kosmetischen Mittels (c), Trimagnesiumdicitrat als mehrwertiges Metallsalz (c2) enthält.

Im Rahmen einer weiteren explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) enthält:

- (c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan der Formel (Si-I)
- $$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-[O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{]}_x\text{-[O-Si}(\text{CH}_3)(\text{R-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{]}_y\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3 \quad (\text{Si-I})$$
- worin  $x + y$  eine Zahl von etwa 50 bis etwa 500 ist und worin R eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, und
- (c2) mindestens ein Magnesiumsalz.

Eine ebenfalls explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) enthält:

- (c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan der Formel (Si-I)
- $$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-[O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{]}_x\text{-[O-Si}(\text{CH}_3)(\text{R-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{]}_y\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3 \quad (\text{Si-I})$$
- worin  $x + y$  eine Zahl von etwa 50 bis etwa 500 ist und worin R eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, und

(c2) Trimagnesiumdicitrat.

Es ist bevorzugt, dass das Mittel (c) einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 6,5, bevorzugt 2,5 bis 5,5, besonders bevorzugt 2,5 bis 4,5 und insbesondere bevorzugt 2,5 bis 3,5 aufweist. Dem Fachmann geläufige Acidifizierungsmittel sind beispielsweise organische Säuren, wie beispielsweise Citronensäure, Essigsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, sowie verdünnte Mineralsäuren, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Besonders bevorzugt wird Milchsäure zur Einstellung des pH-Wertes des Mittels (c) eingesetzt. Das Mittel (c) enthält die organische Säure, insbesondere Milchsäure, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,025 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels (c).

Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, wird vermutet, dass der Einsatz eines Mittels (c) mit einem sauren bis leicht sauren pH-Wert zu einer Änderung der ionischen Ladung in dem auf den keratinischen Materialien gebildeten Film führt. Diese Änderung führt zu einer Stabilisierung und Hydrophobierung des/der gebildeten Films/Filme.

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) einen pH-Wert von 2,5 bis 3,5 besitzt.

#### Weitere Inhaltsstoffe in den Mitteln (a), (b) und (c)

Die zuvor beschriebenen Mittel (a), (b) und (c) 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) 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 der Pigmente 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 der Pigmente.

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, Metalloxidhydrate, 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.

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

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 bevorzugten Ausführungsform ist Mittel (a) dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der anorganischen Pigmente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus schwarzem Eisenoxid (CI 77499), gelbem Eisenoxid (CI 77492), rotem Eisenoxid (CI 77491) und Mischungen daraus.

Gelbes Eisenoxid (oder auch Eisenoxidgelb) ist die Bezeichnung für  $\text{FeO}(\text{OH})$ , im Colour Index unter C.I. Pigment Yellow 42 gelistet.

Rotes Eisenoxid (oder auch Eisenoxidrot) ist die Bezeichnung für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , im Colour Index unter C.I. Pigment Red 101 gelistet. Je nach Teilchengröße können rote Eisenoxidpigmente sehr gelbstichig (kleine Teilchengröße) bis sehr blautichig (grobe Teilchen) eingestellt werden.

Schwarzes Eisenoxid (oder auch Eisenoxidschwarz) ist im Colour Index unter C.I. Pigment Black 11 gelistet. Eisenoxidschwarz ist ferromagnetisch. Die chemische Formel wird häufig mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  angegeben, in Wirklichkeit liegt ein Mischkristall aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}$  mit inverser Spinellstruktur vor. Durch Dotierung mit Chrom, Kupfer oder Mangan werden weitere Schwarzpigmente erhalten.

Braunes Schwarzes Eisenoxid (oder auch Eisenoxidbraun) bezeichnet meist kein definiertes Pigment, sondern eine Mischung aus gelben, roten und/oder schwarzem Eisenoxid.

Eisenoxidpigmente weisen üblicherweise Teilchendurchmessern im Bereich von 2.000 bis 4.000 nm auf. Für einige Anwendungszwecke, insbesondere für kosmetische Zwecke kann es vorteilhaft sein, Eisenoxidpigmente mit deutlichen kleineren Teilchendurchmessern einzusetzen. So zeigen Haarfärbungen mit Eisenoxidpigmenten, die einen Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1.000 nm, mehr bevorzugt 150 nm 700 nm, aufweisen, eine bessere Haltbarkeit und eine bessere Grauabdeckung.

Entsprechend ist ein Mittel (a) bevorzugt, welches ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe umfasst, wobei die farbgebende Verbindung ein Pigment aus der Gruppe der Eisenoxidpigmente umfasst.

Noch mehr bevorzugt ist ein Mittel (a), welches ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe umfasst, wobei die farbgebende Verbindung ein Pigment aus der Gruppe der Eisenoxidpigmente umfasst und wobei das Eisenoxidpigment einen Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1.000 nm, mehr bevorzugt 150 nm 700 nm, aufweist.

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®, Duochrome®, 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 Copper Fine, 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-, Diketopyrrolopyrorrol-, 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.

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

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

Insbesondere ist ein Mittel (a) bevorzugt, welches ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe umfasst, wobei die farbgebende Verbindung ein Pigment aus der Gruppe der organischen Pigmente umfasst.

Noch mehr bevorzugt ist ein Mittel (a), welches ferner eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder direktziehenden Farbstoffe umfasst, wobei die farbgebende Verbindung mindestens ein Pigment aus der Gruppe der organischen Pigmente umfasst und wobei das organische Pigment einen Teilchendurchmesser im Bereich von 100 bis 1.000 nm, mehr bevorzugt 150 nm bis 700 nm, aufweist.

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.

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 Farbintensität 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 (-COOH) und/oder eine Sulfonsäuregruppierung (-SO<sub>3</sub>H) besitzen. In Abhängigkeit vom pH-Wert liegen die protonierten Formen (-COOH, -SO<sub>3</sub>H) der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppierungen mit ihren deprotonierten Formen (-COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 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 (-SO<sub>3</sub>H) eine Natriumsulfonatgruppe (-SO<sub>3</sub>Na) und/oder eine Kaliumsulfonatgruppe (-SO<sub>3</sub>K) 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, Echtrot D, FD&C Red Nr.2, Food Red 9, Naphtholrot S), Acid Red 33 (Red 33, Fuchsia Red, D&C Red 33, CI 17200), Acid Red 35 (CI C.I.18065), Acid Red 51 (CI 45430, Pyrosin B, Tetraiodfluorescein, Eosin J, Iodeosin), Acid Red 52 (CI 45100, Food Red 106, Solar Rhodamine B, Acid Rhodamine B, Red n° 106 Pontacyl Brilliant Pink), Acid Red 73 (CI CI 27290), Acid Red 87 (Eosin, CI 45380), Acid Red 92 (COLIPA n° C53, CI 45410), Acid Red 95 (CI 45425, 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 (b) – 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.

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

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

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_8$  -  $\text{C}_{24}$  -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-\text{COOH}$ - oder  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische

Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Amino-propionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine.

Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub> -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.

Es kann insbesondere bevorzugt sein, dass das Mittel (c) ferner alkoxyliertes Rizinusöl und/oder sulfatiertes Rizinusöl enthält. Das Rizinusöl kann zumindest teilweise hydriert sein.

Das alkoxylierte Rizinusöl ist vorzugsweise ein mit 20 bis 80, noch bevorzugter 30 bis 50, Ethylenoxidgruppen alkoxyliertes Rizinusöl, insbesondere ein mit 40 Ethylenoxidgruppen alkoxyliertes, hydriertes Rizinusöl (INCI: PEG-40 Hydrogenated Castor Oil).

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (c) ein mit 40 Ethylenoxidgruppen alkoxyliertes, hydriertes Rizinusöl. Gemäß noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (c) ein mit 40 Ethylenoxidgruppen alkoxyliertes, hydriertes Rizinusöl in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugter von 0,25 bis 0,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (c).

Es kann auch insbesondere bevorzugt sein, dass das Mittel (c) ferner sulfatiertes Rizinusöl (INCI: Sulfated Castor Oil) enthält. Das Rizinusöl kann zumindest teilweise hydriert sein.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (c) ferner sulfatiertes Rizinusöl (INCI: Sulfated Castor Oil) in Form von Türkischrotöl.

Türkischrotöl, auch Toumantöl, ist ein Gemisch aus Rizinusöl, Rizinolsäure und ihrem Schwefelsäureester, Dihydroxystearinsäure und ihrem Schwefelsäureester, Polyrizinolsäuren sowie Rizinolsäureanhydriden und -lactonen. Türkischrotöl wird durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Rizinusöl bei Raumtemperatur gewonnen, indem man das Reaktionsgemisch anschließend mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisiert.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (c) sulfatiertes Rizinusöl (INCI: Sulfated Castor Oil) in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugter von 0,25 bis 0,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (c).

Gemäß noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel (c) Türkischrotöl in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugter von 0,25 bis 0,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (c).

Weiterhin können die Mittel (a), (b) und/oder (c) 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,
- Esterquats,
- quartäre Phosphoniumsalze, substituiert mit einer oder mehreren Alkylketten mit einer Kettenlänge von 8 bis 28 C-Atomen oder
- tertiäre Sulfonium-Salze.

Weiterhin kann die kationische Ladung auch in Form einer Onium-Struktur Bestandteil eines heterozyklischen Ringes (z.B. eines Imidazoliumringes oder einer Pyridiniumringes) sein. Neben der funktionellen Einheit, welche die kationische Ladung trägt, kann das kationische Tensid auch weitere ungeladene funktionelle Gruppen beinhalten, wie dies beispielsweise bei Esterquats der Fall ist.

Geeignete kationische Tenside in Form von quartäre Ammoniumverbindungen umfassen beispielsweise Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylammonium-methosulfat, Dicetyldimethylammoniumchlorid, Tricetylmethylammoniumchlorid, Stearyltrimethyl-ammoniumchlorid, Disteyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid, Behenyltrimethylammoniumchlorid, Behenyltrimethylammoniumbromid oder Behenyltrimethylammoniummethosulfat.

Geeignete kationische Tenside in Form von Esterquats umfassen beispielsweise Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-Verbindungen, Bis-(palmitoyloxyethyl)hydroxyethyl-methyl-ammonium-Verbindungen, Methyl-N,N-bis(stearoyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-

Verbindungen, Methyl-N,N-bis(cocoyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-Verbindungen oder N,N-Dimethyl-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-Verbindungen.

Die kationischen Tenside werden in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels – eingesetzt.

Es kann insbesondere bevorzugt sein, dass das Mittel (c) ferner ein kationisches Tensid enthält.

Weiterhin können die Mittel (a) und/oder (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 Glykolethergruppen im Molekül.

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

Die Mittel können ferner auch noch weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Lösungsmittel, Fettbestandteile wie beispielsweise der C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäuretriglyceride, der C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäuremonoglyceride, der C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäurediglyceride und/oder der Kohlenwasserstoffe; Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure, haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Lecithin und Kepheline; Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine; faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose; Farbstoffe zum Anfärben des Mittels; Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol; Aminosäuren und Oligopeptide; Proteinhydrolysate auf tierischer und/oder pflanzlicher Basis, sowie in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls anionisch oder kationisch modifizierten Derivate; pflanzliche Öle; Lichtschutzmittel und UV-Blocker; Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Pantolacton, Allantoin, Pyrrolidinoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol; Polyphenole, insbesondere Hydroxyzimtsäuren, 6,7-Dihydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren, Catechine, Tannine, Leukoanthocyanidine, Anthocyanidine, Flavanone, Flavone und Flavonole; Ceramide oder Pseudoceramide; Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen; Pflanzenextrakte; Fette und Wachse wie Fettalkohole, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine; Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate; Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere; Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat

sowie PEG-3-distearat; sowie Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> 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), (b) und (c) auf die keratinischen Materialien, insbesondere auf die menschlichen Haare, appliziert. Damit sind die Mittel (a), (b) und (c) die anwendungsbereiten Mittel. Die Mittel (a), (b) und (c) sind voneinander verschieden.

Die Mittel (a), (b) und (c) 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, im zweiten Schritt das Mittel (b) und danach in einem Folgeschritt das Mittel (c) 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 eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
- in einem zweiten Schritt Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält:
  - (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz und
- in einem dritten Schritt Anwendung eines Mittels (c) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (c) enthält:
  - (c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und
  - (c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz.

Um dem gefärbten keratinischen Material über einen längeren Zeitraum eine hohe Auswaschresistenz zu verleihen, werden die Mittel (a), (b) und (c) zudem besonders bevorzugt innerhalb ein und desselben Färbeverfahrens angewendet, was bedeutet, dass zwischen der Anwendung der Mittel (a) und (c) 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, danach das Mittel (b) angewendet wird und im Anschluss daran das Mittel (c) angewendet wird, wobei der Zeitraum zwischen der Anwendung der Mittel (a) und (c) 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. Enthält das Mittel (a) farbgebende Verbindungen werden diese in den Film inkorporiert, so dass dieser gefärbt ist. Im zweiten Schritt des Verfahrens wird nun ein zweites Mittel (b) auf die Haare aufgetragen, wobei das in diesem Mittel (b) enthaltene Versiegelungsreagenz den ersten, ggf. gefärbten, Film versiegelt. Enthält das Mittel (b) filmbildende Polymere gehen die filmbildenden Polymere während der Anwendung des Mittels (b) eine Wechselwirkung mit dem ersten Film ein und werden auf diese Weise an die keratinischen Materialien gebunden. Durch Anwendung des Nachbehandlungsmittels (c) können die Eigenschaften der Färbung deutlich verbessert werden, insbesondere bezüglich der Echtheitseigenschaften und ganz besonders der Waschechtheit (= Farberhalt).

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, 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,
- (6) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,
- (7) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und

(8) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

Unter dem Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser in den Schritten (3), (6) und (9) des Verfahrens wird erfindungsgemäß verstanden, dass für den Ausspülvorgang nur Wasser verwendet wird, ohne dass noch weitere, von den Mitteln (a), (b) und (c) 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 erfindungsgemäßen 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.

Im Anschluss daran wird nun in einem Nachbehandlungsschritt das Mittel (c) auf die keratinischen Materialien appliziert. Auch das Mittel (c) wird auf die keratinischen Materialien einwirken gelassen und anschließend mit Wasser wieder ausgespült.

Besonders langanhaltend werden die durch das Mittel (c) erzielten positiven Effekte, wenn das Mittel (c) wiederholt – beispielsweise im Zuge der regelmäßigen Haarwäsche – angewendet wird.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, 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,
  - (7) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,
  - (8) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und
  - (9) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,
- wobei die Abfolge der Schritte (7), (8) und (9) mindestens zwei Mal durchgeführt wird.

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

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, 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,
- (7) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,
- (8) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und
- (9) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,
- (10) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,
- (11) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und
- (12) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

In Rahmen dieser Ausführungsform erfolgt die Abfolge der Schritte (1) bis (9) innerhalb einiger Stunden. Zwischen der Durchführung der Schritte (9) und (10) bis (12) kann ein Zeitraum von wenigen Tagen liegen.

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 herstellen.

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
  - o das erste Mittel (a') mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen enthält, und
  - o das zweite Mittel (a'') mindestens eine farbgebende Verbindung (a2) aus der Gruppe der Pigmente und/oder der 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) gegebenenfalls Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,
- (8) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,
- (9) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und
- (10) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,
- (11) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,
- (12) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und
- (13) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

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

In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) 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.

Das Mittel (a'') enthält Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a'') – bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels (a'') – einen Wassergehalt von 15 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 35 bis 99,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 55 bis 99 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 65 bis 99 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 75 bis 99 Gew.-% besitzt.

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

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

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
  - o das erste Mittel (a') mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und
  - o das zweite Mittel (a'') mindestens eine farbgebende Verbindung (a2) aus der Gruppe der Pigmente und/oder der 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) gegebenenfalls Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,
- (8) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,

- (9) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und
- (10) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser,
- (11) Anwendung des Mittels (c) auf dem keratinischen Material,
- (12) Einwirken lassen des Mittels (c) für einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt von 30 Sekunden bis 5 Minuten, und
- (13) Ausspülen des keratinischen Materials mit Wasser.

#### 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, und
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:  
(a2) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
- einen dritten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:  
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, und
- einen vierten Container mit einem Mittel (c), wobei das Mittel (c) enthält:  
(c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und  
(c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz,

wobei die Bestandteile (a1), (a2), (b1), (c1) und (c2) im Detail oben offenbart wurden.

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

Die im Mittel (a'') des Kits enthaltenen farbgebende Verbindung (a2) aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe entsprechen den farbgebenden Verbindungen, die auch im Mittel (a) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt werden können.

Die im Mittel (b) des Kits enthaltenen Versiegelungsreagenzien (b1) entsprechen den Versiegelungsreagenzien, die auch im Mittel (b) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

Die im Mittel (c) des Kits enthaltenen amino-funktionalen Polyorganosiloxane (c1) und mehrwertigen Metallsalze (c2), entsprechen den amino-funktionalen Polyorganosiloxanen (c1) und den mehrwertigen Metallsalze (c2), die auch im Mittel (c) des zuvor beschriebenen Verfahrens eingesetzt wurden.

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

- einen ersten Container mit einem Mittel (a'), wobei das Mittel (a') enthält:  
mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) aus der Gruppe der Silane mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen, und
- einen zweiten Container mit einem Mittel (a''), wobei das Mittel (a'') enthält:  
(a2) mindestens eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe, und
- einen dritten Container mit einem Mittel (a'''), wobei das Mittel (a''') ein wasserhaltiger kosmetischer Träger ist
- einen vierten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:  
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,
- einen fünften Container mit einem Mittel (c), wobei das Mittel (c) enthält:  
(c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und  
(c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz,

wobei die Bestandteile (a1), (a2), (b1), (c1) und (c2) im Detail oben offenbart wurden.

Im Rahmen dieser Ausführungsform besitzen die Mittel (a') und (a'') einen geringen Wassergehalt. Zur Herstellung des anwendungsbereiten Mittels (a) werden die Mittel (a'), (a'') und (a''') vermischt. Das Mittel (a''') stellt hierbei einen wasserhaltigen kosmetischen Träger dar.

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 eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe, und
- einen dritten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:  
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz,

- einen vierten Container mit einem Mittel (c), wobei das Mittel (c) enthält:
  - (c1) ein mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan der Formel (Si-I):  
$$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2]_x\text{-}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)(\text{R-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_y\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3 \quad (\text{Si-I})$$
worin  $x + y$  eine Zahl von etwa 50 bis etwa 500 ist und worin R eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, und
  - (c2) mindestens ein Magnesiumsalz.,wobei die Bestandteile (a1), (a2), (b1), (c1) und (c2) im Detail oben offenbart wurden.

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

## Beispiele

Beispiel 1

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

## Mittel (a')

Mittel (a')	Gew.-%
(3-Aminopropyl)triethoxysilan (a1)	20
Methyltrimethoxysilan (a1)	70
Wasser	ad 100

## Mittel (a'')

Mittel (a'')	Gew.-%
Phthalocyanin Blaupigment CI 74160 (a2)	5
PEG-12 Dimethicone	5
Hydroxyethylcellulose	1
Wasser	ad 100

Das anwendungsbereite Mittel (a) wurde durch Vermischen von 5 g des Mittels (a') und 20 g des Mittels (a'') hergestellt. Der pH-Wert des Mittels (a) wurde durch Zugabe von Ammoniak bzw. Milchsäure auf einen Wert von 10,5 eingestellt.

## Mittel (b)

Mittel (b)	Gew.-%
Ethylene/Sodium Acrylate Copolymer (b1) (25%ige Lösung)	40
Wasser	ad 100

## Mittel (c)

Nachbehandlungsmittel, Mittel (c)	(cI)	(cII)	(cIII)	(cIV)
DOWSIL AP-8568 Amino Fluid*	1	1,5	1	1,5
wasserfreies Trimagnesiumdicitrat	0,5	0,5	0,5	0,5
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	--	--	0,5	0,5
Milchsäure	0,1	0,1	0,1	0,1
Dehyquart F 75 T**	--	--	1,5	1,5

Polyquaternium-37	0,4	0,4	--	1
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

\* INCI: Amodimethicone; Aktivgehalt an Silikon: 100 Gew.-%

\*\* INCI: Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate (and) Cetearyl Alcohol

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

Im Anschluss daran wurde das Mittel (b) jeweils auf die Haarsträhnen appliziert, für 1 Minute einwirken gelassen und danach ebenfalls mit Wasser ausgespült.

Danach wurde die Haarsträhne jeweils mit einer kleinen Menge der Mittel (cI) bis (cIV) benetzt. Die Mittel (cI) bis (cIV) wurden jeweils für 1 Minute einwirken gelassen. Anschließend wurde mit Wasser ausgewaschen und die Haarsträhnen getrocknet.

Auf den Haarsträhnen wurden intensive, blaue Färbungen mit sehr guter Waschechtheit und hoher Farbbrillanz erhalten.

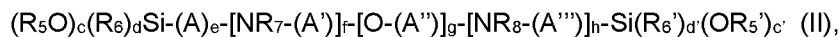
## Patentansprüche

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,
  - Anwendung eines Mittels (b) auf dem keratinischen Material, wobei das Mittel (b) enthält: (b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, und
  - Anwendung eines Mittels (c) auf dem keratinischem Material, wobei das Mittel (c) enthält: (c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und (c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz,
 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.

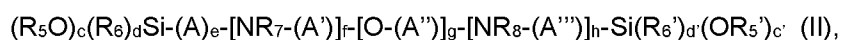
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält,



wobei

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> beide für ein Wasserstoffatom stehen, und
- L für eine lineare, zweiwertige C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe, bevorzugt für eine Propylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) oder für eine Ethylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), steht,
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 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 (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 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe stehen und
- R<sub>7</sub> für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine 2-Hydroxyethylgruppe, eine 2-Alkenylgruppe, eine 2-Aminoethylgruppe oder für eine Gruppierung der Formel (III) steht.

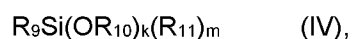
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (I) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus

- (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 und/oder

dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (II) 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.

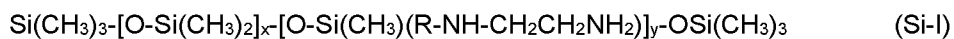
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält.



wobei

- $R_9$  für eine  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylgruppe steht,
- $R_{10}$  für ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe steht,
- $R_{11}$  für eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe steht
- $k$  für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und

- m für die ganze Zahl 3 – k steht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (a) mindestens eine organische Siliciumverbindung (a1) der Formel (IV) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe aus
- Methyltrimethoxysilan
  - Methyltriethoxysilan
  - Ethyltrimethoxysilan
  - Ethyltriethoxysilan
  - 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 Mittel (c) als amino-funktionales Polyorganosiloxan mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan der Formel (Si-I) enthält:



worin  $x + y$  eine Zahl von etwa 50 bis etwa 500 ist und worin R eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) ein mehrwertiges Metallsalz (c2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calciumsalzen, Magnesiumsalzen, Aluminiumsalzen, Lanthansalzen und Mischungen davon enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) Magnesiumcitrat, vorzugsweise Trimagnesiumdicitrat und/oder Magnesiumhydrogencitrat, als mehrwertiges Metallsalz (c2) umfasst.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) ferner alkoxyliertes Rizinusöl und/oder sulfatiertes Rizinusöl enthält.
13. 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 eine farbgebende Verbindung aus der Gruppe der Pigmente und/oder der direktziehenden Farbstoffe,
  - einen dritten Container mit einem Mittel (b), wobei das Mittel (b) enthält:  
(b1) mindestens ein Versiegelungsreagenz, und
  - einen vierten Container mit einem Mittel (c), wobei das Mittel (c) enthält:  
(c1) mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan und  
(c2) mindestens ein mehrwertiges Metallsalz.
14. Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) enthält:  
(c1) ein mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan der Formel (Si-I):  

$$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2]_x\text{-}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)(\text{R-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_y\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3 \quad (\text{Si-I})$$
 worin  $x + y$  eine Zahl von etwa 50 bis etwa 500 ist und worin R eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, und  
(c2) mindestens ein Magnesiumsalz.
15. Mehrkomponenten-Verpackungseinheit (Kit-of-parts) gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (c) enthält:  
(c1) ein mindestens ein amino-funktionales Polyorganosiloxan der Formel (Si-I):  

$$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2]_x\text{-}[\text{O-Si}(\text{CH}_3)(\text{R-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_y\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3 \quad (\text{Si-I})$$
 worin  $x + y$  eine Zahl von etwa 50 bis etwa 500 ist und worin R eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, und  
(c2) mindestens ein Trimagnesiumdicitrat.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2021/083538**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
A61K 8/58(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i; A61K 8/19(2006.01)i; A61Q 5/06(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i; A61K 8/896(2006.01)i; A61K 8/898(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K; A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020182476 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 17 September 2020 (2020-09-17) page 2, paragraph 4 claims 1,2-8,11,14,15; example 1	1-15
Y	DE 102016219009 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 05 April 2018 (2018-04-05) paragraphs [0001], [0007], [0115], [0117]; claim 1	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>22 February 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>02 March 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Verrucci, Marinella</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/EP2021/083538</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020182476	A1	17 September 2020	CN	113557005	A	26 October 2021
				DE	102019203299	A1	17 September 2020
				EP	3937891	A1	19 January 2022
				WO	2020182476	A1	17 September 2020
-----							
DE	102016219009	A1	05 April 2018	DE	102016219009	A1	05 April 2018
				EP	3518872	A1	07 August 2019
				WO	2018059785	A1	05 April 2018
-----							

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2021/083538

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
<b>INV.</b>	<b>A61K8/58</b>	<b>A61K8/02</b>
	<b>A61K8/896</b>	<b>A61K8/898</b>
		<b>A61K8/19</b>
		<b>A61Q5/06</b>
		<b>A61K8/81</b>
<b>ADD.</b>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )		
<b>A61K A61Q</b>		
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)		
<b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
<b>Y</b>	<b>WO 2020/182476 A1 (HENKEL AG &amp; CO KGAA [DE]) 17. September 2020 (2020-09-17) Seite 2, Absatz 4 Ansprüche 1,2-8,11,14,15; Beispiel 1</b> -----	<b>1-15</b>
<b>Y</b>	<b>DE 10 2016 219009 A1 (HENKEL AG &amp; CO KGAA [DE]) 5. April 2018 (2018-04-05) Absätze [0001], [0007], [0115], [0117]; Anspruch 1</b> -----	<b>1-15</b>
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
<b>22. Februar 2022</b>		<b>02/03/2022</b>
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  <b>Verrucci, Marinella</b>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2021/083538**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<b>WO 2020182476 A1</b>	<b>17-09-2020</b>	<b>CN 113557005 A</b>	<b>26-10-2021</b>
		<b>DE 102019203299 A1</b>	<b>17-09-2020</b>
		<b>EP 3937891 A1</b>	<b>19-01-2022</b>
		<b>WO 2020182476 A1</b>	<b>17-09-2020</b>
-----			
<b>DE 102016219009 A1</b>	<b>05-04-2018</b>	<b>DE 102016219009 A1</b>	<b>05-04-2018</b>
		<b>EP 3518872 A1</b>	<b>07-08-2019</b>
		<b>WO 2018059785 A1</b>	<b>05-04-2018</b>
-----			